

Денсиметрические методы анализа изотопного состава жидкостей

- Методы, основанные на измерении плотности, называются **денсиметрическими**.
- Эти методы анализа чрезвычайно просты, доступны практически любой лаборатории и позволяют определять изотопный состав с высокой точностью.

Что такое плотность?

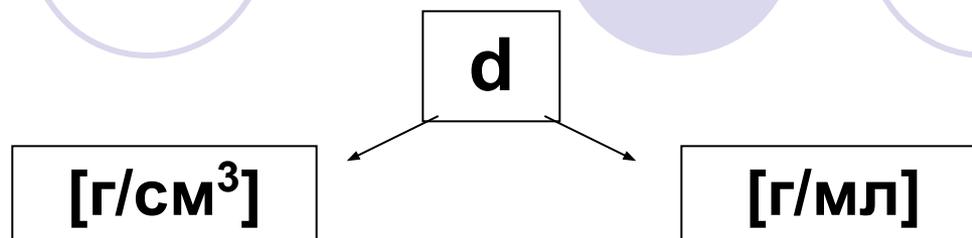
Плотность – это масса единицы объема вещества : $d = \frac{m}{V} = \frac{M}{V_M}$

Отношение плотностей изотопных форм воды:

$$\frac{d_{D_2O}}{d_{H_2O}} \approx \frac{M_{D_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{20}{18} = 1.11 \qquad \frac{d_{H_2O^{18}}}{d_{H_2O}} \approx \frac{M_{H_2O^{18}}}{M_{H_2O}} = \frac{20}{18} = 1.11$$

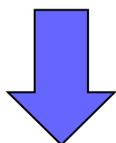
1: Денсиметрические методы **не чувствительны** к тому, за счет какого изотопа (D или ^{18}O) изменяется плотность воды .

Способы выражения плотности

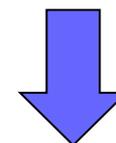


1 см³ – объем куба со стороной 1 см.

1 мл – 0,001 объема, который занимает **1 кг** воды при температуре **3,98 °C**, т.е. при температуре, при которой вода имеет максимальную плотность.



При **3,98 °C** **1 см³ = 0,999973 мл**



d^t [г/см³]



d^t₄ [г/мл]

$$d^t = 0,999973 \cdot d^t_4$$

d^t₄ - используется при изотопном анализе

Влияние температуры на плотность воды

Значения плотности для различных изотопозамещенных форм воды

t, °C	d_4^t , г/мл			
	D_2O	H_2O^{18}	H_2O^{17}	D_2O^{18}
25	1,10446	1,109378	1,0546	1,21526
30	1,10323	1,107845		1,21393

Пример. Плотность стандартной воды равна:

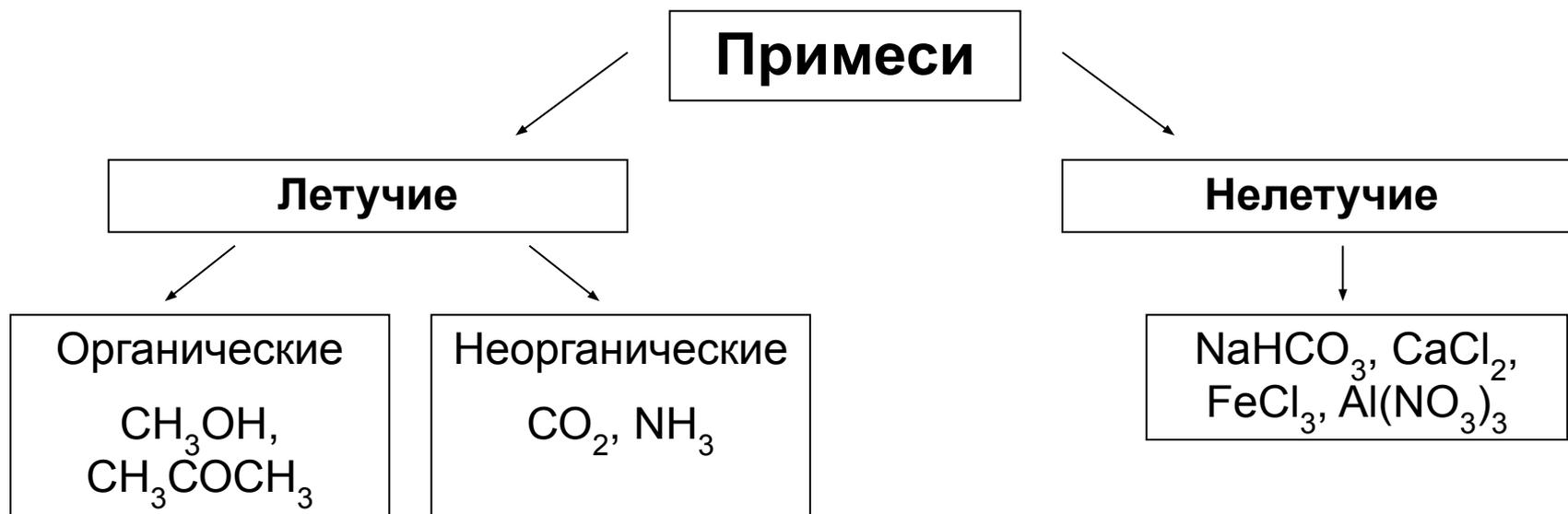
- при 20°C $(d_4^{20})_{\text{ст}} = 0,998232$ г/мл,
- при 21°C – $(d_4^{21})_{\text{ст}} = 0,998021$ г/мл.
- при $\Delta t = 1^\circ\text{C}$ → $\Delta(d_4^t)_{\text{ст}} = 2,11 \cdot 10^{-4}$ г/мл.

Для обеспечения точности $\Delta(d_4^t) = \pm 1 \cdot 10^{-7}$ г/мл

→ $\Delta t = \pm 5 \cdot 10^{-4}$ °C.

Влияние чистоты пробы

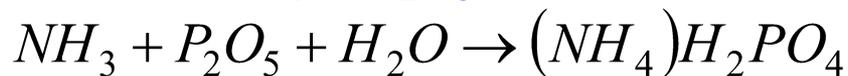
- Денсиметрические методы крайне чувствительны к чистоте воды.
- Требуемая степень очистки воды и, следовательно, сложность и многостадийность этого процесса, определяется точностью последующих методов анализа.



Способ Бриско-Бродского

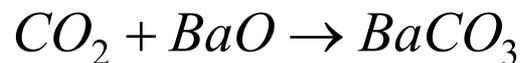
1 перегонка: Очистка от летучих основных примесей

Медленное кипячение в течение 2-3 часов в присутствии $KMnO_4$ и P_2O_5



2 перегонка: Очистка от летучих кислых примесей

Медленное кипячение в течение 1,5-2 часов в присутствии $KMnO_4$ и BaO

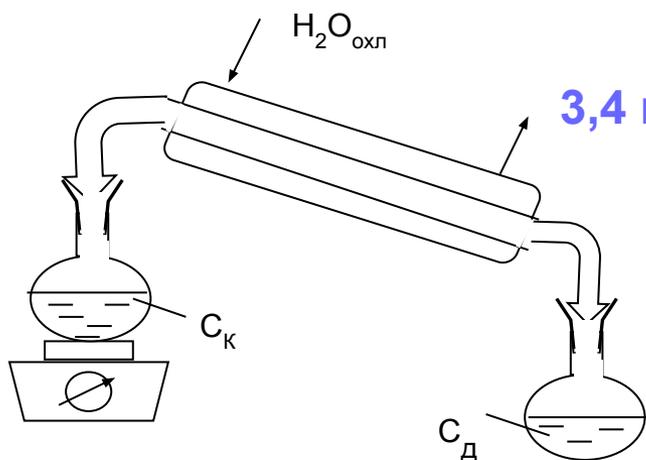
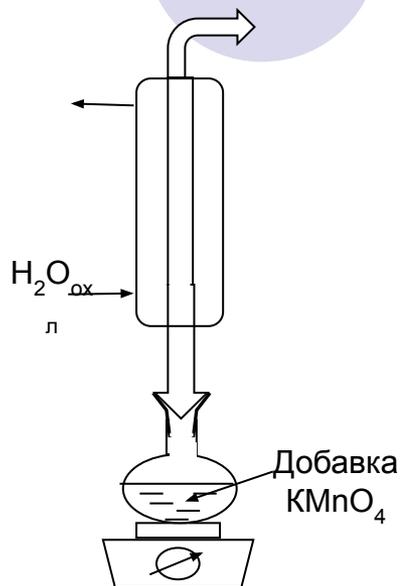


3,4 перегонка: Очистка от нелетучих примесей

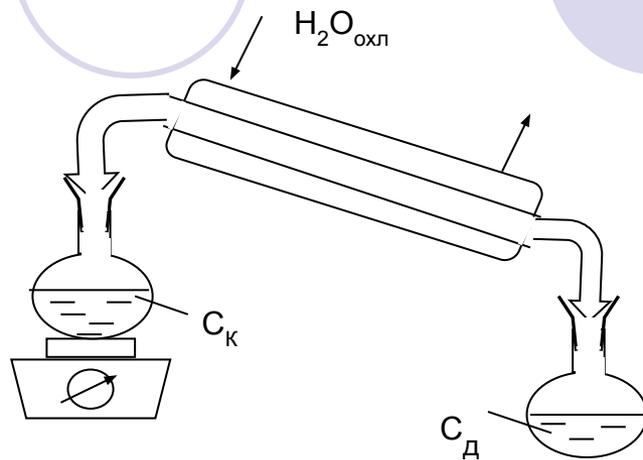
Медленное кипячение без реактивов

5 перегонка: Финишная очистка

Перегонка в кварцевой посуде



Способ четырехкратной перегонки



1 перегонка:

Медленное кипячение в присутствии KMnO_4 и P_2O_5

2 перегонка:

Медленное кипячение в присутствии KMnO_4

3 перегонка:

Медленное кипячение **без реактивов**

4 перегонка:

Перегонка **в кварцевой посуде**

Техника перегонки

При перегонке первая фракция всегда обогащена легким изотопом, а вода, которая остается в колбе обогащается тяжелым изотопом.

Уравнение Релея:

$$\frac{C_K}{C_0} = \left(\frac{V_0}{V_K} \right)^{\frac{\alpha-1}{\alpha}}$$

C_0, C_K – концентрация тяжелого изотопа в исходной пробе и кубовом остатке;

V_0, V_K – объем исходной пробы и кубового остатка.

Пример. Пусть для перегонки взяли $V_0=1$ мл воды с концентрацией дейтерия $C_0=0,05$ (ат. доли). После перегонки в колбе осталось $V_K=0,1$ мл воды. Условия перегонки: $P=0,1$ МПа, $T=100^\circ\text{C} \rightarrow \alpha=1,026$. Определить концентрацию дейтерия в кубовом остатке (C_K) и в дистилляте (C_D).

$$C_K = C_0 \left(\frac{V_0}{V_K} \right)^{\frac{\alpha-1}{\alpha}} = 0.05 \cdot \left(\frac{1}{0.1} \right)^{1.026} = 0.053$$

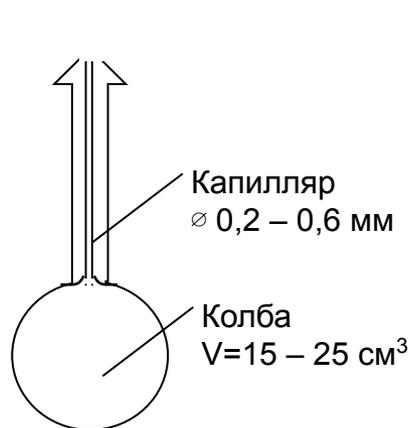
$$C_0 \cdot V_0 = C_K \cdot V_K + C_D \cdot V_D$$

$$C_D = \frac{V_0 C_0 - V_K C_K}{V_D} = \frac{1 \cdot 0,05 - 0,1 \cdot 0,053}{0,9} = 0,0497$$

При каждой перегонке отбрасывают первую и последнюю фракции, а для последующей перегонки и анализа используют среднюю.

Пикнометрический метод

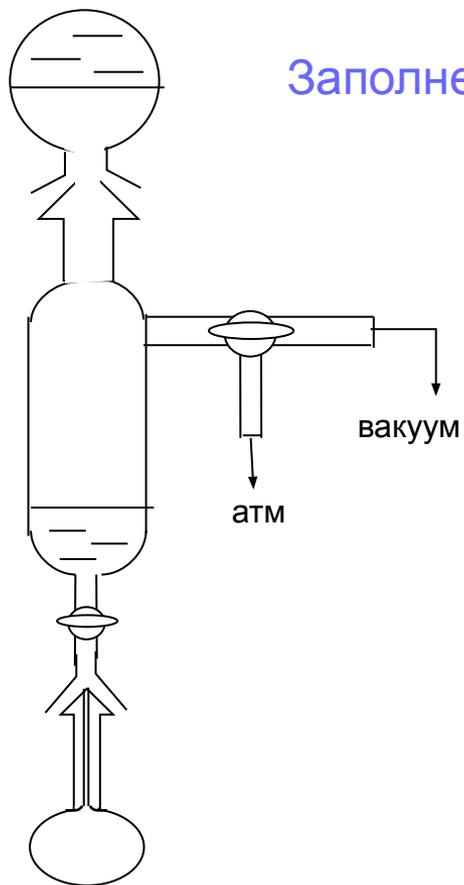
- Метод позволяет определять абсолютное значение концентрации без предварительного получения градуировочной характеристики.
- Применяется для калибровки и проверки других методов анализа



Материал – кварц,

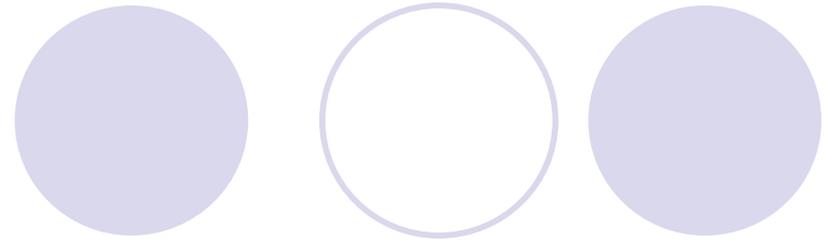
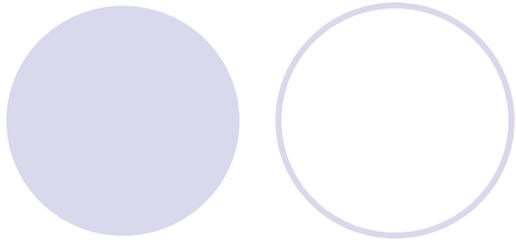
При $\Delta t=3-5^{\circ}\text{C} \Rightarrow$

$V_{\text{пикн}} = \text{const}$



Заполнение пикнометра:

1. Систему вакуумируют до $P \sim 10^{-3}$ мм рт. ст. \Rightarrow наполнительная воронка заполняется водой.
2. В систему подают атмосферное давление \Rightarrow заполняется пикнометр.



1. Определяют массу пустого пикнометра m_1 .

2. Определяют массу пустого пикнометра, приведенную к пустоте m_1^* :

$$m_1^* = m_1 + \left(\frac{m_1}{d_{\text{КВ}}} - \frac{m_1}{d_{\text{РВ}}} \right) \cdot d_{\text{ВОЗД}}$$

$d_{\text{КВ}}$ – плотность кварца;
 $d_{\text{РВ}}$ – плотность материала разновесов;
 $d_{\text{ВОЗД}}$ – плотность воздуха, $d_{\text{ВОЗД}} = f(T, P, \phi)$

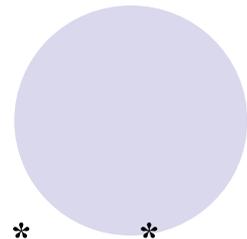
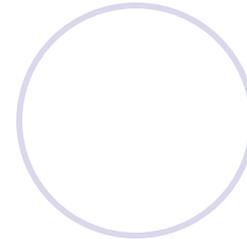
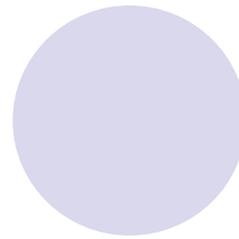
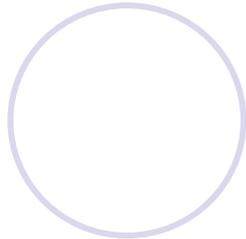
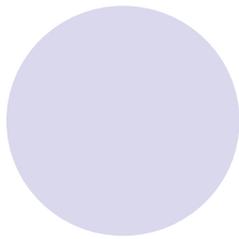
3. Определяют массу пикнометра с бидистиллатом m_2 и приводят ее к пустоте m_2^*

$$m_2^* = m_2 + \left(\frac{m_1}{d_{\text{КВ}}} + \frac{m_2 - m_1}{d_{\text{БД}}} - \frac{m_2}{d_{\text{РВ}}} \right) \cdot d_{\text{ВОЗД}}$$

$d_{\text{БД}}$ – плотность бидистиллата;

4. Определяют массу пикнометра с пробой m_3 и приводят ее к пустоте m_3^*

$$m_3^* = m_3 + \left(\frac{m_1}{d_{\text{КВ}}} + \frac{m_3 - m_1}{d_{\text{БД}}} - \frac{m_3}{d_{\text{РВ}}} \right) \cdot d_{\text{ВОЗД}}$$



5. Определяют массу бидистиллата в пикнометре m_{CT} :

$$m_{CT} = m_2^* - m_1^*$$

6. Определяют массу пробы в пикнометре m_X :

$$m_X = m_3^* - m_1^*$$

7. Для пробы определяют d_t^t и плотность $(d_4^t)_{ПР}$:

$$d_t^t = \frac{m_X}{m_{CT}} \quad (d_4^t)_{ПР} = d_t^t \cdot (d_4^t)_{СТ} \quad (d_4^t)_{СТ} = f(T_{терм})$$

8. Для пробы рассчитывают S_t^t и ΔS_t^t :

$$S_t^t = \frac{(d_4^t)_{ПР}}{(d_4^t)_{H_2O}} = \frac{(d_4^t)_{ПР}}{(d_4^t)_{СТ} - 0,000016} \quad \Delta S_t^t = S_t^t - 1$$

9. По уравнению Лонгсворта и Свифта определяют концентрацию дейтерия C_D :

$$C_D = \frac{A \cdot \Delta S_t^t}{1 - B \cdot \Delta S_t^t} \quad A=f(T), B=f(T) - \text{справочные константы}$$

- 
- **Точность анализа** зависит от ряда причин:

- ✓ кривизны мениска,
- ✓ массы влаги, адсорбированной на наружной поверхности пикнометра,
- ✓ механических и термических деформаций, изменяющих объем пикнометра.

Если $V_{\text{пикн}} = 20$ мл, $\Delta m = \pm 2 \cdot 10^{-4}$ г, $\Delta T = \pm 0,05$ оС, очистка методом четырехкратной перегонки $\Rightarrow \Delta d_4^t = \pm(50 - 60)$ γ.

Если $V_{\text{пикн}} = 100$ мл $\Rightarrow \Delta d_4^t = \pm 1$ γ.

Достоинства и недостатки:

+ ✓ Абсолютный метод, ✓ высокая точность определения плотности.

■ ✓ Необходимость тщательного измерения условий в лаборатории и внесения множества поправок; ✓ большой объем анализируемой пробы; ✓ длительность анализа (5 – 7 часов)

Поплавковый метод

Поплавок – кварцевый капилляр ($d_{\text{попл}} \approx d_{\text{пробы}}$)

Изменяя температуру термостатирования, добиваются уравнивания поплавок ($d_i = d_{\text{попл}}$):

Для $\text{H}_2\text{O}_{\text{ст}}$ - $t_{\text{фл}}^0$

Для пробы - $t_{\text{фл}}^1$

$$d_{\text{пр}}^{t_{\text{фл}}^1} = d_{\text{ст}}^{t_{\text{фл}}^1} + \left(d_{\text{ст}}^{t_{\text{фл}}^0} - d_{\text{ст}}^{t_{\text{фл}}^1} \right)$$

При $\Delta t = \pm 0,005 \text{ }^\circ\text{C}$, $V_{\text{пр}} = 15-20 \text{ мл}$, $\Delta d = \pm(3 - 5)$

γ

Наиболее высокая точность измерений ($\Delta d \pm 1 \cdot 10^{-8} \text{ г/мл}$) была достигнута Спаненом в 1957 г.

