

РАДИОАКТИВНЫЕ ИНДИКАТОРЫ В ХИМИИ

Проведение эксперимента и обработка результатов

Допущено
Министерством высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебного пособия
для студентов университетов,
обучающихся
по специальности «Химия»



Лабораторные работы

Оформление лабораторных работ

Перед выполнением каждой практической работы в рабочий журнал следует записать цель, а также план проведения предстоящей работы. При составлении плана должны быть выполнены необходимые предварительные расчеты (значения активности, необходимой для проведения работы, кратности разбавления, количеств используемых реагентов и т. д.) Следует отметить, что в рабочем журнале нужно записывать не только конечные результаты, но также и все промежуточные выкладки. Наличие таких записей позволяет в любой момент проверить правильность выполненных расчетов.

В рабочем журнале должны быть приведены основные характеристики (период полураспада, схема распада) каждого изотопа, с которым предполагается проводить исследование. По выполнении каждой работы материал оформляется в виде таблиц, содержащих исходные данные и результаты вычислений; каждая таблица должна иметь название. Полученные по результатам экспериментальной работы графики следует вклеивать в рабочий журнал. В конце каждой работы необходимо привести краткие выводы.

Рассмотрим на конкретном примере, какие расчеты и процедуры приходится осуществлять при планировании и проведении эксперимента методом радиоактивных индикаторов.

Пусть требуется выяснить механизм процесса окисления пропионовой кислоты перманганатом калия в щелочной среде. Известно, что продуктами окисления являются карбонат- и оксалат-ионы, причем на 1 моль исходной кислоты образуется по 1 моль конечных продуктов. Задача состоит в том, чтобы определить, из каких углеродных атомов, входящих в состав пропионовой кислоты $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, возникают карбонат- и оксалат-ионы.

Для решения этой задачи можно, например, пометить один из атомов карбоксильной группы в молекуле пропионовой кислоты; в качестве радиоактивной метки целесообразно выбрать изотоп ^{14}C . Экспериментальная работа будет заключаться в окислении меченой пропионовой кислоты и измерении активности карбоната и оксалата (например, в форме карбоната бария и оксалата кальция).

Вначале рассчитаем активность (общую и удельную) пропионовой кислоты, минимально необходимую для выполнения эксперимен-

та. Максимальная энергия β -излучения ^{14}C равна 0,158 МэВ. Путем интерполяции значений R_{\max} , приведенных в табл. П.4, можно найти, что такой энергии соответствует максимальный пробег 20 мг/см². Для измерения β -излучения ^{14}C удобно использовать торцовый счетчик Гейгера — Мюллера. Толщина осадков $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ и $\text{Ca}^{14}\text{C}_2\text{O}_4$ должна быть выше максимального пробега β -излучения, т. е. не менее 20 мг/см². Если принять диаметр препаратов равным 2 см, то масса каждого осадка должна составлять не менее 60 мг. Эта масса соответствует для BaCO_3 0,3 ммоль, а CaC_2O_4 0,4 ммоль. Для получения такого количества осадков в каждом опыте требуется использовать не менее $4 \cdot 10^{-4}$ моля $\text{CH}_3\text{CH}_2^{14}\text{COOH}$.

Минимально необходимую величину общей активности найдем исходя из следующих предположений. Пусть толщина слюдяного окошка торцового счетчика 5 мг/см², а геометрический коэффициент счетной установки 0,05. Примем, что регистрируемая скорость счета препарата I должна быть не менее 1000 имп/мин. Расчет абсолютной активности отдельного препарата будем проводить по формуле (3.21), учитывая, что изотоп ^{14}C — β -излучатель с простой схемой распада ($\rho = 1$), эффективность регистрации β -частиц счетчиком Гейгера — Мюллера $\epsilon = 1$, а также принимая во внимание, что в случае измерения препаратов с толщиной, превышающей толщину слоя насыщения, коэффициент обратного рассеяния $q = 1$. Таким образом,

$$a = \frac{I}{2,22 \cdot 10^6 \eta k S},$$

где k и S — поправочные коэффициенты ослабления и самоослабления соответственно. Величину коэффициента k можно определить по формуле (3.10). Принимая во внимание, что для ^{14}C массовый коэффициент ослабления $\mu = 265 \text{ см}^2/\text{г}$ (интерполяция данных табл. П.4), имеем

$$k = e^{-265 \cdot 0,005} = e^{-1,325} \approx 0,27.$$

Для грубой оценки поправочного коэффициента S можно воспользоваться формулой (3.11):

$$S = \frac{1 - e^{-265 \cdot 0,02}}{265 \cdot 0,02} = \frac{1 - e^{-5,30}}{5,30} \approx 0,2.$$

Подставляя значения I , η , k и S в формулу для расчета a , находим

$$a = \frac{1000}{2,22 \cdot 10^6 \cdot 0,05 \cdot 0,27 \cdot 0,2} \approx 0,17 \text{ мкКи}.$$

Если предполагается провести 3—4 параллельных опыта, то необходимо иметь $4 \cdot 4 \cdot 10^{-4} = 1,6 \cdot 10^{-3}$ моля меченой пропионовой кислоты с общей активностью $4 \cdot 0,17 = 0,68$ мкКи. Удельная активность пропионовой кислоты должна быть равна

$$\frac{0,68}{1,6 \cdot 10^{-3}} = 425 \text{ мк Ки/моль}.$$

Можно заранее заказать меченную по ^{14}C в карбоксиле пропионовую кислоту, однако исследователю несложно и самому провести синтез, используя в качестве исходного продукта препарат $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$, в виде которого чаще всего поставляют радиоактивный углерод ^{14}C . Пусть, например, в данном случае предстоит синтезировать меченую пропионовую кислоту исходя из $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$.

Предварительно проводят «холодный» опыт — синтезируют немеченую пропионовую кислоту, затем пропионовую кислоту, меченую ^{14}C в карбоксиле, и определяют удельную активность полученного продукта (детали синтеза приведены в работе 22). Если удельная активность пропионовой кислоты значительно превышает требуемую, меченую кислоту разбавляют неактивной пропионовой кислотой.

Далее (после выполнения соответствующего «холодного» опыта) проводят 4 параллельных эксперимента по окислению $\text{CH}_3\text{CH}_2^{14}\text{COOH}$ перманганатом калия в щелочной среде; препараты $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ и $\text{Ca}^{14}\text{C}_2\text{O}_4$ готовят методом осаждения (детали эксперимента рассмотрены в работе 23,2).

Один из препаратов, например препарат $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$, полученный в первом опыте, используют для проверки гипотезы о пуассоновском характере распределения результатов измерения радиоактивности. С этой целью выполняют 10 измерений (продолжительностью по 1 мин) суммарной скорости счета этого препарата вместе с фоном. Чтобы оценить, существенный ли вклад в рассеяние результатов вносится из-за колебаний положения препарата, а также из-за неравномерного распределения радиоактивного вещества в объеме препарата, перед каждым новым измерением поворачивают препарат на некоторый случайный угол. На основании полученных данных рассчитывают среднее [формула (4.8)], выборочную дисперсию [формула (4.9)] и величину χ^2 [формула (3.44)]. Исходные данные и результаты расчетов приведены в табл. 18. Сравнивая найденную величину $\chi^2_{\text{эсп}}$ с табличным значением $\chi^2_{0,05}(9)$, приходят к выводу, что результаты измерений распределены в соответствии с законом Пуассона. Поэтому продолжительность измерений при регистрации активности имеющихся препаратов можно заранее выбрать таким образом, чтобы погрешность скорости счета каждого препарата за вычетом фона (δ_γ) не превышала заданной величины.

Задаются величиной относительной флуктуации скорости счета $\delta = 0,05$ при 95%-ной доверительной вероятности. Проводят грубые измерения (длительностью по 1 мин) скорости счета фона и каждого из препаратов. Пусть, например, скорости счета препаратов, содержащих $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$, оказались близкими по величине, так же как и скорости счета препаратов, содержащих $\text{Ca}^{14}\text{C}_2\text{O}_4$. Тогда, используя данные для одного из препаратов, содержащих $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$, и одного из препаратов, содержащих $\text{Ca}^{14}\text{C}_2\text{O}_4$, находят требуемые продолжительности измерений препаратов с фоном и фона [формулы (4.57) или табл. П.12]. Результаты этих расчетов показаны в табл. 19.

Измеряют фон и регистрируемую активность имеющихся препаратов в течение требуемого времени. Поскольку общая продолжительность измерений всех препаратов достаточно велика, не следует огра-

Пр оверка характера распределения результатов измерения радиоактивности
(продолжительность отдельного измерения 1 мин)

№ изме- рения	I_c , (имп/мин)	$I_c - \bar{I}_c$	$(I_c - \bar{I}_c)^2$	
1	380	- 9	81	$\bar{I}_c = \frac{3891}{10} = 389$ $s^2 = \frac{4149}{9} = 461$ $\chi_{\text{экс}}^2 = 9 \frac{461}{389/1} = 10,9$ $\chi_{\text{экс}}^2 < \chi_{0,05}^2(9) = 16,9$
2	358	--31	961	
3	390	1	1	
4	419	30	900	
5	426	37	1369	
6	388	--1	1	
7	401	12	144	
8	385	--4	16	
9	379	--10	100	
10	365	--24	576	
Сумма	3891	—	4149	

Вывод: нет оснований считать, что распределение результатов не следует закону Пуассона.

Таблица 19

Расчет оптимальной продолжительности измерений препаратов
 $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ и $\text{Ca}^{14}\text{C}_2\text{O}_4$ с помощью табл. П.12 ($\delta_{0,95} = 5\%$)

Объект измере- ния	Исходные данные		I_c/I_Φ		N_Φ	N_c	$t_\Phi = \frac{N_\Phi}{I_\Phi}$, мин	$t_c = \frac{N_c}{I_c}$, мин
	I_c , имп/мин	I_Φ , имп/мин	опыт- ное	ближайшее табличное значение (с недостат- ком)				
$\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$	390	50	7,8	7,0	160	2900	3,2 \approx 4	7,4 \approx 8
$\text{Ca}^{14}\text{C}_2\text{O}_4$	880	50	17,6	10,0	80	2500	1,6 \approx 3	2,8 \approx 4

ничиваться лишь одним измерением фона. Процедуру измерений целесообразно построить по схеме: препарат — фон — препарат; препарат — фон — препарат..., вычитая значения I_Φ из тех значений I_c , которые получены перед измерением I_Φ и после него. Результаты измерений представлены в табл. 20*.

* Иногда измерения проводят по схеме: фон — препарат — фон... В этом случае вычитают из значений I_c усредненные значения скорости счета фона, полученные до и после измерения данного образца.

Данные измерений активности препаратов

Объект измерения	№ опыта	$t_{c'}$, мин	$N_{c'}$, имп	$I_{c'}$, имп/мин	$t_{\phi'}$, мин	$N_{\phi'}$, имп	$I_{\phi'}$, имп/мин	$I = I_{c'} - I_{\phi'}$, имп/мин
Ba ¹⁴ CO ₃	1	10	3891*	389	4	196	49	340
	2	8	3367	421				
	3	8	3295	412	4	181	45	367
	4	8	3376	422				
Ca ¹⁴ C ₂ O ₄	1	3	2561	854	2	86	43	811
	2	3	2626	875				
	3	3	2541	847	2	103	52	795
	4	3	2722	907				

* Использован результат, полученный при проверке пуассоновского характера распределения результатов измерений (см. табл. 18).

Для каждого опыта рассчитывают процент активности в форме карбоната (y), находят \bar{y} и погрешность этой величины $\Delta_{0,95}$ при 95%-ной доверительной вероятности (табл. 21).

Таблица 21

Результаты изучения распределения активности между продуктами реакции

№ опыта	Активность осадка Ba ¹⁴ CO ₃ , I_1 , имп/мин	Активность осадка Ca ¹⁴ C ₂ O ₄ , I_2 , имп/мин	$I_1 + I_2$	$y = \frac{I_1}{I_1 + I_2} \cdot 100\%$
1	340	811	1151	29,5
2	372	832	1204	30,9
3	367	795	1162	31,6
4	377	855	1232	30,6

$$\bar{y} = 30,6;$$

$$s_y^2 = 0,75; \quad t_{0,05} (3) = 3,18;$$

$$s_y = 0,87; \quad \Delta_{0,95} = \frac{t_{0,95s}}{\sqrt{n}} = \frac{3,18 \cdot 0,87}{\sqrt{4}} = 1,4$$

Вывод в форме карбоната содержится (30,6 ± 1,4)% общей активности и, следовательно, в форме оксалата (69,4 ± 1,4)%.

Прежде чем делать окончательный вывод о механизме окисления пропионовой кислоты на основании найденного распределения активности между продуктами реакции, необходимо быть уверенным в отсутствии изотопного обмена углеродом на отдельных этапах эксперимента (между C₂O₄²⁻ и CO₃²⁻; C₂H₅CO₂⁻ и C₂O₄²⁻; C₂H₅CO₂⁻ и CO₃²⁻). В данном случае из литературы известно, что обмен углеродом между этими ионами не происходит (если бы не было литературных данных, то следовало бы перед проведением исследования экспериментально

проверить отсутствие изотопного обмена). Таким образом, можно констатировать, что при окислении пропионовой кислоты перманганатом калия в щелочной среде вероятность разрыва связи $\text{CH}_2\text{—COO}$ равна $0,31 \pm 0,01$, а вероятность разрыва связи $\text{CH}_3\text{—CH}_2$ составляет $0,69 \pm 0,01$.

Работа 1. Измерение радиоактивности с помощью счетчиков ядерных излучений

Для регистрации ядерных излучений в лабораториях радиоактивных индикаторов в качестве детекторов чаще всего применяют ионизационные счетчики (обычно счетчики Гейгера — Мюллера) и сцинтилляционные счетчики.

В основе работы ионизационных счетчиков лежит соби́рание ионов, возникающих при взаимодействии ядерных излучений со средой. Ионизационные счетчики представляют собой баллоны (металлические или стеклянные), наполненные газовой смесью определенного состава; поэтому такие счетчики часто называют газовыми. В рабочем объеме счетчика расположены электроды. Как правило, функцию анода выполняет металлическая нить, натянутая вдоль оси баллона, а катодом служит стенка счетчика.

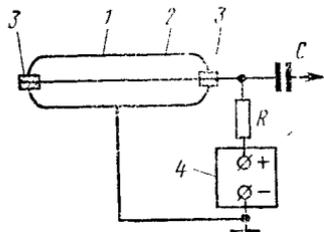


Рис. 35. Схема включения газового счетчика:

1 — катод; 2 — анод; 3 — изолятор; 4 — источник высоко-го стабилизированного напряжения; R — нагрузочное сопротивление; C — конденса-тор

Схема включения газового счетчика дана на рис. 35. Как видно из схемы, между катодом и анодом счетчика создается разность потенциалов. В отсутствие источника радиоактивных излучений вблизи счетчика ток через него не проходит. Попадание в счетчик заряженной частицы или γ -кванта вызывает появление в цепи

импульса электрического тока. Этот импульс в свою очередь обуславливает мгновенное падение напряжения (импульс напряжения) на нагрузочном сопротивлении R.

В основе работы сцинтилляционного детектора лежит способность некоторых материалов — сцинтилляторов — преобразовывать энергию ядерных излучений в видимое или ультрафиолетовое излучение. Отдельная вспышка света, вызванная прохождением через сцинтиллятор ядерной частицы или γ -кванта, получила название сцинтилляции. Для подсчета отдельных сцинтилляций используют фотоэлектронные умножители (ФЭУ). Детектор излучения в этом случае называют сцинтилляционным счетчиком.

Каждая установка для регистрации излучений (радиометрическая установка или радиометрический прибор) содержит специальный блок, обеспечивающий регистрацию электрических сигналов, которые возникают в детекторе под действием излучений. Этот блок называют блоком регистрации.

Кроме счетчика и блока регистрации радиометрическая установка должна содержать высоковольтный выпрямитель, обеспечивающий питание газового счетчика или ФЭУ. Амплитуды импульсов, поступающие из детектора, не всегда имеют достаточную величину, чтобы непосредственно вызвать срабатывание блока регистрации. Вследствие этого импульсы со счетчиков обычно попадают на специальный усилитель, в котором амплитуды импульсов усиливаются в 10^3 и более раз.

В ряде случаев (например, при работе со сцинтилляционными счетчиками) радиометрическая установка может содержать дискриминатор. Дискриминатор дает возможность различать импульсы с разными амплитудами.

Итак, установка для регистрации излучения должна включать как минимум, следующие блоки: детектор излучения — счетчик, усилитель, блок регистрации, источник высокого напряжения и в ряде случаев дискриминатор. На рис. 36 показана блок-схема установки с ионизационным детектором, а на рис. 37 — со сцинтилляционным.

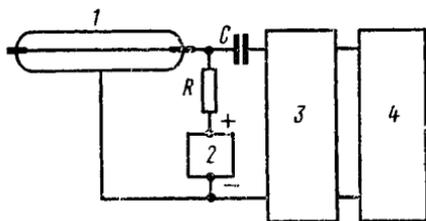


Рис. 36. Принципиальная схема установки с ионизационным детектором:

- 1 — счетчик ядерных частиц,
2 — высоковольтный выпрямитель, 3 — усилитель; 4 — блок регистрации

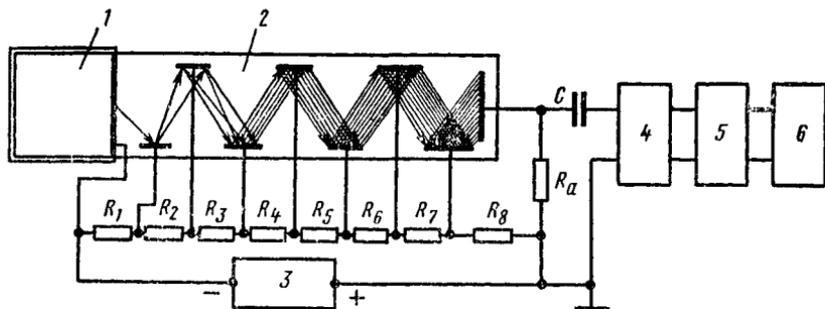


Рис. 37. Принципиальная схема установки со сцинтилляционным детектором:

- 1 — сцинтиллятор; 2 — фотоэлектронный умножитель; 3 — высоковольтный выпрямитель, 4 — усилитель; 5 — дискриминатор; 6 — блок регистрации; R_1, \dots, R_8 — сопротивления делителя напряжения; R_a — анодная нагрузка; C — конденсатор

Наша промышленность выпускает радиометрические установки (радиометры), которые могут использоваться для работ как с газовыми, так и со сцинтилляционными детекторами. Регистрирующий блок этих установок представляет собой пересчетное устройство, работающее на специальных электронных лампах — декатронах. Декатрон — это многоэлектродная лампа, наполненная неонам. Положенные места разряда (а следовательно, и видимой визуальной области

свечения) на катодной системе декатрона зависит от числа поступивших в декатрон электрических сигналов. При последовательной подаче сигналов на декатрон положение места свечения перемещается по окружности, причем для того, чтобы оно прошло по всей окружности и вернулось на исходную позицию, необходима подача на декатрон десяти импульсов. В пересчетном устройстве радиометрической установки декатронов несколько. Как только место разряда на катодной системе первого декатрона опишет полную окружность, на второй декатрон поступает один электрический сигнал, и положение места свечения на катодной системе второго декатрона смещается на одно деление. В результате второй декатрон фиксирует только число десятков импульсов, поступающих в блок регистрации. Аналогично третий декатрон фиксирует число сотен импульсов, четвертый — тысяч и т. д.

Важными характеристиками регистрирующей установки является фон счетчика и разрешающее время счетчика и установки в целом (см. гл. 3).

Уровнем фона определяется чувствительность счетчика, поэтому стараются снизить фон до возможно более низких значений. В частности, счетчики экранируют свинцом толщиной в несколько сантиметров, используя для этих целей так называемый защитный домик. Такой домик полностью защищает счетчик от действия внешних α - и β -излучателей и значительно ослабляет γ -излучение. Фон счетчиков зависит от их конструкции, а также от срока службы, увеличиваясь с течением времени.

В паспорте, прилагаемом к каждому счетчику, указана средняя величина его фона. Если, по опытным данным, значение фона заметно выше паспортного, то либо счетчик вышел из строя, либо внутрь защитного домика попали радиоактивные загрязнения.

Для определения разрешающего времени прибора можно воспользоваться методом, который заключается в измерении скорости счета серии стандартных препаратов с известным количеством радиоактивного изотопа в каждом. Не вычитая фона, строят график зависимости измеренной скорости счета $I_{изм}$ от количества радиоактивного вещества. Начальный участок графика прямолинеен (скорость счета прямо пропорциональна количеству изотопа), в дальнейшем наблюдается отклонение от линейности (рис. 38). Экстраполируя прямолинейный участок экспериментальной кривой, можно для каждого измеренного значения скорости счета $I_{изм}$ определить полное число попавших в счетчик частиц I_c и рассчитать разрешающее время τ по формуле

$$\tau = \frac{I_c - I_{изм}}{I_c I_{изм}}. \quad (5.1)$$

Подготовка в работе любой установки со счетчиком ядерных излучений сводится к выполнению ряда операций, лишь незначительно различающихся в зависимости от типа радиометрической установки и детектора. Так, например, если работа со счетчиком Гейгера — Мюллера проводится на радиометрической установке, допускающей ре-

гулирование высокого напряжения, то для выбора рабочего напряжения нужно определить счетную характеристику прибора — зависимость скорости счета от подаваемого напряжения. Счетная характеристика счетчика Гейгера — Мюллера имеет плато (рис. 39), в середине которого и выбирают рабочее напряжение.

Некоторые выпускаемые установки предназначены для работы с определенными типами счетчиков Гейгера — Мюллера. В таких установках на счетчик подается заранее заданное напряжение, и варьировать его нельзя. Разумеется, при работе с такими установками счетную характеристику не снимают.

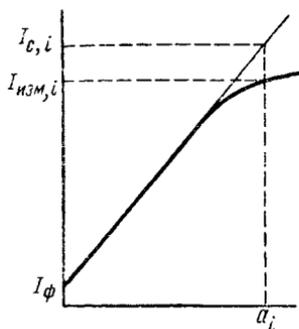


Рис. 38 Определение разрешающего времени прибора с помощью серии стандартных препаратов:

$I_{с, i}$ — полное число попавших в счетчик частиц;
 $I_{изм, i}$ — число зарегистрированных частиц при измерении препарата активностью a_i ; I_{ϕ} — фон счетчика

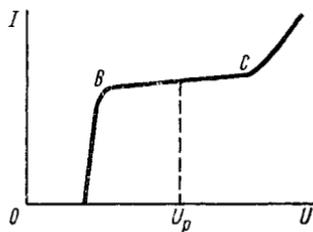


Рис. 39. Счетная характеристика счетчика Гейгера — Мюллера:

U — подаваемое на счетчик напряжение; I — регистрируемая активность; BC — область плато; U_p — рабочее напряжение

В процессе эксплуатации радиометрической аппаратуры необходимо систематически проверять правильность работы пересчетного устройства и детектора, а также стабильность работы аппаратуры. Особенно важна такая проверка при первом знакомстве с данной радиометрической установкой.

Для проверки правильности работы пересчетного устройства на его вход подают импульсы сетевого тока с частотой 50 Гц (50 имп/с, т. е. 3000 имп/мин). Правильность работы детектора оценивают по степени близости некоторых параметров (уровня фона, величины разрешающего времени и др.) к значениям этих параметров, указанным в паспорте. Для оценки стабильности работы аппаратуры проверяют, подчиняется ли наблюдаемое распределение результатов измерения радиоактивности закону Пуассона. При этом процедура измерений должна быть такова, чтобы исключить иные ошибки, кроме погрешностей, связанных со статистическим характером радиоактивного распада и нестабильностью аппаратуры.

1. УСТАНОВКА СО СЧЕТЧИКОМ ГЕЙГЕРА — МЮЛЛЕРА

Цель работы — определить, соответствуют ли параметры радиометрической аппаратуры техническим условиям, и проверить стабильность работы аппаратуры.

Оборудование и материалы

Установка со счетчиком Гейгера — Мюллера. Секундомер.

Набор стандартных препаратов с регистрируемой активностью от 200 до 30 000 имп/мин и известной абсолютной активностью.

Выполнение работы

а. Подготовка радиометрической установки к работе.

В начале каждого занятия с установками для регистрации радиоактивности выполняют следующие операции*:

1. Устанавливают все кнопки пересчетного прибора (кроме кнопки «1 : 1») в отжатое состояние.
2. Нажимают и фиксируют кнопку «Сеть» и дают прибору прогреться 5 мин.

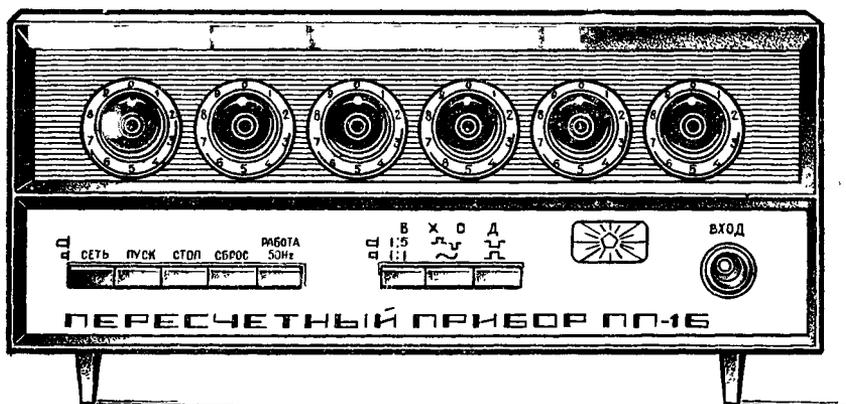


Рис. 40. Радиометр Б-4

3. Убеждаются в работоспособности прибора. Для этого нажимают и фиксируют кнопки «~» и «50 Hz», после чего нажимают кнопку «Пуск» (на вход прибора подается переменное напряжение с частотой 50 Гц). Наблюдают последовательность срабатывания декатронов первых трех счетных декад. При нажатии кнопки «Стоп» счет должен прекратиться.

* Приведенной здесь схемой подготовки установок к работе и выполнения измерений радиоактивности можно непосредственно пользоваться при работе с радиометрами Б-4 (рис. 40). При работе с другими типами радиометрических установок следует ознакомиться с описанием используемой установки и правилами работы на ней.

4. Нажимают и отпускают кнопку «Сброс». При этом показания всех декартонов должны установиться против числа «0».

5. Устанавливают кнопки соответствующих переключателей в положения «Работа» и . Прибор готов к работе.

б. Проверка правильности работы пересчетного устройства

Правильность работы пересчетного устройства проверяют в том же режиме, какой используют для того, чтобы убедиться в работоспособности прибора. Нажимают и фиксируют кнопки «50Hz» и «~», затем нажимают кнопку «Пуск» и одновременно включают секундомер. Через 1 или 2 мин нажимают кнопку «Стоп» и останавливают секундомер. Записывают показания регистрирующего устройства (форма 1).

Форма 1

Проверка правильности работы пересчетного устройства

№ измерения	Продолжительность измерения t , мин	Число зарегистрированных импульсов, N	Скорость счета, $I = \frac{N}{t}$	Отклонение скорости счета от частоты переменного тока $\frac{I-3000}{3000} 100\%$

Сравнивают найденную скорость счета с частотой сетевого тока (3000 имп/мин), который поступает в пересчетное устройство при проверке. Измерения повторяют 2—3 раза; перед началом каждого измерения нажимают кнопку «Сброс».

Если в процессе проверки правильности работы пересчетного устройства обнаруживаются существенные отклонения скорости счета от частоты переменного тока (3000 имп/мин), следует прежде всего проверить секундомер. При правильной работе секундомера необходимо заменить установку, сообщив дежурному радиотехнику номер неисправного прибора.

По техническим нормам результаты отдельных измерений не должны отличаться от частоты сетевого тока более чем на 2%.

в. Определение счетной характеристики*

В держатель для образцов помещают радиоактивный препарат со скоростью счета 200—2000 имп/мин. Соответствующими переключателями установку переводят в состояние готовности к работе.

Устанавливают на высоковольтном выпрямителе напряжение на 50 В меньше, чем указанное в паспорте счетчика напряжение начала счета. (Если указаны только рекомендуемое рабочее напряжение U_p и наименьшая протяженность плато ΔU , то устанавливают напря-

* Это упражнение выполняется при наличии в комплекте радиометрической установки источника регулируемого высокого напряжения.

жение, равное $U_p - \Delta U$.) Поскольку напряжение в приборе растет медленнее, чем показания вольтметра, необходимо выждать 1—2 мин, пока установится постоянное напряжение, следя за тем, чтобы стрелка вольтметра не смещалась относительно заданного положения. Затем записывают показания вольтметра и проводят измерение препарата в течение 1 или 2 мин.

Порядок выполнения измерений такой же, как при проверке правильности работы пересчетного устройства. Одновременно включают радиометрическую установку и секундомер и одновременно выключают их через заданный промежуток времени. Перед началом каждого измерения нажимают кнопку «Сброс».

Повысив напряжение на 50 В и снова выждав 1—2 мин, проводят повторное измерение. Так поступают до тех пор, пока вслед за линейным участком не начнется более крутой подъем счетной характеристики, т. е. скорость счета возрастает по крайней мере на 20—30% при увеличении напряжения на 50 В. Во избежание порчи счетчика дальнейшие измерения следует прекратить и сразу уменьшить напряжение.

Согласно техническим условиям, наименьшая допустимая протяженность плато некоторых типов счетчиков может составлять 70—80 В. В тех случаях, когда реально наблюдаемая протяженность плато таких счетчиков близка к минимально допустимой величине, следует в области плато проводить более частые измерения, например через 25 В.

Результаты измерения скорости счета препарата при различных напряжениях сводят в таблицу (форма 2).

Ф о р м а 2

Определение счетной характеристики

Установка №					
№ измерения	Напряжение, подаваемое на счетчик U , В	Продолжительность измерения t , мин	Число зарегистрированных импульсов, N	Скорость счета, $I = \frac{N}{t}$	Погрешность измерения при 95%-ной доверительной вероятности, $\pm \Delta_{0,95}$

Строят график, откладывая по оси абсцисс значения напряжения, а по оси ординат — соответствующие скорости счета. Для каждой экспериментальной точки по формуле (4.78) находят погрешность $\Delta_{0,95}$, соответствующую 95%-ной доверительной вероятности, в предположении, что единственным источником рассеяния является статистический характер радиоактивного распада. Значение $u_{0,95}$ берут из табл. 11 (стр. 88). Величины $\pm \Delta_{0,95}$ откладывают от каждой экспериментальной точки на графике в виде вертикальных отрезков («усов»). Строят счетную характеристику, проводя плавную кривую между экспериментальными точками таким образом, чтобы она пересекала все отрезки, характеризующие погрешности результатов измерений. Определяют протяженность плато (в вольтах); рассчитывают наклон плато путем деления относительного приращения ско-

рости счета в области плато к протяженности плато (наклон плато выражают обычно в процентах). Сравнивают полученные величины с соответствующими параметрами, приводимыми в паспорте детектора. Если протяженность и наклон плато не соответствуют техническим условиям, заменяют счетчик новым и повторяют процедуру определения счетной характеристики.

В случае, когда протяженность и наклон плато отвечают техническим условиям, выбирают рабочее напряжение U_p в середине плато и устанавливают на приборе это напряжение. Все дальнейшие измерения проводят при напряжении на детекторе, равном U_p .

г. Измерение фона

Проверяют фон установки в отсутствие радиоактивных препаратов, проводя 5 измерений фона продолжительностью по 1 мин. Находят среднее значение фона \bar{T}_f и сравнивают его с величиной, указываемой в паспорте детектора. (Например, для цилиндрических счетчиков типа СТС-6 наибольший натуральный фон не должен превышать 110 имп/мин, а для торцовых счетчиков типов МСТ-17, СИ-2Б, Т-25-БФЛ, СБТ-7—40 имп/мин.) Если фон выше уровня, определяемого техническими условиями, следует прежде всего удостовериться, не связано ли это с загрязнением защитного домика радиоактивными веществами. Обычно бывает достаточно протереть внутренние детали домика влажной ватой или фильтровальной бумагой. Если и после такой обработки фон существенно превышает допустимое предельное значение, рекомендуется заменить счетчик. (В этом случае снова проводят определение счетной характеристики и фона.)

д. Проверка стабильности работы радиометрической аппаратуры

Проводят 10 измерений продолжительностью по 1 мин препарата со скоростью счета около 1000 имп/мин, не меняя положение препарата в держателе для образцов. По формулам (4.8) и (4.9) находят среднее значение суммарной скорости счета препарата вместе с фоном \bar{I}_c и выборочную дисперсию s_f^2 .

По (4.44) рассчитывают величину $\chi_{\text{экср}}^2$ и сравнивают ее с табличным значением χ^2 при 5%-ном уровне значимости ($p = 0,05$) и числе степеней свободы $f = 9$ (табл. П.11). Если $\chi_{\text{экср}}^2 \leq \chi_{0,05}^2$ (9), то считают, что рассеяние результатов обусловлено только статистическим характером радиоактивного распада, т. е. аппаратные погрешности отсутствуют. Когда $\chi_{\text{экср}}^2 > \chi_{0,05}^2$ (9), делают вывод, что распределение результатов измерений существенно отличается от пуассоновского. При принятой процедуре измерений это свидетельствует о наличии случайных погрешностей, связанных с нестабильностью работы аппаратуры.

Если аппаратура работает нестабильно, следует тщательно проверить надежность соединения всех кабелей радиометрической установки, а также контакты детектора, после чего снова проверить стабильность работы установки.

е. Определение разрешающего времени

Проводят измерения скорости счета серии стандартных препаратов с известным содержанием радиоактивного вещества. Каждый препарат измеряют 4 раза по 1 мин, всякий раз поворачивая его вокруг оси на некоторый случайный угол. Для каждого препарата находят среднее значение измеряемой прибором суммарной скорости счета вместе с фоном ($I_{\text{изм}}$) и по формуле (4.27) рассчитывают квадратичное отклонение $s_{I_{\text{изм}}}$. Вычисляют погрешности Δ_{γ} значений $I_{\text{изм}}$ при 95%-ной доверительной вероятности [формула (4.82)]. Величину t , соответствующую $\gamma = 0,95$ и числу степеней свободы $f = 3$, находят из табл. П.10. Результаты измерений и расчетов вносят в таблицу (форма 3).

Форма 3

Определение разрешающего времени установки

№ препарата	Содержание радиоактивности в препарате	Измеряемая прибором скорость счета $I_{\text{изм}}$	Средняя скорость счета, измеряемая прибором $\bar{T}_{\text{изм}}$	Среднее квадратическое отклонение значений $I_{\text{изм}}$, $s_{I_{\text{изм}}}$	Погрешность значений $I_{\text{изм}}$ при 95%-ной доверительной вероятности, $\pm \Delta_{0,95}$

По данным таблицы строят график зависимости регистрируемых скоростей счета от содержания радиоактивного вещества в стандартных препаратах (величины $\pm \Delta_{0,95}$ откладывают от каждой точки на графике в виде вертикальных отрезков). Экстраполируют прямолинейный участок экспериментальной кривой и для каждого измеренного значения скорости $I_{\text{изм}}$ находят суммарное число I_c частиц, попавших в счетчик за единицу времени. По формуле (5.1) рассчитывают значения разрешающего времени τ установки; полученные величины усредняют.

Используя найденное значение τ , определяют максимальную скорость счета, при которой доля незарегистрированных импульсов $\theta = I_{\text{изм}} \tau$ не превышает 1% (при скоростях счета, меньших найденной, поправку на разрешающее время можно не учитывать).

2. УСТАНОВКА СО СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫМ СЧЕТЧИКОМ

Скорость счета, регистрируемая сцинтилляционным счетчиком, зависит от напряжения на фотоэлектронном умножителе (ФЭУ), усиления линейного усилителя и величины порога дискриминации. Изменение усиления усилителя можно компенсировать напряжением на ФЭУ, для этого устанавливается определенное усиление и затем подбирается оптимальное напряжение на ФЭУ.

Некоторые сцинтилляционные счетчики не имеют дискриминатора, и задача выбора оптимального режима измерения сводится толь-

ко к экспериментальному определению зависимости регистрируемой скорости счета от напряжения на ФЭУ.

Цель работы — выбор оптимального рабочего режима сцинтилляционного детектора и проверка стабильности работы аппаратуры в этом режиме.

Оборудование и материалы

Установка со сцинтилляционным счетчиком. Секундомер.

Препарат, содержащий γ -излучатель (^{60}Co или $^{137}\text{Cs} + ^{137m}\text{Ba}$), активность от 10^2 до 10^5 расп/с.

а. Порядок работы на установке*

1. Переводят все тумблеры на панелях блоков в положение «Выкл».
2. Устанавливают рукоятку регулировки напряжения на высоковольтном выпрямителе в крайнее левое положение.
3. Включают питание пересчетного прибора, высоковольтного выпрямителя, линейного усилителя и интегрального дискриминатора. Для включения пересчетного прибора нажимают на любую кнопку правого кнопочного переключателя; при этом должна загореться сигнальная лампочка. После трехминутного подогрева включают анодное напряжение (кнопка «Анод»).
4. Нажимают кнопку «Сброс», при этом показания декатронов и ламповой декады должны сброситься на «0».
5. Нажимают кнопку «Проверка» и проверяют правильность работы счетной схемы. При проверке на вход пересчетного прибора подаются импульсы переменного тока частотой 50 Гц. Так как в данном случае нет автоматической остановки счета, для выключения счетного прибора нажимают кнопку «Стоп».
6. Фиксируют тумблер «Имп — сек» в требуемом положении. В зависимости от положения этого тумблера остановка счета при регистрации активности будет производиться либо после набора определенного числа импульсов, либо после определенного интервала времени. Требуемое число импульсов или продолжительность измерения задают с помощью соответствующей кнопки левого кнопочного переключателя.
7. Переключатель «Грубо» на высоковольтном выпрямителе ставят в положение, соответствующее рабочему диапазону напряжений используемого детектора. Потенциометром «Плавно» устанавливают необходимое напряжение, пользуясь стрелочным вольтметром. (В процессе работы, вследствие изменения теплового режима внутри прибора, возможно изменение показаний вольтметра. При этом напряжение на выходе остается неизменным и никакой подрегулировки производить не следует.)

* Указанной ниже процедурой можно пользоваться при работе с установкой типа «ПП-8» (рис. 41) с линейным усилителем и интегральным дискриминатором. При работе с установкой другого типа необходимо ознакомиться с описанием используемой аппаратуры и правилами работы на ней.

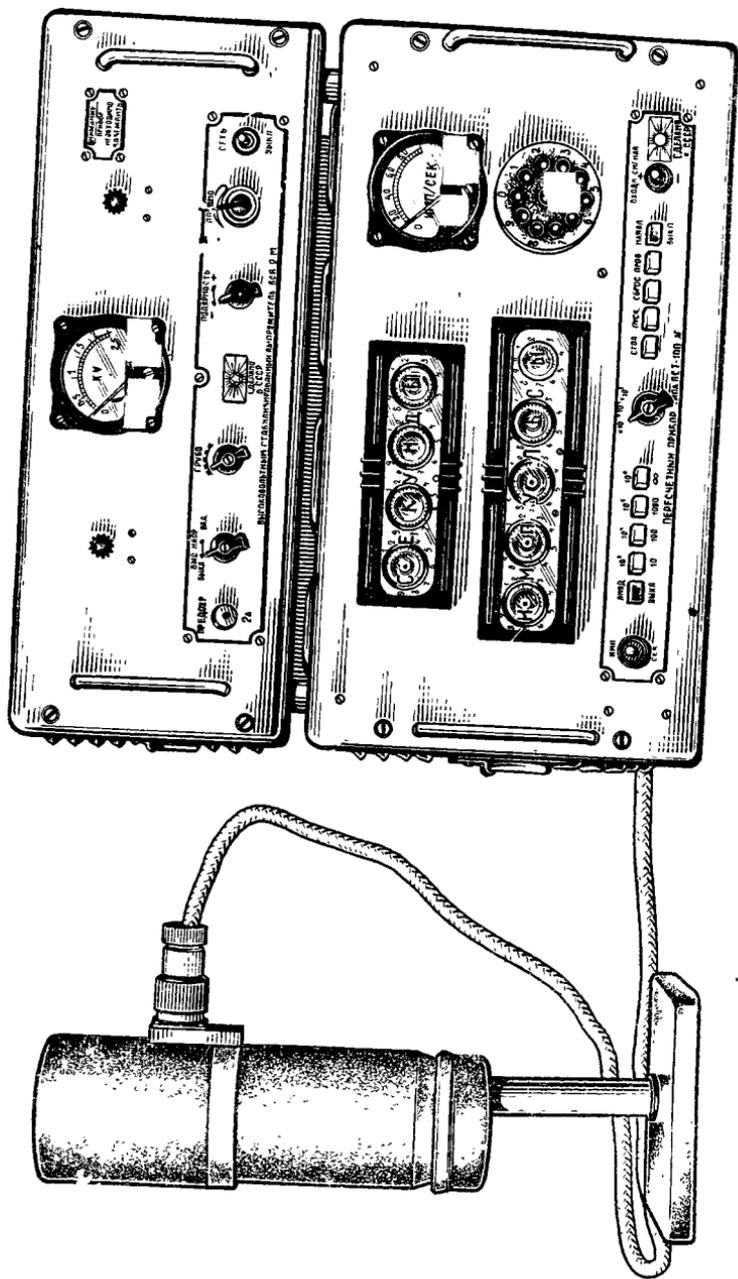


Рис. 41. Установка типа ПП-8

8. В зависимости от длительности высвечивания используемого сцинтиллятора $\tau_{\text{выс}}$ устанавливают на усилителе примерные значения времени нарастания ($\sim 0,5\tau_{\text{выс}}$) и длительности импульса ($\sim 5\tau_{\text{выс}}$).

9. Устанавливают требуемое усиление и порог дискриминации.

10. Выжидают 5—15 мин, пока прогреются все блоки, после чего можно проводить измерения активности, включая счетный прибор нажатием кнопки «Пуск».

б. Определение зависимости регистрируемой скорости счета от напряжения на ФЭУ

Включают все блоки сцинтилляционного счетчика. Устанавливают значение усиления, равное 100 (можно использовать и другие значения усиления). При наличии дискриминатора устанавливают порог дискриминации, равный нулю. Проводят измерения скорости счета препарата с фоном I_c и фона I_ϕ при различных напряжениях на ФЭУ $U_{\text{ФЭУ}}$. Вначале определяют напряжение, при котором начинается регистрация излучения препарата. Для этого помещают радиоактивный препарат вблизи сцинтиллятора и медленно увеличивают напряжение до тех пор, пока счетчик не начнет регистрировать некоторую небольшую скорость счета. Затем несколько снижают напряжение на вольтметре высоковольтного выпрямителя и выжидают 1—2 мин, чтобы установилось напряжение на ФЭУ. При этом напряжении измеряют скорости счета препарата с фоном I_c и фона I_ϕ . Далее проводят аналогичные измерения, повышая напряжение на ФЭУ через 50 В. Прекращают увеличение напряжения на ФЭУ, когда скорости счета препарата с фоном и фона будут отличаться не более чем на порядок. Сразу же снижают напряжение на ФЭУ на 50—100 В. Результаты измерений и последующих расчетов заносят в таблицу (форма 4)

Ф о р м а 4

Выбор рабочего напряжения на ФЭУ

№ измерения	Напряжение на ФЭУ $U_{\text{ФЭУ}}$, В	Измерение препарата с фоном			Измерение фона			$K = \frac{I_c - I_\phi}{\sqrt{I_c + I_\phi}}$	Погрешность величины K при 95%-ной доверительной вероятности, $\pm \Delta_{0,95}(K)$
		продолжительность измерения, t_c	число импульсов, N_c	скорость счета I_c	продолжительность измерения, t_ϕ	число импульсов, N_ϕ	скорость счета, I_ϕ		

По полученным значениям I_c и I_ϕ для каждого напряжения вычисляют функцию оптимизации K (формула 4.60). Пользуясь законом накопления погрешностей (выражение 4.48), выводят формулу для оценки дисперсии функции K . Для каждого значения K рассчитывают погрешность, соответствующую 95%-ной доверительной вероятности, $\Delta_{0,95}(K)$, в предположении, что рассеяние результатов обусловлено только статистическим характером радиоактивного распа-

да. Наносят на график величины $K \pm \Delta_{0,95(K)}$ в зависимости от напряжения на ФЭУ. Напряжение на ФЭУ, соответствующее максимальному значению K , выбирают за рабочее.

в. Определение оптимального порога дискриминации

Устанавливают выбранное рабочее напряжение на ФЭУ. Помещают препарат в держатель сцинтилляционного счетчика и измеряют скорости счета препарата с фоном I_c и фона I_ϕ при различных значениях порога дискриминации U_d . Величину порога дискриминации следует изменять сначала через каждые 5 В, а начиная с 40—50 В — через 10 В. Полученные результаты заносят в таблицу, подобную приведенной в предыдущем упражнении. Для каждого значения порога дискриминации по формуле (4.60) рассчитывают функцию оптимизации K , а также погрешность $\Delta_{0,95(K)}$ при 95%-ной доверительной вероятности (см. предыдущее упражнение). Графически изображают зависимость K от U_d , указывая на графике погрешности функции K . Оптимальное значение порога дискриминации определяют по максимальной величине K .

г. Проверка стабильности работы аппаратуры

Упражнение выполняется так же, как упражнение «д» работы 1,1.

Работа 2. Определение периодов полураспада радиоактивных изотопов по уменьшению активности

Радиоактивность препарата меняется со временем в соответствии с законом радиоактивного распада. Если I_0 — регистрируемая активность (скорость счета) в начальный момент времени, а I_t — регистрируемая активность (скорость счета) в момент времени t , то:

$$I_t = I_0 e^{-\lambda t}, \quad (5.2)$$

где λ — постоянная распада, s^{-1} . За время, равное периоду полураспада, абсолютная активность a и регистрируемая активность (например, скорость счета I) препарата, содержащего данный изотоп, снижаются вдвое, так что

$$a_{T_{1/2}}/a_0 = I_{T_{1/2}}/I_0 = 1/2 = e^{-\lambda T_{1/2}}. \quad (5.3)$$

Отсюда следует, что

$$\lambda T_{1/2} = \ln 2 = 0,693. \quad (5.4)$$

Определение периода полураспада — один из методов физической идентификации радиоактивных изотопов. Значения периодов полураспада от нескольких секунд до нескольких лет обычно определяют путем последовательных измерений активности препарата через определенные промежутки времени. Измерения ведут в течение времени не менее одного периода полураспада. Экспериментальные данные наносят на график в полулогарифмическом масштабе, откладывая по оси абсцисс время t , а по оси ординат — логарифмы измеренной

активности (рис. 42). В указанных координатах зависимость активности индивидуального радиоактивного изотопа от времени его существования выражается прямой линией

$$\lg I_t = \lg I_0 - 0,4343\lambda t \quad (5.5)$$

с угловым коэффициентом

$$b = 0,4343\lambda. \quad (5.6)$$

Для определения $T_{1/2}$ можно найти отрезок абсциссы, соответствующий уменьшению регистрируемой активности вдвое. Для этого от произвольной точки на ординате откладывают $\lg 2 = 0,301$, так как согласно (5.3)

$$\lg I_0 - \lg I_{T_{1/2}} = \lg 2; \quad (5.7)$$

тогда проекция полученного отрезка на ось времени дает, по определению, период полураспада (рис. 42).

Наиболее объективное значение постоянной распада λ в силу (5.4) и периода полураспада $T_{1/2}$ может быть получено путем обработки результатов эксперимента *методом наименьших квадратов* (см. гл. 4, § 5).

Если в полулогарифмическом масштабе вместо прямой линии $\lg I = f(t)$ получается кривая, это свидетельствует о наличии в препарате более чем одного радиоактивного изотопа.

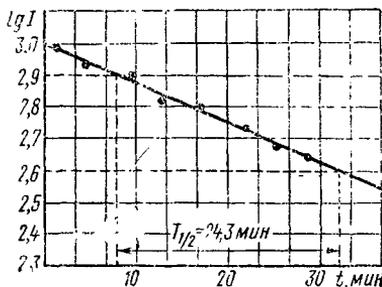


Рис. 42. График распада радиоактивного изотопа в полулогарифмических координатах

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРИОДА ПОЛУРАСПАДА МЕДИ-66

При облучении меди потоком медленных нейтронов образуются радиоактивные изотопы ^{64}Cu ($T_{1/2} = 12,8$ ч) и ^{66}Cu ($T_{1/2} = 5,1$ мин). Если продолжительность облучения намного меньше периода полураспада ^{64}Cu , в мишени накапливается, главным образом, короткоживущий изотоп ^{66}Cu .

Цель работы — определение периода полураспада короткоживущего радиоактивного изотопа.

Оборудование и материалы

Установка со счетчиком для регистрации β -излучения. Секундомер. Парафиновый блок для облучения. Медная пластинка ($40 \times 40 \times 1$ мм). Лабораторный источник нейтронов интенсивностью 10^6 нейтронов/с.

Выполнение работы

Подготавливают радиометрическую установку к работе. Включают установку и измеряют фон.

Облучают медную пластинку на лабораторном источнике нейтронов в парафиновом блоке в течение 10 мин. Снимают пластинку с облучения и записывают время окончания облучения.

Проводят последовательные измерения активности медной пластинки продолжительностью по 1 мин каждое с интервалом между измерениями в одну минуту. Измерения прекращают, когда суммарная скорость счета препарата с фоном снизится до величины, в полтора-два раза превышающей фон. Результаты измерений и последующих расчетов заносят в таблицу (форма 5).

Форма 5

Обработка данных по изменению активности со временем
методом наименьших квадратов

$N_{\Phi} = \dots$ имп за ... мин				Время окончания облучения ...			
$I_{\Phi} = \dots$ имп/мин							
№ измерения	Астрономическое время начала измерения	Зарегистрированная скорость счета $I_{c, t}$ имп/мин	Скорость счета, исправленная на фон, $I_t = I_{c, t} - I_{\Phi}$	$\lg I_i$	Промежуток времени с момента окончания облучения до начала измерения, t_i , мин	$t_i \lg I_i$	t_i^2
Число измерений $m = \dots$				$\sum_{i=1}^m \lg I_i = \dots$	$\sum_{i=1}^m t_i = \dots$	$\sum_{i=1}^m (t_i \lg I_i) = \dots$	$\sum_{i=1}^m t_i^2 = \dots$

Полагая $x_i = t_i$, $y_i = \lg I_i$, по формулам (4.65) и (4.66) рассчитывают значения коэффициентов a и b . Правильность расчетов проверяют с помощью формулы (4.75). Для каждого t_i рассчитывают значения $\lg \hat{I}_i$, предсказываемые линейным уравнением с найденными коэффициентами регрессии. По формуле (4.67) вычисляют дисперсию s_0^2 , характеризующую отклонение экспериментальных данных от соответствующих значений $\lg \hat{I}_i$. Рассчитывают дисперсию s_b^2 [формула (4.69)] и погрешность коэффициента b при 95%-ной доверительной вероятности [формула (4.71)]. Находят период полураспада, который в силу (5.4) и (5.6) равен $T_{1/2} = 0,301/b$. Используя выражение (4.48), получают формулу для оценки погрешности величины $T_{1/2}$, рассчитываемой на основании коэффициента b [в (4.48) подставляют вместо s^2 соответствующие значения Δ_y^2]. Вычисляют погрешность определения $T_{1/2}$ при 95%-ной доверительной вероятности, $\Delta_{0,95}(T_{1/2})$.

Строят кривую распада в полулогарифмических координатах, относят логарифмы скорости счета препарата без фона ко времени начала каждого измерения. Из графика находят период полураспада. Сравнивают полученный результат со значением $T_{1/2} \pm \Delta_{0,95}(T_{1/2})$ рассчитанным по методу наименьших квадратов.

Аналогичным образом могут быть определены периоды полураспада изотопов ^{38}Cl , ^{128}I и др.

При облучении нейтронами раствора, содержащего перманганат-ион, ядро марганца захватывает нейтрон. Образовавшееся ядро радиоактивного марганца испускает γ -квант и приобретает энергию отдачи. В результате вторичных реакций радиоактивный марганец оказывается в составе материнского иона перманганата и двуокиси марганца. Отделение радиоактивного марганца в виде двуокиси марганца от облученного перманганата может быть проведено фильтрованием нейтрального раствора через бумажный фильтр.

Для того чтобы образующаяся в процессе облучения двуокись марганца не концентрировалась на дне сосуда, где производится облучение, следует облучать кислые растворы перманганата, нейтрализуя их по окончании облучения аммиаком.

Цель работы — определение периода полураспада ^{56}Mn по уменьшению регистрируемой активности.

Оборудование и реактивы

Оборудование и материалы. Установка для регистрации β -излучения с цилиндрическим счетчиком Гейгера — Мюллера, снабженным полукруглым держателем для образцов. Секундомер. Лампа для выпаривания. Фильтры бумажные диаметром 50 мм. Лабораторный источник нейтронов интенсивностью $\sim 10^6$ нейтронов/с.

Посуда. Колба для облучения (рис. 43). Стакан на 500 мл. Воронка Бюхнера. Чашка Петри. Бутыль для слива отходов.

Реактивы. Растворы: 3%-ный KMnO_4 , содержащий 20 мл концентрированной HNO_3 в литре; 0,5%-ный раствор MnSO_4 ; 12%-ный раствор аммиака. Лак.

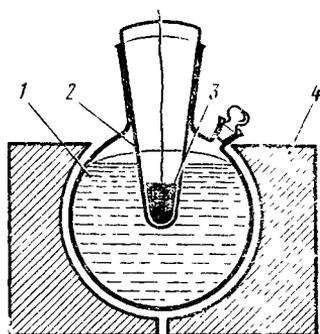


Рис. 43. Колба для облучения жидкостей нейтронами лабораторного источника: 1 — колба с жидкостью; 2 — стеклянный вкладыш; 3 — источник нейтронов; 4 — парафиновый блок

Выполнение работы

Облучают раствор перманганата калия в колбе для облучения лабораторным источником нейтронов в течение 3—5 ч.

Наливают в стакан приблизительно 300 мл облученного раствора перманганата калия, добавляют к нему 0,5 мл 0,5%-ного раствора сульфата двухвалентного марганца и нейтрализуют 30 мл 12%-ного раствора аммиака. После интенсивного перемешивания фильтруют раствор на воронке Бюхнера диаметром около 50 мм (диаметр фильтра должен быть на 1—2 мм меньше диаметра воронки).

Отфильтрованный перманганат сливают в бутыль, находящуюся под тягой. Осадок многократно промывают водой; промывные воды сливаются в раковину.

Фильтр с осадком переносят в чашку Петри, высушивают под лампой для выпаривания, лакируют и заклеивают в конверт из кальки.

Моют посуду и проверяют ее чистоту с помощью дозиметра. Сдают лаборанту рабочее место.

Измеряют активность препарата на цилиндрическом счетчике Гейгера — Мюллера с полукруглым держателем для образцов. В зависимости от того, каким образом предполагается обрабатывать экспериментальный материал, процедура измерений может строиться по-разному. По указанию преподавателя, дальнейшую работу выполняют в соответствии с пунктом «а», «б» или «в».

а. Графический анализ большого количества данных

Определяют фон счетчика, поместив в домик пустой держатель для образцов (продолжительность измерения фона 3 мин). Продолжительность измерения активности препарата продолжительностью по 1 мин с интервалом между измерениями в 1 мин. Всего выполняют 80—100 таких измерений. Из результатов измерений вычитают фон, находят логарифмы скоростей счета препарата за вычетом фона ($\lg I$). Наносят на график значения $\lg I$ в зависимости от времени, прошедшего с начала измерений, и проводят прямую таким образом, чтобы число точек сверху и снизу от нее было примерно одинаково. Параллельно этой прямой проводят линии, ограничивающие область, в которой расположены 95% экспериментальных точек; за пределами этой области могут лежать лишь 5 точек из 100 или 4 из 80 (рис. 44). Построенный таким

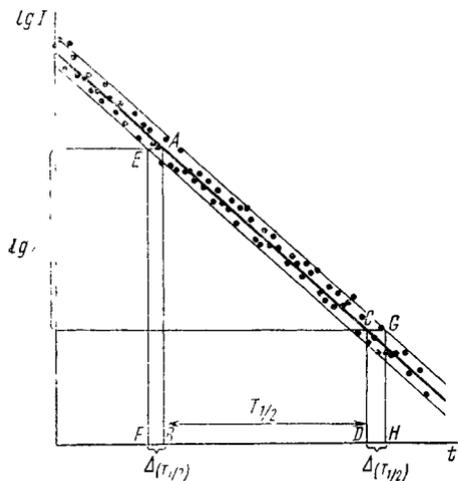


Рис. 44 Определение погрешности периода полураспада при наличии большого количества экспериментальных точек

образом коридор ошибок приблизительно соответствует 95%-ной доверительной вероятности.

От произвольной точки на оси ординат откладывают отрезок, равный $\lg 2 = 0,301$. Через концы этого отрезка проводят прямые, параллельные оси абсцисс. Из точек пересечения этих прямых со средней линией и с границами коридора опускают на ось абсцисс перпендикуляры AB , CD , EF и GH (рис. 44). Отрезок BD соответствует периоду полураспада, а отрезки $BF \approx DH$ — погрешности периода полураспада при доверительной вероятности $\gamma \approx 0,95$, $\Delta_{0,95(T_{1/2})}$. Записывают результат с указанием его погрешности и сравнивают с табличным значением периода полураспада.

б. Обработка данных методом наименьших квадратов

Измеряют фон счетчика в течение 5 мин (при этом в домик следует поместить пустой держатель для образцов). Продолжительность от-

дельного измерения препарата выбирают таким образом, чтобы при 95%-ной доверительной вероятности относительная флуктуация скорости счета препарата не превышала 5% или (если начальная скорость счета ниже 500 имп/мин) 10% (см. гл. 4, § 4,2). Интервал между измерениями должен составлять 10—15 мин. Измерения прекращают, когда начальная активность снизится не менее чем вдвое. Результаты измерений заносят в таблицу (форма 6).

Форма 6

Определение периода полураспада по уменьшению активности препарата

$N_{\Phi} = \dots$ имп за ... мин;		$I_{\Phi} = \dots$ имп/мин					
№ измерения	Астрономическое время		Общее число отсчетов за время измерения, N	Зарегистрированная скорость счета, I_c	Скорость счета, исправленная на фон, $I = I_c - I_{\Phi}$	Время от начала работы до середины интервала времени измерения t , мин	$lg I$
	начало измерения	конец измерения					

Методом наименьших квадратов (см. гл. 4, § 5) рассчитывают значение углового коэффициента прямой (4.5) и дисперсию этого коэффициента. Находят период полураспада, равный $T_{1/2} = 0,301/b$ [см. формулы (5.4) и (5.6)]. Используя выражение (4.48), получают формулу для оценки дисперсии величины $T_{1/2}$, рассчитываемой на основании коэффициента b . Вычисляют дисперсию периода полураспада и погрешность определения $T_{1/2}$, соответствующую 95%-ной доверительной вероятности, $\Delta_{0,95}(T_{1/2}) = t_{0,95} \sigma_{T_{1/2}}$ (число степеней свободы t -распределения в данном случае равно $f = m - 2$, где m — число измерений). Сравнивают полученный результат $T_{1/2} \pm \Delta_{0,95}(T_{1/2})$ с табличным значением периода полураспада.

в. Графический анализ небольшого числа данных

Измерения активности проводят, как описано в пункте «б» настоящей работы. Результаты измерений вносят в таблицу (форма 6).

Используя выражение (4.48), получают формулу для оценки дисперсии функции $y = \lg I$. Для каждого экспериментального значения $lg I$ рассчитывают погрешность $\Delta_{0,95}(lg I)$ в предположении, что рассеяние результатов связано лишь со статистическим характером распада (соответствующий столбец вводят в таблицу для записи экспериментальных данных).

Строят кривую распада в полулогарифмических координатах, относя логарифмы измеренной активности (за вычетом фона) к середине соответствующих интервалов времени измерения. От каждой точки на графике откладывают отрезки, равные $\pm \Delta_{0,95}(lg I)$. Между экспериментальными точками проводят прямую таким образом, чтобы она пересекала все отрезки, характеризующие погрешности значений $lg I$.

Из графика находят период полураспада и сравнивают его с табличным значением.

Поскольку этот вариант графического анализа не позволяет оценить погрешность значения $T_{1/2}$ при заданном уровне доверительной вероятности, полученный результат следует рассматривать как ориентировочный.

Аналогичным образом проводится определение периода полураспада неизвестного изотопа с целью его идентификации.

Работа 3. Измерение доз, получаемых при работе с радиоактивными веществами

Доза, создаваемая точечным источником излучения, прямо пропорциональна времени облучения и количеству радиоактивного вещества и обратно пропорциональна квадрату расстояния между источником, и облучаемым объектом (см. гл. 1, § 3). Дозу можно снизить, используя защитные экраны (см. гл. 1, § 4).

Оборудование и материалы

Переносный дозиметр. Индивидуальный дозиметр. Переносный радиометр. Свинцовые кирпичи или листовой свинец.

Источники γ -излучения (например, ^{60}Co или $^{137}\text{Cs} + ^{137m}\text{Ba}$) активностью 1 — 2, 2 — 3 и 3 — 5 мг-экв радия, заключенные в ампулы. Источник β -излучения (^{204}Tl , ^{38}Cl или $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$) активностью 3 — 5 мкКи. Пленка, загрязненная радиоактивными веществами.

Выполнение работы

Перед началом работы знакомятся по описаниям с принципом действия различных дозиметрических приборов (дозиметров и радиометров). Записывают в тетрадь порядок включения каждого прибора. Записи показывают преподавателю. С разрешения преподавателя приступают к выполнению работы.

а. Изучение изменения мощности дозы с увеличением расстояния от источника до объекта облучения

Подготавливают место для размещения источника γ -излучения. Под руководством преподавателя подставку, в которую предполагается поместить ампулу с γ -источником, с трех сторон экранируют свинцовыми кирпичами. Приносят контейнер с γ -источником и, используя дистанционный захват, устанавливают ампулу в подставку. Ставят датчик дозиметра на расстоянии 50 см от источника и определяют мощность дозы излучения. Расстояние измеряется от центра источника до центра детектора дозиметра. Повторяют измерения на расстояниях в 75, 100, 125 и 150 см от источника.

Строят график изменения мощности дозы в зависимости от расстояния. Для сравнения на тот же график наносят величины, полученные расчетом по формуле (1.30).

б. Градуировка индивидуальных дозиметров по γ -излучению

Производят зарядку камеры (или камер) индивидуального дозиметра (например, типа КИД). Помещают индивидуальный дозиметр на определенном расстоянии (10—15 см) от источника γ -излучения активностью в 2—3 мг-экв радия. Через 1,5 ч снимают дозиметр и определяют показываемую им дозу. Сравнивают полученный результат с рассчитанным по формуле (1.30), находят величину поправки для градуируемого прибора. Результат сдают преподавателю.

в. Градуировка радиометра по γ -излучению

Устанавливают датчик переносного радиометра, предназначенный для регистрации γ -излучения, на расстоянии 50 см от γ -источника активностью 1—2 мг-экв радия. Записывают показания прибора. Повторяют измерения на расстояниях в 70, 90, 110, 130 и 150 см. Для каждого расстояния по формуле (1.30) рассчитывают величину мощности дозы, создаваемой источником γ -излучения. Строят градуировочную кривую, откладывая по абсциссе показания прибора, а по оси ординат — вычисленную мощность дозы.

г. Градуировка радиометра по β -излучению

Устанавливают соответствующий датчик переносного радиометра на расстоянии 10 см от источника β -излучения активностью в 3—5 мкКи. Записывают показания прибора. Повторяют измерения при расстояниях в 20, 30 и 40 см от источника. Для каждого расстояния по формуле (1.36) рассчитывают величину мощности дозы, создаваемой источником β -излучения. Строят градуировочную кривую, откладывая по осям показания прибора и вычисленную мощность дозы.

д. Определение характера и уровня загрязнения поверхности радиоактивными изотопами

Получают у преподавателя пленку со следами радиоактивных загрязнений. Переносным радиометром определяют места загрязнения и его характер (β -излучение низкой энергии, β -излучение высокой энергии, γ -излучение). Обводят мелом загрязненные участки. Результаты сдают преподавателю.

е. Снижение мощности дозы с помощью защитных средств

Измеряют дозу, создаваемую источником γ -излучения на расстоянии 20 см без защиты. Пользуясь методами, описанными в гл. 1, § 4,3 (см. примеры 10 и 11), рассчитывают толщину свинцовой защиты, необходимую для того, чтобы снизить мощность дозы до уровня 0,8 мкР/с. Устанавливают соответствующую защиту. Проверяют правильность расчета, измеряя мощность дозы при наличии защиты.

Работа 4. Определение абсолютной радиоактивности

В большинстве исследований с использованием радиоактивных индикаторов о содержании изучаемого элемента судят на основании результатов относительных измерений, при которых сравниваются только величины регистрируемой активности. Однако в некоторых случаях бывает нужно определить абсолютную активность образцов, содержащих радиоактивный изотоп. Связь между абсолютной и регистрируемой активностью выражается формулой (3.3). Для определения абсолютной активности применяют различные способы в зависимости от того, каким путем — экспериментальным или расчетным — найден коэффициент регистрации ϕ (см. гл. 3). Если коэффициент ϕ находят экспериментальным путем, процедура определения абсолютной активности сводится к выполнению относительных измерений (см. гл. 3, § 7). Метод определения абсолютной активности, при котором коэффициент ϕ находят расчетным путем (см. гл. 3, § 1—6), часто называют методом фиксированного телесного угла. Этот метод дает менее точные результаты (см. пример 32) однако он более универсален: им можно пользоваться и в тех случаях, когда отсутствуют стандартные препараты, содержащие тот же изотоп, что и используемый в работе.

Цель настоящей работы — определение абсолютной активности раствора, содержащего радиоактивный изотоп, методами относительных измерений и фиксированного телесного угла. Заметим, что при использовании и того, и другого метода препараты для измерения радиоактивности можно готовить любым из известных способов, а не только теми, которые описаны в работах 4,1 и 4,2.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АБСОЛЮТНОЙ АКТИВНОСТИ МЕТОДОМ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

Относительные измерения заключаются в сравнении регистрируемой активности двух препаратов, содержащих одинаковые изотопы. Если сравнение активности препаратов проводится в строго тождественных условиях и известна абсолютная активность $a_{ст}$ одного из препаратов (стандартный препарат), то от результата относительных измерений легко перейти к абсолютной активности исследуемого препарата [формула (3.5)].

Часто целью измерений является определение абсолютной активности не самого измеряемого препарата, а исходного радиоактивного раствора, причем имеется стандартный раствор, содержащий тот же изотоп с известной объемной удельной активностью $a_{ст}$. Абсолютные активности исследуемого и стандартного растворов могут быть велики и заметно различаться между собой. В этом случае, прежде чем готовить препараты для измерения активности, требуется провести точное разбавление растворов. Если кратности разбавления исследуемого и стандартного растворов равны K и $K_{ст}$, а объемы разбавленных растворов, отбираемые для приготовления препаратов, равны со-

ответственно v и $v_{ст}$, то объемная удельная активность a исследуемого раствора определяется выражением

$$a = \frac{I}{I_{ст}} \cdot \frac{K}{K_{ст}} \cdot \frac{v_{ст}}{v} a_{ст}, \quad (5.8)$$

где I и $I_{ст}$ — скорости счета (за вычетом фона) препаратов, приготовленных из исследуемого и стандартного растворов. При $K = K_{ст}$ и $v = v_{ст}$ (5.8) переходит в (3.5)

Заметим, что хотя при определении активности методом относительных измерений не используется величина геометрического коэффициента η , знание хотя бы ориентировочного значения η желательно и в этом случае. Зная величину геометрического коэффициента, можно заранее рассчитать кратность разбавления стандартного раствора, необходимую для того, чтобы получить раствор с заданной (удобной для работы) объемной удельной скоростью счета.

Оборудование и реактивы

Оборудование и материалы. Установка для регистрации активности. Секундомер. Алюминиевые поглотители для ослабления излучения. Дозиметрический прибор для определения загрязненности поверхностей. Лампа для выпаривания. Штатив лабораторный с кольцами и лапками. Газовая горелка или электроплитка. Шаблон для изготовления препаратов. Шприц медицинский на 5 (10) мл. Пинцет. Кювета эмалированная. Фильтровальная бумага. Фильтры бумажные («синяя лента»).

Посуда. Пипетка на 1 — 2 мл. Мерные цилиндры или бюретки на 10 и 50 мл. Пипетка со шпиритом — для стандартного раствора (в боксе, для общего пользования). Мерная колба на 25 или 50 мл. Чашки Петри. Чашечки измерительные стеклянные. Ванночки фарфоровые. Промывалка с грушей. Капельница стеклянная — для лака. Бутыли для слива радиоактивных отходов (под тягой).

Реактивы. Ацетон. Лак (раствор плексигласа в дихлорэтаноле).

Радиоактивные вещества. Стандартный раствор, содержащий радиоактивный изотоп (например, ^{32}P , ^{89}Sr или ^{131}I) с известной (~ 5 мкКи/мл) объемной удельной активностью (в боксе). Ампула с контрольным раствором, содержащим тот же изотоп с неизвестной (0,5 — 50 мкКи/мл) объемной удельной активностью (в контейнере).

Выполнение работы

Знакомятся с правилами работы с открытыми радиоактивными препаратами (см. гл. 1, § 7,1). Составляют «Инструкцию на рабочем месте» для используемого радиоактивного изотопа (см. гл. 2, § 1).

Проверяют наличие всех необходимых для работы принадлежностей. Ставят на стол кювету, покрывают ее фильтровальной бумагой, на кювету ставят штатив, в штативе укрепляют шприц с пипеткой на 1—2 мл.

Проверяют герметичность шприца. Для этого при помощи шприца засасывают в пипетку дистиллированную воду. Пипетку с водой поднимают над стаканом и оставляют на некоторое время, наблюдая, не происходит ли самопроизвольного скапывания жидкости. Если скапывание наблюдается, следует прежде всего проверить места соединения резинового шланга с пипеткой и шприцем; кроме того, полезно смазать поршень шприца небольшим количеством смазки. Если эти меры окажутся неэффективными, то целесообразно сменить шприц.

В «холодном» опыте должны быть выявлены и устранены трудности проведения конкретных операций, аналогичных тем, которые предстоят в основном опыте с радиоактивным изотопом. Хотя радиоактивный изотоп в холодном опыте отсутствует, все операции должны проводиться с соблюдением тех правил техники безопасности, которые обязательны при работе с радиоактивностью.

Берут неактивный раствор, содержащий тот же элемент и в той же химической форме, что и радиоактивный раствор, с которым предстоит работать в дальнейшем. (Например, если предполагается работа с 0,05 М Na_2HPO_4 , содержащим изотоп ^{32}P , берут неактивный 0,05М Na_2HPO_4 .) Используя этот раствор, проводят операции приготовления препаратов накапыванием на бумажный фильтр и выпариванием в измерительных чашечках, как описано в гл. 2, § 4.

При приготовлении препаратов методом накапывания добиваются, чтобы раствор не растекался за пределы окружности, соответствующей внутреннему диаметру препарата, и чтобы в процессе работы не происходило прокапывания раствора через фильтр; следят также за тем, чтобы фильтр при высушивании не обугливался и не коробился. При приготовлении препаратов в чашечках обращают внимание на то, чтобы в процессе выпаривания не происходило разбрызгивание жидкости.

б. Приготовление стандартного раствора с заданной удельной активностью

Используя ориентировочное значение геометрического коэффициента (оценивается на основании данных работы 1, 1е) или коэффициента регистрации (сообщается преподавателем), находят объемную удельную скорость счета исходного стандартного раствора. Определяют величину кратности разбавления K , показывающую, во сколько раз нужно разбавить исходный стандартный раствор, чтобы получить раствор с заданной объемной удельной скоростью счета. (Например, при использовании счетчика Гейгера — Мюллера объемную удельную скорость счета разбавленного раствора можно задать в интервале 1000—10 000 имп/мин·мл.) Берут мерную колбу объемом V мл ($V = 25$ мл или 50 мл). Рассчитывают объем исходного раствора, который следует взять, чтобы, разбавив его в имеющейся мерной колбе, получить раствор с заданной объемной удельной скоростью счета; этот объем равен V/K .

Если найденный в результате расчета объем может быть отобран имеющимися пипетками с достаточной точностью (например, больше 0,25 мл, если имеется пипетка на 1 мл, или больше 0,5 мл, если имеется пипетка на 2 мл), то приступают к точному разбавлению исходного стандартного раствора. С этой целью отбирают с помощью пипетки со шприцем рассчитанный объем исходного раствора в мерную колбу, в которую предварительно добавлена дистиллированная вода. Пипетку два-три раза промывают дистиллированной водой; промывную жидкость каждый раз сливают в мерную колбу. После промывания

пипетки раствор в колбе доводят водой до метки и перемешивают, держа над кюветой. (Если отбор пробы проводят по разности уровней раствора в пипетке, то остаток радиоактивного раствора выдавливают шприцем обратно в колбу с исходным раствором, а промывая пипетку, сливают промывную жидкость в склянку для радиоактивных отходов.)

Если рассчитанный объем исходного раствора не может быть отобран имеющимися пипетками с достаточной точностью, то следует проводить двукратное разбавление, как это описано, например, в гл. 2, § 2.

в. Разбавление контрольного раствора

Проводят предварительную (очень грубую) оценку регистрируемой активности контрольного раствора. С помощью пипетки со шприцем наносят каплю этого раствора в центр чашечки или кружка фильтровальной бумаги, подготовленной (как это описано в гл. 2, § 4) для приготовления препарата. Подсушивают препарат и измеряют его активность в течение 1 мин. Если регистрируемая активность настолько высока, что счетчик «захлебывается», то для снижения скорости счета между препаратом и счетчиком помещают алюминиевый поглотитель.

Пользуясь найденным значением скорости счета и зная объем капли (а при применении поглотителя — также и коэффициент ослабления излучения в слое алюминия известной толщины), рассчитывают, какой объем исходного раствора следует взять, чтобы, разбавив его в имеющейся мерной колбе (на 25 или 50 мл), получить раствор с заданной объемной удельной скоростью счета.

Выполняют точное разбавление контрольного раствора таким же образом, как проводилось разбавление стандартного раствора.

г. Измерение активности и обработка результатов измерений

Из разбавленных растворов (стандартного и контрольного) готовят две серии препаратов: 3 препарата из стандартного раствора (I серия) и 3 препарата из контрольного раствора (II серия). Препараты готовят методом накапывания на фильтр или выпаривания в измерительных чашечках (по согласованию с преподавателем). Процедура приготовления препаратов описана в гл. 2, § 4. На бумажные фильтры наносят по 0,25—0,5 мл, а в измерительные чашечки вносят по 0,5—1,0 мл разбавленного радиоактивного раствора. Препараты каждой серии следует готовить из одинаковых объемов растворов. Препараты, приготовленные путем накапывания на бумажный фильтр, обрезают по заранее отмеченной внешней окружности и хранят до измерений в фарфоровой ванночке или чашке Петри.

Измерение радиоактивности каждой серии препаратов и обработку результатов измерений проводят по схеме 2 (стр. 124). Выполняют предварительные измерения регистрируемой активности одного из препаратов каждой серии и фона продолжительностью по 1 мин. Задаваясь величиной $\delta_{0,95}(I_C - I_\Phi) = 0,03$, по формулам (4.57) или с помощью табл. П.12 находят оптимальную продолжительность измере-

ний препаратов каждой серии вместе с фоном t_c и фона t_ϕ . Измеряют каждый из препаратов I серии в течение времени $t_{c(t)}/3$ мин, затем проводят 3 измерения фона* продолжительностью по $t_\phi/3$ мин каждое (t_ϕ — большее из найденных расчетом значений времени измерения фона), после этого измеряют каждый из препаратов II серии в течение времени $t_{c(II)}/3$ (допускается округление продолжительности измерений в сторону ее увеличения)**. Результаты измерения заносят в таблицу (форма 7). Находят средние арифметические измеренных скоростей счета (формула 4.8).

По формуле (4.9) рассчитывают выборочную дисперсию значений I_c , полученных при измерении какой-нибудь одной (например, первой) серии препаратов. Рассчитывают величину $\chi^2_{\text{экрп}}$ [формула (4.44)] и сопоставляют ее с табличным значением $\chi^2_{0,05}$ (2) (см. табл. П.11).

В зависимости от того, соответствует или не соответствует распределение результатов измерений закону Пуассона, по данным измерения каждой серии препаратов и фона рассчитывают дисперсию пуассоновского распределения (формула (4.25)) или выборочную дисперсию [формула (4.9)]. Находят средние скорости счета препаратов I и II серии, исправленные на фон. Оценивают погрешности $\Delta_{0,95}$ определения регистрируемой активности $I = I_c - I_\phi$ препаратов каждой серии, используя формулу (4.81), если нет оснований считать, что распределение результатов отличается от пуассоновского, или формулу (4.85) — если отличие от распределения Пуассона значимо. По формуле (4.86) находят соответствующие относительные погрешности $\delta_{0,95}$. Значения абсолютной $\Delta_{0,95(t)}$ и относительной $\delta_{0,95(t)}$ погрешностей скоростей счета при 95%-ной доверительной вероятности вносят в последние столбцы таблицы результатов эксперимента (форма 7.)

По формуле (5.8) рассчитывают абсолютную объемную активность контрольного раствора. (Кратность разбавления K определяют как отношение общего объема разбавленного раствора, равного объему используемой мерной колбы, к объему исходного раствора, взятого для разбавления.) Пользуясь законом накопления погрешностей [см. соотношения (4.52) — (4.53)], находят выражение для относительного квадратического отклонения величины a , определяемой по формуле (5.8). Рассчитывают относительную и абсолютную погрешности величины a , соответствующие 95%-ной доверительной вероятности, принимая, что погрешности $\delta_{0,95}$ величин K и v не превышают 2%, а погрешность $\delta_{0,95(a_{\text{ст}})} = 0,03$.

Полученный результат в виде $a \pm \Delta_{0,95(a)}$ сдают преподавателю.

После проведения измерений использованные препараты кладут на кювету под тягой, где специально отведено место для сбора сухих радиоактивных отходов. Пипетку по окончании работы промывают сначала разбавленной кислотой, содержащей соль неактивного изо-

* Определение фона следует проводить в тех же условиях, что и измерение радиоактивного препарата. Поэтому, измеряя фон, нужно помещать в домик держатель для образцов.

** По согласованию с преподавателем можно, не задаваясь оптимальной продолжительностью измерений, ограничиться измерением каждого препарата и фона в течение 1—2 мин.

Результаты эксперимента

№ измерения	Объект измерения	Продолжительность измерения, t	Число зарегистрированных импульсов, N	Скорость счета, $I_c(I_\Phi)$	Средняя скорость счета, $\bar{I}_c(\bar{I}_\Phi)$	Дисперсия пуассоновского распределения, $\sigma^2(I_c)$ пуасс(I_Φ) или выборочная дисперсия	Скорость счета, исправленная на фон, $\bar{I} = \bar{I}_c - \bar{I}_\Phi$	Погрешность величины \bar{I} при 95%-ной доверительной вероятности	
								$\Delta 0,95(\bar{I})$	$\delta 0,95(\bar{I})$
1	Препарат «стандартный» № 1 То же № 2 » № 3								
2									
3									
4	Фон » »								
5									
6									
7	Препарат «контрольный» № 1 То же № 2 » № 3								
8									
9									

топа исследуемого элемента, затем дистиллированной водой, засасывая промывную жидкость из стакана шприцем и спуская ее в другой стакан, предназначенный для слива радиоактивных отходов.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АБСОЛЮТНОЙ АКТИВНОСТИ МЕТОДОМ ФИКСИРОВАННОГО ТЕЛЕСНОГО УГЛА

Определение абсолютной радиоактивности методом фиксированного телесного угла заключается в измерении регистрируемой скорости счета с помощью радиометрической аппаратуры в сочетании с расчетом всех необходимых поправочных коэффициентов, входящих в коэффициент регистрации Φ [см. формулу (3.21) и пример (18)]. Поскольку каждый из поправочных коэффициентов вносит погрешность в определяемое значение абсолютной активности, стремятся обеспечить такие условия регистрации, которые позволяют считать хотя бы некоторые из поправочных коэффициентов практически равными 1. С этой целью готовят для измерения препараты, содержащие малые количества носителя и на подложке, дающей минимальное обратное рассеяние. Однако даже в этих случаях полезно оценить расчетным путем реальную величину поправочных коэффициентов (см. примеры 16 и 18).

Оборудование и реактивы

Оборудование, материалы и посуда. То же, что в работе 4,1. Кроме того: разборная воронка (см. рис. 15) или пробирки из плексигласа со съемным дном (см. рис. 16); коническая колба с боковым отводом для отсасывания (колба Бунзена); центрифуга.

Реактивы. Ацетон. Лак (раствор плексигласа в дихлорэтано). Набор реактивов для осаждения используемого в работе элемента.

Набор реактивов для осаждения фосфора. Магнезиальная смесь (50 г $MgCl_2 \times 6H_2O$ и 100 г NH_4Cl растворяют в 500 мл воды, подкисляют 1 мл конц. HCl и объем раствора доводят водой до 1 л). Растворы: 0,05 М Na_2HPO_4 ; конц. HCl ; ~ 13н. (конц.), ~ 6н. (1 : 1) и ~ 0,2 н. (разб.) NH_3 .

Набор реактивов для осаждения стронция. Растворы: 0,05 М $Sr(NO_3)_2$ или $SrCl_2$; ~ 4%-ный (насыщ.) и ~ 0,2%-ный (разб. 1 : 20) $(NH_4)_2C_2O_4$; ~ 10%-ный (насыщ.) $H_2C_2O_4$; ~ 6 н. (1 : 1) и ~ 0,2 н. (разб.) аммиак; конц. HCl ; 95%-ный и 50%-ный C_2H_5OH ; 0,02%-ный индикатор (метилловый красный или метилловый оранжевый)

Набор реактивов для осаждения иода. Растворы: 0,05 М NaI ; 0,05 М $AgNO_3$; 0,05 н. и 2 н. HNO_3 ; насыщ. KNO_3 .

Радиоактивные вещества. Набор стандартных препаратов известной толщины с надежно установленной абсолютной активностью (^{204}Tl , $^{90}Sr + ^{90}Y$ или ^{60}Co) — для определения геометрического коэффициента. Ампула с контрольным активным раствором, содержащим известный изотоп, иной, чем в стандартных препаратах (в контейнере).

Выполнение работы

Составляют «Инструкцию на рабочем месте» по работе с теми радиоактивными изотопами, которые предстоит использовать.

Проверяют наличие необходимого оборудования и реактивов, убеждаются в герметичности шприца, с помощью которого будут браться пробы активных растворов (см. стр. 153).

Измеряют активность трех стандартных препаратов таким образом, чтобы относительная флуктуация скорости счета каждого препарата при доверительной вероятности $\gamma = 0,95$ не превышала 5%. По формулам (3.10) и (3.11) находят значения поправочных коэффициентов ослабления и самоослабления излучения используемого радиоактивного изотопа. С помощью графика, приведенного на рис. 22, оценивают значение коэффициента обратного рассеяния (Z для плексигласа принимают равным 7). По формуле (3.18) рассчитывают величину геометрического коэффициента. Используя закон накопления погрешностей, находят погрешность определения геометрического коэффициента, полагая, что при $\gamma = 0,95$ относительная погрешность абсолютной активности стандартных препаратов $\delta_a = 0,03$, а относительная погрешность значений коэффициентов ослабления $\delta_{k_i} = 0,15$. (Об относительных погрешностях определения коэффициентов самоослабления и обратного рассеяния нет сведений. Можно только предполагать, что эти погрешности соизмеримы с погрешностями коэффициентов ослабления, и принять их равными, например $\delta_{0,95(S)} = \delta_{0,95(Q)} = 0,15$.)

Для расчета геометрического коэффициента можно также воспользоваться данными, полученными либо в работе 1,1 (при определении величины разрешающего времени), либо в работе 4,1 (при измерении препаратов, приготовленных из аликвот стандартного раствора).

Затем проводят «холодный» опыт, отрабатывая процедуру выделения изотопа методом осаждения с носителем. Осаждение выполняют, используя неактивный раствор, содержащий тот же элемент и в той же химической форме, что и радиоактивный раствор, с которым предстоит работать в дальнейшем. Процедура выделения изотопов осаждением описана в общем виде в гл. 2, § 4, а методики выделения соответствующих элементов с носителем приведены на стр. 160. Осадок от раствора отделяют фильтрованием или центрифугированием (по согласованию с преподавателем). При отработке методики осаждения в «холодном» опыте добиваются: а) полноты осаждения вещества (осадок AgI , например, должен полностью скоагулировать); б) полноты отделения осадка от раствора; в) равномерности распределения осадка по поверхности фильтра или подложки.

Получают от преподавателя контрольный раствор, абсолютную активность которого надлежит определить. Предварительно оценивают регистрируемую активность контрольного раствора, как было описано в работе 4,1 в. На основании полученной оценки рассчитывают, какой объем исходного раствора необходимо отобрать, чтобы, разбавляя его до метки в имеющейся мерной колбе, получить разбавленный раствор с заданной объемной удельной скоростью счета (200—2000 имп/мин·мл при измерениях с помощью счетчика Гейгера — Мюллера). Приготавливают разбавленный радиоактивный раствор (в случае необходимости проводят двукратное разбавление). Точное разбавление контрольного раствора выполняют аналогично тому, как это описано в работе 4,1 б.

Далее в каждый из трех химических стаканов, содержащих раствор соли носителя, добавляют с помощью пипетки порцию разбавленного активного раствора исходя из расчета, чтобы общая добавленная активность была приемлемой для измерений с данным детектором (~2000 имп/мин при использовании счетчика Гейгера — Мюллера). В каждом стакане осаждают изотопы по методике, описанной на стр. 160. Осадок от раствора отделяют с помощью метода, отработанного при проведении «холодного» опыта. Сушат приготовленные препараты под лампой, покрывают их лаком и снова подсушивают на воздухе.

Фильтрат (центрифугат) по окончании работы сливают в специальную бутылку для отходов; насадку и стеклянный фильтр или центрифужные пробирки моют вместе со всей посудой, использованной при проведении опытов.

Измеряют активность приготовленных препаратов, задаваясь величиной $\delta_{0,95(t)} = 0,05$. Результаты измерений обрабатывают по схеме 2 (стр. 124). Данные измерений и результаты их обработки вносят в таблицу (см. формулу 7).

Из стехиометрических соотношений реакции осаждения рассчитывают массу осадка. Зная площадь препарата и массу осадка, находят толщину слоя радиоактивного вещества в $\text{мг}/\text{см}^2$. По формуле (4.18) оценивают величину поправочного коэффициента самоослабления. Пользуясь графиком, приведенным на рис. 22, и принимая эффективное значение атомного номера для плексигласа равным 7,

оценивают величину поправки на обратное рассеяние излучения от материала подложки.

По формуле (3.21) рассчитывают величину абсолютной активности измеренных препаратов. Зная кратность разбавления, определяют объемную удельную активность контрольного раствора.

Используя закон накопления погрешностей, оценивают погрешность полученного результата при 95%-ной доверительной вероятности, принимая $\delta_k = \delta_S = \delta_q = 0,15$.

Результаты сдают преподавателю в виде $a \pm \Delta_{0,95(a)}$.

Методы выделения некоторых изотопов осаждением с носителем

Фосфор-32. Осаждение в виде магний-аммоний-фосфата. В стакан наливают 2 мл 0,05 М Na_2HPO_4 , разбавляют водой до 10 мл и добавляют определенный объем приготовленного раствора, содержащего ^{32}P (исходя из расчета, чтобы общая активность не превышала 2000 имп/мин). В раствор добавляют 1 каплю конц. HCl и 10—12 мл раствора магниальной смеси. Затем, при непрерывном перемешивании стеклянной палочкой вводят разбавленный (1 : 1) раствор аммиака. При появлении белого кристаллического осадка фосфата перестают добавлять аммиак и продолжают перемешивание до прекращения образования осадка. Затем вводят еще несколько капель аммиака, снова перемешивают и продолжают подобную процедуру до тех пор, пока раствор не станет щелочным. Добавляют еще 10 мл аммиака (1 : 1), после чего оставляют раствор с осадком на 20—30 мин, периодически перемешивая стеклянной палочкой. Отделяют осадок от раствора фильтрованием или центрифугированием (стр. 61).

Стронций-89. Осаждение в форме сульфата. В стакан наливают 2 мл 0,05 М $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (или SrCl_2), добавляют рассчитанное количество активного раствора, содержащего ^{89}Sr , и осторожно приливают 30—40 мл разбавленной (1 : 1) H_2SO_4 и 3—5 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Содержимое стакана перемешивают и оставляют стоять на несколько часов. Отделяют осадок от раствора. Осадок промывают сначала 3—5 мл 50%-ного спирта, затем небольшим количеством разбавленной (1 : 10) H_2SO_4 и окончательно — 95%-ным спиртом для удаления следов кислоты.

Осаждение в форме оксалата. В стакан наливают 2 мл 0,05 М раствора соли стронция, добавляют рассчитанное количество активного раствора, содержащего ^{89}Sr , 1 мл конц. HCl и разбавляют водой до 15 мл. Нагревают раствор на водяной бане до $\sim 50^\circ\text{C}$, прибавляют 3 капли индикатора метилового красного или метилового оранжевого и нейтрализуют аммиаком (1 : 1), добавляя 1—2 мл избытка. Затем медленно, при сильном перемешивании, прибавляют 10%-ный раствор $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ до кислой реакции (плюс 1 мл избытка). Продолжая энергичное перемешивание, вводят 5 мл насыщ. $\sim 4\%$ -ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Содержимое стакана разбавляют водой до 50—60 мл, кипятят 1—2 мин и оставляют на полчаса на теплой водяной бане; затем охлаждают, отделяют осадок от раствора и промывают его небольшим объемом разбавленного раствора щавелевокислого аммония.

Иод-131. Осаждение в форме иодида серебра. В стакан наливают 2 мл 0,05 М NaI , добавляют определенный объем активного раствора, содержащего ^{131}I . Подкисляют раствор 1 мл разбавленной (2н.) HNO_3 , не содержащей хлорид-иона, добавляют 5—10 мл воды и небольшими порциями при помешивании 10—12 мл 0,05 М AgNO_3 . Смесь нагревают на водяной бане до $60—70^\circ$, добавляют несколько миллилитров насыщенного KNO_3 и оставляют в затемненном месте в течение четверти часа при периодическом перемешивании. Скоагулировавшийся осадок отделяют от раствора, промывают его сначала несколькими миллилитрами теплой 1%-ной HNO_3 и затем 2 раза минимальным количеством воды.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ АБСОЛЮТНОЙ АКТИВНОСТИ РАСТВОРА

Оборудование и реактивы

Те же, что в работах 4,1 и 4,2.

Выполнение работы

Получают от преподавателя раствор, содержащий известный радиоактивный изотоп, и определяют общую абсолютную активность этого раствора любым методом. Результат сдают преподавателю в виде $a \pm \Delta_{0,95(a)}$.

Работа 5. Изучение кинетики гомогенного изотопного обмена

Изотопным обменом называют самопроизвольный процесс перераспределения изотопов одного элемента между разными фазами, молекулами (химически различными или тождественными) или внутри молекул. Если обменивающиеся изотопы находятся в одной фазе, то изотопный обмен называют гомогенным.

Рассмотрим следующую схему гомогенного изотопного обмена. Между соединениями АХ и ВХ, молярные концентрации которых равны a и b соответственно, протекает обмен изотопами элемента Х. Соединение ВХ помечено по элементу Х, а соединение АХ первоначально неактивно. Будем считать, что убыли радиоактивного изотопа за счет распада в ходе обмена не происходит. Если радиоактивный изотоп отметить звездочкой, то можно записать



В соответствии со сказанным молярная концентрация (АХ) + (АХ*) равна a , а (ВХ) + (ВХ*) равна b . Пусть молярная концентрация (АХ*) будет x , а (ВХ*) — y . В ходе изотопного обмена a и b остаются постоянными, а x и y меняются во времени.

При условии, что в начальный момент времени $t = 0$, $x = 0$, уравнение кинетики гомогенного изотопного обмена имеет вид

$$-\ln(1-F) = R \frac{a+b}{ab} t, \quad (5.9)$$

где R — скорость реакции изотопного обмена; F — степень обмена, которая в случае первоначально неактивного соединения АХ равна

$$F = x/x_{\infty}, \quad (5.10)$$

где x_{∞} — молярная концентрация АХ* при равновесии, которая связана с молярной концентрацией соединения ВХ* в начальный момент времени (y_0) соотношением

$$x_{\infty} = \frac{a}{a+b} y_0. \quad (5.11)$$

(Это соотношение можно получить совместным решением уравнений $x_{\infty} + y_{\infty} = y_0$ и $x_{\infty}/y_{\infty} = a/b$.)

Важной характеристикой кинетики изотопного обмена служит величина периода полуобмена $\tau_{1/2}$ — промежуток времени, в течение которого степень обмена достигает значения 0,5. Подставляя в уравнение (5.9) $t = \tau_{1/2}$ и $F = 0,5$, получим

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{R} \cdot \frac{ab}{a+b}. \quad (5.12)$$

Используя (5.12) и переходя к десятичным логарифмам, уравнение (5.9) можно привести к виду

$$-\lg(1-F) = \frac{\lg 2}{\tau_{1/2}} t. \quad (5.13)$$

С помощью уравнений (5.13) или (5.9) по экспериментально найденной зависимости $-\lg(1-F)$ от t можно определить $\tau_{1/2}$ или R . Значение $\tau_{1/2}$ (или R) далее, как правило, используют для определения константы скорости k реакции изотопного обмена.

Реакции изотопного обмена протекают или по первому, или, чаще по второму порядку. В случае бимолекулярной реакции можно записать:

$$R^{II} = k^{II} ab, \quad (5.14)$$

где R^{II} — скорость; k^{II} — константа скорости реакции второго порядка. Учитывая (5.14), из уравнения (5.12) получаем

$$k^{II} = \frac{0,693}{\tau_{1/2}} \frac{1}{a+b}. \quad (5.15)$$

Зависимость константы скорости реакции k от температуры описывается уравнением Аррениуса:

$$k = ze^{-\frac{E}{R_T}}, \quad (5.16)$$

где z — коэффициент, называемый предэкспоненциальным или частотным фактором; R_T — газовая постоянная; T — абсолютная температура; E — энергия активации. Прологарифмировав (5.16), получим выражение

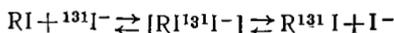
$$\lg k = \lg z - \frac{E}{R_T} \lg e, \quad (5.17)$$

которое дает возможность графическим путем определить E , если известны значения k , соответствующие разным температурам.

Для нахождения E по экспериментальным данным строят прямую в координатах $\lg k - \frac{1}{T}$. Определив тангенс угла наклона прямой $\operatorname{tg} \theta$ и учитывая, что $\frac{R_T}{\lg e} = 4,576$ кал/моль · град, находят величину E , равную

$$E = -4,576 \operatorname{tg} \theta \text{ (кал/моль)}. \quad (5.18)$$

Цель данной работы — исследование бимолекулярной реакции изотопного обмена между алкилиодидами RI и иодид-ионами в спиртовом растворе. Схема обмена, протекающего по ассоциативному механизму, следующая:



Оборудование и материалы. Радиометрическая установка для регистрации излучения ^{131}I . Секундомер. Разборная воронка для фильтрования (см. рис. 15). Прибор для проведения изотопного обмена (рис. 45)*. Кювета со льдом. Лампа для выпаривания.

Посуда. Мерные цилиндры на 100 мл (1 шт.) и на 10 мл (1 шт.). Стакан на 100 мл. Стаканы на 50 мл (4 шт.) Делительные воронки на 50 мл (2 шт.). Воронка. Стеклянная палочка.

Реактивы. Бензол. Растворы: 0,10 М AgNO_3 ; 0,5 н. HNO_3 ; 0,2 М спиртовой раствор изопропил- или бутилиодида.

Радиоактивное вещество. 0,2 М спиртовой раствор NaI , содержащий ^{131}I , удельной активностью около 10^3 имп/мин · мл (если для регистрации излучения используют счетчик Гейгера — Мюллера).

Выполнение работы

В стакане на 100 мл смешивают по 50 мл 0,2 М спиртовых растворов RI и NaI , меченного ^{131}I , смесь перемешивают стеклянной палочкой и определяют исходную активность NaI в 2 мл полученного раствора. Для этого пипеткой отбирают 2 мл смеси (выполняют 3 параллельных опыта) и с помощью 10 мл 0,1 М AgNO_3 и 1 мл 0,5 н. HNO_3 осаждают иод в виде AgI . Осадок отфильтровывают на разборной воронке для фильтрования (см. рис. 15), сушат, покрывают лаком и измеряют его активность (все измерения активности в данной работе проводят таким образом, чтобы относительная флуктуация скорости счета препаратов при доверительной вероятности $\gamma = 0,95$ не превышала 3%). Из результатов измерений рассчитывают I_0 , имп/мин · мл.

Оставшуюся смесь помещают в реакционный сосуд (6) прибора для проведения изотопного обмена (рис. 45). Реакцию изотопного обмена проводят при 4 разных температурах в интервале от 35 до 80° С. За одно занятие студент может изучить изотопный обмен при одной какой-либо температуре, указанной преподавателем.

Через 5, 15, 30, 60, 90 и 150 мин после начала опыта** с помощью пипетки 4 прибора для проведения изотопного обмена (см. рис. 45) отбирают по 2 пробы (каждая объемом 2 мл). Перед тем как приступить

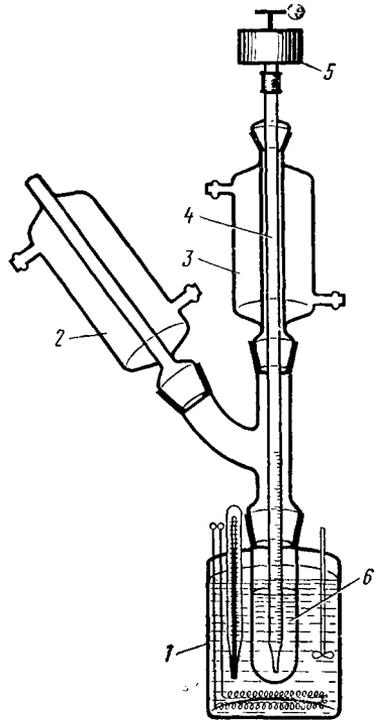


Рис. 45. Прибор для проведения изотопного обмена:

1 — термостат; 2, 3 — обратные холодильники, 4 — пипетка на 2 мл, 5 — поршневой наконечник; 6 — реакционный сосуд

* Конструкция этого прибора предложена А. А. Волковым

** Время отбора проб согласуют с преподавателем.

к отбору проб, соответствующих определенной продолжительности изотопного обмена, пипетку (находящуюся в приборе для изучения обмена) 2—3 раза промывают реакционной смесью, используя для этой цели поршневой наконечник 5. Отобранную пробу помещают в стеклянный стаканчик на 50 мл. Для резкого замедления скорости обмена стаканчики охлаждают в кювете со льдом. В каждый стаканчик прибавляют по 10 мл бензола и 10 мл дистиллированной воды. Смеси взбалтывают и слои разделяют. Из водно-спиртового раствора (нижний слой) осаждают AgI с помощью 10 мл 0,1 М AgNO_3 и 2 мл 0,5 н. HNO_3 . С помощью воронки для фильтрования готовят осадки. Измеряют активности всех осадков и находят значения I_t , имп/мин · мл, отнесенные к одному и тому же моменту времени (учет радиоактивного распада).

Зная концентрацию NaI и RI в смеси, рассчитывают I_∞ , имп/мин · мл, подставляя в формулу (5.11) I_0 вместо y_0 . Для каждого момента отбора пробы t определяют по формуле (5.10) степень обмена F (концентрации x и x_∞ можно заменить соответствующими значениями скоростей счета, так как величины последних пропорциональны концентрациям ^{131}I).

Строят график зависимости функции — $\lg(1 - F)$ от t . Определяют период полуобмена $\tau_{1/2}$, откладывая на ординате графика отрезок, равный $\lg 2 = 0,301$, и находя проекцию этого отрезка на ось абсцисс.

По уравнению (5.15) вычисляют значение константы обмена k^{II} , считая, что имеет место бимолекулярная реакция изотопного обмена. Полученные для разных температур значения k^{II} наносят на графики в координатах $\lg k - \frac{1}{T}$ и определяют энергию активации изотопного обмена. Если энергия активации рассчитана методом наименьших квадратов (см. гл. 4, § 5), то указывают погрешность найденной величины.

Работа 6. Изучение изотопного обмена ионами I^- между раствором и осадком PbI_2

Гетерогенный изотопный обмен может осуществляться между молекулами, находящимися в разных фазах: в газовой и твердой, в жидкой и твердой, в газовой и жидкой и т. д.

Для изотопного обмена с участием твердой фазы при достаточно больших скоростях перемешивания газовой или жидкой фазы скорость всего процесса определяется скоростью диффузии меченого атома или молекулы от границы в глубь твердой фазы.

Обмен ионами I^- между раствором NaI и осадком PbI_2 — типичный пример гетерогенного изотопного обмена. Быстрая скорость обмена в системе NaI — свежесажженный PbI_2 обусловлена перекристаллизацией частиц свежеприготовленного осадка PbI_2 . По мере старения осадка PbI_2 скорость перекристаллизации заметно уменьшается. Если в изотопный обмен с раствором NaI ввести крупные совершенные кристаллы PbI_2 , которые не подвержены перекристалли-

зации, то изотопный обмен при комнатной температуре практически не идет.

Цель данной работы — качественное сравнение степеней обмена иодом для свежееосажденного и стабилизированного осадков PbI_2 .

Оборудование и реактивы

Оборудование. Счетная установка для регистрации излучения ^{131}I . Секундомер. Центрифуга. Разборная воронка для фильтрования (см. рис. 15). Прибор для встряхивания пробирок (желательно термостатированный). Подставка для пробирок с 10 гнездами. Штатив. Водяная баня. Газовая горелка. Аналитические весы. Пипетки со шприцем на 1 мл (2 шт.).

Посуда. Центрифужные пробирки с притертыми пробками (10 шт.). Стаканы на 50 мл (2 шт.). Пипетка на 5 мл. Чашечки для измерения активности.

Реактивы. CH_3COOH . Воздушно-сухой осадок PbI_2 , стабилизированный при комнатной температуре в собственном насыщенном водном растворе. Растворы: 0,05 M NaI; 0,025 M $Pb(NO_3)_2$; 0,1 M Na_2SO_3 .

Радиоактивное вещество. 0,025 M NaI, меченный ^{131}I , удельной активностью около 10^3 имп/мин·мл (если для регистрации излучения используют счетчик Гейгера — Мюллера).

Выполнение работы

Сначала необходимо определить объемную удельную активность I_0 исходного раствора $Na^{131}I$. Для этого в три чашечки пипеткой переносят по 0,5 мл этого раствора. После отбора каждой порции жидкости пипетку дважды промывают 0,1 M Na_2SO_3 (общий объем промывной жидкости должен составлять 0,3—0,4 мл). Промывной раствор сливают в соответствующую чашечку, присоединяя его к раствору $Na^{131}I$. Затем растворы в чашечках под лампой осторожно выпаривают досуха и проводят измерения активности в течение времени, необходимого для того, чтобы относительная флуктуация скорости счета при доверительной вероятности $\gamma = 0,95$ не превышала 5% (это же условие соблюдают и при выполнении всех остальных измерений активности в последующей работе). Из результатов измерения препаратов рассчитывают среднее и далее находят I_0 .

Первую серию опытов проводят, используя свежеприготовленный осадок PbI_2 . Для получения осадка PbI_2 в 5 центрифужных пробирок наливают по 3 мл 0,025 M $Pb(NO_3)_2$, добавляют по 2—3 капли CH_3COOH и затем вносят по 3 мл 0,05 M NaI. Пробирки опускают на несколько минут в кипящую воду до полного растворения осадка, а затем охлаждают их под струей воды. (Эту операцию проводят для стандартизации условий получения осадков во всех пробирках.) Выпавшие осадки 5—10 мин центрифугируют (при центрифугировании пробирки ни в коем случае нельзя закрывать пробками). Раствор с осадков осторожно сливают, и осадки 3 раза промывают дистиллированной водой, декантируя промывные воды после каждого центрифугирования. Затем к осадкам приливают по 6 мл 0,025 M NaI, меченного ^{131}I . Растворы с осадками встряхивают на приборе в течение: первую пробирку — 5 мин, вторую — 10 мин, третью — 20 мин, четвертую — 30 мин и пятую — 40 мин с момента приготовления смеси. По окончании встряхивания каждый осадок быстро центрифугируют и

из раствора над осадком отбирают по 2 пробы объемом по 0,5 мл каждая. Пробы переносят в стеклянные чашечки. Пипетку после отбора каждой пробы промывают 0,1 М Na₂SO₃, как это делалось при определении I₀; промывные жидкости присоединяют к растворам в соответствующих чашечках. Выпаривают пробы под лампой и измеряют активности полученных препаратов.

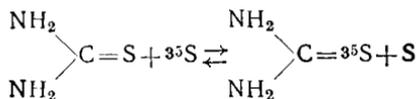
Зная количество иода, содержащееся в растворе и в осадке PbI₂, рассчитывают I_∞ (легко видеть, что в данном случае I_∞ = 0,5 I₀). Из результатов измерения каждой пробы находят значения степеней обмена F [формула (5.10), концентрацию следует заменить пропорциональными ей величинами скоростей счета]. Строят график зависимости F от продолжительности контакта обменивающихся веществ (на графике откладывают значения F, найденные по результатам каждого параллельного определения). Между полученными точками проводят плавную кривую.

Повторяют тот же опыт, помещая в каждую из пяти пробирок по 35 мг воздушно-сухого стабилизированного осадка PbI₂. Делают заключение о влиянии стабилизации твердой фазы на кинетику гетерогенного изотопного обмена.

Работа 7. Синтез меченой тиомочевины методом изотопного обмена

Изотопный обмен — один из наиболее простых способов получения меченых соединений. Для осуществления изотопного обмена соединение, молекулу которого требуется пометить каким-либо радиоактивным изотопом, смешивают с имеющимся радиоактивным веществом (обычно более простого состава), содержащим данный изотоп. Необходимым условием синтеза является относительная лабильность связей атомов, которые хотят пометить, в молекулах обоих веществ, участвующих в обмене. В этом случае через относительно небольшой промежуток времени устанавливается равновесие, характеризующееся постоянством соотношения изотопов у всех участвующих в изотопном обмене атомов; при этом достигается максимальная удельная активность меченого соединения.

Цель настоящей работы — получение тиомочевины, меченой ³⁵S, путем изотопного обмена атомами серы между неактивной тиомочевинной и элементарной серой, содержащей радиоактивный изотоп ³⁵S:



Для идентификации меченого продукта и оценки его чистоты можно использовать метод бумажной радиохроматографии. В этом случае с целью идентификации веществ рассчитывают параметр R_f, равный отношению расстояния, пройденного зоной каждого ве-

щества, к расстоянию, пройденному фронтом растворителя. Значение R_f исследуемого вещества сравнивают со значением R_f стандартного вещества. Измеряя активность вдоль хроматограммы, можно определить, содержит ли синтезированный продукт примеси других радиоактивных веществ.

Оборудование и реактивы

Оборудование и материалы. Установка для регистрации β -излучения ^{35}S . Секундомер. Газовая горелка или электроплитка. Весы аналитические. Камера для проведения хроматографии на бумаге (рис. 46). Хроматографическая бумага.

Посуда. Двугорлая колба на 50 мл с обратным холодильником (прибор для получения меченой тиомочевины). Мерная колба на 25 мл. Стаканчики на 25 — 50 мл (2 шт.). Бюксы (2 шт.). Воронка. Фарфоровые чашки (3 шт.). Стеклнные палочки. Микропипетки (2 шт.). Часовое стекло.

Реактивы. Тиомочевина. Ксилол (для работы можно употреблять *п*-, *о*- или *м*-ксилол). Этиловый, метиловый и изоамиловый спирт. Растворитель для проведения хроматографии тиомочевины (смесь бутилового спирта, воды и ледяной уксусной кислоты в отношении 4 : 5 : 1 по объему). Реактив Гроте (см. инструкцию для лаборантов).

Радиоактивное вещество. Элементарная сера, содержащая радиоактивный изотоп ^{35}S с удельной активностью $\sim 1 \cdot 10^6$ имп/мин · г (такая удельная активность необходима, если для регистрации излучения используют счетчик Гейгера — Мюллера).

Инструкция для лаборантов. Реактив Гроте готовится лаборантом по следующей методике. 0,5 г нитропруссид натрия растворяют в 10 мл воды, добавляют 0,5 г солянокислого гидросиламина и 1 г гидрокарбоната натрия. Затем к раствору добавляют 2 капли брома; для удаления избытка брома раствор нагревают и продувают через него воздух. Раствор фильтруют и разбавляют до 25 мл.

Выполнение работы

В вытяжном шкафу собирают прибор для синтеза меченой тиомочевины.

Около 0,1 г (навеска с точностью 1 мг) радиоактивной элементарной серы с регистрируемой удельной активностью порядка 10^6 имп/мин · г помещают в колбу прибора для получения меченой тиомочевины. Растворяют всю серу в 5 мл ксилола. В эту же колбу вводят раствор, содержащий 0,2 г (навеска с точностью 1 мг) тиомочевины в 5 мл изоамилового спирта. Закрывают колбу и кипятят ее содержимое в течение 2—4 ч (степень изотопного обмена зависит от времени кипячения реакционной смеси).

Затем раствор переносят в маленькую фарфоровую чашку и осторожно (в вытяжном шкафу!) удаляют растворитель теплой струей воздуха. Сухой остаток в чашке при слабом нагревании обрабатывают примерно 10 мл этилового спирта. Спиртовой раствор отфильтровывают и в другой чашке упаривают досуха теплой струей воздуха. Полученную меченую тиомочевину 2 раза перекристаллизовывают

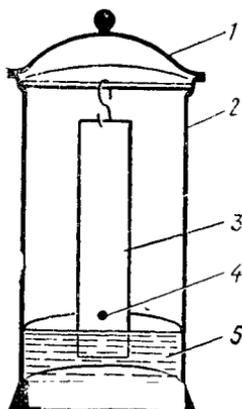


Рис. 46. Камера для бумажной хроматографии

1 — крышка; 2 — стеклянный цилиндр; 3 — полоса хроматографической бумаги; 4 — место нанесения смеси разделяемых веществ; 5 — растворитель

из этилового спирта, сушат при 90°C и взвешивают в бюксе на аналитических весах. Вычисляют выход меченой тиомочевины.

Определяют удельную активность тиомочевины. Для этого растворяют ~ 10 мг (точная навеска) тиомочевины в метиловом спирте в мерной колбе на 25 мл. При помощи микропипетки наносят 0,1 мл этого раствора на кружок из фильтровальной бумаги стандартного диаметра. Измеряют активность препарата, задаваясь величиной $\delta_{0,95(t)} = 0,05$. По данным измерений находят удельную активность тиомочевины (имп/мин \cdot г).

Проводят идентификацию и определяют чистоту полученного продукта. Анализ проводят методом бумажной радиохроматографии. 15 мл метанольного раствора меченой тиомочевины упаривают (под тягой) до 1—1,5 мл. Приготавливают 3—5 мл метанольного раствора неактивной тиомочевины (~ 10 мг/мл).

Берут полосу хроматографической бумаги шириной 4 см и длиной 40—50 см. На расстоянии 4—5 см от одного из концов полосы проводят карандашом линию, на уровне которой будут помещены хроматографируемые вещества (линия старта). С помощью микропипеток (или капиллярных трубок) в две точки на линии старта наносят приблизительно по 0,05 мл растворов хроматографируемых веществ: в одну точку — раствор неактивной тиомочевины (стандарт), в другую — исследуемый радиоактивный раствор. Пятна наносимых веществ должны располагаться на расстоянии 1 см от краев хроматографической бумаги. Полосу хроматографической бумаги опускают в растворитель, находящийся в хроматографической камере (см. рис. 46), таким образом, чтобы пятна тиомочевины были на 3—4 см выше уровня растворителя. Камеру закрывают и оставляют на 15—18 ч.

На следующий день бумагу вынимают из растворителя, карандашом отмечают фронт растворителя и высушивают бумагу на воздухе (в случае необходимости эти операции могут быть выполнены лаборантом).

После высушивания хроматограмму разрезают на две полосы шириной по 2 см каждая. Полоску бумаги, на которую был нанесен активный раствор, разрезают на поперечные отрезки по 1 см и измеряют активность каждого отрезка. Строит график зависимости активности хроматографической бумаги от расстояния до стартовой линии. На основании полученных данных рассчитывают величину R_f меченого продукта. Полоску, на которую был нанесен стандартный раствор, обрабатывают реактивом Гроте (при этом тиомочевина проявляется в виде синеватого пятна) и определяют соответствующую величину R_f . Близость между собой найденных значений позволяет идентифицировать полученный продукт как тиомочевину. Отсутствие других пиков (кроме пика, соответствующего тиомочевине) на графике зависимости активности хроматографической бумаги от расстояния до стартовой линии свидетельствует о чистоте синтезированной меченой тиомочевины.

Оставшееся после анализа количество меченой тиомочевины помещают в пробирку с притертой пробкой и сдают преподавателю.

Тщательно моют прибор и всю посуду ксилолом, небольшим количеством спирта и водой. Твердые и жидкие радиоактивные отходы помещают в специальную тару под тягой.

Работа 8. Контроль разделения малых количеств веществ методом электрофореза на бумаге с использованием радиоактивных изотопов

Разделение методом электрофореза основано на различии в скоростях передвижения ионов в растворе под действием электрического поля. Применение комплексообразующих веществ позволяет в ряде случаев существенно улучшить возможность разделений, поскольку таким способом можно изменять различие в скоростях перемещения ионов, а иногда и направление движения одного из них.

Электрофорез на бумаге — разновидность рассматриваемого метода. Суть его заключается в том, что раствор с подлежащими разделению ионами наносится на полоску хроматографической бумаги, к концам которой прикладывают разность потенциалов.

Идентификацию разделяемых веществ на электрофореграммах можно проводить, например, определяя значения подвижностей соответствующих ионов V ($\text{см}^2/\text{с} \cdot \text{В}$), по формуле

$$V = \frac{rl}{tU}, \quad (5.19)$$

где r — расстояние от линии старта до пика, соответствующего максимальному количеству вещества, см; l — длина бумаги вне раствора, см; t — продолжительность разделения, с; U — напряжение, В.

С помощью электрофореза можно разделять очень малые количества веществ, контроль за степенью разделения которых трудно осуществлять иными методами, кроме метода радиоактивных индикаторов.

1. РАЗДЕЛЕНИЕ БАРИЯ И ЛАНТАНА

Оборудование и реактивы

Оборудование и посуда. Установка для регистрации активности с торцовым счетчиком. Секундомер. Прибор для электрофореза на бумаге (например, прибор для вертикального электрофореза типа ПВЭФ-1). Секундомер. Набор поглощителей из алюминия. Пипетка на 1 мл со шприцем. Хроматографическая бумага.

Реактивы. 0,1 М NH_4Cl .

Радиоактивные вещества. Смесь 10^{-4} М BaCl_2 и LaCl_3 , содержащая ^{140}Ba в равновесии с ^{140}La с объемной удельной активностью $\sim 20\,000$ имп/мин \times мл; 10^{-4} М BaCl_2 , содержащий ^{133}Ba , с объемной удельной активностью $\sim 10^4$ имп/мин \cdot мл (величины объемных активностей указаны в предположении, что для регистрации излучения используют счетчик Гейгера — Мюллера).

Выполнение работы

Подготавливают к работе прибор для электрофореза на бумаге. Отсеки электрофоретической камеры заполняют на три четверти 0,1 М NH_4Cl .

Из хроматографической бумаги вырезают две полоски размером $2,5 \times 40$ см, посередине каждой полоски отмечают карандашом линию старта и от нее в обе стороны по 15 см в каждую сторону отмечают чертой и номером каждый сантиметр.

Сначала определяют подвижность ионов Ba^{2+} . Для этого одну из полосок смачивают электролитом ($0,1 \text{ M NH}_4\text{Cl}$) и затем слегка отжимают между листами фильтровальной бумаги, чтобы удалить лишний раствор. Полоску хроматографической бумаги закрепляют в стойке прибора для электрофореза таким образом, чтобы ее концы были опущены в электролит.

На линию старта накапывают пипеткой $0,1$ мл раствора, содержащего $^{133}\text{BaCl}_2$. Плотнo закрывают камеру крышкой, на которой укреплены платиновые электроды. Включают блок питания и устанавливают необходимый режим (напряжение $\sim 300 \text{ В}$, сила тока $\sim 10 \text{ мА}$). Отмечают время начала опыта. Записывают показания вольтметра и миллиамперметра.

Через 30 мин ток выключают и полоску хроматографической бумаги осторожно подсушивают. Разрезав полоску на отдельные отрезки шириной по 1 см, измеряют активность каждого отрезка на торцовом счетчике в течение $1\text{—}2$ мин. Результаты измерений заносят в таблицу и строят график зависимости активности от расстояния до линии старта. (Полоску можно намотать на катушку и, не разрезая, пропускать с небольшой постоянной скоростью под детектором, включенным в схему установки для автоматической регистрации активности; в этом случае график автоматически вычерчивается на ленте самописца.)

Определяют расстояние r , соответствующее максимальному значению активности. По формуле (5.19) рассчитывают подвижность ионов Ba^{2+} .

Проводят новый опыт по электрофорезу, в котором используют вторую полоску хроматографической бумаги. На линию старта этой полоски помещают $0,1$ мл раствора, содержащего смесь меченых хлоридов бария и лантана. Электрофорез продолжают 1 ч; во всем остальном следуют указаниям, изложенным выше при описании опыта по определению подвижности ионов Ba^{2+} . По окончании эксперимента определяют расстояния r_1 и r_2 , соответствующие максимальным значениям активности на полоске. По формуле (5.19) рассчитывают подвижность разделяемых ионов. Учитывая найденную ранее подвижность ионов Ba^{2+} , идентифицируют местонахождение бария, а затем и лантана на электрофореграмме.

2. РАЗДЕЛЕНИЕ СТРОНЦИЯ И ИТТРИЯ

Для разделения ионов стронция и иттрия в растворе методом электрофореза на бумаге используют различия в подвижности комплексных ионов этих элементов с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТУ).

Оборудование и реактивы

Оборудование и посуда. Те же, что в работе 8.1.

Реактивы. Насыщенный раствор этилендиаминтетраацетата натрия (трилона Б).

Радиоактивные вещества. 10^{-4} М SrCl_2 , содержащий ^{89}Sr или, лучше, ^{85}Sr , с объемной удельной активностью $\sim 10\,000$ имп/мин·мл; 10^{-4} М YCl_3 , содержащий ^{91}Y с объемной удельной активностью $\sim 10\,000$ имп/мин·мл (величины активности даны в предположении, что для регистрации используют счетчик Гейгера — Мюллера).

Выполнение работы

Эксперимент выполняют способом, аналогичным изложенному в работе 8.1. В качестве электролита применяют насыщенный раствор трилона Б, определяют сначала подвижность ионов, содержащих иттрий, затем проводят разделение меченых стронция и иттрия и идентификацию их положений на электрофореграмме.

Работа 9. Метод изотопного разбавления. Количественное определение иодид-ионов в присутствии бромид-ионов

Изотопное разбавление представляет собой универсальный метод количественного анализа. Он основан на учете изменения удельной активности исходного радиоактивного вещества при добавлении к нему неизвестного количества нерадиоактивного вещества, содержащего определяемый элемент в той же химической форме, в какой этот элемент присутствует в радиоактивном веществе.

Пусть анализируемая проба содержит $m_x(\text{г})$ нерадиоактивного вещества. Эту пробу добавляют к $m_0(\text{г})$ такого же вещества, меченного радиоактивным изотопом с общей активностью I_0 . В результате изотопного разбавления удельная активность радиоактивного вещества уменьшается от значения $I_{\text{уд},0} = I_0/m_0$ до $I_{\text{уд},1} = I_0/(m_0 + m_x)$. Определить величину $I_{\text{уд},1}$ можно, выделив некоторое количество вещества m_1 , полученного после смешения, и измерив его активность I_1 ; таким образом

$$\frac{I_0}{m_0 + m_x} = \frac{I_1}{m_1}. \quad (5.20)$$

Отсюда можно выразить m_x непосредственно через регистрируемые активности:

$$m_x = m_1 \frac{I_0}{I_1} - m_0. \quad (5.21)$$

При использовании радиоактивных изотопов без носителя величины m_0 можно пренебречь:

$$m_x = m_1 \frac{I_0}{I_1}. \quad (5.22)$$

Анализ с помощью изотопного разбавления используют в тех случаях, когда полное разделение химически подобных веществ оказывается затруднительным или невозможным, а выделение в чистом виде некоторой доли анализируемого вещества осуществляется сравнительно просто.

Выделение порции вещества m_1 можно проводить любым методом, который позволяет получить некоторую часть анализируемого вещества в химически чистом состоянии (осаждением, электролизом и т. д.).

Определение количества выделенной доли может быть выполнено взвешиванием, титрованием, колориметрическим методом и т. д. Если исследуемое вещество (ион) дает малорастворимое соединение стехиометрического состава, то величину m_1 можно рассчитать, зная объем прилитого раствора-осадителя и его титр. В тех случаях, когда никаких априорных сведений о содержании анализируемого вещества в пробе нет, задача выбора подходящего объема осадителя может быть решена следующим образом. Добавляют к аликвотным порциям исследуемого раствора разные объемы осадителя одной и той же концентрации. В каждом случае выделяют осадки и по формуле (5.21) рассчитывают общее количество анализируемого вещества. Совпадение результатов анализа свидетельствует о том, что выбранные количества осадителя действительно обеспечивают выделение доли анализируемого вещества в чистом виде.

Для повышения точности результата анализа целесообразно применять для определения I_0 такую же процедуру, какая используется при определении активности выделенной части вещества I_1 . С этой целью к исходному радиоактивному раствору прибавляют известное количество того же соединения (или иона), которое предполагается определять методом изотопного разбавления. Проводят выделение некоторой части вещества из смеси и, найдя величины I_1 и m_1 , из формулы (5.20) рассчитывают I_0 .

Целью работы является количественное определение иодид-ионов в присутствии бромид-ионов методом изотопного разбавления.

Точное весовое определение ионов I^- , Br^- и Cl^- , когда они присутствуют вместе или попарно, представляет трудную аналитическую задачу. Растворимость соответствующих галогенидов серебра составляет: для иодида $1,2 \cdot 10^{-8}$ моль/л, для бромида $8,8 \cdot 10^{-7}$ моль/л и для хлорида $1,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л. В аммиачном растворе бромид серебра растворим в большей степени, чем иодид серебра, так что при частичном выделении иодида серебра из аммиачного раствора можно получить осадок AgI , не содержащий бромида.

Оборудование и реактивы

Оборудование и материалы. Радиометрическая установка с детектором β -излучения. Секундомер. Электроплитка или газовая горелка. Разборная воронка для фильтрования осадков. Фильтры бумажные (с синей лентой). Лампа для выпаривания.

Посуда. Пипетка на 1 мл со шприцем для отбора активного раствора (в боксе). Бюретки на 5 — 10 мл для $AgNO_3$ и неактивного NaI (для общего пользо-

вания). Стаканы на 100 мл (3 шт.). Мерный цилиндр на 10 мл. Промывалка с грушей. Мерная колба на 50 мл. Пипетка на 10 мл с грушей.

Реактивы. Этиловый спирт или ацетон. Na_2SO_3 , NH_4NO_3 , NaBr . Растворы: 0,05 М NaI ; 0,05 М AgNO_3 ; 0,01 н. HNO_3 ; конц. аммиак; 2%-ный плексиглас в дихлорэтане.

Радиоактивные вещества. Раствор NaI , содержащий радиоактивный изотоп ^{131}I , с удельной активностью не ниже 5000 имп/мин · мл и известной концентрацией носителя (мг/мл).

Выполнение работы

Определяют, какой объем исходного радиоактивного раствора следует взять, чтобы общая регистрируемая активность была равна примерно 5000 имп/мин. С этой целью на фильтр, предназначенный для приготовления препарата (см. гл. 2, § 4), наносят каплю исходного раствора, высушивают фильтр и измеряют его активность. Зная скорость счета полученного препарата и объем капли, рассчитывают, в каком объеме исходного раствора содержится активность 5000 имп/мин. Если этот объем окажется слишком мал, чтобы с помощью имеющейся пипетки отобрать его с достаточной точностью (например, меньше чем 0,25 мл), то делают точное разбавление исходного раствора (в 1 мл разбавленного раствора должна содержаться активность в 2000—20 000 имп/мин).

Находят методом изотопного разбавления регистрируемую активность меченого вещества, добавляемого в анализируемую пробу. В стакан на 100 мл наливают из бюретки 10 мл 0,05 М неактивного NaI , добавляют туда же такой объем радиоактивного раствора (исходного или предварительно разбавленного), чтобы общая регистрируемая активность была равна приблизительно 5000 имп/мин. К полученному раствору добавляют 10 мл дистиллированной воды и 2 мл конц. раствора аммиака. Из бюретки по каплям при постоянном помешивании приливают 6 мл 0,05 М AgNO_3 . Для лучшей коагуляции осадка вносят несколько кристалликов нитрата аммония и осторожно нагревают стакан с осадком почти до кипения (во избежание выделения свободного иода к раствору рекомендуется добавить несколько кристалликов сульфата натрия). Скоагулировавший хлопьевидный осадок фильтруют на разборной воронке через плотный фильтр. Следят за тем, чтобы фильтрат был прозрачным. Два-три раза промывают стакан холодной 0,01 н. HNO_3 , пропуская промывные воды через фильтр. Затем промывают осадок небольшими порциями дистиллированной воды и спиртом или ацетоном. Оставляют осадок сушиться в воронке при работающем водоструйном насосе (во избежание разложения осадка под действием света прикрывают воронку крышечкой от тигля). Сухой осадок покрывают лаком. Аналогичным образом готовят еще два образца, используя такие же объемы радиоактивного раствора, как и в первом случае. Измерение активности полученных препаратов и обработку результатов измерений выполняют в соответствии со схемой 2 (стр. 124). Общая продолжительность измерений всех препаратов должна быть достаточна, чтобы относительная флуктуация скорости счета при доверительной вероятности

$\gamma = 0,95$ не превышала 3%. Зная объем и концентрацию добавленного осадителя, рассчитывают массу иода в осадке AgI , и, пользуясь формулой (5.20), вычисляют активность I_0 добавленного меченого соединения.

Проводят анализ раствора, содержащего неизвестное количество иодида натрия (0,3—1,0 г) в присутствии бромида натрия (до 0,2 г). Сдают преподавателю мерную колбу на 50 мл и получают контрольный раствор, содержащий смесь иодида и бромида натрия. Доводят раствор до метки и берут 3 пробы по 10 мл. В стаканы с анализируемым раствором добавляют прежнее количество меченого NaI (активностью I_0), приливают 10 мл дистиллированной воды и 2 мл конц. раствора аммиака. Проводят частичное осаждение действием 6 мл 0,05 М AgNO_3 . Добиваются коагуляции осадков и готовят препараты для измерения, как это было описано выше. Измеряют активность полученных препаратов таким образом, чтобы при 95%-ной доверительной вероятности относительная флуктуация скорости счета не превышала 3%. Рассчитывают погрешность измерений так же, как в предыдущем случае (при определении регистрируемой активности добавляемого меченого вещества методом изотопного разбавления). Вычисляют массу иода в осадках и определяют количество иодида в анализируемых пробах [формула (5.21) или (5.22)], а также во всем контрольном растворе.

С помощью закона накопления погрешностей [формула (4.53)] оценивают погрешность определения иода методом изотопного разбавления, соответствующую 95%-ной доверительной вероятности, в предположении, что при $\gamma = 0,95$ погрешность определения массы на основании объема и концентрации используемых растворов в каждом отдельном случае не превышает 2%, а величиной m_0 можно пренебречь.

По окончании работы моют посуду, проверяя ее чистоту по показанию дозиметра. Радиоактивные остатки помещают в специально отведенное место под тягой.

Работа 10. Радиометрическое титрование

Радиометрическое титрование — удобный и достаточно точный объемный метод анализа. Оно может быть использовано, если определяемый ион с подходящим реагентом дает соединение, которое легко удаляется из исходного раствора, например, в виде плохо растворимой соли или хорошо экстрагируемого соединения. При проведении радиометрического титрования соответствующий радиоактивный индикатор добавляют либо к титруемому, либо к титрующему, либо к тому и другому растворам. По мере удаления соединения, образующегося в процессе титрования, изменяется активность исходного раствора, что позволяет найти точку эквивалентности.

Радиометрическое титрование является экспрессным методом объемного определения многих ионов, так как с его помощью можно исследовать не всю кривую титрования, а ограничиваться определением двух точек на этой кривой. В последнем случае эквивалентный объем

реагента v_3 вычисляется по следующей формуле, если титруется активный ион неактивным реагентом:

$$v_3 = v_1 \frac{I_0}{I_0 - I_1}, \quad (5.23)$$

где I_0 — начальная активность титруемого раствора за вычетом фона; I_1 — активность раствора (без фона) после прибавления v_1 мл реагента. Если образующееся при титровании соединение отделяют путем экстракции, то вместо $(I_0 - I_1)$ в формулу (5.23) можно вставлять $I_{\text{орг}}$ — активность органической фазы после прибавления v_1 мл реагента.

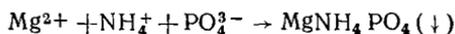
В тех случаях, когда изменением объема раствора в процессе титрования пренебречь нельзя, в результаты измерений следует вводить поправки на разбавление. Если объемы проб, активность которых регистрируют, в ходе всего титрования остаются постоянными, то найденные в каждом опыте значения I следует умножить на величину Δ , равную

$$\Delta = \frac{v + v_{\text{доб}}}{v}, \quad (5.24)$$

где v — исходный объем раствора; $v_{\text{доб}}$ — объем добавленного раствора осадителя.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА И МАГНИЯ

Фосфат-ион осаждается магнезальной смесью:



Этой реакцией можно воспользоваться для радиометрического титрования как фосфат-ионов, так и ионов магния. Радиоактивным индикатором может служить изотоп ^{32}P . Для нахождения эквивалентной точки к титруемому раствору, содержащему ионы PO_4^{3-} или Mg^{2+} , прибавляют последовательно несколько порций титрованного раствора хлорида магния (или фосфата натрия) и измеряют каждый раз активность раствора над осадком. Осадок может отделяться фильтрованием через пористый стеклянный фильтр.

Радиометрическое титрование можно проводить в специальном приборе (рис. 47). Анализируемый раствор помещают в стакан 5. Добавляют радиоактивный индикатор к анализируемому раствору или к реагенту, который заливают затем в бюретку 4. После прибавления к анализируемому раствору каждой порции титрованного раствора реагента измеряют радиоактивность раствора. Для этого рубашку 3 счетчика 1 через трехходовой кран 2 соединяют с водоструйным насосом или вакуумной системой. Проходящий через стеклянный фильтр 6 прозрачный раствор заполняет рубашку счетчика. После измерения активности порций раствора рубашку через кран 2 соединяют с системой сжатого воздуха и возвращают весь раствор в стакан 5. При пропуске сжатого воздуха через раствор происходит необходимое перемешивание. Перед употреблением прибора следует освоиться с его

работой и тщательно промыть сначала кислотой, а затем дистиллированной водой.

Цель данной работы — определение методом радиометрического титрования ионов фосфата или магния.

Оборудование и реактивы

Оборудование. Прибор для проведения радиометрического титрования с детектором β -излучения (см. рис. 47). Секундомер. Водоструйный или вакуумный насос и линия сжатого воздуха. Сосуд со льдом или снегом.

Посуда. Бюретка на 25 мл. Пипетки со шприцами на 10 и 1 мл. Мерная колба на 50 мл. Стаканы на 100 — 200 мл (4 шт.). Мерный цилиндр на 50 мл.

Реактивы. NH_4Cl . Растворы: 0,1 М (титруемый) MgCl_2 ; 0,1 М (титруемый) Na_2HPO_4 ; конц. аммиак (25 — 30% -ный).

Радиоактивные вещества. Раствор Na_2HPO_4 , содержащий ^{32}P с объемной удельной активностью 0,5 — 1 мкКи/мл и массовой не менее 10 мКи/г фосфора — для определения фосфора. 0,1 М титруемый раствор Na_2HPO_4 , содержащий ^{32}P с объемной удельной активностью 0,5 — 1 мкКи/мл и массовой не менее 10 мКи/г фосфора — для определения магния.

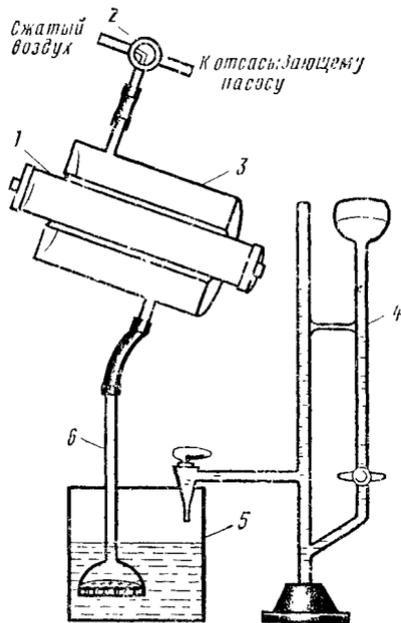


Рис. 47. Прибор для радиометрического титрования:

1 — счетчик Гейгера — Мюллера; 2 — трехходовой кран; 3 — рубашка счетчика; 4 — бюретка; 5 — сосуд с анализируемым раствором; 6 — трубка со стеклянным фильтром

Выполнение работы

а. Определение фосфора

Получают у преподавателя раствор, содержащий неизвестное количество $[(0,5—1,0) \cdot 10^{-2}$ моль] Na_2HPO_4 , и помещают его в мерную колбу на 50 мл. Дистиллированной водой доводят объем раствора до метки и перемешивают содержимое колбы. При помощи пипетки со шприцем берут пробу в 10 мл и переносят ее в стакан на 100—200 мл. В стакан вносят 1 мл раствора, содержащего ^{32}P (индикатор), 5 мл конц. аммиака и 5 г твердого NH_4Cl . Дистиллированной водой доводят объем раствора до 40—50 мл. Стакан с раствором ставят в сосуд со снегом или льдом и переносят к прибору для радиометрического титрования.

Определяют начальную активность I_0 взятого для титрования раствора. Предварительно измеряют фон прибора (продолжительность измерения 3 мин). После этого засасывают пробу раствора в рубашку счетчика и проводят измерения активности в течение 5 мин. С помощью сжатого воздуха возвращают раствор в реакционный стакан. Затем из бюретки прибавляют определенный объем (например, 7 мл) титрован-

ного раствора $MgCl_2$ и тщательно перемешивают его сжатым воздухом в течение 3—5 мин. Во время перемешивания измеряют фон счетчика. По окончании перемешивания засасывают порцию раствора в рубашку счетчика и измеряют ее активность (продолжительность измерения 5 мин). Найдя скорость счета, исправленную на фон, вводят поправку на изменение объема титруемого раствора (формула 5.24) и по формуле (5.23) рассчитывают эквивалентный объем V_0 . Из мерной колбы отбирают еще 2—3 пробы и аналогично определяют точку эквивалентности. Для каждой пробы вычисляют количество Na_2HPO_4 в анализируемом растворе. Находят среднее арифметическое и оценивают погрешность определения при 95%-ной доверительной вероятности.

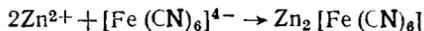
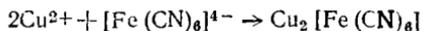
б. Определение магния

Анализируемый раствор, содержащий неизвестное количество $MgCl_2$ [содержание хлорида магния должно быть $(1—2,5) \cdot 10^{-3}$ моль], помещают в мерную колбу на 50 мл. Дистиллированной водой доводят объем раствора в колбе до метки. Содержимое колбы хорошо перемешивают. Три-четыре параллельные пробы по 10 мл помещают в стаканы на 100—200 мл. В каждый стакан вводят 5 мл конц. аммиака и 5 г твердого NH_4Cl . Дистиллированной водой доводят объем раствора в каждом стакане до 40—50 мл. Помещают стаканы в сосуд со снегом или льдом.

Проводят радиометрическое титрование каждой пробы 0,1 М Na_2HPO_4 (содержащим радиоактивный изотоп ^{32}P). Для этого из бюретки последовательно добавляют по 2 мл активного 0,1 М титрованного раствора, 2—3 мин тщательно перемешивают содержимое стакана (во время перемешивания раствора измеряют фон) и регистрируют активность раствора над выпавшим осадком в течение 3 мин. В скорости счета (после вычитания фона) вносят поправку на изменение объема раствора при титровании. Подобным образом проводят титрование и других проб. Для каждой пробы строят график зависимости активности раствора I от объема V прибавленного титрованного раствора Na_2HPO_4 . Из каждого графика находят точку эквивалентности V_0 и вычисляют количество $MgCl_2$ в анализируемом растворе. Находят среднее арифметическое из результатов параллельных определений. Оценивают погрешность найденного количества $MgCl_2$ при доверительной вероятности $\gamma = 0,95$.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ И ЦИНКА ПРИ ИХ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ

Медь и цинк образуют малорастворимые осадки с феррицианидом:



Произведение растворимости феррицианида меди гораздо меньше, чем феррицианида цинка, и поэтому, пока в растворе находятся ионы меди, не происходит осаждение цинка феррицианидом калия. Осаждение феррицианида цинка начинается только после полного осаждения меди. Благодаря этому можно проводить радиометрическое титрование

меди и цинка феррицианидом калия, используя только один радиоактивный индикатор — ^{65}Zn . До тех пор, пока происходит осаждение ионов меди, активность раствора, содержащего ^{65}Zn , практически не будет меняться. Затем, по мере осаждения феррицианида цинка, активность раствора будет уменьшаться, а после полного осаждения не будет отличаться от фона.

Цель настоящей работы — определение методом радиометрического титрования меди и цинка путем осаждения их феррицианидов. (В данной работе осадки отделяются от раствора центрифугированием.)

Оборудование и реактивы

Оборудование. Радиометрическая установка с детектором γ -излучения. Секундомер. Центрифуга на 3 — 5 тыс. об/мин с пробирками на 10 мл (8 шт.). Лампа для выпаривания.

Посуда. Микробюретка на 1 — 2 мл. Пипетки со шприцами на 1 и 5 мл. Мерная колба на 100 мл.

Реактивы. Растворы: 0,2 М $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; конц. HCl .

Радиоактивное вещество. Раствор, содержащий ^{65}Zn с объемной удельной активностью $\sim 10^5$ имп/мин · мл и массовой не менее 10 мкКв/г цинка.

Выполнение работы

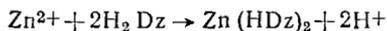
Анализируемый раствор, содержащий неизвестное количество [по $(1-3) \cdot 10^{-3}$ моля] солей меди и цинка, помещают в мерную колбу на 100 мл. Туда же добавляют 2—3 мл конц. HCl , 1—2 мл раствора, содержащего ^{65}Zn , и доводят объем раствора до метки. Содержимое колбы тщательно перемешивают.

В восемь центрифужных пробирок помещают по 5 мл полученного раствора. В каждую из пробирок с помощью микробюретки добавляют осторожно по каплям определенные объемы 0,2 М раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (при медленном прибавлении раствора реагента не происходит захвата цинка осадком $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$). В первую пробирку добавляют 0,15 мл $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, во вторую — 0,30 мл, в третью — 0,45 мл и т. д. вплоть до восьмой, в которую добавляют 1,2 мл. Осадки отделяют центрифугированием при скорости вращения 3—5 тыс. об/мин.

Из каждой пробирки пипеткой отбирают по 1 мл прозрачного раствора (пробы следует брать, начиная с восьмой пробирки). Кроме того, берут 1 мл раствора из мерной колбы. Каждую пробу помещают в стандартную чашечку для измерения активности. Растворы осторожно упаривают досуха под лампой и измеряют активность полученных препаратов на установке с детектором γ -излучения. Продолжительность измерений выбирают таким образом, чтобы при доверительной вероятности $\gamma = 0,95$ относительные флуктуации скоростей счета не превышали 3—5%. В скорости счета (после вычитания фона) вносят поправку на изменение объема раствора в процессе титрования. Полученные результаты откладывают на графике в зависимости от количества осадителя. Находят точку эквивалентности и вычисляют количества меди и цинка в анализируемом растворе. Всю операцию радиометрического титрования повторяют еще 2—3 раза. Определяют среднее арифметическое из результатов параллельных определений меди и цинка и погрешности, соответствующие 95%-ной доверительной вероятности.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА

Цинк с дитизоном H_2Dz образует прочное хорошо растворимое в органических растворителях соединение:



Это соединение практически полностью экстрагируется хлороформом и четыреххлористым углеродом из водных растворов при $pH \sim 5$. Используя ^{65}Zn , можно при помощи радиометрического титрования определить даже очень малые количества цинка. Чем больше дитизона было прибавлено к раствору, содержащему цинк, тем (после экстракции) ниже будет активность водной и выше активность органической фазы.

Цель работы — определение цинка методом радиометрического титрования в сочетании с экстракцией образующегося вещества.

Оборудование и реактивы

Оборудование. Установка с детектором γ -излучения (можно использовать сцинтилляционный кристалл с колодцем). Секундомер. Центрифуга. Прибор для перемешивания жидкостей. pH-Метр. Штатив для пробирок.

Посуда. Мерная колба на 25 мл. Пробирки для экстракции на 15 — 20 мл с притертыми стеклянными пробками (8 шт.). Пипетки со шприцами на 1 мл (2 шт.). Пипетка со шприцем на 5 мл. Чашка Петри. Чашечки или пробирки для измерения активности.

Реактивы. Ацетатный буферный раствор с pH 5. Титрованный 10^{-3} М $ZnSO_4$ или $ZnCl_2$ с pH 5. $2 \cdot 10^{-4}$ М раствор дитизона в CCl_4 или $CHCl_3$ (свежеприготовленный).

Радиоактивное вещество. Раствор ^{65}Zn с pH 5, имеющий объемную удельную активность 10^5 имп/мин · мл (абсолютная массовая удельная активность не менее 100 мКи/г цинка).

Выполнение работы

Проверяют концентрации раствора дитизона по титрованному раствору $ZnSO_4$ или $ZnCl_2$. Для этого в 3—4 пробирки для экстракции вносят по 5 мл 10^{-3} М соли цинка с pH 5 и по 1 мл раствора, содержащего радиоактивный индикатор ^{65}Zn . После перемешивания отбирают по 1 мл раствора и помещают пробы в чашечки или пробирки для измерения активности. Определяют начальную активность раствора I_0 , устанавливая такую продолжительность измерений, чтобы при 95%-ной доверительной вероятности относительная флуктуация среднего значения начальной активности не превышала 1%. Находят I_0 и погрешность этой величины, соответствующую доверительной вероятности $\gamma=0,95$. Далее в пробирки для экстракции вводят по 5 мл 2×10^{-4} М дитизона в CCl_4 или $CHCl_3$. Пробирки закрывают пробками и их содержимое перемешивают в течение 20 мин. По окончании перемешивания пробирки помещают в штатив и выдерживают в вертикальном положении до полного расслоения фаз (при необходимости фазы разделяют центрифугированием, предварительно вынув из пробирок

пробки). Из каждой пробирки, в которой проводилась экстракция, отдельными пипетками со шприцами отбирают 2 пробы (по одной из водной и органической фазы) объемом 1 мл каждая. Пробы помещают в пронумерованные чашечки или пробирки для измерения активности. Измеряют активность проб таким образом, чтобы при доверительной вероятности $\gamma = 0,95$ относительные флуктуации средних значений скоростей счета водной фазы I_1 и органической фазы $I_{\text{орг}}$ не превышали 2%; значения $I_0 - I_1$ и $I_{\text{орг}}$ должны быть близкими по величине. Усредняют все значения $I_0 - I_1$ и $I_{\text{орг}}$ и рассчитывают погрешность среднего при 95%-ной доверительной вероятности. По формуле (5.23) определяют эквивалентный объем v_0 , а затем вычисляют титр дитизонного раствора. С помощью закона накопления погрешностей оценивают погрешность определения титра раствора дитизона, соответствующую 95%-ной доверительной вероятности, в предположении, что при $\gamma = 0,95$ погрешность концентрации титрованного раствора цинка не превышает 1%, а погрешностью отбора определенного объема дитизона v_1 можно пренебречь.

Проводят анализ раствора, содержащего неизвестное количество ZnSO_4 или $\text{ZnCl}_2 [(0,5-1) \cdot 10^{-5}$ моль]. Сдают преподавателю мерную колбу на 25 мл и получают подлежащий анализу нейтральный раствор соли цинка. Доводят его до метки ацетатным буферным раствором с рН 5. Содержимое колбы тщательно перемешивают. Пипеткой со шприцем отбирают 3—4 пробы по 5 мл и помещают их в пробирки для экстракции. Туда же вносят по 1 мл раствора, содержащего радиоактивный индикатор ^{65}Zn . После перемешивания полученных растворов отбирают пробы по 1 мл для определения начальной активности I_0 . Регистрацию активности проводят так, чтобы общая продолжительность измерений всех проб обеспечивала получение при $\gamma = 0,95$ относительной флуктуации скорости счета, не превышающей 1%. Рассчитывают I_0 и погрешность этой величины при 95%-ной доверительной вероятности. Далее в пробирки для экстракции вносят по 5 мл ранее оттитрованного раствора дитизона в CCl_4 или CHCl_3 . Пробирки закрывают пробками и их содержимое перемешивают в течение 20 мин. После расслоения фаз из каждой пробирки отдельными пипетками со шприцами отбирают по 1 мл водной и органической фаз, эти пробы помещают в пронумерованные чашечки или пробирки для измерения активности. Измеряют активность проб, выбирая продолжительность измерений таким образом, чтобы при 95%-ной доверительной вероятности относительные флуктуации средних значений скоростей счета водной фазы I_1 и органической фазы $I_{\text{орг}}$ не превышали 2%. Усредняют все значения $I_0 - I_1$ и $I_{\text{орг}}$ и находят погрешность среднего при $\gamma = 0,95$. По формуле (5.23) определяют эквивалентный объем v_0 , а затем — концентрацию соли цинка и общее содержание цинка в контрольном (анализируемом) растворе. С помощью закона накопления погрешностей оценивают погрешность определения цинка, соответствующую 95%-ной доверительной вероятности. При расчетах можно предполагать, что в данном случае погрешности отбора определенных объемов растворов пренебрежимо малы.

Работа 11. Нейтронный активационный анализ

Активационным анализом называют метод определения качественного или количественного состава вещества, основанный на специфичности свойств радиоактивных изотопов, получающихся в результате ядерных реакций. Для проведения активационного анализа материал облучают нейтронами, γ -квантами или заряженными частицами и измеряют излучение образовавшихся радиоактивных ядер. Благодаря тому что ядра большинства изотопов легче всего активируются нейтронами, источники которых доступны, нейтронный активационный анализ получил наибольшее распространение по сравнению с активационным анализом на других ядерных частицах или γ -квантах.

Количественный активационный анализ обычно проводят относительным способом. В этом случае облучают в строго одинаковых условиях анализируемый образец и стандартный образец с точно известным содержанием определяемого элемента. Относительное содержание элемента Q_x в анализируемом образце находят по формуле

$$Q_x = \frac{I_x/M}{I_{ст}/m_{ст}} 100\%, \quad (5.25)$$

где I_x и $I_{ст}$ — активности анализируемого и стандартного образца; M — навеска пробы, взятой для анализа; $m_{ст}$ — масса определяемого элемента в стандартном образце.

При использовании нескольких стандартных образцов строят график зависимости активности образцов от содержания в них определяемого элемента и с помощью графика находят массу m_x определяемого элемента в анализируемом образце. Далее, зная массу анализируемой пробы M , можно рассчитать относительное содержание определяемого элемента Q_x .

При выполнении активационного анализа стремятся использовать возможно более мощные источники нейтронов (потoki $\sim 10^{13}$ нейтронов/см² · с), что существенно повышает чувствительность метода.

В настоящей работе в целях ознакомления с принципами активационного анализа используется лабораторный источник нейтронов (выход нейтронов $\sim 10^6$ нейтронов/с).

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МАРГАНЦА В ПОРОДЕ

В основе метода лежит измерение излучения радиоактивного изотопа ^{56}Mn , образующегося по ядерной реакции $^{55}\text{Mn}(n, \gamma)^{56}\text{Mn}$. Период полураспада ^{56}Mn равен 2,58 ч. В качестве наполнителя при приготовлении анализируемых и стандартных образцов используется кварцевый песок.

Оборудование и материалы

Оборудование. Радиометрическая установка со счетчиком Гейгера — Мюллера или сцинтилляционным счетчиком. Секундомер. Весы аналитические. Лабораторный источник нейтронов ($\sim 10^6$ нейтронов/с). Парафиновый блок для облучения. Кюветы для измерения активности площадью ~ 10 см² (6 шт.).

Посуда. Кварцевые пробирки (3 шт.). Мерный цилиндр на 10 мл. Фарфоровая ступка.

Материалы. Кварцевый песок. Набор стандартных смесей (объемом 5 см³) в кварцевых пробирках, содержащих известное количество (0,2 — 2 г) марганца в смеси с кварцевым песком (3 шт.). Анализируемая смесь, содержащая неизвестное количество (1 — 5 г) марганца.

Выполнение работы

Получают у преподавателя пробу для анализа. Делят ее на 3 части, взвешивают каждую часть с точностью до 3-го знака. Переносят каждую навеску в мерный цилиндр, предварительно насыпав в него ~ 1 см³ кварцевого песка. Добавляют в цилиндр кварцевый песок так, чтобы при уплотнении путем постукивания общий объем составил 5 см³. Переносят каждую смесь из мерного цилиндра в фарфоровую ступку и тщательно перетирают. Приготовленные таким образом смеси насыпают в кварцевые пробирки, записав их номера.

Анализируемые и стандартные образцы помещают (через один) в ячейки парафинового блока. Проводят облучение медленными нейтронами в течение 2—3 ч. По окончании облучения содержимое пробирок пересыпают в кюветы для измерения активности, распределяя порошок ровным слоем.

Выполняют измерения активности по схеме: фон — образец — фон... (продолжительность измерения фона 1 мин, образца с фоном — 4 мин). Результаты измерений вносят в таблицу (форма 8).

Форма 8

Определение активности облученных образцов

№ п/п	Объект измерения	Астрономическое время начала измерения	Продолжительность измерения, мин	Общее число отсчетов за время измерения, имп	Скорость счета образца с фоном, имп/мин	Средняя скорость счета фона, имп/мин	Скорость счета образца без фона, имп/мин	Промежуток времени от начала измерения до середины интервала измерения образца t, мин	Скорость счета, приведенная к началу времени, имп/мин
1	Фон		1		—	—			—
2	Образец 1		4		—	—			—
3	Фон		1		—	—			—
4	Образец 2		4						

Для каждого образца рассчитывают скорость счета за вычетом фона, усредняя скорости счета фона, полученные до и после измерения данного образца. Значения скоростей счета, исправленные на фон, относят к моментам времени, соответствующим серединам интервалов измерения каждого образца. Приводят значения регистрируемых активностей к одному и тому же моменту времени, например ко времени начала измерения.

Для расчета относительного содержания элемента в образце составляют вспомогательную таблицу (форма 9).

**Определение относительного содержания элемента методом
активационного анализа**

Анализируемые образцы					Стандартные образцы				
№ образца	I_x	Масса взятой для анализа пробы M , г	I_x/M	$\overline{I_x/M}$	№ образца	$I_{ст}$	Масса определяемого элемента в образце $m_{ст}$, г	$I_{ст}/m_{ст}$	$\overline{I_{ст}/m_{ст}}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

В столбцы 2 и 7 формы 9 записывают значения скоростей счета анализируемых (I_x) и стандартных ($I_{ст}$) образцов, приведенные к начальному времени (см. последний столбец формы 8), а в столбцы 3 и 8 — соответствующие значения масс взятых для анализа проб (M) и масс определяемого элемента в стандартных образцах ($m_{ст}$). Находят отношения I_x/M и $I_{ст}/m_{ст}$ (столбцы 4 и 9) и усредняют значения каждого из отношений. Подставляя значения $(\overline{I_x/M})$ и $(\overline{I_{ст}/m_{ст}})$ в формулу (5.25), рассчитывают относительное содержание элемента в анализируемой породе.

Используя закон накопления погрешностей, оценивают погрешность полученного результата при 95%-ной доверительной вероятности, принимая за результаты непосредственных измерений значения I_x/M и $I_{ст}/m_{ст}$. Результат с указанием погрешности сдают преподавателю.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ДИСПРОЗИЯ В ПРИСУТСТВИИ ГОЛЬМИЯ

Диспрозий и гольмий — ближайшие соседи в семействе лантаноидов, и раздельное определение этих элементов обычными химическими методами весьма сложно. Определить содержание диспрозия в смесях с гольмием можно с помощью нейтронного активационного анализа. При кратковременном облучении смесей диспрозия и гольмия в ядерную реакцию вступает практически только один из изотопов диспрозия ^{164}Dy . Образующийся по ядерной реакции $^{164}\text{Dy} (n, \gamma) ^{165}\text{Dy}$ изотоп ^{165}Dy имеет период полураспада 2,36 ч; сечение реакции равно 2000 барн.

Оборудование и материалы

Оборудование. Радиометрическая установка со сцинтилляционным детектором (кристалл с колодцем). Секундомер. Лабораторный источник нейтронов ($\sim 10^6$ нейтронов/с). Парафиновый блок для облучения.

Материалы. Набор стандартных образцов в кварцевых пробирках, содержащих известное количество (0,1 — 0,5 г) диспрозия в смеси с кварцевым песком (5 шт.). Образец, содержащий неизвестное количество диспрозия (в присутствии гольмия) в смеси с кварцевым песком.

Радиоактивное вещество. Радиоактивный препарат для выбора оптимального режима регистрации излучения.

Выполнение работы

Получают у преподавателя образец для анализа. Анализируемый и стандартные образцы помещают в ячейки парафинового блока и облучают медленными нейтронами в течение 2,5 ч. Пока происходит облучение, находят оптимальный режим работы сцинтилляционного счетчика (см. работу 1, 2).

В выбранном режиме проводят измерения активности облученных образцов по схеме: фон (1 мин) — образец (4 мин) — фон (1 мин) и т. д. (При измерении активности образцов на сцинтилляционном счетчике

пробирки с облученным веществом помещают в колодец кристалла.) Результаты измерений вносят в таблицу (форма 8) и вычисляют значения скорости счета облученных образцов, приведенные к начальному моменту времени, как описано в работе 12, 1.

Откладывают на графике значения скорости счета облученных стандартных образцов $I_{ст}$ в зависимости от содержания в них диспрозия. Убедившись визуально в том, что зависимость $I_{ст}$ от содержания диспрозия линейна, обрабатывают данные методом наименьших квадратов (см. гл. 4, § 5). Рассчитывают значения коэффициентов регрессии a и b и дисперсию свободного члена s_a^2 .

Рис. 48. Оценка погрешности определения количества вещества методом активационного анализа при наличии серии стандартных образцов

На графике проводят прямую, соответствующую найденному линейному уравнению (градуировочная прямая). На оси ординат из точки ее пересечения с полученной прямой откладывают отрезки, равные погрешности свободного члена при 95%-ной доверительной вероятности $\pm \Delta_{0,95(a)}$. Через концы этих отрезков проводят прямые, параллельные градуировочной прямой. Полученная таким образом область (коридор ошибок) соответствует доверительной вероятности $\gamma \geq 0,95$.

Для определения диспрозия в анализируемой пробе откладывают на оси ординат значение скорости счета этой пробы I_x и проводят через него прямую, параллельную оси абсцисс (см. рис. 48). Из точек пересечения этой линии с градуировочной прямой и с границами коридора ошибок опускают на ось абсцисс перпендикуляры AB , CD и EF . Точка B соответствует массе m_x диспрозия в пробе, а отрезки BD и BF — погрешности Δm определения массы при доверительной вероятности $\gamma \geq 0,95$. Полученный результат (с указанием погрешности) сдают преподавателю.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА ИНДИЯ В РАСТВОРЕ

При облучении индия медленными нейтронами происходит ядерная реакция $^{115}\text{In} (n, \gamma) ^{116}\text{In}$; сечение реакции 162 барна. Содержание изотопа ^{115}In в природной смеси изотопов 95,72%. Период полураспада изотопа ^{116}In равен 54 мин.

Оборудование и материалы

Оборудование. Радиометрическая установка со счетчиком Гейгера — Мюллера или сцинтилляционным счетчиком. Секундомер. Лабораторный источник нейтронов ($\sim 10^6$ нейтронов/с). Парафиновый блок для облучения.

Материалы. Набор стандартных образцов в пробирках, содержащих известное количество (0,05 — 0,15 г) индия в растворе (5 шт.). Образец, содержащий неизвестное количество индия в растворе, в пробирке из того же материала (кварц, тефлон и т. п.).

Радиоактивное вещество. γ -Радиоактивный препарат для выбора оптимального режима регистрации излучения.

Выполнение работы

Получают у преподавателя пробирку с раствором, содержащим неизвестное количество индия. Анализируемый и стандартный образцы помещают в ячейки парафинового блока и облучают в течение 1 ч. Пока происходит облучение, находят оптимальный режим работы сцинтилляционного счетчика. В найденном оптимальном режиме измеряют фон установки в течение 3—5 мин.

Облученные образцы помещают в колодец сцинтиллятора и измеряют активность каждого образца в течение 1 мин. Результаты измерений вносят в таблицу (форма 10).

Ф о р м а 10

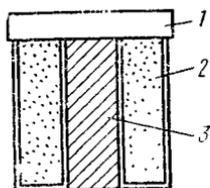
Изменение активности облученных образцов во времени

$N_{\phi} = \dots$ имп за ... мин		$I_{\phi} = \dots$ имп/мин				
№ п/п	Объект изме- рения	Время начала измерения		Регистрируемая активность		$\lg I_t$
		астроно- мическое	от начала измерения 1-го образца, t	$I_{c(t)}$, имп/мин	$I_t = I_{c(t)} - I_{\phi}$	

Выполнив измерение активности всех образцов (на это должно быть затрачено 10—15 мин), вновь проводят измерение активности всей серии. Такую процедуру повторяют 4—6 раз. Для каждого образца наносят на график значения $\lg I_t$ в зависимости от времени, прошедшего от начала измерений первого образца. Через полученные точки проводят прямые и экстраполируют их к $t = 0$. Находят значения регистрируемой активности I всех образцов к моменту начала измерения 1-го образца. Строят график зависимости регистрируемой активности I стандартных образцов от содержания в них индия. Убедившись визуально в том, что зависимость I от содержания индия в стандартных образцах линейна, обрабатывают данные методом наименьших квадратов (см. гл. 4, § 5). Дальнейшую обработку результатов проводят как описано в работе 11,2.

Работа 12. Определение бора по поглощению нейтронов

При облучении некоторых изотопов, обладающих высоким сечением захвата нейтронов, образуются стабильные изотопы или радиоактивные изотопы с очень малыми периодами полураспада. В таких случаях анализ проводят по поглощению нейтронов. Ослабление потока нейтронов можно измерить, например, сравнивая регистрируемую активность легко активируемого изотопа (детектора) при непосредственном облучении I_0 и при облучении потоком, проходящим через образец, содержащий m г анализируемого вещества I . Справедливо соотношение



$$\lg \frac{I}{I_0} = -\kappa m \text{ или } \lg I = \lg I_0 - \kappa m, \quad (5.26)$$

где κ — коэффициент пропорциональности.

Таким образом, зависимость значений логарифма наведенной активности детектора $\lg I$ от массы анализируемого вещества m должна быть прямолинейной. С помощью градуировочной прямой, построенной для серии стандартных образцов, можно находить содержание анализируемого вещества в пробах, облученных в присутствии детектора.

В качестве детектора используют элементы с высоким сечением захвата нейтронов, дающие радиоактивные изотопы с удобными для измерения излучениями и периодами полураспада: диспрозий, иридий, серебро, марганец и др.

При проведении анализа сыпучих материалов методом поглощения нейтронов целесообразно применять специальные кюветы (рис. 49). Во внутренний цилиндр кюветы помещают детектор, а во внешний — анализируемое вещество или стандартный образец с известным содержанием данного элемента. Кюветы располагают в блоке для облучения на одинаковых расстояниях от источника нейтронов.

Определение бора по поглощению нейтронов — высокочувствительный метод благодаря большому сечению захвата тепловых нейтронов ($\sigma = 755$ барн) ядрами бора согласно реакции: $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$. Детектором медленных нейтронов может служить, например, марганец, имеющий сечение захвата 13 барн; образующийся по реакции $^{55}\text{Mn}(n, \gamma)^{56}\text{Mn}$ изотоп обладает периодом полураспада 2,5 ч. Содержание ^{55}Mn в природной смеси изотопов составляет 100%.

Поток нейтронов с тепловыми скоростями можно получить, замедляя быстрые нейтроны радий-бериллиевого или полоний-бериллиевого источников нейтронов в слое парафина толщиной 5—6 см (рис. 50).

Оборудование и материалы

Оборудование. Радиометрическая установка со сцинтилляционным датчиком (кристалл с колодцем). Секундомер. Лабораторный источник нейтронов

($\sim 10^6$ нейтронов/с). Парафиновый блок для облучения. Мерный цилиндр на 100 мл. 5 кювет (см. рис. 49), содержащих во внешнем цилиндре по 50 г смеси кварцевого песка и борного ангидрида с известным содержанием (0,03 — 0,3 г) бора (внутренние цилиндры должны быть полностью заполнены MnO_2 , причем ее количество должно быть одинаковым). Такая же кювета с MnO_2 для анализируемого препарата.

Посуда. Мерный цилиндр на 100 мл. Фарфоровая ступка.

Материалы. Анализируемое вещество с неизвестным содержанием бора. Кварцевый песок.

Радиоактивное вещество. Препарат с долгоживущим радиоактивным изотопом для выбора оптимального режима работы сцинтилляционного счетчика.

Выполнение работы

Получают у преподавателя анализируемое вещество и взвешивают его на аналитических весах. Переносят навеску в ступку и, добавив 50 см³ кварцевого песка, отмеренного с помощью мерного цилиндра, тщательно перетирают. Приготовленную таким образом смесь засыпают в кювету для анализируемого образца. Кюветы со стандартными и анализируемым образцом помещают в блок для облучения (рис. 50).

Облучение проводят в течение 2,5 ч. Пока происходит облучение, находят оптимальный режим работы сцинтилляционного счетчика.

По окончании облучения переносят блок в помещение практикума. Вынимают из кювет, в которых проводилось облучение, цилиндры, заполненные MnO_2 . Измерение активности детекторов проводят по схеме фон — образец — фон и т. д., устанавливая продолжительность измерения фона 1 мин, а образцов — 4 мин. При измерении активности цилиндры с MnO_2 помещают в колодец сцинтиллятора.

Результаты измерений вносят в таблицу (форма 8). Вычисляют значение скорости счета детекторов, приведенные к начальному моменту времени (I), как описано в работе 11,1.

Находят логарифмы скоростей счета, приведенных к начальному моменту времени, $\lg I$. Откладывают на графике значения $\lg I$ в зависимости от содержания бора в соответствующих кюветах. Убедившись визуально в линейности графика, обрабатывают данные методом наименьших квадратов (см. гл. 4, § 5). Дальнейшую обработку данных проводят, как описано в работе 11,2.

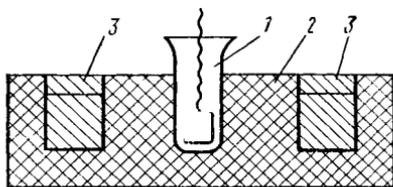


Рис. 50. Блок для определения содержания бора по поглощению нейтронов

1 — колодец для нейтронного источника;
2 — парафин; 3 — кювета для анализируемого вещества и детектора

Работа 13. Определение растворимости малорастворимых веществ

В основе определения растворимости с помощью радиоактивных индикаторов лежит метод анализа малых количеств вещества, базирующийся на знании массовой удельной активности исходного соединения.

Метод пригоден для определения растворимости ионных, полярных и ковалентных соединений в любых растворителях, в том числе и легко разлагающихся. Важное достоинство метода состоит в том, что оказывается возможным определять растворимость не только в чистых растворителях, но и в присутствии различных посторонних агентов (комплексообразователи, солевые добавки и т. д.).

Если $I_{ТВ}$ — регистрируемая активность m г вещества, растворимость которого нужно найти (т. е. известна удельная активность $I_{уд} = I_{ТВ}/m$), а I_P — регистрируемая активность вещества, содержащегося в v мл насыщенного раствора, то растворимость s (в граммах на миллилитр) равна:

$$s = \frac{I_P}{I_{уд} v} = \frac{I_P m}{I_{ТВ} v}. \quad (5.27)$$

Растворимость L , выраженную в молях на литр, рассчитывают, пользуясь соотношением

$$L = \frac{10^3 I_P}{M I_{уд} v} = \frac{10^3 I_P m}{M I_{ТВ} v}, \quad (5.28)$$

где M — масса моля вещества в граммах.

Из результатов определения растворимости можно рассчитать произведение растворимости (ПР) исследуемого соединения. Если через γ_{\pm} обозначен усредненный коэффициент термодинамической активности катиона и аниона в растворе, а через m_+ и m_- — грамм-ионные концентрации соответственно катиона и аниона в растворе, то

$$\text{ПР} = [\gamma_{\pm}]^x + y m_{(+)}^y, m_{(-)}^x. \quad (5.29)$$

Для малорастворимых соединений, нацело диссоциирующих в растворе, величины $m_{(+)}^y$ и $m_{(-)}^x$, можно рассчитать из величин растворимости. Найти коэффициент термодинамической активности можно по уравнению Дебая — Хюккеля. Если температура раствора 25°C , то это уравнение приводится к виду

$$\lg \gamma_{(\pm)} = -0,5117xy \sqrt{\mu}, \quad (5.30)$$

где μ — ионная сила раствора; x и y — заряды ионов.

Экспериментальное определение растворимости с помощью радиоактивных индикаторов включает три этапа: а) приготовление меченого соединения и определение его удельной активности; б) получение насыщенного раствора; в) разделение твердой и жидкой фаз и измерение активности порции раствора.

В тех случаях, когда ориентировочное значение растворимости исследуемого вещества известно, перед началом выполнения работы нужно рассчитать, какое количество радиоактивного изотопа следует ввести в вещество для определения растворимости с требуемой точностью. Необходимую массовую удельную активность соединения можно оценить по формуле:

$$I_{уд} = \frac{I_{ТВ}}{m} = \frac{10^3 I_P}{LMv}, \quad (5.31)$$

где I_p — значение регистрируемой активности, которое желательно получить при измерении пробы насыщенного раствора объемом v мл; L — ориентировочное значение растворимости, моль/л.

Если к веществу, взятому для приготовления m г меченого соединения, добавить порцию радиоактивного раствора, регистрируемая активность которого найдена на основании паспортных (ориентировочных) данных, то удельная активность полученного соединения также будет известна лишь приближенно.

Очень важно точно знать удельную активность приготовленного меченого соединения. На практике ее обычно рассчитывают исходя из результатов предварительного выполненных точных определений активности раствора, используемого для приготовления меченого соединения.

Насыщенный при данной температуре раствор меченого соединения можно получить, энергично перемешивая раствор с осадком на термостатированном аппарате для встряхивания или используя сосуд для определения растворимости, погруженный в водяной термостат (рис. 51). При этом в каждом случае следует убедиться в достижении равновесия осадка с раствором как «снизу», так и «сверху». Для определения растворимости рекомендуется использовать осадки, заранее подвергнутые длительному созреванию в выбранном растворителе.

Чтобы получить пробу раствора, поступают, например, следующим образом. С помощью пипетки отбирают из сосуда для определения растворимости порцию жидкости, переносят жидкость в центрифужную пробирку, раствор центрифугируют (желательно использовать термостатированную центрифугу) и далее из центрифужной пробирки микропипеткой отбирают пробы для измерения активности раствора. При выполнении этой операции следует учитывать возможность адсорбции радиоактивного изотопа на стенках пипеток и пробирки, а также коллоидообразование в сильно разбавленных растворах. Вещество, сорбированное стенками микропипетки, рекомендуется тщательно десорбировать кислотами, комплексообразователями или другими подходящими реагентами, присоединяя промывные жидкости к соответствующим пробам.

В данной работе описано определение растворимости SrSO_4 в воде, а также растворимости PbI_2 в растворах NaI различных концентраций.

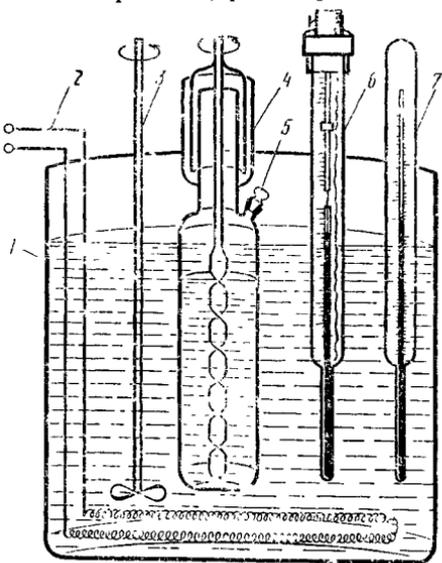


Рис. 51. Прибор для определения растворимости:

- 1 — термостат; 2 — нагреватель; 3 — мешалка; 4 — сосуд для получения насыщенного раствора; 5 — отверстие для отбора проб; 6 — контактный термометр; 7 — термометр

Оборудование и реактивы

Оборудование. Счетная установка для регистрации β -излучения. Секундомер. Прибор для встряхивания (желательно термостатированный при 25°C). Центрифуга. Водяная баня. Лампа для выпаривания. Пипетка на 1 мл со шприцем. Сосуд со льдом.

Посуда. Центрифужные пробирки с шлифованными пробками (10 шт.). Стаканы на 100 мл (2 шт.). Бюретки на 25 мл (2 шт.). Мерный цилиндр на 10 мл. Чашечки для измерения активности. Мерные колбы на 25, 50 и 100 мл (по 1 шт.). Пробирки на 15 — 20 мл с шлифованными пробками (4 шт.).

Реактивы. Растворы: 0,05 М $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, 0,05 М MgSO_4 , 0,1 н. HCl .

Радиоактивное вещество. Раствор $^{89}\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ или $^{89}\text{SrCl}_2$ без носителя удельной активностью 0,1 мКи/мл.

Выполнение работы

Определяют точное значение регистрируемой удельной активности имеющегося радиоактивного раствора ^{89}Sr . Для этого оценивают, во сколько раз нужно разбавить имеющийся радиоактивный раствор с известной абсолютной удельной активностью, чтобы регистрируемая удельная активность полученного радиоактивного раствора составляла около 2000 имп/мин · мл. Выполняют разбавление раствора аналогично тому, как это описано в работе 4.1, б. Полученный после разбавления раствор тщательно перемешивают и три его порции объемом по 0,5 мл каждая переносят в чашечки для измерения активности. Пипетку каждый раз промывают 2 раза порциями 0,1 н. HCl объемом по 0,1 — 0,2 мл каждая. Промывную жидкость присоединяют к раствору в соответствующей чашечке. Растворы осторожно выпаривают под лампой и проводят измерения активности в течение такого времени, чтобы относительная флуктуация скорости счета при доверительной вероятности $\gamma = 0,95$ не превышала 3%. (Аналогичным образом проводят измерение всех остальных препаратов, которые будут получены в данной работе.) Рассчитывают регистрируемую удельную активность исходного раствора $I_{\text{уд. исх}}$ (имп/мин · мл).

Находять необходимую для проведения работы массовую удельную активность $I_{\text{уд}}$ меченого SrSO_4 , положив, что его растворимость при комнатной температуре $L \approx 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, и приняв, что проба 0,5 мл насыщенного раствора должна обеспечивать скорость счета 500 имп/мин [формула (5.31)].

Исходя из того, что для приготовления меченого осадка SrSO_4 будет использовано 10 мл 0,05 М $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, и зная $I_{\text{уд}}$, рассчитывают объем $v_{\text{исх}}$ исходного раствора ^{89}Sr , который нужен для получения осадка требуемой удельной активности. Если этот объем нельзя точно отобрать имеющейся пипеткой, проводят необходимое разбавление исходного раствора.

Меченый сульфат стронция готовят следующим образом. В стакан емкостью 100 мл пипеткой вносят 10 мл 0,05 М $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. Добавляют рассчитанный объем $v_{\text{исх}}$ раствора ^{89}Sr , необходимый для получения осадка требуемой удельной активности. Раствор осторожно нагревают

на водяной бане примерно до 60°C и осаждают SrSO_4 с помощью 12 мл $0,05\text{ M MgSO}_4$. Для стабилизации осадок 30 мин выдерживают в водяной бане при $60\text{--}80^{\circ}\text{C}$, периодически помешивая его стеклянной палочкой. Далее суспензию переносят в центрифужную пробирку, осадок центрифугируют, центрифугат сливают в бутылку для радиоактивных отходов. Полученный осадок 3 раза промывают дистиллированной водой, после каждого промывания осадок центрифугируют и промывные воды осторожно сливают. Отмытый влажный осадок суспендируют в ~ 5 мл воды; суспензию распределяют в 2 пробирки с пришлифованными пробками и добавляют в каждую пробирку по $10\text{--}15$ мл дистиллированной воды.

Для достижения равновесия «сверху» помещают пробирки на $10\text{--}15$ мин в водяную баню с температурой $80\text{--}90^{\circ}\text{C}$, затем помещают пробирки в прибор для встряхивания (желательно, чтобы он был термостатирован при 25°C). Через каждые 20 мин из осветленного раствора отбирают по 1 мл, переносят жидкость в центрифужные пробирки, раствор центрифугируют $5\text{--}10$ мин и из центрифугата отбирают в чашечки пробы по $0,5$ мл.

При отборе жидкости пипеткой часть ^{89}Sr может сорбироваться стеклянными стенками. Поэтому пипетку каждый раз промывают 2 раза порциями $0,1$ н. HCl объемом по $0,1\text{--}0,2$ мл каждая. Промывные жидкости сливают в соответствующие чашечки. Жидкость в чашечках выпаривают и активности препаратов измеряют, как описано выше.

Отбор раствора из пробирок с осадком продолжают до достижения постоянной скорости счета (не менее 3 проб после достижения равновесия). Строят график зависимости скорости счета от времени перемешивания и находят среднее значение, соответствующее концентрации насыщенного раствора. По результатам работы рассчитывают растворимость SrSO_4 в воде при температуре опыта [формулы (5.27) и (5.28)]. Оценивают погрешность найденной величины растворимости при 95%-ной доверительной вероятности, принимая за параллельные результаты значения растворимости после достижения равновесия.

Повторяют опыт по определению растворимости, в котором достижение равновесия осуществляется «снизу». С этой целью получают, как уже описано, радиоактивный осадок $^{89}\text{SrSO}_4$, отмывают его водой и переносят в 2 пробирки. В пробирки добавляют по $10\text{--}15$ мл воды, охлажденной до $5\text{--}10^{\circ}\text{C}$. Помещают пробирки в прибор для встряхивания. Все последующие операции выполняют точно так же, как и в опыте по достижению равновесия «сверху». Сравнивают полученные в обоих опытах значения растворимости и убеждаются в достижении равновесия.

По заданию преподавателя с помощью формул (5.29) и (5.30), используя найденное значение растворимости, рассчитывают произведение растворимости ПР SrSO_4 . При расчете ионной силы, учитывая высокое разбавление растворов, моляльные концентрации можно принять равными молярным.

На основании закона накопления погрешностей получают выражение для оценки погрешности величины ПР, вычисляемой по формуле (5.29). Рассчитывают погрешность ПР, соответствующую 95%-ной до-

верительной вероятности, полагая, что относительная погрешность величины коэффициента термодинамической активности при 95%-ной доверительной вероятности составляет 5%.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ PbI_2 В РАСТВОРАХ NaI

Оборудование и реактивы

Оборудование. Счетная установка для регистрации излучения ^{131}I . Секундомер. Прибор для встряхивания (желательно термостатированный). Центрифуга. Пипетка на 2 мл со шприцем. Водяная баня.

Посуда. Пронумерованные пробирки с пришлифованными пробками (6 шт.). Центрифужные пробирки (10 шт.). стакан на 100 мл. Чашечки для измерения активности. Колбы на 25, 50 и 100 мл (по 1 шт.). Бюретка на 25 мл.

Реактивы. Уксусная кислота. Растворы: 0,02 М, 0,04 М, 0,06 М, 0,08 М и 0,10 М NaI; 0,10 М Pb $(CH_3COO)_2$ или Pb $(NO_3)_2$; 1%-ный Na_2SO_3 .

Радиоактивное вещество: раствор $Na^{131}I$ (или $K^{131}I$) без носителя с объемной удельной активностью около 10^6 имп/мл · мл (такая удельная активность необходима, если для регистрации излучения ^{131}I используют счетчик Гейгера — Мюллера).

Выполнение работы

Определяют регистрируемую удельную активность раствора, содержащего ^{131}I . Для этого его разбавляют приблизительно в 10^3 раза. Три порции разбавленного раствора объемом по 0,5 мл каждая переносят в чашечки для измерения активности. Для удаления ^{131}I , сорбированного стенками пипетки, ее каждый раз дважды промывают 1%-ным раствором Na_2SO_3 (объем каждой порции 0,1—0,2 мл), промывную жидкость сливают в соответствующую чашечку.

Растворы в чашечках осторожно упаривают досуха под лампой и активности препаратов измеряют в течение такого времени, чтобы относительная флуктуация скорости счета при доверительной вероятности $\gamma = 0,95$ не превышала 3%. Рассчитывают регистрируемую удельную активность исходного радиоактивного раствора $I_{уд. исх}$ (имп/мин · мл).

Для синтеза меченого PbI_2 в стакан емкостью 100 мл из бюретки приливают 15 мл 0,1 М NaI и добавляют туда такой объем $v_{исх}$ исходного активного раствора, содержащего ^{131}I , чтобы суммарная активность (т. е. произведение $I_{уд. исх} \cdot v_{исх}$) составила $\sim 10^6$ имп/мин. Раствор слегка нагревают на водяной бане, добавляют в него 3—5 капель уксусной кислоты и осаждают $Pb^{131}I_2$, добавляя 15 мл 0,1 М Pb $(CH_3COO)_2$ или, что несколько хуже, Pb $(NO_3)_2$.

Для стабилизации осадка суспензию медленно охлаждают до комнатной температуры и затем выдерживают в течение часа, постоянно перемешивая жидкость в стакане стеклянной палочкой. Дают осадку отстояться, после чего жидкость декантируют и осадок несколько раз промывают дистиллированной водой, причем промывные воды сливают в бутылку для отходов.

Полученный в таких условиях осадок PbI_2 можно считать стабилизированным, так как доля активности, которая в последующих опытах переходит из осадка в раствор за счет изотопного обмена иодом между PbI_2 и иодид-ионами раствора, невелика и не превышает 3—5%.

Зная общую добавленную активность и количество взятого осадителя, рассчитывают массовую удельную активность осадка $I_{уд}$.

Полученный осадок $Pb^{131}I_2$ распределяют приблизительно равными порциями в шесть пронумерованных пробирок и приливают в одну из них 10 мл дистиллированной воды, а в 5 остальных — по 10 мл раствора NaI концентрацией соответственно 0,02; 0,04; 0,06; 0,08 и 0,10 М. Пробирки помещают в прибор для встряхивания (желательно, чтобы он был термостатирован при 25° С) и суспензии перемешивают в течение 4 ч. За это время концентрация PbI_2 в растворе успевает достичь равновесного значения. Затем отбирают из каждой пробирки по 5 мл раствора, переносят раствор в центрифужные пробирки и 5—10 мин центрифугируют для полного отделения твердой фазы. По окончании центрифугирования из каждой пробирки отбирают по 2 пробы растворов объемом по 0,5 мл каждая. Как и при определении удельной активности исходного раствора, пипетку каждый раз дважды промывают 1%-ным раствором Na_2SO_3 ; промывные жидкости сливают в соответствующие чашечки (общий объем промывной жидкости должен оставлять 0,3—0,4 мл). Растворы в чашечках осторожно упаривают над лампой и измеряют активности препаратов. Измерение препаратов для оценки точности результатов измерения проводят так же, как и при определении удельной активности исходного раствора. Находят средние значения активностей растворов и, зная $I_{уд}$, вычисляют растворимости PbI_2 в каждом растворе NaI .

С помощью закона накопления погрешностей получают формулу для оценки погрешности величины растворимости, вычисляемой на основании массовой удельной активности исследуемого соединения. Оценивают погрешность растворимости, соответствующую 95%-ной доверительной вероятности, полагая, что относительные погрешности сбора объемов и определения концентрации исходных веществ при $\alpha = 0,95$ не превышают 2%.

Исходя из результата определения растворимости PbI_2 в чистой воде рассчитывают значение его произведения растворимости ПР. Далее вычисляют значения растворимости PbI_2 при разных концентрациях NaI , использованных в работе. При этом полагают, что термодинамические активности соответствующих ионов численно равны концентрациям.

Строят график зависимости найденных значений растворимости PbI_2 от концентрации NaI в растворе, указывая на нем погрешности экспериментальных данных. На тот же график наносят величины, определенные расчетным путем. Сравнивают экспериментальные и вычисленные значения между собой.

Работа 14. Определение растворимости $MgNH_4PO_4$ в растворах магниальной смеси методом Неймана

В присутствии большого количества посторонних ионов определение растворимости соединения, получаемого осаждением, может быть выполнено методом Неймана. Основное преимущество метода Неймана

состоит в том, что отпадает необходимость определения активности добавляемого радиоактивного изотопа.

Рассмотрим определение с помощью метода Неймана растворимости магнийаммонийфосфата.

Допустим, что в растворе содержится q ммоль Na_2HPO_4 . К раствору добавляют радиоактивный изотоп ^{32}P в форме $\text{Na}_2\text{H}^{32}\text{PO}_4$ без носителя и некоторый избыток осадителя — магниезиальной смеси. Выпадающий осадок отфильтровывают и весь фильтрат собирают. Пусть объем фильтрата равен v_1 мл. К фильтрату вновь прибавляют q ммоль Na_2HPO_4 и снова осаждают фосфат-ион в тех же условиях, что и в первый раз. Теперь объем маточного раствора после второго осаждения оказался равным v_2 мл. Осадок отфильтровывают и измеряют активности первого и второго осадков (соответственно I_1 и I_2).

При условии, что объемы v_1 и v_2 равны между собой ($v_1 = v_2 = v$), растворимость x магнийаммонийфосфата, выраженная в ммоль/л, равна

$$x = \frac{q(\sqrt{\beta^2 + 4} - \beta)}{2v}, \quad (5.32)$$

где $\beta = I_1/I_2$.

В работе описано определение растворимости магнийаммонийфосфата в магниезиальной смеси.

Оборудование и реактивы

Оборудование. Счетная установка для регистрации β -излучения. Секундомер. Водяная баня. Разборные воронки для фильтрования радиоактивных осадков (4 шт.). Лампа для выпаривания.

Посуда. Мерные колбы на 25 мл (8 шт.). Стаканы на 100 мл (4 шт.). Воронки (4 шт.). Стеклянные палочки (2 шт.). Фарфоровые чашки для выпаривания на 100 мл (4 шт.).

Реактивы. Ацетон. Растворы: 0,02 М MgCl_2 ; 0,4 М NH_4Cl ; 0,1 М Na_2HPO_4 ; 1 н. и 0,05 н. HCl ; 1% -ный и разбавленный (1 : 5) аммиак.

Радиоактивное вещество. Раствор $\text{Na}_2\text{H}^{32}\text{PO}_4$ без носителя с объемной удельной активностью 4000 — 5000 имп/мин · мл (такая удельная активность необходима, если для регистрации излучения фосфора-32 используют счетчик Гейгера — Мюллера).

Выполнение работы

Проводят четыре осаждения MgNH_4PO_4 из равных объемов раствора фосфата натрия $\text{Na}_2\text{H}^{32}\text{PO}_4$ различным количеством осадителя. Для этого в четыре пронумерованные мерные колбы на 25 мл помещают следующие количества растворов (табл. 22).

К каждому раствору прибавляют по 2—3 капли фенолфталеина; погружают колбы на 5—10 мин в горячую воду, затем в каждую из них прибавляют по каплям разбавленный раствор аммиака (1 : 5) до появления розовой или красной окраски. Доводят объем растворов до 25 мл водой, хорошо перемешивают и осадкам дают 1 ч отстояться. Растворы фильтруют через плотный фильтр на разборной воронке, фильтраты собирают в мерные колбы на 25 мл (номера колб соответственно с 1' до 4'). Промывают осадки 5 мл 1% -ного аммиака, затем вы-

Количество приливаемых растворов при первом осаждении

Номер колбы	Объем раствора, мл					Кратность избытка осадителя
	0,05 н. HCl	Na ₂ H ³² PO ₄ (без носителя)	0,1 М Na ₂ HPO ₄	0,2 М MgCl ₂	0,4 М NH ₄ Cl	
1	0,4	1	1	0,5	0,5	1
2	0,4	1	1	1	1	2
3	0,4	1	1	2	2	4
4	0,4	1	1	3	3	6

нимают воронки из мерных колб и осадки промывают ацетоном. Промывную жидкость отбрасывают. Полученные осадки высушивают под лампой.

К фильтратам каплями добавляют 1 н. HCl до исчезновения окраски фенолфталеина, затем растворы переносят в фарфоровые чашки на 100 мл и жидкость упаривают до объема около 15 мл. Упаренные растворы осторожно переносят в те же мерные колбы (№ 1—4), где они находились ранее.

Для второго осаждения магнийаммонийфосфата к фильтратам добавляют следующие количества реагентов (табл. 23),

Таблица 23

Количество приливаемых растворов при втором осаждении

Номер колбы	Объемы растворов, мл			
	0,05 н. HCl	0,1 М Na ₂ HPO ₄	0,2 М MgCl ₂	0,4 М NH ₄ Cl
1'	0,4	1	0,5	0,5
2'	0,4	1	1	1
3'	0,4	1	2	2
4'	0,4	1	3	3

После смешивания всех указанных реагентов к растворам в колбах по каплям прибавляют разбавленный раствор аммиака (1 : 5) до появления окраски фенолфталеина, а затем объемы растворов доводят до 25 мл водой. Растворы хорошо перемешивают и далее для отделения осадка MgNH₄PO₄ поступают так же, как и при первом осаждении.

Измеряют активности всех препаратов, причем препараты, полученные после первого осаждения, измеряют по 1 мин, а препараты, полученные после второго осаждения, — по 5 мин.

Рассчитывают растворимость MgNH₄PO₄ в каждом из четырех случаев, используя формулу (5.32). Пользуясь законом накопления погрешностей, рассчитывают погрешность в определении x при 95%-ной доверительной вероятности ($\gamma=0,95$), полагая, что погрешности, свя-

занные с колебаниями объемов v и количеств добавляемого вещества q , при $\gamma=0,95$ составляют 1%, а рассеяние результатов измерения активности обусловлено только статистическим характером радиоактивного распада.

Работа 15. Определение коэффициента самодиффузии иодид-иона в растворе иодида натрия

Знание коэффициента самодиффузии иона в растворе позволяет сделать важные выводы о характере диффундирующих частиц, их размерах и т. д. Определить коэффициенты самодиффузии можно только с помощью радиоактивных индикаторов. В данной работе рассмотрена методика определения коэффициентов самодиффузии капиллярным методом.

При работе по этому методу порцию раствора, содержащего меченое радиоактивным изотопом вещество, помещают в закрытый с одного конца капилляр длиной l . Активность порции раствора должна быть заранее известна; допустим, что она равна I_0 . Капилляр с раствором помещают в большой сосуд, заполненный тем же раствором, что и залитый в капилляр, но не содержащий радиоактивности. Сосуд термостатируют и жидкость в нем во время опыта интенсивно перемешивают. Экспериментально установлено, что вымывания радиоактивного вещества из капилляра за счет перемешивания жидкости в сосуде не происходит, если скорость перемешивания не выше 300—500 об/мин, а диаметр капилляра менее 0,9 мм.

По истечении времени t вынимают капилляр из сосуда и вновь определяют активность содержащегося в нем раствора (величина I). Если продолжительность эксперимента такова, что $I/I_0 \leq 0,5$, то расчет коэффициента самодиффузии q можно проводить по формуле

$$q = - \frac{\lg \left(\frac{\pi^2}{8} \frac{I}{I_0} \right) l^2}{1,071t} . \quad (5.33)$$

Экспериментальные особенности метода рассмотрены ниже на примере определения коэффициента самодиффузии иодид-иона в растворе иодида натрия.

Оборудование и реактивы

Оборудование и посуда. Радиометрическая установка со сцинтилляционным датчиком с колодцем, предназначенная для регистрации γ -излучения ^{131}I . Секундомер. Прибор для определения коэффициента самодиффузии (рис. 52). Термостат, обеспечивающий подачу воды в рубашку прибора для определения коэффициента самодиффузии. Магнитная мешалка. Штативы (2 шт.). Микропипетка (2 шт.) (рис. 53). Набор пронумерованных капилляров с внутренним диаметром 0,8 — 0,9 мм и известной (15 — 20 мм) длиной (5 шт.) — см. инструкцию для лаборантов. Пробирки для размещения в них капилляров при измерении активности содержащегося в растворе ^{131}I на сцинтилляционном детекторе — 10 шт. Пинцет. Бюкс для хранения капилляров (рис. 53). Чашка Петри. Стакан на 100 мл.

Реактивы. 0,1 М NaI.

Радиоактивное вещество. 0,1 М NaI, содержащий ^{131}I с объемной удельной активностью $\sim 10^5$ имп/мин · мл (измеренной на сцинтилляционном счетчике).

Инструкция для лаборантов. Капилляры готовят следующим образом: нарезают из капиллярной трубки с подходящим внутренним диаметром штабики длиной около 20 мм (наружный диаметр капилляров должен составлять 5 —

7 мм). Торцы штабиков шлифуют. При шлифовке желательно добиться одинаковой длины всех капилляров. К одному из торцов каждого капилляра приклеивают эпоксидной смолой или другим подходящим клеем тонкое стеклянное донышко. Нумеруют капилляры с помощью плавиковой кислоты. Измеряют штангенциркулем длину каждого капилляра и результаты измерений фиксируют в журнале.

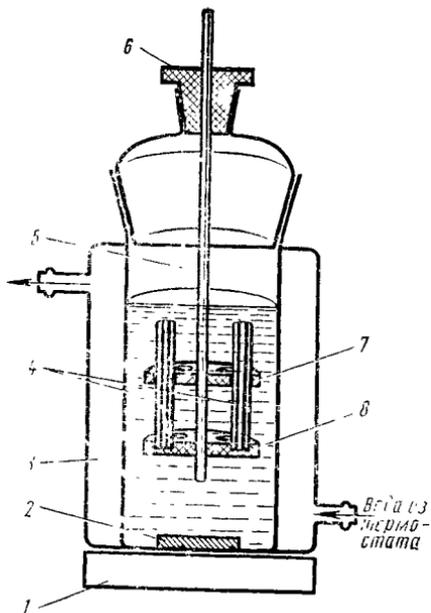


Рис. 52. Прибор для определения коэффициента диффузии капиллярным методом:

1 — магнитная мешалка; 2 — железный сердечник в стеклянном кожухе; 3 — термостатирующая рубашка; 4 — капилляры; 5 — стеклянный стержень; 6 — тефлоновая пробка; 7 — тефлоновое кольцо с отверстиями для капилляров, 8 — тефлоновое кольцо-подставка

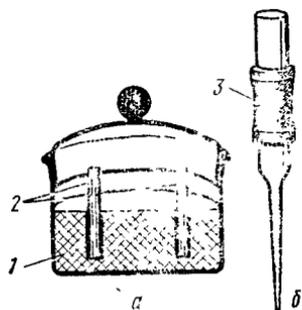


Рис. 53. Бюкс для хранения капилляров (а) и микропипетка (б):

1 — пенопластовый вкладыш с углублениями для размещения капилляров; 2 — капилляры; 3 — резиновый шланг

Выполнение работы

Приводят термостат в рабочее положение ($25,0 \pm 0,1^\circ \text{C}$). Размещают в отверстии крышки термостата стакан на 100 мл с 0,1 М NaI. В прибор для определения коэффициента самодиффузии, соединенный резиновыми шлангами с термостатом, на $\frac{2}{3}$ заливают 0,1 М NaI. Закрепляют прибор так, чтобы его дно находилось на столике магнитной мешалки. Записывают номера полученных у лаборанта капилляров и их длины в рабочий журнал. Капилляры хранят в бюксе (рис. 53).

Перед заполнением капилляров радиоактивным раствором тренируются в заполнении капилляров жидкостью, используя чистую воду. При выполнении этой операции локти работающего должны упираться в поверхность стола. Капилляр держат пинцетом в левой руке, а правой рукой берут микропипетку, заполняют ее жидкостью, осторожно

вставляют оттянутый кончик микропипетки как можно глубже в капилляр и, выдавливая из нее жидкость, медленно вынимают из капилляра. В заполненном капилляре не должно оставаться пузырьков воздуха!

Далее заполняют микропипетку радиоактивным раствором и, держа капилляр над чашкой Петри, промывают его радиоактивным раствором (в ходе промывания из капилляра должно вытечь на чашку Петри 5—6 капель радиоактивного раствора). Подобное промывание капилляра необходимо для того, чтобы добиться насыщения стенок капилляра исходным раствором. Заполняют капилляр раствором. После выполнения этой операции на верхнем срезе капилляра должна остаться маленькая капелька радиоактивного раствора. Далее, держа капилляр по-прежнему пинцетом, быстро ополаскивают его в стакане с термостатированным раствором NaI. После ополаскивания капилляр помещают в пробирку с пришлифованной пробкой и активность капилляра измеряют на сцинтилляционном счетчике. Все измерения активностей капилляров в данной работе проводят в течение времени, достаточного для того, чтобы относительная флуктуация скорости счета при доверительной вероятности $\gamma=0,95$ не превышала 5%.

После измерения на радиометрической установке исходной активности капилляра I_0 каждый капилляр вынимают из пробирки и с помощью микропипетки добавляют в капилляр исследуемый радиоактивный раствор в таком количестве, чтобы на верхнем срезе капилляра вновь находилась небольшая капелька раствора. Наполненные таким образом капилляры укрепляют в тefлоновом кольце 7 прибора для определения коэффициента самодиффузии (см. рис. 52). Аккуратно вносят капилляры в прибор с раствором NaI. Сначала капилляры размещают так, чтобы верхние концы капилляров оставались на 2—3 мм над поверхностью раствора (для достижения теплового равновесия между жидкостью в приборе и раствором в капиллярах). Через 5 мин капилляры погружают в раствор настолько, чтобы их верхние срезы оказались не менее чем на 6—8 мм ниже поверхности жидкости (см. рис. 52). Жидкость в приборе перемешивают магнитной мешалкой.

Опыт продолжают 3 ч. По истечении этого времени капилляры вынимают из прибора и их активность вновь измеряют на сцинтилляционном счетчике (определяют значения I). Убеждаются в том, что для каждого капилляра $I/I_0 \leq 0,5$. По формуле (5.33) вычисляют коэффициент самодиффузии q . Находят среднее значение \bar{q} и вычисляют его погрешность при $\gamma=0,95$. Полученный результат сообщают преподавателю.

Работа 16. Изучение адсорбции иода на активированном угле

Радиоактивные индикаторы широко применяют при изучении явлений адсорбции, в частности адсорбции из растворов.

Для количественной характеристики адсорбции используется изотерма адсорбции, выражающая связь между адсорбированным количеством вещества и его равновесной концентрацией в растворе при

постоянной температуре. Во многих случаях изотерма адсорбции может быть описана уравнением Лэнгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{c}{B + c}, \quad (5.34)$$

где Γ — количество адсорбированного вещества; Γ_{∞} — емкость адсорбента, т. е. предельное количество вещества, которое может быть адсорбировано в монослое; c — равновесная концентрация этого же вещества в растворе; B — постоянная.

Величины Γ и Γ_{∞} часто относят к единице массы адсорбента. Количество вещества Γ , поглощенное на единицу массы адсорбента, можно найти, если известны начальная активность раствора адсорбата I_0 , равновесная активность того же раствора после контакта с m г адсорбента I_p и массовая удельная активность адсорбата $I_{уд}$

$$\Gamma = \frac{I_0 - I_p}{m I_{уд}}. \quad (5.35)$$

Концентрацию адсорбата в растворе можно рассчитать по формуле

$$c = \frac{I_p}{v I_{уд}}, \quad (5.36)$$

где v — объем раствора.

В настоящей работе изучается адсорбция иода на активированном угле из водного раствора. Цель работы — проверить применимость уравнения изотермы Лэнгмюра для расчета предельной емкости адсорбента.

Оборудование и реактивы

Оборудование. Радиометрическая установка с детектором β -излучения. Секундомер. Прибор для встряхивания. Аналитические весы. Набор сит. Штатив для пробирок. Лампа для выпаривания. Пипетки на 1 — 2 мл со шприцем (2 шт.). Пробирки, градуированные на 10 мл, с притертыми пробками (5 шт.). Пробирки на 10 мл с притертыми пробками (6 шт.). Мерный цилиндр на 10 мл. Стеклянные чашечки для измерения активности.

Реактивы. Активированный уголь. 0,05 М раствор I_2 в 0,1 М KI, 0,5 М Na_2SO_3 .

Радиоактивное вещество. Раствор, содержащий ^{131}I (см. инструкцию для лаборантов) с объемной удельной активностью $\sim 10^4$ имп/мин · мл (такая активность необходима, если в качестве детектора используется счетчик Гейгера — Мюллера).

Инструкция для лаборантов. Необходимый для выполнения работы раствор меченого иода готовится лаборантом путем добавления к исходному раствору, содержащему ^{131}I в форме K ^{131}I — 3 капель 0,05 М раствора иода в 0,1 М KI.

Выполнение работы

Из исходного 0,05 М раствора иода в 0,1 М KI готовят растворы иода следующих концентраций: 0,04; 0,03; 0,02; 0,01; 0,005 М (в 0,1 М KI). Для этого отбирают в 5 градуированных пробирок на 10 мл соответственно 8, 6, 4, 2 и 1 мл исходного раствора I_2 , доводят объем раствора в каждой пробирке до 10 мл 0,1 М KI и перемешивают.

Берут 6 других пробирок с притертыми пробками; в первую наливают 5 мл исходного 0,05 М иода, а в каждую из пяти остальных — по 5 мл одного из приготовленных ранее растворов. Во все пробирки добавляют пипеткой со шприцем по 1 мл активного раствора, содержащего ^{131}I .

С помощью набора сит просеивают порцию активированного угля, отбирая для опытов фракцию с диаметром зерен 0,25—0,5 мм.

Берут шесть точных навесок просеянного угля (количество угля m в каждой навеске должно составлять ~ 25 мг). После того как все навески приготовлены, всыпают их в пробирки с растворами иода различной концентрации, содержащими ^{131}I . Пробирки закрепляют в держателе прибора для встряхивания и встряхивают в течение 1 ч. После этого пробирки вынимают из прибора для встряхивания и ставят в штатив.

Берут чистую пипетку (на кончик ее следует одеть маленький чехол из капроновой ткани, чтобы вместе с раствором не засасывались частицы угля) и отбирают из каждой пробирки 2 пробы по 0,5 мл в стеклянные измерительные чашечки; отбор проб рекомендуется проводить, переходя от пробирок с большей концентрацией иода к пробиркам с меньшей концентрацией. Перед тем как отобрать пробы из очередного раствора, промывают пипетку этим же раствором, сливая промывную жидкость в радиоактивные отходы. В чашечки прибавляют по каплям, до обесцвечивания жидкости, 0,5 М Na_2SO_3 , после чего пробы осторожно упаривают под лампой, избегая прокаливаний. Аналогично готовят два препарата из исходного раствора, содержащего ^{131}I , отбирая пробы объемом по 0,25 мл.

Активность всех препаратов измеряют таким образом, чтобы относительные флуктуации скорости счета каждого препарата $\delta_{0,95(1)}$ не превышали 0,05.

По результатам измерения препаратов, приготовленных из исходного раствора, находят начальную активность I_0 растворов адсорбата. Зная концентрации этих растворов, определяют массовую удельную активность $I_{\text{уд}}$ каждого раствора. На основании результатов измерения препаратов, приготовленных из растворов, встряхивавшихся с адсорбентом, определяют равновесную активность каждого раствора I_p . По формуле (5.35) рассчитывают адсорбированные количества иода Γ , а по формуле (5.36) — соответствующие равновесные концентрации иода в растворах.

Строят кривую в координатах Γ — c ; находят по ней экспериментальное значение предельной емкости адсорбента $\Gamma_{\infty(\text{эксп})}$. Определяют также величину Γ_{∞} на основании уравнения изотермы Лэнгмюра. Для этого строят график зависимости величины Γ от Γ/c . Полученная в этих координатах прямая отсекает на оси ординат отрезок, численно равный Γ_{∞} . Если значение Γ_{∞} найдено методом наименьших квадратов, оценивают его погрешность подобно тому, как это было описано в гл. 4 § 5.

Сравнивают величины $\Gamma_{\infty(\text{эксп})}$ и Γ_{∞} ; делают вывод о применимости уравнения Лэнгмюра для расчета предельной емкости адсорбента.

Работа 17. Определение удельной поверхности сульфата стронция методом поверхностного изотопного обмена

Удельную поверхность различных порошков можно определять, используя реакции изотопного обмена между поверхностным слоем твердого вещества и его насыщенным раствором, содержащим радиоактивную метку. При этом необходимо, чтобы в изотопном обмене участвовали атомы, молекулы или ионы, относящиеся только к поверхностному монослою твердой фазы. Определив долю радиоактивных атомов, перешедших из раствора в этот слой при равновесии, можно найти общую массу вещества, составляющую поверхностный монослой порошка. Если эту массу разделить на общую массу порошка, выраженную в граммах, то найденная величина будет представлять собой относительную удельную поверхность порошка $f_{\text{отн}}$.

Пусть I_0 — общая регистрируемая активность в системе, I_p — регистрируемая активность раствора при равновесии, s — растворимость исследуемого вещества, г/мл, v — объем раствора (мл), m — масса порошка, г. Тогда величина $f_{\text{отн}}$ будет равна

$$f_{\text{отн}} = \frac{sv(I_0 - I_p)}{mI_p}. \quad (5.37)$$

Допустим, что меченые молекулы (ионы, нейтральные атомы), участвующие в изотопном обмене, имеют форму куба с длиной ребра σ , а плотность порошка ρ . Тогда площадь грани куба

$$\sigma^2 = \left(\frac{M}{6,02 \cdot 10^{23} \rho} \right)^{2/3}, \quad (5.38)$$

где M — масса моля исследуемого вещества в граммах.

Зная σ^2 , можно от $f_{\text{отн}}$ перейти к значению удельной поверхности S , выраженному в $\text{см}^2/\text{г}$:

$$S = 6,02 \cdot 10^{23} \sigma^2 \frac{f_{\text{отн}}}{M}. \quad (5.39)$$

С учетом (5.37) и (5.38) соотношение (5.39) можно преобразовать к виду

$$S = \frac{8,45 \cdot 10^7 \cdot sv(I_0 - I_p)}{\rho^{2/3} m I_p M^{1/3}}. \quad (5.40)$$

При определении удельной поверхности методом поверхностного изотопного обмена следует учитывать, что растворимость соединения, поверхность которого хотят определить, обычно очень мала. Изменение же концентрации радиоактивного изотопа, добавленного в насыщенный раствор, может быть связано не только с протеканием изотопного обмена, но и с адсорбцией микроколичеств меченого вещества на поверхности пипеток при отборе проб. Вследствие этого в каждом случае нужно контролировать величину доли активности, адсорбированной на стенках посуды.

Ниже описано определение удельной поверхности стабилизированных кристаллов SrSO_4 .

Оборудование и реактивы

Оборудование. Счетная установка для регистрации β -излучения. Секундомер. Центрифуга. Прибор для встряхивания (желательно термостатированный при 25°C). Лампа для выпаривания. Аналитические весы. Пипетка на 1 мл со шприцем.

Посуда. Центрифужные пробирки емкостью 10 мл с притертыми пробками (4 шт.). Колба на 50 мл. Мерный цилиндр на 10 мл. Бюкс. Полиэтиленовая баночка с пробкой на 50 мл. Стеклонные чашечки для измерения активности.

Реактивы. 0,1 н. раствор HCl . Стабилизированный порошок кристаллов SrSO_4 и насыщенный при 25°C раствор SrSO_4 в воде (см. инструкцию для лаборантов).

Радиоактивное вещество. Раствор $^{89}\text{SrCl}_2$ без носителя с регистрируемой удельной активностью $2 \cdot 10^6$ имп/мин·мл (такая удельная активность необходима, если для регистрации излучения используют счетчик Гейгера — Мюллера).

Инструкция для лаборантов. Все операции по получению стабилизированного порошка SrSO_4 и нас. раствора SrSO_4 должны быть выполнены заранее лаборантом. Для получения стабилизированных кристаллов SrSO_4 50 г SrCl_2 марки «ч. д. а.» или «х. ч.» растворяют в 0,5 л дистиллированной воды и при перемешивании медленно добавляют 125 мл 8 н. H_2SO_4 . После осаждения SrSO_4 жидкость с осадка сливают и осадок многократно промывают дистиллированной водой, каждый раз давая осадку отстояться и удаляя промывную жидкость. Отмытый таким образом осадок переносят в круглодонную колбу на 1 л, заливают в нее 0,5 — 0,6 л дистиллированной воды и суспензию перемешивают в течение 1 месяца или более (выключение мешалки на ночь не мешает получению нужных кристаллов и раствора). Воду каждые 4 — 5 дней меняют. Раствор, полученный в последний раз, осторожно (не взмутить осадок!) сливают и фильтруют, продавливая его через пористый фильтр № 4 сжатым воздухом. Первые порции фильтра (объемом 50—70 мл) выбрасывают, остальной фильтрат собирают в полиэтиленовую посуду, где и хранят до начала выполнения работы. Вместо фильтрация раствор можно центрифугировать в термостатированной центрифуге в течение 15 — 20 мин при 6000 об/мин.

Осадок SrSO_4 из колбы переносят на стеклянный фильтр, промывают его несколько раз дистиллированной водой и 4 — 6 ч сушат при 110°C . Приготовленный порошок хранят в плотно закупоренной склянке.

Выполнение работы

Получают у лаборанта в бюксе стабилизированный порошок SrSO_4 (чуть больше грамма) и в полиэтиленовой баночке насыщенный при 25°C раствор этого соединения в воде. В колбу на 50 мл помещают около 30 мл насыщенного раствора, вносят туда же 0,1 мл раствора $^{89}\text{SrCl}_2$ без носителя (регистрируемая удельная активность раствора в колбочке должна после разбавления составлять 3000—4000 имп/мин·мл). Доводят раствор в колбе до метки насыщенным раствором SrSO_4 . Тщательно перемешивают жидкость в колбе. Для определения точного значения объемной удельной активности $I_{уд}$ раствора в колбе пипеткой отбирают 3 порции раствора SrSO_4 объемом по 0,5 мл каждая и переносят их в стеклянные чашечки. Перед отбором каждой пробы пипетку дважды промывают отбираемым раствором, промывную жидкость собирают в стаканчик и сливают в бутылку для отходов. После отбора каждой пробы пипетку также дважды промывают 0,1 н. HCl (объем обеих порций должен составлять 0,3—0,4 мл), промывной раствор присоединяют к растворам в соответствующих чашечках (точно так же поступают и при всех последующих отборах жидкости пипеткой). Растворы в чашечках осторожно упаривают под лампой и

проводят измерение активности в течение времени, достаточного для того, чтобы относительная флуктуация скорости счета при доверительной вероятности $\gamma=0,95$ не превышала 5%. Обрабатывают результаты измерений по схеме 2 (стр. 124).

Для насыщения стеклянных стенок сульфатом стронция каждую пробирку трижды промывают порциями приготовленного в колбочке раствора (объем каждой порции 1 мл); промывную жидкость сливают в бутылку для отходов. В каждую пробирку помещают точно взвешенные порции стабилизированных кристаллов SrSO_4 (масса порций может колебаться в пределах от 245 до 255 мг). Во все пробирки с помощью мерного цилиндра (цилиндр заранее дважды ополаскивают отмериваемым раствором!) помещают по 5 мл нас. раствора SrSO_4 , содержащего ^{89}Sr . Закрывают пробирки пробками, помещают их в прибор для встряхивания (25°C) и включают прибор.

Для определения времени, необходимого для установления равновесного распределения изотопа ^{89}Sr между поверхностью осадка и раствором, снимают пробирки поочередно через 5, 10, 20 и 30 мин. Осадки сразу центрифугируют в течение 15 мин при 5000 об/мин (вынуть пробки из пробирок при центрифугировании!). Из каждой пробирки отбирают три пробы объемом по 0,5 мл каждая и переносят их в стеклянные чашечки. При отборе каждой пробы пипетку промывают так, как это описано выше. Осторожно под лампой выпаривают жидкость в чашечках и измеряют их активность таким образом, чтобы относительная флуктуация скорости счета при $\gamma = 0,95$ не превышала 5%. По полученным данным находят значение объемных удельных активностей соответствующих растворов $I_{\text{уд}}$. Рассчитывают погрешность определения $I_{\text{уд}}$ при $\gamma = 0,95$ таким же способом, как при определении начальной объемной удельной активности $I_{\text{уд}0}$.

Строят график в координатах объемная удельная активность раствора — время перемешивания. По графику определяют значение объемной удельной активности раствора при равновесии $I_{\text{уд}р}$. С помощью формулы (5.40) рассчитывают удельную поверхность S осадка SrSO_4 (можно показать, что величины I_0 и I_p в этой формуле можно заменить значениями $I_{\text{уд}0}$ и $I_{\text{уд}р}$). При расчете плотности SrSO_4 принимают равной $\rho = 3,96 \text{ г/см}^3$, а растворимость SrSO_4 в воде при 25°C $s = 1,18 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл}$. Используя закон накопления погрешностей, определяют погрешность определения S . При расчете погрешности считают, что при $\gamma = 0,95$ колебания m не превышают 1%, а s , ρ и v — 5%.

Работа 18. Определение коэффициентов распределения и разделения элементов при их экстракции органическими растворителями

При помощи экстракции органическими растворителями можно разделять и очищать от примесей практически все элементы. Предположим, необходимо разделить два элемента, которые обозначим соответственно цифрами 1 и 2. Мерой разделения элементов 1 и 2 может

служить коэффициент разделения $K_{\text{разд}}$, который равен отношению коэффициентов распределения $K_{p(1)}$ и $K_{p(2)}$:

$$K_{\text{разд}} = K_{p(1)} / K_{p(2)}. \quad (5.41)$$

Коэффициент распределения какого-либо элемента K_p равен отношению аналитических концентраций этого элемента в органической и водной фазах. Очень удобно определять коэффициенты распределения элементов при помощи радиоактивных индикаторов. В данном случае коэффициент распределения K_p равен отношению объемных удельных активностей $I_{\text{уд.о}}$ и $I_{\text{уд.в}}$ (т. е. отношению скоростей счета 1 мл органической и водной фаз):

$$K_p = I_{\text{уд.о}} / I_{\text{уд.в}}. \quad (5.42)$$

Доля перешедшего в органическую фазу элемента (фактор извлечения) может быть вычислена по уравнению

$$R = \frac{K_p}{K_p + \frac{v_{\text{в}}}{v_{\text{о}}}}, \quad (5.43)$$

где $v_{\text{в}}$ и $v_{\text{о}}$ — объем водной и органической фаз после равновесного распределения элемента между фазами.

В настоящей работе изучается зависимость коэффициентов распределения и разделения элементов от состава водной фазы. На основании выполненных исследований находят условия разделения иттрия и стронция или железа и кобальта, при которых величина $K_{\text{разд}}$ максимальна.

1. РАЗДЕЛЕНИЕ СТРОНЦИЯ (II) И ИТТРИЯ (III)

Ионы Sr^{2+} и Y^{3+} образуют с 8-оксихинолином внутрикомплексные соединения, которые легко экстрагируются хлороформом и четыреххлористым углеродом. Прочность этих комплексов различна и поэтому практически полное их извлечение при экстракции происходит при разных рН. Поэтому, варьируя рН водного раствора, можно найти условия разделения данной пары элементов.

Оборудование и реактивы

Оборудование. Радиометрическая установка с детектором β -излучения. Секундомер. Прибор для встряхивания. Лампа для выпаривания. Штатив для пробирок. Набор индикаторной бумаги «Рифан» на область рН 5 — 12.

Посуда. 16 пробирок для экстракции на 20 мл с шлифованными пробками. 2 пипетки со шприцем на 1 мл. Мерный цилиндр на 10 мл. Стекланные чашечки для измерения активности.

Реактивы. Растворы: 10^{-3} М $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ или SrCl_2 (нейтральные); 10^{-3} М $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ или YCl_3 (нейтральные); 0,1 М 8-оксихинолина в CHCl_3 или CCl_4 . Буферные растворы с рН 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 (можно использовать ацетатный или любой другой универсальный буферный раствор).

Радиоактивные вещества. Нейтральный нитратный или хлоридный раствор, содержащий ^{89}Sr без носителя с объемной удельной активностью $(1 \div 5) \times 10^5$ имп/мин·мл. Нейтральный нитратный или хлоридный раствор, содержащий ^{91}Y без носителя с объемной удельной активностью $(1 \div 5) \times 10^5$ имп/мин·мл.

Выполнение работы

В 8 пронумерованных пробирок для экстракции помещают по 1 мл 10^{-3} М $Y(NO_3)_3$ или YCl_3 , по 1 мл раствора ^{91}Y без носителя и по 8 мл соответствующего буферного раствора с рН от 5 до 12. Проверяют с помощью индикаторной бумаги рН полученных растворов. Приливают в пробирки по 5 мл 0.1 М 8-оксихинолина и закрывают их пробками. Содержимое пробирок перемешивают на аппарате для встряхивания в течение 30 мин. Пробирки ставят в штатив и после расслоения растворов пипеткой со шприцем отбирают из каждой фазы по 2 пробы растворов объемом по 1 мл каждая. Пробы помещают в пронумерованные стеклянные чашечки для измерения активности. Растворы в чашечках под лампой упаривают досуха (не допускать разбрызгивания растворов при кипении!). Измеряют активность полученных препаратов таким образом, чтобы относительные флуктуации скорости счета каждого препарата $\delta_{0,95(t)}$ не превышали 0,05. Из каждой пары параллельных результатов находят средние величины. Вычисляют значения коэффициентов распределения иттрия при различных рН.

Совершенно аналогично при тех же рН определяют коэффициенты распределения стронция. Далее вычисляют значения коэффициентов разделения иттрия и стронция $K_{разд(Y/Sr)}$ или обратных им величин коэффициентов разделения стронция и иттрия $K_{разд(Sr/Y)}$. Строят график зависимости $K_{разд(Y/Sr)}$ [или $K_{разд(Sr/Y)}$] от рН водной фазы. Находят по графику значение рН, при котором величина $K_{разд}$ максимальна. По уравнению (5.43) рассчитывают фактор извлечения лучше экстрагируемого элемента при однократной экстракции с использованием водного раствора выбранного рН. С помощью закона накопления погрешностей оценивают погрешность фактора извлечения, полагая, что погрешностями определения объемов водной и органической фаз можно пренебречь.

2. РАЗДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА (III) И КОБАЛЬТА (II)

Железо (III) и кобальт (II) в растворах соляной кислоты образуют хлоридные комплексы, прочность которых различна. Хлоридный комплекс железа (III) хорошо экстрагируется простыми эфирами в виде одноосновной комплексной кислоты $HFeCl_4$, комплекс же кобальта (II) извлекается гораздо хуже. Извлечение обоих элементов по-разному изменяется с увеличением концентрации соляной кислоты в водной фазе. В работе следует найти концентрацию соляной кислоты, при которой происходит наилучшее отделение железа от кобальта.

Оборудование и реактивы

Оборудование. Радиометрическая установка со сцинтилляционным детектором γ -излучения (желательно, чтобы кристалл сцинтиллятора имел колодец для размещения в нем измеряемых радиоактивных препаратов). Секундомер. Прибор для встряхивания. Штатив для пробирок. Прибор для получения хлора.

Посуда. Набор пробирок для измерения радиоактивности растворов; 16 пробирок для экстракции на 15 — 20 мл с пришлифованными пробками; пипетки со шприцами на 1 и 5 мл; стаканчик на 100 мл; мерный цилиндр на 20 мл; стеклянная палочка.

Реактивы. Свежеперегнаный простой эфир (дипропиловый, диизопрпиловый, ди-н-бутиловый). Твердый $KMnO_4$. Растворы: 10^{-4} — 10^{-3} М $FeCl_3$ в 5 н. HCl ; 10^{-4} — 10^{-3} М $CoCl_2$ в 5 н. HCl ; 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 и 10 н. HCl (насыщенные хлором); 1 М KI . Раствор крахмала.

Радиоактивные вещества. Раствор 5 М по HCl , содержащий трехвалентное железо-59, с объемной удельной активностью $(1 \div 5) \cdot 10^4$ имп/мин·мл и массовой не менее 10^8 имп/мин·г железа. Раствор 5 М по HCl , содержащий двухвалентный кобальт-60, с объемной удельной активностью $(1 \div 5) \cdot 10^4$ имп/мин и массовой не менее 10^8 имп/мин·г кобальта.

Выполнение работы

Предварительно убеждаются, что используемый эфир не содержит перекисей (перекиси легко восстанавливают трехвалентное железо в двухвалентное, которое практически не экстрагируется). Испытание проводят, перемешивая в стаканчике на 100 мл около 20 мл эфира с 20 мл 1 М KI , к которому добавлено немного раствора крахмала. По истечении 5 мин перемешивания не должно наблюдаться синего окрашивания крахмала.

В 6 пронумерованных пробирок для экстракции помещают последовательно по 4 мл 3, 4, 5, 6, 7 и 8 н. растворов HCl , насыщенных хлором. Если для экстракции предполагается использовать ди-н-бутиловый эфир, то экстракцию проводят еще из 9 и 10 н. HCl . В каждую пробирку вносят также по 1 мл раствора радиоактивного индикатора (^{59}Fe) и по 5 мл простого эфира. Пробирки закрывают пробками и их содержимое в течение 5 мин перемешивают на приборе для встряхивания. Помещают пробирки в штатив и вынимают пробки. После расслоения растворов из каждой пробирки пипеткой со шприцем отбирают из каждой фазы по 2 пробы объемом 1 мл каждая и помещают жидкость в пронумерованные пробирки для измерения активности. Измеряют активности растворов таким образом, чтобы относительная флуктуация скорости счета каждого препарата $\delta_{0,95(t)}$ не превышала 0,05. Из каждой пары параллельных результатов находят средние величины. Находят значения коэффициентов распределения железа для использованных растворов.

Совершенно аналогично определяют коэффициенты распределения кобальта при экстракции простым эфиром из солянокислых растворов.

Вычисляют значения коэффициентов разделения железа и кобальта $K_{разд}(Fe/Co)$. Строят график зависимости $K_{разд}$ от начальной концентрации соляной кислоты в водной фазе. Находят по графику значение концентрации, при котором величина $K_{разд}$ максимальна. По уравнению (5.43) рассчитывают фактор извлечения железа при однократной экстракции с использованием раствора соляной кислоты выбранной концентрации. Используя закон накопления погрешностей, оценивают погрешность фактора извлечения (в предположении, что погрешностями определения объемов можно пренебречь).

Работа 19. Применение радиоактивных индикаторов при ионообменном разделении элементов

К числу наиболее эффективных методов разделения элементов в растворах относится метод ионообменной хроматографии, который основан на использовании различий в средстве ионов к адсорбенту-ионообменнику; в качестве обменника чаще всего используют синтетические ионообменные смолы — катиониты и аниониты.

Одним из способов, позволяющих увеличить эффективность ионообменных разделений, является введение в раствор лигандов, образующих комплексные соединения с разделяемыми ионами или с некоторыми из них. Особенно большое значение метод ионообменной комплексобразовательной хроматографии имеет для разделения близких по свойствам элементов, так как различия в средстве к ионообменнику у незакомплексованных ионов этих элементов очень малы.

Применение радиоактивных индикаторов при разработке методик ионообменных разделений позволяет контролировать ход разделения, не прибегая к длительным операциям аналитического определения количества элементов в элюатах. За процессом разделения можно следить, например, отбирая пробы раствора, прошедшего через колонку с ионитом в измерительные чашечки, и измеряя их активность. Если в распоряжении экспериментатора имеется интегральный измерительный прибор (например, типа «ИСС»), то для контроля хода разделения отмечают показания радиометра по мере прохождения равных объемов фильтрата. Далее строят график: число миллилитров пропущенного раствора — активность на выходе из колонки; пики на этом графике соответствуют разделяемым веществам. При наличии аппаратуры автоматической регистрации активности фильтрата кривая элюирования непосредственно вычерчивается на ленте самописца.

Выбор того или иного метода контроля за ходом хроматографического разделения зависит как от имеющейся аппаратуры, так и от свойств регистрируемого излучения.

1. РАЗДЕЛЕНИЕ ИОНОВ Fe^{3+} И Cr^{3+} С ПОМОЩЬЮ КАТИОНИТА

Хром — геохимический спутник железа в природных объектах; кроме того, он входит в состав многих сплавов на основе железа. Таким образом, задача разделения этих двух элементов весьма важна в технологии и аналитической химии металлов.

Используемый в данной работе ионообменный метод разделения Fe^{3+} и Cr^{3+} основан на образовании ионом железа прочного анионного комплекса при взаимодействии с раствором пирофосфата натрия:



Этот комплекс устойчив в умеренно кислой среде, вплоть до значений рН 1, в то время как соответствующий анионный комплекс трехвалентного хрома значительно менее устойчив и уже при рН 3 полностью

распадается с образованием в растворе простых катионов хрома. Для элюирования со смолы поглощенного хрома применяют 10%-ный раствор серной кислоты.

В настоящей работе контроль за разделением железа (меченного изотопом ^{59}Fe) и хрома (меченного ^{51}Cr) осуществляется с помощью установки для автоматической регистрации активности. Для того чтобы по полученным кривым элюирования можно было оценить количества каждого из компонентов смеси, вначале проводят «калибровку» установки, пропуская через колонку известные количества тех радиоактивных растворов, из которых в дальнейшем предполагается готовить необходимые для работы смеси.

Цель работы — количественное определение железа и хрома в растворе методом ионообменной хроматографии.

Оборудование и реактивы

Оборудование и материалы. Установка для автоматической регистрации активности растворов с интегрирующим прибором и самописцем. Секундомер. Шприц медицинский. Кирпичи свинцовые. Стеклянная вата. Катионит КУ-2 или Дауэкс 50×4 в натривной форме (см. инструкцию для лаборантов). Аналитические весы.

Посуда. Стеклянная хроматографическая колонка. Пипетки на 2 мл (3 шт.) и на 10 мл (1 шт.). Мерные цилиндры или пробирки на 10—15 мл (2 шт.). Делительная воронка. Стаканы на 50 мл (4 шт.).

Реактивы. Растворы: 0,5 н. HCl , 10%-ная H_2SO_4 , 0,1 М $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Индикаторная бумага (или 0,02%-ный индикатор «тимоловый синий»).

Радиоактивные вещества. 0,1 М FeCl_3 , содержащий ^{59}Fe с регистрируемой объемной удельной активностью $\sim 1-1,5 \cdot 10^4$ имп/мин·мл (раствор I). 0,1 М $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, содержащий ^{51}Cr с регистрируемой объемной удельной активностью $\sim 1-1,5 \cdot 10^4$ имп/мин·мл (раствор II). Контрольный раствор (смесь растворов I и II выдается преподавателем).

Инструкция для лаборантов. Подготовка катионита к работе проводится лаборантом в соответствии со следующей методикой. Ионит перед употреблением промывают дистиллированной водой, освобождают декантацией от мелких пылевидных частиц и на 6—8 ч оставляют набухать в крепком растворе электролита (например, в насыщенном растворе NaCl). Набухший ионит просеивают под струей воды через сита соответствующего диаметра. Затем порцию набухшего ионита с требуемым размером зерен переносят в воронку, в носике которой находится тампон из стеклянной ваты, и обрабатывают несколько раз попеременно 2—3 н. щелочью, водой, 2—3 н. HCl , спиртом и снова водой. Таким образом подготавливают к работе катионит в Н-форме. Для приготовления катионита в иной ионной форме его обрабатывают до насыщения раствором соответствующего электролита; по завершении обработки избыток электролита обмывают водой.

Выполнение работы

На большой кювете, покрытой листом фильтровальной бумаги, собирают прибор для ионообменного разделения (рис. 54). Укрепляют в штативе хроматографическую колонку, вставляют проточную ячейку в гнездо датчика радиометра. Над колонкой в штативе укрепляют делительную воронку, соединяемую с верхним отверстием колонки резиновой пробкой. На кювету помещают также приемник фильтра. «Стенкой» из свинцовых кирпичей экранируют хроматографическую колонку (за исключением ее бокового отвода) от датчика радиометра. Взаиморасположение колонки и датчика не изменяют до конца работы.

Приготавливают раствор, содержащий ^{59}Fe , для пропускания через колонку. Для этого в стакан на 25—50 мл отбирают пипеткой со шприцем 1 мл раствора FeCl_3 , содержащего ^{59}Fe (раствор I), прибавляют порциями по 5—10 мл при энергичном перемешивании 0,1 М раствор пирозфосфата натрия до растворения образовавшегося вначале осадка. После добавления каждой новой порции пирозфосфата выжидают некоторое время, не произойдет ли осветление раствора; если растворение не наблюдается, вливают новую порцию пирозфосфата. Затем рН приготовленного раствора доводят до 2 (по тимоловому синему или индикаторной бумаге), добавляя по каплям 0,5 н. HCl .

Заполняют колонку катионитом, предварительно вымоченным в течение нескольких часов в воде. Для этого в нижнюю суживающуюся часть колонки вставляют тампон из стеклянной ваты*, который служит «дном» катионитового слоя. Заполнение проводят при открытом внешнем кране (на выходе колонки ставят стакан-приемник), вводя взвесь смолы в воде небольшими порциями через воронку. В процессе заполнения необходимо следить, чтобы в колонке не оставалось пузырьков воздуха.

Далее с помощью выходного крана регулируют скорость фильтрования жидкости через колонку со смолой.

Удобнее всего это делать, применяя в качестве приемника мерный цилиндр или градуированную пробирку и отмечая по секундомеру время заполнения определенного объема (например, 5 мл). При разделении элементов скорость фильтрования следует поддерживать не превышающей 0,5—0,6 мл/мин.

Установив нужную скорость фильтрования, промывают колонку небольшим объемом (15—20 мл) 0,1 М пирозфосфата натрия (при рН 2). Ставят на выходе из колонки приемник — мерный цилиндр на 10 мл или отградуированную пробирку, включают радиометрическую уста-

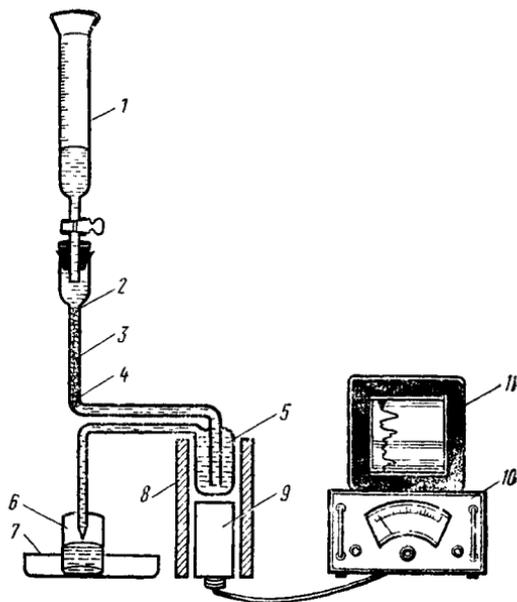


Рис. 54. Установка для ионообменного разделения элементов:

1 — бюретка; 2 — верхний уровень смолы в колонке; 3 — хроматографическая колонка с ионитом; 4 — затвор из стеклянной ваты на выходе из колонки; 5 — проточная ячейка; 6 — приемник фильтра; 7 — кювета; 8 — защитная стенка из свинца; 9 — датчик радиометра; 10 — интегральный измерительный прибор; 11 — самописец

* Удобно использовать колонку, в нижнюю часть которой впаяна стеклянная пористая пластинка.

новку и самописец и через делительную воронку постепенно вводят в колонку подготовленный ранее раствор, содержащий меченое железо в форме пирофосфатного комплекса (рН 2). Раствор фильтруют через колонку. Контролируют постоянство скорости фильтрования, отмечая время, в течение которого в приемнике собирается определенный объем (5—10 мл) фильтрата. После заполнения фильтратом приемник меняют (фильтрат сливают в бутылку для радиоактивных отходов). Закончив фильтрование через колонку раствора (активность на выходе должна снизиться до уровня фона), промывают смолу небольшим объемом (5—7 мл) 0,1 М пирофосфата натрия (рН 2), затем 15—20 мл воды.

Таким же образом получают на ленте самописца кривую, соответствующую вымыванию известного количества меченого раствора соли хрома. Для этого отбирают пипеткой со шприцем 1 мл 0,1 М $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, содержащего ^{51}Cr (раствор II), переносят его в делительную воронку и вводят по каплям в хроматографическую колонку. Затем вымывают хром 10%-ной H_2SO_4 (скорость фильтрования можно повысить до 1 мл/мин). По окончании вымывания хрома колонку промывают водой до нейтральной реакции.

После описанных предварительных операций можно приступить к разделению контрольной смеси.

Получают от преподавателя 5—10 мл контрольного раствора, добавляя в него порциями (как описано выше) 0,1 М пирофосфат натрия — до растворения образовавшегося вначале осадка и доводят рН раствора до 2. Колонку со смолой промывают 5—7 мл 0,1 М пирофосфата (рН 2), устанавливают скорость фильтрования равной 0,5—0,6 мл/мин, включают установку для автоматической регистрации радиоактивности и пропускают подготовленный раствор через колонку. Отмечают время, в течение которого в приемнике собирается 5—10 мл фильтрата (для контроля постоянства скорости фильтрования).

После того как полностью вымоется железо, колонку промывают 5—10 мл воды, увеличивают скорость фильтрования до 1 мл/мин и вымывают хром 10%-ным раствором H_2SO_4 . По окончании вымывания хрома промывают колонку водой. Ленту самописца с полученными кривыми вымывания клеивают в рабочий журнал.

Используя полученные на ленте самописца кривые, находят количество железа и хрома в контрольном растворе. Для этого определяют отношение площадей под кривыми, соответствующими вымыванию железа (хрома) при пропускании через колонку контрольного раствора и раствора, содержащего известное количество железа (хрома). Отношение площадей можно определить, например, следующим образом. Накладывают на хроматограмму лист кальки и копируют кривые вымывания. Вырезают участки, ограниченные кривыми вымывания и уровнем фона («пики»). Взвешивают «пики» на аналитических весах и находят отношение их масс, равное отношению площадей. Аналогичным образом находят отношение площадей пиков для хрома. Считая, что площади пиков пропорциональны количеству вещества, определяют содержание железа и хрома в контрольном растворе.

Результаты сдают преподавателю.

Щелочноземельные элементы кальций и стронций обладают близкими химическими свойствами и количественное их разделение довольно сложно. Способ разделения, используемый в данной работе, основан на различии в устойчивости комплексов, образуемых исследуемыми элементами в растворах уксуснокислого натрия.

Ввиду того что изотоп ^{45}Ca , применяемый для индикации кальция, испускает β -излучение низкой энергии, установка для автоматической регистрации активности, использовавшаяся в работе 19, 1, в данном случае непригодна. Поэтому контроль за процессом разделения проводится путем отбора проб фильтрата в измерительные чашечки и измерения их активности.

Оборудование и реактивы

Оборудование и материалы. Радиометрическая установка с торцовым счетчиком. Секундомер. Набор алюминиевых поглотителей. Лампа для выпаривания. Катионит КУ-2 (или Дауэкс 50×4) в Na^+ -форме. Стекловолоконная вата.

Посуда. Та же, что в работе 19, 1. Кроме того, пробирки с притертыми пробками, градуированные на 10—15 мл (20 шт.); стеклянные чашечки для измерения активности (40 шт.).

Реактивы. Растворы: 0,1 М $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; 0,1 М $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$; 1,5 М и 2,0 М CH_3COONa .

Радиоактивные вещества. $1 \cdot 10^{-4}$ М $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (раствор I), содержащий ^{45}Ca с регистрируемой объемной удельной активностью $1 \cdot 10^6$ имп/мин·мл. $1 \cdot 10^{-4}$ М $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (раствор II), содержащий ^{89}Sr с регистрируемой объемной удельной активностью $1 \cdot 10^6$ имп/мин·мл. Контрольный раствор (смесь растворов I и II).

Выполнение работы

Разделение проводят в хроматографической колонке, заполненной катионитом КУ-2 (или Дауэкс 50×4) в Na^+ -форме. Процедуры заполнения колонки набухшим в воде катионитом и установления необходимой скорости фильтрования (0,4—0,5 мл/мин) аналогичны описанным в работе 19, 1.

Получают от преподавателя контрольный раствор, через делительную воронку вводят его в верхнюю часть колонки со смолы и фильтруют раствор через смолу. Профильтровав весь контрольный раствор, колонку со смолы промывают 10—15 мл дистиллированной воды; затем пропускают 1,5 М CH_3COONa . Весь фильтрат (начиная с момента пропускания исходного раствора) собирают порциями по 5—10 мл в приемники — отградуированные пробирки на 10—15 мл. Из каждой порции фильтрата пипеткой со шприцем отбирают 2 пробы по 0,5 мл в измерительные чашечки. Пробы в чашечках выпаривают под лампой и измеряют активность сухого остатка на торцовом счетчике в течение 1—2 мин. Отбор проб, приготовление препаратов и их измерение необходимо проводить сразу же после того, как собрана очередная порция фильтрата.

Промывание колонки 1,5 М уксуснокислым натрием продолжают до тех пор, пока в пробах фильтрата активность, пройдя через максимум и снизившись почти до уровня фона, не начнет снова возрастать (что

указывает на начало вымывания стронция). Стронций окончательно вымывают 2 М уксуснокислым натрием, увеличив скорость фильтрования до 0,8 мл/мин. Активность на выходе из колонки контролируют, как и ранее, измеряя активность аликвотных проб фильтрата.

Проводят точное разбавление исходных растворов I и II таким образом, чтобы регистрируемая активность 1 мл разбавленных растворов составляла 500—5000 имп/мин (см. работу 4,16). Из каждого разбавленного раствора отбирают 2 пробы по 0,5 мл, упаривают их и измеряют активность в тех же геометрических условиях, в которых проводилось измерение остальных проб. На основании полученных результатов находят объемные удельные активности исходных растворов I и II. Зная содержание кальция и стронция в этих растворах, определяют массовые удельные активности соответствующих растворов.

По результатам измерения активности препаратов, приготовленных из аликвотных объемов раствора, прошедшего через колонку, рассчитывают активность каждой порции фильтрата. Строят кривые вымывания в координатах: число миллилитров пропущенного раствора CH_3COONa — активность порции фильтрата. Суммируют величины активности в порциях фильтрата, соответствующих вымыванию кальция, и, зная удельную активность исходного раствора I, определяют количество кальция в контрольном растворе. Аналогичную операцию проводят для определения содержания стронция в контрольном растворе.

О полноте разделения кальция и стронция может свидетельствовать, например, отсутствие примеси ^{89}Sr в фильтратах, содержащих кальций. Определение радиохимической чистоты ^{45}Ca в порциях фильтрата, соответствующих вымыванию кальция, можно выполнить, используя различие в проникающей способности β -излучения ^{45}Ca и ^{89}Sr . Из объединенных фильтратов, содержащих кальций, осаждают последний (например, в виде оксалата по методике, описанной на стр. 160 для осаждения оксалата стронция). Готовят сухой препарат и измеряют его активность, прикрыв алюминиевым поглотителем, толщина которого равна максимальному пробегу β -частиц ^{45}Ca . Если регистрируемая активность практически не отличается от фона, можно считать, что кальций отделен от стронция полностью.

Результаты работы сдают преподавателю. Все фильтраты сливают в бутылку для радиоактивных отходов. Дезактивируют посуду.

Работа 20. Использование радиоактивных индикаторов для определения состава и констант образования комплексных соединений методом ионного обмена

Знание состава и свойств комплексных ионов важно для решения практических задач (таких, как нахождение оптимальных условий разделения элементов при экстракции, соосаждении, ионном обмене и т. п.) и для теории комплексообразования.

Для определения состава и констант комплексообразования успешно используется, в частности, метод катионного обмена, при котором изучается распределение ионов элемента M^{x+} между катионитом и раствором в зависимости от концентрации комплексообразующего лиганда A^{y-} . Расчеты наиболее просты в том случае, когда в растворе образуется только один комплекс состава MA_n , не поглощаемый катионитом. При этих условиях константа образования комплекса $K_{обp}$ равна

$$K_{обp} = \frac{\frac{K_{p,о}}{K_p} - 1}{[A^{y-}]^n}, \quad (5.44)$$

где $K_{p,о}$ и K_p — определяемые экспериментально коэффициенты распределения элемента M (равные отношению равновесных концентраций M в фазе ионита и в растворе) в отсутствие комплексообразователя и при данной концентрации комплексообразующего лиганда $[A^{y-}]$ соответственно.

Логарифмирование соотношения (5.44) приводит к следующему уравнению:

$$\lg \left(\frac{K_{p,о}}{K_p} - 1 \right) = \lg K_{обp} + n \lg [A^{y-}]. \quad (5.45)$$

Таким образом, экспериментальные данные, представленные в координатах $\lg \left(\frac{K_{p,о}}{K_p} - 1 \right) - \lg [A^{y-}]$, должны дать прямую. Тангенс угла наклона этой прямой равен n (числу лигандов, связанных в комплекс), а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $\lg K_{обp}$.

Использование радиоактивных индикаторов значительно упрощает расчет $K_{обp}$. Так как количество меченого элемента M можно брать малым (концентрация раствора $\sim 10^{-4} - 10^{-3}$ моль/л), оказывается возможным пренебречь изменением концентрации комплексообразователя A в растворе за счет образования комплекса MA_n , т. е. концентрацию $[A]$ в равновесном растворе можно считать равной исходной концентрации $[A]$. Кроме того, использование радиоактивного индикатора существенно упрощает нахождение коэффициентов распределения $K_{p,о}$ и K_p , которые вычисляют, используя соотношение

$$K_p \text{ (или } K_{p,о}) = \frac{I_n - I_p}{I_p} \cdot \frac{v \cdot \gamma}{m}, \quad (5.46)$$

где I_n и I_p — начальная и равновесная регистрируемая активность аликвоты раствора; m — навеска ионита, g ; v — объем раствора, мл.

Цель настоящей работы — определение состава и констант образования комплексных соединений кальция и стронция с лимонной

или винной кислотой. Из литературы известно, что в каждом рассматриваемом случае в растворе (при соответствующем рН) образуется только один комплекс и, следовательно, для расчетов применим обсуждавшийся выше метод (так называемый метод Шуберта).

Оборудование и реактивы

Оборудование и материалы. Радиометрическая установка с торцовым счетчиком. Секундомер. Лампа для выпаривания. Термостатированный прибор для встряхивания. рН-Метр. Набор сит. Весы. Шприц медицинский.

Посуда. Бюретки на 25 мл (3 шт.). Микробюретка. Пипетки на 10 мл и на 1 мл (2 шт.). Колбы мерные на 50 мл (5 шт.). Пробирки на 10 мл с притертыми пробками (10 шт.). Стеклоянные чашечки для измерения активности.

Реактивы. Катионит КУ—2 \times 6 (или \times 8) в Na^+ -форме (фракция с размером зерен 0,25—0,5 мм) — см. инструкцию для лаборантов. Растворы: 0,05 М лимонной кислоты; 0,1 М винной кислоты; 0,1 н. HCl ; 0,05 и 0,1 М NaOH ; 0,5 и 1,0 М NaCl (рН 7—7,2); 0,1 М CaCl_2 ; 0,1 М SrCl_2 .

Радиоактивные вещества. 10^{-4} М раствор SrCl_2 , содержащий ^{89}Sr с регистрируемой объемной удельной активностью $\sim 100\ 000$ имп/мин·мл. 10^{-4} М раствор CaCl_2 , содержащий ^{45}Ca с регистрируемой объемной удельной активностью $\sim 100\ 000$ имп/мин·мл.

Инструкция для лаборантов. Подготовка катионита к работе описана в инструкции для лаборантов к работе 19,1. Перед проведением опытов вымоченную смолу следует поместить в колонку, обработать до насыщения 0,16 М NaCl (рН 7,0), затем отмыть дистиллированной водой от хлорид-ионов, перенести в чашку Петри, высушить при температуре не выше 80°C и просеять.

Выполнение работы

Перед началом работы все колбы, пробирки и пипетки, предназначенные для активных растворов, должны быть несколько раз ополоснуты 0,1 М неактивным раствором SrCl_2 (или CaCl_2), а затем тщательно промыты дистиллированной водой.

1. ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИИ СТРОНЦИЯ И КАЛЬЦИЯ С ЛИМОННОЙ КИСЛОТОЙ

Все опыты выполняют при постоянной концентрации ионов натрия равной 0,16 г-ионов/л.

В колбу емкостью 50 мл (колба № 1) наливают из бюретки 16 мл 0,5 М NaCl , добавляют с помощью пипетки со шприцем 1 мл 10^{-4} М SrCl_2 , содержащего ^{89}Sr с общей активностью около 10^5 имп/мин, приливают 15—20 мл дистиллированной воды и измеряют рН. После установления при помощи 0,1 н. NaOH или HCl нужного значения рН (7—7,2) раствор в колбе доводят водой до метки.

Берут еще 4 мерные колбы на 50 мл (№ 2—5), наливают в каждую из них из микробюретки соответственно по 1, 1,5, 2 и 2,5 мл 0,05 М лимонной кислоты и по 5 мл воды. Для нейтрализации лимонной кислоты добавляют эквивалентные объемы раствора щелочи, т. е. в колбу № 2—3 мл, в колбу № 3—4,5 мл, в колбу № 4—6 мл, в колбу № 5—7,5 мл 0,05 М NaOH . Доводят растворы в каждой колбе до того же зна-

чения рН, что и в колбе № 1, после чего приливают из бюретки в колбу № 2 15,7 мл, в колбу № 3—15,55 мл, в колбу № 4—15,4 мл и в колбу № 5 — 15,25 мл 0,5 М NaCl с рН 7—7,2 (в тех случаях, когда требуемые объемы указаны с точностью до 0,05 мл, их можно отбирать, устанавливая мениск посередине между соседними делениями бюретки). Затем в каждую колбу добавляют по 1 мл 10^{-4} М SrCl₂, меченного ⁸⁹Sr, доводят объемы растворов в колбах водой до метки и хорошо перемешивают.

В десять пробирок с притертыми пробками отвешивают по 50 мг катионита КУ-2 (в Na⁺-форме)*. Из каждой колбы вносят по 10 мл раствора (при помощи пипетки, предварительно промытой этим же раствором) в 2 пробирки: из колбы № 1 — в пробирки № 1 и 2, из колбы № 2 — в пробирки № 3 и 4 и т. д. Все пробирки закрепляют в держателе термостатированного (25°C) прибора для встряхивания и встряхивают в течение 3 ч.

Из растворов в колбах отбирают по 2 параллельные пробы (по 0,5 мл) в чашечки для измерения активности и выпаривают растворы досуха под лампой.

По окончании встряхивания пробирок выжидают несколько минут, чтобы смола осела, затем отбирают из каждой пробирки 2 пробы по 0,5 мл, переносят их в измерительные чашечки и выпаривают досуха.

Измеряют активность всех полученных препаратов таким образом, чтобы относительные флуктуации скоростей счета при 95%-ной доверительной вероятности не превышали 0,05.

Из результатов опытов по формуле (5.46) находят K_p и $K_{p,0}$ при различных концентрациях комплексообразователя [A]. Строят график зависимости $\lg \left(\frac{K_{p,0}}{K_p} - 1 \right)$ от $\lg [A]$. Найденное из графика значение n (угловой коэффициент прямой) округляют до целого числа. Используя полученное значение n , по формуле (5.44) для каждой концентрации аниона-комплексообразователя [A] рассчитывают константу образования $K_{об,р}$. Вычисляют среднее значение $K_{об,р}$ и оценивают погрешность найденной величины.

Определение состава и константы образования комплексного соединения кальция с лимонной кислотой проводят таким же образом.

Сравнивая константы образования аналогичных комплексных соединений кальция и стронция, делают заключение о влиянии размера центрального атома на устойчивость комплексов,

2. ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СТРОНЦИЯ И КАЛЬЦИЯ С ВИННОЙ КИСЛОТОЙ

Работа выполняется так же, как 20, 1. Приготавливаемые в мерных колбах на 50 мл растворы должны иметь составы, указанные в табл. 24.

* Если для работы используют смолу определенной марки, то порцию смолы можно отбирать с помощью специального мерника, изготовленного из капиллярной трубочки.

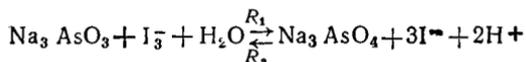
Состав растворов, используемых при изучении комплексных соединений стронция и кальция с винной кислотой

Раствор	Объем добавляемого раствора, мл				
	Колба № 1	Колба № 2	Колба № 3	Колба № 4	Колба № 5
1,0 М NaCl	8	7,0	6,5	6,0	5,5
10^{-4} М SrCl ₂ , содержащий ⁸⁹ Sr (или 10^{-4} М CaCl ₂ , содержащий ⁴⁵ Ca)	1	1	1	1	1
0,1 М винная кислота	—	5	7,5	10	12,5
0,1 н. NaOH	—	10	15	20	25
Вода	41	27	20	13	6

Процедура опытов и обработка полученных результатов аналогичны описанным в работе 20,1.

Работа 21. Изучение кинетики восстановления AsO_4^{3-} иодид-ионами

Использование радиоактивной метки позволяет определять константу скорости обратной реакции при равновесии, что невозможно сделать неизотопными методами. В данной работе в качестве примера рассмотрено определение константы скорости k_c восстановления AsO_4^{3-} -ионов иодид-ионами при равновесии для следующей реакции:



где R_1 и R_2 — соответственно скорости прямой и обратной реакции.

Если взять стехиометрическую смесь реагентов и в некоторый момент времени добавить в раствор микроколичества Na_3AsO_3 , меченного радиоактивным изотопом мышьяка, то скорость появления активности в AsO_4^{3-} -ионе будет подчиняться уравнению кинетики гомогенного изотопного обмена, и для R_1 можно записать:

$$R_1 = \frac{\ln 2 [\text{AsO}_3^{3-}] [\text{AsO}_4^{3-}]}{\tau_{1/2} \{[\text{AsO}_3^{3-}] + [\text{AsO}_4^{3-}]\}}, \quad (5.47)$$

где $\tau_{1/2}$ — период полуобмена.

Из опытов, проведенных неизотопными методами и описанных в литературе, следует, что скорость восстановления ионов AsO_4^{3-} в условиях, далеких от равновесия, подчиняется уравнению

$$R_2 = k_c [\text{AsO}_4^{3-}] [\text{I}^-] [\text{H}^+], \quad (5.48)$$

где k_c — константа скорости, равная $0,057 \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{мин}$.

Так как при равновесии $R_1 = R_2$, то, приравнявая выражения (5.47) и (5.48), получаем выражение

$$k_c = \frac{\ln 2 [\text{AsO}_3^{3-}]}{\tau_{1/2} \{[\text{AsO}_3^{3-}] + [\text{AsO}_4^{3-}]\} [\text{H}^+] [\text{I}^-]}, \quad (5.49)$$

с помощью которого можно определить величину k_c при равновесии. Для этого сначала находят значение $\tau_{1/2}$, а затем по формуле (5.49) рассчитывают k_c .

Цель данной работы заключается в определении k_c в равновесных условиях и сравнении найденного значения с величиной, отвечающей неравновесным условиям.

Оборудование и реактивы

Оборудование. Счетная установка для регистрации излучения радиоактивных изотопов мышьяка ^{76}As или ^{74}As . Секундомер. Прибор для встряхивания (желательно термостатированный при 25°C). Аналитические весы. Разборные воронки для фильтрования (2 шт.). Пипетка на 1 мл со шприцем. Пипетки на 5 мл со шприцем (2 шт.). Сосуд со льдом.

Посуда. Пробирки с пришлифованными пробками на 10 мл (3 шт.). Колба на 25 мл (1 шт.). Стаканы на 50 мл (12 шт.). Стеклянные палочки (2 шт.).

Реактивы. KI. Ацетон. Растворы: магnezияльная смесь, 1 н. HCl, 0,5 М Na_3AsO_4 , 0,5 М Na_3AsO_3 , 1%-ный KBrO₃, конц. и разб. (1 : 10) аммиак.

Радиоактивное вещество. 0,5 М Na_3AsO_3 , меченный радиоактивным изотопом ^{76}As или, лучше, более долгоживущим изотопом ^{74}As . Объемная удельная активность раствора должна составлять около $5 \cdot 10^4$ имп/мин · мл (если измерения проводятся с помощью счетчика Гейгера — Мюллера).

Выполнение работы

В мерную колбу на 25 мл вносят с помощью пипетки по 5 мл 0,5 М Na_3AsO_4 , 1 н. HCl и 0,5 М меченого Na_3AsO_3 (для отбора радиоактивного раствора используется специальная пипетка). Водой доводят объем смеси до метки и получают, таким образом, раствор 0,1 М по Na_3AsO_3 , 0,1 М по Na_3AsO_4 и 0,2 М по HCl.

В пробирку с притертой пробкой помещают 5 мл приготовленного раствора и перемешивают жидкость в пробирке на аппарате для встряхивания в течение 4 ч. Затем из пробирки берут 2 пробы по 0,5 мл и каждую пробу переносят в охлаждаемый ледяной водой стаканчик, содержащий 3 мл дистиллированной воды, 5 мл магnezияльной смеси и 2 мл конц. раствора аммиака. Через 15 мин выпавший осадок $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$ отфильтровывают на разборной воронке. (С целью экономии времени фильтрование осадков в данном случае и везде далее проводят параллельно на двух воронках.) Промывают каждый осадок

10 мл холодного разб. (1 : 10) раствора аммиака, а затем 5 мл ацетона. Препараты сушат на воздухе, затем измеряют их активность в течение 5 мин. Делают вывод о ходе изотопного обмена мышьяком между AsO_3^{3-} и AsO_4^{3-} -ионами в отсутствие иода.

В две оставшиеся пробирки с притертыми пробками помещают по 168 мг твердого KI (навески берут с точностью до 0,1 мг), затем в каждую пробирку наливают по 5 мл раствора из колбы и включают секундомер*. Пробирки помещают в прибор для встряхивания. Из этих пробирок каждые 30 мин в течение 2,5 ч берут три пробы по 0,5 мл каждая и проводят осаждение $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$, как уже описано. Из осадков готовят препараты для измерения активности. Измеряют регистрируемые активности каждого препарата в течение 1 мин и находят среднее значение I для каждого момента времени.

Определяют активность I_∞ , которая будет приходиться на AsO_4^{3-} -ион в 0,5 мл раствора при равнораспределении изотопа. Для этого из мерной колбы с исходным раствором отбирают 3 пробы по 0,25 мл каждая и помещают их в стаканы, где уже находится по 5 мл 1%-ного раствора KBrO_3 . BrO_3^- -ион полностью окисляет AsO_3^{3-} -ионы в AsO_4^{3-} -ионы. Затем в стаканах по описанной методике проводят осаждение $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$, осадки фильтруют и готовят препараты для измерения активности, проводят измерение каждого препарата по 1 мин, из найденных значений определяют I_∞ .

По полученным данным рассчитывают степени обмена F [формула (5.10); концентрации x и x_∞ заменяют соответствующими значениями скоростей счета]. Строят график зависимости $\lg(1 - F)$ от t и определяют период полураспада $\tau_{1/2}$. По формуле (5.49) рассчитывают константу скорости реакции восстановления AsO_3^{3-} -ионов иодид-ионами.

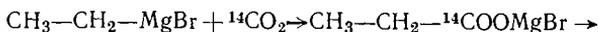
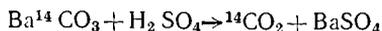
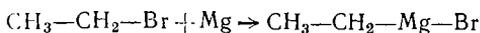
Если значение $\tau_{1/2}$ определено методом наименьших квадратов, то, найдя погрешность $\tau_{1/2}$ и считая, что погрешности концентраций при $\gamma=0,95$ равны 5%, по закону накопления погрешностей можно оценить погрешность k_c . Сравнивают значение k_c , полученное в данной работе и найденное неизотопными методами в неравновесных условиях.

Работа 22. Синтез пропионовой кислоты, меченной ^{14}C в карбоксиле

Большинство меченых соединений, в том числе органических, получают методами химического синтеза, разработанными для соответствующих неактивных соединений; вводимый радиоактивный изотоп находится в одном из исходных продуктов синтеза. Химический синтез — основной метод, с помощью которого можно обеспечить введение радиоактивной метки в строго определенное место синтезируемой молекулы. Так, например, пропионовую кислоту, меченную ^{14}C в кар-

* Эту часть работы начинают выполнять после того, как первую пробирку (без KI) поместят на аппарате для встряхивания.

боксиле, можно получить исходя из Ва $^{14}\text{CO}_3$ в результате следующих реакций:



Цель работы — получение меченной ^{14}C пропионовой кислоты и оценка выхода меченого продукта.

Работа должна проводиться в защитных очках, в перчаточной герметичной камере с соблюдением всех требований техники безопасности, которые необходимы при работе с летучими и газообразными радиоактивными продуктами.

Оборудование и реактивы

Оборудование и материалы. Установка для регистрации активности с торцовым счетчиком. Секундомер. Перчаточный бокс для работы с бета-активными веществами. Прибор для синтеза меченной ^{14}C пропионовой кислоты (рис. 55). Прибор для перегонки с паром летучих веществ (рис. 56). Два сосуда Дьюара на 500 мл. Лампа для выпаривания. Форвакуумный насос. Газовая горелка или электроплитка. Стекловолоконная вата. Жидкий азот.

Посуда. Делительная воронка на 50—100 мл. Мерные колбы на 25 и 100 мл. Фарфоровая чашка. Бюретка на 50 мл. Пипетки на 20 мл (2 шт.). Стаканы на 100 мл (2 шт.). Стекловолоконные измерительные чашечки.

Реактивы. Индикатор эрнхром черный (тв.). Ag_2SO_4 , P_2O_5 . Охлаждающая смесь (-20°C) в кристаллизаторе (поваренная соль со льдом 1 : 3 по весу.) Буферная смесь ($\text{pH} \sim 9\text{—}10$) (10 г NH_4Cl и 50 мл 25% аммиака в 500 мл воды). Пропионовая кислота. Растворы: HCl (1 : 4), конц. и 2 М H_2SO_4 ; 2 М NaOH ; 0,05 М трилон Б; 0,02% фенолфталеин. Реактив Гриньяра (см. инструкцию для лаборантов).

Радиоактивное вещество. $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ с известной массовой удельной активностью (1—10 мкКи/г).

Инструкция для лаборантов. Реактив Гриньяра ($\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ в абсолютном эфире) готовится лаборантом по следующей методике.

В трехгорлую колбу на 500 мл, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 7,4 г стружки магния, высушенной предварительно в сушильном шкафу при 120°C в течение 10—15 мин. Холодильник и капельную воронку закрывают хлоркальциевыми трубками, после чего к стружке магния приливают 300 мл абсолютного диэтилового эфира. В капельную воронку помещают раствор 22,7 мл свежеперегнанного бромистого этила и 100 мл су-

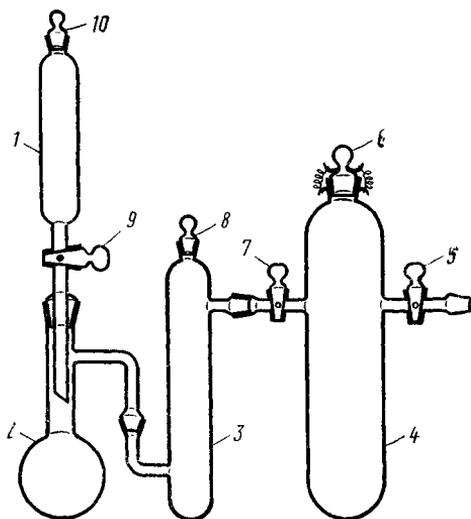


Рис. 55. Прибор для синтеза меченной ^{14}C -пропионовой кислоты:

1 — воронка, 2 — колба; 3 — поглотительная трубка, 4 — реакционный сосуд; 5, 7, 9 — краны, 6, 8, 10 — пробки

хого эфира; включают мешалку и вводят в колбу 10—15 мл этого раствора. Если через несколько минут реакция не начнется (легкое кипение эфира), колбу слегка нагревают на водяной бане. Если реакция не начнется и в этом случае, к реакционной смеси добавляют несколько кристалликов элементарного иода (0,1—0,2 г). Начало реакции определяют по исчезновению окраски и помутнению раствора. Далее оставшийся раствор бромистого этила вводят в реакционную колбу с такой скоростью, чтобы поддерживалось постоянное ки-

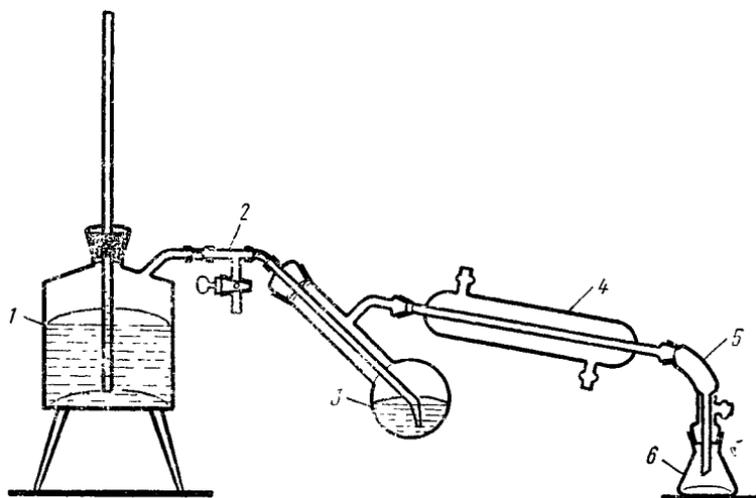


Рис. 56. Прибор для перегонки с паром
1 — паровик; 2 — тройник с краном; 3 — колба; 4 — холодильник; 5 — алонж;
6 — приемник

пение эфира. После добавления всего эфирного раствора бромистого этила реакционную смесь подогревают на водяной бане в течение 1 ч. По окончании реакции реактив Гриньяра переносят в колбу с притертой пробкой и хранят в темном месте.

Выполнение работы

Получают от лаборанта готовый реактив Гриньяра и определяют его концентрацию. Для этого 10 мл реактива Гриньяра обрабатывают в делительной воронке трижды 20 мл воды, подкисленной соляной кислотой (необходимо предотвратить образование гидроокиси магния). Водную фракцию отделяют и помещают в мерную колбу на 100 мл. Водой доводят раствор до метки. Из колбы в стакан берут пипеткой две порции по 20 мл, добавляют 10—15 мл буферной смеси, несколько миллиграммов индикатора — эриохрома черного и титруют магний 0,05 М трилоном Б. В точке эквивалентности фиолетовая окраска индикатора переходит в синюю. Вычисляют концентрацию реактива Гриньяра.

В реакционный сосуд 4 прибора для получения меченой пропионовой кислоты (см. рис. 55) помещают такое количество реактива Гриньяра, чтобы в нем содержалось $2,5 \cdot 10^{-2}$ моль этилмагнийбромида

C_2H_5MgBr . Перекрывают краны 5 и 7 и закрывают сосуд 4 пробкой 6. Пробка закрепляется пружинами, она должна надежно закрывать сосуд и выдерживать заметное избыточное давление в реакционном сосуде 4. В колбу 2 осторожно насыпают 2 г ($\sim 10^{-2}$ моль) меченого ^{14}C карбоната бария с известной массовой удельной активностью. Поглотительную трубку 3 заполняют пятиокисью фосфора, нанесенной на стеклянную вату. Закрывают кран 9 и в воронку 1 вливают 30 мл конц. H_2SO_4 . Проверяют надежность соединений всех частей прибора. Присоединяют прибор через кран 5 к вакуумному насосу.

Приступают к синтезу меченой пропионовой кислоты. Замораживают реактив Гриньяра в сосуде 4 жидким азотом, открывают кран 7 (кран 9 закрыт!) и, осторожно открывая кран 5, откачивают прибор до остаточного давления 10^{-1} — 10^{-2} мм рт. ст. (Кран 5 следует открывать очень медленно, чтобы порошок радиоактивного карбоната бария не увлекался током откачиваемого воздуха и не попал в соединительную трубку.) Закрывают кран 5 и осторожно по каплям вводят 20—25 мл концентрированной серной кислоты в колбу 2 (в воронке 1 должно остаться 5—10 мл H_2SO_4). Образовавшийся меченый CO_2 вымораживают жидким азотом в сосуде 4. Последние порции газа удаляют слабым нагреванием колбы (на сетке!) горелкой в течение 10—15 мин.

Прекращают нагревание колбы 2. Закрывают кран 7, отсоединяют реакционный сосуд от прибора и вынимают его из сосуда Дьюара с жидким азотом. Сразу же помещают реакционный сосуд в кристаллизатор с охлаждающей смесью ($-20^\circ C$).

После того как содержимое реакционного сосуда растает, осторожно встряхивают его в течение 10—15 мин. (Внимание! Краны не должны открываться!) Затем осторожно открывают краны 5 и 7 и вынимают пробку 6. Через верхнее отверстие в реакционный сосуд вводят 20 мл 2 М H_2SO_4 . Эфир удаляют струей воздуха, а остаток переносят в колбу прибора для перегонки с паром (см. рис. 56). В эту же колбу вводят 5—6 г твердого Ag_2SO_4 . Содержимое колбы встряхивают несколько раз. Далее проводят перегонку с паром меченой пропионовой кислоты. Перегонку прекращают, когда в приемник собирается 250—300 мл конденсата. Конденсат титруют по фенолфталеину 2 М $NaOH$. Исходя из данных титрования вычисляют полученное количество пропионовой кислоты.

Раствор пропионата натрия упаривают на песчаной бане до 15—20 мл, добавляют одну каплю немеченой пропионовой кислоты (для нейтрализации возможного избытка щелочи) и помещают раствор в мерную колбу на 25 мл. Водой доводят раствор до метки.

Из полученного раствора берут три пробы по 0,5—1 мл и помещают в стеклянные измерительные чашечки. Растворы в чашечках осторожно упаривают досуха.

Активность полученных препаратов измеряют на установке с торцовым счетчиком. Измерения и обработку результатов проводят в соответствии со схемой 2 (стр. 124). Общую продолжительность измерений выбирают таким образом, чтобы относительная флуктуация результата $\delta_{0,95(t)}$ не превышала 5%. Учитывая геометрический коэффициент [его можно оценить по формуле (3.16)] и вводя поправки на ослабление

[формула (3.9)] и самоослабление [формула (3.11)] излучения ^{14}C , вычисляют абсолютную активность препаратов. Оценивают выход продукта по активности. Пользуясь законом накопления погрешностей, рассчитывают погрешность абсолютной активности синтезированной пропионовой кислоты для $\gamma = 0,95$, полагая, что при 95%-ной вероятительной вероятности относительные погрешности коэффициентов ослабления $\delta_{0,95(K)}$ и самоослабления $\delta_{0,95(S)}$ равны $\delta_{0,95(K)} = \delta_{0,95(S)} = 0,015$, а погрешностями значений геометрического коэффициента и кратности разбавления можно пренебречь.

Оставшийся раствор меченого пропионата натрия помещают в фарфоровую чашку и упаривают досуха. Сухое вещество переносят в пробирку, наклеивают этикетку с названием препарата, датой изготовления, массой, абсолютной активностью и фамилией изготовителя.

Препарат сдают преподавателю.

Прибор и всю посуду промывают сначала разбавленной соляной кислотой и водой, а затем небольшим количеством спирта.

Работа 23. Изучение механизма окисления пропионовой кислоты

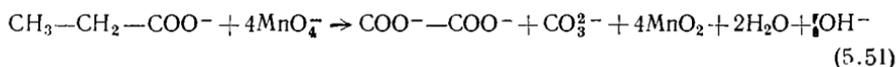
Использование органических соединений, содержащих радиоактивную метку в фиксированном положении, позволяет идентифицировать место разрыва или образования химических связей, определить, какое из двух или нескольких альтернативных направлений реакции реализуется в действительности и т. д.

В данной работе в качестве примера рассмотрено изучение механизма окисления пропионовой кислоты.

С помощью неизотопных методов было найдено, что окисление пропионовой кислоты дихроматом калия в сильноокислой среде протекает по следующему уравнению:



Перманганат калия в щелочной среде окисляет пропионовую кислоту до оксалат- и карбонат-ионов:



Уравнения (5.50) и (5.51) не вскрывают механизма протекания каждой реакции. Для понимания механизма процесса необходимо выяснить, где происходит разрыв связи в углеродной цепочке (иначе говоря, каково происхождение углерода CO_2 или CO_3^{2-} -иона). Проводя окисление дихроматом и перманганатом калия пропионовой кислоты, меченой ^{14}C в карбоксиле, и изучая распределение радиоактивного углерода между продуктами реакции, можно сделать вывод о поведении карбоксильного углерода в каждом отдельном случае.

Перед выполнением данной работы желательно проведение «холодного» (без активности) опыта.

1. ОКИСЛЕНИЕ ДИХРОМАТОМ КАЛИЯ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Оборудование и реактивы

Оборудование. Счетная установка для регистрации β -излучения ^{14}C . Секундомер. Весы. Прибор для окисления пропионовой кислоты (рис. 57). Баллон со сжатым азотом, снабженный редуктором. Прибор для перегонки с паром (см. рис. 56). Разборная воронка для фильтрования. Лампа для выпаривания. Пипетка на 1 мл со шприцем.

Посуда. Фарфоровая чашка на 100 мл. стакан на 100 мл. Фарфоровая ступка. Мерные цилиндры на 10 мл (2 шт.) Стеклянная чашечка (2 шт.). Стеклянная палочка.

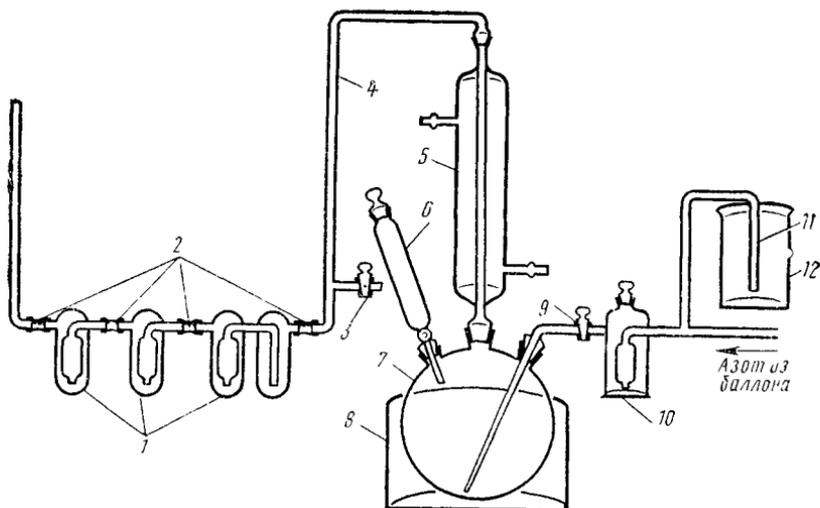


Рис. 57. Прибор для окисления пропионовой кислоты:

1 — промывалки, 2 — соединительные резиновые шланги; 3 — кран; 4 — соединительная стеклянная трубка, 5 — обратный холодильник, 6 — капельная воронка, 7 — трехгорлая реакционная колба, 8 — водяная баня, 9 — кран, 10 — промывалка с 9 М H_2SO_4 , 11 и 12 — соответственно трубка и стакан манометра

Реактивы. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Растворы: 9 М H_2SO_4 , 2 н. NaOH (без CO_3^{2-} -иона), 0,2 М $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, фенолфталеин.

Радиоактивное вещество. 0,1 М пропионовая кислота, меченная ^{14}C в карбоксиле, в 9 М H_2SO_4 с удельной активностью около 1 мкКи/мл.

Выполнение работы

Приводят прибор для перегонки с паром (см. рис. 56) в рабочее состояние. Собирают прибор для окисления пропионовой кислоты (рис. 57). Промывалки 1 на одну четверть заполняют 2 н. NaOH (без CO_3^{2-} -иона) и плотно соединяют их с помощью резинового шланга 2. В реакционную колбу 7 вносят 0,5 г мелко истертого (в фарфоровой ступке) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и вливают туда же 5 мл 9 М H_2SO_4 . В промывалку 10, служащую для контроля скорости газового потока, наливают немного 9 М H_2SO_4 . В воронку 6 вводят 5 мл 0,1 М меченой пропионовой кислоты в 9 М H_2SO_4 и закрывают воронку пробкой.

Через редуктор и маностат, состоящий из стакана с водой 12 и трубки 11, присоединяют собранный прибор к баллону со сжатым азотом.

Открывают вентиль баллона (трубка 11 вынута из стакана 12) и регулируют скорость газового потока сначала редуктором, а затем — глубиной погружения трубки 11 в стакан с водой 12. Добиваются такой скорости азота, чтобы в склянке 10 можно было считать пузырьки. Отмечают уровень погружения трубки 11 и перекрывают баллон.

Закрывают кран 9 и при открытом кране 3 вводят в колбу 7 из капельной воронки меченую пропионовую кислоту. Промывают капельную воронку 15 мл 9 М H_2SO_4 . Пускают воду в обратный холодильник 5. Кран 3 закрывают и нагревают содержимое колбы на кипящей водяной бане (кран 9 по-прежнему закрыт). Для того чтобы при подливании холодной воды в баню не происходило засасывания раствора из склянок 1 в трубку 4 и сосуд 7, воду следует подливать небольшими порциями.

По истечении 3 ч, не прекращая нагревания, начинаем пропускать через прибор азот. Для этого сначала вынимают трубку 11 из стакана 12, открывают баллон, осторожно погружают трубку 11 на заранее установленный уровень. Пропускают азот 30 мин (при этом кран 3 закрыт, а кран 9 открыт). В результате образовавшийся в ходе реакции CO_2 будет поглощен раствором NaOH в склянках 1.

Прекращают пропускание воздуха; отсоединяют реакционную колбу от прибора и ее содержимое переносят в колбу прибора для перегонки с паром. К этому моменту вода в парообразователе должна сильно кипеть. Перегонку с паром продолжают до тех пор, пока в приемнике не соберется 30 мл конденсата. В конденсате содержится образовавшаяся при окислении пропионовой кислоты уксусная кислота. К конденсату добавляют 3—4 капли фенолфталеина и прикапывают 2 н. NaOH , пока конденсат не станет розовым. Полученный раствор переносят в фарфоровую чашку и упаривают под лампой до объема 1—2 мл. Оставшийся раствор переносят в стандартную стеклянную чашечку. Выпаривают раствор досуха под лампой (осторожно! не должно быть разбрызгивания!).

Содержимое склянок 1 переносят в стакан на 100 мл и осаждают BaCO_3 , добавляя к раствору 10 мл 0,2 М $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Выпавший осадок отфильтровывают на разборной воронке через бумажный фильтр «синяя лента». Слегка влажный фильтр приклеивают к диску из картона и осторожно сушат под лампой.

Измеряют активности двух полученных препаратов в течение 5 мин каждый. На основании результатов опыта делают вывод о поведении карбоксильного углерода пропионовой кислоты при окислении в кислой среде.

2. ОКИСЛЕНИЕ ПЕРМАНГНАТОМ КАЛИЯ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Оборудование и реактивы

Оборудование. То же, что и в работе 23,1 (за исключением прибора для перегонки с паром). Центрифуга. Кювета со льдом (снегом).

Посуда. Стаканы на 250 и на 100 мл. Фарфоровая ступка. Мерные цилиндры на 10 мл (2 шт.). Стеклянная палочка.

Реактивы. KMnO_4 . Растворы: 2 н. NaOH (не содержащий CO_3^{2-} -иона), 30%-ный H_2O_2 (пергидроль), конц. HCl , 0,2 М $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 1 М CaCl_2 , индикатор метиловый красный.

Радиоактивное вещество. 0,1 М пропионовая кислота, меченная ^{14}C в карбоксиле, в 2 н. NaOH (свободном от CO_3^{2-} -ионов) удельной активностью около 5 мкКи/мл.

Выполнение работы

Собирают прибор для окисления пропионовой кислоты (см. рис. 57). В реакционную колбу 7 насыпают 0,30 г мелкоистертого в фарфоровой ступке KMnO_4 . Помещают в капельную воронку 5 мл 2 н. NaOH (постоянно используется раствор, свободный от CO_3^{2-} -ионов). Поглотительные склянки 1 оставляют пустыми и не присоединяют их к прибору. Устанавливают, как это описано в работе 23,1, требуемый ток азота через прибор и в течение 10 мин пропускают азот, удаляя из прибора CO_2 . Присоединяют к прибору на резиновом шланге одну из промывалок 1, на одну четверть наполненную 2 н. NaOH.

Закрывают кран 9 и из капельной воронки 6 в колбу 7 вводят ранее налитый в нее 2 н. NaOH, а затем 4 мл раствора меченой пропионовой кислоты в 2 н. NaOH. Промывают воронку 15 мл 2 н. NaOH.

Реакционную колбу 7 в течение 2 ч нагревают на кипящей водяной бане 8. Затем прекращают нагревание и переносят содержимое колбы в стакан на 250 мл (содержимое промывалки 1 сливают в отходы). Стакан с раствором охлаждают снегом и для осаждения MnO_2 осторожно, при перемешивании, добавляют 20 мл пергидроля. Выпавшую двуокись марганца отделяют центрифугированием.

Прозрачный раствор переносят вновь в реакционную колбу 7, присоединяют ее к прибору и продувают его азотом для удаления CO_2 (при включении тока азота руководствуются методикой, приведенной в работе 23,1). На одну четверть заполняют поглотительные склянки 2 н. NaOH. Продолжая пропускать азот через прибор (кран 3 закрыт!), в реакционную колбу 7 из делительной воронки 6 приливают 6—7 мл конц. HCl. Поглощение выделившегося CO_2 происходит в течение 30 мин.

Прекращают ток азота через прибор, отсоединяют промывалки 1 и их содержимое переносят в стакан на 100 мл. Осаждают BaCO_3 , добавляя 10 мл 0,2 М $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

Реакционную колбу отсоединяют и ее содержимое переносят в стакан на 250 мл. Прикапывают туда же 5—6 капель индикатора метилового красного и добавляют 2 н. NaOH до изменения окраски индикатора. Для осаждения CaC_2O_4 в щелочной раствор вводят 10 мл 1 М CaCl_2 . Содержимое стакана охлаждают снегом (льдом) в течение 30—40 мин.

Полученные осадки карбоната бария и оксалата кальция отфильтровывают на разборной воронке для фильтрования через плотный фильтр («синяя лента»). Слегка влажные осадки приклеивают к картонным дискам, а затем осторожно высушивают их под лампой. Измеряют активности обоих препаратов в течение 5 мин каждый.

На основании полученных результатов делают вывод о распределении карбоксильного углерода пропионовой кислоты между карбонат- и оксалат-ионами.