

Основы ядерной физики, радиохимии и дозиметрии

Лекция 5

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОРМ СОСТОЯНИЯ МИКРОКОМПОНЕНТОВ В РАСТВОРАХ

НЕДОБУХ ТАТЬЯНА АЛЕКСЕЕВНА

Доцент кафедры радиохимии и прикладной экологии ФТИ

Содержание лекции

Методы межфазного распределения. Электрохимические методы. Коллоидно-химические методы. Возможности экспериментальных методов для установления природы коллоидного состояния радионуклидов. Современные методы исследования форм состояния микрокомпонентов в водных растворах.

Методы, используемые для определения форм состояния микрокомпонентов в растворе

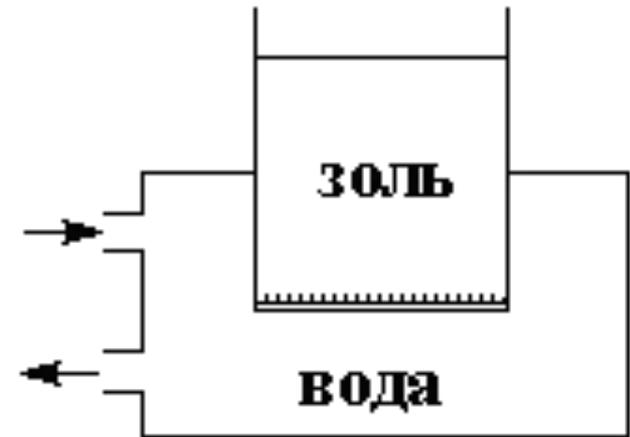
Для решения вопроса о формах состояния микрокомпонентов применяют комплексный подход, сочетающий термодинамический расчет форм состояния в растворе, растворимости труднорастворимых соединений с учетом процессов комплексообразования, и экспериментальные методы исследования форм состояния радионуклидов в водных растворах:

- методы межфазного распределения (соосаждение, сокристаллизация, сорбция, экстракция);
- электрохимические методы (электролиз, электрофорез, электродиализ);
- коллоидно-химические методы (центрифугирование и ультрацентрифугирование, фильтрация и ультрафильтрация, диализ, радиография).

В целом, адекватную картину можно получить, сочетая расчетные и различные экспериментальные методы.

Метод диализа

- Диализ является прямым методом определения коллоидных состояний вещества. Метод основан на том, что коллоидные частицы не способны диффундировать через полупроницаемые мембраны.



- При отсутствии адсорбционных потерь

$$A_{\text{внутр.}} + A_{\text{внешн.}} = A_0 .$$

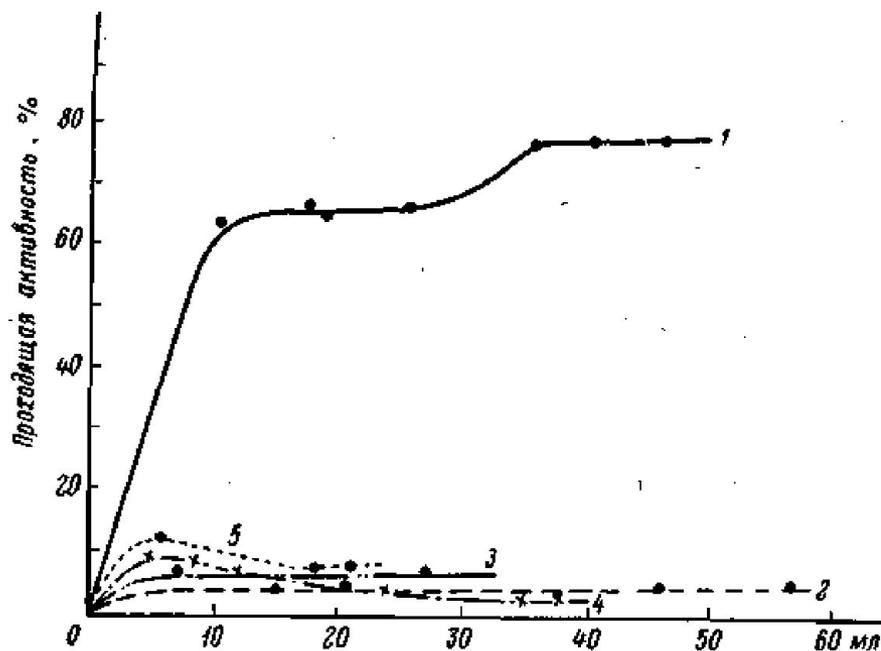
- Доля коллоидной формы (α_K) может быть определена

$$\alpha_K = \frac{A_0 - 2A_{\text{внешн.}}}{A_0} ; \quad \alpha_K = \frac{2A_{\text{внутр.}} - A_0}{A_0} ; \quad \alpha_K = \frac{A_{\text{внутр.}} - A_{\text{внешн.}}}{A_{\text{внутр.}} + A_{\text{внешн.}}} .$$

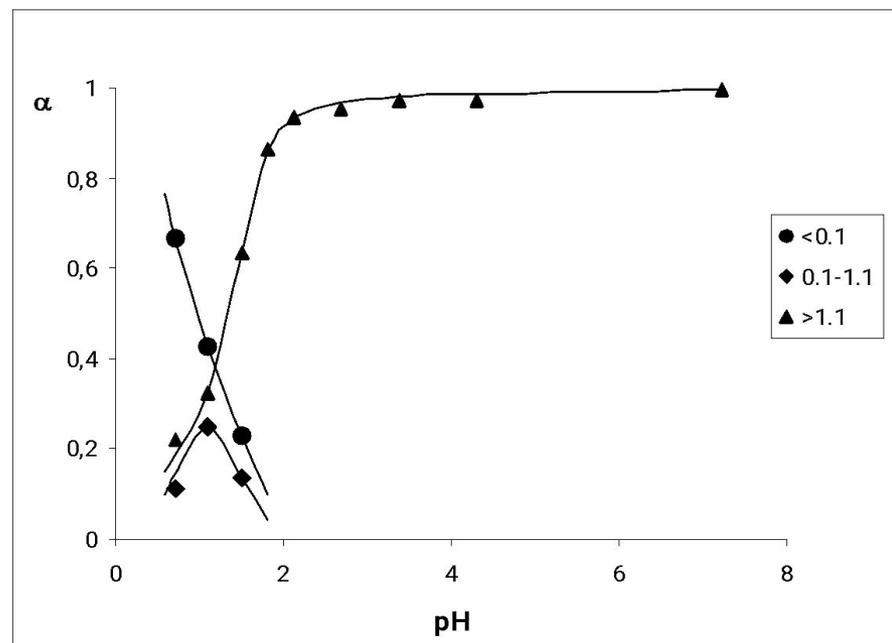
Метод ультрафильтрации

Разделение ионной и коллоидной фракций происходит в результате пропускания раствора через ультрафильтры, обладающие различным диаметром пор. При этом коллоидные частицы размером, превышающим размер пор, задерживаются ультрафильтром.

Доля коллоидной формы может быть вычислена по формуле:

$$\alpha_K = 1 - \frac{A_{y\delta.\Phi}}{A_{y\delta.P}}$$


Ультрафильтрация ^{95}Zr через целлофан при pH: 1 - 1,0; 2 - 2,6; 3 - 3,7; 4 - 4,75; 5 - 5,35



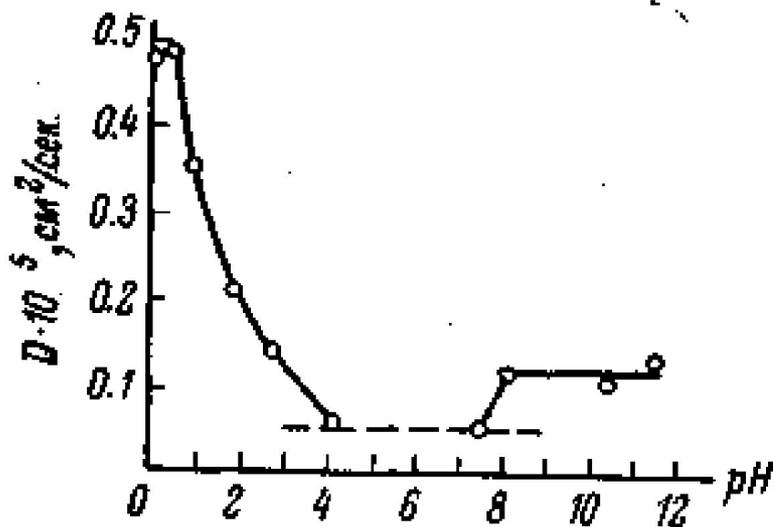
Распределение коллоидов циркония по размерам

Методы центрифугирования и диффузии

Метод центрифугирования основан на способности коллоидов осаждаться под действием силы тяжести.

Истинные коллоиды радиоактивных изотопов в случае бесконечно малых их концентраций являются высоко дисперсными (~ 1 нм) и могут осаждаться лишь при ускорении 25000—50000 g . В центрифугах на 3000—6000 об./мин. можно выделить частицы с радиусом ~ 30 —40 нм, т. е. , вероятно, псевдоколлоиды.

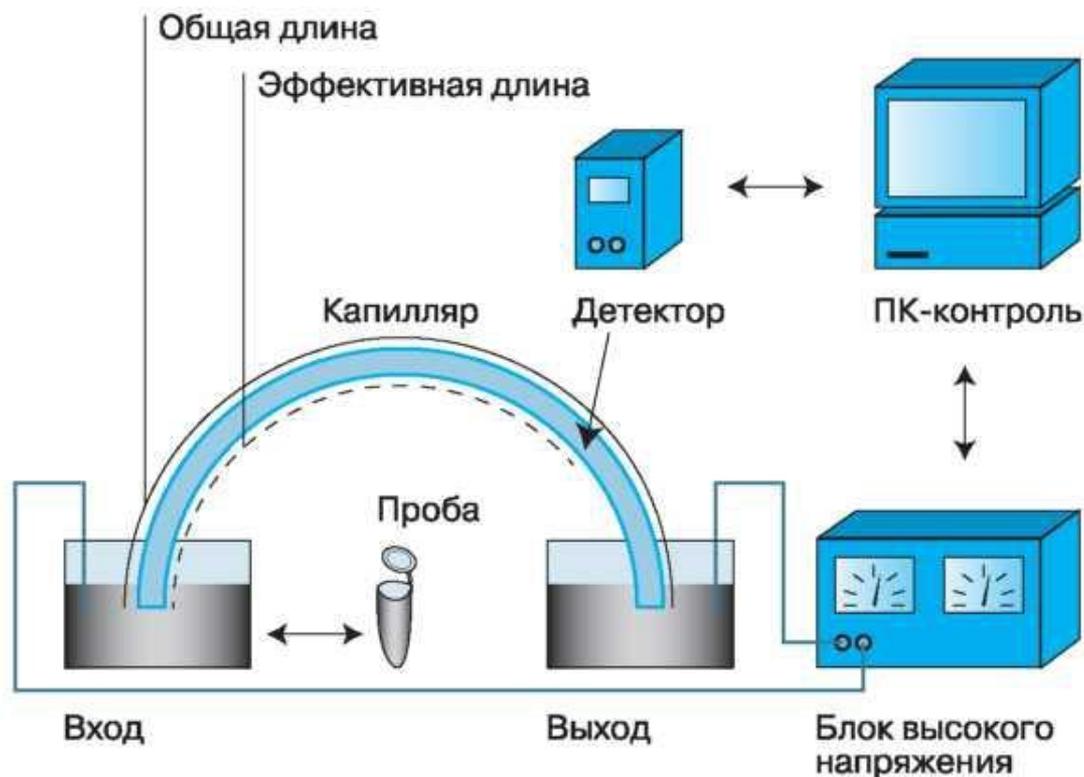
Метод диффузии состоит в установлении связи между скоростью диффузии радиоактивного изотопа и размерами и молекулярным весом его частиц. Высокая чувствительность метода радиоактивных индикаторов позволяет производить изучение диффузии в чрезвычайно разбавленных растворах.



Изменение D_{Zr} в зависимости от pH раствора.

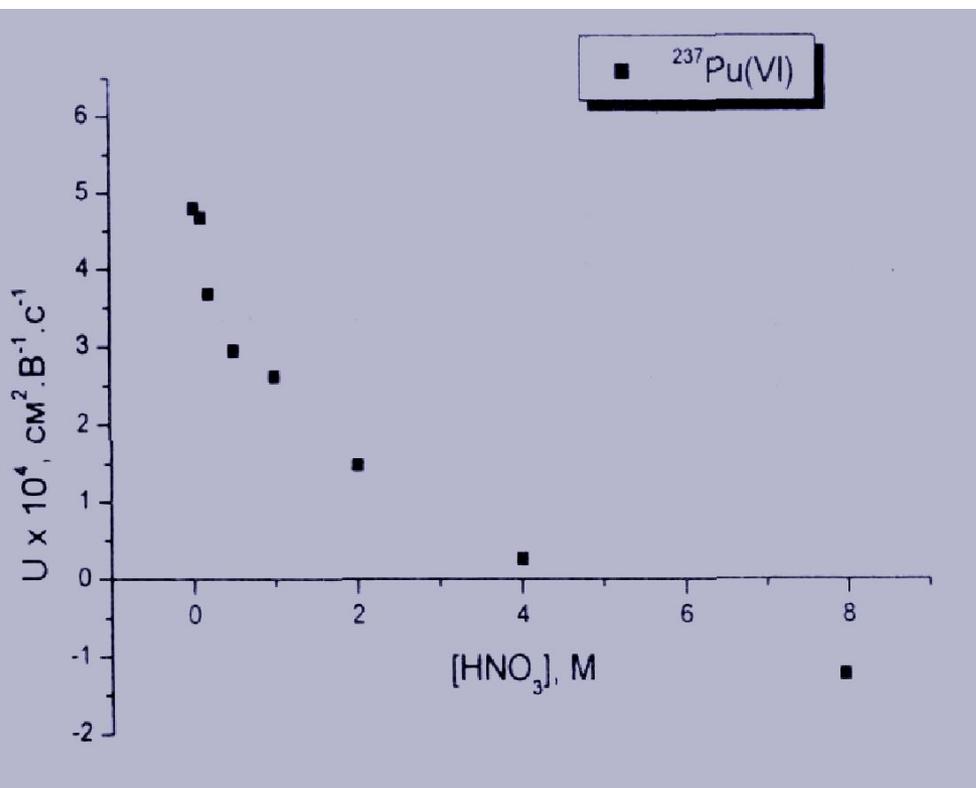
Методы электрофореза и электролиза

Изменение состояния радиоактивных изотопов в растворе сопровождается обычно изменением величины или знака заряда ионов и коллоидных частиц.



Электорофоретическая подвижность иона $^{237}\text{PuO}_2^{2+}$ в азотокислых растворах

Основным параметром, определяемым в электромиграционном анализе, является электрофоретическая подвижность простых и комплексных ионов.



При концентрациях HNO_3 ниже 4 М плутоний существует преимущественно в формах PuO_2^{2+} и $[\text{PuO}_2(\text{NO}_3)]^+$.
В концентрационном диапазоне 4-6 М преобладает комплексная форма с нулевым зарядом: $[\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2]$.
При концентрациях $\text{HNO}_3 > 6$ М плутонил существует преимущественно в форме $[\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$.

Методы межфазного распределения

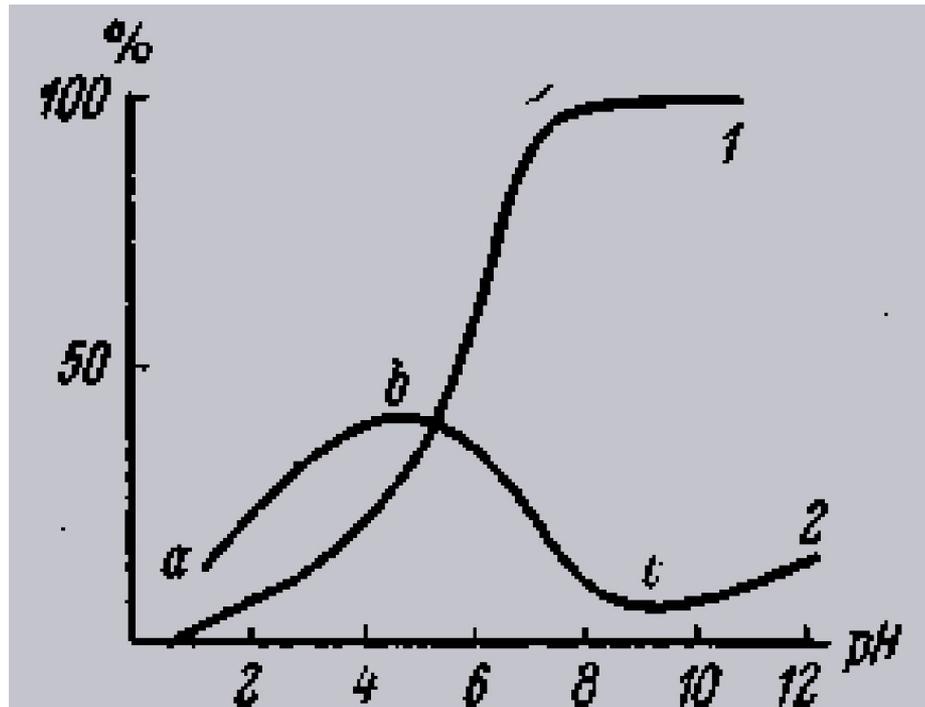
В методах межфазного распределения анализируется зависимость характеристик межфазного распределения: степени извлечения, коэффициента распределения, - от внешних условий: рН, состава раствора, концентрации металла солевого фона, лиганда и др.

Метод адсорбции.

Сущность адсорбционного метода установления формы нахождения радиоактивных изотопов в растворе состоит в изучении зависимости их адсорбции от рН, концентрации радиоактивных изотопов, концентрации посторонних электролитов и других факторов.

В качестве адсорбентов используются главным образом стекла, бумажные фильтры, ионообменные смолы, неионообменные адсорбенты.

Изучение сорбции как функции рН



Адсорбция гидролизующихся радиоактивных изотопов на стекле: 1 — процент радиоактивного изотопа, находящегося в растворе в коллоидном состоянии; 2 — процент адсорбции радиоактивного изотопа.

Изучение сорбции как функции концентрации

Зависимость адсорбции негидролизующихся радиоактивных изотопов от их концентрации можно выразить изотермой Ленгмюра. В области бесконечно малых концентраций выполняется закона Генри.

В случае, если переход радиоактивного изотопа в коллоидное состояние связан с достижением произведения растворимости его гидроокиси, то рН перехода приближенно определяется выражением:

$$pH = \frac{1}{z} \lg \Pi P_{M(OH)_z} - \lg K_w - \frac{1}{z} \lg [M^{z+}]$$

При изменении концентрации $[M^{z+}]$ радиоактивного изотопа на z порядков рН перехода в коллоидное состояние сдвигается на единицу.

Соответственно этому изменяется и положение максимума на рН – зависимости.

Изучение сорбции как функции времени

Изучение кинетики сорбции радиоактивного изотопа позволяет установить связь между скоростью наступления адсорбционного равновесия и состоянием радиоактивного изотопа в растворе.

Процесс сорбции может быть подразделен на несколько стадий, в том числе: диффузия из раствора к поверхности адсорбента и диффузия внутрь адсорбента. Скорость этих процессов должна быть тесно связана с такими факторами, как природа и размер частиц радиоактивного изотопа, заряд и радиус его ионов, и др.

В некоторых случаях, как в методе диффузии можно на основании изучения кинетики сорбции радиоактивного изотопа рассчитать размер его частиц или относительное изменение размеров этих частиц как функции состава раствора.

Изучение сорбции как функции концентрации посторонних электролитов

Можно указать следующие качественные изменения коэффициента распределения в зависимости от состава раствора и состояния радиоактивного изотопа:

- добавление некомплексообразующей соли снижает адсорбцию радиоактивного изотопа, находящегося в ионном состоянии, и увеличивает или почти не изменяет величину коллоидной адсорбции;
- увеличение коллоидной адсорбции можно объяснить коагулирующим действием солей;
- при увеличении концентрации некомплексообразующей кислоты на фоне постоянной солевой концентрации ионообменная адсорбция закономерно уменьшается; коллоидная же адсорбция или остается приблизительно постоянной, или даже увеличивается;
- введение в раствор комплексообразующих агентов, как правило, уменьшает и ионообменную, и коллоидную адсорбцию. В этом случае определяющим фактором, влияющим на коэффициент распределения, является константа нестойкости образующегося комплекса, чем объясняется независимость коэффициента распределения от удельной массы сорбента как для ионообменной, так и для коллоидной адсорбции.

Метод десорбции

Метод десорбции основан на том, что характер и прочность связи радиоактивного изотопа с поверхностью адсорбента зависят от формы, в которой радиоактивный изотоп адсорбирован.

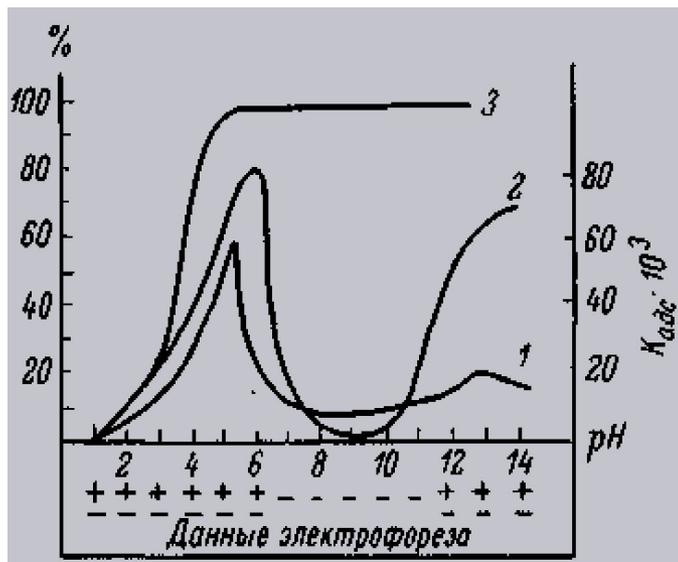
Изучение десорбции может осуществляться тремя основными способами:

- изучением степени обратимости адсорбции,
- изучением замещаемости радиоактивного изотопа ионами различных электролитов,
- изучением воздействия комплексообразователей на адсорбированный радиоактивный изотоп.

Метод экстракции

- Исследование состояния радиоактивного изотопа в растворе методом распределения заключается в установлении зависимости между коэффициентом распределения радиоактивного изотопа и формой его нахождения в растворе.
- Обычно в качестве экстрагентов употребляются соединения, обладающие слабокислыми свойствами, способные к образованию хелатов с экстрагируемым элементом: ТТА, ацетилацетон и др.
- С помощью экстракции возможно изучать полимеризацию соединений металлов. Иногда этот процесс протекает одновременно с гидролизом. Значительно большее распространение метод экстракции получил для исследования комплексообразования с различными неорганическими, и органическими лигандами.

Комплексный подход к анализу форм состояния микрокомпонентов



Исследование форм состояния протактиния различными методами:

- 1 — зависимость адсорбции протактиния на кварцевой стекле от рН раствора;
- 2 — потери протактиния при центрифугировании;
- 3 — данные ультрафильтрации.

рН	Формы нахождения протактиния в растворе
0 - 2	Гидролизованые положительно заряженные ионы среднего состава $Pa(OH)_{4,5}^{0,5+}$
2 - 5	Гидролизованые положительно заряженные ионы среднего состава $Pa(OH)_{4,8}^{0,2+}$, псевдоколлоиды.
5 - 7	Псевдоколлоиды, истинные коллоиды.
7 - 11	Истинные коллоиды.
11 - 14	Истинные коллоиды, псевдоколлоиды

Современные методы исследования форм состояния

- Наиболее перспективны методы, сочетающие колоночную хроматографию с высокопроизводительным спектрометрическим детектированием отдельных элементов, применения комбинированных методов селективного окисления - восстановления, соосаждения, мембранной экстракции, диализа, инверсионной вольтамперометрии.
- Изучение связи транспортных свойств микроэлементов в водной фазе с содержанием в ней отдельных органических и неорганических компонентов почвы или донных отложений проводят с использованием методов селективного растворения групп соединений, анионообменной и распределительной хроматографии, ультрафильтрации.

Инструментальные методы

- Эмиссионная спектроскопия с лазерно-индуцированным пробоем.

Применение рассматриваемого метода в исследованиях миграции урана, америция, плутония с почвенными водами дает возможность определять доли коллоидных фракций этих элементов в сложных природных объектах.

- Для исследования ближнего окружения атомов микроэлементов в водных и гетерогенных системах электролит-твердое тело широко применяют **методы рентгеновской спектроскопии** поглощения с использованием синхротронного излучения: для исследования состояния элементов в массивных образцах, поверхностных фазах, образующихся в результате сорбционных процессов с участием микроэлементов и природных сорбентов — почв, коллоидных частиц.

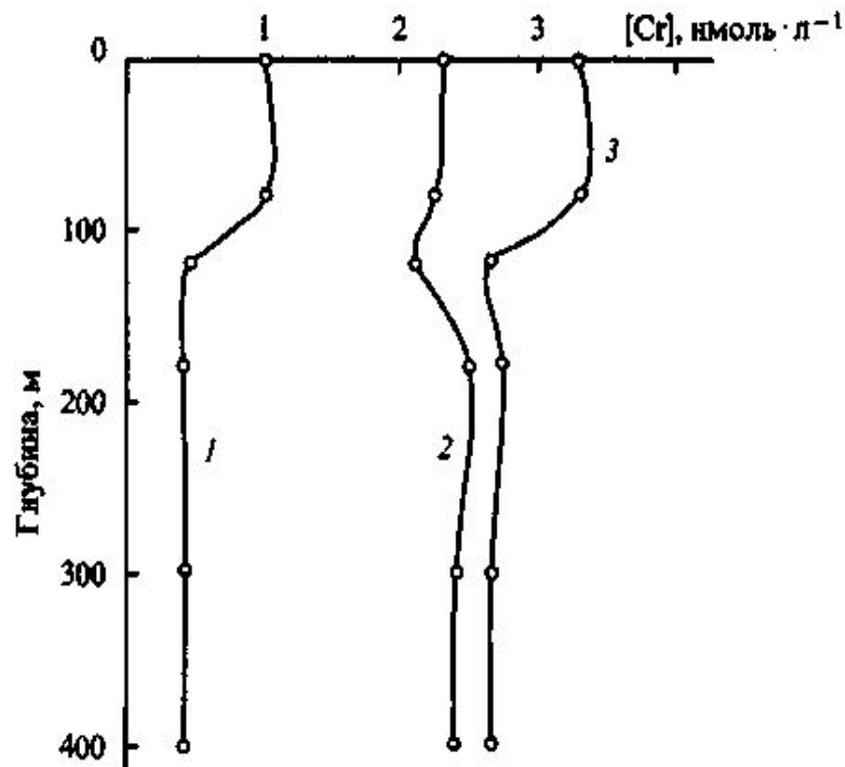
- Методы **масс-спектрометрии с лазерной ионизацией** и особенно статической масс-спектрометрии вторичных ионов (применяют в качестве прямых инструментальных методов определения физико-химического состояния микроэлементов, находящихся преимущественно в адсорбированном состоянии).

Достоинством метода является возможность получения информации о степени окисления металлов (микроэлементов) в водных растворах, о присутствии моно- и полиатомных анионов (нитратов, роданидов, хроматов, перманганатов, оксогалогенидов, различных анионов серы и т.д.), комплексов переходных металлов с неорганическими и органическими лигандами.

- Электрохимические методы, особенно инверсионная вольтамперометрия.

Наиболее удобные инструментальные методы исследования и определения ионно-молекулярного состояния микроэлементов в природных водных растворах.

Профили концентраций Cr (III) (1), Cr (IV) (2) и общего хрома по глубине западной части Средиземного моря, определенное методом инверсионной вольтамперометрии с анодной поляризацией



Комбинированные методы

- В настоящее время направление изучения физико-химического состояния микроэлементов в растворах, в котором комбинируется техника разделения индивидуальных форм микроэлементов с высокочувствительными инструментальными методами детектирования разделенных микроэлементов, стало одним из ведущих.

Метод капиллярного электрофореза основан на различии в миграции ионов микроэлементов вдоль капилляра, заполненного раствором электролита. Применяют две разновидности капиллярного электрофореза:

зонный электрофорез в свободном электролите для разделения индивидуальных химических форм микроэлемента в обычных растворах;

электрокинетическую мицеллярную хроматографию для разделения микроэлементов в мицеллярных (коллоидных) растворах, его эффективность определяется в основном зарядом мицелл, а также механизмами распределения молекулярных форм микроэлемента между электролитом и мицеллами.

Выводы

- Рассмотрены традиционные и современные методы исследования форм состояния микрокомпонентов.
- Показано, что к настоящему времени исследования физико-химического состояния микроэлементов в водных средах составили самостоятельное научное направление междисциплинарного характера, для которого характерно объединение проблем и методов аналитической и физической химии ультраразбавленных растворов, радиохимического, геохимического анализа ионномолекулярного и фазового состава веществ.
- Для адекватного описания систем кроме экспериментальных методов желательно применять и моделирование механизмов гетерогенных сорбционных процессов с участием ионномолекулярных и коллоидных форм состояния микрокомпонентов в равновесных и неравновесных системах, комбинируя и применяя их для каждой системы индивидуально.

Библиографический список

Старик И.Е. Основы радиохимии/ И.Е. Старик. Л.: Наука. 1969.

Поляков Е.В. Реакции ионно-коллоидных форм микрокомпонентов и радионуклидов в водных растворах/ Е. В. Поляков. Екатеринбург: УрО РАН. 2003. 278 с.

Поляков Е.В. Современные методы определения физико-химического состояния микроэлементов в природных водах/ Е.В. Поляков, Ю.В.Егоров// Успехи химии. 2003. 72 (11). С.1103-1114.