

RE

A ^{212}Pb - ^{212}Bi ANYA-LEÁNY ELEMPÁR ELEKTROKÉMIAI ELVÁLASZTÁSA

Elektromos töltéssel rendelkező részecskéket tartalmazó rendszerek tanulmányozásánál minden esetben számolni kell az elektromos tulajdonságokkal is, pl. ha olyan elektrolit-oldatban vizsgáljuk a diffúziót, ahol kezdetben a rendszer különböző pontjai között csak koncentráció-különbségből adódó kémiai potenciálkülönbség volt, a diffúzió megindulása után, a különféle ionok eltérő mozgékonyasága miatt, az oldatban elektromos potenciálkülönbség alakul ki. Emiatt már ennek az egyszerű esetnek a vizsgálatánál sem tekinthetünk el a rendszer elektrokémiai paramétereinek számbavételétől.

A rendszerek elektrokémiai tulajdonságainak figyelembevétele meglehetősen összetetté teszi a jelenségek leírását, de ugyanakkor a különböző töltéssel rendelkező részek eltérő elektromos paraméterei lehetőséget is adnak analitikai és elválasztástechnikai eljárások kidolgozására.

Az ionos rendszerek (elektrolitoldatok, olvadékok és szilárd elektrolitok) tulajdonságaival az ionika, az ionos rendszerek és fémek, illetve fémvezetők határfelületi jelenségeivel az elektrodika foglalkozik.

Az elválasztástechnikai és analitikai eljárásokat is célszerű e két témakör alapján csoportosítani:

az ionikához tartozó transzportsajátságokon alapuló (elektroforetikus) eljárásokra és a különböző elektródfolyamatokra épülő elválasztási műveletekre.

Elektródfolyamatokon alapuló elválasztások

Az elektródfolyamatok egyensúlyi potenciáljának különböző értéke, valamint ennek az oldat koncentrációjától, pH-jától stb. való függése lehetővé teszi az elektromos töltéssel rendelkező részek elektromos elkülönítését mind analitikai, mind preparatív méretben. A preparatív elválasztási műveletek az elektrolízises vizsgálatok körébe tartoznak.

Elektrolízisnél az elektrolizáló cellában kémiai anyag átalakítása folyik. (Természetesen ez éppen úgy lehet szervetlen, mint szerves kémiai reakció is.) Az elektrolizáló cella olyan galvánelem, melyet nem áramtermelésre, hanem kémiai anyag átalakításra használunk oly módon, hogy a cella elektródjaira áramforrást kapcsolunk. Attól függően, hogy az elektródok rövidre zárásával, vagy külső áramforrásokból történő áram vezetésével működtetjük a cellát, megkülönböztetünk belső vagy egyszerű elektrolízist. Az egyszerű elektrolízist általában indifferens elektródok között végzik.

Az anyagelválasztás elektrokémiai módszere aránylag egyszerű és ugyanakkor a kísérleti feltételek jól ellenőrizhetők, az indifferens elektródok alkalmazása az anyagok nagy tisztaságú kinyerését teszi lehetővé.

Az elektrolízis alapjai

Ahhoz, hogy valamely elektrolitoldatban indifferens elektródok között folyamatos elektrolízist idézünk elő, az elektródok között külső áramforrásból származó potenciálkülönbséget kell létesíteni. Ennek a potenciálkülönbségnek nagyobbnak kell lenni, mint a bomlásfeszültség, vagyis mint amekkora az elektrolízis folytán keletkezett galvánelem elektromotoros ereje.

A két elektród között átfolyó áramot (i):

$$i = \frac{E_k - E}{R} \quad (1)$$

összefüggés határozza meg. E_k az elektrolizáló feszültség, E az elektrolizáló cellából képezhető galvánelem eme-je, R a két elektródfém közötti ellenállás.

Mivel a két elektródfém közötti ellenállás sok tényező függvénye (fedőréteg stb.) az egyenlet bizonytalanságot rejt magában és ezért a vizsgálatoknál nem az egész cellát, hanem annak csak egyik elektródját veszik szemügyre, melynek potenciálját valamilyen összehasonlító elektródhoz mérik. (Egy-egy kísérletsorozatban az elektródot többnyire állandó értéken tartják - potenciosztatikus módszer.)

Az elektródpotenciál

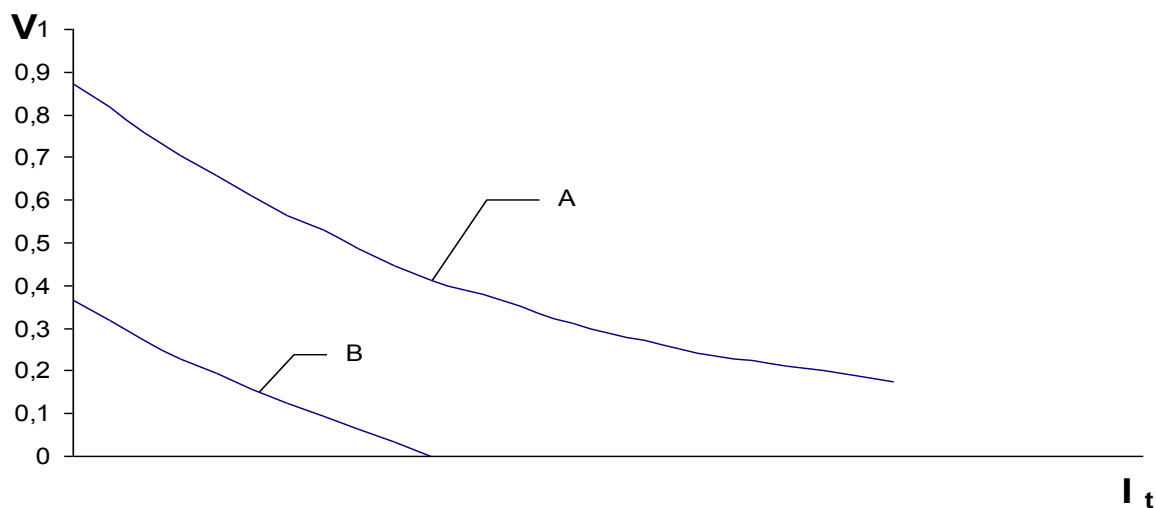
Potenciosztatikus körülmények között az ionok leválása szempontjából a megfelelő elektródreakcióra vonatkozó egyensúlyi elektródpotenciál lesz az irányadó, melynek értéke a Nernst-féle összefüggés alapján számítható.

$$E = E^o + \frac{RT}{zF} \ln a_M^{z+} \quad (2)$$

ahol E az elektród potenciálja, E^o az elektród standard-potenciálja, a_M^{z+} az elektrolitoldatban az illető ionfajta aktivitása. Az egyenletben gyakran az ún. formális potenciálokat használják:

$$E' = E^{o'} + \frac{RT}{zF} \ln C_M^{z+} \quad (3)$$

amely elnevezés arra utal, hogy a rendszert formálisan ideális viselkedésűnek tekintjük.



1. ábra Áram-potenciál görbék Ag(A) és Cu(B) elektrolitikus leválasztására

A kationok folyamatos semlegesítődése akkor történik, amikor az elektród potenciálja negatívabb, mint az egyensúlyi potenciál, 0,1-0,2 V katódos túlfeszültség esetén az elektródon az anódfolyamatot figyelmen kívül hagyhatjuk és fordítva is: nagyobb anódos polarizációnál a katódos folyamatot nem kell számításba venni.

Az 1. ábrán szemléltetjük az Ag és Cu elektrolitikus leválására vonatkozó áram-potenciál görbéket. Elektrolízis alatt az Ag^+ -ion koncentrációja csökken, így az

egyensúlyi potenciál egyre negatívabb lesz. A Nernst-féle összefüggés alapján (3) kiszámítható, hogy a Cu^{2+} -ionok csak akkor kezdenek el semlegesítődni, amikor az oldat Ag^+ -ion koncentrációja $<10^{-6} \text{ mol/dm}^3$.

Makro- és mikromennyiségek elválasztása elektrolízissel

Makromennyiségek elválasztásánál az elektrolízis befejezettnek tekinthető, ha az elválasztani kívánt ionfajta koncentrációja az elektrolitoldatban $10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ alá csökken. Analitikai szempontból ezt az értéket az elválasztás határértékének tekintik.

A fentiek alapján az Ag és Cu egymástól elektrokémiai módszerrel elválasztható.

Makromennyiségek esetén az A- és B-ion akkor választható el, ha a (4) egyenlőtlenség érvényes

$$E_A^o - E_B^o \succ \frac{0.058}{z} \cdot \lg \frac{C_B}{C_{A\infty}} \quad (4)$$

ahol $C_{A\infty}$ az A-ion koncentrációja az elektrolízis befejezésekor ($C_{A\infty} = 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$), C_B a B-ionok koncentrációja az oldatban. E_A^o és E_B^o a megfelelő ionhoz tartozó, standardpotenciál.

Abban az esetben, ha mikromennyiségben jelenlévő anyagokat akarunk egymástól elektrokémiai módszerrel elválasztani, akkor a fenti megfontolások kiegészítésre szorulnak.

A radiokémiai gyakorlatnak viszont igen fontos problémája az ilyen híg oldatokban jelenlévő radioaktív izotópok elkülönítése. (A radiokémián kívül fontos feladat a különben nem radioaktív nyomnyi szennyezések kvantitatív meghatározása is.) A különböző magreakciókkal előállított, vagy a természetben előforduló radioaktív izotópok célanyaguktól, vagy bomlási szériájuktól való hordozómentes elkülönítése, tisztítása gyakori, de nagyon összetett feladat, mivel rendkívül kis anyagmennyiségekkel dolgozunk. Az ultrahíg oldatok tartományának fizikai-kémiai sajátosságai általában nem extrapolálhatók a makromennyiségekre megismert adatok alapján.

A különböző elválasztási módszerek - adszorpción, elegy-kristályképződésen, ioncserén és extrakción alapuló műveletek - mellett jelentős szerepet kapnak az elektrokémiai eljárások is. Bizonyos esetekben az elektrokémiai elválasztást más elkülönítési művelettel kombinálják, mint pl. ezt az elektrokromatográfiánál is teszik.

A radioaktív izotópok elektrokémiai elválasztása még azzal az előnnyel is jár, hogy nagy sugárállóságú elektródok kiválasztásával tetszőlegesen nagy aktivitású oldatban is végrehajtható az elválasztási művelet.

A leválási potenciál kísérleti meghatározása ultrahíg oldatokban

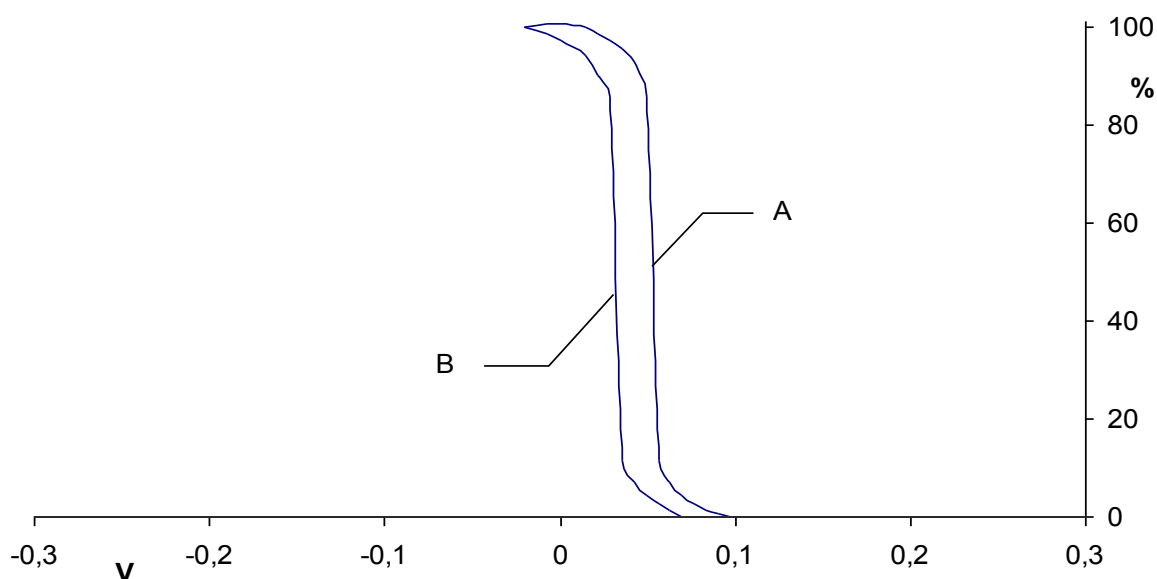
Az ultrahíg oldatok tartományában az elválasztás alapjául szolgáló egyensúlyi elektródpotenciál értéket nem lehet a Nernst-féle összefüggés (2) egyenlet által reprezentált alakja szerint számolni, hanem az összefüggés teljes alakját kell használni:

$$E = E^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_M^{z+}}{a_{MS}} \quad (5)$$

ahol az a_{MS} az elektród felületére levált fém termodinamikai aktivitása. Híg oldatokból történő leválasztásnál, amikor a levált anyag mennyisége még a monomolekulás rétegvastagságot sem éri el az elektród felületén, akkor az a_{MS} értéke eltér az egységtől. A szilárd fázisban levált anyag termodinamikai aktivitása - jelenlegi

ismereteink szerint - elméleti úton nem határozható meg. Ezért minden elválasztási műveletnél az illető ionfajták leválási potenciálját kísérleti úton kell meghatározni.

A leválási feszültséget potenciosztatikus módszerrel a következőképpen határozhatjuk meg. A vizsgált elektród feszültségét egy vonatkoztatási elektródhoz meghatározott potenciálra állítjuk be és mérjük az adott ideig redukálódott anyag mennyiségét. A mérési adatból kiszámítjuk a leválási sebességet. A leválási sebesség – potenciálfüggvény S alakú görbét ad, amelynek inflexiós pontja adja meg a kritikus leválási feszültség értékét (E_k).



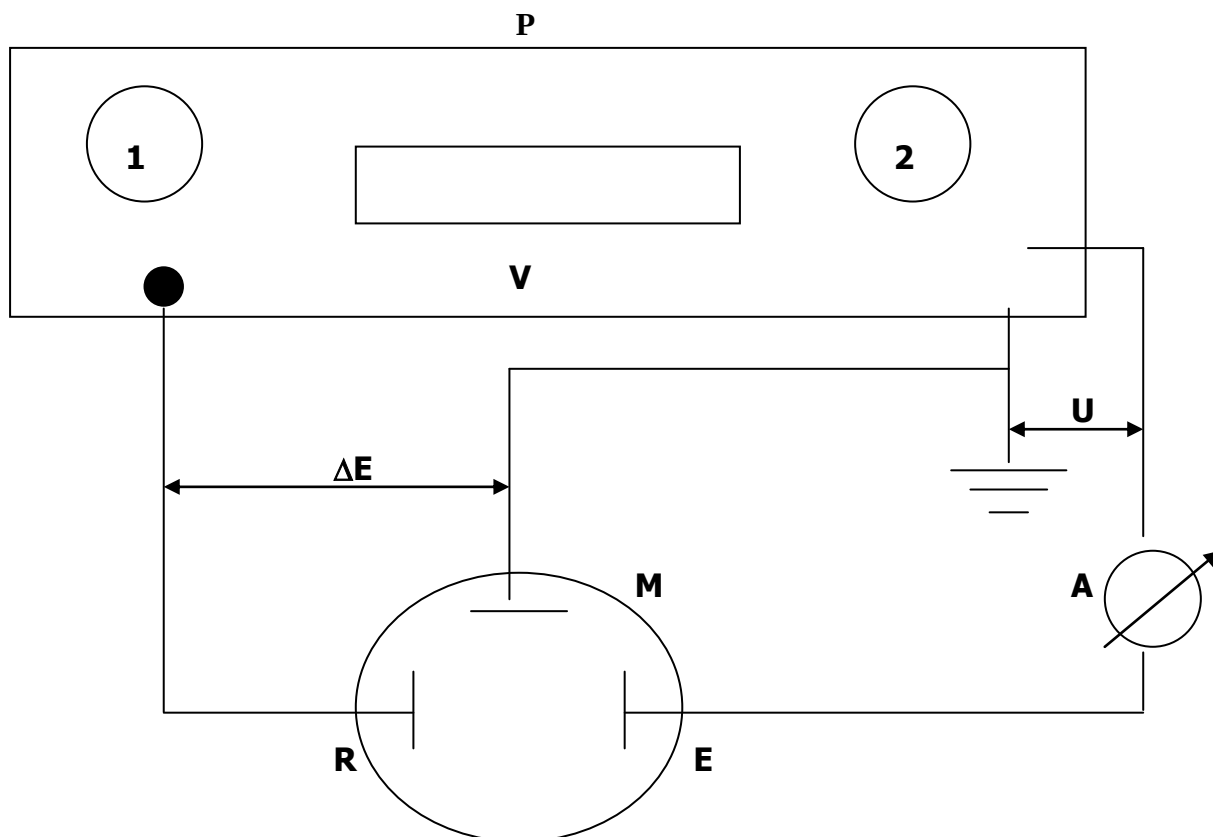
2. ábra A Bi elektrolitikus leválásának sebességi görbéje higanyon A: 10^{-10} mol/dm³ B: 10^{-6} mol/dm³ Bi³⁺-ion koncentrációjú oldatból

A másik, szintén potenciosztatikus módszernél egy-egy adott potenciálon az oldat/elektród közötti egyensúly eléréséig elektrolizálunk. Az egyensúlyi mennyiség potenciál függvényéből meghatározzuk, az előzőekhez hasonlóan, a kritikus leválási potenciált (2.ábra). A két görbének közel azonos eredményt kell adnia.

Az elválasztandó ionokra meghatározva a E_k értékét könnyen eldönthető az elválasztás lehetősége és számítható a tisztaság foka.

A potenciosztatikus kísérleti módszer elvi elektromos kapcsolását a 3. ábra mutatja.

Potenciosztatikus mérésnél az M munkaelektród potenciálját R referenciaelektródhoz viszonyítva állandó értéken tartjuk elektronikusan a P potenciosztát segítségével. Az R vonatkoztatási és az M munkaelektród között a kívánt feszültséget az 1. és 2. potenciométerrel állítjuk be.



3. ábra: A leválási potenciál meghatározása potenciosztatikus módszerrel

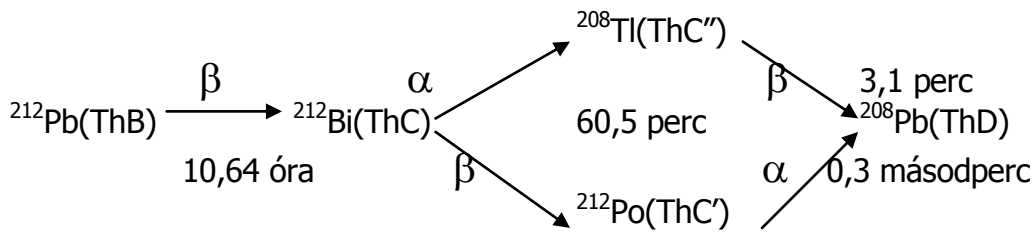
Az elektrolizáló cella két elektródja közötti M-E kapocsfeszültséget a V műszer, az átfolyó áramerősséget pedig az A ampermérő mutatja. A potenciosztát működésének az az elvi alapja, hogy ha az M és az R elektród között a feszültség eltér az előre beállított ΔE értéktől, akkor ez az eltérés mint hibajel jelentkezik. Ez a hibajel megfelelő elektronikus erősítés stb. útján úgy vezérli a potenciosztát kimenő U feszültségét, hogy az R és M elektród között újra beálljon a kívánt ΔE feszültség. Ennek következtében a munkaelektrodnak a potenciálja a vonatkoztatási elektródhoz viszonyítva állandóan (ΔE) lesz.

Híg oldatok esetén az árammérő az oldatban levő vezető sók áramát mutatja, hiszen a radioaktív izotópok koncentrációja sok nagyságrenddel kisebb. A radioaktív ionok átviteli száma a rendszerben közel zérus és az áram vezetésében gyakorlatilag nem vesznek részt.

A radioaktív izotópok termelésével összefüggő tisztítási munkák feladata a különböző elemek radioaktív izotópjainak elegyből a megfelelő izotóp kinyerése. Gyakran ez a tisztítási feladat azt jelenti, hogy anya-leány elempárt kell elkülöníteni, pl. ^{90}Sr - ^{90}Y , ^{140}Ba - ^{140}La , ^{212}Pb - ^{212}Bi stb. esetében.

A gyakorlaton az utóbbi anya-leány elempárt (^{212}Pb - ^{212}Bi) különítjük el, mely példának tekinthető más hasonló rendszerek esetében is.

A ^{212}Pb (ThB) bomlási sora a következő:



Az anyaelem aktivitásának időbeli változása:

$$A_1(t) = A_{1,0} e^{-\lambda_1 t} \quad (5)$$

A leányelemé pedig:

$$A_2(t) = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} A_{1,0} e^{-\lambda_1 t} [1 - e^{-(\lambda_2 - \lambda_1)t}] + A_{2,0} e^{-\lambda_2 t} \quad (6)$$

Az egyenletekben szereplő szimbólumok jelentése:

$A_{1,0} = \lambda_1 N_{1,0}$ az anyaelem aktivitása a mérés kezdeti időpontjában ($t = 0$)

$A_{2,0} = \lambda_2 N_{2,0}$ a leányelem aktivitása a mérés kezdeti időpontjában ($t = 0$)

$A_1(t) = \lambda_1 N_1$ az anyaelem aktivitása t időben

$A_2(t) = \lambda_2 N_2$ a leányelem aktivitása t időben

λ_1 az anyaelem bomlási állandója

λ_2 a leányelem bomlási állandója

N a radioaktív atommagok száma.

Abban az esetben, ha $t > 10$ óránál, akkor az $A_2(t)$ mennyiségét megadó egyenlet az alábbi értéket veszi fel:

$$A_2(t) = A_{1,0} \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} e^{-\lambda_1 t} \quad (7)$$

azaz a leányelem bomlási sebessége arányos az anyaelem bomlási sebességével. Így ezekből a mérésekből az anyaelem mennyiségét határozhatjuk meg. (ThC' és ThC'' sokkal rövidebb életű, mint a ^{212}Bi , így azokra az egyensúly sokkal hamarabb beáll.)

Ha a ^{212}Pb és ^{212}Bi elegyét elektrolizáljuk és a levált mennyiség alfa-sugárzását mérjük, akkor az aktivitást a ^{212}Bi mennyisége határozza meg. Lásd a bomlási sort, alfasugárzó csak a ^{212}Bi és a ^{212}Po , de ez utóbbi olyan rövid felezési idejű, hogy a mérés folyamán állandóan egyensúlyban van anyaelemével.

1. Ha az elektrolízisnél csak a ^{212}Bi vált le, úgy az (6) egyenlet a következőképpen alakul:

$$A_2(t) = A_{2,0} e^{-\lambda_2 t} \quad (8)$$

azaz mérjük a minta alfa aktivitásának időbeli változását és azt az elektrolízis megszakításának idejére mint a $t = 0$ időre extrapoláljuk, megkapjuk a levált Bi mennyiséget.

2. Ha a ^{212}Bi -tal a ^{212}Pb is leválik, akkor a (6) egyenlet teljes alakját kell használni, illetve 10 óra várakozás után mérve a minta aktivitását és extrapolálva az elektrolízis befejezésének idejére, megkapjuk a levált ólom mennyiségét.

Ha a ^{212}Pb kritikus leválási potenciálját vizsgáljuk, akkor mindig ez utóbbi módon (10 órás várakozás után) mérjük az elektródon levő minta radioaktivitását.

Az elválasztási tényezőt az alábbiak szerint számíthatjuk:

Az $A_{1,0}$ és $A_{2,0}$ a (6-8) egyenletekből meghatározható.

$$\alpha = \frac{N_{\text{Bi}}}{N_{\text{Pb}}} = \frac{\lambda_1 A_{2,0}}{\lambda_2 A_{1,0}} \quad (9)$$

Mivel a gyakorlaton nincs időnk a 10 órát kivárni, így a következőképpen járunk el: mérjük az elektródon az alfa aktivitást, egy óra hosszáig úgy, hogy az első 10 percig percenként, azután pedig minden 10 percben háromszor egy percig.

A mért aktivitásérték logaritmusát a t függvényében ábrázoljuk.

Az elektrolízis megszakítás utáni első 10 pont alapján $t=0$ időre extrapolálunk és az így kapott aktivitásértéket tekintjük $A_{2,0}$ -nak. A további időpontban mért értékekből az $A_{1,0}$ érték a (5) egyenlet alapján számítható és az elválasztási tényező meghatározható.

Feladat

Célunk a hordozómentes $^{212}\text{Pb}^{2+}$ - $^{212}\text{Bi}^{3+}$ -ionok oldatából a Bi^{3+} -ion kritikus leválási potenciáljának meghatározása és az elválasztási tényezők kiszámítása.

A $^{212}\text{Pb}^{2+}$ - és $^{212}\text{Bi}^{3+}$ -ionokat hordozómentes koncentrációban tartalmazó $0,1 \text{ mol/dm}^3$ HNO_3 -oldatból $25\text{-}25 \text{ cm}^3$ -t az elektrolizáló cellába mérünk. Az oldat idejében való elkészítésével biztosítjuk, hogy a radioaktív ionok a törzsoldat teljes mennyiségében egyenletesen oszoljanak el. Az elektrolízist minden egyes mintánál és katódpotenciálnál (0, -25, -50, -75, -100, -150 mV telített kalomelelektroódhoz viszonyítva) meghatározott ideig folytatjuk.

Az elektrolízis befejezésekor újra kezdjük mérni az időt és mérjük az elektród α -aktivitásának időbeli változását. Gondosan ügyelünk arra, hogy a mintákat azonos geometriai körülmények között mérjük (speciális mintatartó).

Értékelés: A minták bomlási görbéje alapján meghatározzuk az elektródon $t = 0$ időpillanatban levő ^{212}Bi relatív mennyiségét. A kapott adatból kiszámítjuk az elektrolízis sebességét és azt a 15.2. ábrán látható módon ábrázoljuk.

A görbéből meghatározzuk a Bi^{3+} -ionok leválási potenciálját.

A bomlási görbék analízise alapján kiszámítjuk az egyes kísérletekben levált ^{212}Bi és ^{212}Pb egymáshoz viszonyított mennyiségét.

A gyakorlat alapján látható, hogy ultrahíg oldatokból ($c < 10^{-15} \text{ mol/dm}^3$) is, a megfelelő elektrokémiai tulajdonságok ismeretében elkülöníthető a Bi és Pb, mennyiségük meghatározható.

Kérdések:

- 1.) Írja fel az elektródpotenciált leíró Nernst-féle egyenletet, és nevezze meg a benne található mennyiségeket (mértékegységgel).
- 2.) Írja fel a radioaktív bomlás törvényét, nevezze meg a benne szereplő mennyiségeket (mértékegységgel), magyarázza miért elsőrendű a radioaktív bomlás kinetikája.
- 3.) A radioaktív egyensúlyban lévő anyaelem-leányelem párok kinetikai leírása, a tranziens egyensúly feltétele.
- 4.) Az elektrolízis alapjai.
- 5.) Rajzolja fel és magyarázza a kísérleti berendezés elvi sémáját.