

Príspevok k analýze založenej na izotopovom zriadení rádioaktívnej látky (II)*

J. KLAS

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

Študovala sa presnosť metód dvojnásobného priameho a dvojnásobného obráteného izotopového zriadenia na základe rovnice vyjadrujúcej relatívnu odchýlku analýzy z hľadiska dosiahnutia maximálnej presnosti a optimálnych podmienok dvojnásobného izotopového zriadenia. Uvádza sa rovnica, vyjadrujúca relatívnu odchýlku analýzy, ktorá je platná pre obidve metódy a ktorá za príslušných podmienok sa redukuje na rovnicu platnú pre metódy jednoduchého izotopového zriadenia.

V predchádzajúcej práci [1] sa študovala presnosť metód jednoduchého priameho a obráteného izotopového zriadenia. V tejto práci sa budeme zaoberať presnosťou metódy dvojnásobného priameho izotopového zriadenia, ktorú navrhli I. E. Zimakov a G. S. Rožavskij [2], ako aj metódou dvojnásobného obráteného izotopového zriadenia podľa K. Blocha a H. S. Ankera [3] na základe rovnice vyjadrujúcej relatívnu odchýlku analýzy. Poukážeme na súvislosť presnosti metód študovaných v predchádzajúcej práci s presnosťou metód dvojnásobného izotopového zriadenia.

Teoretická časť

Podľa metódy dvojnásobného priameho izotopového zriadenia sa do dvoch rovnakých množstiev nerádioaktívnej látky x (v roztoku) pridávajú dve známe a nerovnaké množstvá tej istej rádioaktívnej látky y_1 a y_2 . Po homogenizácii zmes $(x + y_1)$ nadobudne špecifickú aktivitu s_1 a zmes $(x + y_2)$ špecifickú aktivitu s_2 . Z týchto zmesí sa izolujú dve rovnaké množstvá látok m_0 a stanoví sa ich aktivita n_1 a n_2 , pričom pomer týchto aktivít sa rovná pomeru špecifických aktivít. (V rámci zjednotenia symboliky budeme namiesto n_1 a n_2 používať označenie s_1 a s_2 . Tento rozdiel je z hľadiska presnosti bezvýznamný.)

Množstvo látky sa stanoví podľa rovnice

$$x = \frac{y_1 y_2 (s_2 - s_1)}{s_1 y_2 - s_2 y_1}. \quad (1)$$

Pôvodná aktivita rádioaktívnej látky sa môže vyjadriť rovnicou

$$s_0 = \frac{s_1 s_2 (y_2 - y_1)}{s_1 y_2 - s_2 y_1}. \quad (2)$$

* Časť (I) pozri *Chem. zvesti* 18, 250 (1964).

Vzťah pre relatívnu odchýlku stanovenia vo všeobecnej forme uvádzame v práci [1]. Parciálne členy tejto rovnice možno pre uvedenú metódu vyjadriť nasledujúcim spôsobom:

$$\left| \frac{\partial \ln x}{\partial \ln s_1} \right| = \left| \frac{s_1}{s_1} \cdot \frac{\partial x}{\partial s_1} \right| = \left| \frac{s_1 s_2 (y_1 - y_2)}{(s_1 y_2 - s_2 y_1)(s_2 - s_1)} \right| = \left| \frac{s_0}{s_2 - s_1} \right| = \left| \frac{i_1 i_2}{i_1 - i_2} \right|, \quad (3)$$

$$\text{kde } i_1 = \frac{s_0}{s_1} = \left(\frac{x}{y_1} + 1 \right) \quad (\text{rovnica vyjadrujúca prvé izotopové zriedenie}), \quad (4)$$

$$i_2 = \frac{s_0}{s_2} = \left(\frac{x}{y_2} + 1 \right) \quad (\text{rovnica pre druhé izotopové zriedenie}). \quad (5)$$

$$\left| \frac{\partial \ln x}{\partial \ln s_2} \right| = \left| \frac{s_2}{x} \cdot \frac{\partial x}{\partial s_2} \right| = \left| \frac{s_1 s_2 (y_1 - y_2)}{(s_1 y_2 - s_2 y_1)(s_2 - s_1)} \right| = \left| \frac{\partial \ln x}{\partial \ln s_1} \right|. \quad (6)$$

$$\left| \frac{\partial \ln x}{\partial \ln y_1} \right| = \left| \frac{y_1}{x} \cdot \frac{\partial x}{\partial y_1} \right| = \left| \frac{s_1 y_2}{s_1 y_2 - s_2 y_1} \right| = \left| \frac{i_2 (i_1 - 1)}{i_1 - i_2} \right|, \quad (7)$$

$$\text{kde } \frac{y_2}{y_1} = \frac{i_1 - 1}{i_2 - 1}. \quad (8)$$

$$\left| \frac{\partial \ln x}{\partial \ln y_2} \right| = \left| \frac{y_2}{x} \cdot \frac{\partial x}{\partial y_2} \right| = \left| \frac{s_2 y_1}{s_1 y_2 - s_2 y_1} \right| = \left| \frac{i_1 (i_2 - 1)}{i_1 - i_2} \right|. \quad (9)$$

Takže relatívna odchýlka analýzy sa vyjadriť vzťahom

$$(10)$$

$$\frac{\delta x}{x} = \left| \frac{i_2 (i_1 - 1)}{i_1 - i_2} \right| \cdot \frac{\delta y_1}{y_1} + \left| \frac{i_1 (i_2 - 1)}{i_1 - i_2} \right| \cdot \frac{\delta y_2}{y_2} + \left| \frac{i_1 i_2}{i_1 - i_2} \right| \cdot \left(\frac{\delta s_1}{s_1} + \frac{\delta s_2}{s_2} \right)$$

Podľa metódy dvojnásobného obráteného izotopového zriedenia sa k dvom množstvám stanovovanej rádioaktívnej látky x (v roztoku) pridajú dve nerovnaké známe množstvá neaktívnej látky y_1 a y_2 . Po homogenizácii zmesi majú špecifickú aktivitu s_1 a s_2 . Na základe experimentálneho stanovenia týchto aktivít sa neznáme množstvo látky vypočítava podľa rovnice

$$x = \frac{s_2 y_2 - s_1 y_1}{s_1 - s_2} \quad (11)$$

Pôvodná špecifická aktivita látky je:

$$s_0 = \frac{s_1 s_2 (y_2 - y_1)}{s_2 y_2 - s_1 y_1} = \frac{s_1 s_2 (y_2 - y_1)}{x (s_1 - s_2)}. \quad (12)$$

Parciálne členy rovnice vyjadrujúcej relatívnu odchýlku stanovenia x podľa rovnice (11) sú:

$$\left| \frac{\partial \ln x}{\partial \ln s_1} \right| = \left| \frac{\partial x}{x} \right| = \left| \frac{s_1 s_2 (y_1 - y_2)}{x(s_1 - s_2)(s_1 - s_2)} \right| = \left| \frac{s_0}{s_1 - s_2} \right| = \left| \frac{i_1 i_2}{i_1 - i_2} \right|, \quad (13)$$

$$\text{kde } i_1 = \left(\frac{y_1}{x} + 1 \right) \quad (\text{rovnica vyjadrujúca prvé izotopové zriedenie}), \quad (14)$$

$$= \frac{s_0}{s_2} = \left(y_2 + 1 \right) \quad (\text{rovnica pre druhé izotopové zriedenie}). \quad (15)$$

$$\left| \frac{\partial \ln x}{\partial \ln s_2} \right| = \left| \frac{s_1 s_2 (y_1 - y_2)}{x(s_1 - s_2)(s_1 - s_2)} \right| = \left| \frac{\partial \ln x}{\partial \ln s_1} \right|. \quad (16)$$

$$\left| \frac{\partial \ln x}{\partial \ln y_1} \right| = \frac{y_1}{x} \quad \left| \frac{\partial x}{\partial y_1} \right| = \frac{y_1}{s_2 - s_1} = \frac{i_2(i_1 - 1)}{i_1 - i_2}, \quad (17)$$

$$\text{kde } \frac{y_1}{x} = i_1 - 1 \quad (18)$$

$$\left| \frac{\partial \ln x}{\partial \ln y_2} \right| = \frac{y_2}{x} \quad \left| \frac{\partial x}{\partial y_2} \right| = \frac{y_2}{s_2 - s_1} = \frac{i_1(i_2 - 1)}{i_1 - i_2} \quad (19)$$

$$\text{kde } \frac{y_2}{x} = i_2 - 1 \quad (20)$$

Parciálne členy rovnice sa vyjadrujú tým istým spôsobom ako pri predchádzajúcej metóde, takže relatívna odchýlka analýzy aj pre metódu dvojnásobného obráteného izotopového zriedenia sa vyjadruje rovnicou (10). Z uvedeného vyplýva, že pri rovnakých podmienkach experimentu presnosť obidvoch metód môže byť rovnaká.

Uvedená rovnica ako funkcia argumentov i_1 a i_2 je symetrická a pri $i_2 = 1$ (alebo analogicky $i_1 = 1$) sa redukuje na rovnicu platnú pre jednoduché metódy izotopového zriedenia, pretože pri $i_2 = 1$ podľa rovníc (5 a 15) $s_2 = s_0$, t. j. v tomto (jednom) prípade nenastáva nijaké izotopové zriedenie. Ak ďalej označíme $i_1 = i$; $s_1 = s$ a $y_1 = y$, dostaneme rovnicu

$$\frac{\delta x}{x} = \frac{\delta y}{y} + \frac{i}{i - 1} \left(\frac{\delta s_0}{s_0} + \frac{\delta s}{s} \right), \quad (21)$$

ktorá sa v práci [1] odvodila pre jednoduché metódy izotopového zriedenia.

V prípade, že $i_1 \gg i_2 > 1$, rovnica (10) nadobudne tvar

$$\frac{\delta x}{x} = i_2 \frac{\delta y_1}{y_1} + (i_2 - 1) \frac{\delta y_2}{y_2} + i_2 \left(\frac{\delta s_1}{s_1} + \frac{\delta s_2}{s_2} \right) \quad (22)$$

a ďalej pri $i_2 = 1$ sa redukuje na vzťah

$$\frac{\delta x}{x} = \frac{\delta y_1}{y_1} + \frac{\delta s_1}{s_1} + \delta s_2 \quad (23)$$

ktorý vyjadruje maximálnu teoretickú presnosť, akú môže veličina $\delta x/x$ dosiahnuť i pre metódy jednoduchých izotopových zriedení v závislosti od izotopového zriedenia. Ak sa zhrnú podmienky, pri ktorých sa táto presnosť dosahuje:

$$i_1 \gg i_2 = 1, \quad (24)$$

dostanú sa podmienky maximálnej presnosti analýzy za predpokladu, že $\delta y_1/y_1$, $\delta s_1/s_1$, $\delta s_2/s_2$ sú konštanty.

Z rovníc (22 a 23) vyplýva, že metódy dvojnásobného izotopového zriedenia sú viac než i_2 -krát menej presné ako metódy jednoduchých izotopových zriedení.

Diskusia

Vzťahy pre výpočet relatívnych odchýlok stanovenia špecifických aktivít sa uvádzajú v práci [1].

Pre zjednodušenie rovnice (10) sa môžu zaviesť tieto predpoklady: Relatívne odchýlky $\delta y_1/y_1$ a $\delta y_2/y_2$ môžu byť omnoho menšie než $(\delta s_1/s_1 + \delta s_2/s_2)$; pozadie registrované detektormi jadrového žiarenia je znížené na najnižšiu možnú mieru a aktivity meraných preparátov sú omnoho väčšie než pozadie. Pri zaznamenaní rovnakého počtu dezintegrácií ($N = \text{const}$) pre každú vzorku platí:

$$\frac{\delta x}{x} = \left| \frac{i_1 i_2}{i_1 - i_2} \right| \cdot \frac{200}{N_0^{1/2}} \quad \text{pre } N = N_0 = \text{const}. \quad (25)$$

V prípade, že vzorky sa merajú rovnaký čas ($t = \text{const}$) a pre meranie aktivity vzoriek sa izolujú rovnaké množstvá látok (m_0), rovnica (10) nadobudne tvar

$$\frac{\delta x}{x} = \frac{i_1 i_2}{i_1^{1/2} - i_2^{1/2}} \left| \cdot \frac{100}{(m_0 s_0 t_0)^{1/2}} \right| \quad \text{pre } t = t_0 = \text{const}, \quad (26)$$

kde s_0 je pôvodná aktivita rádioaktívnej látky.

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

$$\frac{d}{d i_1} \left(\frac{\delta x}{x} \% \right) = \left| \frac{1/2 i_1^{1/2} - i_2^{1/2}}{(i_1^{1/2} - i_2^{1/2})^2} \right| \cdot \frac{i_2 100}{(m_0 s_0 t_0)^{1/2}} = 0, \quad (27)$$

ak $i_1 i_2^{-1} = 4$, t. j. ak jedno izotopové zriedenie je štyrikrát väčšie než druhé (ktoré v priebehu analýzy je konštantné).

Pre prípad uskutočnenia analýzy, ktorý vyjadruje rovnica (25), ak sa i_1 a i_2 vyjadria cez váhové množstvá podľa rovníc (4, 5, 14 a 15), dostaneme vzťah

$$\frac{\delta x}{x} \Big|_{\rho'} = \left| \frac{(x + y_2)(x + y_1)}{x(y_1 - y_2)} \right| \cdot \frac{200}{N_0^{1/2}}. \quad (28)$$

Z tejto rovnice vyplýva, že po pridaní (čo sa vzťahuje na obidve metódy) rovnakých množstiev látok (napríklad $y_1 = 10 x$; $y_2 = 20 x$ a takisto $y_1 = x \cdot 10^{-1}$; $y_2 = 20^{-1} x$) dosahuje sa rovnaká presnosť pri obidvoch metódach.

Parciálny člen rovnice (28), uvedený ako absolútna hodnota, rovná sa parciálnemu členu rovnice, ktorú odvodil H. Weiler [4].

Bloch a Anker uvádzajú chybu analýzy 20 %, ak jedno množstvo pridanej látky je desaťkrát väčšie a druhé je dvadsaťkrát väčšie než stanovované. Podľa rovníc (14 a 15) pre uvedené pomery $i_1 = 11$ a $i_2 = 21$ a pre chybu merania špecifických aktivít 1 % podľa rovnice (25) chyba je 23,1 %.

Zimakov a Rožavskij na dosiahnutie maximálnej presnosti analýzy uvádzajú vzťahy $y_1 = x$ a $y_2 \gg x$. Tieto vzťahy vyjadrené cez i podľa rovníc (4 a 5) sú $i_1 = 2$ a $i_2 = 1$. Posledná rovnica zodpovedá podmienke izotopového zriedenia podľa vzťahu (24). Rovnicu $y_1 = x$ uvedení autori odvodzujú zo vzťahu

$$\frac{d}{dy_1} \left(\frac{ds_1}{dx} \right) = 0,$$

ktorý nevyjadruje extrémne ani limitné hodnoty funkcie $s_1 = f(y_1, x)$, takže jeho interpretácia z hľadiska presnosti analýzy zrejme nie je jednoznačná.

Podľa uvedených výsledkov podmienky maximálne dosiahnuteľnej presnosti, vyjadrené ako vzťahy medzi množstvami, sú: $y_1 \ll x$ a $y_2 \gg x$, ktoré sú platné pre obidve metódy dvojnásobného izotopového zriedenia.

Vypočítané a experimentálne chyby analýzy podľa metódy I. E. Zimakova a G. S. Rožavského uvádzame v tab. 1. Ako vidieť, experimentálna chyba sa vo všetkých prípadoch nezhoduje s vypočítanou chybou. Táto skutočnosť je spôsobená tým, že pri jednotlivom stanovení štatistická chyba môže nabývať ľubovoľné hodnoty s rôznou pravdepodobnosťou, avšak chyba väčšia, než je trojnásobok strednej kvadratickej chyby, prakticky už neprihádza do úvahy. Preto je potrebné vykonať, ba aj porovnať vždy viacej stanovení. Ak vezmeme do úvahy všetky experimentálne výsledky, výsledná

Tabuľka 1

Experimentálne chyby analýzy podľa I. E. Zimakova a G. S. Rožavského [5], ako aj chyby vypočítané podľa rovnice (25), keď sa rádioaktivita vzoriek merala s 0,5 % chybou

Teoretické množstvo Sb v μg x	Pridané množstvo rádioaktívneho Sb v μg		Stanovené množstvo Sb v μg x	Experimentálne stanovená chyba v % $\delta x/x$	$i_1 = \frac{x}{y_1} + 1$	$i_2 = \frac{x}{y_2} + 1$	Vypočítaná chyba v % $\delta x/x$
	y_1	y_2					
50	50	100	51.50	3,00	2,0	1,5	3,00
30	25	50	29.06	3,13	2,2	1,6	2,93
10	12,5	25	9.93	0,70	1,8	1,4	3,15
5	5	10	5,00	0,00	2,0	1,5	3,00
1	1,25	2,5	1.08	8.00	1,8	1,4	3,15

chyba pokusu je 14,63 % a celková vypočítaná chyba je 15,23 %. Medzi týmito údajmi je veľmi dobrý súhlas. Priemerná chyba stanovenia ako experimentálna, tak aj vypočítaná je 3 %.

О АНАЛИЗЕ, ОСНОВАННОМ НА ИЗОТОПНОМ РАЗБАВЛЕНИИ РАДИОАКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА (II)

Я. Клас

Кафедра радиохимии и радиационной химии Словацкого политехнического института, Братислава

В статье обсуждается точность методов двухкратного изотопного разбавления по методам Блоха-Анкера и Зимакова-Рожавского. Для приведенных методов было выведено уравнение, выражающее относительное отклонение анализа:

$$\frac{\delta x}{x} = \left| \frac{i_2(i_1 - 1)}{i_1 - i_2} \right| \cdot \frac{\delta y_1}{y_1} + \left| \frac{i_1(i_2 - 1)}{i_1 - i_2} \right| \cdot \frac{\delta y_2}{y_2} + \left| \frac{i_1 i_2}{i_1 - i_2} \right| \left(\frac{\delta s_1}{s_1} + \frac{\delta s_2}{s_2} \right),$$

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

$\delta y/y$ — относительные отклонения прибавленных количеств вещества, $\delta s/s$ — относительные отклонения удельных активностей (или активностей одинаковых количеств проб).

При $i_2 = 1$ приведенное уравнение выражает относительное отклонение определения простыми методами изотопного разбавления. $\delta x/x$ достигает минимального значения при $i_1 \gg 1$ в случае соблюдения предыдущего условия, т. е. при данных условиях можно достичь точности, максимальной и для метода простого изотопного разбавления.

В работе показано, что методы двухкратного изотопного разбавления являются более чем в i_2 раза ($i_2 < i_1$) менее точными, чем методы простого изотопного разбавления.

Для практического применения данное уравнение, при введении некоторых упрощений и при отсчете одинакового числа импульсов (N), можно выразить в форме:

$$\left. \frac{\delta x}{x} \right|_{\%} = \left| \frac{i_1 i_2}{i_1^{1/2} - i_2^{1/2}} \right| \cdot \frac{200}{N_0^{1/2}} \quad \text{при } N = N_0 = \text{const.}$$

При постоянном времени измерения активностей одинаковых количеств образцов (m_0) действительно уравнение:

$$\left. \frac{\delta x}{x} \right|_{\%} = \left. \frac{i_1 i_2}{i_1^{1/2} - i_2^{1/2}} \right| \cdot \frac{100}{(m_0 s_0 t_0)^{1/2}} \quad \text{при } t = t_0 = \text{const.}$$

Последнее относительное отклонение достигает минимального значения при $i_1 \cdot i_2^{-1} = 4$, которое можно считать условием оптимального изотопного разбавления.

Preložil J. Klas

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

J. Klas

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

Die Genauigkeit der Methoden der zweifachen Isotopenverdünnung nach Bloch und Anker und nach Zimakov und Rožavskij wird untersucht. Für diese Methoden wurde eine Gleichung abgeleitet, welche die relative Abweichung der Analyse darstellt:

$$\frac{\delta x}{x} = \left| \frac{i_2(i_1 - 1)}{i_1 - i_2} \right| \cdot \frac{\delta y_1}{y_1} + \left| \frac{i_1(i_2 - 1)}{i_1 - i_2} \right| \cdot \frac{\delta y_2}{y_2} + \frac{i_1 i_2}{i_1 - i_2} \left(\frac{\delta s_1}{s_1} + \frac{\delta s_2}{s_2} \right),$$

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

$\delta y/y$ bedeutet die relativen Abweichungen der zugegebenen Stoffmengen und $\delta s/s$ sind die relativen Abweichungen der Bestimmung von spezifischen Aktivitäten (oder von Aktivitäten gleicher Stoffmengen).

Die angeführte Gleichung stellt bei $i_2 = 1$ die relative Abweichung der Bestimmung durch einfache Methoden der Isotopenverdünnung dar; $\delta x/x$ erreicht den Maximalwert bei $i_1 \gg 1$ und bei Erfüllung der vorhergehenden Bedingung. Dies bedeutet, daß unter den angeführten Bedingungen eine Genauigkeit erreicht wird, die eine maximale auch für die Methoden der einfachen Isotopenverdünnung ist.

In der Arbeit wird darauf hingewiesen, daß die Methoden der zweifachen Isotopenverdünnung von mehr als i_2 -fach geringerer Genauigkeit sind ($i_2 < i_1$) als die Methoden der einfachen Isotopenverdünnung.

Für praktische Anwendung läßt sich die obenerwähnte Gleichung, unter Voraussetzung bestimmter Vereinfachungen und bei gleicher Zerfallszahl (N), in folgender Form darstellen:

$$\left. \frac{\delta x}{x} \right|_{\%} = \left| \frac{i_1 i_2}{i_1^{1/2} - i_2^{1/2}} \right| \cdot \frac{200}{N_0^{1/2}}, \quad \text{für } N = N_0 = \text{const.}$$

Bei konstanter Dauer der Aktivitätsmessung von gleichen Probenmengen (m_0) gilt:

$$\left. \frac{\delta x}{x} \right|_{\%} = \left| \frac{i_1 i_2}{i_1^{1/2} - i_2^{1/2}} \right| \cdot \frac{100}{(m_0 s_0 t_0)^{1/2}}, \quad \text{für } t = t_0 = \text{const.}$$

Diese relative Abweichung erreicht den Minimalwert bei $i_1 \cdot i_2^{-1} = 4$ und man kann sie bei $i_2 = \text{const}$ als eine Bedingung für die optimale Analysendurchführung betrachten.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Klas J., *Chem. zvesti* **18**, 250 (1964).
2. Zimakov I. E., Rožavskij G. S., *Trudy komissii po analitičeskoj chemii* 231, IX (XII). Izdatelstvo Akademii nauk SSSR, Moskva 1958.
3. Bloch K., Anker H. S., *Science* **107**, 228 (1948).
4. Weiler H., *Internat. J. Appl. Radiat. and Isotopes* **12**, 49 (1961).
5. Zimakov I. E., Rožavskij G. S., *Zavodskaja lab.* **24**, 922 (1958).

Do redakcie došlo 25. 11. 1963
V revidovanej podobe 26. 3. 1966

Adresa autora:

Inž. Ján Klas, Katedra anorganickej chémie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.