

AUTOMATICKÁ RÁDIOMETRICKÁ TITRÁCIA DO BODU EKVIVALENCIE

J. TÖLGYESSY, V. ŠAJTER

Katedra rádiochemie a radiačnej chémie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave
Katedra biochemie Lekárskej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave

Pri titračných stanoveniach založených na zrážacích reakciách možno na indikáciu bodu ekvivalencie použiť rádioaktívne izotopy. Pri týchto tzv. rádiometrických titráciách sa sleduje ich priebeh podľa zmeny aktivity reakčného prostredia.

Pri rádiometrických titráciách sa sleduje funkcia $I = f(V)$, kde I je aktivita roztoku nad zrazeninou a V je objem pridaného odmerného roztoku.

Hoci zrážacích reakcií je veľa, viac než napríklad reakcií v neutralizačnej analýze, sú len v zriedkavých prípadoch, odhliadnuc od argentometrických a merkurimetrických titrácií, podkladom pre odmerné stanovenie. Toto je zapríčinené nedostatočnou vizuálnou alebo potenciometrickou indikáciou bodu ekvivalencie. Výhoda rádiometrických titrácií je v tom, že umožňujú ukázať bod ekvivalencie i pri takej analyticky významnej zrážacej reakcii, pre ktorú nepoznáme vhodný vizuálny indikátor.

Doterajšie metódy, používané na uskutočnenie rádiometrických titrácií, môžeme v podstate rozdeliť do troch skupín:

1. Titračné metódy využívajúce princíp, ktorý navrhol A. Langer [1]. Pri titracii sa po pridaní určitého objemu odmerného roztoku pomocou odsávacieho zariadenia nasaje roztok nad zrazeninou do skleného plášťa kvapalinovej GM trubice a zmeria sa aktivita. Po vypustení roztoku zo skleného plášťa sa pridá ďalší podiel odmerného roztoku a celý proces sa zopakuje [1—6].

2. Centrifugačné metódy využívajúce princíp, ktorý navrhol I. M. Korenman a spolupracovníci [7]. Pri centrifugačnej metóde sa do niekoľkých centrifugačných skúmaviek pridajú rovnaké objemy skúmaného roztoku a toľko destilovanej vody, aby sa po pridaní rôznych objemov odmerného roztoku získali rovnaké objemy výslednej zmesi. Vznikajúce zrazeniny sa odcentrifugujú. Z každej skúmavky sa z roztoku nad zrazeninou odpipetujú 2 ml na prúžky filtračného papiera a po vysušení sa zmeria ich aktivita. Zo získaných hodnôt sa zostrojí titračná krivka [7, 8 a i.].

3. Rádiometrická titrácia s automatickým pridávaním odmerného roztoku a registráciou titračných kriviek podľa J. Tölgyessyho a V. Šajtera [9, 10]. Do titrovaného roztoku sa konštantnou rýchlosťou privádza odmerný roztok, ktorý so skúmanou zložkou tvorí ťažko rozpustnú zrazeninu. Roztok nad zrazeninou sa prečerpáva z titračnej nádoby cez frit, prietokovú GM počítačiu trubicu a vlastné čerpadlo, ktoré jednak nasáva, jednak vytláča roztok späť do titračnej nádoby. Rádioaktivita zaznamenaná integrátorom sa kon-

tinuitne registruje registračným zariadením. Registrované krivky sa vyhodnotia buď po presnom stanovení rýchlosti odkvapkávania a zistenia objemu jednej kvapky, alebo porovnaním s titračnou krivkou štandardného roztoku.

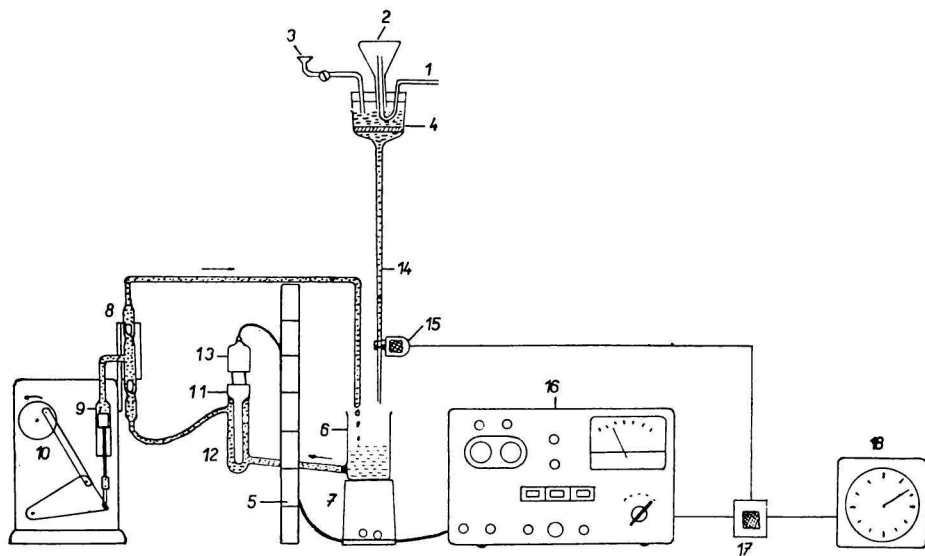
Prehľad zariadení a pracovných postupov doteraz používaných v praxi rádiometrických titrácií je uvedený v práci [11].

V tejto práci sme sa zamerali na zhotovenie zariadenia, ktoré pridáva odmerný roztok len do bodu ekvivalencie a potom prívod odmerného roztoku automaticky preruší.

Experimentálna časť

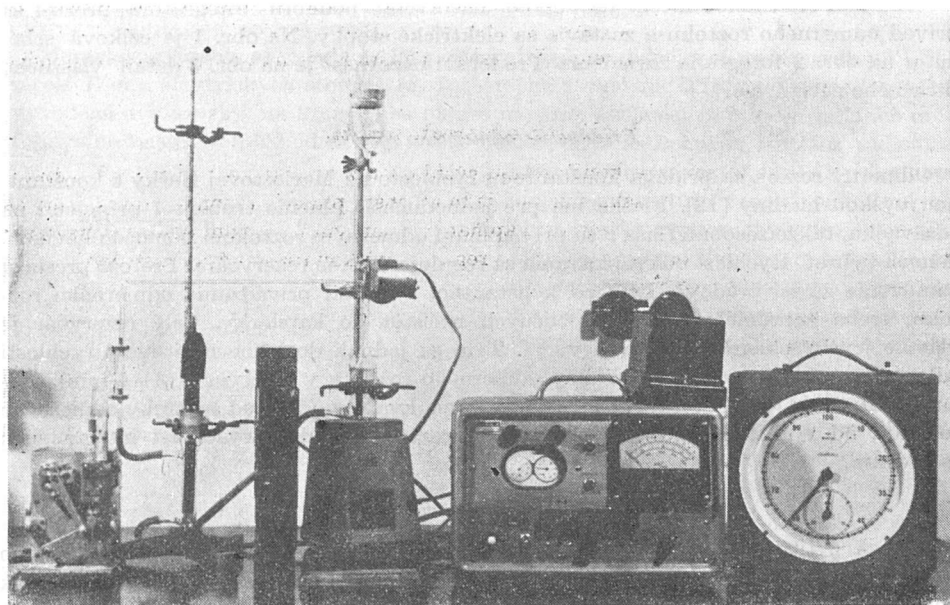
Princíp

Táto metóda sa používa na sériové stanovenie približne rovnakých množstiev látok. Vyžaduje pritom zostrojenie (resp. registráciu) celej titračnej krivky pri jednej vzorke, aby sa mohla zistiť rádioaktivita v bode ekvivalencie. Princíp tejto metódy je obdobný ako pri metóde s automatickým pridávaním odmerného roztoku a registráciou titračných kriviek; rozdiel je v spôsobe merania rádioaktivity a určenia bodu ekvivalencie. Pri titracii sa čas od začiatku pridávania odmerného roztoku až po bod ekvivalencie meria pomocou elektrických stopiek, ktorých spúšťanie a zastavenie je automaticky ovládané integrátorom. Podobne je ovládaný aj prívod odmerného roztoku. Ak rádioaktivita

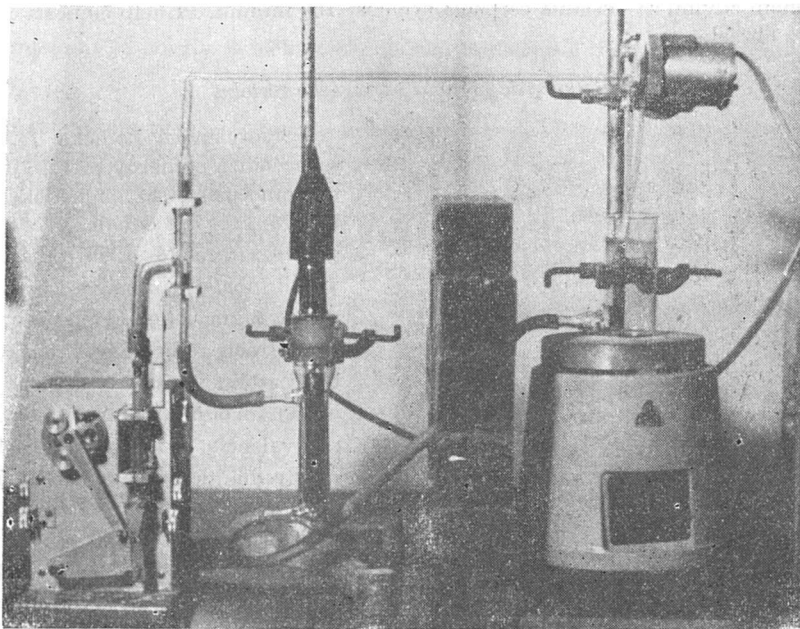


Obr. 1. Celková schéma zariadenia na rádiometrickú titráciu do bodu ekvivalencie.

1. trubica zapojená na odsávačku, 2. zásobná fľaša, 3. plniaci lievik, 4. jenský sklený filtračný lievik (rezervoár), 5. olovené tienenie, 6. titračná nádobka, 7. elektromagnetická miešačka, 8. ortuťový ventil, 9. injekčná striekačka, 10. elektromotor a pákové prevody, 11. GM počítacia trubica, 12. sklený plášť, 13. sonda, 14. polyetylenová hadička, 15. elektromagnetický ventil, 16. integrátor TISS, 17. relé, 18. elektrické stopky.



Obr. 2. Celkový pohľad na zariadenie pre automatickú rádiometrickú titráciu do bodu ekvivalencie.



Obr. 3. Detail vlastného titračného zariadenia.

roztoku nad zrazeninou klesne na vopred nastavenú hodnotu integrátora, preruší sa prívod odmerného roztoku a zastavia sa elektrické stopky. Na obr. 1 je celková schéma a na obr. 2 fotografia zariadenia. Pre lepšiu názornosť je na obr. 3 detail vlastného titračného zariadenia.

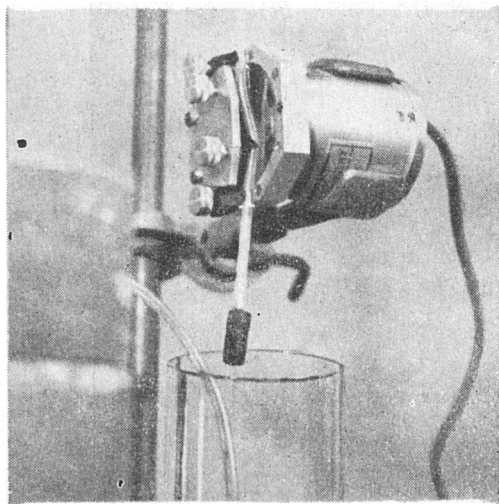
Pridávanie odmerného roztoku

Odmerný roztok sa pridáva konštantnou rýchlosťou z Mariottovej fľašky s konštantnou výškou hladiny [12]. Fľaška má pre jednoduchšie plnenie trubicu 1 pripojenú na odsávačku, takže zásobná fľaša 2 sa pri naplňaní odmerným roztokom pomocou lievika 3 nemusí vybrať. Rýchlosť odkvapkávania sa reguluje výškou rezervoára. Pretože presnosť stanovenia závisí predovšetkým od konštantnej rýchlosti privádzania odmerného roztoku, treba zabrániť vniknutiu rozličných nečistôt do kapilárky. Celý rezervoár je vlastne jenský sklený filtračný lievik 4. Tým sa jednak dosiahne necitlivosť rýchlosti odkvapkávania voči zmenám hladiny odmerného roztoku v rezervoári (3—4 mm), jednak sa zaručuje jeho čistota. Rýchlosť pridávania kvapiek závisí od spotreby odmerného roztoku, od rýchlosti cirkulácie skúmaného roztoku a od zotrvačnosti integračného zariadenia.

Cirkulácia meraného roztoku

Roztok z titračnej nádoby sa pomocou laboratórnej mikropumpy prečerpáva do plášte GM počítacej trubice a potom späť do titračnej nádoby. Mikropumpa (výrobok Vývojových dielní ČSAV) pozostáva z týchto častí: ortuťový ventil 8, injekčná striekačka 9, elektromotor a pákové prevody 10. Synchronný elektromotor pomocou pákových prevodov spôsobuje pohyb piesta injekčnej striekačky. Veľkosť zdvihu je regulovateľná a závisí od nej čerpacia rýchlosť. Pri použití 10 cm³ injekčnej striekačky (Ø 15 mm) a pri maximálnom zdvihu sa dosiahla čerpacia rýchlosť 100 ml/min. Princíp činnosti čerpadla je jasný z obrázka.

Prerušenie prívodu odmerného roztoku

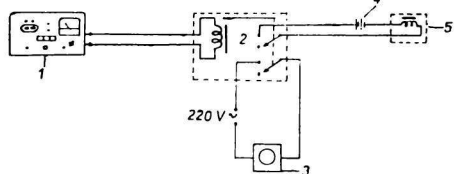


Obr. 4. Elektromagnetický ventil na prerušenie prívodu odmerného roztoku.

Polyetylénová hadička 14, ktorou sa privádza odmerný roztok, je škrtená pomocou elektromagnetického ventilu 15, ktorý je ovládaný cez relé 17 z integrátora 16. Elektromagnetický ventil (obr. 4) pozostáva z elektromagnetu, z kotvičky s blanou a z tlačky. Pri titracii rádioaktívneho skúmaného roztoku neaktívnym alebo rádioaktívnym odmerným roztokom v bode ekvivalencie rádioaktivity reakčného prostredia klesne na najnižšiu hodnotu, a tým sa pomocou relé preruší prívod prúdu do elektromagnetického ventilu. To má za následok, že kotvička s blanou sa vráti do kludovej polohy, v ktorej škrťá prívod odmerného roztoku.

Meranie rádioaktivity roztoku

Meracie zariadenie sa skladá z GM počítacej trubice pripojenej na integrátor TISS 16, z relé 17 a z elektrických stopiek 18. Integračné zariadenie TISS má na zadnej strane vyvedené dve svorky, na ktorých sa objaví napätie, ak počet impulzov dosiahne určitú ľubovoľne nastaviteľnú hodnotu (titrácia neaktívneho skúmaného roztoku rádioaktívnym odmerným roztokom). Ak počet impulzov klesne na túto vopred nastavenú hodnotu, svorky prestanú byť zdrojom napätia (titrácia rádioaktívneho skúmaného roztoku neaktívnym odmerným roztokom).



Obr. 5. Schéma elektrického zapojenia.
1. integrátor TISS, 2. elektromagnetický ventil, 3. elektrické stopky, 4. zdroj napätia 24 V, 5. relé.

Na tieto svorky je pripojené relé, ktoré ovláda elektromagnetický ventil a elektrické stopky. Na GM počítaciu trubicu (typ VA-Z-410, Vakutronik) sme dali sklený plášť 12 tak, aby okolo počítacej trubice bol 3 mm priestor, cez ktorý preteká roztok. Schéma elektrického zapojenia je na obr. 5.

Titračná nádobka

Titračnú nádobku 6 o obsahu 100 ml sme zhotovili zo sklenej trubice. Asi 0,5 cm od dna nádobky sme do jej steny vtavili pórovitú platničku o zrnitosti G 2 (pre niektoré práce sme použili i zrnitosť G 3). Pórovitá platnička bola spojená kónicky zúženou sklenou trubicou, aby bolo možné titračnú nádobku ľahko spojiť s GM počítacou trubicou pomocou gumovej alebo polyetylénovej hadičky.

Miešanie

Na miešanie sa používala elektromagnetická miešačka 7 (Laboratorní přístroje, n. p.).

Pracovný postup

Pred začiatkom titrácie zapneme integrátor a nastavíme takú citlivosť, aby pri hodnote rádioaktivity zodpovedajúcej bodu ekvivalencie svorky prestali byť zdrojom napätia (pri titrácii rádioaktívneho roztoku neaktívnym odmerným roztokom). Zapneme miešačku, mikropumpu a roztok necháme jednu minútu cirkulovať. Potom pomocou vypínača zapneme obvod relé, ktoré otvorí škrtiaci ventil a spustí elektrické stopky. Odmerný roztok začne pritekať konštantnou rýchlosťou, vytvára sa zrazenina a rádioaktivita roztoku nad zrazeninou klesá. Pri dosiahnutí nastavenej hodnoty preruší sa prívod prúdu do obvodu relé, čo má za následok zastavenie elektrických stopiek, ako aj prívodu odmerného roztoku. Pri rovnomernej rýchlosti prítoku a pri známom čase môžeme určiť spotrebovaný objem. V prípade, že použijeme byretu alebo inú kalibrovanú nádobku, nie sú potrebné stopky, ale spotrebovaný objem sa odčíta priamo.

Stanovenie striebra titráciou 0,1 N-HCl

Ako príklad praktického stanovenia uvedieme rádiometrickú titráciu strieborných iónov 0,1 N-HCl. Skúmaný roztok sa označil $^{110}\text{AgNO}_3$ tak, aby po nasatí označeného roztoku do plášťa GM počítacej trubice dával približne 5000 imp./min. Citlivosť integrátora sa nastavila tak, aby pri hodnote 120 imp./min. (aktivita roztoku v bode ekvivalencie) nebolo napätie na príslušných svorkách. Roztok sa okyslil zriedenou kyselinou dusičnou a titroval 0,1 N-HCl už uvedeným spôsobom. Výsledky stanovení piatich vzoriek sú uvedené v tab. 1.

Tabuľka 1

Číslo vzorky	Množstvo Ag+ stanovené potencio- metricky v mg	Množstvo Ag+ stanovené rádio- metricky v mg	Rozdiel	
			v mg	v ‰
1	6,09	6,06	—0,03	—0,37
2	5,92	5,98	+0,06	+1,10
3	6,11	6,15	+0,04	+0,66
4	5,82	5,82	±0,00	0,00
5	5,79	5,76	—0,03	—0,52

Automatické zariadenie vylučuje subjektívne chyby, umožňuje zvýšiť presnosť tejto analytickej metódy a podstatne skrátiť trvanie titrácie. Jedno stanovenie netrvá dlhšie než 5—8 minút.

Súhrn

Zostrojilo sa jednoduché zariadenie na automatickú rádiometrickú titráciu s pridávaním odmerného roztoku do bodu ekvivalencie. Odmerný roztok sa pridával plynule a rovnomerne s časom. Pri titrácii sa meral čas od začiatku pridávania odmerného roztoku až po bod ekvivalencie pomocou elektrických stopiek, ktorých spúšťanie a zastavenie je automaticky ovládané integrátorom. Podobne je ovládaný aj prívod odmerného roztoku. Ak rádioaktivita roztoku nad zrazeninou klesne na vopred nastavenú hodnotu, preruší sa prívod odmerného roztoku a zastavia sa elektrické stopky. Pri rovnomernej rýchlosti prítoku a pri známom čase môžeme takto určiť spotrebovaný objem. Metóda sa používa na sériové stanovenie približne rovnakých množstiev látok. Jedno stanovenie netrvá dlhšie než 5—8 minút.

АВТОМАТИЧЕСКОЕ РАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ ДО ТОЧКИ ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ

Ю. ТЕЛДЕШН, В. ШАЙТЕР

Кафедра радиохимии и радиационной химии
Словацкой высшей технической школы в Братиславе

Кафедра биохимии медицинского факультета
Университета им. Коменского в Братиславе

Была сконструирована простая установка для автоматического радиометрического титрования с прибавлением мерного раствора до точки эквивалентности. Мерный раствор прибавляют непрерывно и равномерно со временем. При титровании измеряют время от начала прибавления мерного раствора до точки эквивалентности при помощи электрического секундомера, которого пуск и остановка осуществляются автоматически интегратором. Подобным образом осуществляется и прибавление мерного раствора. Если радиоактивность над осадком падает до заранее установленной величины, пре-

кратится прибавление мерного раствора и электрический секундомер останавливается. При равномерной скорости прибавления и при известном времени возможно этим способом определить израсходованный объем. Метод применим для серийного определения приблизительно одинаковых количеств веществ. Одно определение не длится больше 5—8 минут.

Поступило в редакцию 16. 9, 1961 г.

AUTOMATISCHE RADIOMETRISCHE TITRATION BIS ZUM ÄQUIVALENZPUNKT

J. TÖLGYESSY, V. ŠAJTER

Lehrstuhl für Radiochemie und Strahlungschemie an der Slowakischen Technischen Hochschule in Bratislava

Lehrstuhl für Biochemie der Medizinischen Fakultät an der Komenský-Universität in Bratislava

Die Autoren haben eine einfache Vorrichtung für die automatische radiometrische Titration konstruiert, u. zw. durch Zusetzen der Masslösung bis zum Äquivalenzpunkt. Die Masslösung wird stetig und gleichmässig mit dem Ablauf der Zeit zugesetzt. Bei der Titration wird die Zeit vom Beginn des Zusetzens der Masslösung an bis zum Äquivalenzpunkt gemessen, u. zw. unter Zuhilfenahme von elektrischen Stoppuhren, deren Ingangsetzung und Stillsetzung automatisch durch einen Integrator betätigt wird. Ähnlich wird auch die Zufuhr der Masslösung gesteuert. Sobald die Radioaktivität der Lösung oberhalb des Niederschlags auf einen vorher eingestellten Wert sinkt, wird die Zufuhr der Masslösung unterbrochen und die elektrischen Stoppuhren stellen sich ab. Bei einer gleichmässigen Geschwindigkeit des Zuflusses der Masslösung und bei einer bekannten Zeit kann man auf diese Weise das verbrauchte Volumen der Masslösung ermitteln. Diese Methode kommt besonders für die serienmässige Bestimmung annähernd gleicher Mengen von Stoffen zur Anwendung. Eine Bestimmung nimmt keinen längeren Zeitraum als 5—8 Min. in Anspruch.

In die Redaktion eingelangt den 16. 9. 1961

LITERATÚRA

1. Langer A., J. Phys. Chem. 45, 639 (1941). — 2. Langer A., Anal. Chem. 22, 1288 (1950). — 3. Sirotina I. A., Alimarin I. P., Ž. anal. chim. 12, 367 (1957). — 4. Tölgyessy J., Kandidátska dizertačná práca, Vysoká škola chemicko-technologická, Praha 1959. — 5. Tölgyessy Gy., Schiller P., Magyar Kém. Folyóirat 63, 269 (1957). — 6. Alimarin I. P., Gibalo I. M., Sirotina I. A., Intern. J. Appl. Rad. Isotopes 2, 117 (1957). — 7. Korenman I. M., Šejanova F. R., Demina E. A., Šapošnikova M. I., Zavodskaja lab. 22, 1143 (1956). — 8. Tölgyessy Gy., Magyar Kém. Folyóirat 65, 149 (1959). — 9. Tölgyessy J., Šajter V., Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 26, 179 (1961). — 10. Tölgyessy J., Šajter V., Kongress für analytische Chemie, Budapest, 24.—29. April 1961. — 11. Tölgyessy J., Chem. listy 54, 686 (1960). — 12. Berčfk J., Tölgyessy J., Potenciometria, Bratislava 1957.

Do redakcie došlo 16. 9. 1961

Adresa autorov:

Inž. Juraj Tölgyessy, C. Sc., Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.
Inž. Vít Šajter, Bratislava, Sasinkova 4, Katedra biochemie Lekárskej fakulty Univerzity Komenského.