

Лабораторная работа 3. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ТИТРОВАННЫХ РАСТВОРОВ НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ РАДИОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Краткие теоретические сведения. Техногенные радионуклиды содержатся в объектах окружающей среды в ничтожно малых количествах. Поведение ультрамалых количеств вещества при растворении, нагревании, осаждении может не совпадать с известными для данного элемента свойствами. Отмечают различия в летучести, повышенной адсорбции на поверхностях, способности образовывать коллоидные растворы. Многие из особенностей поведения элементов в ультрамалых количествах еще недостаточно изучены, поэтому удобнее производить выделение данного изотопа из проб в таких количествах, в которых поведение его при той или иной химической реакции будет проявляться типично и обеспечит более полное отделение его от примесей. Поэтому в пробу перед началом анализа вносят точно известное количество носителя.

Носителем является элемент одноименный или схожий по химическим свойствам с радиоактивным изотопом, извлекаемым из пробы. Носителями радионуклидов обычно служат стабильные элементы, одноименные или сходные по химическим свойствам с выделяемым из пробы радионуклидом и добавляемые в пробы в виде растворов тех или иных солей. Использование носителей значительно упрощает анализ, позволяя применять для выделения нуклидов реакции осаждения труднорастворимых солей и контролировать полноту выделения. Носитель вводят в пробу до начала ее химической обработки, что предотвращает неконтролируемые потери радионуклида.

Роль носителя заключается в том, что, будучи введенным в пробу, он **увеличивает массу** выделяемого элемента и позволяет увлечь за собой одноименный или сходный по химическим свойствам радионуклид по всем этапам анализа, чем достигается наиболее полное извлечение радионуклида. Контроль за количеством носителя позволяет также судить о полноте выделения радионуклида. **Химический выход носителя** определяют как отношение массы выделенного носителя (мг) в конце анализа к массе носителя (мг) в пробе перед началом анализа. Кроме того, применение носителей в радиохимическом анализе позволяет получить в конце анализа **«весомое» количество радиоактивного препарата**, которое можно нанести на подложку для радиометрии. Обычно носители используют в форме титрованных растворов с точно известной концентрацией (мг/см³). Носители бывают изотопные, изоморфные, инертные и удерживающие.

Радиоактивные изотопы в растворах могут находиться в ионном, коллоидном и псевдоколлоидном состояниях. Для лучшего взаимодействия выделяемого радиоизотопа с носителем наиболее благоприятно ионное состояние радиоизотопа, причем очень существенна одинаковая степень окисления радиоизотопа и элемента-носителя. Это достигается действием окислителей и восстановителей, соответствующих избранной методике выделения изотопа.

Потери радиоизотопа при ионном его состоянии в растворе возможны за счет адсорбции стенками сосуда, в котором находится раствор, плотными нерастворившимися частицами золы, фильтром. Адсорбцию можно устранить увеличением кислотности раствора. Уменьшить ее можно также введением в раствор большого количества других одноименных ионов, которые, адсорбируясь на фильтре и стенках сосуда, уменьшают возможность сорбции радиоизотопа (превентивная сорбция).

Образование псевдоколлоидов крайне нежелательно. Они очень медленно реагируют с ионами носителя, не участвуют в ионном обмене при пропускании через ионообменные фильтры, адсорбируются на стекле, бумажных фильтрах, медленно проходят через фильтр. Образование радиоколлоидов всегда нежелательно, так как оно ведет к увеличению потерь радиоизотопа в ходе его выделения и замедляет выполнение анализа, что небезразлично при выделении короткоживущих радиоизотопов. Предотвращение образования радиоколлоидов достигается созданием кислой среды или введением комплексообразующих соединений.

Титром раствора называется количественное содержание определенного вещества в единице объема раствора (мг/ см³). Титрованные растворы готовят из химически чистых элементов или их соединений, помещая точно взвешенную навеску предварительно рассчитанного по молярной массе вещества в мерную колбу, растворяют и доводят объем до метки дистиллированной водой. Титр полученного раствора по заданному соединению проверяют экспериментально путем осаждения данного соединения (или элемента) из определенного раствора и точного взвешивания высушенного до постоянной массы осадка.

Для приготовления титрованных растворов изотопных, изоморфных и удерживающих носителей используют в зависимости от избранной методики выделения из пробы радиоизотопа нитрата или хлорида стронция, цезия.

Хранить титрованные растворы рекомендуется в мерных колбах с притертыми или хорошо пригнанными резиновыми пробками. Длительное хранение их нежелательно, так как в случае испарения раствора со временем может измениться его титр.

Примеры расчета количества соли стабильного изотопа, необходимого для приготовления титрованного раствора носителя.

Задание 1. Приготовление титрованного раствора стабильного стронция и определение титра по сульфату стронция

Материалы и оборудование: нитраты или хлориды стронция, иттрия, цезия; уксусная ледяная кислота, 5% раствор серной кислоты, 2н. растворы азотной и соляной кислот, насыщенный раствор щавелевой кислоты; раствор аммиака, этиловый спирт, ацетон; вытяжной шкаф, аналитические весы, муфельная печь, тигли фарфоровые, сушильный шкаф, химические стаканы на 100 см³, мерные колбы на 100 см³, воронки, стеклянные палочки, фильтры беззольные "синяя лента", эксикатор с прокаленным CaCl₂.

Выполнение работы:

1. Рассчитать массу соли Sr(NO₃)₂·6H₂O или SrCl₂·6H₂O (указывается преподавателем) стабильного стронция, необходимую для приготовления 25см³ раствора носителя с содержанием металлического стронция 25 мг в 1 см³ раствора.

Пример расчета. Требуется приготовить 100 см³ раствора носителя из стабильного хлорида стронция шестиводного (SrCl₂·6H₂O) с содержанием металлического стронция 40 мг (0,04 г) в 1 см³ раствора.

Молярная масса $M(\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 88 + 35,4 \cdot 2 + 6 \cdot (1 \cdot 2 + 16) = 267 \text{ г/моль}$. Атомная масса стронция округленно равна 88.

Расчет необходимой массы хлорида стронция на 1 см³ раствора с содержанием 40 мг (0,04 г) металлического стронция выполняют по пропорции:

в 267 г SrCl₂·6H₂O содержится 88 г Sr,
а в x г — 0,04 г,

откуда $x = (0,04 \times 267) : 88 = 0,121 \text{ г}$ хлорида стронция шестиводного на 1 см³ раствора. Для приготовления 100 см³ раствора требуется $0,121 \times 100 = 12,1 \text{ г}$ данной соли.

2. На аналитических весах взвесить вычисленную массу нитрата или хлорида стронция (Sr(NO₃)₂ или SrCl₂), навеску поместить в мерную колбу вместимостью 25 см³.

3. Растворить навеску в небольшом объеме 2 н. раствора соответствующей кислоты (соляной или азотной) и довести до метки дистиллированной водой. Закрыть колбу пробкой и раствор тщательно перемешать.

4. Проверить титр приготовленного раствора, для чего в 3 стакана объемом 100 см³ внести по 1 см³ приготовленного раствора стронция.

5. В каждый стакан внести 30 см³ дистиллированной воды, 5 см³ 5%-ной серной кислоты, и добавить 36 см³ этилового спирта. После тщательного перемешивания смеси стеклянной палочкой выпадает осадок сульфата стронция. Осадку дать отстояться несколько часов (удобнее оставить на ночь).

6. Осадок отфильтровать через бумажные фильтры "синяя лента" (фильтры с диаметром пор 1-2,5 мкм, предназначенные для фильтрования мелкозернистых осадков).

7. Осадки на фильтрах высушить в сушильном шкафу, осторожно перенести в фарфоровые тигли, предварительно прокаленные до постоянной массы и взвешенные.

8. Осадки озолить на электроплитке и прокалить в муфельной печи при температуре 800 °С до постоянной массы.

9. Тигли с прокаленными осадками охладить в эксикаторе во избежание поглощения осадком воды и CO₂ из воздуха.

10. Тигли с осадком взвесить, определить массу каждого осадка. Расхождение по массе отдельных осадков не должно превышать 1%. Среднее из трех полученных цифровых значений масс принимают за титр раствора - носителя стронция по его соединению SrSO₄ (мг/см³).

Следовательно, в 1 см³ приготовленного раствора содержится такое количество SrSO₄, которое соответствует средней массе выделенного осадка. Для выражения титра раствора по металлическому стронцию нужно величину титра по SrSO₄ умножить на 0,447.

11. На мерной колбе с приготовленным раствором записать титр раствора и дату его приготовления.

Пример расчета. При взвешивании на аналитических весах пустых тиглей после прокаливания и охлаждения в эксикаторе установлено, что их постоянная масса соответственно составляла 9,2741 (№1), 8,5460 (№2) и 8,3752 (№3) г. Масса тигля №1 с озоленными и прокаленными осадками после охлаждения в эксикаторе составила 9,3283 г, тигля №2 – 8,5986 г, тигля №3 – 8,4271 г. Отсюда масса осадков без тиглей соответственно была равной 0,0542, 0,0526 и 0,0519 г и в среднем составляла 0,0529 г $(0,0542+0,0526+0,0519):3=0,0529$ г). Следовательно, в 1 см³ раствора содержится 0,0529 г сульфата стронция (SrSO₄) или 0,0236 г металлического стронция $(0,0529 \times 0,447=0,0236$ г).

Задание 2. Приготовление титрованного раствора иттрия и определение титра по оксалату иттрия

Выполнение работы:

1. Рассчитать количество соли Y(NO₃)₃·6H₂O или YCl₃·6H₂O (указывается преподавателем) стабильного иттрия, необходимое для приготовления 25 см³ раствора носителя с содержанием иттрия 25 мг/см³ в расчете на оксалат иттрия.

Пример расчета. Рассчитать массу соли стабильного изотопа хлорида иттрия шестиводного (YCl₃·6H₂O), необходимого для приготовления 50 см³ раствора носителя с содержанием (титром) иттрия 30 мг/см³ в расчете на оксалат иттрия – Y₂(C₂O₄)₃.

Молярная масса оксалата иттрия $M(Y_2(C_2O_4)_3)=89 \times 2 + (12 \times 2 + 16 \times 4) \times 3 = 442$ г/моль), хлорида иттрия шестиводного $M(YCl_3 \cdot 6H_2O) = (89 + 35,4 \times 3 + 6 \times (1 \times 2 + 16)) = 267,8$ г/моль.

На первом этапе определяем массу металлического иттрия в 30 мг (0,03 г) оксалата иттрия по пропорции:

$$\begin{array}{ccc} \text{в} & 442 \text{ г } Y_2(C_2O_4)_3 \text{ содержится} & 89 \times 2 \text{ г } Y, \\ \text{а, в} & 0,03 \text{ г} & \text{—} & x \text{ г} \end{array}$$

откуда $x = (89 \times 2 \times 0,03) : 442 = 0,012$ г.

Далее, по пропорции, определяем, в какой массе хлорида иттрия шестиводного, содержится 0,012 г Y:

в 268 г YCl₃·6H₂O содержится 89 г Y

в x г — 0,012 г Y

откуда $x = (0,012 \times 268) : 89 = 0,036$ г, т.е. 30 мг/см³ оксалата иттрия соответствует 36 мг хлорида иттрия шестиводного (в них содержится одинаковое количество иттрия).

Тогда, для приготовления 50 см^3 раствора носителя требуется соли стабильного иттрия – хлорида иттрия шестиводного $50 \text{ см}^3 \times 0,036 \text{ г/см}^3 = 1,8 \text{ г}$.

2. На аналитических весах взвесить вычисленную массу нитрата или хлорида иттрия поместить навеску в мерную колбу объемом 25 см^3 .

3. Растворить навеску в небольшом количестве 2 н. HNO_3 или HCl соответственно. Объем раствора довести до метки дистиллированной водой и перемешать.

4. Для установления титра отобрать и внести в 3 стакана объемом по 100 см^3 каждый по 1 см^3 приготовленного раствора.

5. В каждый стакан прилить $25\text{-}30 \text{ см}^3$ дистиллированной воды и нагреть до температуры $60\text{-}70 \text{ }^\circ\text{C}$.

6. В каждый стакан добавить по 10 см^3 насыщенного раствора щавелевой кислоты и, приливая по каплям аммиак, довести pH содержимого до 1,5. В осадок выпадает оксалат иттрия. Некоторое время дать растворам отстояться для формирования осадков оксалатов.

7. Проверить полноту осаждения оксалата иттрия, прибавляя по каплям насыщенный раствор щавелевой кислоты. Если при этом не отмечается помутнения в просветленной части раствора, то осаждение оксалатов считается полным, а если образуется помутнение, то осаждение неполное и необходимо добавить насыщенного раствора щавелевой кислоты.

8. Растворы оставить на 5-6 часов для более полного выпадения осадка (можно оставить растворы на ночь, закончив титрование на следующий день).

9. После отстаивания и охлаждения осадки отфильтровать через предварительно высушенные и взвешенные бумажные фильтры "синяя лента", перенося полностью осадок на фильтр. Смыть остатки осадка со стенок стакана можно фильтратом.

10. Фильтры с осадками высушить в сушильном шкафу при $t = 140^\circ\text{C}$ до постоянной массы и взвесить. Среднее из полученных значений массы осадков есть титр раствора по оксалату иттрия.

11. На мерной колбе с приготовленным раствором носителя записать значение титра и дату приготовления раствора.

Пример расчета. Взвешивание на аналитических весах показало, что масса первого фильтра, подсушенного в сушильном шкафу до постоянной массы при температуре $80\text{-}100 \text{ }^\circ\text{C}$, составляла $0,5094 \text{ г}$, второго – $0,4964 \text{ г}$ и третьего – $0,4869 \text{ г}$. После выполнения пунктов 4-10 данного задания постоянная масса фильтров с осадками после охлаждения в эксикаторе установленная проведением их взвешивания на аналитических весах, была равной соответственно $0,5340$, $0,5234$ и $0,5125 \text{ г}$. Таким образом, масса первого осадка на фильтре после высушивания составила $0,0246 \text{ г}$ ($0,5340 - 0,5094 = 0,0246 \text{ г}$), второго – $0,027 \text{ г}$ ($0,5234 - 0,4964 = 0,027 \text{ г}$) и третьего – $0,0256 \text{ г}$ ($0,5125 - 0,4869 = 0,0256 \text{ г}$). Титр раствора по оксалату иттрия определяется как среднее из полученных значений массы осадков на фильтрах и составляет в данном примере $(0,0246 + 0,027 + 0,0256) : 3 = 0,0257 \text{ г/см}^3$.

Задание 3. Приготовление титрованного раствора стабильного цезия и определение его титра

1. Определение титра раствора по сурьмяно-йодиду цезия

Выполнение работы:

1. На аналитических весах взвесить $2,83 \text{ г}$ хлорида цезия (CsCl) или $3,27 \text{ г}$ нитрата цезия (CsNO_3) после их предварительного подсушивания в сушильном шкафу при температуре $110\text{-}120 \text{ }^\circ\text{C}$ и поместить навеску в мерную колбу на 100 см^3 .

2. Растворить навеску в небольшом объеме 1 н. раствора соляной кислоты и довести объем до метки дистиллированной водой. Закрыть колбу пробкой и раствор тщательно перемешать и отфильтровать.

3. Для определения титра носителя в четыре химических стакана объемом по 50 см^3 внести по 2 см^3 фильтрованного раствора и по 20 см^3 3 н. соляной кислоты и охладить в

ледяной бане. Если для приготовления титрованного раствора использован нитрат цезия, отобранные 2 мл носителя, предварительно осторожно упаривают досуха.

4. В каждый стакан с раствором хлорида цезия прибавить по 3 см³ свежеприготовленного насыщенного водного раствора йодида аммония (NH₄I) и по 0,3 см³ насыщенного раствора хлорида сурьмы (SbCl₃) в ледяной уксусной кислоте. Внесение хлорида сурьмы проводится при постоянном перемешивании раствора (с трением стеклянной палочки о стенки стаканов) до выпадения осадка.

5. Образовавшимся осадкам дать отстояться в течение 1-2 часов и затем перенести на предварительно высушенные до постоянной массы при температуре 90 °С стеклянные* фильтры №3 и №4 (допускается фильтрование через предварительно высушенные до постоянной массы бумажные фильтры).

6. Осадки на фильтрах промыть ледяной уксусной кислотой порциями по 3-5 см³ до исчезновения желтой окраски в промывном растворе, высушить в сушильном шкафу при температуре 90 °С до постоянной массы.

7. Фильтры с осадками охладить в эксикаторе, взвесить на аналитических весах и высчитать чистую массу каждого осадка. Среднее из четырех полученных значений и будет показателем титра (мг/ см³) по весовой форме сурьяно-йодида цезия (Cs₃Sb₂I₉).

*Стеклянный фильтр №3 (диаметр пор 20-40 мк) применяется для препаративных работ с тонкими осадками; аналитических работ со средними осадками; при экстрагировании мелкозернистых материалов.

*Стеклянный фильтр №4 (диаметр пор 10-20 мк) применяется для препаративных и аналитических работ с очень тонкими осадками.

2. Определение титра раствора по висмут-йодиду цезия

1. На аналитических весах взвесить 3,8 г хлорида цезия (CsCl) или 4,4 г нитрата цезия (CsNO₃), навеску поместить в мерную колбу на 100см³.

2. Растворить навеску в небольшом объеме 2 н. соляной или азотной кислоты и долить до метки дистиллированной водой. Закрыть колбу пробкой и раствор тщательно перемешать.

3. Для определения титра раствора по висмут-йодиду цезия в три химических стакана объемом по 50 см³ внести по 1 см³ приготовленного раствора.

4. В каждый стакан добавить по 2 см³ ледяной уксусной кислоты, нагреть до 50-70 °С и осадить висмут-йодид цезия путем добавления по каплям осадителя – раствора йодида висмута (BiI₃) в количестве 1см³.

5. Стаканы с выпавшим осадком висмут-йодида цезия (Cs₃Bi₂I₉) выдержать на кипящей водяной бане 30-40 мин, охладить и дать отстояться.

6. Затем осадок отфильтровать через предварительно высушенные и взвешенные фильтры "синяя лента".

7. Осадки на фильтрах высушить в сушильном шкафу при температуре 140-150 °С до постоянной массы и взвесить.

8. Среднее из полученных значений массы осадков принимают за титр раствора по висмут-йодиду цезия, который указывает количество миллиграммов висмут-йодида цезия в 1 см³ раствора. Титр раствора и дату его приготовления записать на колбе.