

Príspevok k analýze založenej na izotopovom zriedení rádioaktívnej látky

J. KLAS

*Katedra rádióchémie a radiačnej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

Práca sa zaoberá problematikou presnosti a optimálnych podmienok uskutočnenia analýzy podľa metód priameho a obráteného izotopového zriedenia na základe rovnice vyjadrujúcej relatívnu odchýlku analýzy. Uvedená rovnica je platná pre obidve metódy.

Prehľady o použití a všeobecné princípy metód izotopového zriedenia sú uvedené v prácach [1—8]. Problematika presnosti z teoretického hľadiska je predmetom prác [9, 10]. Experimentálne sa táto problematika študuje v prácach [3, 8]. O uvedených prácach sa bude diskutovať z hľadiska výsledkov, ktoré sme dosiahli.

Účelom našej práce je odvodiť jedinú rovnicu, vyjadrujúcu relatívnu odchýlku stanovenia neznámeho množstva látky, ktorá je platná pre metódu priameho, ako aj pre metódu obráteného izotopového zriedenia. Na tomto základe sa zhodnotí vplyv jednotlivých faktorov na presnosť analýzy a stanovia sa optimálne podmienky jej uskutočnenia. V ďalšej práci sa budeme zaoberať presnosťou metód viacnásobného izotopového zriedenia, pre ktoré takisto bola odvodená jediná rovnica, vyjadrujúca relatívnu odchýlku stanovenia. Táto rovnica, za príslušných podmienok, redukuje sa na rovnicu stanovenia pre jednoduché metódy izotopového zriedenia.

Teoretická časť

Ak

$$u = f(z_1, z_2, \dots, z_j, \dots, z_n), \quad (1)$$

podľa elementárnej teórie chýb [11] relatívna odchýlka $\delta u/u$ stanovenia u sa vyjadruje vzťahom

$$\frac{\delta u}{u} = \sum_{j=1}^{j=n} \left| \frac{\partial \ln u}{\partial \ln z_j} \right| \cdot \frac{\delta z_j}{z_j}, \quad (2)$$

kde $\delta z_j/z_j$ je relatívna odchýlka stanovenia veličiny z_j .

Túto rovnicu budeme v ďalšom používať pri výpočte všetkých relatívnych odchýlok.

Podľa metódy priameho izotopového zriedenia sa izotopove zrieduje pridávaná rádioaktívna látka y stanovovanou neaktívnou látkou x a podľa metódy obráteného izotopového zriedenia stanovovaná rádioaktívna látka x sa izotopove zrieduje pridaným

množstvom inaktívnej látky y . Stanovované množstvo podľa metódy priameho izotopového zriedenia sa vypočíta podľa rovnice (3) a pre metódu obráteného izotopového zriedenia je platná rovnica (4):

$$x = y \cdot (i - 1), \quad (3)$$

$$x = y \cdot (i - 1)^{-1}, \quad (4)$$

kde

$$i = \frac{s_0}{s} = \left(\frac{\text{množstvo neaktívnej látky}}{\text{pôvodné množstvo rádioaktívnej látky}} + 1 \right), \quad (5)$$

s_0 = pôvodná špecifická aktivita látky,

s = konečná špecifická aktivita látky po izotopovom zriedení.

Podľa rovníc (3 a 4) a tým i pre uvedené metódy sa relatívna odchýlka stanovenia $\delta x/x$ podľa rovnice (2) vyjadruje rovnicou (6):

$$\frac{\delta x}{x} = \frac{\delta y}{y} + \frac{i}{i - 1} \cdot \frac{\delta i}{i}. \quad (6)$$

Vyšetříme vlastnosti tejto rovnice.

Pri $i \gg 1$ súčiniteľ závislý od izotopového zriedenia

$$\frac{i}{i - 1} \Big|_{i \gg 1} = 1. \quad (7)$$

Relatívna odchýlka $\delta i/i$ stanovenia pomeru aktivít podľa rovnice (2 a 5) sa rovná:

$$\frac{\delta i}{i} = \frac{\delta s_0}{s_0} + \frac{\delta s}{s}. \quad (8)$$

Podľa definície špecifických aktivít (aktivita na váhovú jednotku)

$$s_0 = \frac{n_0}{m_0}; \quad s = \frac{n}{m}, \quad (9)$$

kde m_0 a m sú ľubovoľné množstvá látok, ktorých aktivita je n_0 a n . Vzhľadom na rovnice (9) nadobudne rovnica (8) tvar

$$\frac{\delta i}{i} = \frac{\delta n_0}{n_0} + \frac{\delta n}{n} + \frac{\delta m_0}{m_0} + \frac{\delta m}{m}. \quad (10)$$

Z rovníc (3, 4, 5 a 9) vyplýva, že pre stanovenie x nie je nevyhnutné poznať hodnoty m_0 a m , ale postačuje stanoviť iba ich pomer k :

$$\text{ak } k = \frac{m_0}{m}, \quad \text{potom } i = \frac{n_0}{n \cdot k}. \quad (11)$$

V tomto prípade rovnica pre relatívnu chybu $\delta i/i$ nadobudne tvar

$$\frac{\delta i}{i} = \frac{\delta n_0}{n_0} + \frac{\delta n}{n} + \frac{\delta k}{k}. \quad (12)$$

Porovnaním rovnice (10) a (12) dostáva sa podľa očakávania (11):

$$\frac{\delta k}{k} = \frac{\delta m_0}{m_0} + \frac{\delta m}{m}. \quad (13)$$

Diskusia

Na základe odvodených rovníc zhodnotíme vplyv jednotlivých faktorov na presnosť analýzy z hľadiska jej praktického uskutočnenia.

V rovnici (6) relatívna odchýlka stanovenia pridaného množstva y obyčajne býva omnoho menšia než $\delta i/(i-1)$, potom vplyv tejto veličiny na presnosť analýzy sa môže zanedbať. (Malé množstvá $y \lll 1$ g sa môžu pripraviť obyčajným zriedovaním látky v rozpustenom stave tak, aby ich nepresnosť bola napríklad $\sim 0,005$ %.)

Z rovníc (3, 4, 11) vyplýva pre analýzy (stanovenie x), že postačuje stanoviť iba váhový pomer k určitých množstiev m_0 a m rádioaktívnych látok s vyhovujúcou presnosťou (12).

Na túto okolnosť (pri $k=1$) sa poukazuje v rade prác, o ktorých diskutuje J. Růžička [1]. Na základe tohto poznatku, ako aj skutočnosti, že presnosť analýzy nie je funkciou stanovovaného množstva látky x (6, 10, 12), metóda izotopového zriedenia sa zaradila medzi najcitlivejšie analytické metódy [1, 12].

V prípade, že váhový pomer k alebo samotné množstvá m_0 a m sú stanovené omnoho presnejšie než aktivity n_0 a n (10, 12) (a hodnota pozadia je omnoho menšia než aktivita meraných vzoriek), môže sa usudzovať, že stanovenia špecifických aktivít látok podliehajú štatistickým zákonitostiam jadrových premien.

Ak sú splnené uvedené podmienky a rádioaktívne vzorky sa merajú tak, že pre každú vzorku sa zaregistruje rovnaký počet častíc jadrového žiarenia (N), rovnica (6) nadobudne tvar

$$\frac{\delta x}{x} \Big|_{\%} = \frac{i}{i-1} \cdot \frac{200}{N_0^{1/2}} \quad \text{pre } N = N_0 = \text{const}, \quad (14)$$

pretože

$$\frac{\delta i}{i} = \frac{1}{(m_0 s_0 t_0)^{1/2}} + \frac{1}{(mst)^{1/2}} = \frac{2}{N_0^{1/2}} = 2\sigma. \quad (15)$$

Z rovnice (15) a (5) vyplýva (pri $m = m_0$) vzťah medzi časmi merania aktivity týchto množstiev látky:

$$t = i \cdot t_0. \tag{16}$$

Uvedený vzťah medzi množstvami ($k = 1$) sa môže považovať z praktického hľadiska za najvhodnejší.

Pri konštantnom čase merania aktivity rovnakých množstiev vzoriek relatívna odchýlka stanovenia x podľa rovnice (6) je:

$$\frac{\delta x}{x} \Big|_{\%} = \frac{i}{i^{1/2} - 1} \cdot \frac{100}{(m_0 s_0 t_0)^{1/2}} \quad \text{pre } t = t_0 = \text{const}, \tag{17}$$

pretože v tomto prípade

$$\frac{\delta i}{i} = \frac{1}{(m_0 s_0 t_0)^{1/2}} + \frac{1}{(m_0 s_0 t_0)^{1/2}} = \frac{1 + i^{1/2}}{(m_0 s_0 t_0)^{1/2}}. \tag{18}$$

Grafické znázornenie rovníc (14, 17) je na obr. 1.

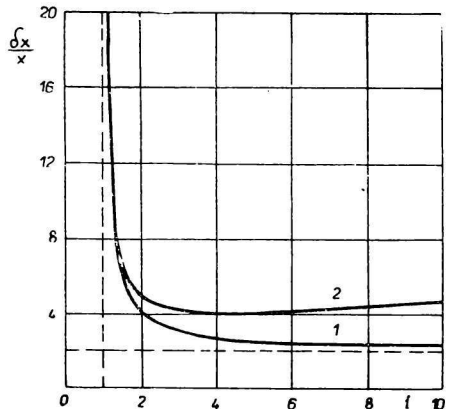
Pri $t = \text{const}$ relatívna odchýlka stanovenia nadobúda minimálnu hodnotu podľa rovnice

$$\frac{d}{di} \left(\frac{\delta x}{x} \right) = \frac{0,5 \cdot i^{1/2} - 1}{(i^{1/2} - 1)^2 (m_0 s_0 t_0)^{1/2}} = 0 \tag{19}$$

pri $i = 4$, ktorá je podmienkou optimálneho izotopového zriadenia. Tejto hodnote zodpovedajú vzťahy medzi množstvami látok: $x = 3$ y pre metódu priameho izotopového zriadenia (3) a $x = y/3$ pre metódu obráteného izotopového zriadenia (4).

V oblasti uvedeného izotopového zriadenia sa môže uskutočniť aj analýza, ak sa aktivity merajú v režime $N = \text{const}$ (potom $t = 4 t_0$), pretože pri izotopovom zriadení $i \gg 1$ (7) presnosť analýzy sa zvýši iba 1,33 krát, avšak na úkor zvýšenia času merania aktivity izotopove zriadenej látky $t \gg t_0$.

Ak sa podmienky analýzy líšia iba rozličným spôsobom merania rádioaktívnych preparátov, presnosť analýzy pri $N = \text{const}$ je $(i^{1/2} + 1)/2$ krát väčšia než pri $t = \text{const}$ (obr. 1).



Obr. 1. Závislosť relatívnej odchýlky stanovenia v percentách od izotopového zriadenia i .

1. pre $N = N_0 = \text{const}$ ($\text{const} = 10\ 000$ imp);
2. pre $t = t_0 = \text{const}$ ($m_0 s_0 t_0 = 10\ 000$ imp).

Na základe rovnice (15) sa môže odporúčať pracovať s látkami, ktorých pôvodná špecifická aktivita (v imp/min . g) zodpovedá vzťahu (20) (alebo je väčšia):

$$s_0 = \frac{10^4}{\sigma^2 m_0 t_0} = \frac{10^4}{\sigma^2 x}, \quad (20)$$

kde x = stanovované množstvo látky vyjadrené v gramoch,

σ = relatívna chyba merania aktivity v percentách, s ktorou merania budú uskutočnené, ak čas merania $t_0 = x/m_0$ [min.].

Odvozené rovnice a ich použitie demonštrujeme na nasledujúcom príklade:

Metódou priameho a takisto obráteného izotopového zriedenia sa stanovuje 15 mg látky. Podľa metódy priameho izotopového zriedenia sa pridá 5 mg tej istej rádioaktívnej látky a podľa metódy obráteného izotopového zriedenia 45 mg nerádioaktívnej látky (stanovovaná látka je rádioaktívna). Na meranie aktivity látok sa izolujú množstvá $m = m_0 = 3$ mg ($s_0 = 2,66 \cdot 10^6$ imp/min . g).

Relatívna odchýlka stanovenia pri $t = t_0 = 5$ minút je:

$$\frac{\delta x}{x} = \frac{4}{4^{1/2} - 1} \cdot \frac{100}{(3 \cdot 10^{-3} \cdot 2,66 \cdot 10^6 \cdot 5)^{1/2}} = 2 \%$$

Pri zaregistrovaní rovnakého počtu impulzov $N = N_0 = 40\,000$ impulzov ($t_0 = 5$ minút, $t = 20$ minút):

$$\frac{\delta x}{x} = \frac{4}{4 - 1} \cdot \frac{200}{(40\,000)^{1/2}} = 1,33 \%$$

Z príkladov vyplýva, že sumárne množstvo látky po izotopovom zriedení podľa metódy obráteného izotopového zriedenia ($x + y = 60$ mg) je väčšie než pri metóde priameho izotopového zriedenia ($x + y = 20$ mg).

Pri praktických stanoveniach, vo všeobecnom prípade, ak stanovované množstvo nie je známe ani približne, analýza sa uskutočňuje najprv informatívne, t. j. na základe viacerých vzoriek (prípadne jedna vzorka sa presne rozdelí na viac častí), ktoré sa stanovujú tak, aby sa jednotlivé stanovenia postupne približovali optimálnym podmienkam stanovenia. Rozdelenie vzoriek na viac častí, ako aj uvedený rozdiel medzi analýzami nevplyva na presnosť analýzy, pretože presnosť nezávisí od x ani od $(x + y)$, ale od špecifickej aktivity, času merania a množstiev izolovaných látok, ktorých aktivita sa meria. Izolácia látok podľa V. Majera [4] sa uskutočňuje bez ohľadu na výťažok tak, aby látky boli úplne čisté. Podľa uvedeného sa môže usudzovať, že z hľadiska praktického (formálneho) uskutočnenia analýzy medzi metódami priameho a obráteného izotopového zriedenia nie je podstatný rozdiel a môže sa dosiahnuť rovnaká presnosť pri oboch metódach. V literatúre [1] sa z hľadiska presnosti dáva prednosť metóde priameho izotopového zriedenia.

Tabuľka 1

Porovnanie experimentálne stanovených hodnôt [3, 8] relatívnych odchýlok analýzy s vypočítanými hodnotami v závislosti od izotopového zriedenia i

Bi : Bi*	Bi v mg	Bi* v mg	$\frac{\delta x}{x}$ v % experimentálne stanovené	$i = 1 + \frac{Bi}{Bi^*}$	$\frac{\delta x}{x}$ v % vypočítané
5 : 1	8,46	1,69	1,1	6	1,2
	8,46	1,69	1,2		
1	6,77	3,38	2,4	3	1,5
	6,77	3,38	1,6		
1 : 1	5,08	5,08	11,8	2	2,0
	5,08	5,08	9,2		

Presnosťou metód izotopového zriedenia sa zaoberal H. Weiler [9]. K tejto práci treba pripomenúť, že namiesto relatívnej odchýlky stanovenia sa uvažuje diferenciál logaritmu stanovenia, čo potom má za následok, že chyba analýzy sa rovná nule, ak špecifické aktivity látok sa stanovujú s rovnakou presnosťou. Takýto dôsledok nemôže zodpovedať skutočnosti.

V práci P. Lebretona [10] sa študuje presnosť metódy priameho izotopového zriedenia a uvádzajú sa rovnice pre merania aktivít v režimoch $N = \text{const}$, $t = \text{const}$. Relatívna odchýlka pôvodnej špecifickej aktivity sa však neuvažuje, a preto sa pre stanovenie špecifickej aktivity izotopove zriedenej látky predpokladá 96 % štatistická odchýlka ($\delta s/s = 2 \cdot N^{-1/2}$), čo je formálne rovnocenné rovnosti uvedených relatívnych odchýlok pre merania v režime $N = \text{const}$. Z tohto dôvodu relatívna odchýlka stanovenia x (14), vyjadrená cez váhové množstvá, pre uvedenú metódu (3):

$$\frac{\delta x}{x} \Big|_{\%} = \frac{x + y}{x} \cdot \frac{200}{N^{1/2}} \quad (21)$$

je totožná s rovnicou, ktorú odvodil Lebreton.

Uvedený postup sa zachováva aj pri $t = \text{const}$. V tomto prípade relatívne odchýlky stanovenia špecifických aktivít nie sú rovnaké a rovnica odvodená analogickým postupom ako pri $N = \text{const}$ nemôže byť správna. Správna rovnica pri $t = \text{const}$, vyjadrená cez váhové množstvá, dostáva sa z rovnice (17) dosadením za i váhové množstvá podľa (3), keď relatívna odchýlka pre stanovenie x môže nadobudnúť tvar

$$\frac{\delta x}{x} \Big|_{\%} = \frac{(x+y) \cdot y^{1/2} + (x+y)^{3/2}}{xy^{1/2}s_0^{1/2}t_0^{1/2}m_0^{1/2}} 100. \quad (22)$$

Pre porovnanie uvádzame rovnicu z práce [10], prepísanú podľa našich označení:

$$\frac{\delta x}{x} \Big|_{\%} = \frac{(x+y)^{3/2}}{xy^{1/2}s_0^{1/2}t_0^{1/2}} 200, \quad (23)$$

podľa ktorej $m_0 = 1$.

I. P. Alimarin a G. N. Bilimovič [3, 8] sa zaoberajú experimentálnym stanovením presnosti analýzy založenej na izotopovom zriedení. Táto práca umožňuje porovnať experimentálne stanovené odchýlky analýzy bizmutu v závislosti od pomeru B_i B_i^* s vypočítanými hodnotami, ktoré uvádzame v tab. 1.

Zjavný nesúhlas experimentálne stanovených hodnôt s vypočítanými hodnotami pri pomere B_i $B_i^* = 1$ je zrejme podmienený tými faktormi, ktoré pri tomto stanovení sa odlišne uplatňovali než pri ostatných stanoveniach.

О АНАЛИЗЕ, ОСНОВАННОМ НА ИЗОТОПНОМ РАЗБАВЛЕНИИ РАДИОАКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА

Я. Клас

Кафедра радиохимии и радиационной химии Словацкого политехнического института,
Братислава

В статье обсуждается точность методов прямого и обратного изотопного разбавления, а также оптимальные условия для проведения анализа.

Обращается внимание на то, что наиболее важной характеристикой методов изотопного разбавления является величина i , которая характеризует степень изотопного разбавления радиоактивного вещества веществом неактивным:

$$i = \frac{s_0}{s} = \left(\frac{\text{количество неактивного вещества}}{\text{первоначальное количество радиоактивного вещества}} + 1 \right).$$

Числовое равенство между соотношением удельных активностей s_0/s и действительными количествами, в соответствии с выше приведенным уравнением, является необходимым условием для проведения анализа на основе изотопного разбавления.

Было выведено уравнение, дающее относительное отклонение при определении неизвестного количества вещества x :

$$\frac{\delta x}{x} = \frac{\delta y}{y} + \frac{i}{i-1} \cdot \frac{\delta i}{i},$$

которое действительно для приведенных методов, а также показывает, что этими методами можно достигнуть одинаковой точности.

Важно то, что точность методов изотопного разбавления не зависит от определяемого количества, поэтому можно применять их для анализа микроколичеств.

Для практического применения данное уравнение можно записать в виде:

$$\frac{\delta x}{x} \Big|_{\%} = \frac{i}{i-1} \frac{200}{N_0^{1/2}} \quad \text{при } N = N_0 = \text{const},$$

при измерении активности образцов отсчитыванием одинаковых количеств импульсов (N) или:

$$\frac{\delta x}{x} \Big|_{\%} = \frac{i}{i^{1/2}-1} \frac{100}{(m_0 s_0 t_0)^{1/2}} \quad \text{при } t = t_0 = \text{const},$$

при одинаковом времени измерения (t) активности образцов. (s_0 — первоначальная удельная активность вещества, $m_0 = \text{const}$ — количества изолированных веществ, активность которых определяется.) Относительное отклонение достигает минимального значения при $i=4$, которое можно считать условием оптимального изотопного разбавления.

Preložila T. Dillingerová

BEITRAG ZUR ANALYSE, DIE AUF DER ISOTOPENVERDÜNNUNG EINES RADIOAKTIVEN STOFFES BEGRÜNDET IST

J. Klas

Lehrstuhl für Radiochemie und Strahlenchemie an der Slowakischen Technischen Hochschule, Bratislava

Die Arbeit befasst sich mit der Genauigkeit von Methoden der direkten und umgekehrten Isotopenverdünnung, sowie mit den optimalen Bedingungen der Durchführung der Analyse.

Es wird darauf hingewiesen, dass die wesentlichste Charakteristik von Isotopenverdünnungsmethoden die Grösse i ist, die die Stufe der Isotopenverdünnung des radioaktiven Stoffes mit dem inaktiven Stoffe charakterisiert:

$$i = \frac{s_0}{s} = \left(\frac{\text{Menge des inaktiven Stoffes}}{\text{ursprüngliche Menge des radioaktiven Stoffes}} + 1 \right)$$

Die zahlenmässige Gleichheit zwischen dem Verhältnis der spezifischen Aktivitäten s_0/s und den wirklichen Mengen nach der obenerwähnten Gleichung ist die notwendige Bedingung für die Verwirklichung der Analyse auf Grund der Isotopenverdünnung.

Es wurde eine Gleichung abgeleitet, die die relative Abweichung der Bestimmung einer unbekanntem Stoffmenge x ausdrückt:

$$\frac{\delta x}{x} = \frac{\delta y}{y} + \frac{i}{i-1} \cdot \frac{\delta i}{i},$$

die Gemeingültigkeit für die angewendeten Methoden hat und die auf die Möglichkeit der Erreichung einer gleichen Genauigkeit für diese beide Methoden hinweist.

Eine wichtige Eigenschaft der Genauigkeit der Isotopenverdünnungsmethoden ist

ihre Unabhängigkeit von der zu bestimmenden Mengen, wodurch die Verwendung dieser Methoden für die Analyse von Mikromengen ermöglicht wird.

Vom Standpunkt der praktischen Verwendung kann die obenstehende Gleichung geschrieben werde:

$$\frac{\delta x}{x} \Big|_{\%} = \frac{i}{i-1} \cdot \frac{200}{N_0^{1/2}} \quad \text{für } N = N_0 = \text{const}$$

bei Registrierung der Probenaktivität durch Aufzeichnung der gleichen Anzahl der Impulsen (N) und

$$\frac{\delta x}{x} \Big|_{\%} = \frac{i}{i^{1/2}-1} \cdot \frac{100}{(m_0 s_0 t_0)^{1/2}} \quad \text{für } t = t_0 = \text{const}$$

bei konstanter Messzeit (t) der Probenaktivität (s_0 ist die ursprüngliche spezifische Aktivität des Stoffes, $m_0 = \text{const}$ sind die Mengen der isolierten Stoffe, deren Aktivität bestimmt wird). Diese relative Abweichung erreicht den minimalen Wert bei $i = 4$, die als die Bedingung der optimale Isotopenverdünnung angesehen werde kann.

Preložila A. Klasová

LITERATÚRA

1. Růžička J., *Chem. listy* **56**, 783 (1962).
2. Rosenblum C., *Anal. Chem.* **29**, 1740 (1957).
3. Alimarin I. P., Bilimovič G. N., *Internat. J. Appl. Radiation and Isotopes* **7**, 169 (1960).
4. Majer V., *Základy jaderné chemie*, 436—465. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1961.
5. Tölgyessy J., *Jadrové žiarenie v chemickej analýze*, 199—218. Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry, Bratislava 1962.
6. Broda E., Schönfeld T., *Radiochemische Methoden der Mikrochemie (Handbuch der mikrochemischen Methoden, Bd II)*, 142—160. Springer-Verlag, Wien 1955.
7. Aronoff S., *Techniques of Radiobiochemistry*. The Iowa State College Press. Press-Building, Ames, Iowa, USA 1956. Preklad do ruštiny: Aronov S., *Izotopnyje metody v biochímii*, 68—74. Izdatel'stvo inostrannoj literatury, Moskva 1959.
8. Bilimovič G. N., Alimarin I. P., *Ž. anal. chim.* **12**, 685 (1957).
9. Weiler H., *Internat. J. Appl. Radiation and Isotopes* **12**, 49 (1961).
10. Lebreton P., *Bull. Soc. chim. France* **1960**, 179.
11. Položij G. N., Pachareva N. A., Stepanenko I. Z., Bondarenko P. S., Velikoivanenko I. M., *Matematičeskij praktikum*, 16. Gosudarstvennoje izdatel'stvo fiziko-matematičeskij literatury, Moskva 1960.
12. Růžička J., Starý J., *Talanta* **8**, 535, 775 (1961).

Do redakcie došlo 30. 4. 1963

Adresa autora:

Prom. chemik Ján Klas, Katedra rádiochemie a radiačnej chemie SVŠT, Bratislava, Kollárovo nám. 2.