

12-2004-61

На правах рукописи
УДК 544.58

ИВАНОВ
Петър Иванов

**ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОЛИЗА,
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ И ДИФФУЗИОННОГО
ПОВЕДЕНИЯ ИОНОВ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ
ПРИ УЛЬТРАНИЗКИХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ МЕТОДОМ
ГОРИЗОНТАЛЬНОГО ЗОННОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА
В СВОБОДНОМ ЭЛЕКТРОНЕ**

Специальность: 05.17.02 — технология редких, рассеянных
и радиоактивных элементов

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2004

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н. Флерова
ОИЯИ, Дубна.

Научный руководитель:

к.х.н. Маслов О.Д.

Научный консультант:

доктор Миланов М.В.

Официальные оппоненты:

профессор, д.х.н. Сергиевский В.В.

к.х.н. Новгородов А.Ф.

Ведущая организация:

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского,
РАН.

Защита состоится «27» мая 2004 г. на заседании диссертационного
совета Д 212.204.09 при Российском химико-технологическом
университете имени Д.И. Менделеева по адресу: Москва, ул. Героев
Панфиловцев, д. 20, корп. 1 в _____ часов в конференц-зале ИФК
факультета.

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-информационном
центре РХТУ имени Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «_____» апреля 2004 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 212.204.09:



к.х.н. Чибрикина Е.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Уточнение известных и получение новых экспериментальных данных по состоянию ионов циркония и гафния в растворах, их комплексообразования с неорганическими и органическими лигандами остается актуальной задачей как для создания современных физико-химических основ технологии Zr и Hf, так и для корректного моделирования поведения радионуклидов этих элементов в объектах окружающей среды. В последние годы особый интерес представляют исследования химического поведения Zr и Hf в связи с развитием работ по изучению влияния релятивистских эффектов на химические свойства трансактиноидов и сверхтяжелых элементов, в частности, резерфордия $_{104}\text{Rf}$.

Цель работы. Целью работы являлось исследование гидролиза, комплексообразования и диффузионного поведения ионов Zr(IV) и Hf(IV) в микроконцентрациях методом горизонтальной зонной электромиграции в свободных электролитах. В работе с использованием указанного метода проведено:

- Исследование состояния ультрамалых количеств ионов Zr(IV) и Hf(IV) в растворах минеральных кислот;
- Изучение гидролиза и определение констант гидролиза для индикаторных количеств циркония и гафния в хлорнокислых и азотнокислых растворах;
- Исследование комплексообразования и определение констант комплексообразования циркония и гафния с неорганическими и органическими лигандами;
- Определение коэффициентов диффузии Zr(IV) и Hf(IV);
- Определение кинетических констант реакций;
- Изучение возможностей электрофоретического разделения циркония и гафния в растворах с применением комплексообразующих веществ.

Научная новизна работы. Впервые исследовано химическое поведение ионов циркония и гафния при ультранизких концентрациях с применением аппаратно-методического комплекса электромиграции в свободном электролите.

Изучен гидролиз и определены константы гидролиза циркония и гафния в азотнокислых и хлорнокислых растворах при их предельно низких концентрациях, соответствующих существованию только мономерных гидрокомплексов.

Определены константы стабильности комплексов циркония и гафния с нитратными и фторидными ионами, а также с ЭДТА и ДТПА.

Впервые электромиграционным методом исследовано диффузионное поведение циркония и гафния в индикаторных количествах. При помощи разработанного нами метода определены коэффициенты диффузии ионов Zr(IV) и Hf(IV) в азотнокислых растворах.

Впервые на основании исследования электрофоретического поведения циркония и гафния показана возможность их электромиграционного разделения во фторидной среде.

⁸⁸Zr и ¹⁷⁵Hf из мишенного материала, облученного α-частицами на циклотроне. Разработана методика получения, выделения и радиохимической очистки

Практическая ценность. Проведены исследования с применением изотопов ⁹⁵Zr и ¹⁷⁵Hf без добавления носителя, при этом была разработана методика выделения циркония и гафния из облученного мишенного материала. Полученные в работе данные по гидролизу, комплексообразованию, диффузионным и кинетическим характеристикам существенно уточняют, дополняют и углубляют существующие представления о состоянии микроколичеств ионов циркония и гафния в растворах.

Полученные в работе результаты воспроизводимы и могут быть использованы для моделирования поведения этих элементов в объектах окружающей среды, а также при постановке экспериментов по изучению химических свойств Rf.

Апробация результатов. Результаты работы докладывались на следующих научных форумах: Международное совещание "Monitoring of natural and man-made radionuclides and heavy metal waste in environment", Дубна, 3–6 октября 2000 г.; 9-я Международная конференция "Separation of ionic solutes", Братислава, Словакия, 5–10 июня. 2001 г.; Научная сессия МИФИ-2002, Москва, 21–25 января 2002 г.; 14-я Радиохимическая конференция, Марианске Лазне, Чешская республика, 14–19 апреля, 2002 г.; Научная сессия МИФИ-2003, Москва, 27–31 января 2003 г.; Первое координационное совещание "Perspectives of life sciences research at nuclear centers", Ривьера, Болгария, 21–27 сентября 2003 г., а также на научных семинарах в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ, Дубна и ИЯИЯЭ БАН, София, Болгария.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 9 научных работ.

Объем и структура диссертации: 116 страниц текста, 45 рисунков, 10 таблиц и 149 библиографических ссылок; состоит из введения, восьми глав, выводов и списка литературы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе приведен краткий литературный обзор химических и физико-химических свойств циркония и гафния. Сделан обзор данных по состоянию ионов циркония и гафния в водных растворах. Рассмотрены процессы полимеризации в растворах с большой концентрацией циркония и гафния, сделан анализ имеющихся в литературе данных по гидролизу ионов Zr(IV) и Hf(IV), а также по комплексообразованию с неорганическими и органическими лигандами.

Во второй главе рассмотрена опубликованная в литературе информация относительно электромиграционного метода. Рассмотрены теоретические основы метода, принципы проведения электромиграционных исследований в равновесных системах, а также математические закономерности, на основе которых проводится обработка экспериментальных результатов. Сделан краткий обзор публикаций, касающихся применения горизонтальной зонной электромиграции в радиохимических исследованиях.

В третьей главе представлен аппаратно-методический комплекс электромиграционного метода. Рассмотрены устройство и принципы действия установки для горизонтального зонного электрофореза в свободном электролите,

которая представляет полностью автоматизированный аппаратный комплекс с компьютерным управлением. Аппаратура позволяет исследовать поведение индикаторных количеств радионуклидов в водных растворах, надежно определять скорость движения простых и комплексных ионов в гомогенном электрическом поле, их коэффициенты диффузии и электродиффузии. Характерной особенностью установки является высокоточное автоматическое поддержание постоянными условий эксперимента, таких как температура, градиент электрического поля, pH, ионная сила, состав электролита, благодаря чему форма и ширина мигрирующей зоны в ходе длительных электрофоретических экспериментов существенно не изменяются.

В четвертой главе рассмотрена методика, разработанная для получения и радиохимической очистки радиоизотопов ^{88}Zr и ^{175}Hf .

Радионуклиды были получены на внутреннем пучке циклотрона У-200 (ЛЯР ОИЯИ, Дубна) в реакциях $^{nat}\text{Sr}(\alpha, xn)^{88}\text{Zr}$ и $^{nat}\text{Yb}(\alpha, xn)^{175}\text{Hf}$.

Природные стронций и иттербий в форме оксидов наносили на алюминиевые подложки и облучали альфа-частицами с энергией 35 МэВ. Площадь подложки была 8,6 см², а количество облучаемого вещества – 125 мг SrO и соответственно 94 мг Yb₂O₃. Ток пучка при наработке циркония был 13 мкА, а при получении гафния – 21 мкА. Выход изотопа ^{88}Zr составлял 56 кБк·мкА⁻¹·ч⁻¹, а ^{175}Hf – 160 кБк·мкА⁻¹·ч⁻¹.

Облученные мишени выдерживали на протяжении десяти дней для снижения активности короткоживущих радионуклидов. Активный слой мишени растворяли в 20 мл 16 М азотной кислоты, раствор выпаривали досуха, добавляли 3 мл 12 М HCl и снова выпаривали. Затем осадок растворяли в 30 мл 12 М HCl и пропускали через хроматографическую колонку ($\phi = 10$ мм, $h = 165$ мм), заполненную анионообменной смолой Dowex 1 x 8 (100 меш) в хлоридной форме. Коэффициенты распределения циркония и гафния в этих условиях превышают 10³, в то время как стронций, иттрий, иттербий и лютеций не задерживаются на смоле. Колонку промывали 60 мл 12 М HCl. Экспериментальным путем было установлено, что гафний хорошо десорбируется 8 М HCl, а цирконий – 6 М HCl. Как Zr, так и Hf элюируются в относительно большом объеме – порядка 10 мл. Затем раствор выпаривали досуха, цирконий (гафний) переводили во фторидную форму на фторопластовой подложке.

Второй этап радиохимической очистки проводили на полипропиленовой колонке ($\phi = 2$ мм, $h = 100$ мм), заполненной анионообменной смолой Dowex 1 x 8 (400 меш) во фторидной форме. Как цирконий, так и гафний наносили на смолу из объема порядка 100 мкл 3 М HF, затем колонку промывали 300 мкл 3 М HF. В таких условиях оба элемента хорошо сорбируются на анионитах, коэффициенты распределения для Zr и для Hf превышают 5·10³.

Элюирование циркония (гафния) осуществляли 1 М раствором HNO₃. Как цирконий, так и гафний выходят в узком симметричном пике, объемом 3 – 5 капель. После выпаривания на фторопластовой подложке следы от сухого остатка визуально не наблюдали.

Радиохимический выход, как для циркония, так и для гафния составил 80%.

В пятой главе представлены электрофоретические эксперименты по исследованию гидролиза и комплексообразования ионов циркония и гафния в водных растворах. Во всех экспериментах в миграционную трубку вводили 100 кБк ^{88}Zr или ^{175}Hf в 5 мкл исследуемого раствора, что соответствует концентрации циркония и гафния порядка $8 \cdot 10^{-8}$ М.

Гидролиз в хлорнокислых растворах. С целью установления концентрационного порога, после которого начинается образование полимерных гидрокомплексов, была проведена серия миграционных экспериментов в 0,3 М HClO_4 , в которых посредством добавления неактивного циркония в качестве носителя, концентрацию металла изменяли от $8 \cdot 10^{-8}$ М до $1 \cdot 10^{-3}$ М. Из полученных результатов видно, что подвижность циркония остается постоянной при концентрации металла в растворе ниже 10^{-5} М. При дальнейшем увеличении концентрации циркония, подвижность резко уменьшается. На основании этих данных можно сделать вывод о том, что концентрация металла 10^{-5} М является пороговой для начала полимеризационных процессов.

Гидролиз циркония и гафния в хлорнокислой среде в электромиграционных экспериментах изучали в широком интервале кислотности: $[\text{HClO}_4] = 2,0 \div 0,03$ М.

На рис. 5.1. представлены зависимость электрофоретической подвижности циркония и гафния от концентрации гидроксильных ионов. Аппроксимация результатов дана в соответствии с основным уравнением электромиграции.

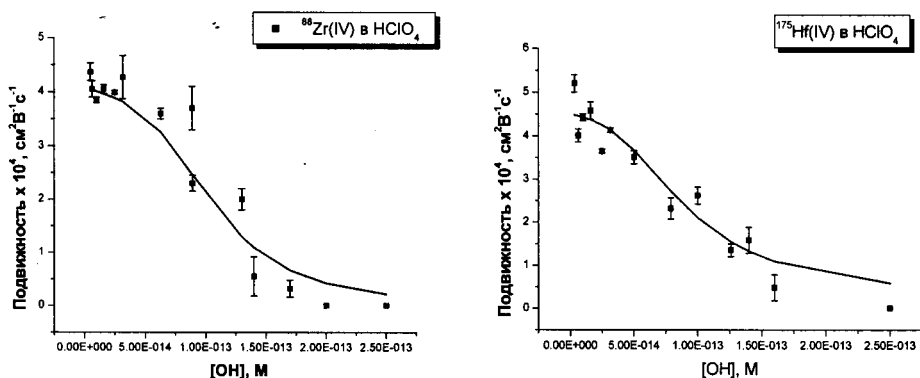


Рис. 5.1. Зависимость электрофоретических подвижностей $^{88}\text{Zr(IV)}$ и $^{175}\text{Hf(IV)}$ в HClO_4 от концентрации гидроксильных ионов.

Из экспериментальных данных определены константы гидролиза циркония и гафния:

Zr(IV):

$$\beta_1 = (1,1 \pm 0,3) \cdot 10^{13}; \beta_2 = (6,4 \pm 0,9) \cdot 10^{24}; \beta_3 = (1,4 \pm 0,1) \cdot 10^{36}; \beta_4 = (1,5 \pm 0,4) \cdot 10^{52}$$

Hf(IV):

$$\beta_1 = (4,3 \pm 0,1) \cdot 10^{12}; \beta_2 = (4,8 \pm 0,3) \cdot 10^{25}; \beta_3 = (1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{39}; \beta_4 = (8,0 \pm 2,4) \cdot 10^{51}$$

Гидролиз в азотнокислых растворах. Электрофоретическое поведение ионов Zr(IV) и Hf(IV) в азотнокислых растворах определяется не только процессом гидролиза, но и влиянием комплексообразования с нитратными ионами.

Зависимость электрофоретических подвижностей циркония и гафния от концентрации гидроксильных ионов представлена на рис. 5.2.

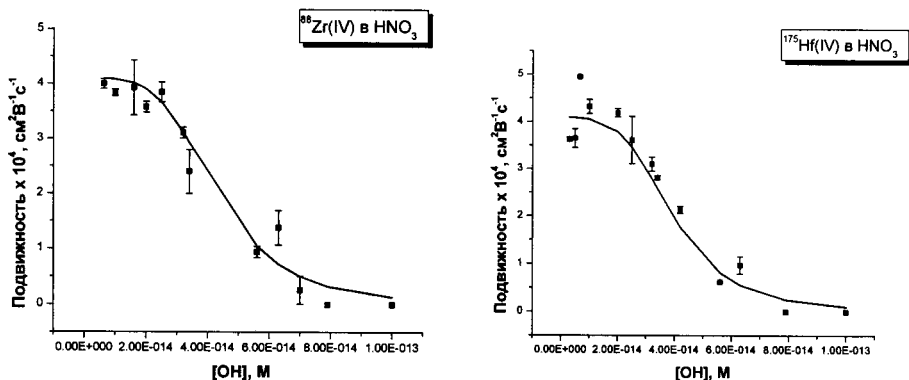


Рис. 5.2. Зависимость электрофоретических подвижностей $^{88}\text{Zr(IV)}$ и $^{175}\text{Hf(IV)}$ в HNO_3 от концентрации гидроксильных ионов.

В результате обработки гидролизных кривых, представленных на рис.5.2., определены полные константы гидролиза циркония и гафния в азотнокислой среде:

$$\text{Zr(IV): } \beta_4 = (3,0 \pm 0,7) \cdot 10^{53}; \text{ Hf(IV): } \beta_4 = (4,5 \pm 1,1) \cdot 10^{53}.$$

Количественный анализ гидролизных кривых в азотнокислой среде позволяет рассчитать не только константы гидролиза циркония и гафния, но также и полную константу комплексообразования с нитратными ионами.

Полная константа устойчивости нитратных комплексов циркония и гафния определяется отношением констант гидролиза, определенных в присутствии и отсутствии NO_3^- ионов. Она составила $\lg \beta = 1,3$ для циркония и $\lg \beta = 1,7$ для гафния. Для сравнения из литературных данных можно привести полную константу устойчивости нитратных комплексов циркония: $\lg \beta = 1,6$ и гафния $\lg \beta = 1,8$.

Фторидные комплексы циркония и гафния. Комплексообразование циркония и гафния с фторидными ионами исследовали в широком интервале рН

среды: $2,0 \div 12,0$. Концентрация фторидных ионов во всех экспериментах составляла $0,01$ М. Температуру поддерживали равной $25,00 \pm 0,01$ °С.

Для всех миграционных экспериментов была характерна линейная зависимость подвижности от времени, что свидетельствует о неизменном равновесном состоянии системы на протяжении всего опыта. Экспериментально определенные подвижности циркония и гафния как функции от pH раствора представлены на рис. 5.3.

Так как концентрация фторидных ионов остается постоянной во всех экспериментах, то соотношение ионных форм циркония и гафния меняется в зависимости от кислотности среды, при этом максимальному абсолютному значению электрофоретической подвижности циркония и гафния соответствует область, в которой доминирует форма MeF_6^{2-} , а нулевой подвижности – область преимущественного существования формы $\text{Me}(\text{OH})_4$.

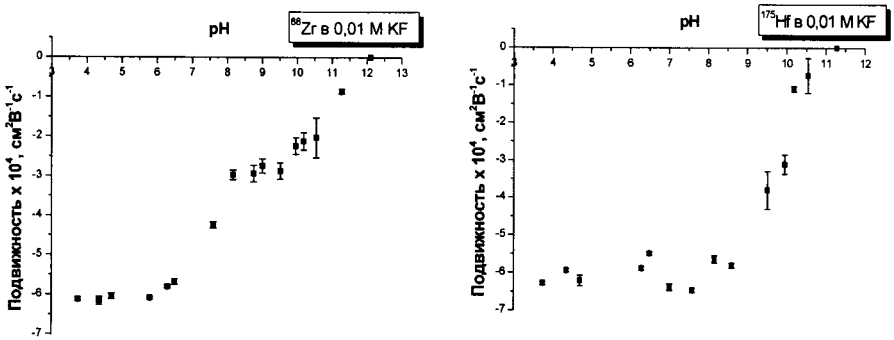


Рис. 5.3. Зависимость электрофоретических подвижностей циркония и гафния от pH.

Так как концентрация фторидных ионов остается постоянной во всех экспериментах, то соотношение ионных форм циркония и гафния меняется в зависимости от кислотности среды, при этом максимальному абсолютному значению электрофоретической подвижности циркония и гафния соответствует область, в которой доминирует форма MeF_6^{2-} , а нулевой подвижности – область преимущественного существования формы $\text{Me}(\text{OH})_4$.

Этому равновесному состоянию соответствует следующее уравнение материального баланса:

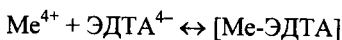
$$i = \frac{u_{\text{Me}} + u_1^h \beta_1^h [\text{OH}^-] + u_2^h \beta_2^h [\text{OH}^-]^2 + u_3^h \beta_3^h [\text{OH}^-]^3 + u_4^h \beta_4^h [\text{OH}^-]^4 + u_5^f \beta_5^f [\text{F}^-]^5 + u_6^f \beta_6^f [\text{F}^-]^6}{1 + \beta_1^h [\text{OH}^-] + \beta_2^h [\text{OH}^-]^2 + \beta_3^h [\text{OH}^-]^3 + \beta_4^h [\text{OH}^-]^4 + \beta_5^f [\text{F}^-]^5 + \beta_6^f [\text{F}^-]^6} \quad (5.1.)$$

где u_{Me} – подвижность формы Me^{4+} , u_i^h – подвижность формы $Me(OH)_i^{4-i}$ ($i=1-4$), β_i^h – соответствующая полная константа гидролиза, u_5^F – подвижность формы MeF_5^- , u_6^F – подвижность формы MeF_6^{2-} , β_5^F и β_6^F – соответствующие полные константы комплексообразования с фторидными ионами.

Из представленных на рис. 5.3. экспериментальных данных определены следующие величины полных констант устойчивости гексафторидных комплексов циркония и гафния:

$$ZrF_6^{2-}: \quad \beta_6 = (2,51 \pm 0,75) \cdot 10^{41}; \quad HfF_6^{2-}: \quad \beta_6 = (1,26 \pm 0,38) \cdot 10^{37}$$

Комплексообразование с ЭДТА. Взаимодействие циркония и гафния с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА) можно представить следующей схемой:



В присутствии ЭДТА в растворе устанавливается динамическое равновесие, в котором распределение металла в формах Me^{4+} и $[Me-ЭДТА]$ определяется константой устойчивости комплекса β

$$\beta = \frac{[MeEDTA]}{[Me^{4+}][EDTA^{4-}]} \quad (5.2.)$$

При наложении постоянного электрического поля в растворе образуется единая электрофоретическая зона, которая мигрирует со средней подвижностью u . Учитывая, что заряд комплексов $[Zr-ЭДТА]$ и $[Hf-ЭДТА]$ равен нулю и, следовательно, их электрофоретическая подвижность тоже нулевая, уравнение материального баланса принимает следующий вид:

$$u = \frac{u_{Me}}{1 + \beta [EDTA^{4-}]} \quad (5.3.)$$

где u_{Me} – подвижность катиона Me^{4+} , а $[ЭДТА^{4-}]$ – равновесная концентрация формы ЭДТА⁴⁻ в растворе.

Константы устойчивости ⁸⁸Zr-ЭДТА и ¹⁷⁵Hf-ЭДТА определяли в азотнокислых растворах в следующих условиях:

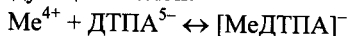
$$pH = 0,50 \pm 0,05, \text{ ионная сила } 0,32, T = 25,00 \pm 0,01 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Аналитическую концентрацию ЭДТА в растворе изменяли от $1 \cdot 10^{-4}$ М до $1 \cdot 10^{-9}$ М. Концентрация циркония и гафния в зоне равнялась $8 \cdot 10^{-8}$ М.

Экспериментально полученные зависимости электрофоретических подвижностей циркония и гафния в присутствии ЭДТА представлены на рис. 5.4. Аппроксимация результатов дана в соответствии с основным уравнением электромиграции (5.3.).

Обработка экспериментальных результатов в соответствии с уравнением (5.3.) позволила определить константы устойчивости комплексов циркония и гафния с ЭДТА: $[Zr \text{ ЭДТА}]: \beta = (4,4 \pm 2,7) \cdot 10^{25}$; $[Hf \text{ ЭДТА}]: \beta = (3,5 \pm 1,4) \cdot 10^{25}$

Комплексообразование с ДТПА. Взаимодействие циркония и гафния с ДТПА можно представить следующей схемой:



В присутствии ДТПА в растворе устанавливается динамическое равновесие и образуется единая мигрирующая зона.

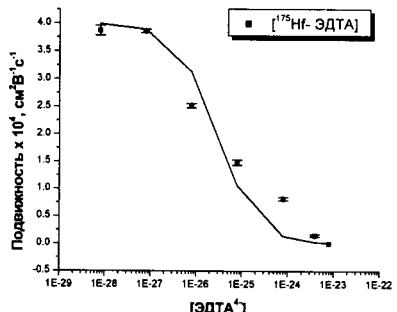
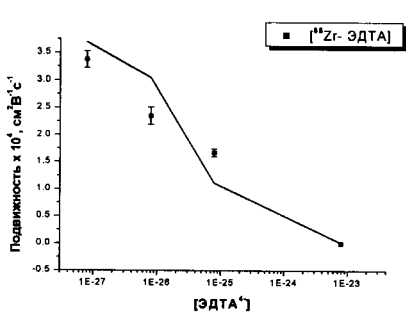


Рис. 5.4. Электромиграционные подвижности циркония и гафния в зависимости от концентрации полностью депротонированной формы ЭДТА.

Комплексообразование циркония и гафния с ДТПА исследовалось в азотнокислой среде в следующих экспериментальных условиях: pH = 2,0 ÷ 9,0; ионная сила 0,01; концентрация ДТПА в растворе 1·10⁻⁴ М; T = 25,00 ± 0,01 °С.

В этом интервале pH как для циркония, так и для гафния, образуется единая электрофоретическая зона, которая мигрирует к аноду со средней подвижностью на уровне -1,5·10⁻⁴ см²·В⁻¹·с⁻¹. Во всех миграционных экспериментах подвижность имеет стабильную линейную зависимость от времени.

Экспериментально полученные электрофоретические подвижности комплексов циркония и гафния с ДТПА представлены на рис. 5.5.

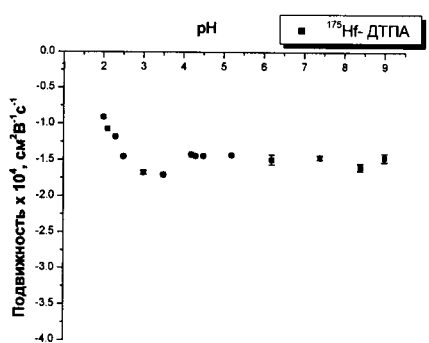
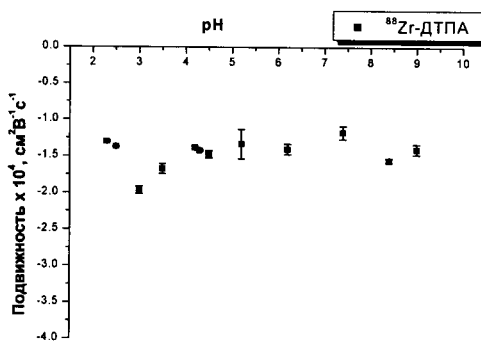


Рис. 5.5. Зависимость электрофоретических подвижностей ⁸⁸Zr-ДТПА и ¹⁷⁵Hf-ДТПА от pH.

Как видно из рис. 5.5., в интервале рН = 2,5 ÷ 4,0 наблюдается повышение подвижности на 20 – 25 %. Такой эффект наблюдали при исследовании подвижности Np(V), Am(III), PЗЭ, In(III) и некоторых других ионов.

Возможные интерпретации этой аномалии относятся к области структурных изменений растворов в этом интервале рН и переструктурирования гидратной оболочки мигрирующих ионов. Следует отметить, что единого общепринятого объяснения этого эффекта к настоящему времени не существует.

На основании результатов, представленных на рис. 5.5., можно сделать вывод о большой устойчивости комплексов циркония и гафния с ДТПА, так как даже при рН = 9 гидролиз Zr(IV) и Hf(IV) не происходит.

Связь между электрофоретической подвижностью зоны, концентрацией ДТПА и константой устойчивости комплекса дается уравнением материального баланса:

$$u = \frac{u_{Me} + u_{MeL} \beta [DTPA^{5-}]}{1 + \beta [DTPA^{5-}]} \quad (5.4.)$$

На рис. 5.6. представлены подвижности циркония и гафния в зависимости от концентрации ДТПА.

Измерение средней подвижности зоны в зависимости от концентрации ДТПА позволило рассчитать константы устойчивости комплексов в соответствии с уравнением (5.4.). На основании обработки представленных на рис. 5.6. результатов определены константы устойчивости комплексов циркония и гафния с ДТПА:

$$[Zr \text{ ДТПА}]^-: \beta = (6,9 \pm 4,8) 10^{31}; [Hf \text{ ДТПА}]^-: \beta = (7,5 \pm 5,1) \cdot 10^{31}$$

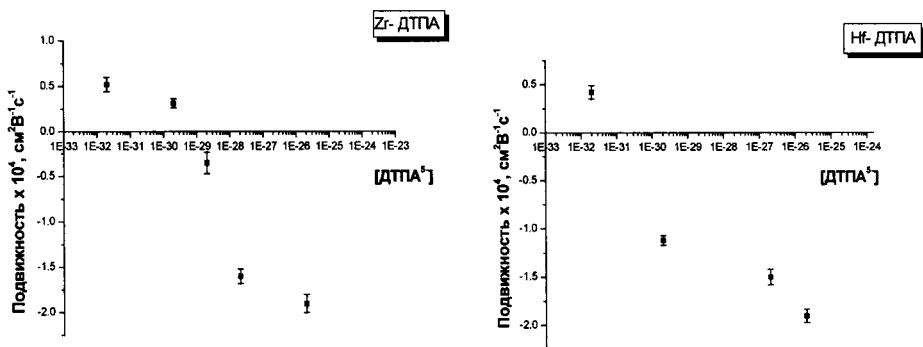


Рис. 5.6. Зависимость электрофоретической подвижности ⁸⁸Zr и ¹⁷⁵Hf от концентрации ДТПА в растворе. Ионная сила раствора равна 0,1, рН = 1,0 ± 0,05.

В шестой главе рассматриваются эксперименты, проведенные нами, по изучению диффузионного поведения ионов Zr(IV) и Hf(IV) в азотнокислых растворах.

В работе {2} показано, что коэффициент диффузии *D* равняется:

$$D = \frac{\sigma^2}{2t} \quad (6.1.)$$

где σ – стандартное отклонение зоны, t – время от начала диффузионного процесса.

Определение стандартного отклонения электрофоретической зоны в двух моментах t_1 и t_2 позволяет определить коэффициент диффузии:

$$D = \frac{\sigma_2^2 - \sigma_1^2}{2(t_2 - t_1)} \quad (6.2.)$$

Точность определения существенно повышается, когда стандартное отклонение зоны измеряется периодически на протяжении определенного времени и коэффициент диффузии рассчитывается по линейной зависимости σ^2 от времени.

В электромиграционных экспериментах коэффициенты диффузии определяли посредством периодического сканирования активной зоны в течение 8 – 12 ч при отсутствии градиента электрического поля. Температуру поддерживали равной $25,00 \pm 0,01$ °C.

Коэффициенты диффузии ионов Zr(IV) и Hf(IV) измеряли в 1,0 М HNO₃ (Suprapure, Merck). В электромиграционную ячейку вводили 5 мл раствора, содержащего 100 кБк ⁸⁸Zr (соответственно ¹⁷⁵Hf), создавали градиент постоянного электрического поля, и зона начинала мигрировать от места ввода к гомогенной части трубки. После этого высокое напряжение отключали и начинали сканирование уширяющейся под действием диффузии зоны.

Коэффициенты диффузии циркония и гафния определяли по уравнению (6.1.). В начале эксперимента стандартное отклонение гафниевой зоны было $\sigma^2 = 0,95$ см², а через 29220 с после начала $\sigma^2 = 1,19$ см². Аналогичные измерения для циркония показали, что в начале эксперимента стандартное отклонение было $\sigma^2 = 1,25$ см², а через 25740 с после начала $\sigma^2 = 1,85$ см². На основании этих данных были определены коэффициенты диффузии циркония и гафния:

$$D_{Zr} = (11,10 \pm 0,35) \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$$

$$D_{Hf} = (7,60 \pm 0,40) \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$$

В седьмой главе приводятся экспериментальные результаты относительно кинетики взаимодействия гафния с ДТПА. В работе {9} показано, что связь между кинетическими константами k_1 , k_2 и коэффициентом электродиффузии зоны D_e дается следующим выражением:

$$D_e = \frac{E^2 k_1 k_2 [L] (u_{Me} - u_{MeL})^2}{(k_1 [L] + k_2)^3} \quad (7.1.)$$

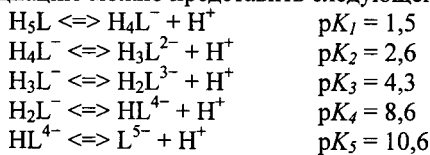
где u_{Me} и u_{MeL} – индивидуальные подвижности формы Me и соответственно MeL , $[L]$ – равновесная концентрация лиганда в растворе, а E – градиент постоянного электрического поля.

Коэффициенты диффузии и электродиффузии измеряли в соответствии с описанным в главе 6 методом.

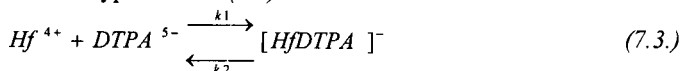
Вторую связь между кинетическими константами k_1 и k_2 дает константа устойчивости комплекса β_{MeL} . Для реакции первого порядка:

$$\beta_{MeL} = \frac{k_1}{k_2} \quad (7.2.)$$

На установке “Миграция” проводили электромиграционные эксперименты по определению кинетических констант комплексообразования гафния с ДТПА. Диэтилентриаминпентауксусная кислота (ДТПА) является слабой пятиосновой кислотой и ее диссоциацию можно представить следующей схемой:



Все формы ДТПА разной степени депротонации присутствуют в растворе в концентрациях определяемых константами диссоциации и находятся в равновесии между собой. Взаимодействие Hf(IV) с ДТПА протекает со всеми формами, но удобнее всего выразить его по уравнению (7.3):



Электрофоретическая подвижность комплекса u_{MeL} , как и коэффициенты диффузии D и электродиффузии D_e измеряли в следующих условиях: pH = 1,07; ионная сила 0,10; аналитическая концентрация ДТПА $1 \cdot 10^{-5}$ М; T = 25,00 ± 0,01°C; градиент постоянного электрического поля 12,58 В·см⁻¹.

В результате обработки экспериментальных данных определено следующее значение подвижности комплекса:

$$u_{MeL} = (-2,14 \pm 0,10) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Подвижность катиона u_{Me} измеряли в 1 М растворе HNO₃ и получили значение:

$$u_{Me} = (3,72 \pm 0,07) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Измерение коэффициента диффузии гафния в 1 М HNO₃ привело к следующему значению:

$$D = (7,60 \pm 0,40) \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$$

Уширение зоны под действием электродиффузионного эффекта контролировали периодическим сканированием миграционной трубки, полученные значения для стандартного отклонения как функции от времени представлены в таблице 7.1.

После обработки экспериментальных результатов для коэффициента электродиффузии получили:

$$D_e = 1,92 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}.$$

В расчетах использовали величину константы устойчивости ($\beta = 7,5 \cdot 10^{31}$) комплекса [Hf ДТПА]⁻, определенную в главе 5.

Таблица 7.1. Стандартное отклонение электрофоретической зоны комплекса Hf-ДТПА на протяжении миграционного эксперимента

Время от начала эксперимента, с	Стандартное отклонение зоны, см
552	0,36
1227	0,39
1404	0,39
1630	0,42
2010	0,44
2235	0,44
2400	0,46
2620	0,48
2826	0,49
3460	0,54

Таким образом, с применением уравнения (7.1.) и (7.2.) были определены скоростные константы прямой и обратной реакции:

$$\lg k_1 = 26,5, \text{ л} \cdot \text{М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}; \lg k_2 = (-2,3 \pm 0,7), \text{ с}^{-1}.$$

Необходимо подчеркнуть, что k_1 является кинетической константой взаимодействия ионов гафния с формой ДТПА⁵⁻ (уравнение 7.7). Вероятность протекания комплексообразования по этому конкретному механизму дается отношением концентрации вполне депротонированной формы ДТПА⁵⁻ к общей концентрации ДТПА в растворе. В условиях нашего эксперимента это отношение равно $4,17 \cdot 10^{-23}$ и, следовательно, полные кинетические константы комплексообразования гафния с ДТПА k_1 и k_2 равняются:

$$\lg k'_1 = (4,1 \pm 1,2), \text{ л} \cdot \text{М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

$$\lg k_2 = (-2,3 \pm 0,7), \text{ с}^{-1}.$$

Необходимо также отметить, что точность определения существенно повышается, если измерения подвижностей катиона и комплекса, а также коэффициентов диффузии и электродиффузии проводятся в одинаковых экспериментальных условиях. В случае взаимодействия гафния с ДТПА это не было возможно из-за особенностей гидролитического поведения иона Hf(IV).

Восьмая глава диссертации посвящена электрофоретическому разделению циркония и гафния во фторидной среде. На основании литературных и полученных нами данных по состоянию ионов Zr(IV) и Hf(IV) в кислотных растворах, а также по комплексообразованию двух элементов сделан вывод о возможности разделения циркония и гафния во фторидной среде. Разделение проводили в следующих условиях: рН = $10,71 \pm 0,05$, $[F^-] = 0,01 \text{ М}$, $T = 25,00 \pm 0,01 \text{ }^\circ\text{С}$, градиент электрического поля $6,4 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$. В этих условиях подвижность гафния равна нулю, в то время как подвижность циркония превышает $-1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Электрофоретическое поведение циркониевой зоны контролировали по линии 392,9 кэВ (97,3 %), а гафниевой – по линии 343,4 кэВ (84,0 %).

В миграционную трубку вводили 5 мкл раствора, содержащего порядка 80 кБк ^{88}Zr и столько же ^{175}Hf . В начале эксперимента Zr и Hf образовали общую зону.

После включения высокого напряжения гафний оставался на месте ввода, а цирконий двигался к аноду. Распределение Zr и Hf по длине электромиграционной трубки через 47 мин после начала эксперимента представлено на рис. 8.1.

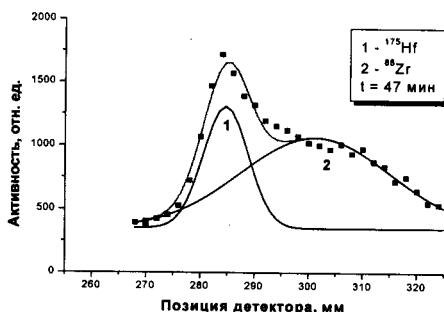


Рис. 8.1. Электрофоретические зоны циркония и гафния. Время от начала миграционного эксперимента 47 мин.

В конце разделения максимумы циркониевой и гафниевой зоны отделены на 20 мм.

ВЫВОДЫ

В диссертационной работе получены следующие основные результаты:

1. Проведены электромиграционные исследования по изучению гидролиза ультрамикрочастиц циркония и гафния в азотнокислых и хлорнокислых растворах. Исследована зависимость электрофоретической подвижности $^{88}\text{Zr(IV)}$ и $^{175}\text{Hf(IV)}$ от кислотности среды. Определены полные константы гидролиза:

$$\begin{aligned} \text{Zr(IV):} \\ \beta_1 &= (1,1 \pm 0,3) \cdot 10^{13} \\ \beta_2 &= (6,4 \pm 0,9) \cdot 10^{24} \\ \beta_3 &= (1,4 \pm 0,1) \cdot 10^{36} \\ \beta_4 &= (1,5 \pm 0,4) \cdot 10^{52} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Hf(IV):} \\ \beta_1 &= (4,3 \pm 0,1) \cdot 10^{12} \\ \beta_2 &= (4,8 \pm 0,3) \cdot 10^{25} \\ \beta_3 &= (1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{39} \\ \beta_4 &= (8,0 \pm 2,4) \cdot 10^{51} \end{aligned}$$

2. Впервые электрофоретическим методом определены полные константы устойчивости нитратных комплексов: Zr(IV): $\lg \beta = 1,3$, Hf(IV): $\lg \beta = 1,7$.

3. Исследовано комплексообразование циркония и гафния с фторид-ионами и изучена зависимость их электрофоретической подвижности от pH

среды. Определены константы устойчивости комплексов $[ZrF_6]^{2-}$ и $[HfF_6]^{2-}$:

$$ZrF_6^{2-} \beta_6 = (2,51 \pm 0,75) \cdot 10^{41}; HfF_6^{2-} \beta_6 = (1,26 \pm 0,38) \cdot 10^{37}.$$

4. Изучено комплексообразование Zr(IV) и Hf(IV) с ЭДТА и ДТПА, определена зависимость электрофоретической подвижности от pH раствора и от концентрации комплексона, а также определены константы устойчивости комплексов:

$$[Zr \text{ ЭДТА}]: \beta = (4,4 \pm 2,7) \cdot 10^{25}$$

$$[Hf \text{ ЭДТА}]: \beta = (3,5 \pm 1,4) \cdot 10^{25}$$

$$[Zr \text{ ДТПА}]^-: \beta = (6,9 \pm 4,8) \cdot 10^{31}$$

$$[Hf \text{ ДТПА}]^-: \beta = (7,5 \pm 5,1) \cdot 10^{31}$$

Установлено, что в интервале pH 2 ÷ 4 наблюдается аномальное повышение подвижности ионов на 20 %.

5. Впервые электромиграционным методом исследовано диффузионное поведение циркония и гафния при ультранизких концентрациях. При помощи разработанного нами метода определены коэффициенты диффузии ионов Zr(IV) и Hf(IV) в 1 М HNO₃:

$$D_{Zr} = (11,10 \pm 0,35) \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}; D_{Hf} = (7,60 \pm 0,40) \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$$

6. Впервые исследована кинетика взаимодействия гафния с ДТПА. Определены скоростные константы комплексообразования гафния с ДТПА:
 $\lg k'_1 = (4,1 \pm 1,2)$, л·M⁻¹·с⁻¹
 $\lg k_2 = (-2,3 \pm 0,7)$, с⁻¹.

7. На основании исследования электрофоретического поведения циркония и гафния показана принципиальная возможность их разделение во фторидной среде с помощью электромиграции.

8. Разработана методика получения и радиохимического выделения гамма-трассеров ⁸⁸Zr и ¹⁷⁵Hf с высокой удельной активностью.

СПИСОК ТРУДОВ

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

{1} Bojnikov G.A., Ivanov P.I., Priemyshev A.N., Bontchev G.D., Gustova M.V., Starodub G.Y., Milanov M.V., Maslov O.D., Dmitriev S.N. Production and radiochemical separation of ⁸⁸Zr and ¹⁷⁵Hf. // JINR FLNR Scientific Reports "Heavy Ion Physics", Dubna, 2001, p. 127.

{2} Bozhikov G.A., Bontchev G.D., Ivanov P.I., Priemyshev A.N., Maslov O.D., Milanov M.V., Dmitriev S.N. Determination of the diffusion coefficients of Cd(II), In(III), Zr(IV), Hf(IV) and Pu(VI) hydrated ions in aqueous solutions using the method of horizontal zone electrophoresis in free electrolyte. // Proc. of 9th International Conference SEPARATION OF IONIC SOLUTES, Bratislava, Slovak Republic, 5 – 10 Jun. 2001, p.88.

{3} Ivanov P.I., Bozhikov G.A., Bontchev G.D., Maslov O.D., Milanov M.V., Dmitriev S.N. Hydrolysis of Zr(IV) and Hf(IV) ions. // Proc. Of

14th Radiochemical Conference, Marianske lazne, Czech Republic, 14 – 19 Apr. 2002, p.243.

{4} Иванов П.И., Божиков Г.А., Бончев Г.Д., Миланов М.В., Маслов О.Д., Дмитриев С.Н. Исследование гидролиза ионов Zr(IV) и Hf(IV) в азотнокислых и хлорнокислых средах электромиграционным методом. // Научная сессия МИФИ – 2002. Сборник научных трудов. Москва, с. 133.

{5} Иванов П.И., Божиков Г.А., Бончев Г.Д., Миланов М.В., Маслов О.Д., Дмитриев С.Н. Электромиграционно изследване свойствата на радионуклиди в микроконцентрации. // Алманах “40 години ПХРАО – Нови хан”, ИЯИЯЕ – БАН, София (2002), с. 162.

{6} Ivanov P.I., Bojikov G.A., Priemyshev A.N., Bontchev G.D., Maslov O.D., Milanov M.V., Dmitriev S.N. Behavior of zirconium and hafnium ions in ultramicroconcentrations investigated by horizontal zone electrophoresis in free electrolyte. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 258(3) (2003) 639.

{7} Иванов П.И., Божиков Г.А., Бончев Г.Д., Миланов М.В., Маслов О.Д., Дмитриев С.Н. Влияние ЭДТА и ДТПА на миграционное поведение ионов циркония и гафния. // Научная сессия МИФИ – 2003. Сборник научных трудов. Москва, с. 231.

{8} Бончев Г.Д., Божиков Г.А., Иванов П.И., Маслов О.Д., Миланов М.В., Дмитриев С.Н. Программа “MATRIX” для обработки результатов электромиграционного анализа химических равновесии. // Препринт ОИЯИ Р12-2003-139, Дубна, 2003.

{9} Bozhikov G.A., Ivanov P.I., Bontchev G.D., Maslov O.D., Milanov M.V., Dmitriev S.N. Investigation of chemical equilibrium kinetics by the electromigration method. // Radiochimica Acta v. 91(05) (2003) p. 279.

Получено 20 апреля 2004 г.

Макет *Н. А. Киселевой*

Подписано в печать 21.04.2004.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,06. Уч.-изд. л. 1,65. Тираж 100 экз. Заказ № 54402.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: publish@pds.jinr.ru

www.jinr.ru/publish/