

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**НОВЫЕ ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ****ПРИМЕНЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ
В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ*****М. Б. Нейман и В. Б. Миллер***

Наряду с широким применением радиоактивных изотопов в промышленности, биологии, медицине, неорганической, органической и физической химии они также часто применяются в аналитической химии для проведения серийных анализов и для решения ряда вопросов научно-исследовательской работы. Ниже мы кратко рассмотрим основные направления применения радиоактивных изотопов в аналитической химии, распределив материал по трём разделам: физические методы анализа, химические методы анализа и применение радиоизотопов для исследовательской работы.

А. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

В этом разделе мы рассмотрим такие методы проведения анализов, при которых применяются только физические измерения и производятся физические манипуляции без применения химического разделения веществ и без каких-нибудь других химических операций.

1. Определение элементов, обладающих природной, радиоактивностью

Большое число природных элементов (Ra, Rn, U, Th и т. д.), расположенных в конце периодической системы элементов Менделеева, а также некоторые элементы с меньшим молекулярным весом (K, Rb, Sm и др.) обладают природной радиоактивностью и распадаются, испуская α - и β -частицы. При помощи ионизационной камеры, счётчиков или радиографии можно качественно, а во многих случаях также и количественно определить эти элементы в исследуемом веществе. Общеизвестно определение радия и эманации радия по производимой ими ионизации¹.

За последние годы разработан и внедрён в практику метод количественного определения калия при помощи регистрации β -частиц, испускаемых изотопом K^{40} . Этот изотоп, содержащийся в природном калии в количестве 0,011%, обладает периодом полураспада $1,3 \cdot 10^9$ лет и максимальной энергией β -частиц 1,36 Мэв. Как показано было рядом исследователей^{2, 3}, образцы, содержащие калий, при толщине, превосходящей 0,4 г/см², характеризуются постоянным излучением, не зависящим от толщины. При этом счётность образца в широких пределах прямо пропорциональна концентрации в нём калия. Градуировочная кривая для определения калия приведена для примера на рис. 1, взятом из работы Година². При съёмке этой градуировочной кривой авторы пользовались тонкостенным цилиндрическим счётчиком, на который надвигался полый тонкостенный сосуд, заполненный сухим порошком, содержание калия в котором требовалось определить.

Разумеется, толщина слоя калия в этом случае значительно превосходила 0,4 г/см², что позволяло обходиться без поправки на самопоглощение. Ясно, что различные химически чистые вещества, содержащие калий в различных количествах, например соли $KClO_3$, KCl и $KMnO_4$, должны обладать различными интенсивностями излучения, отвечающими процентному содержанию в них калия. Подобное соотношение отчётливо видно из рис. 2.

Большое практическое значение в радиотехнической промышленности имеет количественное определение содержания тория в вольфрамовой проволоке. Быстрый и удобный метод определения небольших примесей тория в вольфраме по радиоактивному излучению разработала Михалева⁴. Она сконструировала специальный счётчик с полым никелевым анодом, толщина стенки которого меньше 0,1 мм. Если вдвинуть внутрь полого анода торированный вольфрам, то счётчик регистрирует сверх фона число импульсов, пропорциональное содержанию тория в вольфраме. Автору, который воспользовался этой новой чувствительной методикой, удалось показать, что концентрация тория в отдельных участках проволоки, содержащей в среднем 1,1% тория, колеблется в широких пределах. В приведённой на стр. 96 таблице сопоставлен ряд определений автора, полученных в результате радиометрических измерений отдельных участков 55-метровой проволоки.

Природная радиоактивность, как было выше указано, может определяться также методом радиографии. Этот метод для определения содержания небольших количеств радия — порядка 10^{-11} г — в растениях был недавно разработан Дробковым⁵. Согласно этому методу содержащее следы радия растение прижимается к светочувствительному слою фотопластинки. После соответствующей экспозиции фотопластинка проявляется, причём её почернение будет больше в тех местах, вблизи от которых были распределены большие концентрации радия.

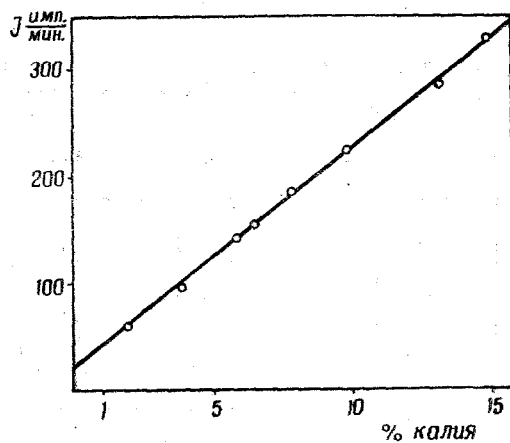


Рис. 1. Градуировочная прямая для определения калия.

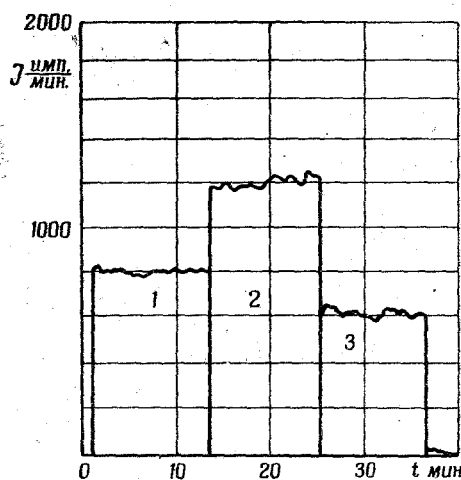


Рис. 2. Интенсивность излучения различных калиевых солей:

1 — KClO_3 , 2 — KCl , 3 — KMnO_4 .

Дробков вырастил клевер, горох и некоторые другие растения на водных культурах, содержащих следы радия. Полученное этим

Таблица I

Определение тория в вольфрамовой проволоке

№ образца	% тория	№ образца	% тория	№ образца	% тория
1	1,4	7	0,4	13	1,2
2	1,0	8	2,4	14	0,8
3	0,7	9	0,8	15	0,9
4	1,2	10	0,3	16	2,7
5	1,0	11	1,5	17	1,3
6	1,1	12	1,0	18	1,2

автором негативное изображение радиографии листьев гороха, на котором ясно видны почернения против мест с большей концентрацией радия, представлено на рис. 3. На позитивных отпечатках,

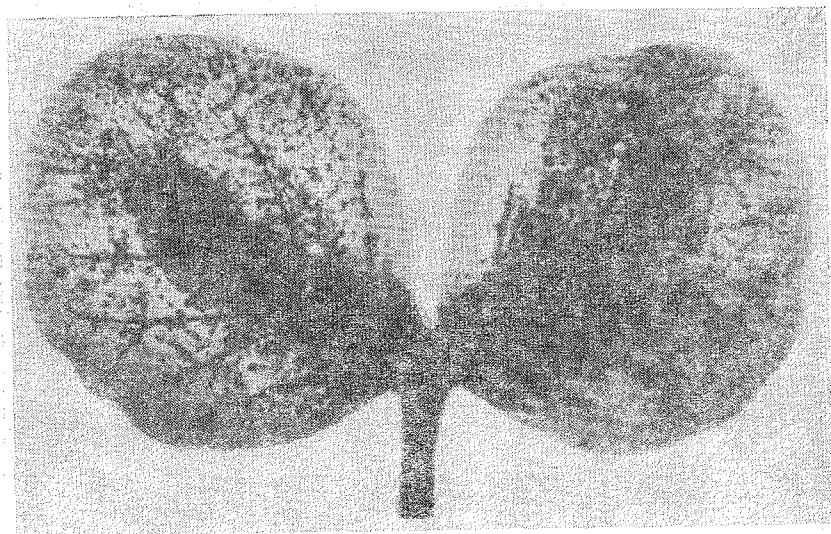


Рис. 3. Негативное изображение радиографии листьев гороха.

подобных изображенной на рис. 4 радиографии клевера, местам с большей концентрацией радия соответствуют белые участки.

Фотометрируя почернение негативов, экспонированных и проявленных в стандартных условиях, можно производить, как утверждает автор, количественное определение содержания в растениях радия и других радиоактивных элементов.

В заключение этого раздела нам хотелось бы отметить, что научный сотрудник Московского университета В. И. Спицын в 1917 г. первым широко применил метод измерения природной радиоактивности для исследований в области аналитической химии^{6,7}.

2. Эманационный метод

Уран, радий, торий, актиний и ряд других элементов, обладающих природной радиоактивностью, образуют в процессе распада радиоактивные газы — радон, торон и актинон. Если в исследуемых образцах наступило радиоактивное равновесие, то, удаляя из них перечисленные выше газы и определяя их радиоактивность при помощи α -счётчика или электрометра, можно вычислить содержание в образцах радия, тория и некоторых других элементов. Такой приём, часто применяемый для определения природных радиоактивных элементов, называется эманационным методом.

Коловрат-Червинский около 35 лет назад разработал и широко применял метод выделения радона из расплавленных солей для определения содержания в них радия⁸.

Хлопин и Пасвик в своих исследованиях миграции радия разработали метод эманирования для определения радия в водных растворах⁹.

Авторы цитированной работы предварительно растворяли образцы, осаждали барий и радий в виде сульфатов и переводили радий

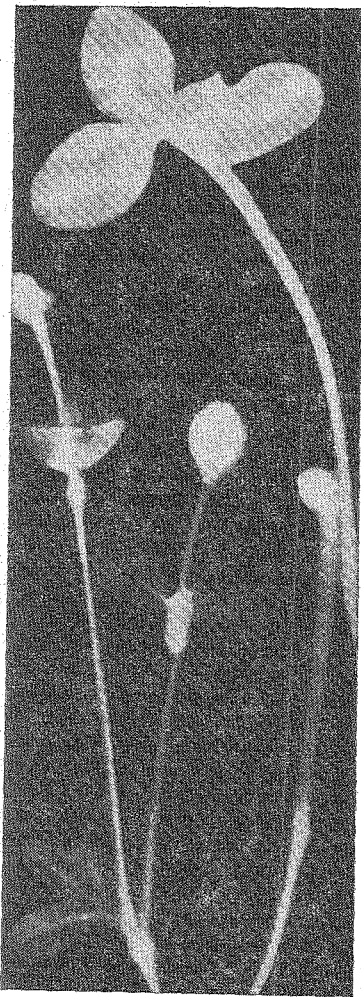


Рис. 4. Позитивное изображение радиографии клевера.

в раствор путём сплавления сульфатов с содой. Далее из этого раствора эманация выдувалась струёй воздуха и её активность определялась при помощи электрометра.

Метод определения тория по торону был подробно разработан Барановым¹⁰.

Установка, применявшаяся этим исследователем, схематически изображена на рис. 5. Раствор, содержание тория в котором требуется

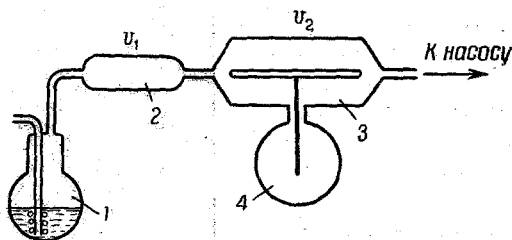


Рис. 5. Схема установки для определения тория методом эманирования. 1 — колба с раствором ториевых солей, 2 — осушитель, 3 — ионизационная камера, 4 — электрометр.

определить, помещается в колбе 1. Воздух, продуваемый через этот раствор, увлекает с собой торон в осушитель 2, объём которого равен v_1 , и ионизационную камеру 3 (её объём — v_2). Сила тока I , определяемая электрометром 4, связана с количеством эманации E , выделяемой в единицу времени, и объёмной скоростью воздуха ω уравнением

$$I = kE \left(e^{-\frac{\lambda v_1}{\omega}} - e^{-\frac{\lambda (v_1 + v_2)}{\omega}} \right). \quad (1)$$

Здесь λ — константа распада, а k — константа, зависящая от конструкции прибора.

Если измерять силу тока I в зависимости от скорости продувания воздуха ω , то получается кривая с максимумом, изображённая на рис. 6.

Приравнявая нулю производную $\frac{dI}{d\omega}$, легко найти значение $\omega_{\text{макс}}$, отвечающее максимальному току. Задавая скорость продувания воздуха

$$\omega_{\text{макс}} = \frac{\lambda v_2}{\ln \frac{v_1 + v_2}{v_1}}, \quad (2)$$

можно обеспечить максимальную чувствительность определения тория.

Сравнение метода определения по торону с весовым методом определения тория в монацитовых песках произвёл Хельмик¹¹. Ока-

залось, что расхождение обычно не превышает 2%, но метод эманирования требует гораздо меньше времени.

Подробное описание аппаратуры, применяющейся для определений по эманационному методу, можно найти в статье Эванса¹².

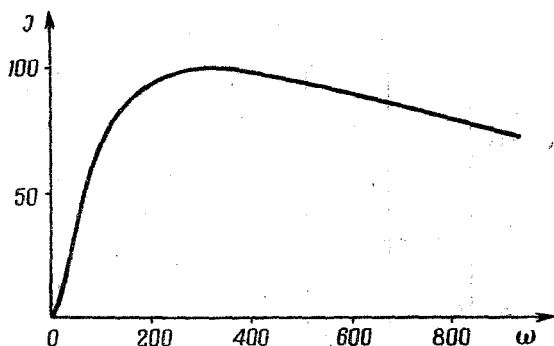


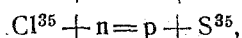
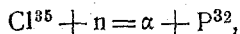
Рис. 6. Зависимость силы ионизационного тока I от скорости продувания воздуха ω .

Различные применения метода описаны в монографии Кюри¹³ и в недавно появившейся статье Баранова, Заборенко и Несмеянова¹⁴.

3. Одновременное определение двух радиоактивных элементов, отличающихся по энергии излучения

Во многих случаях, когда необходимо определить содержание в образце двух радиоактивных изотопов, это можно сделать, если они обладают сильно отличающимися энергиями излучения.

С подобной задачей мы столкнулись при определении продуктов реакции хлора с нейтронами. Как известно, в этом случае по реакциям:



получаются изотопы P^{32} и S^{35} с периодами полураспада 14,3 дня и 87 дней. Измеряя суммарную активность при помощи торцевого счётчика с тонким слюдяным окошком, мы получили зависимость активности I от количества продуктов, изображённую прямой I на рис. 7.

Для раздельного определения фосфора можно воспользоваться тем, что энергия испускаемых им β -частиц 1,7 Мэв во много раз превосходит энергию β -частиц серы (0,17 Мэв). Если измеряемый образец прикрыть листочком алюминия толщиной 0,1—0,2 мм, то

излучение серы поглотится полностью, тогда как β -частицы фосфора почти на 100% пройдут через экран. Градуировочная кривая, снятая в присутствии экрана, также показана на рис. 7. Ясно, что по прямой 1 можно определить содержание фосфора, а по разности между прямыми 1 и 2 — содержание серы. Разумеется, при этом необходимо вводить поправки на самопоглощение, просчёты и т. д.

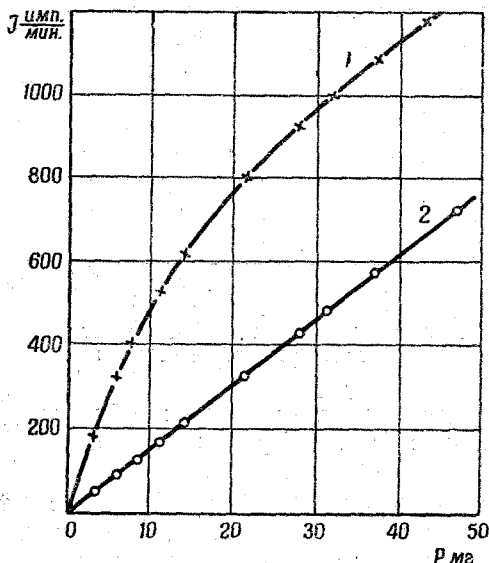


Рис. 7. Градуировочные кривые для определения S^{35} и P^{32} . Кривая 1 отвечает суммарной активности P^{32} и S^{35} , кривая 2 — активности одного P^{32} .

Аналогичным образом можно производить одновременное определение в образце изотопов I^{131} и P^{32} . В этом случае необходимо подобрать экран такой толщины, чтобы полностью задержать β -частицы иода ($0,6 \text{ Мэв}$) и фосфора ($1,7 \text{ Мэв}$) и практически полностью пропустить γ -излучение иода. По последнему излучению определяется иод, а по разности фосфор.

Недавно был разработан метод¹⁵ одновременного определения в образцах Na^{24} и K^{42} , обладающих различными максимальными энергиями β -частиц: $1,39$ и $3,58 \text{ Мэв}$ соответственно. Эти изотопы испускают также γ -кванты различной энергии. При помощи специально подобранного экрана удалось наладить определение указанных элементов с точностью $3,5\%$. Следует отметить, что весьма трудоемкое весовое определение натрия и калия требует не менее 12 часов, тогда как радиометрический метод позволяет получить результаты в течение $10-15$ минут.

4. Раздельное определение двух радиоактивных изотопов по анализу кривых распада

В некоторых случаях можно раздельно определить два радиоактивных изотопа, воспользовавшись различием во времени их полу-

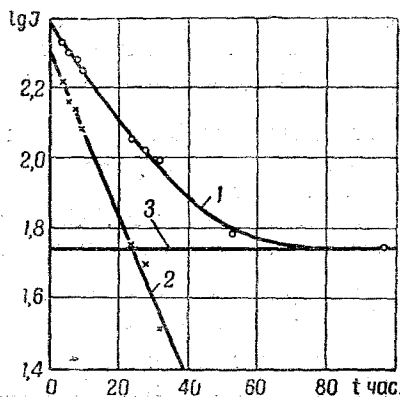


Рис. 8. Раздельное определение K^{42} и Ca^{45} путём анализа суммарной кривой распада. 1—суммарная кривая распада Ca^{45} и K^{42} , 2—распад K^{42} , 3—распад Ca^{45} .

распада. Мы столкнулись с подобным случаем при определении в образцах изотопов K^{42} и Ca^{45} . Первый из них обладает периодом полураспада 12,4 часа, а второй — 152 дня. Наблюдая в течение

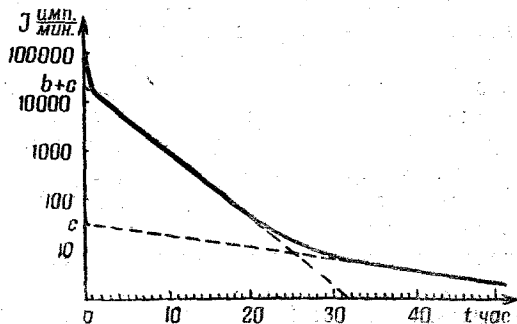


Рис. 9. Раздельное определение Al (2,3 мин.), Mn (2,6 часа) и Na (14,8 часа) путём анализа суммарной кривой распада.

100 часов кривую распада, изображённую на рис. 8 в полулогарифмических координатах, мы могли разложить эту кривую на две составляющие 2 и 3, изображённые на том же рисунке. Наклон

прямой 2 отвечает времени полураспада K^{42} , а прямой 3 — времени полураспада Ca^{45} . Продолжив эти прямые до пересечения с осью ординат, можно определить активности, а следовательно, и количества обоих радиоизотопов в начальный момент времени.

Если периоды полураспада отличаются сильно, удаётся произвести анализ и в более сложных случаях, когда в смеси содержится три или даже больше радиоизотопов. В качестве примера можно привести разработанный Бойдом¹⁶ метод определения в алюминии марганца и натрия.

Приведённая в цитированной работе кривая распада, изображённая на рис. 9, легко может быть разложена на три компонента, наклоны которых отвечают времени полураспада алюминия (2,3 мин.), марганца (2,59 часа) и натрия (14,8 часа). Содержание в алюминии марганца и натрия может быть определено, как указано выше.

5. Определение радиоизотопов по α -трекам в фотоэмульсии

Метод толстослойных эмульсий, введённый Мысовским¹⁷ и усовершенствованный Ждановым¹⁸, в настоящее время широко применяется в ядерной физике и является незаменимым средством исследования космических лучей, мезонов и разнообразных ядерных реакций.

Этот метод нашёл также применение в аналитической химии для определения небольших количеств урана и тория при их совместном присутствии. Если на толстослойную фотоэмульсию наложить чрезвычайно тонкий слой вещества, содержащего уран, находящийся в равновесии с другими членами семейства, то в фотоэмульсию будут попадать α -частицы, получающиеся при распаде U , U , Th , Pa и других членов ряда. Пробеги этих частиц в фотоэмульсии в согласии с правилом Гейгера-Нуттола связаны с периодами полураспада соответствующих элементов. Если после достаточной экспозиции, выбираемой в зависимости от концентрации урана в веществе, проявить фотопластинку, то при рассмотрении её под микроскопом при большом увеличении видны треки α -частиц различной длины.

В результате измерения нескольких сот треков легко вычислить распределение вероятностей нахождения трека как функцию его длины. Полученная таким образом кривая для урана отличается от аналогичной кривой для тория, члены семейства которого характеризуются другими величинами пробега.

Построение кривой, полученной подобным методом для неизвестного образца, позволяет не только сделать заключение, что в образце содержатся уран и торий, но и определить относительные количества этих веществ. Счёт треков α -частиц в толстослойных эмульсиях значительно облегчается, если рассматривать стереоскопические снимки группы треков.

Разработка такой методики была выполнена и описана более 20 лет назад¹⁹.

6. Активационный анализ

Около 12 лет назад А. А. Гринберг²¹ предложил определять содержание иридия в платине методом нейтронного облучения образца. При этом, как показал Гринберг, благодаря большому поперечному сечению иридия можно легко обнаружить содержание в платине 0,1% иридия. Последний количественно определяется по активности образующегося изотопа Ir^{194} . Такой метод анализа, введенный в науку Гринбергом, в дальнейшем получил название активационного анализа. За последние годы активационный анализ получил широкое распространение и известен в нескольких видоизменениях.

Наиболее распространенный вид активационного анализа связан с облучением анализируемого вещества медленными нейтронами. При этом изотопы с большими сечениями могут быть определены в чрезвычайно незначительных концентрациях. Этим методом Броун²² и Гольдберг²³ определили ничтожные содержания галлия, золота, палладия и рения в метеоритах (10^{-5} — $10^{-6}\%$). Другие авторы²⁴ определили неодим, празеодим и церий в смеси редких земель. Тобиаш с сотрудниками²⁵ разработал активационный анализ золота в тканях животных. При этом чувствительность определения составляет $10^{-5}\%$. Высокая чувствительность анализа в значительной степени объясняется применением мощных потоков нейтронов от уранового реактора. В последнее время этот метод часто применяется на практике для определения мышьяка в германии²⁶, гафния в цирконии, индия в олове, тантала в ниобии и покрытий золотом, серебром, кадмием и родием²⁷.

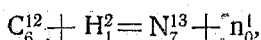
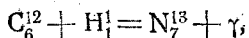
Активационный анализ позволяет в ряде случаев определить изотопный состав элемента. Такое применение активационного анализа основано на различии сечений поглощения медленных нейтронов различными изотопами, а также на различии продолжительности времени полураспада и энергии излучений образующихся изотопов.

В качестве примера можно привести анализ хлора, состоящего, как известно, из смеси изотопов Cl^{35} и Cl^{37} . Сечения этих изотопов равны $\sigma_{35} = 0,17 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ и $\sigma_{37} = 0,56 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$. Образующиеся при поглощении нейтронов изотопы Cl^{36} и Cl^{38} имеют периоды полураспада $4,4 \cdot 10^5$ лет и 38 минут и максимальные энергии β -частиц $E_{36} = 0,7 \text{ Мэв}$ и $E_{38} = 4,9 \text{ Мэв}$.

Ясно, что определение хлора путём нейтронной активации, разработанное Доделем²⁸, основано на счёте β -частиц, испускаемых изотопом Cl^{38} , так как активность изотопа Cl^{36} пренебрежимо мала.

Очевидно, что активационный анализ может быть с успехом применён для контроля обогащения хлора тяжёлым изотопом, например при термодиффузионном методе разделения изотопов хлора. Несомненно, что одним из многообещающих применений активационного метода анализа в будущем явится его использование для контроля разделения изотопов.

Часто применяется также другой вид активационного анализа, при реализации которого исследуемое вещество подвергается бомбардировке дейтеронами, протонами или α -частицами на циклотроне или ускорителе другого типа. В качестве примера такого типа анализа можно привести разработанный Арденне²⁹ метод определения углерода в железе. Короткоживущий изотоп азота N^{13} , получающийся при дейтеронной или протонной бомбардировке по реакциям:



испускает позитроны с энергией 1,24 Мэв. Получаемая активность измеряется на счётчике и сравнивается с активностью эталонов с известным содержанием углерода.

Облучение производилось на установке Ван-Граафа при напряжении 800 кВ. Доставка образцов для анализа с производства производилась при помощи пневматической почты. При вполне удовлетворительной точности анализ вместе с облучением отнимал всего 15 минут.

Существенным преимуществом активационного анализа является то обстоятельство, что при этом методе возможен анализ готовых изделий и деталей без их повреждения.

7. Анализ по нейтронному поглощению

Чрезвычайно изящной разновидностью физических методов анализа является анализ по поглощению нейтронов. Этим методом можно определить в исследуемом веществе содержание некоторых элементов

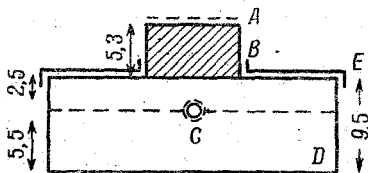
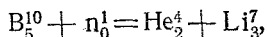


Рис. 10. Схема установки для количественного определения бора в стекле. A — детектор, B — испытуемое стекло, C — источник нейтронов, E — кадмиевая защита.

с большими сечениями поглощения. Метод поглощения медленных нейтронов может быть использован, например, для определения бора в стекле³⁰. Применяемая для этой цели установка схематически изображена на рис. 10. В качестве источника нейтронов в этом случае применён радий-бериллиевый источник, помещённый в парафиновом

блоке. Замедленные парафином нейтроны проходят через слой стекла и попадают на диспрозиевый детектор нейтронов. Ясно, что при возрастании содержания бора в стекле всё большее число нейтронов будет поглощаться за счёт реакции



и следовательно, активация детектора, связанная с образованием радиоизотопа Dy^{165} , будет уменьшаться. Если, воспользовавшись набором эталонов стекла, содержащих различные количества бора, измерить соответствующие активности нейтронного детектора Dy_2O_3 , легко построить градуировочную кривую для определения содержания бора в образцах стекла.

В случае применения поглощения нейтронов для анализа, индикация нейтронов может производиться не только при помощи различных детекторов, но и с помощью нейтронных счётчиков, наполненных фтористым бором. Такая установка для определения содержания бора в карбиде бора описана Валькером³¹. Схема этой установки изображена на рис. 11. Радий-бериллиевый источник помещён в парафиновом блоке. В этот же блок может вдвигаться сосуд, содержащий

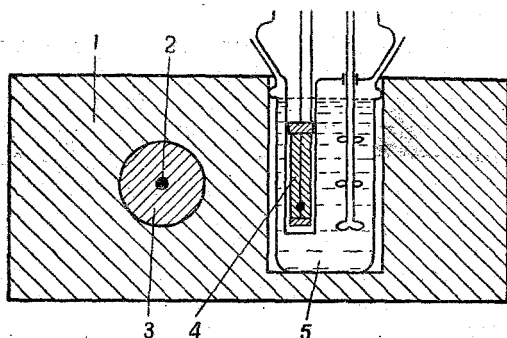


Рис. 11. Схема установки для количественного определения бора в карбиде бора. 1 — парафин, 2 — источник нейтронов, 3 — свинец, 4 — нейтронный счётчик, 5 — исследуемая суспензия карбида бора.

перемешиваемый с водой тонко измельчённый карбид бора. Поток медленных нейтронов, прошедших через взвесь карбида бора, попадает в счётчик 4. Ясно, что показания нейтронного счётчика уменьшаются с увеличением содержания бора в карбиде бора.

Рассмотренные выше физические методы радиометрического анализа благодаря своей простоте и скорости несомненно в дальнейшем будут всё шире и шире применяться в исследовательской работе и для контроля производственных процессов.

Б. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Радиометрические методы могут успешно применяться в сочетании с химическими методами разделения и определения отдельных компонентов.

1. Химическое разделение с радиометрическим контролем

В некоторых случаях целесообразно после разделения смеси на компоненты методом осаждения определить количества отдельных составных частей не весовым путём, а путём определения активности осадков. Этот приём приводит к значительному сокращению продолжительности анализов и может быть рекомендован в тех случаях, когда относительную точность определений порядка 2—3% можно считать удовлетворительной.

Такой метод работы особенно следует рекомендовать, когда приходится иметь дело с чрезвычайно маленькими количествами веществ с высоким и известным содержанием радиоактивных изотопов. При этом перед химическим разделением к смеси добавляется некоторое количество носителя.

В качестве примера можно привести многократно выполнявшиеся в нашей лаборатории определения фосфорной кислоты, содержащей известное количество радиоизотопа P^{32} . Из сложного раствора фосфорная кислота осаждалась молибдатным методом, после чего при помощи счётчика определялась активность осадка. По величине активности и известной удельной активности фосфора определялось содержание иона PO_4^{3-} в растворе. Этот анализ с ошибкой, не превышающей 3%, отнимал около 20 минут.

Метод определения небольших количеств стронция и бария в смесях был разработан в 1950 г. Миллер, Дзантиевым и Нейманом в нашей лаборатории при исследовании процесса испарения SrO и BaO . Едва заметные налёты SrO и BaO , образовавшиеся в результате конденсации паров окислов, растворялись азотной кислотой, после чего к раствору добавлялось по 15 мг солей стронция и бария в качестве носителя. Далее барий осаждался в виде $BaCrO_4$, а стронций из фильтрата в виде $SrSO_4$. По активности осадков определялось содержание бария и стронция в налётах, образовавшихся благодаря испарению их оксидов.

Недавно Левертон и Шеперт³³ повторили в основном наши результаты, причём они вынуждены были произвести большое число опытов, так как не справились с решением задачи химического разделения щёлочно-земельных металлов.

В литературе за последние годы описано много случаев определения радиоактивных изотопов в практически невесомых количествах, выполненных подобными методами^{33, 34}.

Химическое разделение может быть достигнуто не только осаждением, но и другими методами. Так, Генрикес и Маргнетти⁸⁵ находили концентрацию мышьяка, восстанавливая его до металла с последующим определением активности металлического зеркала. В литературе описаны также методы выделения различных компонентов смеси путём испарения, электроосаждения и при помощи других приёмов. Во всех этих случаях заключительной стадией анализа является определение активности⁸⁶.

2. Разгонка с радиохимическим контролем фракций

Методы разгонки при высоких, средних и низких температурах применяются в лабораторных исследованиях, а также в ряде отраслей промышленности. Контроль хода разгонки осуществляется обычно путём химического или физико-химического анализа отдельных фракций.

Недавно было предложено контролировать состав погонов радиометрическим методом⁸⁷. В ряде случаев радиометрический контроль оказался гораздо более экономичным, чем применявшиеся прежде классические методы. В тех случаях, когда приходится разгонять близкие по своим свойствам органические вещества, химический анализ которых весьма затруднителен, радиометрический метод является незаменимым. Такой случай может встретиться при разгонке многокомпонентных смесей углеводородов, спиртов или кислот с близкими физико-химическими свойствами. Добавляя к смеси небольшие количества индивидуальных соединений, содержащих в молекуле радиоактивный углерод и определяя активность отдельных фракций, легко контролировать работу перегонной колонки.

Приготовив меченый $C^{14}H_3OH$, Хьюз и Малони³⁸ могли определить давление и состав пара тройной системы — метиловый спирт, этиловый спирт и вода, а также контролировать разгонку этой смеси.

Можно не сомневаться, что метод меченых атомов в будущем найдёт ещё более широкое применение при исследовании и контроле процессов испарения и разгонки.

3. Радиометрический контроль в хроматографии

Хроматографический метод, введенный в науку М. С. Цветом³⁹, в настоящее время широко применяется в аналитической химии неорганических и органических веществ. В классической форме этот метод сводится к введению раствора исследуемых веществ в трубку, заполненную подходящим адсорбентом. При элюировании адсорбента соответствующим растворителем анализируемое вещество разделяется в колонке на ряд компонентов, расположенных в различных зонах. Если отдельные компоненты смеси окрашены, то их местоположение

обнаруживается невооружённым глазом. Продолжая элюирование, можно вымыть из колонки один за другим все компоненты и собрать их растворы в различных сосудах. В случае работы с неокрашенными компонентами определение их местонахождения в колонке является более трудной задачей. Она может быть разрешена при помощи наблюдения флюоресценции в ультрафиолетовом свете по Брумбергу⁴⁰ и некоторыми другими методами. Один из наиболее общих методов сводится к применению хроматографии радиоактивных индикаторов. Этот метод дал чрезвычайно важные в теоретическом и практическом отношении результаты^{41, 42}.

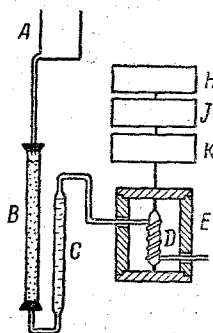


Рис. 12. Схема установки для разделения редких элементов на хроматографической колонке с применением счётчика для индцирования компонентов. В — колонка, заполненная адсорбентом, С — ротаметр, D — счётчик, E — свинцовый экран, K, J, H — система усилителей и регуляторов.

Радиоактивные изотопы подлежащих разделению элементов добавляются к смеси и вводятся в колонку, как схематически показано на рис. 12. Выходящий из колонки В при элюировании с постоянной скоростью раствор проходит через ротаметр С и через спираль, обвивающую счётчик D, защищённый свинцовыми экранами E.

В те моменты, когда через спираль проходит один из компонентов разделяемой смеси, счётчик посылает импульсы в систему усилителей и регистраторов K, J, H. На рис. 13 для примера приведена одна из кривых, полученных на подобной установке⁴³ при разделении сложной смеси редкоземельных элементов.

Используя показания счётной установки, можно направлять отдельные фракции вытекающего из колонки раствора в различные сборники и таким образом сравнительно просто решить задачу разделения редкоземельных эле-

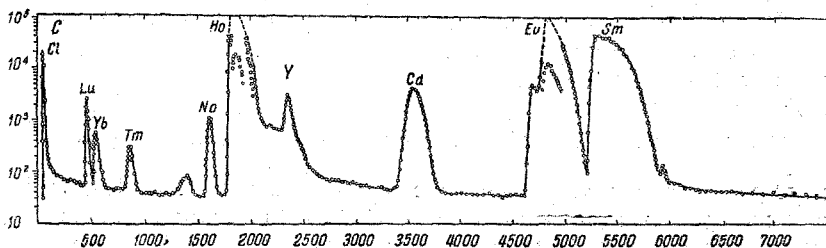


Рис. 13. Кривая, полученная при разделении редких элементов на установке, изображённой на рис. 12.

ментов, которая другими методами могла бы быть разрешена лишь при условии несравненно большей затраты труда.

Радиоактивные изотопы с большим успехом применяются также в бумажной хроматографии. Так, Нейман, Луковников и Левковский⁴⁴ применили бумажную хроматографию для разделения различных альдегидов и ацетона, содержащих в молекуле радиоизотоп C^{14} . На рис. 14 схематически изображена полученная этими авторами хроматограмма, на которой отчётливо различаются пятна, отвечающие динитрофенилгидразонам формальдегида и ацетальдегида, а также озону глицеринового альдегида.

Бумажная хроматография была применена также Бенсоном и Кельвином⁴⁵ для разделения сложной смеси органических соединений, получившейся при проведении фотосинтеза в атмосфере, содержащей $C^{14}O_2$. Авторы прижимали свои двухмерные хроматограммы к фотоплёнке и после длительной экспозиции и проявления наблюдали почернение в тех местах фотоплёнки, против которых были расположены радиоактивные продукты фотосинтеза.

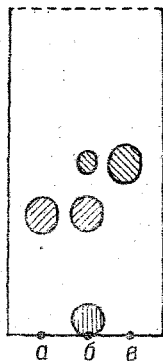


Рис. 14. Распределительная хроматограмма динитрофенилгидразонов альдегидов. Подвижная жидкость — этиловый спирт. $T = 40^\circ C$. Гидразоны формальдегида (а), ацетальдегида (в) и смеси (б).

4. Метод изотопного разбавления

В тех случаях, когда количественное разделение компонентов затруднительно, но сравнительно легко можно выделить небольшую часть каждого компонента в чистом виде, для количественного анализа применяется метод изотопного разбавления. Наиболее распространённый вариант этого метода сводится к введению в смесь a граммов определяемого компонента с известной удельной активностью p . После тщательного перемешивания из смеси выделяют b граммов этого компонента и определяют при помощи счётчика активность k этого количества. Новая удельная активность исследуемого вещества $q = \frac{k}{b}$ меньше удельной активности p введённого вещества в отношении разбавления $\frac{a}{x}$, где x — искомое количество вещества в смеси. Ясно, что

$$x = a \frac{p}{q} = a \frac{bp}{k} \quad (3)$$

Если требуется определить несколько веществ, то к смеси добавляют навески всех определяемых веществ с известными удельными активностями. Выделив небольшие количества этих веществ в чистом виде и определив их удельные активности, расчёт содержания этих веществ в смеси ведут по вышеприведённой формуле.

Действуя подобным образом, Генриксес и Маргнетти⁴⁶ определили в смеси дибензилсульфид, дибензилсульфоксид и дибензилсульфон, применив для изотопного разбавления эти же вещества, меченные радиоизотопом S³⁵.

Метод изотопного разбавления меченым компонентом часто применяется в биологических и медицинских исследованиях для определения содержания воды и ряда солей в интактных организмах⁴⁷.

За последние годы был разработан также метод обратного изотопного разбавления. Он применяется для количественного определения следов веществ, обладающих известной высокой удельной радиоактивностью. К анализируемому образцу добавляется определенное количество неактивного определяемого вещества. Далее часть этого вещества выделяется в чистом виде и определяется его удельная активность. Искомое количество вещества находится из уравнения

$$\frac{y}{a+y} = \frac{q}{p}, \quad (4)$$

где a и y — добавленное и определяемое количество вещества, p и q — начальная и конечная удельные активности вещества. Решив уравнение (4), получим формулу для вычисления результатов анализа

$$y = \frac{aq}{p-q}. \quad (5)$$

Дюртем и др.⁴⁸ методом обратного изотопного разбавления определяли $\text{CH}_3\text{I}^{131}$ и $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{I}^{131}$, образующиеся в небольших концентрациях при реакции метильных и пропильных радикалов с парами радиоиода. Таким образом, этим авторам удалось не только обнаружить вышеуказанные радикалы при пиролизе некоторых соединений, но и показать, как меняется их концентрация с изменением температурных условий.

5. Радиометрическое титрование

Одним из самых распространенных методов применения радиоизотопов в аналитической химии является метод радиометрического титрования. Для радиометрического титрования применяются приготовленные для титрования обычным методом растворы веществ, меченных долгоживущими радиоактивными изотопами. Наиболее просто для радиометрического титрования используются реакции, связанные с образованием нерастворимых осадков. Применяемая для титрования установка схематически изображена на рис. 15. К исследуемому раствору, находящемуся в стаканчике, приливают порциями титрованный раствор, содержащий радиоактивный изотоп, причём в стаканчике образуется нерастворимый радиоактивный осадок. Время от времени титруемый раствор всасывается через фильтр B в водяную рубашку A счётчика. Записав показания регистрирующего прибора C , сливают титруемый раствор обратно в стаканчик и приливают ещё некоторое

количество раствора из бюретки. Ясно, что только после окончания реакции и приливания избытка реактива в растворе, находящемся в стаканчике, появляется радиоактивность, которая легко обнаруживается при помощи счётчика.

Лангер⁴⁹ таким методом определял количества галоид-ионов в растворе, титруя их ионами радиоактивного серебра. Полученные им кривые титрования изображены на рис. 16. Кривая 1 отвечает прибавлению к раствору NaCl раствора $\text{Ag}^{110}\text{NO}_3$;

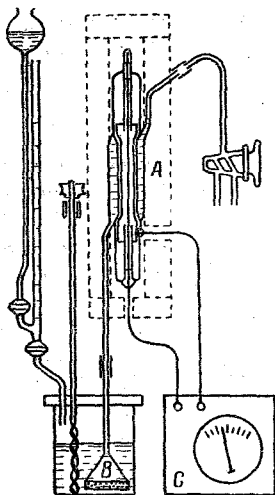


Рис. 15. Схема установки для радиометрического титрования. А — жидкостный счётчик в свинцовой защите, В — всасывающая трубка с фильтром, С — механический счётчик.

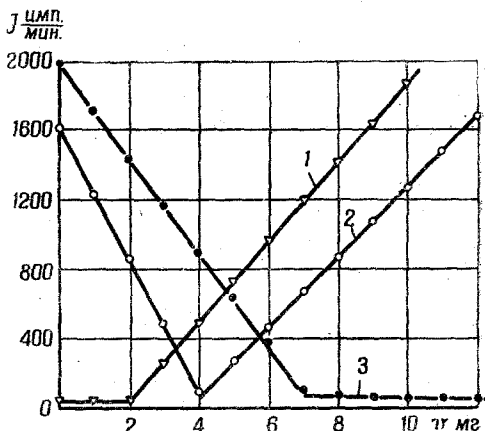


Рис. 16. Кривые радиометрического титрования. 1 — титрование NaCl раствором $\text{Ag}^{110}\text{NO}_3$, 2 — титрование NaBr^{82} раствором $\text{Ag}^{110}\text{NO}_3$, 3 — титрование $\text{Ag}^{110}\text{NO}_3$ раствором NaBr.

кривая 2 — прибавлению к NaBr^{82} раствора $\text{Ag}^{110}\text{NO}_3$ и кривая 3 — титрованию $\text{Ag}^{110}\text{NO}_3$ раствором NaBr.

В связи с разнообразием известных объёмных методов анализа и простотой аппаратуры, применяющейся для радиометрического титрования, этот метод является одним из самых перспективных для серийных определений.

В. ПРИМЕНЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ И УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Метод меченых атомов в аналитической химии в настоящее время применяется главным образом для научно-исследовательской работы. Радиоактивные изотопы позволяют производить определение полноты осаждения, растворимости, исследовать явления соосаждения и адсорбции, изучать старение осадков и определять ряд физико-хими-

ческих констант, имеющих значение в аналитической химии. Ряд работ в этом направлении выполнен советскими и зарубежными учёными.

Следует при этом отметить, что из большого числа работ, опубликованных за границей, лишь считанные исследования посвящены разработке принципиальных вопросов, определяющих основные линии развития аналитической химии. Подавляющее большинство работ посвящено мелким вопросам и зачастую являются несущественными вариациями на уже давно разработанные темы.

1. Определение растворимости

Одним из первых применений природных радиоэлементов в качестве индикаторов была работа Хевеши и Панета⁵⁰, посвящённая определению растворимости $PbCrO_4$ и PbS .

Современные методы применения радиоактивных изотопов для определения растворимости описаны в статье Ан. Н. Несмеянова⁵¹. Идея метода сводится к введению радиоактивного изотопа в исследуемое соединение, причём удельная активность q последнего определяется. Далее небольшое количество этого вещества выдерживается длительное время при постоянной температуре в соприкосновении с растворителем. После наступления равновесия известный объём растворителя отбирается, выпаривается, причём растворённое в этом объёме вещество собирается в чашечке или на диске и подвергается измерению на счётчике. Если отобранный объём растворителя равен v , а активность образца a , то растворимость вещества может быть подсчитана по формуле

$$x = \frac{a}{vq} \quad (6)$$

В качестве радиоактивных индикаторов могут в ряде случаев употребляться природные радиоэлементы. Так В. Фомин, К. Заборенко и др.^{52, 53}, используя ThB , определили растворимость молибдата и иодида свинца.

Возможности метода значительно расширились после того, как была открыта искусственная радиоактивность. В настоящее время мы располагаем таким набором радиоактивных изотопов, которые позволяют применить рассматриваемый нами метод к определению растворимости практически любого соединения. В качестве примеров применения для этой цели искусственно радиоактивных изотопов укажем на работу В. И. Спицына с сотрудниками⁵⁴, посвящённую определению растворимости молибдата кальция с помощью изотопа Mo^{109} . Метод позволил авторам определить растворимость $CaMoO_4$ в широком интервале условий и показать, что растворимость в воде имеет максимальное значение при $80^\circ C$, как видно из рассмотрения рис. 17, взятого из цитированной работы.

Волков и Несмеянов⁵⁵, применив изотоп P^{32} , определили растворимость солей $BeNH_4PO_4 \cdot H_2O$ и $Be_3(PO_4)_2$ при различных температурах и различных значениях водородного показателя.

В качестве примера работы, посвященной определению растворимости жидкостей, укажем на исследование Иорисса и Тейлора⁵⁶, которые измерили растворимость воды в бензоле и других углеводородах. При этом в качестве радиоактивного изотопа они применили тритий.

В ряде зарубежных работ, посвященных определению растворимости кристаллических веществ, даются величины растворимости почти исключительно в чистой воде. Весь этот цикл работ трудно применить для решения вопросов аналитической химии, так как растворимость осадков, получающихся при анализе, сильно зависит от ионной силы раствора и от индивидуальных химических особенностей присутствующих в растворе реактивов. Это лишний раз иллюстрирует сформулированное выше положение о недостаточной принципиальности и об отсутствии синтетического подхода в научной тематике учёных капиталистических стран.

Первую попытку заполнить этот пробел сделали Нейман, Миллер и Федосеева⁵⁷. Они разработали быстрый метод определения растворимости аналитических осадков для случая, когда в растворе присутствует большое количество посторонних ионов. Этот метод заключается в осаждении находящихся в растворе a миллимолей ионов, меченных C микрокури радиоактивного изотопа путём добавки осадителя, причём объём раствора доводится до v_1 мл.

Осадок отфильтровывается, промывается и его активность I_1 определяется при помощи счётчика. Если растворимость осадка равна $x \frac{\text{ммоль}}{\text{мл}}$, то в растворе останется xv_1 , а в осадке окажется $(a - xv_1)$ миллимолей соли. Ясно, что

$$I_1 = C \frac{a - xv_1}{a} \quad (7)$$

Далее к раствору добавляют ещё a миллимолей неактивного исследуемого вещества и производится его вторичное осаждение, причём объём раствора доводится до v_2 мл.

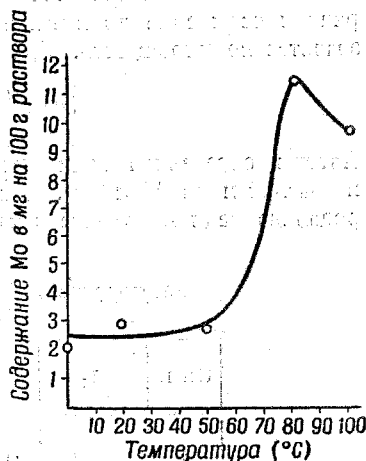


Рис. 17. Изменение растворимости молибдата кальция в зависимости от температуры.

Легко подсчитать, что активность второго осадка

$$I_2 = \frac{cxv_1}{a} \cdot \frac{a + xv_1 - xv_2}{a + xv_1}. \quad (8)$$

Из (7) и (8) следует, что

$$x = \frac{-av_1\beta + \sqrt{a^2\beta^2v_1^2 + 4a^2v_1[v_1 + \beta(v_1 - v_2)]}}{2v_1[v_1 + \beta(v_1 - v_2)]}. \quad (9)$$

Здесь $\beta = \frac{I_1}{I_2}$.

Если путём выпаривания воды довести объём раствора при вторичном осаждении до начального объёма, то $v_2 = v_1$ и формула (9) значительно упрощается. При этом условии

$$x = \frac{a(\sqrt{\beta^2 + 4} - \beta)}{2v}. \quad (10)$$

Авторы определили этим методом растворимость роданистой меди и магнийаммонийфосфата. Результаты определений растворимости роданида меди приведены в таблице II.

Таблица II
Растворимость $\text{Cu}_2(\text{CNS})_2$ в растворе ZnSO_4
при 20°C

Опыт	I_1	I_2	β	$x \cdot 10^4$ моль/л
1	4 460	1 950	2,3	5,2
2	7 420	2 640	2,8	5,0
3	15 490	3 550	4,35	3,8
4	645	225	2,8	5,0
5	860	272	3,16	4,1
6	817	295	2,78	4,7

Как видно из таблицы II, вероятная ошибка равна приблизительно 10%. Растворимость $\text{Cu}_2(\text{CNS})_2$ в условиях опытов составляет $0,46 \pm 0,05$ ммоль/л.

2. Исследование полноты осаждения, адсорбции и соосаждения

Современное развитие этого раздела науки в значительной степени обязано классическим трудам академика В. Г. Хлопина, разработавшего теоретически и экспериментально вопросы распределения вещества между раствором, расплавом и кристаллами, а также проблемы адсорбции микрокомпонентов⁵⁸.

Этими проблемами В. Г. Хлопин занимался до последних дней своей жизни, посвятив им ряд своих последних работ^{59—62}. Исследованием механизма соосаждения и адсорбции за границей много занимался Фаянс⁶³. Работы этого исследователя дали ряд полутеоретических правил, позволяющих предвидеть вероятность соосаждения и адсорбции присутствующих в ничтожных концентрациях природных радиоактивных элементов.

С точки зрения аналитической химии значительно большее значение имеют работы, посвященные исследованию соосаждения и условий получения чистых аналитических осадков.

В качестве примера таких исследований можно привести серию работ Шведова^{64—66}.

Этот автор показал, что при осаждении из растворов оксалата кальция и магнийаммонийфосфата в осадок увлекаются значительные количества натрия. Для опытов применялся изотоп Na^{24} , причём оказалось, что осадок CaC_2O_4 содержит от 0,5 до 5 мг натрия, а осадок MgNH_4PO_4 — от 0,6 до 2,8 мг натрия.

Ряд аналогичных работ, рассматривающих частные случаи соосаждения и адсорбции, опубликовали за границей Кольтгоф⁶⁷, Эрбахер⁶⁸ и другие, однако ни в одной из опубликованных работ не было сделано попытки разработать общую методику исследования и дать общую теорию соосаждения. Несомненно, что этот вопрос, являющийся одним из узловых в современной аналитической химии, должен получить исчерпывающее решение в результате дальнейших исследований.

Как недавно было показано в работе Миллер, Неймана и Сазонова⁶⁹, меченые атомы могут быть использованы для подробного изучения закономерностей соосаждения. Указанные авторы показали, что при широко применяющемся методе осаждения бария в виде BaCrO_4 наблюдается соосаждение больших количеств стронция. Авторы проделали ряд опытов со смесями BaCl_2 и SrCl_2 . Последняя соль содержала небольшое количество радиоактивного изотопа Sr^{89} . Таким образом, они получили возможность определить вес осадка, получающегося при осаждении бария хромовой кислотой, и содержание в этом осадке SrCrO_4 по его радиоактивности. Из фильтрата был осаждён стронций в виде SrCO_3 , который был переведён в SrSO_4 . Были определены вес последнего осадка и его радиоактивность. Эти данные позволили вычислить содержание в осадке BaSO_4 . Полученные данные сопоставлены в таблице III (см. стр. 116).

Как видно из таблицы, в первом осадке содержится 6—8% стронция, а во втором — до 13% бария. Таким образом, часто получающиеся при весовых определениях «хорошие» результаты объясняются приблизительной компенсацией неполноты осаждения бария и соосаждения стронция.

При помощи добавки к раствору изотопа Ba^{140} была снята кривая полноты осаждения BaCrO_4 в зависимости от pH раствора,

Таблица III

Данные весовых и радиохимических определений. Взято 62,5 $\mu\text{г}$ Ba и 51,6 $\mu\text{г}$ Sr

№ опыта	1-й осадок			2-й осадок		
	BaCrO ₄ (+ SrCrO ₄)	BaCrO ₄	SrCrO ₄	SrSO ₄ (+ BaSO ₄)	SrSO ₄	BaSO ₄
1	63,8	59,6	4,2	50,1	47,0	3,1
2	61,4	57,5	3,9	51,1	47,7	5,4
3	63,8	59,9	3,9	48,3	45,5	2,8
4	61,4	57,3	4,1	50,8	45,6	5,6
5	61,8	57,7	4,1	50,8	45,6	5,2
6	62,2	57,7	4,5	45,8	40,7	5,1

а путём добавки изотопа Sr^{89} — кривые соосаждения SrCrO_4 при изменении pH в широких пределах. Результаты опытов изображены на рис. 18. Как видно из рисунка, полнота осаждения бария обеспечивается в слабо кислых растворах с $\text{pH} \geq 4$. Соосаждение стронция

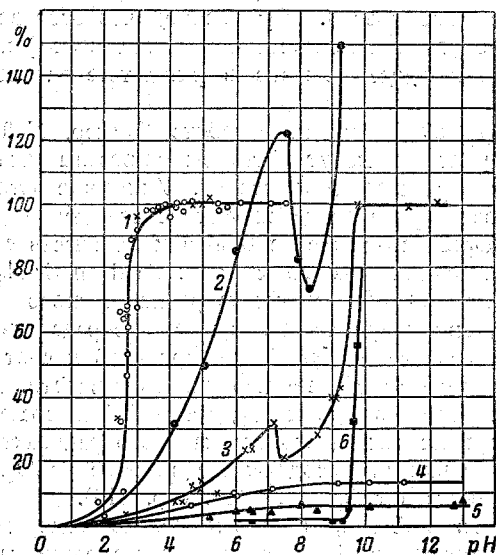


Рис. 18. Соосаждение SrCrO_4 с BaCrO_4 . Все исходные растворы содержали $2,46 \cdot 10^{-4}$ моль/л BaCl_2 и различные количества SrCl_2 : $12,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л (кривая 2), $2,51 \cdot 10^{-4}$ моль/л (кривая 3), $0,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л (кривая 4) и $0,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л (кривая 5). Кривая 1 показывает осаждение BaCrO_4 при разных pH , а кривые 2 — 5 — проценты соосажденного SrCrO_4 .

возрастает по мере нейтрализации раствора и достигает максимума при $pH \cong 7$. Поэтому целесообразно вести осаждение при таком pH , когда обеспечено осаждение 100% бария и наблюдается минимум соосаждения стронция, т. е. при $pH = 4,5$.

Располагая полученными данными, можно рассчитать вес и состав 1-го и 2-го осадков, полученных при различных значениях pH . Рассчитанные таким образом кривые изображены на рис. 19. Как видно

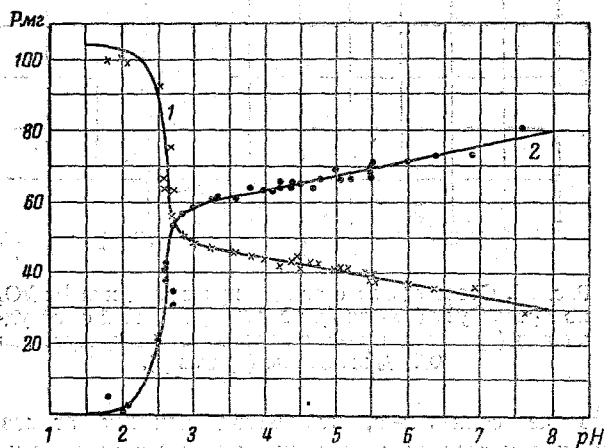


Рис. 19. Зависимость от pH веса осадков хроматов (кривая 1) и сульфатов (кривая 2) при «разделении» бария и стронция.

из рисунка, экспериментальные точки, изображающие результаты специально поставленных опытов, хорошо ложатся на эти кривые, что свидетельствует о высокой точности результатов, полученных радиохимическим методом.

Максимумы соосаждения, отчётливо выраженные на всех кривых рис. 18, авторы объяснили тем, что промежуточным этапом сокристаллизации стронция является его адсорбция на поверхности растущих кристаллов BaCrO_4 . Скорость сокристаллизации тормозится в кислых и щелочных растворах адсорбцией водородных или гидроксильных ионов, достигая максимума в нейтральных растворах.

Развитая теория позволила авторам высказать предположение, что сокристаллизация стронция должна тормозиться поверхностно-активными веществами.

Результаты опытов, поставленных с добавкой 0,01% желатины, изображены на рис. 20 (кривая 3).

Как видно из рисунка, изменение порядка добавления реактивов и добавка желатины уменьшили соосаждение примерно в 6 раз, что

позволило путём растворения отфильтрованного осадка и вторичного осаждения получать осадки BaCrO_4 , практически не содержащие стронция.

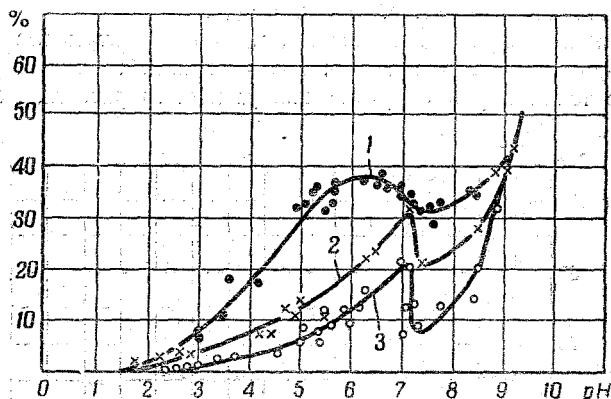


Рис. 20. Соосаждение стронция при осаждении BaCrO_4 по Фрезениусу (кривая 1), по методу Неймана с сотрудниками (кривая 2) и по этому же методу в присутствии 0,01% желатины (кривая 3).

Можно не сомневаться, что метод меченых атомов в руках советских учёных даст много ценных результатов и позволит значительно усовершенствовать современные методы анализа.

3. Метод экстрагирования

За последнее время всё большее и большее применение в аналитической химии находит метод разделения веществ путём экстрагирования подходящими растворителями. При разработке этого метода применительно к конкретным системам радиоактивные изотопы могут значительно облегчить решение задачи. При разработке в нашей лаборатории метода разделения бария и стронция была использована различная растворимость SrBr_2 и BaBr_2 в изоамиловом спирте. Экстрагирование SrBr_2 производилось в аппарате Сокслета, причём полнота разделения определялась при помощи счётчика. При этом в смесь предварительно вводился один из изотопов Sr^{89} или Ba^{140} .

Предварительные опыты показали, что SrBr_2 хорошо растворяется в изоамиловом спирте, в то время как BaBr_2 практически нерастворим. Поэтому при многократном экстрагировании можно разделить смесь на практически чистые BaBr_2 и SrBr_2 . За ходом разделения мы следили при помощи счётчика. Опыты показали, что при слишком малом числе экстракций в BaBr_2 остаётся сравнительно много SrBr_2 , что, очевидно, объясняется сравнительно медленной диффузией раствора через микропоры.

С другой стороны, при чрезмерно большом числе экстракций заметные количества $BaBr_2$ попадают в соль стронция. Радиометрический контроль позволяет быстро определить наиболее выгодное число экстракций.

Близкий по идее метод выделения гафния и циркония путём их экстрагирования из хлорнокислого водного раствора бензольным раствором теноилтрифторацетона разработали Хуффман и Бофе⁷⁰. Эти авторы определили коэффициенты распределения циркония и гафния при их экстрагировании из 2-*N*-хлорной кислоты растворами теноилтрифторацетона в бензоле при изменении концентрации в широких пределах.

В химии трансурановых элементов большим распространением пользуется метод разделения, основанный на различной растворимости солей этих металлов в различных валентных состояниях. При этом применяются различные растворители в присутствии соответствующим образом подобранных комплексообразователей⁷¹. При проведении анализов такого рода нет необходимости добавлять меченые атомы, так как все изотопы актиноидов обладают радиоактивностью.

В случае применения метода экстрагирования к смесям нерадиоактивных элементов метод добавки меченых атомов позволяет значительно упростить контроль. Одной из первых работ в этой области является работа Грехема и Сиборга⁷², которые применили радиоизотоп Cd^{107} при разработке метода отделения кадмия от кобальта при помощи экстрагирования эфиром.

4. Стабильность комплексов

Для теоретической аналитической химии большое значение имеют константы диссоциации кислот и комплексных соединений. Знание этих величин позволяет рассчитывать полноту осаждения при изменении различных физико-химических параметров. С другой стороны, эти же константы играют роль в расчётах разделения методом экстрагирования и методом распределительной хроматографии.

Наряду с потенциометрическими, полярографическими и спектрофотометрическими методами за последние годы метод радиоактивных индикаторов широко начал применяться для исследования стабильности комплексов.

Пионером в этой области является А. А. Гринберг, который более 13 лет назад разработал метод оценки стабильности комплексных ионов по скорости изотопного обмена периферических атомов и радикалов с ионами комплексообразователя^{73, 74}.

Метод Гринберга изучения скорости изотопного обмена с участием комплексных ионов применяется в настоящее время рядом зарубежных исследователей. В качестве примера можно упомянуть обширные исследования Эдемсона и др.⁷⁵ стабильности ряда цианистых комплексов хрома, кобальта, железа, марганца, ртути, молибдена

никеля. В этой работе применялся HCN, меченный изотопом C¹⁴. В ряде работ при исследовании диссоциации комплексов применяются добавки ионнообменных смол. Этим методом, например, Шуберт и Рихтер исследовали диссоциацию цитратных комплексов бария⁷⁶.

Как видно из вышеприведённого краткого обзора, метод меченых атомов находит широкое применение в различных разделах аналитической химии.

Ограничиваясь приведёнными выше примерами, мы отсылаем читателя, заинтересовавшегося этой областью, к обзорным статьям⁷⁷⁻⁷⁹, в которых можно найти дополнительный материал.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Бродский, Химия изотопов. М., 1952.
2. A. M. Gaudin, J. H. Rappet, Anal. Chem. **20**, 1154 (1948).
3. O. J. Russel, Brit. J. Appl. Phys. **3**, № 2, 47 (1952).
4. Т. Михалёва, ЖЭТФ **15**, 765 (1945).
5. А. А. Дробков, ДАН **68**, 177 (1949).
6. Вл. И. Спицын, ЖРХО **49**, 357 (1917).
7. В. И. Спицын и В. И. Баранов, Радиохимия. Сб. работ МГУ. М., 1952, стр. 16.
8. Л. С. Коловрат-Червинский, Труды Радиевой экспедиции АН. Петроград, 1918.
9. В. Г. Хлопин, М. А. Пасвик, Труды по изучению радия. Л., 1928.
10. В. И. Баранов, Труды Радиевого ин-та. Л., 1930.
11. H. Helmick, J. Am. Chem. Soc. **43**, 2003 (1921).
12. R. Evans, Rev. Sci. Instr. **6**, 99 (1935).
13. М. Кюри, Радиоактивность. Гостехиздат, М., 1947.
14. В. И. Баранов, К. Б. Заборенко, Ан. Н. Несмеянов, Радиохимия (Сборник работ МГУ). М., 1952.
15. M. Martin, R. Daudel, C. R. **220**, 659 (1945).
16. Г. Бойд, УФН **40**, 440 (1950).
17. Л. Мысовский и П. Чижов, Zeits. f. Phys. **44**, 408 (1927).
18. Л. Мысовский и А. Жданов, Nature **143**, 794 (1939).
19. М. Ю. Дейзенрот-Мысовская, Труды Гос. Рад. Ин-та. Л., 1930.
20. A. Demay, A. Lepape, M. Geslin, Comptes Rendus **232**, 1550-52 (1951).
21. А. А. Гринберг, Усп. Хим. **9**, 771 (1940).
22. H. Brown, E. Goldberg, Science **109**, 347 (1949).
23. H. Brown, E. Goldberg, A. E. C. U. **495**.
24. D. Harris, E. Tompkins, J. Am. Chem. Soc. **69**, 2792 (1947).
25. C. Tobias, R. Dunn, A. C. E. D. **2099**, B (1948).
26. A. Smales, L. Brown, Chem. Industry, № 23, 441 (1950).
27. T. I. Taylor, W. W. Havens, Nucleonics **6**, № 4, 54-56 (1950).
28. K. Daudel, C. R. **218**, 314 (1944).
29. М. Арденне, Физические основы применения радиоактивных и стабильных изотопов. ИЛ, Москва, 1948.
30. J. Martelly, P. Sue, Bull. Soc. Chim. Fr. **157**, 103 (1946).
31. K. Walker, A. E. C. Declas. Doc. MDDC., 362 (1946).

32. W. F. Leverton, W. G. Shepherd, *J. Appl. Phys.* **23**, 787—93 (1952).
33. K. Kraus, G. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 38—55 (1949).
34. A. C. Wahl, N. A. Bonner, *Radioactivity applied to Chemistry*, New York, 1951.
35. F. Henriques, C. Margnetti, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **18**, 415 (1946).
36. W. M. Garrison, J. G. Hamilton, *Chem. Rev.* **49**, 237—72 (1951).
37. A. H. W. Aten, *Anal. Chim. Acta* **2**, 492 (1948).
38. H. E. Hughes, J. O. Malocoy, *Chim. Eng. Progress* **48**, 192, 200 (1952).
39. М. С. Цвет, Хроматографический адсорбционный анализ. Изд. АН СССР, 1946.
40. Е. М. Брумберг, И. Н. Бережная, В. П. Дуткинский, С. Е. Манойлов, *ДАН* **74**, 747—50 (1950).
41. Сборник статей под редакцией Е. Н. Гапона. Хроматографический метод определения ионов. ИЛ, 1949.
42. J. Shulman, R. P. Keating, *J. Biol. Chem.* **183**, 215 (1950).
43. B. Ketelle, J. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2800 (1947).
44. М. Б. Нейман, В. Н. Левковский, А. Ф. Луковников, *ДАН* **81**, 841 (1951).
45. Е. Рабинович, Фотосинтез. т. I, ИЛ, 1951.
46. F. Henriques, C. Margnetti, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **18**, 476 (1946).
47. Б. В. Айвазов, М. Б. Нейман, *УФН* **36**, 145 (1948).
48. R. Durham, G. Martin, H. Sutton, *Nature* **164**, 1052 (1949).
49. A. Langer, *Anal. Chem.* **22**, 1288—90 (1950).
50. G. Hevesy, F. Paneth, *Zeits. anorg. Chem.* **82**, 322 (1913).
51. Ан. Н. Несмеянов, Радиохимия (Сборник работ МГУ). М., 1952, стр. 83.
52. В. Фомин, П. Матаж, К. Заборенко, Радиохимия (Сборник работ МГУ), 1952, стр. 107.
53. В. Фомин, К. Заборенко, М. Колесников, Радиохимия (Сборник работ МГУ), 1952, стр. 111.
54. В. И. Спицын, И. А. Савич, Ан. Н. Несмеянов, Радиохимия (Сборник работ МГУ). М., 1952, стр. 92—98.
55. Б. Волков и Ан. Н. Несмеянов, Радиохимия (Сборник работ МГУ). М., 1952, стр. 99.
56. G. G. Joriss, H. S. Taylor, *J. Chem. Phys.* **16**, 45 (1948).
57. М. Б. Нейман, В. Б. Миллер, А. И. Федосеева, *ДАН* **75**, 719 (1950).
58. В. Г. Хлопин, Труды Радиового Института. Ленинград, **4**, 34—83 (1938).
59. В. Г. Хлопин, М. С. Меркулова, Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 460—72 (1949).
60. В. Р. Клокман, В. Г. Хлопин, *ДАН* **65**, 33 (1949).
61. В. Г. Хлопин, М. С. Меркулова, *ДАН* **65**, 861 (1949).
62. В. Г. Хлопин, М. С. Меркулова, Радиохимия (Сборник работ МГУ). М., 1952, стр. 141.
63. K. Fajans, *J. appl. Phys.* **12**, 306 (1941).
64. Вл. Шведов, *Ж. Общ. Химии* **17**, 33 (1947).
65. В. П. Шведов, Вестник Ленинградского Университета **2**, № 4, 12—27 (1947).
66. В. П. Шведов, *Журнал Аналит. Химии* **3**, 147—52 (1948).
67. I. Kolthoff, A. O'Brien, *J. Chem. Phys.* **7**, 401 (1939).
68. О. Эрбахер, К. Филлин, *Успехи Химии* **5**, 457 (1936).

69. В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Л. А. Сазонов, Журн. Анал. Хим. 7, 269 (1952).
70. E. Huffman, L. Beaufait, J. Am. Chem. Soc., 71, 3179 (1949).
71. Б. Г. Харвей, Х. Г. Хил, А. Г. Меддок, Е. Л. Роули, Успехи Химии 17, 235 (1948).
72. D. Graham, G. Seaborg, J. Am. Chem. Soc. 60, 2524 (1938).
73. А. А. Гринберг и П. Филинов, ДАН 23, 912 (1939).
74. А. А. Гринберг, Изв. АН СССР, сер. физич. 4, 342 (1940).
75. A. Adamson, J. Walker, M. Volpe, Abstracts San-Francisco Meeting, Amer. Chem. Soc. 74—0, April, 1949.
76. J. Schubert, J. Richter, J. Am. Chem. Soc. 70, 4259 (1948).
77. М. Б. Нейман, А. Н. Несмеянов, Успехи Химии 17, 401 (1948).
78. P. Daudel, Anal. Chim. Acta 5, 426 (1951).
79. P. Süe, Bull. Soc. Chim. Fr., 9D, № 5—6 (1951).