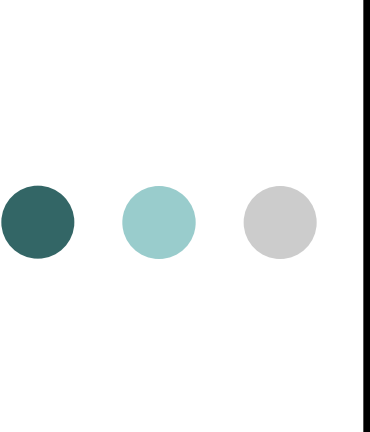




ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ методы в радиохимии



ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ процессы

Электрохимические процессы - это процессы превращения веществ на границе раздела фаз: проводник электричества первого рода (металл) — проводник электричества второго рода (раствор), происходящие с участием свободных электронов.

4.6. Электрохимические методы выделения и разделения радиоактивных элементов (изотопов)

В радиохимической практике электрохимические методы получили широкое распространение для:

- 1) выделения радиоактивных изотопов из растворов;
- 2) выделения радиоактивных изотопов из расплавов;
- 3) изучения их физико-химических свойств.

Одним из преимуществ электрохимических методов является возможность получения тонких равномерных слоев радиоактивных веществ высокой степени чистоты, что особенно важно для количественного радиометрического анализа. При использовании электрохимических методов для разделения или исследования радиоактивных изотопов (РАИ) необходимо исключать явления коллоидообразования и адсорбции на стенках сосуда или загрязнениях. Важно учитывать и ограничения в применимости уравнения Нернста в условиях больших разбавлений.

1. В случае больших интенсивностей излучения возможны вторичные реакции в окружающей среде (растворитель, электрод), которые могут сильно влиять на течение электрохимического процесса.

2. В ультраразбавленных растворах необходимо учитывать возможность образования радиоколлоидов, адсорбцию на стенках сосудов и электродах.

3. Для того, чтобы покрыть мономолекулярным слоем радиоактивного изотопа 1 см^2 поверхности платинового электрода, необходимо $\sim 10^{-8} \div 10^{-9}$ г-атомов, в то время как в 1 мл раствора с концентрацией 10^{-6} М содержится всего 10^{-9} г микрокомпонента. Количества же радиоактивных изотопов в растворах часто бывают гораздо меньше, ограничиваясь иногда $10^{-14} \div 10^{-16}$ М. Поэтому выделившееся вещество может занимать очень малую долю поверхности электрода, вследствие чего электродные процессы протекают на поверхности, в химическом и физическом смысле чужеродной выделяющемуся веществу.

4. При ультрамалых концентрациях радиоактивных элементов в растворе ток обмена между осажденным на электроде радиоактивным элементом и его ионами в растворе значительно меньше, чем токи обмена других растворенных веществ, например, ток обмена растворенного и адсорбированного кислорода. Поэтому в таких растворах устанавливается смешанный потенциал электрода, обусловленный присутствием всех ионов. Последняя особенность имеет очень важные последствия. Из этого вытекает, что потенциалы выделения радиоактивных элементов из ультраразбавленных растворов не могут быть определены обычными методами снятия поляризационной кривой ($U-I$), т.е. применимость уравнения Нернста в этом случае ограничена (оно выведено для макроколичеств).

ЭЛЕКТРОДНЫЙ потенциал

ЭЛЕКТРОДНЫЙ потенциал (E_p) – электродвижущая сила (ЭДС) электрохимической цепи, состоящей из исследуемого электрода и стандартного водородного электрода, потенциал которого принят равным нулю.

Уравнение равновесного электродного потенциала в относительной шкале: $E_p = E^0 + [RT \ln (a_{Mez+}/a_{Me})] / (zF)$ (1),
где E_p и E^0 – значения равновесного и стандартного электродных потенциалов по отношению к нормальному водородному электроду.

Так $a_{Me}=1$, то уравнение (1) записывают в виде

$$E_p = E^0 + [RT \ln (a_{Mez+})] / (zF) \quad - \text{уравнение НЕРНСТА}$$

Для окислительно-восстановительного электрода

$$E_p = E^0 + [RT \ln (a_{ox}/a_{red})] / (zF) \quad - \text{уравнение Нернста-Петерса}$$

ПОЛЯРИЗАЦИОННАЯ кривая

ПОЛЯРИЗАЦИОННАЯ кривая

- для макроколичеств:
зависимость плотности
тока (i_k) от потенциала
электрода E_k .
- для микроколичеств:
зависимость скорости
осаждения от потенциала
электрода E_k .

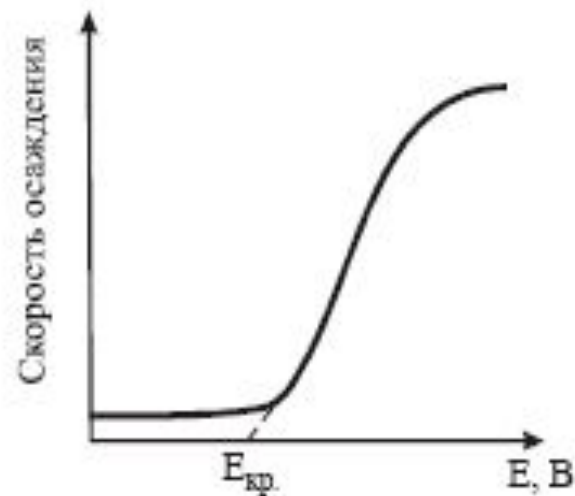


Рис. 4.34. Зависимость скорости
осаждения от потенциала
электрода



ОСОБЕННОСТИ поведения радионуклидов в электрохимических процессах

Для **макро**количеств радионуклидов:

изучение электрохимических реакций осложняется радиационно-химическими процессами. Например, под действием собственного излучения Po легко окисляется, что препятствует приготовлению электрода Po/Po^{4+}

Для **микро**количеств радионуклидов:

возникают препятствия, связанные особенностями поведения микроколичеств вещества в растворах: неконтролируемые реакции с микропримесями, образование радиоколлоидов, адсорбционные процессы, отсутствие *монослоя* радионуклида. на электроде.

ПРИМЕНИМОСТЬ уравнения Нернста. Критический потенциал осаждения

Уравнение Нернста:

$$E_p = E^0 + [RT \ln (a_{Me^{z+}})] / (zF),$$

где $a_{Me^{z+}}$ - термодинамическая активность ионов Me^{z+} , относительно которых обратим электрод.

Критерием применимости уравнения Нернста является совпадение значений потенциала, рассчитанного по этому уравнению, с измеренным экспериментально.

Для очень разбавленных растворов экспериментально измеряемой величиной является не потенциал электрода (поскольку разрядка микроколичеств радионуклидов не может быть потенциалообразующим процессом), а потенциал электрода, при котором начинается осаждение на нем радионуклида. Этот потенциал называется **критическим потенциалом осаждения ($E_{кр.}$)**



ФАКТОРЫ, определяющие применимость уравнения Нернста (1)

Для крайне разбавленных растворов уравнение Нернста должно описывать зависимость *критического потенциала осаждения* ($E_{кр.}$) от концентрации радионуклида.

Требует выполнения следующих допущений:

- (i) термодинамическая активность ионов радионуклида равна его концентрации;
- (ii) термодинамическая активность ионов радионуклида, осажденного на поверхности электрода, равна единице в отсутствии монослоя этого элемента.



ФАКТОРЫ, определяющие применимость уравнения Нернста (2)

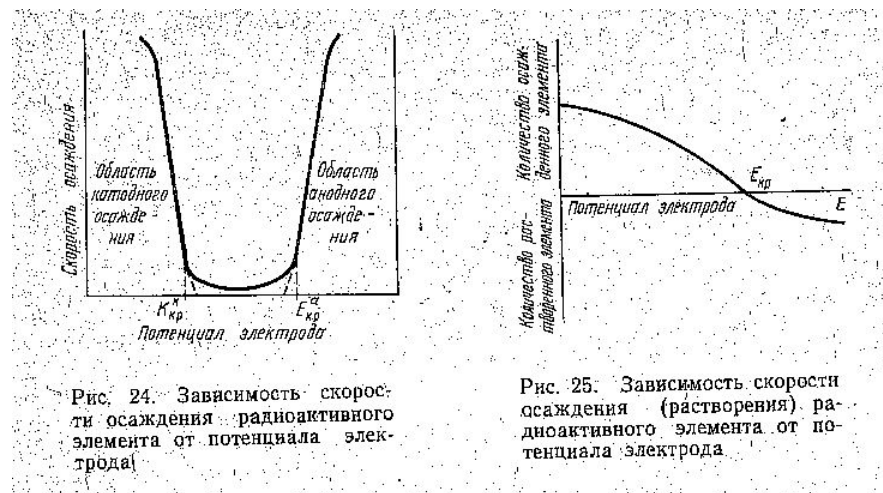
Допущение (i) предполагает, что в системе отсутствует коллоидообразование, комплексообразование радионуклидов и предполагаемая химическая форма отвечает истинной.

Допущение (ii) выполняется в тех случаях, когда радионуклид **не взаимодействует** с материалом электрода и осаждается на наиболее активных центрах в виде отдельных агрегатов. Если радионуклид образует с материалом электрода твердые растворы осаждение облегчается, имеет место *недонапряжение*. При *пассивации электрода* осаждение затрудняется, имеет место *перенапряжение*.

- ● ПРИМЕНИМОСТЬ УРАВНЕНИЯ НЕРНСТА:
 - существует большое количество систем, для которых уравнение Нернста в сокращенной форме применимо в широком интервале концентраций радиоактивного элемента.
 - отклонения зависимости $E_{кр} — \ln a$ от уравнения Нернста могут быть обусловлены
 - отсутствием монослоя радиоактивного элемента на электроде,
 - возможным химическим взаимодействием радиоактивного элемента с электродом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ определение критического потенциала осаждения $E_{кр.}$

1. Невозможность прямых статические измерений электродного потенциала для микроколичеств радионуклида, из-за того, что потенциал на границе «электрод-раствор» определяется не исследуемой электродной реакцией, а побочными процессами.
2. Изучение зависимости «скорость осаждения-потенциал». $E_{кр.}$ отвечает точке пересечения касательной в точке перегиба с осью абсцисс.

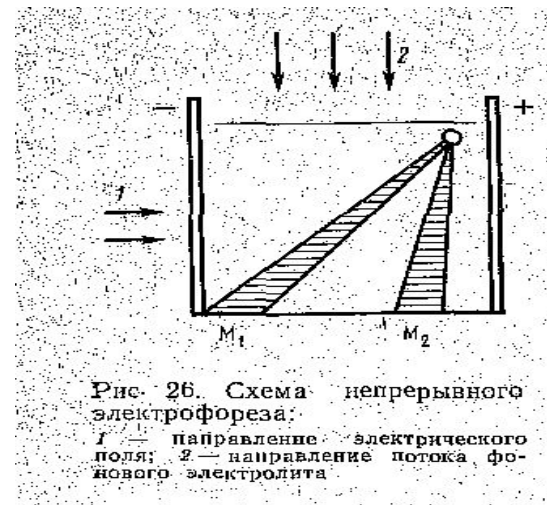


3. Скорость осаждения определяют из зависимости «количество осажденного радионуклида – время» по наклону кривых или по количеству осажденного радионуклида за один и тот же промежуток времени.

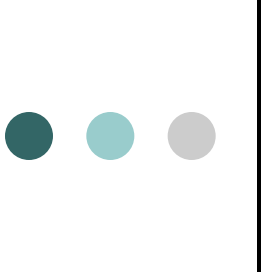
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ методы выделения и разделения радионуклидов

1.Метод цементации (в отсутствии внешней ЭДС). Достоинства – специфичность и простота аппаратного оформления. Недостатки – невозможность выделения электроотрицательных элементов, трудности отделения радионуклида от материала электрода.

2.Метод электролиза (с использованием внешней ЭДС). На выделение влияют плотность тока, материал электрода, состав электролита (например, введение комплексообразующих реагентов), температура процесса

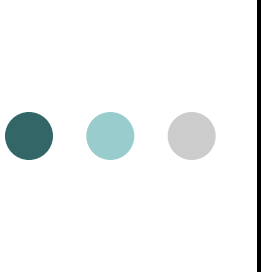


3. Метод электромиграции — основан на различии в скоростях движения ионов в электрическом поле (обычно в пористом наполнителе, пропитанном электролитом)

- 
- Таблица Электрохимический ряд напряжений металлов.
 -
 - $(\text{Li}^+) + (\text{e}^-) = \text{Li} \quad -3.04$
 - $(\text{K}^+) + (\text{e}^-) = \text{K} \quad -2.92$
 - $(\text{Ba}^{2+}) + (2\text{e}^-) = \text{Ba} \quad -2.90$
 - $(\text{Ca}^{2+}) + (2\text{e}^-) = \text{Ca} \quad -2.87$
 - $(\text{Na}^+) + (\text{e}^-) = \text{Na} \quad -2.71$
 - $(\text{Al}^{3+}) + (3\text{e}^-) = \text{Al} \quad -1.66$
 - $(\text{Mn}^{2+}) + (2\text{e}^-) = \text{Mn} \quad -1.18$
 - $(\text{Zn}^{2+}) + (2\text{e}^-) = \text{Zn} \quad -0.76$
 - $(\text{Cr}^{3+}) + (3\text{e}^-) = \text{Cr} \quad -0.74$
 - $(\text{Ni}^{2+}) + (2\text{e}^-) = \text{Ni} \quad -0.25$
 - $(\text{Sn}^{2+}) + (2\text{e}^-) = \text{Sn} \quad -0.14$
 - $(\text{Pb}^{2+}) + (2\text{e}^-) = \text{Pb} \quad -0.13$
 - $(\text{H}^+) + (\text{e}^-) = \text{H} \quad 0.000$
 - $(\text{Cu}^{2+}) + (2\text{e}^-) = \text{Cu} \quad +0.34$
 - $(\text{Ag}^+) + (\text{e}^-) = \text{Ag} \quad +0.80$
 - $(\text{Hg}_2^{2+}) + (2\text{e}^-) = \text{Hg} \quad +0.85$
 - $(\text{Fe}^{2+}) + (2\text{e}^-) = \text{Fe} \quad -0.44$
 - $(\text{Au}^{3+}) + (3\text{e}^-) = \text{Au} \quad +1.5$

Цементация может быть использована и для выделения радиоактивных элементов. Так, полоний выделяется на меди, железе, никеле, серебре, висмуте; RaE(Bi) – на никеле, радиоактивная медь – на цинке и т.д. Возможно и разделение элементов методом цементации: например, Po можно отделить от Pb (RaD) и Bi (RaE) осаждением на серебряном электроде, т.к. Po (RaF) более благороден, чем Ag, а Bi и Pb в ряду напряжений находятся в более электроотрицательной области по сравнению с серебром.

Метод цементации в радиохимии используется для аналитических целей (радиометрические определения) и для глубокой очистки сбросных растворов от радионуклидов.



ЭЛЕКТРОЛИЗ

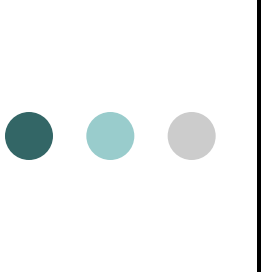
Элементы, критические потенциалы осаждения которых (с учетом их концентрации) более положительны, чем равновесный потенциал водородного электрода, могут быть выделены на катоде с выходом по току около 100%.

Разделение этих элементов методом электролиза возможно, если их критические потенциалы осаждения отличаются друг от друга.

- ● Для электрохимического выделения электроотрицательных элементов **используют электроды с высоким перенапряжением водорода (свинец, ртуть)** или их осаждают путем электролиза расплавов. (Например, для выделения металлического **радия** используется электролиз с ртутным катодом с последующей отгонкой ртути).

В некоторых случаях для осаждения электроотрицательных радиоактивных элементов иногда используют образование ими трудно-растворимых соединений с продуктами электролиза. В частности, **актиноиды выделяют на катоде в виде тонкого слоя гидроксидов** за счет увеличения pH в прикатодном слое. Этот метод получил название «электролитического гидролиза».

При электролизе образуются равномерные, прочно сцепленные с поверхностью электрода слои осаждаемого радиоактивного элемента (или радиоактивного нуклида). **Поэтому метод электролиза широко используется также для приготовления радиоактивных источников.**



ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

электрохимических методов в радиохимии

1. Изучение состояния и физико-химических свойств радиоактивных элементов (определение знака и заряда иона методом миграции в электрическом поле, определение констант комплексообразования и т.п.)
2. Выделение и разделение радинуклидов, образующихся в результате различных ядерных реакций.
3. Приготовление препаратов для радиометрических измерений.

Электрохимические методы могут применяться не только для решения задач выделения и разделения радиоактивных изотопов. По электромиграции удобно изучать состояние радиоактивных изотопов в растворах (рис. 4.38).



Рис. 4.38. Схема установки для изучения электромиграции ионов актиноидов

Миграция может применяться для идентификации ионных форм, для вычисления констант устойчивости комплексных ионов, для разделения смесей радиоактивных элементов.

В качестве иллюстрации первого процесса можно рассмотреть результаты переноса тока ионами плутония (3+), (4+) (табл. 4.11).

Таблица 4.11

Перенос тока ионами плутония (3+) и (4+)

Концентрация кислоты, М	Миграция плутония (4+) к катоду, %			Миграция плутония (4+) к аноду, %		
	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄
0,1 М	-	-	25	-	-	75
1 М	99,95	99,5	1	0,05	0,5	99
4 М	93,5	99,0	0	6,5	1,0	100
10 М	0,4	1,2	0	99,6	98,8	100
	Pu ³⁺		Pu ⁴⁺	Pu ³⁺		Pu ⁴⁺
0,5 М H ₂ SO ₄	97		6	3		94
1 М H ₂ SO ₄	46		1	54		99