

RADIOANALYTICKÉ METODY

II. Izotopová zředovací analýza

J. John

(s využitím podkladů doc. RNDr. Adolfa Zemana, CSc.)

http://www.jaderna-chemie.cz/data/documents/vyuka/john/RAM_II_IZA.pdf

Elektronická verze připravena s podporou



Třídění

Indikátorové metody

1. Indikátorová analýza
 - 1a. Analýza přirozeně rad. látek
2. **Izotopová zřed'ovací analýza**
3. Radioreagenční metody
 - 3a. Radiometrické titrace

Interakční metody

Aktivační

4. Aktivační analýza

Neaktivační

5. Metody založené na absorpci a rozptylu jad. záření
6. Emisní metody

Izotopová zřed'ovací analýza

Stanovení látky pomocí stanovení změn ve specifické aktivitě nebo v izotopovém složení.

Použití: když je problémem kvantitativní separace

1. Stanovení stop.
2. Analýza složitých směsí látek s blízkými vlastnostmi.
3. Stanovení celkových množství látek v nepřístupných systémech (např. H_2O , K^+ , Na^+ , Br^- , Cl^- v organismech).

Varianty:

- přímé (jednoduché)
- obrácené
- dvojnásobné
- derivativní
- substechiometrické
- dvojnásobné substechiometrické
-

Všechny varianty možno i se stabilními izotopy – místo změny v a stanovujeme změnu izotopového poměru

Přímé izotopové zředování

Stanovení neaktivního prvku (sloučeniny) ve směsi.

Přímé: $a_1 = \frac{A_1}{m_1}$ $a_2 = \frac{A_1}{m_1 + x} = \frac{A_2}{m_2}$

$$m_1 a_1 = (m_1 + x) a_2$$

$$x = \frac{m_1 (a_1 - a_2)}{a_2}$$

$$x = m_1 \left(\frac{a_1}{a_2} - 1 \right)$$

$$\frac{m_2}{x + m_1} = \frac{A_2}{A_1} \quad x + m_1 = m_2 \frac{A_1}{A_2}$$

Přímé izotopové zředování (2)

Beznosičový preparát:

$$m_1 a_1 = (m_1 + x) a_2$$

$$m_1 \ll x$$

$$m_1 a_1 = x a_2$$

$$x = \frac{m_1 a_1}{a_2} = \frac{A_1}{A_2} m_2$$

Příklad: Stanovení objemu kapalin

$$V_x = V_1 \left(\frac{a_1}{a_2} - 1 \right)$$

pro $V_x \gg V_1$ ($a_1 \gg a_2$)

$$V_x = V_1 \cdot \frac{a_1}{a_2}$$

Obrácené izotopové zředování

Stanovení množství radioaktivní látky pomocí neaktivního nosiče.

$$a_x = \frac{A_x}{x} \quad \mathbf{m_1 - stabilní}$$

$$a_2 = \frac{A_x}{x + m_1}$$

$$xa_x = xa_2 + m_1a_2$$

$$x(a_x - a_2) = m_1a_2$$

$$x = \frac{m_1a_2}{a_x - a_2} = \frac{m_1}{\frac{a_x}{a_2} - 1}$$

Známe: m_1

Stanovujeme: a_x, a_2

Obrácené izotopové zředování (2)

Pokud

$$x \ll m_1 \quad \text{musí být } a_x \gg a_2$$

Potom

$$A_x = x \cdot a_x = m_1 \cdot A_2$$

$$A_x = A_2 \cdot \frac{m_1}{m_2}$$

Stanovení celkové aktivity látky ve vzorku –

– využití například v aktivační analýze.

Pokud nelze stanovit a_x – nemůžeme separovat važitelné množství čisté látky i z původního roztoku –

– *dvojnásobné izotopové zředování*

Dvojnásobné izotopové zředování

Dva alikvoty analyzovaného vzorku, přidáme m_1 a m_1' neaktivní látky

$$x = \frac{m_1}{\frac{a_x}{a_2} - 1}$$

$$x = \frac{m_1'}{\frac{a_x}{a_2'} - 1}$$

$$x = \frac{m_1 a_2}{a_x - a_2}$$

$$x = \frac{m_1' a_2'}{a_x - a_2'}$$

$$a_x = \frac{m_1 a_2}{x} + a_2$$

$$a_x = \frac{m_1' a_2'}{x} + a_2'$$

$$a_2 + \frac{m_1 a_2}{x} = a_2' + \frac{m_1' a_2'}{x}$$

$$x(a_2 - a_2') = m_1' a_2' - m_1 a_2$$

$$x = \frac{m_1' a_2' - m_1 a_2}{(a_2 - a_2')}$$

Substechiometrická IZA

IZA – nevýhoda: třeba stanovit *měrné aktivity*, tedy stanovit hmotnost izolované RA látky

IZA: $x = m_1 \left(\frac{a_1}{a_2} - 1 \right)$ - jen **poměr** měrných aktivit!

1. Standard: m_1, A_1, a_1 (odseparujeme m_s, A_s, a_s)

2. Vzorek: $x+m_1, A_1, a_2$ (odseparujeme m_2, A_2, a_2)

Substechiometrické (správněji subekvivalentní) množství činidla

⇒ **$m_s = m_2$** – Jaroslav Růžička, Jiří Starý (1961)

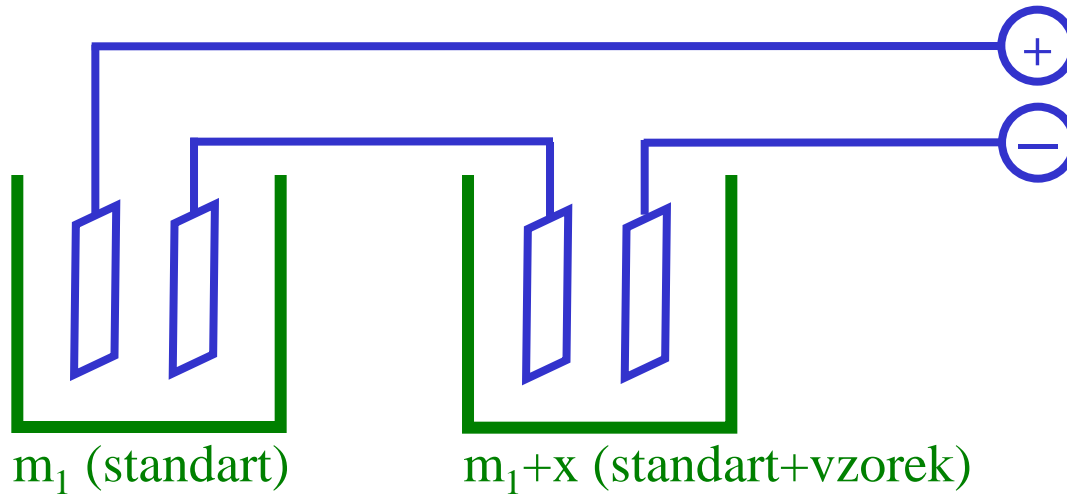
$$x = m_s \left(\frac{\frac{A_s}{m_s}}{\frac{A_2}{m_2}} - 1 \right)$$

pro $m_s = m_2$:

$$x = m_s \left(\frac{A_s}{A_2} - 1 \right)$$

Substechiometrická IZA (2)

Reprodukovatelná separace? – Např. elektrolýza....



→ A_S

A_2 ($A_S > A_2$)

$$Q_1 (=I_1 t) = Q_2 \quad \rightarrow \quad m_1 = m_2$$

$$L_D \sim 10^{-8} \text{ g/mL}$$

$L_D = \text{limit detekce}$

Problém:

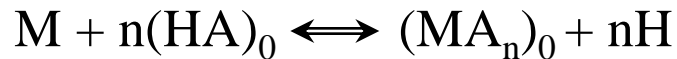
Nízká c –

$$m = f(Q, c)$$

Substechiometrická IZA (3)

Nejčastější separační metoda – extrakce substechiometrickým množstvím extrakčního činidla.

Extrakce chelátů



$$K = \frac{[\text{MA}_n]_0 \cdot [\text{H}]^n}{[\text{M}] \cdot [\text{HA}]_0^n}$$

Předpoklady:

1) 99,9% org.činidla je spotřebováno na tvorbu MA_n

1a) rovnovážná koncentrace $[\text{HA}]_0$

$$[\text{HA}]_0 \cdot V_0 \leq 0,001 \cdot c_{\text{HA}} \cdot V_0$$

1b) $[\text{MA}_n]_0 \cdot V_0 \geq 0,999 c_{\text{HA}} \cdot V_0/n$

2) rovnovážná koncentrace $[\text{M}]$

$$[\text{M}] \cdot V = c_{\text{M}} \cdot V - c_{\text{HA}} \cdot V_0/n$$

Substechiometrická IZA (4)

Minimální pH:

$$[H^+]^n = \frac{K \cdot [M] \cdot [HA]_0^n}{[MA_n]_0}$$

$$pH \geq \frac{1}{n} \log \left(\frac{c_{HA}}{n} \right) - \frac{1}{n} \log \left(c_M - \frac{c_{HA}}{n} \cdot \frac{V_0}{V} \right) - \frac{1}{n} \log K - \log(0,001 c_{HA})$$

$$pH \geq -\frac{1}{n} \log K - \log(0,001 \cdot c_{HA})$$

V optimálních podmínkách – $V_0 = V$, extrahováno cca 50 % látky – se blíží nule.

Rovnice platí přesně pouze tehdy, lze-li zanedbat disociaci organického činidla ve vodné fázi \Rightarrow omezení maximálního pH

Substechiometrická IZA (5)

Maximální pH

$$[A] \cdot V < [HA]_0 \cdot V_0$$

$$\left. \begin{aligned} K_{HA} &= \frac{[H][A]}{[HA]} \\ K_D &= \frac{[HA]_0}{[HA]} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} \frac{[H] \cdot [A]}{K_{HA}} &= \frac{[HA]_0}{K_D} \\ [A] &= \frac{[HA]_0 \cdot K_{HA}}{[H] \cdot K_D} \end{aligned}$$

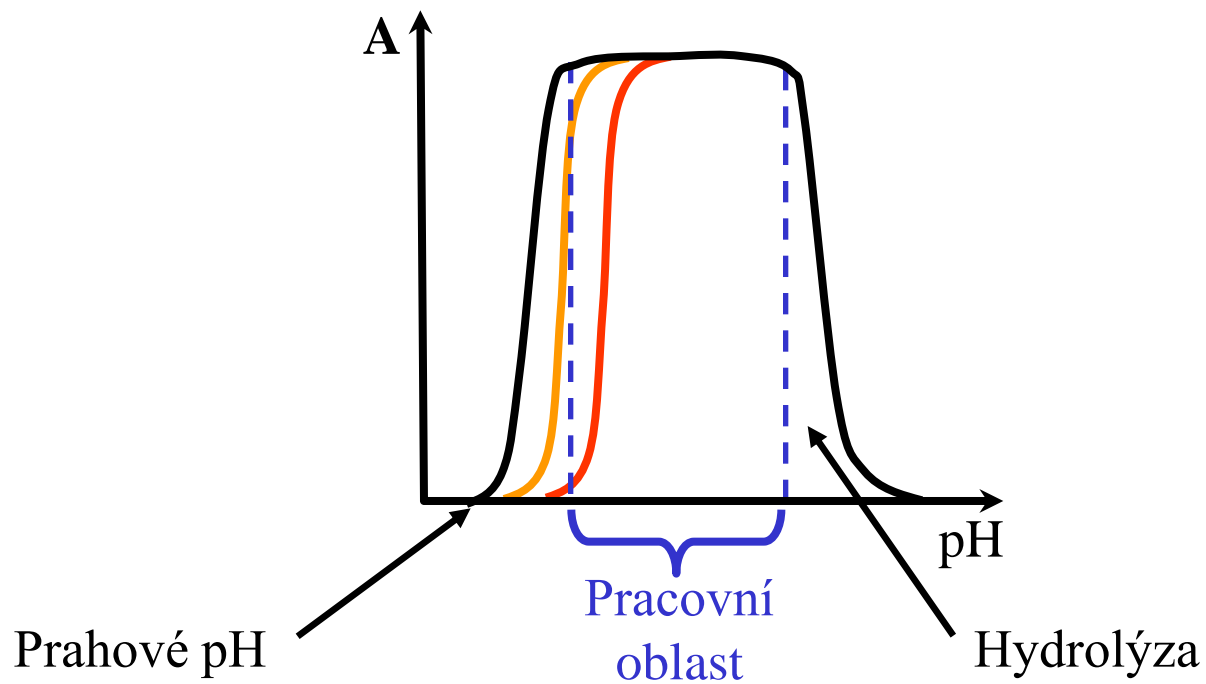
$$\frac{\cancel{[HA]_0} \cdot K_{HA}}{[H] \cdot K_D} V < \cancel{[HA]_0} \cdot V_0$$

$$[H] > \frac{K_{HA}}{K_D} \cdot \frac{V}{V_0}$$

$$pH < -\log K_{HA} + \log K_D + \log \frac{V}{V_0}$$

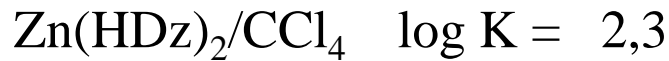
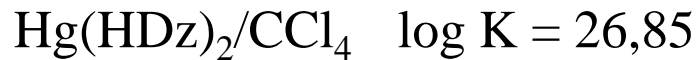
Substechiometrická IZA (6)

Pracovní oblast:



Substechiometrická IZA (7)

Příklady:



$$c_{\text{HA}} \sim 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{Hg:} \quad \text{pH} \geq -(1/2) \cdot 26,85 - \log(10^{-9}) = -13,42 + 9 = \underline{\underline{-4,42}}$$

$$\text{Zn:} \quad \text{pH} \geq -(2,3/2) \cdot -\log(10^{-9}) = -1,15 + 9 = \underline{\underline{7,85}}$$

Substechiometrická IZA (8)

Selektivita

Systém: ionty dvou kovů M' , M'' , stejné koncentrace c , stejné náboje n .

1. Kvantitativní separace (nadbytek činidla)



kvantitativní separace: $\frac{[M' A_n]_0}{[M'' A_n]_0} > 100$ tj. $\frac{[M']}{[M'']} < 0,01$

$$K' = \frac{[M' A_n]_0 \cancel{[H]^n}}{[M'] \cancel{[HA]_0}}$$
$$K'' = \frac{[M'' A_n]_0 \cancel{[H]^n}}{[M''] \cancel{[HA]_0}}$$
$$\frac{K'}{K''} > \frac{100}{0,01} > 10^4$$

Substechiometrická IZA (9)

2. Substechiometrická separace (50 % činidla)

substechiometrická separace:

$$\frac{[M' A_n]_0}{[M'' A_n]_0} > 100$$

$$\frac{[M']}{[M'']} = \frac{0,5}{1}$$

$$tj. \quad \frac{K'}{K''} \geq \frac{100}{0,5} = 200$$

Separace čistých látek i při nižším poměru K, ale nekvantitativní.

Substechiometrická IZA (10)

Zlepšování selektivity

1. *Maskovací činidla:*

Vhodné činidlo, vhodné pH

Příklad:

Stanovení ^{65}Zn ve směsi – pufr $\text{NH}_4\text{Cl} / \text{NH}_4\text{OH}$, pH ~ 7–9

Extrakční systém: $\text{H}_2\text{Dz} / \text{CCl}_4$

Maskovací činidlo: diethyldithiokarbamid

2. *Kinetika*

Příklad:

Stanovení Sb (jako SbCl_6^-) v přítomnosti Fe (jako FeCl_4^-) a Ga (jako GaCl_4^-).

Postup:

1. Roztok v 8M HCl, ředění 8M HCl \longrightarrow 1M HCl
 2. Komplexy FeCl_4^- a GaCl_4^- – rychlý rozpad, ale hydrolýza SbCl_6^- během 5ti minut zanedbatelná.
 3. Okamžitá extrakce 0,002M $[\text{Ph}_4\text{As}]\text{Cl} / \text{dichloreťan}$.
- (Zároveň ukázka využití iontových asociátů v SSA)

Substechiometrická IZA (11)

Citlivost

Typicky:

$10^{-9} - 10^{-8}$ g – v některých případech lepší než NAA
(Pd: NAA – 10 ng, SSA – 3 ng)

Faktory:

1. Specifická aktivita radionuklidu.
2. Chemická stabilita reagentů a produktů.
3. Konstanty stability chelátů (spotřebování veškerého činidla).
4. Kinetika (nízké koncentrace – snižování reakční rychlosti).
5. Hodnota slepého pokusu.

Substechiometrická IZA (12)

Přesnost a správnost

Správnost (systematické chyby):

- Čistota činidel, nádobí, prostředí.
- Neúplná izotopová výměna.
- Sorpce na nádobí.
- Závislost výtěžku extrakce na koncentraci prvku.
- Vypařování org. rozpouštědla (změna $[HA]_{\text{org}}$; $V_{\text{org}} / V_{\text{aq}}$)

Přesnost (reprodukovatelnost):

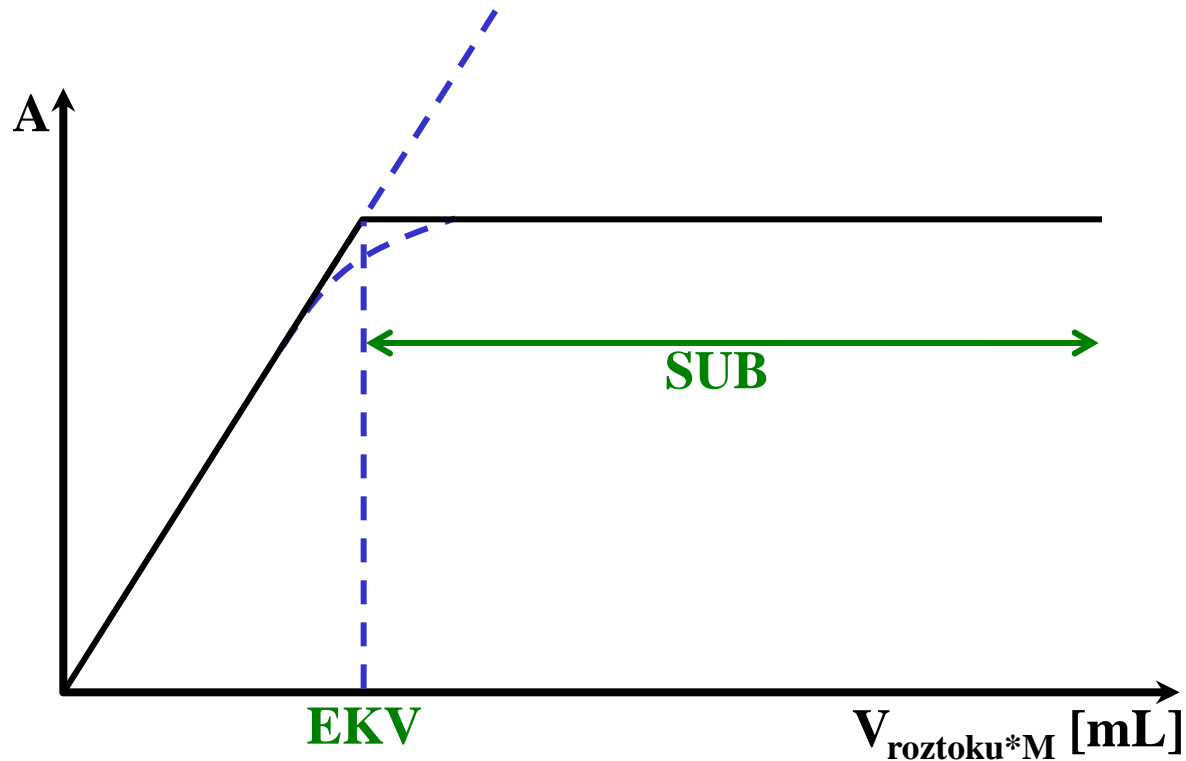
- Rozklad činidla při malých koncentracích.
- Statistický charakter měření aktivity (měříme A_1/A_2 , při velmi rozdílných hodnotách má i malá změna velký vliv na hodnotu poměru).

⇒ Důležité

- Volba podmínek
 - minimální koncentrace standardu,
 - substechiometrický poměr k .
- Rozdělení času měření ($t_{\text{vzorek}} / t_{\text{pozadí}} / t_{\text{standard}}$)

Substechiometrická IZA (13)

Volba minimálního množství (koncentrace):

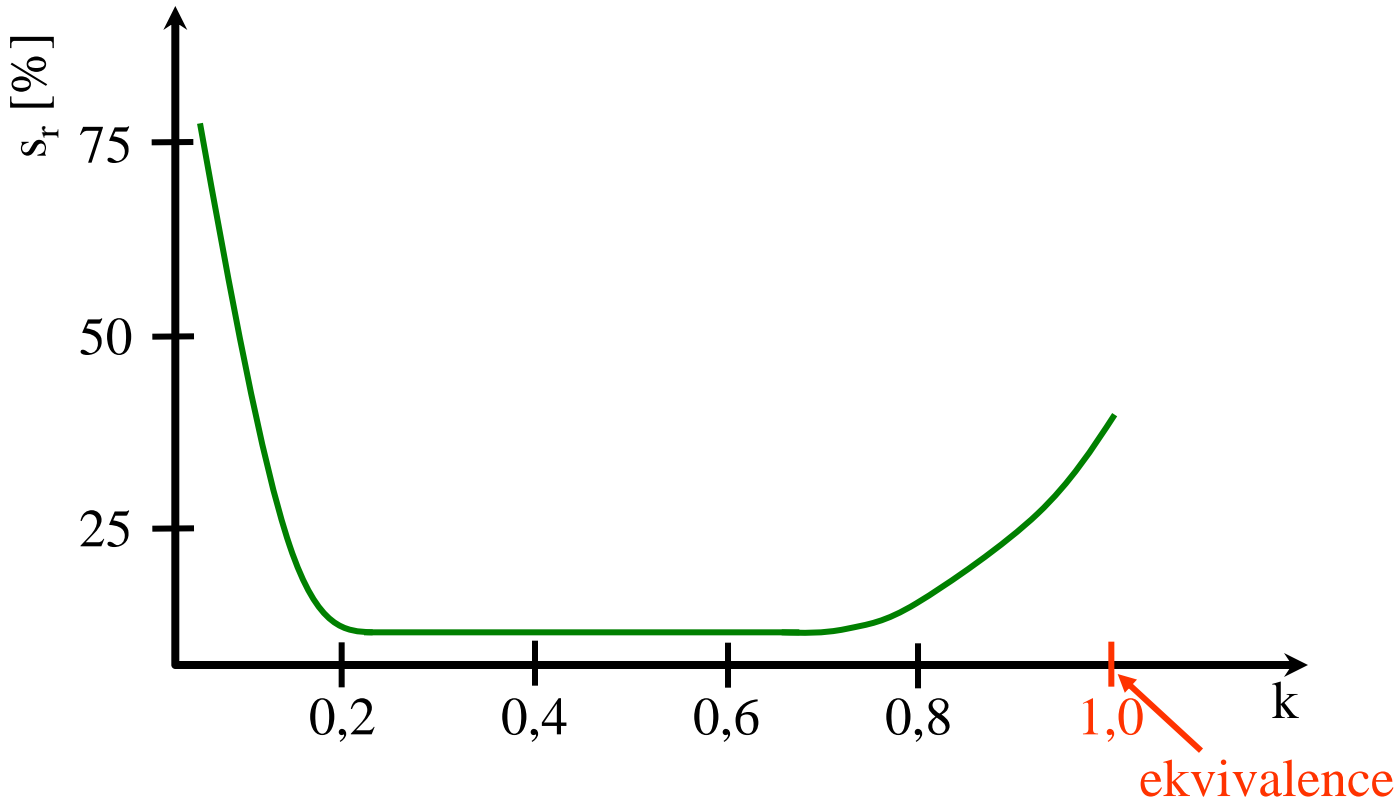


(Konstantní množství činidla, rostoucí množství iontu)

Substechiomrická IZA (14)

Substechiomrický poměr: $k = \frac{c_{reagencie}(užitá)}{c_{reagencie}(ekvivalentní)}$

Příklad:



(Stanovení Sb(III) extrakcí monolaurylfosforečnou kyselinou do hexanu. Citlivost $2,5 \mu\text{g/ml}$.)