

Лабораторная работа 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ВЫХОДА НОСИТЕЛЕЙ

Задание 1. Определение химического выхода носителя иттрия

Краткие теоретические сведения. Химический выход иттрия в долях единицы определяется отношением массы осадка (мг) оксалата иттрия на подложке после высушивания (лабораторная работа 4, задание 2, п.10) к массе внесенного хлорида или нитрата иттрия в составе титрованного раствора в пересчете на оксалат иттрия (лабораторная работа №4, задание 1, п.12) по формуле:

$$X.B. = \frac{m_2 - m_1}{M},$$

где m_2 – масса подложки с осадком, мг;

m_1 – масса подложки без осадка, мг;

M – масса введенного в пробу носителя, мг.

Пример расчета. В подкисленный HCl и приготовленный для накопления иттрия-90 фильтр, было внесено 50 мг иттрия в пересчете на оксалат виде титрованного раствора (2 см³ с содержанием иттрия 25 мг в 1 см³ в расчете на оксалат иттрия). Масса осадка оксалата иттрия без подложки после высушивания и взвешивания оказалась равной 22 мг. Отсюда химический выход (X.B.) иттрия в долях единицы составляет:

$$X.B. = \frac{22}{50} = 0,44.$$

Химический выход радиоактивного изотопа иттрия (иттрий-90) соответствует химическому выходу стабильного иттрия, вводимого в составе титрованного раствора (0,44).

Выполнение работы:

1. Рассчитать химический выход носителя иттрия, используя данные о титре раствора иттрия (лабораторная работа 3, задание 2, п.10), объеме использованного носителя (лабораторная работа 4, задание 1, п.12) и результаты, полученные в лабораторной работе №4, п.22.

Задание 2. Определение химического выхода носителя стронция

Краткие теоретические сведения. Химический выход стронция в долях единицы определяется по формуле:

$$X.B. = \frac{M_{кон.}}{M_{нач.}},$$

где, $M_{кон.}$ – масса стабильного стронция, содержащегося в растворе после выделения и концентрирования, мг (лабораторная работа 4, задание 2, п.2);

$M_{нач.}$ – масса стронция в исходной вытяжке, мг. Она равна сумме массы природного стронция в почве и массы внесенного носителя ($M_{нач.} = M_{прир.} + M_{носит.}$).

Для расчета этих масс необходимо определить концентрацию стабильного стронция в соответствующих растворах. Ее определяют на пламенном фотометре (ПАЖ-1 или ПАЖ-2) с помощью литиевого светофильтра, пропускающего свет с длиной волны 670,8 нм (можно также определять атомно-абсорбционным методом на приборе ААС-ИН). В основу фотометрического анализа положено изменение интенсивности окрашивания пламени в зависимости от концентрации химического элемента, распыляемого с помощью эжектора непосредственно в пламя газовой горелки прибора. Наиболее простым инструментом для этих целей служит пламенный фотометр.

В возбужденном состоянии (за счет температуры пламени) атомы каждого элемента излучают характерный, присущий только этому элементу свет, укладываемый в диапазон длин волн видимого спектра. Если на пути светового потока поставить светофильтр, тем самым, выделив пучок света с определенной длиной волны, то на чувствительном элементе прибора возникает импульс тока, величина которого будет пропорциональна интенсивности данного светового луча. Ток фотоэлемента, преобразованный и усиленный в приборе, вызовет отклонение стрелки на шкале микроамперметра.

Стронций определяют по атомно-резонансной полосе поглощения с длиной волны 460,7 нм или по молекулярной полосе 670 нм. На пламенных фотометрах, стронций, как правило, определяют с помощью литиевого светофильтра, пропускающего свет с длиной волны 670,8 нм.

Прибор для определения концентрации стронция в растворах с помощью фотоэффекта, как правило, имеют очень высокую чувствительность и избирательность, поэтому определение химического выхода стабильного стронция в данном радиохимическом анализе рекомендуется выполнять методом фотометрии пламени.

Для того чтобы узнать концентрацию искомого элемента в растворе, нужно предварительно градуировать шкалу прибора путем измерения заранее приготовленной серии растворов с известной концентрацией этого элемента. Для этого составляют серию растворов сравнения из семи (или пяти) концентраций исследуемого элемента и фотометрируют на приборе. По данным измерений строится градуировочный график. После этого, при тех же установочных параметрах, определяют число делений шкалы прибора, на которое отклонится стрелка прибора при фотометрировании раствора с неизвестной концентрацией этого же элемента. Затем по градуировочному графику определяют искомую концентрацию. Внешний вид и органы управления пламенного фотометра ПАЖ-1 приведены на рисунке 2.

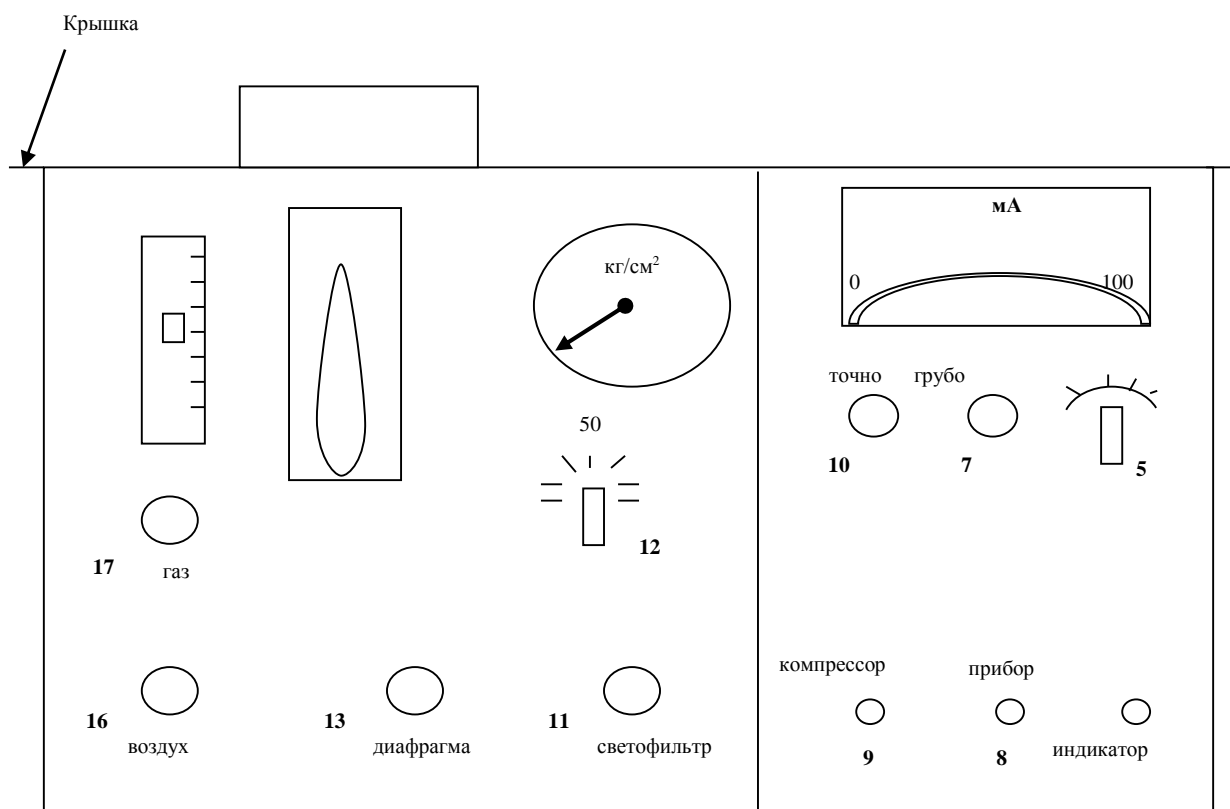


Рис.2. Анализатор жидкостной пламенно-фотометрический ПАЖ-1

Порядок работы:

1. Подготовить прибор к работе в следующей последовательности:

- проверить положение тумблеров 8 и 9 (прибор и компрессор), они должны быть **выключены**;

- подсоединить прибор к сети и включить тумблеры 8 и 9;

- ручку 16 (воздух) повернуть до упора направо (оптимальное давление 0,4 кг/см²);

- проверить, засасывается ли через капилляр дистиллированная вода из стаканчика;

- снять верхнюю крышку прибора. Установить светофильтр номер 4 напротив горелки;

- ручку 17 (газ) поставить на максимальный расход, поджечь газ (спичками).

Уменьшить расход до 45 единиц (по шкале с поплавком);

- закрыть крышку прибора. Прогнать чистую воду примерно 30 мин.

Выполнение работы:

1. Фильтрат, полученный в лабораторной работе 4 (задание 2, п.14), подкисляют соляной кислотой до pH 3-4, переносят в мерную колбу емкостью 100 см³ и доводят дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают (первое разведение 1:100), отбирают пипеткой 1 см³, переносят в другую мерную колбу на 50 см³ и разбавляют водой до метки (второе разведение 1:50) т.е. число разведений в данной методике равно 5000 (100×50). Для определения количества носителя стронция в фильтрате (лабораторная работа №4, задание 2, п. 14) необходимо знать число разведений носителя стронция и концентрацию (мг/ см³) носителя в растворе после разведений. Определение числа разведений носителя стронция покажем на примере.

Пример расчета. Условно примем, что в мерной колбе на 50 см³ после внесения туда фильтрата, подкисления соляной кислотой и доведения дистиллированной водой до метки содержится 160 мг металлического стронция или его концентрация будет составлять 3,2 мг/ см³ (160 мг:50 см³=3,2 мг/ см³). При внесении 1 см³ этого раствора в колбу на 50 мл и доведении дистиллированной водой до метки концентрация носителя стронция снизится до 0,064 мг/ см³ (3,2 мг : 50 см³ = 0,064 мг/ см³). Таким образом, в примере число разведений носителя стронция составляет 2500 раз (160:0,064=2500 или 50×50= 2500).

2. Приготовить растворы для градуировки прибора. Для этого в диапазоне концентраций растворов, от максимально ожидаемой с учетом разбавлений до минимально обнаруживаемой прибором (0,005 мг/ см³), составляется серия растворов сравнения.

При определении химического выхода стронция на пламенном фотометре необходимо, прежде всего, знать, какое количество стабильного стронция было внесено в приготовленные к экстрагированию пробы в начальной стадии анализа в виде титрованных растворов.

Пример расчета. В приготовленную навеску почвы (100 г) внесли 5 см³ титрованного раствора стронция с титром 50 мг/см³ (всего 250 мг). Естественная концентрация стабильного стронция в почве в среднем составляет 10⁻³ %, что соответствует примерно 1,3 мг в пересчете на первоначальную влажность в 100 г навески почвы взятой для анализа. Фактическое среднее содержание стабильного стронция в растворах после экстрагирования контрольных образцов почвы (стаканы №3 и 4), установленное по результатам фотометрирования, составило 2,06 мг. (Оно определяется умножением значений концентрации стронция, установленной при фотометрировании растворов после экстрагирования кислотами в стаканах номер 3 и 4, на их объемы в мл, суммированием и определением среднего значения). Суммарное содержание стабильного стронция в пробе почвы в начальной стадии анализа, таким образом, будет составлять 252,06 мг (250+2,06). Следовательно, при 100%-ном химическом выходе максимально ожидаемая концентрация стронция в объеме раствора, взятого для фотометрирования с учетом разбавления, будет составлять:

$$C_{Sr \text{ макс}} = 252,06 \text{ мг} : 2500 = 0,101 = 0,1 \text{ мг/ см}^3,$$

где 2500 – число разбавлений.

Для приготовления 500 см³ исходного рабочего раствора указанной концентрации используемого для приготовления серии растворов сравнения (семь или пять) необходимо в колбу вместимостью 500 см³ внести 2,0 см³ титрованного раствора стронция (25 мг/ см³) и довести объем раствора дистиллированной водой до метки [(2,0 см³×25 мг/ см³):500 см³ = 0,1 мг/ см³]. Используя этот рабочий раствор, готовят серию растворов сравнения для градуировки прибора. Для этого в семь мерных колб (допускается и пять) вместимостью 100 см³ бюреткой вносят количества исходного раствора в соответствии с таблицей 2:

Т а б л и ц а 8.2. **Объемы исходного рабочего раствора для приготовления растворов сравнения**

| Показатели | № колб | | | | | | |
|--|--------|------|------|------|------|------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Объем исходного рабочего раствора хлористого стронция, см ³ | 100 | 80 | 60 | 40 | 20 | 10 | 5 |
| Концентрация стронция в растворе, мг/см ³ | 0,1 | 0,08 | 0,06 | 0,04 | 0,02 | 0,01 | 0,005 |

Объемы растворов в колбах доводят до метки раствором 2 н. HCl и тщательно перемешивают.

3. Подготовить анализатор жидкостной пламенно-фотометрический к работе в следующей последовательности:

- проверить положение тумблеров 8 и 9 (прибор и компрессор), они должны быть **выключены**;

- подсоединить прибор к сети и включить тумблеры 8 и 9;

- ручку 16 (воздух) повернуть до упора направо (оптимальное давление 0,4 кг/см²);

- проверить, засасывается ли через капилляр дистиллированная вода из стаканчика;

- снять верхнюю крышку прибора. Установить светофильтр номер 4 напротив горелки;

- ручку 17 (газ) поставить на максимальный расход, поджечь газ (спичками).

Уменьшить расход до 45 единиц (по шкале с поплавком);

- закрыть крышку прибора. Прогнать чистую воду примерно 30 мин;

- ручкой 13 установить диафрагму в среднее положение – 2. Ручка 12 ирисовой диафрагмы должна быть установлена на 50.

4. Провести измерения, для этого:

- ручкой 5 установить диапазон 10;

- погрузить капилляр в стакан с чистой дистиллированной водой и ручками 7 (грубо) и 10 (точно) установить «нуль» на шкале;

- погрузить капилляр в стакан с максимальной концентрацией раствора (если стрелка зашкаливает, ручкой 5 изменить диапазон чувствительности). После выбора диапазона чувствительности шкалу можно расширить до «100», повернув ручку 12 ирисовой шкалы;

- проверить «нуль» по чистой воде и «100» по раствору с максимальной концентрацией;

- фотометрировать серию стандартных растворов, погружая сначала капилляр в чистую воду, а затем в соответствующий раствор;

- таким же образом фотометрировать исследуемые растворы. Записывать показания прибора в зависимости от номера пробы в рабочую тетрадь (число делений на шкале микроамперметра)

5. Выключить прибор.

Перед выключением прибора прогнать в течение 30 мин чистую дистиллированную воду. Затем:

- выключить газ ручкой 17 и перекрыть магистральный кран;

- ручки 8 и 9 поставить в положение «выкл.»;

- выключить прибор из розетки.

6. По полученным результатам построить градуировочный график в координатах: деления шкалы прибора от 0 до 100 – концентрация стронция от 0 до 0,1 мг/см³. Из градуировочного графика определяют цену деления (ЦД) шкалы прибора:

$$\text{ЦД} = \frac{\sum C_i}{\sum a_i}, \text{ мг/см}^3/\text{дел},$$

где C_i – концентрация стронция в каждом растворе из серии, мг/см³;

a_i – показания прибора при фотометрировании каждого из растворов серии, деления;

n – число растворов в градуировочной серии.

Пример расчета. При фотометрировании серии растворов сравнения с концентрациями, указанными в таблице 2 стрелка микроамперметра прибора отклонялась при измерении раствора №1 на 100 делений, №2-78, №3-60, №4-37,5, №5-20, №6-11, №7-5,5 делений. Тогда цена деления прибора будет равна $0,00101(1,01 \times 10^{-3})$ мг/см³/дел. $[(0,1+0,08+0,06+0,04+0,02+0,01+0,005):(100+78+60+37,5+20+11+5,5)=0,00101]$.

Концентрация стронция в каждом из исследуемых растворов определяется умножением цены деления на число делений, на которое отклонилась стрелка при фотометрировании данного раствора. При измерении раствора с неизвестной концентрацией (лабораторная работа №4, задание 2, п.14) стрелка прибора отклонилась на 84 деления. Тогда концентрация стронция в растворе, взятом на фотометрирование, равна $0,085$ мг/см³ ($0,00101$ мг//дел $\times 84$ дел= $0,085$ мг/ см³). Учитывая разведение в данном примере (2500) можно найти общее количество стронция в анализируемой пробе, обнаруженное с помощью пламенного фотометра: $0,085 \times 2500 = 212,5$ мг.

Химический выход (Х.В.) стронция в долях единицы определяется по отношению найденного количества стронция к внесенному в начале анализа:

$$\text{Х.В.} = \frac{212,5}{252,06} = 0,84.$$

Определить концентрацию стронция можно также с помощью градуировочного графика. При измерении семи растворов сравнения с концентрациями в порядке убывания соответственно 0,1, 0,08, 0,06, 0,04, 0,02, 0,01 и 0,005 мг/см³ стрелка микроамперметра отклонялась соответственно на 100, 78, 60, 37,5 20, 11, 5,5 делений. По данным измерений строится градуировочный график в координатах: ось ординат (вертикальная) – деления шкалы прибора от 0 до 100, ось абсцисс (горизонтальная) – концентрация стронция от 0 до 0,1 мг/ см³. Через полученные точки проводят прямую, экстраполяция которой на ось абсцисс дает искомую концентрацию. Градуировочный график по результатам фотометрирования растворов сравнения приведен на рис. 2 (прилож.3). Отклонение стрелки микроамперметра фотометра на 84 деления при фотометрировании раствора неизвестной концентрации стронция соответствует его концентрации установленной с помощью калибровочного графика равной $0,085$ мг/см³ раствора. На оси ординат находят значение, соответствующее отклонению стрелки микроамперметра на шкале прибора при фотометрировании раствора (84 деления). С этой точки проводят горизонтальную прямую до пересечения с наклонной графика. Из точки пересечения на ось абсцисс опускается вертикальная прямая. Место пересечения вертикальной прямой и оси абсцисс дает искомое значение концентрации стронция в испытуемом растворе численно равное $0,085$ мг/см³ (рис. 2, приложение 3). Цена деления составляет $0,001$ мг/см³ ($0,01$ мг/см³ : 10 дел. = $0,001$ мг/ см³/дел).

Если вносится титрованный раствор стронция в пробы исследуемых образцов не 5 см³, а другое количество миллилитров и титр раствора носителя стронция равен не 50 мг/см³, а другой, то в этом случае делается перерасчет.

Пример расчета. При измерении концентрации стронция в растворах стаканов №3

и 4 (260 и 265 см³) стрелка амперметра на приборе отклонялась соответственно на 7,5 и 8 делений. Цена деления прибора предварительно установленная при фотометрировании серии растворов сравнения в нашем примере составляла 0,00101 мг/см³/дел. Тогда количество стабильного стронция в стаканах №3 и 4 соответственно составляло 1,97 и 2,14 мг ($7,5 \times 0,00101 \times 260 = 1,97$ и $8 \times 0,00101 \times 265 = 2,14$). Содержание стабильного стронция в растворе в среднем составляло 2,06 мг $[(1,97 + 2,14) : 2 = 2,06 \text{ мг}]$. Аналогичные результаты дает определение концентрации стронция в растворах стаканов №3 и №4 установленное с помощью калибровочного графика (рис.3, прилож.1).