

УДК 543.53

СУБСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В РАДИОХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ*

Я. Ружичка и И. Стары

Метод субстехиометрического выделения элементов является более избирательным, чем другие радиохимические методы, так как в нем используется строго определенное количество реактива (хелатообразующего реагента, экстрагента, осадителя), меньшее стехиометрически необходимого. Кроме того, при субстехиометрическом выделении отпадает необходимость в определении химического выхода. В настоящей работе дана теория, исходя из которой можно рассчитать условия определения элементов с максимальной избирательностью и воспроизводимостью. Обсуждается применение метода субстехиометрических определений в активационном анализе, изотопном разбавлении и при радиохимическом анализе смесей радиоактивных продуктов, в частности при выделении радиоактивных изотопов и продуктов деления. Приведены оптимальные условия определения ультрамалых количеств 24 элементов. Обсуждаются преимущества, недостатки и перспективы метода субстехиометрического выделения элементов. Библиография — 66 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	501
II. Активационный анализ	502
III. Метод изотопного разбавления	516
IV. Основные методические приемы. Предварительные эксперименты	520
V. Методика субстехиометрического определения следов металлов методами активационного анализа и изотопного разбавления	526
VI. Анализ смесей радиоизотопов	531
VII. Преимущества, недостатки и перспективы метода субстехиометрического определения элементов	534

I. ВВЕДЕНИЕ

Анализ как радиоактивных, так и нерадиоактивных материалов может быть выполнен различными радиохимическими методами. Использование радиоизотопов в анализе *нерадиоактивных* материалов особенно полезно в тех случаях, когда правильные результаты нельзя получить обычными методами аналитической химии. Проблема определения ультрамалых количеств примесей в нерадиоактивных материалах, в частности в полупроводниках, веществах высокой чистоты и материалах для реакторов, приобрела в последние годы важное значение. Для анализа таких объектов наиболее подходящим из радиохимических методов является метод радиоактивационного анализа, благодаря его высокой чувствительности. Радиохимические методики, применяемые в активационном анализе, можно существенно упростить при использовании субстехиометрических количеств реагента. Другой хорошо известный метод анализа — метод изотопного разбавления — недостаточно чувствителен для определения таких малых количеств примесей, как

* J. Růžička, J. Starý, Atom. Energy Review, 2, № 4, 3 (1964). Сокращенный перевод с англ. Э. Е. Раковского.

10^{-6} — 10^{-10} г. Использование принципа субстехиометрического выделения элементов позволяет в некоторых случаях применить метод изотопного разбавления для определения даже меньших количеств элементов, чем методом нейтронной активации.

При анализе *радиоактивных* материалов метод субстехиометрического определения элементов можно использовать: а) для определения малых количеств изотопных носителей при получении радиоизотопов; б) для определения радиоактивных примесей при выделении изотопов; в) при радиохимическом анализе продуктов деления.

Субстехиометрическое выделение элементов, выполняемое со строго определенным количеством реагента, меньшим соответствующего количества выделяемого элемента, является более избирательным, чем применявшиеся ранее методики разделения. Этот метод позволяет существенно упростить методику выделения элементов. Теоретические расчеты субстехиометрических разделений элементов могут быть использованы для выбора оптимальных условий радиометрического экстракционного комплексометрического титрования.

II. АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

1. Общие представления

Активационный анализ, основоположниками которого являются Хевеши и Леви¹ стал после Второй мировой войны одним из наиболее важных методов определения следовых количеств элементов. Монография Коха², опубликованная в 1960 г., содержит почти 600 ссылок на работы по радиоактивационному анализу. В прекрасной книге Шульце³, изданной двумя годами позже, имеется более тысячи таких ссылок.

Активационный анализ основан на образовании радиоактивных ядер в результате ядерных реакций между бомбардирующими частицами и изотопами определяемого в образце элемента. Изотопы определяемых элементов превращаются в другие изотопы тех же или иных элементов, причем большинство из них оказываются радиоактивными. В случае облучения материала нейтронами наведенная активность определяется уравнением:

$$A^* = \varphi N \sigma f (1 - e^{-\lambda t_1}) e^{-\lambda t_2} \quad (1)$$

где: φ — поток нейтронов; σ — поперечное сечение активации; N — число атомов определяемого элемента; λ — константа распада изотопа; f — относительная распространенность активируемого изотопа; t_1 — время облучения; t_2 — время между окончанием облучения и началом измерения радиоактивности.

Практически уравнение (1) может быть использовано для расчетов только при выполнении следующих условий: а) величина потока нейтронов не изменяется во время облучения; б) число радиоактивных атомов, образовавшихся за время облучения, пренебрежимо мало по сравнению с числом атомов мишени; в) ядра образовавшегося радиоизотопа практически не активируются нейтронами; г) эффект самоэкранирования пренебрежимо мал.

Количество (в граммах) определяемого элемента (y) можно вычислить из соотношения:

$$y = \frac{A^* M}{\varphi \sigma N_A f (1 - e^{-\lambda t_1}) e^{-\lambda t_2}}, \quad (2)$$

где N_A — число Авогадро, а M — атомный вес.

Для определения количества элементов требуется, чтобы были достаточно точно известны величины ϕ , σ и λ и измерение абсолютных скоростей распада продуктов активации. Поэтому данная методика используется очень редко.

Сравнительный метод основан на одновременном облучении стандартных образцов определяемых элементов и образцов анализируемых проб. Активности определяемого элемента в анализируемом образце A и в одновременно облученном образце стандарта A_s прямо пропорциональны количеству элемента в анализируемом образце y и в образце стандарта y_s :

$$y : y_s = A : A_s \quad (3)$$

или

$$y = y_s \cdot \frac{A}{A_s} \quad (4)$$

Этот метод более удобен и, обычно позволяет получать более точные результаты, чем метод, основанный на определении абсолютных величин, входящих в формулу (2).

Из сказанного выше следует, что для успешного проведения активационного анализа должны быть решены следующие задачи: а) выбор условий активации материала (тип и поток частиц, время облучения условия охлаждения, приготовление стандартных образцов); б) измерение активности выделенных радиоактивных препаратов с помощью счетчика Гейгера — Мюллера, гамма-спектрометра и т. д.; в) радиохимическое разделение определяемых элементов.

Первые две проблемы подробно разбираются в ряде оригинальных статей, обзоров и монографий²⁻⁶. Можно считать, что для массовых определений элементов они решены. Однако при облучении образца обычно получается смесь разнообразных радиоизотопов. Кроме того, анализируемый материал (матрица) сам чаще всего в большей или меньшей степени активируется. Ввиду этого радиоактивационный анализ без разрушения образца путем прямого измерения радиоактивности определяемых элементов проводится сравнительно редко. Согласно Леддикотту⁷, примерно в 80% методик определения следовых количеств элементов в веществах высокой чистоты требуется разложение образца. Другими словами, облученный образец должен быть растворен, а радиоизотопы определяемого элемента — отделены химическим путем от мешающих радиоизотопов.

Радиохимическое разделение индивидуальных компонентов облученной мишени выполняется следующим образом. К раствору облученного образца добавляют определенное количество выделяемого элемента, используемого в качестве носителя. Носитель и образовавшиеся при облучении радиоизотопы отделяют от других элементов, присутствующих в растворе, осаждением, дистилляцией, экстракцией, электролизом, ионным обменом, хроматографией и т. д., которые подбираются таким образом, чтобы обеспечить избирательное выделение только радиоизотопов определяемого элемента. Некоторые из этих операций надо повторять несколько раз. Общую активность A изотопов определяемого элемента в облученном образце можно рассчитать по уравнению:

$$A = a \frac{x}{m} \quad (5)$$

где: a — величина измеренной активности радионуклидов элемента, выделенных с количеством носителя m , x — количество носителя, добавленного до проведения операций выделения и очистки.

Все применявшиеся до сих пор методики разрабатывались таким образом, чтобы выделить радионуклиды, с одной стороны, в радиохимически чистом виде, а с другой, — в определенной химической форме. Последнее позволяет определить величину m для расчета химического выхода носителя определяемого элемента. Величину m обычно определяют взвешиванием, а иногда методами физико-химического анализа.

Для расчета активности образца стандарта существует аналогичная формула:

$$A_s = a_s \frac{x_s}{m_s} \quad (6)$$

где символ s означает стандарт. В соответствии с формулами (4), (5) и (6) количество определяемого элемента рассчитывается по уравнению:

$$y = y_s \frac{axm_s}{a_s x_s m} \quad (7)$$

Именно такая методика сравнительного активационного анализа имела практическое значение вплоть до настоящего времени.

2. Принцип субстехиометрического выделения элементов

Описанную выше методику можно существенно упростить⁸, если $x = x_s$ и $m = m_s$. Тогда формула (7) сводится к выражению:

$$y = y_s \frac{a}{a_s} \quad (8)$$

Согласно уравнению (8), количество определяемого элемента вычисляется непосредственно из соотношения активностей в анализируемой пробе (a) и в образце стандарта (a_s). При этом должны быть выполнены следующие два условия: а) одновременно облученным анализируемому образцу и образцу стандарта добавлены точно равные количества (по весу) изотопного носителя ($x = x_s$); б) для измерения активности из растворов анализируемого образца и образца стандарта выделены произвольные, но точно равные количества определяемого элемента ($m = m_s$).

Условию (а) удовлетворить легко, так как в большинстве случаев количество определяемого элемента (y) в облученном образце много меньше, чем количество добавляемого изотопного носителя ($x > 100 y$). Для определения микрограммовых или субмикрограммовых количеств элемента в анализируемом образце обычно используют миллиграммовые количества носителя. Ввиду этого величина y может считаться пренебрежимо малой в сравнении с x . Если в результате анализа обнаруживается, что количество определяемого элемента сравнимо с количеством введенного носителя, т. е. $y \cong x$, то величину y можно рассчитать из уравнения (8), в правую часть которого входит множитель (см. ³¹):

$$F = \frac{1}{1 + \frac{y_s}{x} \left(1 - \frac{a}{a_s}\right)},$$

В этом случае:

$$A_s = a_s \left(\frac{x_s + y_s}{m_s} \right) \quad (9)$$

$$A = a \left(\frac{x + y}{m} \right) \quad (10)$$

и, согласно принципу субстехиометрического выделения ($m = m_s$ и $x = x_s$):

$$y = y_s \left[\frac{a \left(\frac{x + y}{m} \right)}{a_s \left(\frac{x_s + y_s}{m_s} \right)} \right] \quad (11)$$

т. е.

$$y a_s (x + y) = y_s a x + y_s a y \quad (12)$$

или

$$y = \frac{y_s a x}{a_s (x + y) - a y_s} \quad (13)$$

что приводит к формуле:

$$y = y_s \frac{a}{a_s} \left[\frac{1}{1 + \frac{y_s}{x} \left(1 - \frac{a}{a_s} \right)} \right] \quad (14)$$

Второе условие (б) ($m = m_s$) выполнить труднее, поскольку для этого необходимо выделить из разных объемов растворов различных концентраций строго равные количества определяемого элемента.

Такое выделение может быть осуществлено с помощью субстехиометрического метода. Он заключается в том, что к вышеупомянутым растворам добавляется точно равное количество реагента, которое, однако, меньше стехиометрически соответствующего количеству носителя определяемого элемента. Используемый реагент должен полностью прореагировать с определяемым элементом, а образующееся комплексное соединение должно легко отделяться от избытка непрореагировавшего элемента. Для этой цели удобно использовать либо органические реагенты, образующие экстрагируемые комплексные соединения с определяемым элементом, либо комплексоны, образующие с рядом металлов нейтральные или отрицательно заряженные комплексы, легко отделяемые от избытка непрореагировавших ионов металла катионообменными смолами. Меньше преимуществ дает применение осаждающих реагентов, так как радионуклиды различных элементов склонны к соосаждению.

Как будет показано ниже, значительное преимущество субстехиометрического метода заключается не только в отсутствии необходимости определения химического выхода, а также в существенном увеличении избирательности разделения элементов.

3. Теория экстракции хелатов

Экстракция ионов металлов в виде хелатов с помощью органического реагента НА (А — анион слабой кислоты) — наиболее удобный метод выделения одинакового количества металла из растворов раз-

личной концентрации. Количество органического реагента должно быть одинаковым, и меньшим стехиометрического. В этом случае условия экстрагирования можно определить из основного уравнения* процесса экстракции^{8, 10}:

$$M + N[HA]_{\text{орг.}} = [MA_N]_{\text{орг.}} + NH \quad (15)$$

где «орг» — означает органическую фазу. Константа равновесия этого процесса K (константа экстракции) определяется выражением:

$$K = \frac{[MA_N]_{\text{орг.}}[H]^N}{[M][HA]_{\text{орг.}}^N} \quad (16)$$

Подставляя в формулу (16) величины равновесных концентраций в органической фазе $[MA_N]_{\text{орг.}}$ и $[HA]_{\text{орг.}}$, концентрацию металла $[M]$ в водной фазе и величину K , можно рассчитать пороговое значение рН, при котором в органическую фазу извлекается одно и то же количество металла.

Равновесную концентрацию комплексного соединения $[MA_N]_{\text{орг.}}$ можно рассчитать, исходя из условия, что более чем 99,9% органического реагента $[HA]$ расходуется на образование комплекса MA_N , т. е.:

$$[MA_N]_{\text{орг.}} \times V_{\text{орг.}} \geq 0,999 \frac{c_{HA}}{N} \times V_{\text{орг.}} \quad (17)$$

где $V_{\text{орг.}}$ — объем органической фазы, а c_{HA} — исходная концентрация реагента в органической фазе.

Выполнение этого условия обеспечивает выделение одинаковых количеств металла с точностью не ниже, чем 0,1%, т. е. с точностью обычных аналитических методов. Равновесная концентрация металла $[M]$ определяется из соотношения:

$$[M] \times V = c_M \times V - \frac{c_{HA}}{N} \times V_{\text{орг.}} \quad (18)$$

где V — объем водной фазы, а c_M — исходная концентрация металла в водной фазе. Следующее выражение определяет равновесную концентрацию реагента:

$$[HA]_{\text{орг.}} \times V_{\text{орг.}} \leq 0,001 c_{HA} \times V_{\text{орг.}} \quad (19)$$

Из уравнений (16, 17, 18 и 19) получается величина порогового рН:

$$\begin{aligned} \text{pH} \geq \frac{1}{N} \log \left(\frac{c_{HA}}{N} \right) - \frac{1}{N} \log \left(c_M - \frac{c_{HA}}{N} \times \frac{V_{\text{орг.}}}{V} \right) - \\ - \frac{1}{N} \log K - \log (0,001 \times c_{HA}) \end{aligned} \quad (20)$$

Выражение (20) применимо только в тех случаях, когда можно пренебречь диссоциацией органического реагента в водной фазе, т. е. когда $V \times [A] < [HA]_{\text{орг.}} \times V_{\text{орг.}}$. Это условие выполняется при концентрации водородных ионов:

$$\text{pH} \leq \text{p}K_{HA} + \log q_{HA} + \log \frac{V_{\text{орг.}}}{V} \quad (21)$$

где K_{HA} — константа диссоциации; q_{HA} — константа распределения органического реагента.

* В этой и последующих формулах заряды ионов для простоты опущены.

Например, если экстрагировать металлы раствором дитизона в CCl_4 , значение порогового рН, рассчитанное по формуле (20), должно быть ниже, чем $9 + \log(V_{\text{орг.}}/V)$.

Если значение порогового рН превышает эту величину, условие (17) не соблюдается, так как дитизон в значительном количестве переходит в водную фазу в результате диссоциации.

Анализ уравнения (20) показывает, что первые два члена правой части этого уравнения сравнительно мало влияют на величину порогового рН

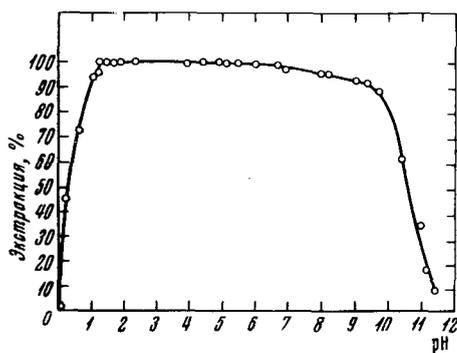


Рис. 1. Влияние рН на экстракцию Vi (исходная концентрация 200 мкг) субстехиометрическим количеством раствора дитизона в CCl_4 (контроль экстракции — спектрофотометрический и радиометрический)

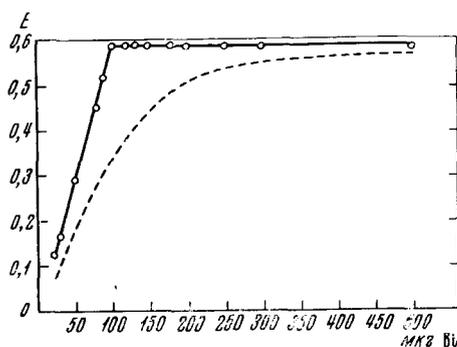


Рис. 2. Воспроизводимость субстехиометрического извлечения Vi дитизином (рН 4 ± 2). Пунктирная линия иллюстрирует влияние более высокой кислотности (спектрофотометрический контроль)

(например, если количество реагента составляет половину от стехиометрического, сумма этих двух членов для $V_{\text{орг.}} = V$ равняется нулю; если количество реагента составляет одну десятую, выражение равняется $1/N$, и т. д.). Последние два члена уравнения (20) оказывают гораздо большее влияние на величину порогового рН. В активационном анализе количество изотопного носителя обычно составляет от 1 до 10 мкг. Это соответствует примерно концентрации раствора $10^{-3} - 10^{-2}$ М. Поскольку концентрация органического реагента, используемого для субстехиометрического выделения элементов, того же порядка, величина $-\log 0,001 c_{\text{на}}$ будет равна $\sim 5-6$. В этом случае формула (20) упрощается:

$$\text{pH} \geq 6 - \frac{1}{N} \log K \quad (22)$$

Зная величину K , можно легко рассчитать значение порогового рН для выделения отдельных элементов. Согласно этих теоретических представлений с экспериментальными данными можно продемонстрировать на примере субстехиометрического извлечения висмута раствором дитизона в CCl_4 .

Подставив в формулу (22) значение константы экстракции висмута дитизином, получим, что в случае концентрации раствора реагента 10^{-3} М $\frac{1}{N} \log K$ равняется $-3,6$, а пороговое $\text{pH} \geq 2,4$. В щелочной среде интервал рН ограничен значением $9 + \log(V_{\text{орг.}}/V)$. Влияние рН на экстракцию висмута субстехиометрическим количеством дитизона представлено на рис. 1.

На рис. 2 показано влияние кислотности раствора на воспроизводимость субстехиометрической экстракции висмута дитизоном. При $\text{pH} > 2,4$ (и $< 8,5$) воспроизводимость экстракции очень хорошая.

Константы экстракции металлов дитизоном, 8-оксихинолином, ацетилацетоном, бензоилацетоном, дибензоилметаном и купференом приведены в работе ¹¹.

Оптимальный pH для определения того или иного металла обусловлен не только формулой (21), но и возможностью образования осадка гидроокисей, а при экстракции металлов дитизоном, кроме того, возможностью образования вторичных дитизонатов.

Гидролиз металлов можно предотвратить, применяя комплексообразующие реагенты (тарtratoы, цианиды и т. д.). В этих условиях металлы находятся в водной фазе в виде неэкстрагируемых комплексов MB_s , находящихся в равновесии со свободными катионами металлов. В таких системах экстракционное равновесие описывается следующим уравнением:

$$\frac{[\text{MA}_N]_{\text{орг.}} [\text{H}]^N}{([\text{M}] + [\text{MB}_s]) [\text{HA}]_{\text{орг.}}^N} = \frac{K}{1 + K_s [\text{B}]^s} \quad (23)$$

где $K_s = \frac{[\text{MB}_s]}{[\text{M}] [\text{B}]^s}$, $[\text{B}]$ — равновесная концентрация аниона комплексообразующего реагента, которая может быть рассчитана из общей концентрации $c_{(\text{H}_n\text{B})}$ и константы диссоциации $K_{(\text{H}_n\text{B})}$. Величины K_s многих комплексов можно найти, например, в монографиях Яцимирского ¹², Бьеррума, Шварценбаха и Силлена ¹³ и в ряде других книг.

Пороговые pH для извлечения металлов в присутствии комплексообразующих реагентов рассчитываются по формуле:

$$\text{pH} \geq 6 - \frac{1}{N} \log K - \frac{1}{N} \log (1 + K_s [\text{B}]^s) \quad (24)$$

выведенной из уравнения (23).

Видно, что значение порогового pH должно увеличиваться в присутствии комплексообразующих реагентов.

Избирательность экстракционного выделения элементов зависит от природы используемого реагента, от величины pH водной фазы, от природы и концентрации маскирующего реагента ¹⁴.

Каждый органический реагент образует экстрагируемые комплексы лишь с определенным числом элементов. Следовательно, экстрагируемый металл может быть отделен от сколь угодно большого избытка ионов металлов, не реагирующих с используемым реагентом.

Избирательное определение того или иного элемента может быть, однако, проведено даже в том случае, когда в растворе имеются металлы, образующие, как и определяемый элемент, экстрагируемые комплексы с используемым реагентом. Величину отношения концентраций двух металлов $[\text{M}']$ и $[\text{M}'']$ в органической фазе можно рассчитать, исходя из K' и K'' :

$$\frac{[\text{M}'\text{A}_N]_{\text{орг.}}}{[\text{M}''\text{A}_N]_{\text{орг.}}} = \frac{K' [\text{HA}]^{N'-N''} [\text{M}']}{K'' [\text{H}]^{N'-N''} [\text{M}'']} \quad (25)$$

Металл, константа экстракции которого больше, можно отделить от других металлов с меньшими K .

При субстехиометрическом разделении (когда используется недостаточное количество реагента), избирательность выше, чем при обычных разделениях с избытком реагента.

Рассмотрим простой случай разделения двух ионов металлов с равными зарядами ($N' = N''$), исходные концентрации которых равны. Для количественного отделения металла M' от металла M'' при избытке реагента, т. е. при выполнении условий:

$$\frac{[M'A_N]_{\text{орг.}}}{[M''A_N]_{\text{орг.}}} > 100 \text{ и } \frac{[M']}{[M'']} < 0,01,$$

необходимо, чтобы отношение K'/K'' было больше 10^4 , а величина pH и концентрация органического реагента — вполне определенные. При субстехиометрическом выделении, когда концентрация реагента составляет лишь половину количества носителя, тот же самый результат может быть достигнут (т. е. соотношение $\frac{[M'A_N]_{\text{орг.}}}{[M''A_N]_{\text{орг.}}} > 100$) при величине K'/K'' больше 200 (т. к. $[M']/[M''] = 0,5$).

В случае $N' = N''$ избирательность субстехиометрического разделения не зависит от pH.

Из соотношения величин констант экстракции K , например, дитизонатов меди и ртути, следует, что

$$\frac{[\text{Hg A}_2]_{\text{орг.}}}{[\text{Cu A}_2]_{\text{орг.}}} = \frac{10^{26,8} [\text{Hg}]}{10^{10,5} [\text{Cu}]}$$

Концентрация ртути в органической фазе будет в 10^{14} раз больше концентрации меди даже при стократном избытке меди. При использовании избытка дитизона следы меди экстрагируются вместе со ртутью, и поэтому в такой среде нельзя выделить ртуть с максимальной избирательностью. В случае разделения индия и галлия в виде дитизонатов:

$$\frac{[\text{In A}_3]_{\text{орг.}}}{[\text{Ga A}_3]_{\text{орг.}}} = 3,47 \cdot 10^3 \frac{[\text{In}^{3+}]}{[\text{Ga}^{3+}]}$$

Следовательно, индий можно избирательно отделить от галлия экстракцией субстехиометрическим количеством дитизона.

Металл с более высокой величиной K можно полностью отделить от других элементов. Например, ртуть можно выделить в виде дитизоната (мешает лишь палладий). Аналогично, при определении серебра с помощью этого же реагента мешают только палладий и ртуть, которые можно отделить путем предварительной экстракции дитизоном. Молибден избирательно выделяется в виде оксината. Мешающее действие палладия устраняется также путем предварительной экстракции дитизоном. Если в растворе присутствуют также ионы металлов, у которых величины K незначительно отличаются или даже имеют величину больше, чем у определяемого элемента, то они должны быть связаны (замаскированы) соответствующим реагентом. В присутствии маскирующего реагента H_n в отношении концентраций определяемого и мешающего элемента в органической фазе выражается формулой:

$$\frac{[M'A_N]_{\text{орг.}}}{[M''A_N]_{\text{орг.}}} = \frac{K' [\text{HA}]_{\text{орг.}}^{N'-N''} \times c_{M'} (1 + K_s'' [\text{B}]^s)}{K'' [\text{H}]^{N'-N''} \times c_{M''} (1 + K_s' [\text{B}]^s)}, \quad (26)$$

где $c_{M'}$, $c_{M''}$ — исходные концентрации металлов M' и M'' в водной фазе.

Если исходные концентрации металлов M' и M'' в водной фазе и их заряды N' и N'' равны, выражение (26) упрощается:

$$\frac{[M'A_N]_{\text{орг.}}}{[M''A_N]_{\text{орг.}}} = \frac{K' (1 + K_s'' [B]^s)}{K'' (1 + K_s'' [B]^s)} \quad (27)$$

Следовательно, для разделения металлов M' и M'' необходимо, чтобы отношение $(1 + K_s'' [B]^s)/(1 + K_s [B]^s)$ было возможно больше.

Зная величины констант устойчивости K_s и используя формулы (25) и (26), можно выбрать подходящий маскирующий реагент, а также его концентрацию и величину рН для избирательного извлечения ряда металлов. Например, при выделении меди дитизоном мешают палладий, ртуть, серебро и висмут. Однако при использовании в качестве маскирующего реагента иодида медь можно определять и в присутствии этих элементов. Например, при концентрации иодида калия, равной 0,1 М, соотношение меди и ртути в экстракте составляет:

$$\frac{[CuA_2]_{\text{орг.}}}{[HgA_2]_{\text{орг.}}} = \frac{10^{10,5} (1 + 10^{30,5} \cdot 10^4)}{10^{26,8} \cdot 1} = 10^{10,3}$$

Аналогичным образом, при субстехиометрическом определении индия дитизоном можно замаскировать мешающие элементы цианидом и тиосульфатом.

Для увеличения избирательности выделения элементов путем экстракции используют также различные валентные формы металлов. Так, например железо можно отделить от многих других металлов экстракцией раствором купферона в хлороформе¹⁵. Сначала к водному раствору добавляют восстановитель и проводят предварительную экстракцию купфероном, Fe^{II} практически не извлекается из растворов неорганических кислот, в то время как элементы с большими величинами K (Pd, Mo и т. д.) экстрагируются¹⁶. После окисления Fe^{III} избирательно экстрагируется субстехиометрическим количеством купферона при рН 1,5 (см. раздел V, 3). Таким же образом можно избирательно выделить сурьму в виде купфероната трехвалентной сурьмы (Sb^V не экстрагируется), мышьяк в виде диэтилдитиокарбамината трехвалентного мышьяка¹⁷ и т. д.

В некоторых случаях для устранения влияния мешающих ионов применяют осадители. Например, диэтанолдитиокарбаминат (2 бис-оксэтилдитиокарбаминат) образует с элементами, экстрагируемыми дитизоном, практически нерастворимые кристаллические осадки. Единственным исключением является цинк. Следовательно, диэтанолдитиокарбаминат может быть успешно применен в качестве маскирующего реагента при выделении цинка дитизоном¹⁸. В этом случае избирательность определения можно оценить, исходя из значений констант экстракции дитизонатов и из величин растворимости диэтанолдитиокарбаминатов. Упомянутый реагент можно использовать даже для маскирования ртути, которая образует один из наиболее устойчивых дитизонатов, как это видно из соотношения:

$$\frac{[ZnA_2]_{\text{орг.}}}{[HgA_2]_{\text{орг.}}} = \frac{10^2 \cdot P_{Zn}}{10^{26,8} \cdot P_{Hg}} \gg 1$$

Из сказанного выше следует, что оптимальные условия для проведения воспроизводимого избирательного субстехиометрического выделения элементов можно рассчитать, исходя из известных величин кон-

стант экстракции K . Однако такие данные имеются лишь для небольшого числа экстракционных систем — дитизонатов, купферонатов, 8-оксихинолинов и т. д.¹¹ В иных случаях о применимости того или иного реагента можно судить по зависимости экстракции хелата от рН. Величину рН, при которой экстрагируется 50% металла ($pH_{50\%}$), можно найти из зависимости экстракции хелата от концентрации водородных ионов. Величина $pH_{50\%}$ может быть выражена так:

$$pH_{50\%} = -\frac{1}{N} \log K \quad (28)$$

Очевидно, что чем меньше $pH_{50\%}$ экстракции, тем легче выполняются условия субстехиометрического выделения элементов, выраженные уравнениями (20) и (21). По той же причине избирательность выделения металлов, образующих хелаты с одним и тем же реагентом, будет выше при более низкой величине $pH_{50\%}$. Согласно Боду и Ньюману¹⁷, определение Pd^{2+} и Pt^{2+} весьма избирательно при использовании диэтилдитиокарбамината диэтиламмония. Из экспериментальных данных Банковского и др.¹⁹ следует, что тиооксин (8-меркаптохиолин), вероятно, также пригоден для субстехиометрического разделения элементов. Устойчивость тиооксинатов металлов уменьшается в ряду:



Экспериментальная проверка условий определения элементов, согласно предложенной теории, результаты предварительных экспериментов и описание разработанных методик рассмотрены в разделах IV и V.

Для определения элементов можно использовать системы ионных ассоциатов. Однако для таких систем трудно определить условия разделения ионов металлов, так как теория субстехиометрического разделения элементов путем экстракции ионных ассоциатов еще не разработана, хотя и предложены методики субстехиометрического радиоактивного определения золота²⁰ и марганца²¹.

4. Теория ионного обмена и реакций осаждения

Субстехиометрическое выделение элементов можно осуществить и с помощью реагентов, образующих с определяемым ионом металла растворимые в воде хелаты. Эти хелаты должны быть отрицательно заряжены, чтобы их можно было отделить от избытка непрореагировавшего металла на катионообменнике. Для выделения одного и того же количества металла, добавленного в качестве изотопного носителя, необходимо, чтобы комплексообразующий реагент, вводимый в субстехиометрическом количестве, полностью взаимодействовал с носителем. Оптимальные условия для образования хелата можно определить исходя из следующих соображений^{8, 22}.

Для случая, когда более 99,9% комплексообразующего реагента H_nY взаимодействует с металлом M с образованием комплекса MY , можно написать следующее неравенство:

$$[MY] \geq 0.999 c_{H_nY} \quad (29)$$

где c_{H_nY} — исходная концентрация комплексообразующего реагента. В этом

случае равновесная концентрация металла M определяется следующим образом:

$$[M] = c_M - [MY] = c_M - c_{H_n Y} \quad (30)$$

где c_M — начальная концентрация носителя. Равновесная концентрация аниона Y рассчитывается по формуле:

$$\sum_{n=0} [H_n Y] = [Y] \sum_{n=0} \frac{[H]^n}{k_0 \dots k_n} \leq 0,001 c_{H_n Y} \quad (31)$$

где

$$k_n = \frac{[H][H_{n-1}]}{[H_n Y]} \quad \text{и} \quad k_0 = 1$$

Подставляя формулы (29), (30) и (31) в выражение для константы устойчивости комплекса металла K_{MY} , получим:

$$K_{MY} = \frac{[MY]}{[M][Y]} = \frac{c_{H_n Y}}{c_M - c_{H_n Y}} \cdot \frac{\sum_{n=0} \frac{[H]^n}{k_0 \dots k_n}}{0,001 c_{H_n Y}} \quad (32)$$

Если c_M равно 2 $c_{H_n Y}$, величина $\frac{c_{H_n Y}}{c_M - c_{H_n Y}}$ равна единице. При достаточно высоком рН (комплексообразующий реагент полностью диссоциирован) величина $n = \sum_{n=0} \frac{[H]^n}{k_0 \dots k_n}$ также равна единице. В активационном анализе, когда концентрация носителя равна приблизительно 10^{-2} — 10^{-3} M , субстехиометрическая концентрация реагента также должна быть порядка 10^{-2} — 10^{-3} M . Следовательно, субстехиометрическое разделение элементов возможно только при использовании комплексов, константа устойчивости которых выше 10^8 . Это требование выполняется для комплексов всех металлов с этилендиаминтетрауксусной и 1,2-диаминциклогексантетрауксусной кислотой. Образующиеся комплексы нейтральны или отрицательно заряжены, так что они могут быть легко отделены от избытка анализируемого металла при помощи ионного обмена (бумажной хроматографии, электрофореза и т. д.). Так же, как и в случае экстракции, влияние мешающих ионов можно оценить по константам устойчивости комплексов:

$$\frac{[M'Y]}{[M''Y]} = \frac{K_{M'Y} [M']}{K_{M''Y} [M'']} \quad (33)$$

Если $[M'] = [M'']$, то M' в виде комплекса MY можно определить при условии $\frac{K_{M'Y}}{K_{M''Y}} \geq 10^3$. Если $[M''] = 100 [M']$, то $\frac{K_{M'Y}}{K_{M''Y}}$ должно быть больше 10^5 и т. д.

Например, определению железа (III), индия и кобальта (III) в виде комплексов с этилендиаминтетрауксусной кислотой не будет мешать большинство одно- и двухвалентных металлов, так как $\frac{K_{M'Y}}{K_{M''Y}} > 10^5$. Ионы металлов, образующие более устойчивые комплексы с некоторы-

ми реагентами, можно определить даже в присутствии всех других металлов.

Дальнейшее повышение избирательности может быть достигнуто при использовании маскирующих реагентов или при помощи реакций осаждения. Выбранные маскирующие реагенты должны образовывать более устойчивые комплексы с мешающими металлами, чем с определяемым и, кроме того, эти комплексы должны полностью сорбироваться катионнообменной смолой. Вследствие этого выбор маскирующих реагентов существенно ограничен. В отличие от экстракционного метода ионообменному определению элементов мешают большие количества нейтральных солей (вымывание непрореагировавшего носителя из ионообменной колонки), образующихся при растворении анализируемого вещества. Радиоизотопы, присутствующие в виде анионов, также будут мешать определению элементов. Ввиду изложенного выше, метод ионного обмена, по-видимому, не получит широкого распространения. Однако этот метод можно применять в том случае, когда определяемый элемент предварительно выделен из облученного растворенного образца каким-либо другим способом, например, путем экстракции. Конечно, это предварительное выделение не обязательно должно быть количественным и может быть выполнено как с избытком, так и субстехиометрическим количеством реагента (для повышения селективности выделения). Экстракционная система выбирается так, чтобы можно было избавиться не только от избытка нейтральных солей, но и от большинства мешающих ионов. Индий можно определить²³, используя предварительную экстракцию его с помощью дитизона. Из органической фазы индий выделяется разбавленной соляной кислотой. Затем к раствору добавляют субстехиометрическое количество этилендиаминтетрауксусной кислоты. Избыток непрореагировавшего In^{III} адсорбируется на катионнообменной колонке (см. раздел V, 4).

Осаждение остается одним из наиболее широко распространенных методов разделения элементов в активационном анализе. Это обусловлено двумя причинами. Во-первых, классическая методика активационного анализа требует определения химического выхода, т. е. величин m и m_s , [уравнения (5) и (6)], который может быть лучше всего определен гравиметрически. Для этого носитель обычно переводят в определенную химическую форму, удобную для взвешивания и измерения активности. Во-вторых, гравиметрические методы подробно изучены. Главным недостатком гравиметрических методов является их низкая селективность и возможность соосаждения следов радиоизотопов. Для получения радиохимически чистого конечного продукта необходимо повторять отдельные операции несколько раз или использовать комбинацию реакций осаждения.

Субстехиометрическое разделение элементов при помощи реакций осаждения⁸ имеет определенное преимущество по сравнению с методами, использовавшимися до настоящего времени. Этот метод позволяет отказаться от определения химического выхода, а в некоторых случаях — повысить избирательность.

Оптимальное значение рН раствора для субстехиометрического выделения элементов с помощью органического реагента типа НА можно определить из соответствующего произведения растворимостей:

$$S_{MA_N} = [M] \cdot [A]^N = [M] \frac{K_{HA}^N [HA]^N}{[H]^N} \quad (34)$$

где K_{HA} — константа диссоциации реагента.

Если более 99,9% органического реагента вступает в реакцию с образованием осадка MA_N (т. е. $HA \leq 0,001 c_{HA}$, где c_{HA} — общая концентрация HA) тогда:

$$S_{MA_N} \leq [M] \frac{K_{HA}^N (0,001c_{HA})^N}{[H]^N} \quad (35)$$

Пороговое рН оценивается следующим выражением:

$$pH \geq \frac{1}{N} (N pK_{HA} - pS_{MA_N} - \log [M] - N \log c_{HA} + 3N) \quad (36)$$

В активационном анализе величина c_M (т. е. начальная концентрации носителя) по порядку величины равна $10^{-2} M$, поэтому субстехиометрическое количество реагента должно быть также порядка $10^{-2} M$. Следовательно:

$$pH \geq \frac{1}{N} (N pK_{HA} - pS_{MA_N} + 2 + 5N) \quad (37)$$

Из этого уравнения, в частности, следует, что Fe^{III} можно определить в виде купфероната субстехиометрическим количеством реагента при рН выше 1,5 (т. е. $pS_{MA_N} = 25pK_{HA} = 4,2$). Алюминий определяется тем же самым реагентом при рН выше 3,7 (т. е. $pS_{MA_N} = 18,6$).

Избирательность субстехиометрического выделения элементов с помощью реакций осаждения выше, чем в случае осаждения избытком реагента. Дело в том, что при использовании субстехиометрического количества подходящего реагента осаждаются только тот ион металла, который образует наименее растворимый комплекс. При избытке реагента могут осаждаться также другие металлы, присутствующие в растворе.

Избирательность можно повысить при использовании маскирующих реагентов, образующих растворимые комплексы с мешающими ионами.

5. Условия субстехиометрического выделения элементов

В этом разделе приводятся оптимальные условия субстехиометрического выделения²³ металлов, предсказанные на основании вышерассмотренных теоретических положений.

Сурьму можно определить, используя избирательное субстехиометрическое экстрагирование купфероната Sb^{III} хлороформом из слабокислой среды. Мешающие металлы удаляют путем предварительной экстракции купфероном до восстановления Sb^V до трехвалентного состояния (методика приведена в разделе V, 11)²⁴.

Висмут можно выделить с помощью субстехиометрического количества дитизона в CCl_4 при рН 2—6 (в отсутствие ионов хлора). Проведя предварительную экстракцию висмута дитизоном при рН 10 в присутствии цианида калия и последующую реэкстракцию азотной кислотой можно добиться повышения избирательности выделения висмута²⁵ (см. разд. V, 1). Субстехиометрическое выделение Bi этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТК) при рН 2—3 с последующим ионообменным разделением элементов, вероятно, также, применимо для этой цели.

Кадмий можно определять с помощью субстехиометрического количества ЭДТК при рН 4—5. Однако эта методика является не особенно избирательной. Для увеличения избирательности рекомендуется проведение предварительной экстракции кадмия дитизоном из щелочного раствора¹¹.

Хром, вероятно, лучше всего определять с помощью ЭДТК, так как Cr^{III} образует с ней очень устойчивый комплекс. Мешающие элементы можно удалить предварительной экстракцией дитизоном или оксипинолином¹¹.

Кобальт определяли путем субстехиометрического экстрагирования 1-нитрозо-2-нафтолом после экстракции купфероном²⁶. В качестве маскирующего реагента применялся фторид (методика приведена в разд. V, 5).

Медь определяли экстракцией дитизоном из слабокислого раствора, содержащего иодид калия²⁷. При использовании методики последовательных экстракций субсте-

хиометрическим количеством реагента (см. разд. IV, 4) определение меди становится весьма избирательным (см. разд. V, 6).

Медь также определяли путем субстехиометрического экстрагирования диэтилдитиокарбаматом из раствора с рН 8, содержащего ЭДТК и цитрат натрия. Мешающее влияние благородных металлов и ртути устранялось применением гамма-спектрометра²⁸.

Галлий определяли²⁹ путем субстехиометрического экстрагирования оксихинолином при рН 5,5. Предварительная экстракция купфером и диэтилдитиокарбаматом диэтиламмония из кислой среды значительно увеличили избирательность выделения (см. разд. V, 2). Эта методика является более избирательной, чем ранее предложенная³⁰, в которую входят предварительная экстракция α -бензоникосимом и маскирование меди и железа тиосульфатом и аскорбиновой кислотой.

Золото можно определить путем экстрагирования субстехиометрическим количеством дитизона в хлороформе из кислого раствора. Мешающее влияние палладия устраняется предварительной экстракцией диметилглиоксимом. Ртуть и серебро можно маскировать с помощью бромидов и иодидов.

Золото можно определить, используя системы ионных ассоциатов²⁰.

Индий определяли, используя субстехиометрическое количество ЭДТК²³ при рН 2—3. Методика очень избирательна, вначале проводят экстракцию дитизоном (см. разд. V, 4).

Железо можно весьма избирательно выделить либо с помощью субстехиометрического количества ЭДТК в слабокислой среде, либо путем субстехиометрической экстракции купфером при рН 1,5. Максимальная избирательность достигается при проведении предварительной экстракции мешающих элементов купфером (или комплексобразования с ЭДТК с последующим ионообменным отделением).

Ртуть определяли путем субстехиометрического экстрагирования раствором дитизона³¹ в CCl_4 . Эта методика является очень избирательной и не требует предварительного выделения элементов (см. разд. V, 9).

Молибден определяли путем экстракции субстехиометрическим количеством оксихинолина из кислого раствора³². Выделение Mo очень избирательно. Мешает лишь палладий. Вместо оксихинолина можно использовать купферон (см. методику в разд. V, 7).

Никель, вероятно, можно выделить с помощью субстехиометрического количества ЭДТК. Однако для удаления мешающих элементов необходима предварительная экстракция диметилглиоксимом.

Палладий можно избирательно определить путем экстракции из кислой среды в виде дитизоната палладия. Константа экстракции очень велика. Перспективно также применение таких реагентов, как купферон, диэтилдитиокарбамат диэтиламмония, тиооксин.

Платину можно определить, используя субстехиометрическое количество дитизона в присутствии хлорида олова (II)¹¹. Мешающие элементы удаляются в процессе предварительной экстракции дитизоном из раствора, содержащего четырехвалентную платину.

Скандий можно определить с помощью субстехиометрического количества ЭДТК при рН 2—3. Однако для того, чтобы определение было избирательным, необходимо предварительное удаление мешающих элементов оксихинолином¹¹.

Серебро определяли путем субстехиометрического экстрагирования раствором дитизона в четыреххлористом углероде из кислого раствора (см. разд. V, 10). Высокая избирательность достигалась при использовании последовательной экстракции^{9, 33}.

Галлий (III) образует очень устойчивый комплекс с ЭДТК. Субстехиометрическое выделение галлия, проведенное при рН 2, весьма избирательно, особенно если ему предшествует экстракция дитизоном.

Горий можно определить с помощью субстехиометрического количества ЭДТК при рН 2—3 после предварительной экстракции теноилтрифторацетатом.

Ванадий можно определить путем субстехиометрического экстрагирования оксихинолином. Методика субстехиометрического определения после ее разработки, несомненно, будет более удобной для определения ванадия, чем метод реаквационного анализа³⁴.

Цинк определяли путем субстехиометрического экстрагирования дитизоном в четыреххлористом углероде²⁷. При использовании диэтанолдитиокарбамата избирательность выделения при рН 7,0—9,0 очень высока, и не требуется проведения каких-либо предварительных операций разделения (см. разд. V, 12).

Цирконий образует с ЭДТК один из наиболее устойчивых комплексов, поэтому определение циркония с использованием субстехиометрического количества ЭДТК при рН 1,0 будет очень избирательным.

Методики, предложенные для субстехиометрического определения элементов путем активационного анализа, вероятно, могут быть использованы также для определения примесей, радиоактивных загрязнений в радиоактивных материалах (см. разд. VI, 1) или при анализе продуктов деления (см. разд. VI, 2).

III. МЕТОД ИЗОТОПНОГО РАЗБАВЛЕНИЯ

1. Общие положения

Метод изотопного разбавления был предложен Хевеши³⁵ и независимо от него Стариком³⁶ почти 39 лет назад. Самое значительное преимущество этого метода по сравнению с другими аналитическими методами заключается в том, что не требуется количественного выделения определяемых элементов из анализируемой смеси. Существуют два основных варианта метода изотопного разбавления³⁷: 1) *прямое изотопное разбавление* — «неактивный» элемент можно определить с помощью его радиоактивного изотопа и 2) *обратное изотопное разбавление* — содержание изотопного носителя определяется в растворе радиоизотопа этого элемента. Оба варианта основаны на определении изменения удельной активности смешанных радиоактивных и стабильных изотопов определяемого элемента. Например, при определении содержания «неактивного» элемента по методу прямого изотопного разбавления к анализируемому образцу добавляют известное количество (y_s) радиоизотопа с первоначальной удельной активностью (S_s). По уменьшению удельной активности до величины S рассчитывают содержание определяемого элемента по формуле:

$$y = y_s \left(\frac{S_s}{S} - 1 \right) \quad (38)$$

Удельная активность ($S = a/m$) — это активность в импульсах в минуту (и/м), отнесенная к единице массы. Величины S_s и S вычисляются по активностям a_s и a и массам m_s и m фракций определяемого элемента, выделенных (например, осаждением) из раствора стандарта и из раствора после изотопного разбавления. Изотопное разбавление широко применяется как в органическом, так и в неорганическом анализе³⁷. Предложены различные способы определения элементов: многократное разбавление³⁸, последовательное разбавление^{38,39} и др.⁴⁰.

2. Принцип субстехиометрического выделения элементов

В связи с необходимостью измерения удельной активности метод изотопного разбавления нельзя использовать для определения ультрамалых количеств вещества. Во всех упоминавшихся выше вариантах метода необходимо выделить, по крайней мере, такое количество вещества, чтобы величины m и m_s можно было определить либо путем взвешивания осадка, либо каким-нибудь физико-химическим методом.

Однако, если из растворов с первоначальной удельной активностью S_s (равной a_s/m_s и после изотопного разбавления ($S = a/m$) будут выделены точно равные весовые количества определяемого элемента (т. е. $m = m_s$), то его содержание (y) в анализируемом образце можно рассчитать по формуле:

$$y = y_s \left(\frac{a_s}{a} - 1 \right) \quad (39)$$

Такая методика позволяет определять следовые количества элементов путем прямого изотопного разбавления, так как радиоактивность изотопов, находящихся в ультраразбавленном растворе, можно легко измерить. В то же время остается в силе важное преимущество метода: отсутствие необходимости полного выделения элемента из анализируемой смеси. Это особенно важно, когда проводится определение элементов в веществах высокой чистоты при разбавлении не менее $1 : 10^8$.

Принцип субстехиометрического определения элементов может быть использован и в обратном изотопном разбавлении (см. разд. VI, 3).

Для проведения субстехиометрического определения методом изотопного разбавления необходимо выделять равные количества определяемого элемента ($m_s = m$) из весьма разбавленных растворов, содержащих разные количества этого элемента. Поскольку эти количества почти всегда меньше 10^{-6} г, выполнить второе условие субстехиометрического выделения элементов значительно труднее, чем в активационном анализе. Реакции осаждения не могут использоваться даже для элементов, образующих весьма малорастворимые осадки. Микроэлектролиз, предложенный для решения этой задачи в 1958 г.⁴¹ не вполне пригоден, так как максимально достигнутая чувствительность составляет лишь $2 \cdot 10^{-7}$ мкг (Ag)/мл⁴². Ниже этого предела воспроизводимость выделения (m и m_s) была недостаточной из-за адсорбции серебра на поверхности электродов. С другой стороны, из экспериментальных данных, полученных Зимаковым и Рожавским⁴³, Сузуки^{44, 45}, а также из наших данных^{10, 22, 36, 46-49}, следует, что субстехиометрическое выделение элементов как путем экстракции, так и с помощью ионного обмена, можно применять для определения элементов методом изотопного разбавления в количестве порядка 10^{-10} г.

3. Теория экстракции хелатов

При определении следов металлов методом изотопного разбавления¹⁰ количества выделяемых элементов составляют величины порядка 10^{-6} — 10^{-9} г/10 мл, что примерно соответствует растворам 10^{-6} — 10^{-9} М. Другими словами, концентрация органического реагента, используемого для субстехиометрического выделения, будет 10^{-5} — 10^{-8} М, так как на практике объем органической фазы выбирается в десять раз меньшим объема водной фазы.

Если более 99% органического реагента переходит в органическую фазу в виде хелата определяемого металла (т. е. $[HA]_{орг.} = 0,01 c_{HA}$), рН раствора определяется следующей формулой:

$$pH > -0,01 \log c_{HA} - \frac{1}{N} \log K \quad (40)$$

Из этой формулы следует, что определение следовых количеств металлов методом изотопного разбавления должно выполняться в более щелочной среде, чем аналогичные определения методом активационного анализа. Выбор органического реагента ограничен двумя условиями: 1) используемый реагент должен образовывать с металлом экстрагируемый комплекс. Величина константы экстракции K должна быть достаточно большой, чтобы не проводить выделения элементов из столь щелочного раствора, когда гидролиз и сорбция определяемого элемента на стенках сосудов мешают их определению; 2) органический реагент является слабой кислотой. При высоком значении рН он переходит в водную фазу благодаря диссоциации. Извлечение хелата следует проводить из раствора, величина рН которого удовлетворяет уравнению:

$$pH \leq pK_{HA} + \log q_{HA} + \log \frac{V_{орг.}}{V} \quad (21)$$

Согласно формулам (40) и (21), количество реагентов, удовлетворяющих условию субстехиометрического выделения методом изотопного разбавления, меньше, чем для активационного анализа. Это можно показать на примере субстехиометрического экстрагирования купфероната

Fe^{III} в хлороформе. Чем ниже концентрация реагента, тем выше значение порогового рН. Область воспроизводимого субстехиометрического выделения элементов сужается (рис. 3). Другое ограничение выбора реактива обусловлено требованием, чтобы используемый реагент был достаточно устойчив к действию света, окислителей и т. д. даже при мак-

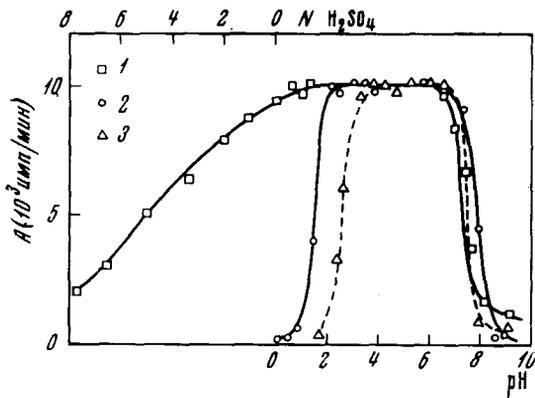


Рис. 3. Влияние концентрации купферона на значение порогового рН при субстехиометрической экстракции железа (радиометрические измерения), концентрация купферона: 1— $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$, 2— $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$, 3— $1 \cdot 10^{-4} \text{M}$

симальном разбавлении. Дитизон и купферон удовлетворяют таким требованиям. Данные по влиянию кислотности на субстехиометрическое экстрагирование висмута, цинка и меди раствором дитизона (10^{-5}M) рас. 3) находятся в хорошем согласии с уравнениями (40) и (21). Для этих целей пригодны также такие реагенты как тиооксин¹⁹ и диэтилдитиокарбамат диэтиламмония. Однако из-за их недостаточно высокой устойчивости к разложению в очень разбавленных растворах следует использовать их соли (цинка или свинца).

Избирательность экстракционного определения элементов методом изотопного разбавления можно оценить по уравнениям (25) и (26), исходя из известных величин K . Предлагаемые методики субстехиометрического определения приведены ниже (разд. III, 5), а уже разработанные — в разд. V.

4. Теория ионного обмена

Как уже упоминалось (раздел III, 2) следы металлов можно определить методом изотопного разбавления даже с помощью таких реагентов, которые образуют отрицательно заряженные комплексы с определяемым ионом. Так же, как и в активационном анализе, такие комплексы могут быть отделены от избытка непрореагировавшего металла с помощью катионообменников. Конечно, при использовании метода изотопного разбавления количество определяемого металла очень мало: 10^{-6} — 10^{-11} г/мл (соответствует концентрации порядка 10^{-5} — 10^{-10} M). Количество комплексообразующего реагента должно быть того же порядка, и, следовательно, согласно уравнению (32), для изотопного разбавления пригодны комплексы, константы устойчивости которых выше 10^8 — 10^{13} . Это требование выполняется для комплексов большинства металлов с ЭДТК. Другим преимуществом комплексонов является их устойчивость даже при большом разбавлении.

Избирательность определения элементов можно рассчитать по формуле (33). Металл, образующий наиболее устойчивый комплекс с используемым реагентом, может быть определен с максимальной избирательностью. При определении металла, константа устойчивости которого ниже констант устойчивости комплексов металлов, присутствующих в растворе, необходимо использовать подходящие маскирующие реагенты для повышения селективности. Выбранный маскирующий реагент

должен образовывать с мешающими ионами достаточно устойчивые комплексы. Эти комплексы могут быть отрицательно заряженными. Они не содержат каких-либо радиоактивных атомов, поэтому не мешают определению элементов. Предварительное выделение определяемого металла путем экстракции необходимо только в том случае, если анализируемый раствор содержит большой избыток нейтральных солей или мешающих ионов, которые нельзя замаскировать.

5. Условия субстехиометрического выделения элементов

В этом разделе приведены условия определения 19 элементов. Обсуждается влияние различных факторов на чувствительность определения этих элементов.

Сурьму определяли путем экстрагирования субстехиометрическим количеством метилового фиолетового. Экстракцию проводили толуолом из HCl (1 : 9)⁴³.

Висмут, вероятно, можно определить теми же двумя способами, которые предложены для активационного анализа (см. разд. II, 5).

Кадмий (см. разд. II, 5).

Медь определяли⁴⁷ путем экстракции раствором дитизона в четыреххлористом углероде. Перспективно также применение купферона, диэтилдитиокарбамата диэтиламмония или диэтилдитиокарбамата свинца.

Галлий, по-видимому, можно определить, используя субстехиометрическое количество ЭДТК при pH 2—5.

Золото, вероятно, можно определить путем экстракции дитизином.

Индий определяли с помощью субстехиометрического количества ЭДТК при pH 2÷3. При использовании изотопа In^{115m} «без носителя» чувствительность определения индия⁵⁰ составляла $5 \cdot 10^{-5}$ мкг (In)/10 мл.

Железо определяли с использованием субстехиометрического количества ЭДТК²² при pH 2÷3, либо путем субстехиометрического экстрагирования купфероном⁴⁸ при pH 5.

Свинец можно определить, используя субстехиометрическое количество ЭДТК при pH 4÷5. Образующийся комплекс выделяется на катионообменной смоле. Избирательность определения свинца, по-видимому, повысится при проведении предварительной экстракции его дитизином из раствора цианида. Однако, когда органический слой достигает равновесия с разбавленной кислотой Bi, In и Tl так же, как и Pb, переходят в водную фазу. Высокая чувствительность определения, вероятно, может быть достигнута при использовании изотопа свинца «без носителя». Определение свинца методом радиоактивационного анализа невозможно из-за неблагоприятных ядерно-физических характеристик соответствующих изотопов.

Ртуть определяли с помощью экстракции дитизином из сернокислого раствора^{31, 44}.

Молибден, вероятно, можно определить, экстрагируя купфероном¹¹.

Палладий, платина и скандий (см. разд. II, 5).

Серебро определяли путем экстракции дитизином из слабокислого раствора в присутствии маскирующего реагента ЭДТК⁴⁶.

Таллий и торий (см. разд. II, 5).

Цинк определяли путем экстракции дитизином⁵⁰ из раствора с pH 7÷9 в присутствии маскирующего реагента — диэтанолдитиокарбамата⁵⁰.

Цирконий (см. раздел II, 5).

Приведенные выше методики предложены для избирательного определения элементов с учетом экстрагируемости и устойчивости хелатов. Однако чувствительность определения зависит не только от величины K хелатов, но также от *удельной активности* применяемого радиоизотопа и от результатов *холостого опыта*. Чувствительность определения может быть очень высокой, если имеется радиоизотоп с большой величиной удельной активности (изотоп «без носителя») ⁴⁹. Результат холостого опыта, который должен быть, по крайней мере, в 10 раз ниже количества определяемого элемента, равняется сумме количества этого элемента в применяемых реагентах⁵¹. При определении ультрамалых количеств элементов возможно выщелачивание определяемых элементов из стенок сосудов. Ввиду этого для определения ультрамалых количеств

элементов бидистиллированная вода, реагенты, кислоты, дополнительно очищаются⁵².

Нейтральные водные растворы реактивов можно очистить путем повторной экстракции дитизоном, купфероном, диэтилдитиокарбаматом диэтиламмония или 8-оксихинолином. Особенно удобен для этой цели дитизон, так как очистка раствора в процессе экстрагирования прослеживается по изменению окраски органического слоя. Однако следы этих реагентов, в свою очередь, должны быть удалены после окончания очистки неорганических реактивов, особенно если затем проводится субстехиометрическое определение элементов. В связи с этим растворы после неоднократной экстракции реагентов хлороформом оставляют на свету, под действием которого, например дитизон, находящийся в водном растворе, быстро разлагается. Метод экстракции также очень полезен для очистки сосудов, в которых проводится субстехиометрическое экстрагирование. Наличие примесей в реагентах следует принимать во внимание и в том случае, когда проводится определение количества изотопного носителя при выделении радиоизотопов (см. раздел VI, 3).

IV. ОСНОВНЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ

1. Ход анализа

Ход субстехиометрического определения элементов *методом активационного анализа* очень прост и может быть сведен к четырем стадиям: а) стандарт и анализируемый образец одновременно облучают в идентичных условиях; б) после растворения проб к обоим растворам добавляют точно одинаковые количества носителя; в) из обоих растворов одновременно и в одинаковых условиях экстрагируют элемент раствором органического реагента (дитизона, 8-оксихинолина и т. д.) в соответствующем растворителе. Количество добавленного реагента должно быть точно одинаковым в обоих случаях, но меньше количества, стехиометрически соответствующего концентрации носителя. В случае ионообменного выделения применяют такие комплексообразующие реагенты, как ЭДТК. Образующееся комплексное соединение отделяют с помощью катионообменной смолы; г) в идентичных условиях измеряют активности строго равных объемов экстрактов (или элюатов после ионообменного выделения). Количество определяемого элемента рассчитывают по формуле (8).

В случае проведения массовых определений, удобнее работать сразу с рядом растворов, из которых, например, 1—3 являются растворами стандартов, а 6—10 — растворами анализируемых веществ. Для вычисления величины y используют средние значения a и a_s .

В некоторых случаях избирательность определения элементов можно повысить, применяя методику последовательных выделений двумя субстехиометрическими частями реагента. Например, если проводится субстехиометрическое экстрагирование меди дитизоном ($\log K=10,53$), одновременно будут экстрагироваться ртуть и серебро ($\log K=26,85$ и $7,65$, соответственно), а также палладий и золото. Когда из раствора облученного образца дважды проводят последовательное экстрагирование раствором дитизона в CCl_4 (каждая порция реагента соответствует 30—40% количества носителя меди), получают два экстракта. Первый содержит мешающие элементы и часть меди (так как общее количество ртути, палладия и т. д. меньше количества носителя меди), а второй — медь в радиохимически чистом виде. Если активности первого и

второго экстракта равны, можно считать, что мешающие элементы присутствуют в незначительных количествах. Уменьшение чувствительности будет незначительным, если для первой экстракции использовать количество реагента, малое по сравнению со стехиометрическим³³.

Указанную выше схему радиоактивационного определения элементов можно осуществить, если методика выделения данного элемента уже разработана (см. разд. V) и имеются необходимые растворы (см. разд. IV, 3). Если же методика определения является лишь предполагаемой (разд. II, 5), необходимо провести предварительные эксперименты (см. разд. IV, 4 и IV, 5).

Определение следовых количеств элементов методом *изотопного разбавления* выполняется быстрее и проще, чем радиоактивационное определение, так как отпадает необходимость в облучении анализируемых образцов в ядерном реакторе. Ход определения элементов может быть следующим:

а. Известное количество y_s [см. уравнение (39)] радиоизотопа определяемого элемента добавляют к раствору образца. Количество радиоизотопа y_s выбирают того же порядка, что и предполагаемое содержание определяемого элемента. При этом соотношении достигается наибольшая точность определения элементов.

б. После создания необходимых условий (рН, маскирующий реагент) элементы экстрагируются с помощью субстехиометрического количества реагента в органическом растворителе. Это количество выбирают, исходя из известной величины y_s . Одновременно в таких же условиях проводят экстракцию элементов из раствора стандарта, содержащего радиоизотоп исходной удельной активности.

в. Активности равных аликвотных частей органических экстрактов из растворов анализируемого вещества (a) и стандарта (a_s) измеряют в одинаковых условиях. Содержание определяемого элемента в анализируемом веществе (y) рассчитывается по формуле (39).

В этом случае активность очень мала, поэтому удобно, особенно при выполнении массовых определений, работать одновременно с большим числом проб (например, с 20 образцами и 5 стандартами). Таким путем можно увеличить точность определения элементов и использовать средние величины a_s , y_s для расчета y по уравнению (39). Метод изотопного разбавления с использованием ионного обмена отличается от экстракционного тем, что разделения проводятся на катионообменной смоле, а величины a_s и a определяют по активностям равных по объему элюатов (полностью методика определения приведена в разд. V).

При разработке новых методик необходимо провести предварительные эксперименты, подобные тем, которые описаны в разделах, относящихся к активационному анализу (см. IV, 3—IV, 5). Эти эксперименты следует выполнять с помощью радиоактивных индикаторов, поскольку растворы слишком разбавлены и, следовательно, не могут быть измерены спектрофотометрическим методом.

2. Приборы

В большинстве случаев при измерении радиоактивности используют такие простые приборы, как счетчик Гейгера — Мюллера и сцинтилляционный счетчик с кристаллом NaI(Tl) (объем — 5 мл).

Метод радиоактивационного анализа с субстехиометрическим определением следов различных металлов в двуокиси германия^{9, 23, 27, 32}, свинце⁹, кремнии^{24, 25, 53}, сульфате железа²⁶, сульфиде цинка³¹, минеральной воде³¹, алюминии²⁹, гранитах и каолине^{25, 29}, песке¹⁵ и не-

органических кислотах¹⁵ характеризуется высокой избирательностью. Избирательность можно увеличить, используя гамма-спектрометрию²⁸. Субстехиометрический метод также весьма удобен для проведения экспрессных радиохимических разделений элементов. При использовании системы пневмопочты и соответствующей аппаратуры проведено субстехиометрическое определение в железе следов серебра³³ по 2,3 мин. Ag^{108} .

Такие приборы, как спектрофотометр, рН-метр, необходимые для проведения предварительных экспериментов, обычная принадлежность аналитической лаборатории. В опытах по изотопному разбавлению для измерения радиоактивности достаточно иметь счетчик Гейгера — Мюллера или сцинтилляционный счетчик.

3. Растворы реагента, носителя и стандарта

В активационном анализе при проведении субстехиометрического экстракционного выделения элементов обычно используются миллиграммовые количества изотопных носителей. При экстракции дитизонатов металлов количество носителя должно быть в десять раз меньше, чем элемента, так как растворимость дитизонатов в хлороформе и четыреххлористом углероде ниже^{11, 54} растворимости купферонатов, диэтилдитиокарбаматов и т. д. Исходя из этого, концентрацию органического реагента выбирают такой, чтобы объем органической фазы был достаточным для измерения активности. Навеска органического реагента растворяется в воде (купферон) или в органическом растворителе (дитизон). Концентрация его определяется либо по величине коэффициента молярной экстинкции (для дитизона при $\lambda = 620$ нм он равен $34,6 \cdot 10^3$), или экстракционным титрованием. Последнему методу следует отдать предпочтение, так как раствор носителя титруется в тех же условиях (рН, маскирующий реагент), в которых должно проводиться субстехиометрическое выделение элементов. Зная объем раствора органического реагента, необходимый для достижения точки эквивалентности, можно выбрать количество реагента для субстехиометрического выделения элемента. В ряде случаев экстракционное титрование можно проводить без радиоактивных индикаторов, наблюдая за изменением цвета органического слоя⁵⁴ или водной фазы⁵⁵. Подобным образом при ионообменных разделениях концентрация комплексонов, используемых в качестве хелатообразующих реагентов, может быть установлена комплексметрическим титрованием⁵⁶.

Раствор изотопного носителя с точной навеской определяемого элемента можно использовать (после разбавления) и в качестве стандарта для облучения.

При выполнении анализа методом *изотопного разбавления* растворы готовят описанным выше способом и затем разбавляют до нужной концентрации. Разбавленный раствор «носителя», содержащий точно установленное количество определяемого элемента y_s , можно использовать в качестве радиоактивного стандарта, если «пометить» его радиоизотопом «без носителя». В том случае, когда нельзя пренебречь количеством изотопного носителя, находящегося в растворе радиоизотопа, его следует определить (см. разд. VI, 3).

4. Воспроизводимость субстехиометрического выделения элементов

Предварительные эксперименты, проводимые для установления оптимальных условий (величина рН, влияние маскирующих реагентов, время установления равновесия) воспроизводимого экстракционного субсте-

хиометрического выделения элементов, необходимы при разработке как методики радиоактивационного определения, так и методики изотопного разбавления. Аналогичные эксперименты требуются и для разработки метода ионообменного выделения элементов.

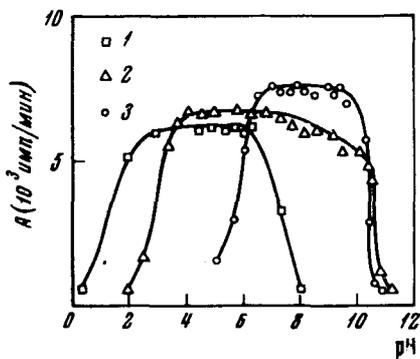


Рис. 4

Рис. 4. Субстехиометрическое экстрагирование Cu (1), Bi (2) и Zn (3) раствором дитиона в CCl_4 ($10^{-5} M$) в зависимости от pH

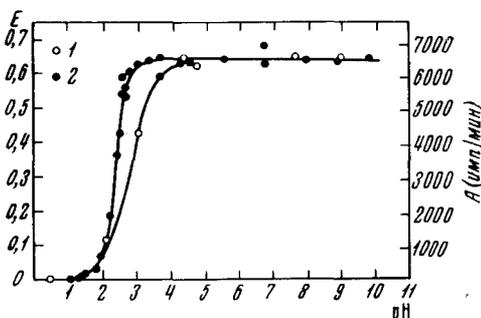


Рис. 5

Рис. 5. Влияние pH на субстехиометрическое экстрагирование (2,32 мкг) раствором оксидинолина в CHCl_3 в присутствии (1) раствора тартрата (1,0 M); 2 — опыты без маскирующего реагента (радиометрические и спектрофотометрические измерения)

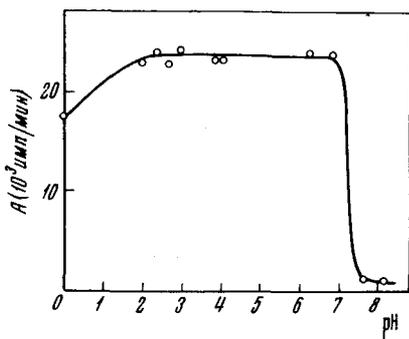


Рис. 6

Рис. 6. Субстехиометрическое экстрагирование купфероната Sb^{III} в зависимости от pH

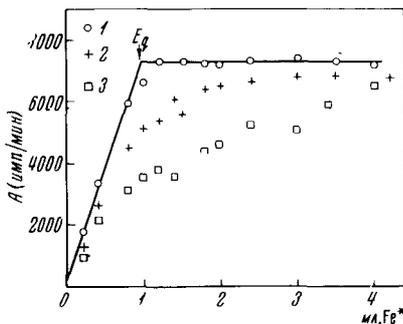


Рис. 7

Рис. 7. Воспроизводимость субстехиометрического экстрагирования купфероната Fe^{III} в CHCl_3 . Железо (2,8 мкг/мл), «меченное» Fe^{59} , время экстракции — 3 мин. 1 — pH 1,7; 2 — в 1,52 N H_2SO_4 ; 3 — в 6 N H_2SO_4 (Eq — точка эквивалентности: радиометрические измерения)

Исследование влияния pH проводится следующим образом. К ряду растворов, содержащих равные, известные количества носителя (и маскирующего реагента, если он используется), добавляют соответствующие количества кислот или щелочей для получения нужных значений pH. Из этих растворов одновременно экстрагируют элементы равными субстехиометрическими количествами органического реагента. После установления экстракционного равновесия количество элемента в органическом слое определяют либо спектрофотометрически (см. рис. 1 и 5), либо радиометрически (если носитель «помечен» радиоактивным изотопом, рис. 4, 5 и 6).

А. Время установления равновесия

Значения рН растворов, содержащих равные, известные количества носителя, доводят до величины, определенной в предварительных экспериментах, а затем проводят экстрагирование субстехиометрическим количеством реагента в течение различного времени контакта фаз.

Б. Воспроизводимость экспериментальных результатов

Воспроизводимость субстехиометрического выделения элементов можно установить следующим образом. Значения рН ряда растворов, содержащих известные возрастающие количества носителя доводят до определенной величины (добавляют буферные растворы и растворы маскирующих реагентов). Экстракцию проводят равными субстехиометрическими количествами реагента в течение времени установления равновесия. Количество элемента в органическом слое определяют спектрофотометрическим или радиометрическим методами. Получается харак-

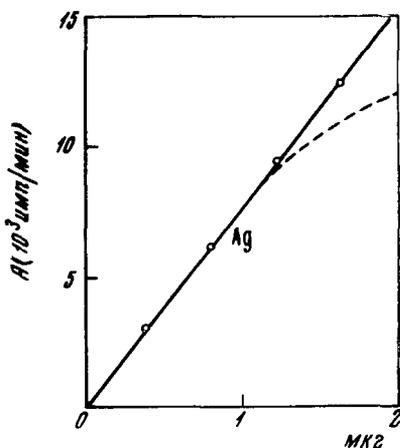


Рис. 8. Зависимость активности дитизоната серебра при экстракции в CS_2 от количества добавленного радиоактивного серебра (количество носителя Ag 200 мкг)

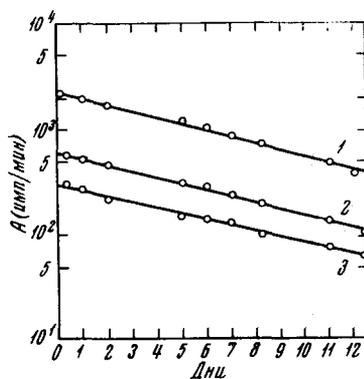


Рис. 9. Кривые спада активности экстрактов (экстракция дитизоном) при анализе облученных образцов: 1 — висмута, 2 — гранита, 3 — горных пород

терная кривая, из которой видно, как влияет на экстракцию высокая кислотность водной фазы (рис. 2 и 7). Воспроизводимость экстракционного извлечения элементов можно определить другим способом: к каждому из растворов, содержащих известные возрастающие количества радиоизотопа, полученного, например, при облучении образца стандарта, добавляют равные, известные количества изотопного носителя. После достижения изотопного равновесия устанавливается нужное значение рН растворов. Затем проводят экстрагирование равными субстехиометрическими количествами органического реагента. Зависимость активности органической фазы от количества добавленного радиоизотопа должна быть линейной. Если количество радиоизотопа не является пренебрежимо малым по сравнению с количеством носителя, наблюдается отклонение от прямой линии, показанное пунктиром (рис. 8).

5. Избирательность субстехиометрического выделения элементов

Предварительное изучение избирательности субстехиометрического экстракционного или ионообменного выделения элементов лучше всего можно провести с помощью радиоактивных изотопов либо определяемого, либо одного из мешающих элементов. В некоторых случаях можно применять и спектрофотометрический метод контроля. Кроме того, определенную оценку избирательности можно сделать по радиохимической чистоте препаратов, выделенных из облученных проб.

Отношение концентраций определяемого (M') и мешающего (M'') элементов в органической фазе [уравнение (25)] или в элюате после ионообменного разделения [уравнение (33)] можно установить экспериментально. Для этого изотопный носитель, к которому добавлены радиоизотопы определяемого элемента, смешивают с соответствующим количеством мешающих элементов. Затем осуществляется субстехиометрическое экстрагирование при предварительно определенных условиях (величина pH, наличие маскирующего реагента и т. д.) и измеряют активность экстрактов. Полученные таким способом данные ³³ (табл. 1) находятся в хорошем согласии с теоретическими расчетами (разд. II, 3). Этот прием можно применять при разработке методик разделения элементов не только для активационного анализа, но и для изотопного разбавления ^{36, 46-49}, где используются более разбавленные растворы.

Описанная ниже методика основана на использовании микрограммовых или субмикрограммовых количеств радиоизотопов мешающих элементов. Эти радиоизотопы сначала добавляют к раствору неактивного носителя определяемого элемента. Затем проводят субстехиометрическое разделение. Об избирательности разделения можно судить по активности экстрактов (или элюатов). Этот метод особенно удобен тогда, когда для достижения требуемой избирательности применяют операции предварительного выделения (например радиоактивационное определение висмута ²⁵ путем субстехиометрического экстрагирования дитизоном при pH 4 ± 2). Ртуть, серебро, медь и благородные металлы экстрагируются одновременно. Если проводится предварительное выделение элементов избытком дитизона из цианидного раствора при pH $9 \div 10$, лишь Bi^{3+} , In^{3+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Tl^+ и, возможно, Ga^{3+} экстрагируются в виде дитизонатов (в CCl_4 и $CHCl_3$) ⁵⁴. Из органического слоя висмут можно реэкстрагировать кислотой. Затем в указанных выше условиях можно провести субстехиометрическое экстрагирование. В табл. 2 приведены результаты предварительного изучения избирательности выделения элементов этим методом. Мешающее влияние свинца и олова как установлено, незначительно. Высокая избирательность, достигаемая при использовании этой методики, дает возможность определять следы

ТАБЛИЦА 1

Влияние посторонних элементов на экстракцию серебра

(добавлялось по 1 мг каждого элемента)

Элемент	Активность нмп/мин*	Элемент	Активность нмп/мин
	15366	In	15119
Mn	15229	Sn ^{II}	15168
Fe	15292	Pb	14912
Co	15069	Cu	15520
Ni	15143	Bi	15350
Zn	15175	Au	64
Cd	15280	Hg	1
		Pd	407

* Измерялась активность 4 мл органической фазы.

ТАБЛИЦА 2

Влияние следовых количеств посторонних элементов на экстракцию висмута
(количество носителя висмута — 400 мкг)

Радиоизотоп	Tl ²⁰⁴	Ga ⁷²	In ^{114 m}	Ag ¹¹⁰	Hg ²⁰³	Cu ⁶⁴
Активность введенного радиоизотопа, имп/мин.	54560	16020	15300	20220	25300	18210
Активность органической фазы после экстракции дитизоном из раствора, содержащего цианид, имп/мин.	28720	30	15120	18	150	60
Активность реэкстракта—раствора HNO ₃ имп/мин.	32880	0	11520	0	0	(5)
Активность органической фазы после экстракции субстехиометрическим количеством реагента, имп/мин	0	0	81	0	0	0
%	0	0	0,5	0	0	0

висмута в таких сложных объектах, как гранит и горные породы²⁵. О радиохимической чистоте экстрактов свидетельствуют данные, приведенные на рис. 9.

У. МЕТОДИКИ СУБСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЛЕДОВ МЕТАЛЛОВ МЕТОДАМИ АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА И ИЗОТОПНОГО РАЗБАВЛЕНИЯ

В этом разделе приведено лишь краткое изложение радиохимических методик. В случае активационного анализа анализируемые образцы и стандарты облучались в реакторе потоком нейтронов 10^{12} — 10^{13} н/см²·сек. Детали методик, касающиеся времени облучения и «охлаждения», стандартов, измерения радиоактивности, предварительных экспериментов, избирательности выделения и т. д., приводятся в оригинальных работах. Анализ объектов, указанных в скобках, выполнялся по той же методике с несущественными изменениями (например, способа растворения анализируемого материала). В случае активационного анализа количество определяемого элемента рассчитывалось по уравнению (8), а в случае метода изотопного разбавления — по уравнению (39).

1. Висмут

Активационный анализ гранита²⁵ (алюминия, кремния, германия).

Раствор носителя, содержащий 200 мкг (Bi)/мл, готовят, растворяя металлический висмут в азотной кислоте и разбавляя раствор водой до соответствующего объема.

Раствор реагента ($7 \cdot 10^{-4}$ M). Раствор дитизона в CCl₄.

Методика. Тонко измельченные облученные образцы гранита после добавления 200 мкг носителя Bi растворяют в смеси кислот (3 мл концентрированной H₂SO₄ + 2 мл концентрированной HNO₃ + добавляемая по каплям 40% HF) в тефлоновом стакане. После удаления избытка фтористоводородной кислоты раствор переносят в делительную воронку, куда было добавлено 30 мл винной кислоты (2 M) и 5 мл 10%-ной аскорбиновой кислоты. Раствор нейтрализуют 6 N NH₄OH и затем добавляют к нему 10 мл 10%-ной KCN. Прибавляют аммиак или боратный буферный раствор до получения pH 10 и проводят последовательное экстрагирование избытком дитизона [время контакта фаз — 3 мин, применяют три порции по 5 мл раствора дитизона ($7 \cdot 10^{-4}$ M)]. Экстракты объединяют, висмут реэкстрагируют раствором, содержащим 5 мл 2,8 N HNO₃ и 1 мл 10%-ной аскорбиновой кислоты. Водную фазу удаляют, доводят pH до 5—6 с помощью ацетатного буферного раствора (0,2 M) и аммиака. Проводят субстехиометрическое экстрагирование 1,6 мл раствора дитизона (10^{-4} M) в течение 2 мин. Активность экстракта измеряют на счетчике Гейгера — Мюллера.

2. Галлий

*Активационный анализ алюминия (кремния, каолина)*²⁹.

Раствор носителя, содержащий 2,32 мг (Ga)/мл, готовят, растворяя навеску чистого металла в концентрированной соляной кислоте и разбавляя раствор водой до требуемого объема.

Раствор реагента. Раствор 8-оксихинолина в хлорформе ($1,0 \cdot 10^{-3}$ M).

Методика. К облученному образцу металлического алюминия (приблизительно 0,2 г) добавляют 1 мл раствора носителя. Образец растворяют в нескольких мл HCl (1:4). Раствор упаривают почти досуха; к остатку приливают 10 мл 7 N H₂SO₄. Раствор переносят в делительную воронку и проводят две последовательные экстракции 1 мл водного раствора купферона (0,15 M) и 5 мл CHCl₃ в течение 90 сек. Водный слой отделяют, разбавляют водой до концентрации по серной кислоте, равной 2 N, и проводят экстракцию двумя последовательными порциями по 5 мл раствора диэтилдитиокарбамата диэтиламмония в хлороформе (0,01 M) в течение 30 сек. После промывания 5 мл CHCl₃ к водной фазе добавляют 0,5 мл раствора аскорбиновой кислоты. Для предотвращения гидролиза алюминия на каждые 10 мг Al добавляют по 0,75 мл раствора тартрата (1,0 M), pH раствора доводят до 5,5—6,0 и в течение 2 мин. выполняют субстехиометрическую экстракцию 5 мл раствора 8-оксихинолина ($1,0 \cdot 10^{-3}$ M). Измеряют активность экстракта. Аналогичным операциям подвергается стандарт.

3. Железо

*Активационный анализ неорганических кислот (песка, кремния)*¹⁵

Раствор носителя, содержащий 1,4 мг (Fe)/мл в 0,01 N, HCl, готовят растворяя чистый металл в HCl и разбавляя раствор до нужного объема.

Раствор реагента. Раствор купферона в воде ($7,5 \cdot 10^{-2}$ M), стабилизированный (NH₄)₂CO₃ (0,1 г/100 мл).

Буферный раствор. Раствор Кларка — Либбса, pH 1,5 (KCl — HCl).

Методика. К облученному образцу неорганической кислоты добавляют сначала 2,5 мл раствора носителя железа, а затем 20 мл 1,5 N H₂SO₄. В течение 3 мин проводят предварительную экстракцию 5 мл раствора диэтилдитиокарбамата диэтиламмония в CHCl₃ (0,01 M). Органический слой удаляют, к водной фазе добавляют 5 мл буферного раствора и 1,7 N NH₄OH до получения pH 1,5—2. Прибавляют примерно 0,1 г аскорбиновой кислоты и проводят предварительную экстракцию купфером (1 мл раствора купферона и 5 мл CHCl₃) в течение 30 сек. Водный слой отделяют, добавляют 1 мл 30% H₂O₂ и проводят субстехиометрическое экстрагирование 1 мл раствора купферона ($7,5 \cdot 10^{-2}$ M) и 5 мл CHCl₃ в течение 3 мин. Измеряют активность экстракта и. Такие же операции проводят с раствором стандарта.

*Анализ кристаллов NaI(Tl) и неорганических кислот методом изотопного разбавления*²²

Раствор радиоизотопа. Раствор хлорида железа в 0,01 N HCl, «меченный» Fe⁵⁹ (500 милликюри/г).

Методика. 0,1—1,0 г NaI (Tl) растворяют в 5 мл воды, добавляют 1—5 мл 3% H₂O₂ и раствор упаривают досуха. Прибавляют известное количество раствора радиоизотопа железа, 5 мл воды. С помощью аммиака доводят pH до 5—7 и проводят экстракцию (0,01 M) раствором ацетилацетона в бензоле в течение 3 мин. Органический слой отделяют и упаривают досуха. Остаток растворяют в 0,001 N HCl, добавляют субстехиометрическое количество ЭДТК и устанавливают pH 2÷3. Раствор выдерживают в течение 10 мин. при повышенной температуре (30—40°) и пропускают через колонку с катионитом Дауэкс-50 со скоростью 0,3 мл/мин. Измеряют активность элюата. Одновременно проводят те же операции с раствором радиоизотопа.

4. Индий

*Активационный анализ двуокиси германия*²³ (кремния, алюминия, чистых реактивов).

Раствор носителя. Раствор InCl₃ в 0,01 M ($4 \cdot 10^{-3}$ M).

Раствор реагента. Раствор двуназдревой соли ЭДТК (10^{-3} M). Буферный раствор, содержащий маскирующие реагенты — 5% цианида калия, 20% тиосульфата натрия в ацетате аммония (1,0 M).

Методика. Растворяют облученную GeO₂ (см. разд. V, 6). К кислому раствору добавляют 1 мл раствора носителя и 5 мл буферного раствора, содержащего маскирую-

шие реагенты, рН доводят до 5—7 и проводят последовательную экстракцию раствором дитизона в CCl_4 (10^{-3} М). Органические слои объединяют и реэкстрагируют индией 2—3 мл H_2SO_4 (0,03 М). К водному слою добавляют 2 мл раствора реагента. Образовавшийся комплексонат индия отделяют от избытка In^{3+} на колонке Дауэкс-50 в Na-форме. Измеряют активность элюата a . С образцом стандарта, содержащим известное количество (y_s) определяемого элемента, одновременно проводят те же операции. Измеряют активность элюата a_s .

*Анализ методом изотопного разбавления воды особой чистоты⁴⁹
(неорганических кислот)*

Раствор радиоизотопов индия. Раствор InCl_3 в 0,001 N HCl «меченный» изотопом In^{115m} без носителя (см. ⁴⁹, ⁵⁷).

Раствор купферона в CHCl_3 готовят непосредственно перед каждой серией опытов путем экстракции его из раствора купферона в 0,001 N HCl (0,05 М) равным объемом хлороформа.

Методика. К кислому раствору анализируемого образца добавляют известное количество (y_s) радиоизотопа индия. рН раствора доводят до 2—3 с помощью соляной кислоты или ацетатного буферного раствора и проводят последовательную экстракцию двумя порциями (по 5 мл) раствора купферона в CHCl_3 . Из объединенных органических слоев индий реэкстрагируют 2—3 мл 0,1 N HCl. Количество извлеченного индия может быть проконтролировано по измерению активности солянокислого раствора в полиэтиленовой кювете на счетчике Гейгера — Мюллера. Выделение элементов не обязательно должно быть количественным. Добавляют несколько капель 5%-ного раствора аскорбиновой кислоты и субстехиометрическое количество ЭДТК. рН раствора доводят до 2—3 ацетатным буфером. Раствор пропускают через колонку с катионитом со скоростью 0,3 мл/мин. Колонку промывают водой. Активность элюата измеряют на сцинтилляционном счетчике или счетчике Гейгера — Мюллера. Таким же образом обрабатывают раствор стандарта — радиоизотопа индия. Измеряют активность элюата a_s .

5. Кобальт

Активационный анализ сульфата железа²⁶

Раствор носителя и раствор CoCl_2 в 0,1 N HCl (200 мкг (Co)/мл).

Раствор реагента. ($6 \cdot 10^{-4}$ М). Раствор 1-нитрозо-2-нафтола в CCl_4 .

Методика. Облученную пробу после добавления 1,00 мл раствора носителя растворяют в горячей серной кислоте (1:9). Железо окисляют несколькими каплями 3%-ной H_2O_2 . Избыток последней разрушают кипячением. После охлаждения и встряхивания раствора в течение 30 сек. проводят последовательное экстрагирование тремя порциями (по 3 мл) 8%-ного раствора купферона в CHCl_3 . Оставшиеся в водной фазе следы купферона удаляют путем промывания ее хлороформом. К водной фазе добавляют 3—5 мл насыщенного раствора NH_4F и 10 мл 20% CH_3COOH , а затем аммиак до получения рН 6÷7. Затем в течение 1,5 мин. проводят субстехиометрическое экстрагирование 5 мл раствора реагента в CCl_4 . Активность экстракта измеряют сцинтилляционным счетчиком.

6. Медь

Активационный анализ двуокиси германия²⁷ (алюминия, неорганических кислот, кремния)

Раствор носителя. Раствор CuSO_4 в 0,001 N H_2SO_4 (0,010 М).

Раствор реагента. Раствор дитизона в CCl_4 ($8,0 \cdot 10^{-4}$ М).

Методика. Облученный образец GeO_2 (приблизительно 0,1 г) растворяют в 3 мл 8 N NaOH. К раствору осторожно по каплям добавляют 8 N H_2SO_4 до появления осадка белого цвета. Этот осадок растворяют в нескольких каплях кислоты и добавляют 0,5 мл раствора носителя. рН доводят до 1 ($\pm 0,5$), затем прибавляют 2 мл 15%-ного водного раствора KI. Проводят субстехиометрическое экстрагирование 5,0 мл раствора реагента в течение 2 мин. Измеряют активность экстракта. Второе последовательное экстрагирование таким же количеством реагента выполняют для проверки полученных результатов (см. раздел IV, 1).

*Определение меди методом изотопного разбавления в воде высокой чистоты⁴⁷
(в неорганических кислотах)*

Раствор радиоизотопа. Раствор Cu^{64} (500 милликюри/г) готовят путем растворения облученного CuSO_4 в подкисленной воде.

Буферный раствор. 15 г KI и 13 г $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ растворяют в дистиллированной воде и добавляют уксусную кислоту до получения $\text{pH } 4,8 \pm 0,2$. Проводят очистку этого раствора от примесей путем экстракции раствором дитизона в CCl_4 . Следы дитизона удаляют промыванием хлороформом.

Методика. К слабо подкисленному анализируемому раствору определенного объема добавляют известное количество (y_s) радиоизотопа меди. После добавления 1,0 мл буферного раствора доводят pH до $4,8 \pm 0,2$ раствором аммиака. Проводят экстрагирование субстехиометрическим количеством раствора дитизона в CCl_4 в течение 5 мин. Экстракт упаривают досуха. Измеряют его активность на счетчике Гейгера — Мюллера. Такие же операции выполняют с раствором радиоизотопа Cu . Измеряют активность экстракта a_s .

7. Молибден

Активационный анализ двуокиси германия³² (кремния, чистых кислот)

Раствор носителя. Раствор молибдата аммония (0,1 М).

Раствор реагента. Раствор оксихинолина в CHCl_3 (0,02 М).

Методика. К облученному образцу GeO_2 после растворения (методика см. в разд. V, 6) добавляют 1 мл раствора носителя. Доводят pH до 1,3. Раствор встряхивают в течение 5 мин. с 5 мл раствора оксихинолина в CHCl_3 (0,02 М). Органический слой дважды промывают H_2SO_4 (0,001 М) и измеряют активность Mo^{99} . Обработку образца стандарта проводят по той же методике.

8. Мышьяк

Активационный анализ кремния⁵³ (чистых реактивов, алюминия)

Раствор носителя, 4 мг (As)/мл, готовят растворением соответствующего количества трехоксида мышьяка в 1,5 N NaOH (о методе приготовления носителя сурьмы см. в разд. V, 11).

Раствор реагента. 2 г $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 250 мл дистиллированной воды и тщательно перемешивают с 250 мл раствора диэтилдитиокарбамата натрия (водный раствор содержит 1 г реагента). Осадок диэтилдитиокарбамата цинка экстрагируют 500 мл хлороформа. Раствор фильтруют и помещают в темную склянку. Приготовленный таким образом раствор не разлагается в течение долгого времени. (Об использовании диэтилдитиокарбамата диэтиламмония см. работу⁵³).

Методика. После удаления с облученного образца кремния поверхностных загрязнений смесь $\text{HF} - \text{HNO}_3$, к нему добавляют 0,5 мл раствора носителя мышьяка. Образец кремния растворяют, и кремний удаляют дистилляцией по методике, описанной в разд. V, 11. К остатку добавляют 20 мл 3 N HCl. Раствор переносят в делительную воронку и проводят экстрагирование 4 мл раствора диэтилдитиокарбамата диэтиламмония в течение 1 мин. Водный слой промывают 4 мл CHCl_3 (время контакта фаз — 30 сек.) и переносят в стеклянный стакан. К раствору добавляют 50 мг KI. Раствор нагревают почти до кипения, затем охлаждают и добавляют примерно 0,1 г аскорбиновой кислоты. После добавления 40 мл воды (до получения $\sim 1,0$ N HCl) прибавляют 1 мл раствора купферона (0,5 М). Образующийся осадок тут же экстрагируют 5 мл CHCl_3 (время контакта фаз — 30 сек.). Водный слой промывают 5 мл CHCl_3 , добавляют 10 мл HCl (до получения $\sim 2,5$ N HCl). Раствор перемешивают несколько секунд и затем проводят субстехиометрическое экстрагирование 8 мл раствора диэтилдитиокарбамата цинка в хлороформе в течение 2 мин. Активность (a) экстракта измеряют на сцинтилляционном счетчике с коллодием. (Можно также провести последовательное субстехиометрическое экстрагирование двумя порциями (по 4 мл) раствора реагента (см. раздел IV, 1). Одновременно облученный стандарт мышьяка обрабатывают таким же образом и измеряют активность экстракта (a_s).

9. Ртуть

Активационный анализ сульфида цинка (минеральных вод)³¹

Раствор носителя. Раствор 200 мкг/мл $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ в разбавленной азотной кислоте.

Раствор реагента. Раствор дитизона в CCl_4 ($2 \cdot 10^{-4}$ М).

Методика. К облученному образцу ZnS ($\sim 0,1$ г) добавляют 7 мл концентрированной H_2SO_4 , 3 мл концентрированной HNO_3 и 1 мл раствора носителя. После рас-

творения образца раствор разбавляют водой и кипятят до появления белых паров SO_3 . Раствор разбавляют до 2 N H_2SO_4 и добавляют 10 мл 10%-ного раствора мочевины. Встряхивают в течение 2 мин. в делительной воронке, добавляют 5 мл раствора дитизона в CCl_4 ($2 \cdot 10^{-4} M$) и проводят субстехиометрическое экстрагирование в течение 2 мин. Органический слой отделяют и измеряют активность экстракта. Одновременно проводят те же операции с образцом стандарта.

*Анализ минеральных вод и сульфида цинка методом изотопного разбавления*³¹

Раствор радиоизотопа ртути. Раствор $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ в 0,01 N HNO_3 «меченный» изотопом Hg^{203} без носителя.

Методика. К 200 мл минеральной воды добавляют 20 мл 5 N H_2SO_4 , известное количество (y_s) радиоизотопа ртути, 2 мл 10%-ного раствора мочевины. Раствор оставляют на 2 часа, после чего проводят субстехиометрическую экстракцию дитизоном. Измеряют активности (a и a_s) экстрактов анализируемого и стандартного образца.

10. Серебро

*Активационный анализ свинца, не содержащего серебра*⁹, а также железа³³, кремния, алюминия, двуокиси германия⁹

Раствор носителя. Раствор AgNO_3 , ($1 \cdot 10^{-3} M$), содержащий небольшое количество HNO_3 .

Раствор реагента. Раствор дитизона в CCl_4 ($2 \cdot 10^{-4} M$).

Методика. Облученный образец металлического свинца растворяют в 15 мл HNO_3 (1:2) и добавляют 2 мл раствора носителя. После упаривания досуха остаток растворяют в 10 мл HNO_3 (0,1 M) и проводят субстехиометрическое экстрагирование 8 мл раствора реагента в течение 3 мин. (можно провести экстрагирование двумя порциями по 4 мл, см. раздел IV, 1). Измеряют активность экстракта. Такие же операции проводят с раствором стандарта.

*Анализ биологических объектов методом изотопного разбавления*⁴⁵

Раствор радиоизотопа. Слабо подкисленный раствор нитрата серебра, «меченный» Ag^{110} .

Методика. 1 г высушенных на воздухе листьев *mentha* озоляют при 600° после дозавления определенного количества радиоизотопа серебра (y_s). Остаток растворяют в HNO_3 . После разбавления раствора до 1 N HNO_3 проводят экстракцию субстехиометрическим количеством раствора дитизона в CCl_4 в течение 5 мин. Активность экстракта измеряют на сцинтиляционном счетчике или счетчике Гейгера — Мюллера. С раствором стандарта (радиоизотопа серебра) проводят те же операции. Измеряют активность экстракта a_s .

11. Сурьма

*Определение сурьмы в кремнии (алюминии, германии, неорганических кислотах) методом активационного анализа*²⁸.

Раствор носителя, 8,0 мг (Sb)/мл, готовят растворяя соответствующее количество металлической сурьмы в небольшом объеме концентрированной серной кислоты и разбавляя до нужного объема разбавленной соляной кислотой.

Раствор реагента. Раствор купферона в воде ($5 \cdot 10^{-2} M$).

Методика. После удаления поверхностных загрязнений смесью $\text{HF} + \text{HNO}_3$ к облученному образцу кремния одновременно добавляют 0,5 мл раствора носителя сурьмы, 10—20 мл 40% HF и 2 капли концентрированной H_2SO_4 . Затем образец растворяют при добавлении концентрированной азотной кислоты. Фторид кремния удаляют дистилляцией. Упаривание производят почти досуха, до появления паров SO_3 . Затем добавляют 30 мл 0,5—1,0 N H_2SO_4 . Раствор переносят в делительную воронку. После добавления к нему 2 мл 0,5 N раствора купферона проводят предварительную экстракцию 5 мл CHCl_3 в течение 30 сек. Органический слой удаляют. Экстракцию повторяют еще раз. Водный слой промывают 5 мл CHCl_3 и переносят в стеклянный стакан. Раствор нагревают почти до кипения, охлаждают. Затем к нему сначала добавляют 0,1 г аскорбиновой кислоты. Раствор переносят в делительную воронку, прибавляют 40 мл дистиллированной воды. С помощью аммиака доводят рН до 3 ± 1 . После этого осуществляют субстехиометрическое экстрагирование 1 мл ($5 \cdot 10^{-2} M$) раствора купферона и 4 мл CHCl_3 . Измеряют активность экстракта. Одновременно облученный стандарт сурьмы обрабатывают так же, как и анализируемый образец.

*Определение сурьмы в чистом свинце методом изотопного разбавления*⁴³

Образец металлического свинца растворяют в смеси азотной и винной кислот и добавляют сначала соляную кислоту до получения раствора HCl (3:1), а затем — известное количество (y_s) раствора стандарта радиоизотопа сурьмы. После восстановления сурьмы (V) до трехвалентного состояния с помощью SnCl₂, в раствор вводят нитрат натрия. Избыток NaNO₂ разрушают мочевиной. После этого в раствор, разбавленный водой до HCl (1:9), добавляют субстехиометрическое количество метилвиолета и проводят экстракцию толуолом. Измеряют активность (a) полученного экстракта. Одновременно аналогичным операциям подвергают раствор стандарта. Измеряют активность экстракта (a_s). Количество сурьмы в анализируемом образце рассчитывают по уравнению (39).

12. Цинк*Активационный анализ двуокиси германия*²⁷ (кремния, чистых реактивов)

Раствор носителя. Раствор ZnSO₄ в 0,001 н. H₂SO₄ (0,01 M).

Раствор реагента. Раствор дитизона в CCl₄. (8·10⁻⁴ M).

Буферный раствор, содержащий маскирующий реагент, готовят, смешивая 30 мл диэтанолдитиокарбамата (см. ниже) и 60 мл (0,05 M) раствора оксалата аммония в NH₄Cl (0,1 M) pH доводят до 8,5±0,5 раствором аммиака.

Методика. После растворения облученного образца (см. раздел V, 6) добавляют 0,5 мл раствора носителя. Раствор нейтрализуют аммиаком и добавляют 5 мл буферного раствора, содержащего маскирующий реагент. Затем раствор (pH 8±1) встряхивают в течение 5 мин. с 10 мл раствора дитизона в CCl₄ (10⁻⁴ M). Можно также провести две последовательные экстракции 5 мл порциями раствора реагента (см. раздел IV, 1). Аналогичные операции проводят с известным количеством образца стандарта (y_s). Измеряют активность экстракта a_s .

*Анализ воды особой чистоты методом изотопного разбавления*⁵⁰

Раствор радиоизотопа цинка. Раствор ZnSO₄, меченный изотопом Zn⁶⁵ «без носителя» в 0,01 N H₂SO₄.

Диэтанолдитиокарбамат готовят, смешивая 6,0 г диэтанолamina с 3,5 г CS₂ в 120 мл абсолютного метилового спирта. Приготовленный таким образом реагент смешивают затем с 450 мл 0,1 M буферного раствора (NH₄Cl — NH₄OH).

Методика. К 10 мл слабо подкисленного раствора анализируемого образца добавляют определенное количество (y_s) радиоизотопа цинка. Добавляют буферный раствор, содержащий маскирующий реагент, до получения pH 7,5—8,5. Проводят субстехиометрическое экстрагирование раствором дитизона в CCl₄ в течение 5 мин. Измеряют активность органического слоя. Точно такие же операции проводят с раствором радиоизотопа цинка.

VI. АНАЛИЗ СМЕСЕЙ РАДИОИЗОТОПОВ**1. Субстехиометрическое определение радиоактивных загрязнений в препаратах радиоизотопов**

При использовании радиоактивных изотопов в химии, биологии, медицине и т. д. необходима максимально возможная степень радиохимической чистоты применяемых препаратов. Радиоактивные загрязнения могут также мешать при измерениях абсолютной активности. В связи с этим разработан целый ряд методов контроля радиохимической чистоты, большинство из которых включает методы радиохимического отделения элементов⁵⁸⁻⁶². При радиохимическом анализе смеси радиоизотопов обычно используют миллиграммовые количества неактивных изотопных носителей выделяемых элементов. После установления равновесия изотопного обмена осуществляется радиохимическое выделение элементов. Общую абсолютную активность A^* радиоактивной примеси (присутствующей в выделенном препарате) можно рассчитать по формуле:

$$A^* = a^* \frac{x}{m}, \quad (41)$$

где a^* — абсолютная активность выделенной фракции веса m , x — количество добавленного носителя. Уравнения (41) и (43) — (46) точны лишь в тех случаях, когда количество изотопного носителя, первоначально имевшегося в анализируемом образце, пренебрежимо мало по сравнению с x . Это условие в большинстве случаев выполняется, так как x — обычно порядка миллиграммов. Количество изотопного носителя, первоначально имевшегося в растворе радиоизотопа, можно также проверить способом, указанным в разделах IV,3 (рис. 8) или VI,3. Количество r радиоактивной примеси, присутствующей в анализируемом препарате, выражается формулой:

$$r(\%) = \frac{A^*}{\Sigma A^*} 100, \quad (42)$$

где ΣA^* — общая абсолютная активность анализируемого препарата. Для определения r необходимо выделить данный посторонний радиоизотоп — примесь в *радиохимически чистом виде*, причем в форме, удобной для измерения абсолютной активности.

Химическая форма также должна быть вполне определенной. Это позволяет определить m . Предложенные методики часто занимают много времени, поскольку для достижения радиохимической чистоты требуется выполнение ряда операций разделения элементов. По аналогии с акти-вационным анализом, где избирательное субстехиометрическое выделе-ние определенного радиоизотопа из смеси различных радиоактивных продуктов может быть проведено в течение нескольких минут, можно ожидать, что и в рассматриваемом случае будет весьма эффективным использование субстехиометрического метода выделения элементов. Рассмотрим следующие соображения⁶². При радиохимическом выделении добавляют известное количество x изотопного носителя определяемой радиоактивной примеси. Затем выделяют фракцию веса m и измеряют ее относительную активность a . Общую относительную активность A радиоактивной примеси можно рассчитать по формуле:

$$A = a \frac{x}{m}. \quad (43)$$

Такое же выражение применимо к образцу стандарта:

$$A_s = a_s \frac{x_s}{m_s} \quad (44)$$

В образце стандарта содержатся лишь радиоизотопы определяемого элемента. Когда $x = x_s$ и $m = m_s$:

$$A = A_s \frac{a}{a_s} \quad (45)$$

Для расчета r необходимо знать общую абсолютную активность A^* определяемого радиоизотопа. Абсолютные активности можно выразить так: $A^* = kA$ и $A_s^* = k_s A_s$. Физические и химические формы фракций, выделенных субстехиометрическим количеством реагента, являются одинаковыми. В обоих случаях измеряется активность одного и того же

радиоизотопа, поэтому $k = k_s$. Общая абсолютная активность определяемой радиоактивной примеси A^* рассчитывается по формуле:

$$A^* = A_s^* \frac{a}{a_s} \quad (46)$$

из которой по уравнению (42) находят r . При использовании такой методики нет необходимости определять химический выход носителя, так как общая абсолютная активность A_s рассчитывается по величинам относительных радиоактивностей (a и a_s) элементов, выделенных из анализируемого образца и образца стандарта с помощью субстехиометрического количества реагента, и по величине общей абсолютной активности A^* стандарта. Избирательность этой методики и оптимальные условия выделения элементов определяются так же, как и при субстехиометрическом определении в активационном анализе (см. разд. II). Методики отделения, изложенные в разд. V применительно к активационному анализу, можно использовать и для определения радиоактивных примесей.

2. Радиохимический анализ продуктов деления

При радиохимическом анализе продуктов деления исследуемый изотоп должен быть выделен из смеси осколков деления в радиохимически чистом виде, причем в форме, удобной и для определения его химического выхода, и для измерения абсолютной β -активности a_s^* . Выход деления можно рассчитать, если известна абсолютная β -активность A_s^* . В этом случае субстехиометрическое выделение элементов благодаря высокой избирательности приведет, видимо, к упрощению применяемых методик⁵⁸ (например, для Zn, Ag, Sb, Pd, Mo, As и т. д.). Когда доступен стандарт с известной абсолютной активностью определяемого элемента, A^* можно рассчитать по уравнению (46). В других случаях используется уравнение (41), причем химический выход x/m предварительно определяется путем, например, экстракционного титрования (см. разд. IV, 3), выполняемого в тех же условиях (рН, маскирующие реагенты и т. д.), что и радиохимический анализ.

3. Определение малых количеств изотопных носителей в препаратах радиоизотопов

Во многих случаях необходимо знать как степень радиохимической чистоты, так и количество изотопного носителя. Поскольку количество носителя при выделении радиоизотопов обычно очень мало, его определение следует проводить с помощью высокочувствительных методов: спектрофотометрии, полярографии, спектрального анализа и т. д. Метод обратного изотопного разбавления⁵⁸ можно применить для этой цели только в сочетании с вышеупомянутыми методами, так как для определения удельной активности ($S = a/m$) требуется измерение не только активности a , но и количества m определяемого элемента, находящегося в выделенной фракции. По величинам удельных активностей фракций, выделенных из растворов анализируемого радиоизотопа (S_1) и смеси его (S_2) с известным количеством Y_s неактивного стандарта, количество носителя Y в анализируемом растворе, вычисляется по уравнению:

$$Y = Y_s \left(\frac{S_2}{S_1 - S_2} \right) \quad (48)$$

Так как активности фракций, выделенных с помощью субстехиометрического количества реагента, прямо пропорциональны удельным активностям, Y можно вычислить из соотношения:

$$Y = Y_s \left(\frac{a_2}{a_1 - a_2} \right) \quad (49)$$

где a_1 — активность фракции, выделенной субстехиометрическим количеством реагента из раствора анализируемого радионуклида, а a_2 — активность фракции, субстехиометрически выделенной из смеси, содержащей известное количество Y_s неактивного изотопного стандарта в определенном объеме раствора анализируемого радионуклида. Чувствительность этого метода очень высока, так как она ограничена лишь величиной глухого опыта (см. разд. III, 5) и степенью разбавления, при которой можно с достаточной воспроизводимостью провести субстехиометрическое выделение элементов. Из указанных выше (в разд. III) теоретических предположений, следует, что для этой цели пригодна экстракция растворами купферона и дитизона. Столь малые количества индия, как $5 \cdot 10^{-5}$ мкг/10 мл раствора, определялись методом изотопного разбавления при использовании ЭДТК (в качестве хелатообразующего реагента) и изотопа In^{115m} «без носителя»⁴⁹. Такая же чувствительность бесспорно может быть достигнута и в рассматриваемом случае. Необходимый объем и концентрация реагента, вводимого в субстехиометрическом количестве, указаны в оригинальных статьях^{44, 62}.

ВИИ. ПРЕИМУЩЕСТВА, НЕДОСТАТКИ И ПЕРСПЕКТИВЫ МЕТОДА СУБСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Субстехиометрическое определение элементов позволяет существенно упростить радиохимические методики, применяемые в активационном анализе, уменьшить время анализа. Например, определение меди и цинка в чистой двуокиси германия требует выполнения ряда операций радиохимического разделения (многократная дистилляция GeCl_4 , осаждение, растворение, электролиз, операции «сбросного» отделения от ряда элементов и т. д.) для достижения радиохимической чистоты измеряемых препаратов^{63, 64}. Субстехиометрическое экстрагирование меди и цинка дитизоном можно провести непосредственно из раствора облученного образца, несмотря на то, что активность образовавшихся изотопов германия может быть в 10^6 или в 10^7 раз больше активности меди и цинка. Кроме того, нет необходимости в определении химического выхода носителя. Недостатком метода субстехиометрического определения элементов является невозможность достижения выхода более 75%. Снижение чувствительности в большинстве случаев компенсируется уменьшением времени, необходимого для выделения элементов. Это особенно справедливо при выполнении радиоактивационного определения примесей³² по короткоживущим изотомам типа: Co^{60m} , Cu^{66} , Ga^{70} , Tl^{206} и т. д. Можно ожидать, что многие экспрессные методики радиохимического разделения будут улучшены, если выделять элементы с помощью субстехиометрического количества реагента. Например, субстехиометрическое определение ванадия путем экстрагирования оксихинолином, бесспорно, более удобно, чем обратный активационный анализ³⁴. Разработанные методики субстехиометрического определения можно применять в модифицированном виде к анализу других материалов. Можно также ожидать, что будут предложены новые методики разделения для определения

металлов. Весьма многообещающим, по-видимому, будет использование экстракционных систем ионных ассоциатов²⁰.

Субстехиометрическое выделение элементов, вплоть до настоящего времени, ограничивалось металлами. Однако, возможно, что в активационном анализе при использовании значительных количеств носителей, будут разработаны и методики определения неметаллов.

Использование принципа субстехиометрического выделения позволяет применять метод изотопного разбавления для определения даже следовых количеств элементов (меньше 10^{-6} г). В некоторых случаях можно достичь более высокой чувствительности определения, чем мето-

дом активационного анализа (рис. 10)

^{65, 66}, в частности, при использовании радиоизотопов с высокой удельной активностью или радиоизотопов «без носителя». Преимущество метода изотопного разбавления по сравнению с методом радиоактивационного анализа заключается в том, что активность радиоизотопов, с которой приходится иметь дело при определении элементов методом изотопного разбавления, очень мала, и в том, что не требуется облучения анализируемого образца в ядерном реакторе. Для определения малых количеств носителя в препаратах радиоизотопов можно применять метод обратного изотопного разбавления. В отличие от активационного анализа в случае анализа методом изотопного разбавления изотопный носитель не добавляется. Поэтому концентрация элемента, используемого в химических операциях при определении элементов методом изотопного разбавления, очень мала, а выбор реагента для субстехиометрического выделения ограничен. Как и в случае других методов анализа, сопровождающихся разложением образца (спектрофотометрия, полярография и т. д.), в рассматриваемом методе следует обращать особое внимание на возможность загрязнения анализируемой пробы определяемым элементом при растворении и субстехиометрическом выделении. Следовательно, реагенты, химическая посуда и дистиллированная вода должны быть особо тщательно очищены. Несмотря на эти осложняющие обстоятельства, можно ожидать, что метод изотопного разбавления найдет значительное применение, особенно при анализе растворов или легко растворимых объектов (т. е. когда для растворения материала используются небольшие количества концентрированных кислот или щелочей).

Субстехиометрическое разделение элементов с использованием комплексонов можно успешно применять и в случае очень разбавленных растворов, когда проводится определение весьма малых количеств металлов. Для отделения комплексонов от избытка не вступивших в реакцию ионов металла можно использовать не только ионный обмен, но и электрофорез. До настоящего времени лишь итрий и европий были определены этим методом (совместно с В. Кноблохом). Применение электрофореза кажется весьма многообещающим, особенно для определения изотопного носителя при получении радиоактивных препаратов.

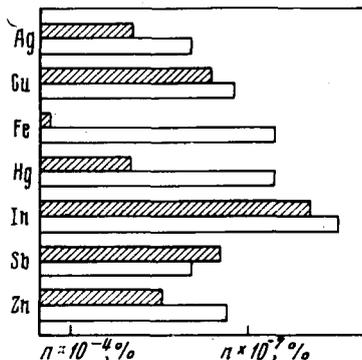


Рис. 10. Чувствительность определения некоторых металлов методом активационного анализа (расчетные величины для потока нейтронов $5 \cdot 10^{11}$ см²·сек.^{65,66}) и изотопного разбавления (субстехиометрическое определение, достигнутые значения).

На основании указанных теоретических представлений можно выбрать оптимальные условия и реагенты для радиометрического титрования (экстракционного или комплексометрического) с использованием метода субстехиометрических выделений элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. V. Hevesy, H. Levi, K. danske videnske. Selsk. Mat.-fys. Medd, **14**, 5 (1936).
2. R. C. Koch, Activation analysis, Acad. Press, N. Y., 1960.
3. W. Schulze, W. Bock-Werthmann, Neutronenaktivierung als analytisches Hilfsmittel, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1962.
4. C. E. Grouthamel, Applied gamma-ray spectrometry, Pergamon Press, Oxford, 1960.
5. F. Běhounek, Atomic Energy Rev., **1**, 2, IAEA, Vienna, 37 (1963).
6. R. Hara, Там же, **1**, IAEA, Vienna, 93 (1963).
7. G. W. Leddicotte, W. T. Mullins, L. C. Bate, J. E. Emery, R. E. Drushel, W. A. Brooksbank, Proc. 2nd UN Int. Conf., PUAE, **28**, 478 (1958).
8. J. Růžička, J. Starý, Talanta, **10**, 287 (1963).
9. J. Růžička, J. Starý, A. Zeman, Там же, **10**, 905 (1963).
10. J. Růžička, J. Starý, Там же, **8**, 228 (1961).
11. J. Starý, Metal chelates solvent extraction, Pergamon Press, Oxford, 1964.
12. К. Б. Яцимирский, В. П. Васильев, Константы нестойкости комплексных соединений, Изд-во АН СССР, М., 1959.
13. J. Bjerrum, G. Schwarzenbach, L. G. Sillén, Stability Constants. Parts I and II, Chem. Soc. London, 1957—1958.
14. G. H. Morrison, H. Freiser, Solvent extraction in analytical chemistry, John Wiley and Sons, Inc., N. Y., 1957.
15. J. Růžička, A. Zeman, J. Starý, Radiochemical methods of analysis, **2**, IAEA, Vienna, 311 (1965).
16. J. Starý, J. Smížanská, Analyt. chim. acta, **29**, 545 (1964).
17. H. Bode, F. Neumann, Ztschr. analyt. Chem., **172**, 1 (1959).
18. E. J. Serfass, W. S. Levine, P. J. Prang, M. H. Perry, A. E. S. research project, № 2, Plating, **36**, 818 (1949).
19. Ю. А. Банковский, А. Ф. Иевиньш, З. Э. Лиелина, Ж. аналит. химии, **15**, 4 (1960).
20. Г. А. Пережогин, И. П. Алимарин, Там же, **20**, 793 (1965).
21. А. Земап (частное сообщение).
22. J. Starý, J. Růžička, Talanta, **8**, 775 (1961).
23. A. Zeman, J. Starý, J. Růžička, Там же, **10**, 981 (1963).
24. J. Růžička, J. Starý, A. Zeman, Там же, **11**, 1151 (1964).
25. J. Růžička, A. Zeman, L. Obrusnik, Там же, **12**, 401 (1965).
26. A. Galik, Substoichiometric determination of traces of cobalt by activation analysis and isotopic dilution, Diploma Thesis, Faculty of Technical and Nuclear Physics, Prague 1963.
27. A. Zeman, J. Růžička, J. Starý, Talanta, **10**, 685 (1963).
28. M. Krivanek, P. Kukula, J. Slunecsko, Там же, **12**, 721 (1965).
29. A. Zeman, J. Růžička, V. Kuvik, Там же, **18**, 271 (1965).
30. J. Starý, J. Růžička, Там же, **11**, 687 (1964).
31. Я. Ружичка, И. Стары, А. Земап, Ж. аналит. химии, **19**, 932 (1964).
32. J. Starý, A. Zeman, J. Růžička, Analyt. chim. acta, **29**, 103 (1963).
33. T. B. Pierce, P. P. Pech, Analyst., **88**, 603 (1963).
34. Y. Kamemoto, S. Yamagishi, Talanta, **11**, 27 (1964).
35. G. V. Hevesy, R. Hobbie, Ztschr. Analyt. Chem., **88**, 1 (1932).
36. И. Е. Старик, Пробл. сов. геол., **3**, 70 (1933).
37. J. Růžička, Chem. Listy, **56**, 783 (1962).
38. I. P. Alimarin, G. V. Bilimovitsch, Int. J. appl. Rad. Isotopes, **7**, 169 (1960).
39. R. H. Mayor, C. J. Collins, J. Amer. Chem. Soc., **73**, 471 (1951).
40. A. S. Keston, S. Underfriend, R. K. Сапаан, Там же, **71**, 249 (1949).
41. J. Růžička, Colln. Czech. chem. Commun., **25**, 199 (1960).
42. J. Růžička, P. Beneš, Там же, **26**, 1784 (1961).
43. И. Е. Зимаков, Г. С. Рожавский, Тр. Комиссии по аналит. химии АН СССР, **9**, 231 (1958).
44. N. Suzuki, Sci. Rep. Tohoku Univ., Ser. I, **43**, 161 (1969).
45. N. Suzuki, Nippon Kagaku Zasshi, **80**, 370 (1959).
46. J. Růžička, J. Starý, Talanta, **8**, 535 (1961).
47. J. Růžička, J. Starý, Там же, **9**, 617 (1962).

48. J. Starý, J. Růžička, M. Salamon, Там же, **10**, 375 (1963).
49. J. Růžička, J. Starý, Там же, **11**, 691 (1964).
50. J. Starý, J. Růžička, Там же, **8**, 396 (1961).
51. И. П. Алимарин, Ж. анализ. химии, **18**, 1412 (1965).
52. R. E. Thiers, Separation, concentration and contamination, Symp. on trace analysis, New York Academy of Medicine, N. Y., 1955.
53. A. Zeman, J. Růžička, J. Starý, E. Klečková, Talanta, **11**, 1143 (1964).
54. Г. Иванчев, Дитизон и его применение, ИЛ, М., 1961.
55. J. Růžička, Talanta, **11**, 887 (1964).
56. R. Příbil, Komplexony v chemické analýze, Nakladatelství CSAV, Prague, 1957.
57. Н. П. Руденко, И. Стары, Радиохимия, **1**, 700 (1959).
58. А. К. Лаврухина, Т. В. Малышева, Ф. И. Павлоцкая, Радиохимический анализ, Изд. АН СССР, М., 1963.
59. W. W. Meinke, Nucleonics. Analyt. Chem., **28**, 736 (1956); **30**, 686 (1958).
60. W. W. Meinke, Там же, **32**, 104R (1960).
61. G. W. Leddicotte, Там же, **34**, 143R (1962).
62. J. Růžička, Colln. Czech. chem. Commun, **30**, 1802 (1965).
63. И. П. Алимарин, Ю. В. Яковлев, А. И. Жабин, Применение меченых атомов в аналитической химии, Изд. АН СССР, М., 1955.
64. G. H. Morrison, J. F. Cosgrove, Analyt. Chem., **28**, 320 (1956).
65. G. W. Leddicotte, Proc. IAEA Symp. on Radioactivation Analysis, Vienna, June 1959, Butterworths, London, 61 (1960).
66. W. W. Meinke, Science, **121**, 3137, 177 (1955).

ЧССР, Прага

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА *

1. И. П. Алимарин, Г. А. Пережогин, Talanta, **14**, 109 (1967).
 Субстехиометрические разделения в активационном анализе. Экстракция координационно-несольватированных солей. Исследована экстракция ионных ассоциатов, образованных катионами тетрафениларсония (ТФА) с галогенидами, кислородсодержащими анионами (Mn, Re, Cr), анионными галогенидными комплексами металлов (Ti, Au, Ga), а также экстракция тетрафенилборатов катионов щелочных металлов (Rb, Cs).
2. C. Ballaux, R. Dams, J. Hoste, Analyt. chim. acta, **35**, 141 (1966).
 Определение цинка путем субстехиометрического изотопного разбавления. Описано выделение дитизоната цинка CSl_4 .
3. G. V. Briscoe, J. Růžička, M. Williams, B. G. Cooksey, Talanta, **14**, 1457 (1967).
 Непрерывное субстехиометрическое определение следовых количеств ртути методом изотопного разбавления. Приведены результаты опытов по автоматизированию процесса субстехиометрического экстрагирования.
4. D. A. Beardsley, G. V. Briscoe, J. Růžička, Talanta, **14**, 18, 879—886, IV (1967).
 Субстехиометрическое определение золота методом изотопного разбавления. Описана экстракция диэтилдитиокарбамата Au (I) субстехиометрическим количеством диэтилдитиокарбамината цинка.
5. D. A. Beardsley, G. V. Briscoe, J. Růžička, M. Williams, Talanta, **12**, 829 (1965).
 Субстехиометрическое определение следовых количеств золота методом нейтронно-активационного анализа. Описана экстракция золота в виде диэтилдитиокарбамината.
6. P. Venes, J. Růžička, Jaderna energie, **12**, 179 (1966).
 Субстехиометрическое определение содержания носителя в препарате Zn^{65} без носителя. Описана субстехиометрическая экстракция дитизоната цинка.
7. G. V. Briscoe, A. Dodson, Talanta, **14**, № 9, 1051—1060, VI (1967).
 Субстехиометрическое определение редкоземельных металлов методом изотопного разбавления. В качестве реагента при субстехиометрическом извлечении Yb и Tb использован комплексон III. Остающуюся незакомплексованную часть определяемых металлов экстрагируют ТТА.
8. С. М. Гращенко, Э. В. Собонович, Радиохимия, **9**, 412 (1967).
 Субстехиометрическое экстракционно-радиометрическое определение микрограммовых количеств урана методом изотопного разбавления. После экстракции теноилтрифторацетоном уран реэкстрагируют субстехиометрическим количеством арсеназо III.
9. P. le Henaff, C. r., Acad. sci. **C262**, 1667, (1967).
 Субстехиометрическое определение неизотопных радиоактивных примесей и содержания изотопа, свободного от носителя, при радиохимических синтезах.

* Составлена переводчиком, в тексте не упомянута.

10. И. Е. Зимakov, Получение и анализ веществ особой чистоты, «Наука», М., 1966, стр. 102.
Описано применение метода многократного изотопного разбавления для определения микропримесей.
11. Кохара Хитоси, Исибаси Нобухико, Japan Analyst, 15, 642 (1966).
Определение следовых количеств кобальта методом изотопного разбавления с использованием комплексообразования и хроматографии на бумаге. Методом восходящей бумажной хроматографии отделяют комплекс Со с субстехиометрическим количеством β -нитрозо- α -нафтола.
12. F. Kukul'a, V. Mudrova, M. Krivanek, Talanta, 14, 233 (1967).
Применение тенолтрифторацетона (ТТА) для определения марганца активационным анализом. Описана экстракция Mn^{II} раствором ТТА в этилацетате.
13. K. Kudo, H. Araki, M. Fujimoto, Y. Sato, Radioisotopes, 16, 549—550 (1967).
Радиоактивационное определение меди в арсениде галлия. Описано субстехиометрическое выделение меди дитизином.
14. К. Кудо, Нихон кагаку дзасси, 86, 1050 (1965).
Субстехиометрическое активационное определение золота с родамином В.
15. M. Kyr's, Analyt. chim. acta, 33, 245 (1965).
Метод количественного анализа с использованием радиоизотопов, основанный на зависимости распределения от концентрации. I. Теоретические калибровочные графики и сравнение с субстехиометрическим выделением.
16. А. К. Лаврухина, И. С. Каличева, Г. М. Колесов, Геохимия, 1967, 651.
Нейтронноактивационное определение Sc в метеоритах с применением субстехиометрического разделения и γ -спектрометрии. Проведено субстехиометрическое ионообменное разделение с использованием комплексона III.
17. В. Мудрова, Р. Кукүла, Isotopenpraxis, 3, 51—53 (1967).
Субстехиометрическое активационное определение марганца в реактивах и материалах мишеней, используемых для получения Mn .
18. Г. А. Пережогин, Ж. аналит. химии, 21, 879 (1966).
Нейтронноактивационное определение следов марганца с применением субстехиометрического разделения. Описана экстракция перренат-ионов с катионами ТФА дихлорэтаном.
19. Г. А. Пережогин, Зав. лаб., 4, 402 (1965).
Нейтронноактивационное определение рения в метеоритах и молибденитах с применением субстехиометрического разделения. Описана экстракция перренат-ионов с катионами ТФА дихлорэтаном.
20. J. Prasilova, Talanta, 13, 1567 (1966).
Субстехиометрическое определение тяжелых редкоземельных элементов методом изотопного разбавления. После удаления мешающих элементов экстракцией купферонатов и диэтилдитиокарбаматов проводят ионообменное разбавление с субстехиометрическим количеством ЭДТУК.
21. Э. Е. Раковский, Б. Л. Серебряный, Радиохимия, 10, 75 (1968).
Нейтронноактивационное определение Au в горных породах с использованием субстехиометрического разделения. Приведена методика субстехиометрического экстракционного извлечения $AuCl_4^-$ -ионов с помощью катионов трифенилгуанидиния дихлорэтаном.
22. Э. Е. Раковский, Г. А. Пережогин, Б. Л. Серебряный. Сб. Инструментальные методы анализа благородных металлов. Цветметинформация, М., 1967.
Описано экстракционное выделение ионов $Au(SNC)_4^-$ с катионами трифенилгуанидиния хлороформом.
23. J. Růžička, M. Williams, Talanta, 12, 967 (1965).
Непрерывный субстехиометрический анализ. Обсуждаются методы разделения, основанные на экстракции, ионном обмене и осаждении.
24. В. И. Шамеев, Ж. аналит. химии, 22, 1310 (1967).
Субстехиометрическое выделение в методе изотопного разбавления при радиометрической корректировке результатов анализа. Приведены примеры анализов методом радиометрической корректировки.
25. A. Zeman, J. Prasilova, J. Růžička, Talanta, 13, 467 (1966).
Субстехиометрическое определение марганца нейтронноактивационным анализом. Описана экстракция перманганат-ионов с катионами ТФА хлороформом.