

УДК 543.52+546.35

ХИМИЯ

В. В. АТРАШКЕВИЧ, И. Е. ЗИМАКОВ, академик В. И. СПИЦЫН

**МЕТОД ОБРАТНОГО ИЗОТОПНОГО РАЗБАВЛЕНИЯ
ДЛЯ СЛУЧАЕВ НЕСТРОГОГО ВЫПОЛНЕНИЯ ПРИНЦИПА
СУБСТЕХИОМЕТРИИ**

Для многих работ необходимо знать как степень радиохимической чистоты, так и количество изотопного носителя. С этой целью ранее применялся метод обратного изотопного разбавления ^(1,2), основанный на использовании принципа субстехиометрического выделения ⁽³⁾. Если последний принцип по каким-либо причинам соблюдается не строго, то могут быть значительные отклонения в анализе от истинной величины.

Обычно доказательство выполнения принципа субстехиометрии проводится экспериментально на модельных растворах определяемого элемента. При этом область значений, в которой выделенные части в среднем близки друг к другу, считают той областью, в которой при данных выбранных условиях выполняется принцип субстехиометрии. Однако средняя величина выделенной части анализируемого элемента всегда имеет некоторый доверительный интервал, который может быть достаточно большим для стопроцентной доверительной вероятности. Поэтому говорить об идеально строгом выполнении принципа субстехиометрии в заданных условиях анализа можно лишь с достаточной степенью вероятности. Более того, из самой сути «принципа субстехиометрии» следует, что последний несет в себе определенное противоречие. Действительно, запишем выражение константы нестойкости комплекса (K_{MeR}) из реакции



где MeR — комплексное соединение, образующееся при взаимодействии определяемого элемента Me^+ с анионом R^- , применяемым для отделения части анализируемого элемента

$$K_{MeR} = [Me^+][R^-] / [MeR].$$

Пусть субстехиометрические количества реагента равны h , тогда $[MeR] + (R^-) = h$ и, следовательно,

$$K_{MeR} = [Me^+] (h - [MeR]) / [MeR]. \quad (1)$$

В выражении (1) величины K_{MeR} и h являются постоянными. Следовательно, при изменении $[Me^+]$ должна изменяться величина $[MeR]$, т. е. из растворов с различными концентрациями анализируемого элемента не могут быть выделены теоретически равные количества последнего при условии, что для этого используются субстехиометрические количества реагента. При применении реагентов с высокой селективностью к определяемому элементу и при сравнительно больших концентрациях последнего в анализируемых растворах, указанное обстоятельство, однако, не вызывает серьезных возражений против использования принципа субстехиометрии на практике. Тем не менее, и в данном случае, по-видимому, не исключаются все упомянутые выше неточности. Поэтому более корректным представляется иной подход к решению задачи определения микроколичеств изотопного носителя методом обратного изотопного разбав-

ления. Предлагаемый нами новый подход основан на постоянстве значения величины константы нестойкости комплексного соединения, образующегося при взаимодействии определяемого элемента с применяемым в анализе реагентом, в растворах с различными концентрациями элемента.

В настоящей работе нами будет рассмотрен случай определения содержания изотопного носителя одновалентного элемента Me^+ с использованием для этой цели реагента HR .

Итак, пусть концентрация носителя определяемого радиоактивного изотопа равна X_0 . Составим два раствора таким образом, чтобы в первом из них содержалось $(X_1 + m_1)$, а во втором — $(X_2 + m_2)$ носителя радиоактивного изотопа. Здесь $X_1 = n_1 X_0$ и $X_2 = n_2 X_0$, где n_1 и n_2 — известные коэффициенты кратности. Другими словами, предполагается варьировать неизвестными количествами носителя. Величины m_1 и m_2 — известные стабильные добавки определяемого радиоактивного изотопа. Следовательно, в конечном итоге количества носителя в первом и втором растворах будут $(n_1 X_0 + m_1)$ и $(n_2 X_0 + m_2)$ соответственно. Теперь добавим в оба раствора субстехиометрические количества реагента, равные h . Будем считать, что при экстракции органическим растворителем коэффициент распределения образующегося в результате реакции комплексного соединения имеет большое значение, т. е. практически все количество образовавшегося соединения переходит в органическую фазу.

Пусть количества образовавшегося комплекса в первом и втором растворах будут равны соответственно Y_1 и Y_2 , которые, в свою очередь, можно выразить следующими соотношениями:

$$Y_1 = I_1 / a_1, \quad (2)$$

$$Y_2 = I_2 / a_2, \quad (3)$$

где I_1 и I_2 — интенсивности счета экстрагированной части анализируемого элемента из первого и второго растворов, a_1 и a_2 — удельные радиоактивности определяемого элемента в первом и втором растворах, равные

$$a_1 = \frac{n_1 X_0 a_0}{n_1 X_0 + m_1}, \quad a_2 = \frac{n_2 X_0 a_0}{n_2 X_0 + m_2}, \quad (4)$$

a_0 — удельная радиоактивность определяемого элемента в исходном анализируемом растворе, определяемая отношением

$$a_0 = A / X_0, \quad (5)$$

в котором A — интенсивность счета эталона радиоактивного изотопа определяемого элемента.

Подставляя значение a_0 из (5) в (4), а затем найденные величины для a_1 и a_2 в (2) и (3), получим

$$Y_1 = I_1 (n_1 X_0 + m_1) / n_1 A; \quad (6)$$

$$Y_2 = I_2 (n_2 X_0 + m_2) / n_2 A. \quad (7)$$

Теперь в уравнении для константы нестойкости комплекса K_{MeR} найдены все входящие в него значения концентраций для обоих растворов. Поэтому, подставив все эти величины, приравняем значение константы нестойкости комплекса MeR в первом и втором растворах. Получаем уравнение, связывающее значение определяемой концентрации X_0 с соответствующими величинами интенсивностей счета и количеством добавленного реагента:

$$(m_1 + n_1 X_0 - Y_1) (h - Y_1) / Y_1 = (m_2 + n_2 X_0 - Y_2) (h - Y_2) / Y_2. \quad (8)$$

Все концентрации в уравнении (8) должны быть выражены в одних и тех же единицах.

Подставляя значения Y_1 и Y_2 из уравнений (6), (7) в (8) и решая последнее относительно X_0 , после несложных преобразований получаем выражение для расчета неизвестной концентрации носителя

$$X_0 = h \frac{A^2}{I_1 I_2} \frac{n_2 I_1 - n_1 I_2}{I_1 - I_2 + A(n_2 - n_1)} + \frac{m_1}{n_1} \frac{A n_1^* - I_1}{I_1 - I_2 + A(n_2 - n_1)} - \frac{m_2}{n_2} \frac{A n_2 - I_2}{I_1 - I_2 + A(n_2 - n_1)} \quad (9)$$

Несмотря на то, что в полученную формулу входят 3 члена, расчет по ней выполняется легко и достаточно быстро, так как во все члены входит ограниченное число величин — $n_1, n_2, m_1, m_2, I_1, I_2, A, h$.

Результаты анализа растворов с теми же неизвестными концентрациями носителя могут быть также рассчитаны по уравнению, при выводе которого предполагается, что из растворов с различными концентрациями определяемого элемента выделяются строго равные количества последнего (т. е. идеальное выполнение принципа субстехиометрии).

Пусть, как и ранее, для анализа берутся два раствора с содержанием носителя ($n_1 X_0 + m_1$) и ($n_2 X_0 + m_2$). Для этих растворов концентрации выделенных частей определяемого элемента (Y_1 и Y_2) могут быть также вычислены из уравнений (6) и (7). Полагая, что Y_1 строго равно Y_2 , можно записать

$$I_1(n_1 X_0 + m_1)/n_1 A = I_2(n_2 X_0 + m_2)/n_2 A. \quad (10)$$

Решая относительно X_0 , получаем

$$X_0 = (n_1 I_2 m_2 - n_2 I_1 m_1)/n_1 n_2 (I_1 - I_2). \quad (11)$$

Объектом анализа на содержание носителя был препарат радиоактивного изотопа Rb^{86} , удельная радиоактивность которого по паспорту составляла 10 мС/мл, содержание Rb — 43 мг/мл, кислотность раствора — 0.4 N по HCl . Полученный раствор $Rb^{86}Cl$ был разведен до содержания Rb 10,75 μ г/мл (согласно паспортным данным). Приготовленный раствор подвергался анализу на содержание носителя.

К двум различным частям анализируемого раствора добавлялись равные стабильные добавки $RbCl$ с известным содержанием. Далее в оба раствора вводили субстехиометрические количества дишкриламината магния, приготовленного на 0,02 N $LiOH$. Затем объем доводился водой до 5 мл. Во всех растворах устанавливалось $pH \approx 10$. В каждый реакционный сосуд добавлялось по 5 мл нитробензола. Содержимое сосудов встряхивалось в течение 20 мин., после чего водная и органическая фазы разделялись и из последней отбирались пробы на измерение скорости счета. Полученные результаты анализов носителя радиоактивного изотопа Rb^{86} сведены в табл. 1. Заметим, что для опытов, приведенных в табл. 1, принцип субстехиометрии выполнялся лишь весьма относительно. По рассчитанной концентрации носителя Rb^{86} нами были определены количества анализируемого элемента, выделенные в органическую фазу из растворов с его различными концентрациями с помощью субстехиометрических количеств реагента. При этом оказалось, что при доверительной вероятности в 100% точность выделения субстехиометрических частей анализируемого элемента составляла приблизительно $\pm 16\%$. Как видно из данных табл. 1, неизвестная концентрация носителя в этом случае может быть рассчитана по формуле (11) только с очень большой ошибкой, так что усреднять полученные значения не имеет смысла. Формула же (9) при этом дает вполне удовлетворительные надежные результаты.

Для случая очень больших отклонений в значениях выделенных частей анализируемого элемента из растворов с его различными концентрациями при помощи субстехиометрического количества реагента, когда можно говорить практически о невыполнении принципа субстехиометрии

Таблица 1

Результаты анализов на содержание носителя в радиоактивном изотопе Rb^{86} при отклонениях от выполнения принципа субстехиометрии

n_1	n_2	m_1	m_2	h	$I_1 \cdot 10^6$	$I_2 \cdot 10^6$	$A \cdot 10^6$	Найдено рубидия, $\mu\text{г/мл}$		$ \Delta C_{\text{Rb}^{86}} $ найденно по (9)	$ \Delta C_{\text{Rb}^{86}} ^2$
		моль $\cdot 10^{-4}$			имп/мин			по (11)	по (9) **		

Среднее отклонение порядка $\pm 16\%$

1	2,4	1,17	1,17	1,4	0,83	1,22	1,65	8,4	11,3	0,8	0,64
1	4,8	1,17	2,34	1,4	0,83	1,29	1,65	12,6	10,7	0,2	0,04
2,4	4,8	1,17	2,34	1,4	1,22	1,29	1,65	—*	10,3	0,1	0,01
1	10,8	1,17	2,34	1,4	0,83	1,61	1,65	6,9	10,3	0,1	0,01
2,4	10,8	1,17	2,34	1,4	1,22	1,61	1,65	5,3	10,1	0,3	0,09
4,8	10,8	2,34	2,34	1,4	1,29	1,61	1,65	3,8	10,0	0,4	0,16

Среднее отклонение порядка $\pm 30\%$

1	4	2,34	4,68	2,8	1,42	2,58	2,06	2,3	13,9	2,1	4,41
1	3	2,34	4,68	2,8	1,42	2,11	2,06	0,5	17,0	5,2	27,04
1	2	2,34	2,34	2,8	1,42	2,34	2,06	5,6	9,0	2,7	7,29
2	4	2,34	4,68	2,8	2,34	5,58	2,06	—*	15,4	3,6	12,96
2	3	2,34	4,68	2,8	2,34	2,11	2,06	20,7	8,5	3,2	10,24
3	4	4,68	4,68	2,8	2,11	5,58	2,06	4,8	6,6	5,1	26,05

* Результат не представлен, так как по формуле (11) получается отрицательное значение для искомой концентрации носителя.

** Среднее значение найдено $10,45 \pm 0,3 \mu\text{г/мл}$ (при отклонении $\pm 16\%$) и $11,7 \pm 3,6 \mu\text{г/мл}$ (при отклонении $\pm 30\%$). Паспортные данные содержания носителя — $10,75 \mu\text{г/мл}$.

вовсе, по формуле (11) расчет содержания носителя не получается с какой-либо степенью достоверности, а по формуле (9) неизвестные количества рассчитать можно, но с достаточно большой ошибкой. В табл. 1 также приведены случаи анализа, когда принцип субстехиометрии при доверительной вероятности в 100% выполняется с точностью приблизительно $\pm 30\%$. Таким образом, видно, что уравнение (9), выведенное из предположения постоянства константы нестойкости комплексного соединения, значительно расширяет границы применимости метода многократного изотонного разбавления и позволяет рассчитывать неизвестные анализируемые концентрации с достаточной точностью, даже тогда, когда принцип субстехиометрии выполняется не строго. Несомненно, что в случае строгого выполнения принципа субстехиометрии точность расчетных уравнений (9) и (11) приблизительно равна (это в основном относится к элементам, для определения которых в качестве реагентов используют подходящие хелатные соединения).

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
22 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ N. Suzuki, Sci. Rep. Tôhoku Univ., First Ser., **43**, 161 (1959). ² J. Růžička, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **30**, 1808 (1965). ³ И. Е. Зимаков, Г. С. Рожавский, Тр. комиссии по аналитич. хим., **9**(12), 231 (1958).