

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОНЦЕНТРАЦИЙ БОРА В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ ПРИ КОНЦЕНТРИРОВАНИИ ^{10}B ДЛЯ АТОМНОЙ ТЕХНИКИ И ЯДЕРНОЙ МЕДИЦИНЫ

DETERMINATION OF BORON TRACE CONCENTRATIONS IN ORGANIC COMPOUNDS UNDER SCAVENGING OF ^{10}B FOR NUCLEAR TECHNOLOGY AND NUCLEAR MEDICINE

А.В. Хорошилов*, А.В. Степанов, В.И. Павлов, Н.А. Семенов
A.V. Khoroshilov*, A.V. Stepanov, V.I. Pavlov, N.A. Semenov

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва
Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: бор, изотопы, бор-10, определение микроконцентраций

KEY WORDS: boron, isotopes, boron-10, determination of trace concentrations

РЕЗЮМЕ: Для исследовательских целей и контроля процесса разделения изотопов бора методом химического обмена, а также иных применений разработана методика определения микроконцентраций бора в нитрометане методом атомно-эмиссионной спектроскопии. В ходе разработки показано, что прямое определение бора в CH_3NO_2 возможно только с использованием медных электродов, а применение угольных электродов не представляется возможным из-за проникновения CH_3NO_2 в графит, что приводит к отсутствию корреляции между содержанием бора в нитрометане и величиной аналитического сигнала. Установлено, что использование электродов из графита требует введения стадии пробоподготовки, заключающейся в водной экстракции бора из нитрометана. В ходе разработки процесса пробоподготовки найдено, что равновесие в двухфазной системе устанавливается за время менее 5 мин при постоянном встряхивании и температуре 20 °С. Разработанная методика позволяет количественно определять содержание бора в нитрометане в диапазоне значений 2–60 мкг/мл.

ABSTRACT: A technique of determination of the boron trace concentrations in nitromethane using atomic emission spectroscopy is developed for

research purposes and monitoring of boron isotopes separation by chemical exchange, as well as for use in other applications. During the development it was shown that the direct determination of boron in CH_3NO_2 was only possible with the use of copper electrodes while application of carbon electrodes was not possible because of the CH_3NO_2 penetration into graphite, which leads to a lack of correlation between boron content in nitromethane and the magnitude of analytical signal. It was found that the use of graphite electrodes requires the introduction stage of specimen preparation, consisting in water extraction of boron from nitromethane. During the development of sample preparation it was found that the equilibrium in the two-phase system was attained in less than 5 minutes with constant shaking at 20 °C. The developed technique allows to quantitatively determine the content of boron in nitromethane in the range of 2–60 mcg/ml.

ВВЕДЕНИЕ

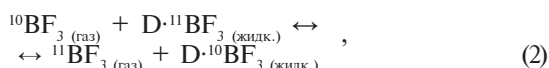
Легкий стабильный изотоп бора ^{10}B востребован атомной энергетикой, например, в виде карбида бора в стержнях системы управления и защиты ядерных реакторов (Katalnikov et al., 2001; Рисованный и др., 2003), ядерной медициной — в нейтронозахватной терапии при лечении онкологических заболеваний (Barth et al., 2005; Wu et al., 2006).

*Адрес для переписки: Хорошилов А.В., РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047 Москва, ул. Героев Панфиловцев, 20; e-mail: avkhor@inbox.ru

Промышленное выделение ^{10}B из природной смеси изотопов бора осуществляется в основном методом химического изотопного обмена (Katalnikov et al., 2001), основанного на реакции образования и термической диссоциации комплексных соединений трифторида бора с органическими веществами, содержащими атом — донор электронов (O, N, S и др.) — D:



и реакции изотопного обмена между газообразным BF_3 и его жидким комплексным соединением



осуществляемой в противоточных массообменных аппаратах — колоннах изотопного обмена. При этом процессы образования и термической диссоциации комплексного соединения $\text{D} \cdot \text{BF}_3$ реализуются в так называемых системах обращения потоков (СОП), расположенных как на бедном по ^{10}B конце колонны изотопного обмена (или каскада колонн) — образование $\text{D} \cdot \text{BF}_3$, так и на богатом по ^{10}B конце колонны (каскада), где осуществляется термическая диссоциация комплексного соединения трифторида бора с комплексообразователем — метилфениловым эфиром или анизолом (Palko et al., 1958; Панченков и др., 1960; Katalnikov et al., 2001).

Особенность указанного метода разделения — необходимость полноты выделения бора в виде его трифторида из жидкой фазы при термической диссоциации $\text{D} \cdot \text{BF}_3$, определяющая качество изотопной продукции — концентрацию ^{10}B . Например, для получения изотопа бор-10 с концентрацией 95% ат. остаточное содержание бора в комплексообразователе D — реакция (1) — при использовании анизолола не должно, как показывают расчеты, превышать $C_{\text{ост}} \approx 6$ мкг/мл $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$.

Аналогичные требования присущи и иному комплексообразователю — нитрометану (CH_3NO_2), предложенному для целей разделения изотопов бора относительно недавно (Herbts, McCandless, 1994; Ownby et al., 2004), но уже давшего несколько неожиданные и весьма перспективные результаты (Хорошилов и др., 2009; 2010). Однако проведение исследований для указанного D диктует расширение интервала концентраций бора примерно до 100 мкг/мл.

Для контроля полноты выделения бора или полноты обращения потоков фаз при термической диссоциации комплексного соединения $\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2$ необходим экспрессный, достаточно простой в своем исполнении и, естественно, надежный и доступный инструментальный метод анализа, основанный на использовании оборудования отечественного производства. При этом интервал определяемой концентрации бора должен соответствовать диапазону 2—60 мкг/мл и, кроме того, желательно иметь возможность одновременного определения сопутствующих элементов (железо, хром, например). Решению поставленной задачи и посвящена настоящая публикация.

Для контроля полноты выделения бора или полноты обращения потоков фаз при термической диссоциации комплексного соединения $\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2$ необходим экспрессный, достаточно простой в своем исполнении и, естественно, надежный и доступный инструментальный метод анализа, основанный на использовании оборудования отечественного производства. При этом интервал определяемой концентрации бора должен соответствовать диапазону 2—60 мкг/мл и, кроме того, желательно иметь возможность одновременного определения сопутствующих элементов (железо, хром, например). Решению поставленной задачи и посвящена настоящая публикация.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Анализ методов определения бора показывает, что для решения поставленной задачи возможно использование различных методов анализа, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки (табл. 1).

Наиболее приемлемым из рассматриваемых методов можно считать атомно-эмиссионную спектроскопию (АЭС), характеризующуюся требу-

Таблица 1. Сравнительная характеристика аналитических методов

Характеристика	Аналитический метод			
	ААС ¹	Ф ²	ИСП-МС ³	АЭС ⁴
Диапазон концентраций, ppm	1—15	0,05—5	$1 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^3$	0,1—100
Время анализа и пробоподготовки, мин	30	60	80	20
Ошибка определения, %	10	30	5	10
Объем пробы, мл	0,5	5,0	5,0	0,5
Трудоемкость	±	—	+	±
Стоимость оборудования	±	+	—	±
Одновременный мультиэлементный анализ	—	—	+	+

Примечание к таблице: ¹ атомно-абсорбционная спектроскопия; ² флуориметрия; ³ масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой; ⁴ атомно-эмиссионная спектроскопия

емыми концентрационным диапазоном и точностью, малым объемом пробы и временем ее подготовки, умеренной стоимостью оборудования и трудоемкостью анализа. При этом использование АЭС удовлетворяет и одновременному определению нескольких химических элементов.

Следует отметить, что более развернутый сравнительный анализ определения микроконцентраций бора приведен в обзорах (Sah, Brown, 1997; Downing et al., 1998), однако содержание первого относится преимущественно к матрицам более сложного состава (биологическое происхождение) и меньшим значениям концентрации бора, а второй акцентирует внимание на наиболее дорогостоящем методе — масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Для проведения измерений использовался атомно-эмиссионный спектрометр, включающий источник возбуждения спектров (генератор ИВС-28), разрядную камеру, кварцевый спектрометр ИСП-30, усовершенствованный фотоэлектронной каскадой (ФЭК). Анализ проводили сжиганием предварительно подготовленной пробы в электрической дуге переменного тока силой 9–10 А в течение 12 с. Обработка спектров выполнялась с использованием программы SR303, а для целей пробоподготовки применяли встряхиватель Vortex, пипет-дозаторы микролитрового диапазона и электронные весы с точностью $1 \cdot 10^{-4}$ г.

Определение бора в жидкой фазе производилось на двух длинах волн бора $\lambda_1 = 249,7$ нм и $\lambda_2 = 249,8$ нм и с использованием кобальта в ка-

честве внутреннего стандарта с опорной длиной волны $\lambda = 243,7$ нм. В результате обработки спектров получали абсолютные аналитические сигналы двух линий бора (I_B) и абсолютный аналитический сигнал линии внутреннего стандарта (I_{Co}). Пример получаемого абсолютного аналитического сигнала показан на примере двух линий бора на рисунке 1.

Используя полученные значения абсолютных аналитических сигналов линий бора и кобальта, определяли значения относительного сигнала бора:

$$J = I_B / I_{Co} \quad (3)$$

и среднее значение J_{cp} по результатам трех параллельных измерений для каждой концентрации раствора.

В ходе выполнения работы выполнено две серии опытов — прямое измерение концентрации бора в нитрометане и определение бора в нитрометане с экстракционной пробоподготовкой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Прямое определение бора в нитрометане

Эталонные растворы бора с концентрацией от 1 мкг/мл до 100 мкг/мл готовили из раствора бора в нитрометане с содержанием бора 1 мг/мл разбавлением исходным нитрометаном (содержание бора в исходном нитрометане определялось с использованием медных электродов и оказалось ниже предела обнаружения прибора, что позволяет не учитывать бор в исходном CH_3NO_2). Эталон-

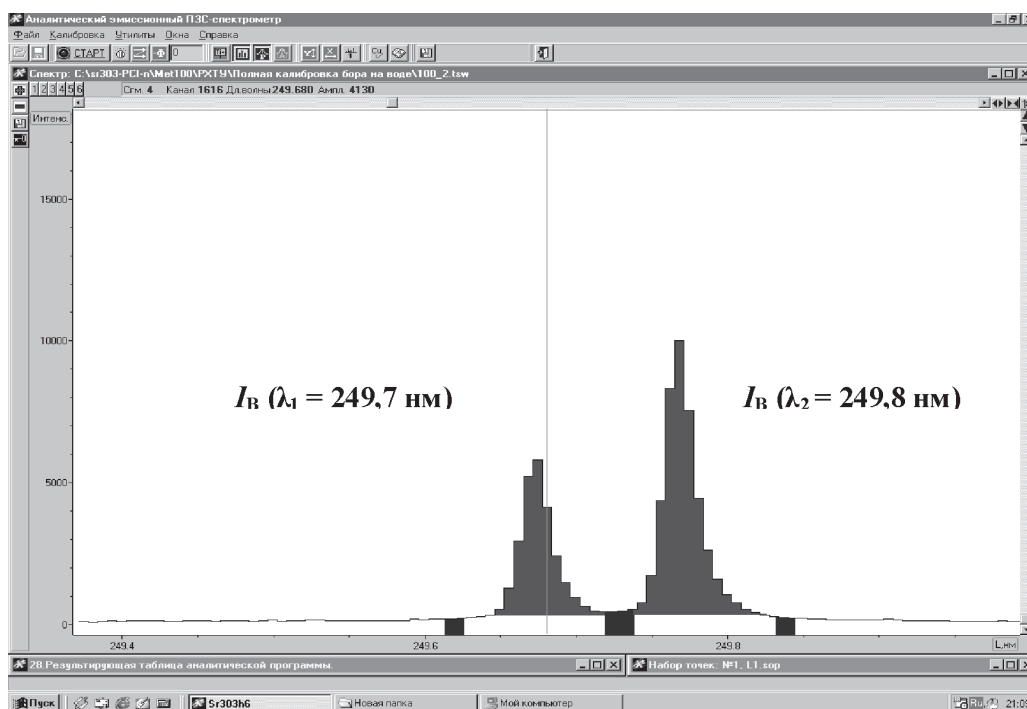


Рис. 1. Пример абсолютного сигнала бора I_B в спектре атомно-эмиссионного спектрометра

ные растворы и пробы анализировали на содержание бора с использованием графитовых электродов с полистирольным покрытием.

При этом было установлено, что относительный аналитический сигнал J для каждой из двух вышеуказанных линий бора практически не зависит от концентрации бора в нитрометане (рис. 2). Причина отсутствия корреляции — растворение полистирола, растекание капли по графитовому электроду, проникновение нитрометана внутрь стержня.

Выходом из такой ситуации является использование медных электродов, что, однако, приводит к удорожанию стоимости анализа.

Определение бора в нитрометане с экстракционной пробоподготовкой

Во избежание проникновения нитрометана внутрь графитового стержня использовали водные растворы бора, приготовленные в ходе водной экстракции бора из нитрометана. При обработке экстракционной методики варьировали соотношение органической и водной фаз и время экстракции, используя два раствора бора в CH_3NO_2 с наименьшим и наибольшим значением концентрации бора. Результаты исследования влияния соотношения фаз приведены в таблице 2, а определение времени экстракции проиллюстрировано на рисунке 3. Необходимо отметить,

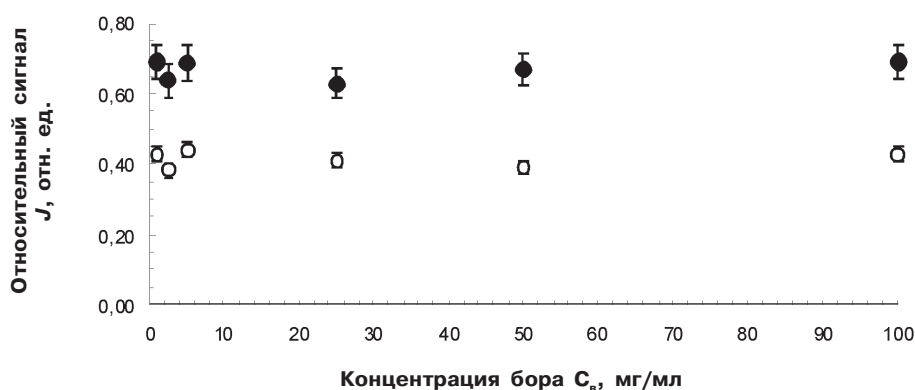


Рис. 2. Результаты измерения относительного аналитического сигнала бора J в зависимости от концентрации бора в CH_3NO_2 на графитовых электродах:

○ — для $\lambda_1 = 249,7$ нм; ● — для $\lambda_2 = 249,8$ нм

Таблица 2. Сигнал отклика J для водной и органической фаз после экстракции бора в течение 5 мин при температуре 20 °С

Исходная концентрация бора в CH_3NO_2 , мг/мл	Соотношение $\text{CH}_3\text{NO}_2 : \text{H}_2\text{O}$, %	Сигнал отклика J , отн. ед.		
		Длина волны бора λ , нм	для водной фазы	для органической фазы
1	30 : 70	λ_1	1,09	0,38
		λ_2	2,01	0,67
	50 : 50	λ_1	1,18	0,40
		λ_2	2,21	0,66
	70 : 30	λ_1	1,16	0,38
		λ_2	2,13	0,70
100	30 : 70	λ_1	55,90	0,39
		λ_2	64,92	0,69
	50 : 50	λ_1	57,31	0,38
		λ_2	69,03	0,68
	70 : 30	λ_1	56,52	0,40
		λ_2	67,81	0,69

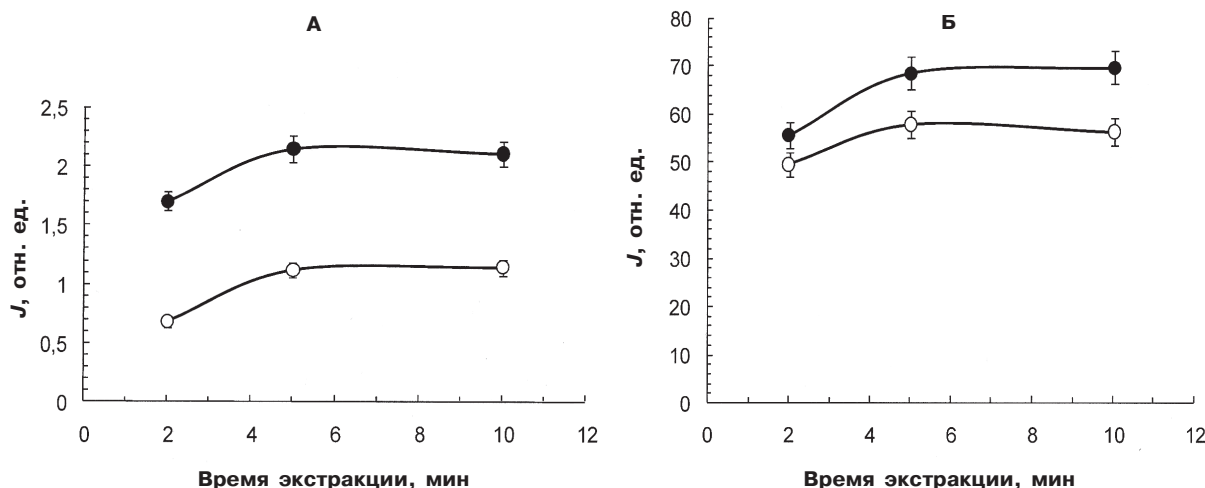


Рис. 3. К определению времени экстракции бора в водную фазу: А — при концентрации бора в CH_3NO_2 1 мкг/мл; Б — при концентрации бора в CH_3NO_2 100 мкг/мл; \circ — для $\lambda_1 = 249,7$ нм; \bullet — для $\lambda_2 = 249,8$ нм

что верхнюю (водную) фазу анализировали с использованием угольных электродов, а нижнюю (нитрометан) — с применением медных электродов.

Как следует из таблицы 2, при экстракции бора из нитрометана в воду в течение 5 мин соотношение органической и водной фаз не оказывает влияния на значения сигнала отклика J как при наименьшей, так и наибольшей концентрации бора в исследуемом диапазоне, что позволяет рекомендовать использовать для проведения экстракции соотношение объемов нитрометан : вода как 1 : 1.

Что касается выбора времени экстракции, то из рисунка 3 убедительно видно, что равновесие в экстракционной системе (температура 20 °С, встряхивание) устанавливается в течение 5 мин.

Для построения градуировки использовали стандартный раствор бора, который готовили на основе борной кислоты весовым методом. Борную кислоту, высушенную до постоянства массы при температуре 105 °С, взвешивали с точностью $1 \cdot 10^{-4}$ г, количественно переносили в мерную колбу вместимостью 100 мл, растворяли в небольшом количестве дистиллированной воды, довели объем раствора до метки и тщательно перемешивали до полного растворения кислоты, получая раствор с концентрацией бора 1 мг/мл (ГОСТ 18704).

Из полученного раствора готовили серию эталонных растворов с концентрацией бора от 1 мг/мл до 100 мг/мл, отбирая пипет-дозатором 100 мкл эталонного раствора бора и добавляя соответствующее количество бидистиллированной воды.

Используя полученные растворы, в соответствии с ранее описанной методикой определяли соответствующие значения относительного сигнала бора. Полученная градуировочная зависимость представлена на рисунке 4.

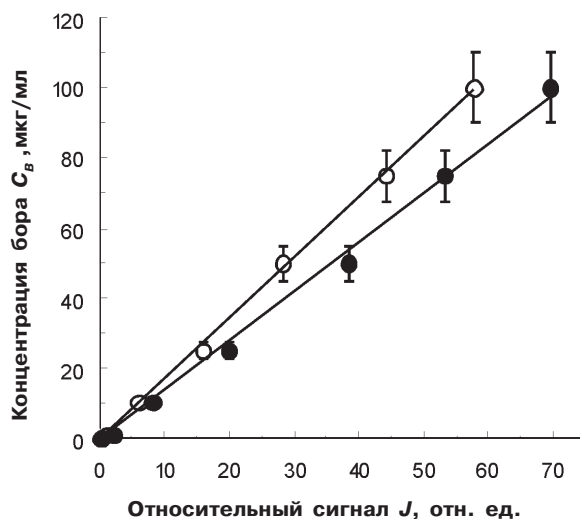


Рис. 4. Зависимость концентрации бора в нитрометане C_B от относительного аналитического сигнала J для спектральной линии бора: \circ — $\lambda_1 = 249,7$ нм; \bullet — $\lambda_2 = 249,8$ нм

Статистическая обработка результатов измерений приводит к уравнению вида

$$C_B \text{ (мкг/мл)} = aJ, \quad (4)$$

значения коэффициента a в котором даны в таблице 3.

Таблица 3. Значения коэффициента a в уравнении (4)

Длина волны спектральной линии бора, нм	a	$\pm \Delta a$
$\lambda_1 = 249,7$	1,38	0,19
$\lambda_2 = 249,8$	1,72	0,12

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для определения малых концентраций бора в нитрометане разработана достаточно простая в своем исполнении и надежная методика анализа, использующая метод атомно-эмиссионной спектроскопии и включающая экстракционную пробоподготовку образца путем водной экстракции бора из нитрометана. Разработанная методика позволяет определять бор в интервале 2–60 мкг/мл с относительной погрешностью не более 10–15% и может быть востребована как при проведении исследований по разделению изотопов бора методом химического обмена с использованием нитрометана как комплексобразователя, так и в ходе контроля технологического процесса в производственных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

Панченков Г.М., Макаров А.В., Печалин Л.И. Разделение изотопов бора методом химического обмена // Вестник московского университета. 1960. № 2. С. 3–12.

Рисованый В.Д., Захаров А.В., Клочков Е.П., Гусева Т.М. Бор в ядерной технике. Димитровград: ФГУП ГНЦ РФ НИИЯР, 2003. 345 с.

Хорошилов А.В., Лизунов А.В., Степанов А.В., Чердиченко С.А. Особенности термической диссоциации комплекса $\text{BF}_3 \cdot \text{D}$ и разделения изотопов бора в системе BF_3 - $\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2$ // Радиохимия. 2009. Т. 51, № 4. С. 353–354.

Хорошилов А. В., Степанов А. В., Лизунов А. В., Зернова Е.В. Первое разделение изотопов бора методом химического обмена при пониженной температуре в системе трифторид бора — его комплексное соединение с нитрометаном // Перспективные материалы. Специальный выпуск. 2010. Т. 8. С. 258–262.

Barth R.F., Coderre J.A., Vicente M.G., Blue T.E. Boron neutron capture therapy of cancer: current status and future prospects // Clin Cancer Res. 2005, 11(11):3987–4002.

Downing R.G., Strong P.L., Hovanec B.M., Northington J. Considerations in the determination of boron at low concentrations // Biol Trace Elem Res. 1998, 66:3–21.

Herbst R.S., McCandless F.P. Improved donors for the separation of the boron isotopes by gas-liquid exchange reactions // Separ Sci and Technol. 1994, 29(10):1293–1310.

Katalnikov S.G. Physico-chemical and engineering principles of boron isotopes separation by using BF_3 — anisole- BF_3 system // Sep Sci and Technol. 2001, 36(8–9):1737–1768.

Ownby P.D. The boron trifluoride nitromethane adduct // J Solid State Chemistry. 2004, 177(2):466–470.

Palko A.A., Healy R.M., Landau L. Separation of boron isotopes. II. The BF_3 anisole system // J Chem Phys. 1958, 28(2):214–217.

Sah R.N., Brown P.H. Boron determination — a review of analytical methods // Microchem J. 1997, 56(3):285–304.

Wu G., Barth R.F., Yang W., Lee R.J., Tjarks W., Backer M.V., Backer J.M. Boron containing macromolecules and nanovehicles as delivery agents for neutron capture therapy // Anticancer Agents Med Chem. 2006, 6(2):167–84.