

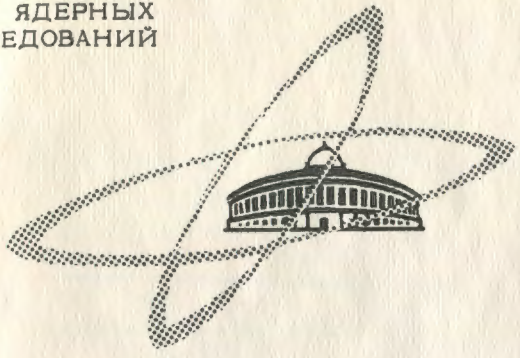
С 44 Г
К-535

✓

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

1747



В. Кноблох, И. Стары

ПРИМЕНЕНИЕ
ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ
ДЛЯ РАДИОХИМИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
СЛЕДОВ МЕТАЛЛОВ
ПРИ ПОМОЩИ ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

1964

В. Кноблох, И. Стары

ПРИМЕНЕНИЕ
ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ
ДЛЯ РАДИОХИМИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
СЛЕДОВ МЕТАЛЛОВ
ПРИ ПОМОЩИ ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Направлено в журнал "Аналитической
химии"

Объединенный институт
ядерных исследований
БИБЛИОТЕКА

2695/2 48.

Аналізу следових количеств металлов в последнее время уделяется все большее внимание. Применение комплексонов, образующих очень прочные комплексы с рядом металлов, значительно повышает чувствительность радиометрического определения, так как радиоактивность даже ничтожных количества изотопов легко измерима. Так, радиометрическое титрование этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЕДТА) при помощи бумажной хроматографии позволяет определить до $2 \cdot 10^{-8}$ г кобальта (1), и при помощи ионообменной хроматографии - до 10^{-7} г индия (2). Субстехиометрическим методом возможно определить еще меньшие количества металлов. Применяя ЕДТА в качестве комплексообразователя, можно определить с высокой селективностью до 10^{-10} г железа и до 10^{-11} г индия (3,4).

В настоящей работе была сделана попытка применить ЕДТА для определения следов радиоактивных и неактивных изотопов при помощи электрофоретического метода.

Т е о р и я

ЕДТА и другие комплексоны образуют с многими ионами металлов отрицательно заряженные комплексы. Из констант устойчивости этих комплексов можно вычислить значения pH, при которых ЕДТА, прибавленная к анализируемому раствору, расходуется на образование комплекса, который можно электрофорезом освободить от избытка свободных ионов металла.

Определение следовых количества металлов при помощи электрофореза можно в принципе проводить тремя способами.

1. К анализируемому раствору радиоактивного вещества прибавляют известное количества ЕДТА. При электрофорезе отрицательно заряженный комплекс движется к аноду, свободные ионы металла - к катоду. Измеряя активность пика соответствующего комплексу (A_k) и свободного иона металла (A_m), можно вычислить количество присутствующего металла Y по уравнению:

$$Y = Y_0 \left(1 + \frac{A_m}{A_k} \right), \quad (1)$$

где Y_0 - количество металла, стехиометрически соответствующее прибавленному количеству ЕДТА.

Этим способом можно воспользоваться только для определения количества носителя в радиохимически чистых препаратах. Неактивные ионы металлов, образующих с EDTA более прочные комплексы чем исследуемый металл, мешают определению.

2. К анализируемому раствору радиоактивного изотопа прибавляют возрастающее количество EDTA и после электрофоретического отделения образовавшегося комплекса измеряют его активность A_k . Построив зависимость $A_k = f(N, Y)$, можно найти количество EDTA, стехиометрически соответствующее количеству присутствующего элемента.

Вышеописанный прием можно применить для определения содержания радиоактивного изотопа, а также нерадиоактивного элемента, к которому было прибавлено известное количество его радионуклида. Присутствие посторонних радиоактивных и нерадиоактивных изотопов, образующих менее прочные комплексы с EDTA, не влияет на точность определения.

3. К анализируемому раствору исследуемого элемента прибавляют известное количество его радионуклида Y_n и EDTA в количестве меньшем, стехиометрически соответствующего Y_n . После электрофоретического отделения комплекса измеряют активность пика комплекса A. Точно такое же количество EDTA прибавляют к раствору радионуклида - активность пика комплекса A_n измеряется в тех условиях, что и в первом случае. Определение количества неактивного Y проводится по уравнению:

$$Y = Y_n \left(\frac{A_n}{A} - 1 \right). \quad (2)$$

Уравнение (2) можно использовать и для определения количества радионуклида Y_n , если известно количество неактивного элемента Y. Этот метод очень выгодно применить в тех случаях, когда исследуемый элемент нужно отделить от мешающих ионов, так как его выделение не обязательно должно быть количественным (3).

Экспериментальная часть

Возможность применения EDTA при помощи электрофоретического метода была проведена при определении следовых количеств иттрия и европия. Оба элемента образуют с EDTA отрицательно заряженные комплексы с константой устойчивости β_1 , равной $10^{18,0}$ и $10^{17,4}$ для Y и Eu соответственно. Из величины этих констант следует (3), что при $pH > 4$ EDTA в концентрации даже $10^{-8} M$ количественно (более чем с 99,9%) расходуется для образования комплекса.

Экспериментальная проверка этих теоретически предсказанных условий проводилась следующим способом.

К растворам иттрия в ацетатных буферных растворах с разным pH прибавлялось точно одинаковое количество EDTA. После нанесения аликвотной части раствора на бумагу, насыщенную тем же самым буферным раствором, проводили электрофорез (падение потенциала 100 в/см, время электрофореза 5 мин). Результаты показали, что активность пика комплекса повышается при увеличении pH от 1 до 3,5. При более высоких pH (4-8) активность A_k является постоянной, что является доказательством того, что EDTA количественно израсходовалась для образования комплекса.

В связи с этим все последующие опыты проводились в ацетатном буфере (0,02M) при pH - 4,5.

Для определения следов иттрия была применена следующая методика.

К определенному количеству радиоактивного изотопа иттрия 91 прибавили известное количество неактивного иттрия (0,1 мл) и EDTA. Объем дополнили ацетатным буфером (pH 4,5) до 0,2 мл. Аликвотные части раствора (объема 1-5 мкл) наносили микропипеткой на бумагу ватман-4, насыщенную тем же самым буферным раствором. В течение 3 минут проводили электрофорез (падение потенциала 200 в/см). После высушивания бумагу проводили измерение активности. Полученные результаты представлены на рис. 1, 2.

Чтобы избежать влияния неточности в нанесении активности на бумагу, активность пика комплекса A_k выражена в процентах от всей активности иттрия. Так как примененный препарат радиоиттрия содержал примесь радиоактивного стронция (20%) необходимо было внести поправку на активность этого изотопа, который и в присутствии избытка EDTA оставался на старте (сорбция ионов Str^{2+} на бумаге). Из результатов, представленных в таблице 1, видно, что этот прием можно использовать для определения следов активного или неактивного иттрия порядка $10^{-7}-10^{-8}$ г в объеме несколько десятых миллилитра.

Для определения носителя в радиоактивных препаратах, активность которых в большинстве случаев довольно высокая, применялась следующая техника эксперимента: в микропипетку пипетировали несколько мкл ацетатного буфера, раствора радиоактивного препарата и EDTA. При многократном передвижении столбца жидкости в капилляре происходит перемешивание всех компонент. После нанесения образца на бумагу проводится электрофорез вышеописанным методом. Из полученных результатов (см. таблицу 2) следует, что вышеописанный прием можно использовать для определения иттрия в количестве до 10^{-10} г/1 мкл. Аналогичным способом было определено содержание носителя в промышленных препаратах ^{152}Eu + ^{154}Eu в ацетатном буферном растворе (pH 5,7). Было найдено, что анализируемый раствор содержит в 1 мкл 0,04 мкг европия. Эта величина находится в согласии с данными, полученными субстехиометрическим методом.

Обсуждение результатов

Из результатов, полученных в настоящей работе, следует, что чувствительность предложенного нами метода значительно превышает чувствительность химических методов анализа следов и приближается к чувствительности активационного анализа. Метод очень прост и его можно применять для определения следов всех металлов, образующих с ЕДТА прочные отрицательно заряженные комплексы. Особо важное значение имеет для определения содержания носителя в малых объемах радиоактивных препаратов, где применение других методов крайне затруднительно.

Выводы

1. Обсуждены возможности применения ЕДТА для радиометрического определения следов металлов электрофоретическим методом.

2. Разработан метод определения количества носителя (до 10^{-10} г) в малых объемах радиоактивных препаратов иттрия и европия.

Таблица 1

Номер опыта	Количество иттрия (мкг)	Прибавлено радиоиттрия (мкл)	Израсходовано ЕДТА ($1,0 \cdot 10^{-4}$ М) (мкл)	Найдено иттрия (мкг)
1.	0,000	0,004	5,0	0,044
2.	0,089	0,004	15,0	0,134
3.	0,188	0,008	29,5	0,272

Таблица 2

Номер опыта	Количество радиоиттрия (мкл)	Израсходовано ЕДТА ($1,0 \cdot 10^{-5}$ М) (мкл)	Найдено иттрия (мкг)	Количество иттрия в 1,0 мкл (мкг)
1.	8,0	5,1	0,00454	0,00057
2.	4,0	2,6	0,00231	0,00058
3.	2,0	1,3	0,00116	0,00058
4.	5,0 ^{х)}	3,1 ^{х)}	0,00028	0,00058
5.	2,5 ^{х)}	1,7 ^{х)}	0,00015	0,00060

х) Исходный раствор радиоиттрия и ЕДТА был в 10 раз разбавлен.

Литература

1. E. Schumacher, W. Friedl. *Helv. Chem. Acta* **43**, 1013 (1960).
2. J. Stary, J. Ruzicka, A. Zeman. *Talanta* **11**, 481 (1964).
3. J. Stary, J. Ruzicka. *Talanta* **8**, 775 (1961).
4. J. Ruzicka, J. Stary. *Talanta* **11**, 691 (1964).

Рукопись поступила в издательский отдел
29 июня 1964 г.

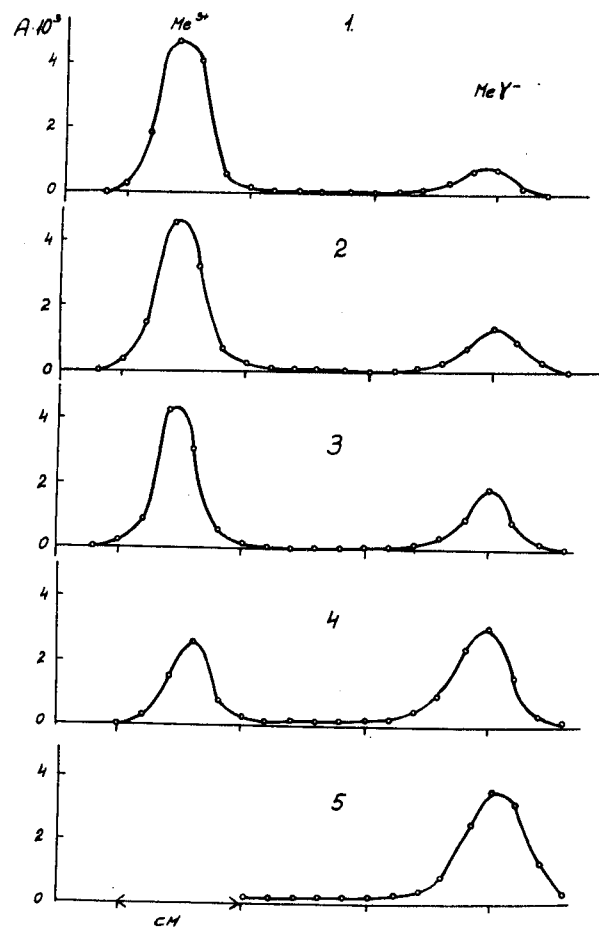


Рис. 1. Зависимость распределения активности радиоиттрия на полоске бумаги от количества прибавленной этилендиаминтетрауксусной кислоты ($1,0 \cdot 10^{-4}$ М) 1 - 0,004 мл; 2 - 0,008 мл; 3 - 0,008 мл; 4 - 0,020 мл; 5 - 0,035 мл.

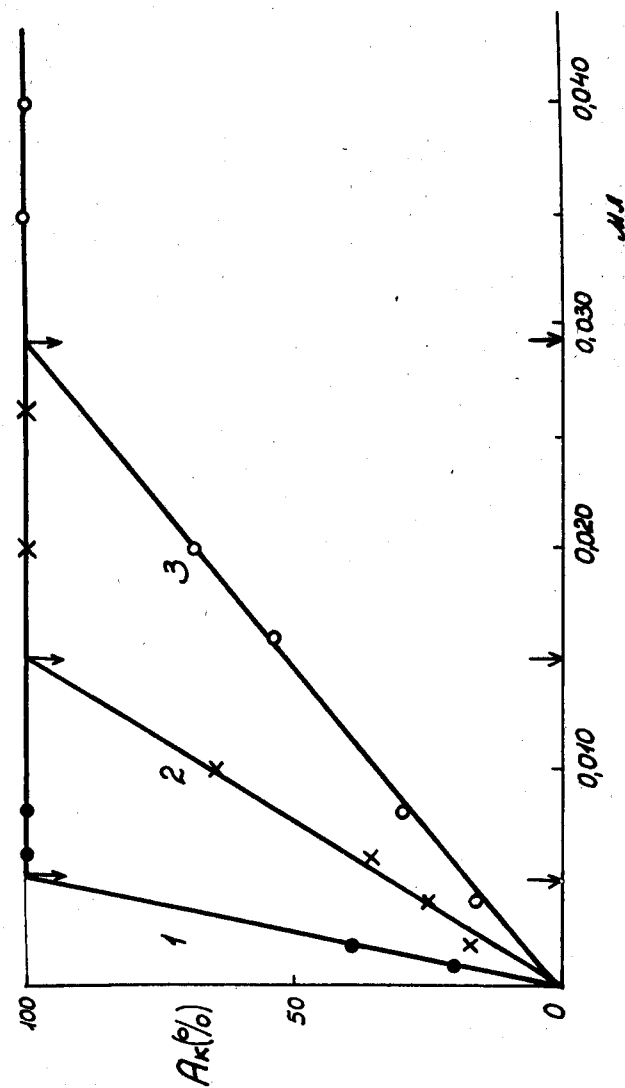


Рис. 2. Зависимость активности комплекса радиоиттрия от количества прибавленной этилендиаминтетрауксусной кислоты ($1,0 \cdot 10^{-4}$ М).