

P Ů V O D N Ě O Z N Á M E N I A**Stanovení jodu v organických polymerech aktivační analýzou**

M. ŠIMKOVÁ, F. KUKULA, J. SLUNEČKO

*Ústav jaderného výzkumu Československé akademie věd,
Řež u Prahy*

Obsah jodu ve vzorcích organických polymerů byl stanoven nedestruktivní neutronovou aktivační analýzou. Byla měřena aktivita gama ^{128}J , který byl identifikován jednak podle energie kvant gama, jednak podle poločasu rozpadu, určeného z časové změny plochy fotopíku energie 0,45 MeV. V analyzovaném vzorku byl jod stanovován v množství 10^{-4} g.

Při průmyslové výrobě organických polymerů se poměrně často setkáváme s otázkou stanovení jodu v konečných výrobcích. V naší laboratoři byla řešena otázka rychlého kvantitativního stanovení obsahu jodu ve speciálním vzorku organického polymeru za podmínek zachování jeho celistvosti. Protože chemické stanovení jodu v organických látkách vyžaduje ve všech případech především spálení analyzovaného materiálu a po destilaci uvolněného jodu ve speciální aparatuře následné, nejčastěji spektrometrické stanovení [1—4], zvolili jsme v našem případě metodu nedestruktivní *n*-aktivační analýzy. Otázku stanovení jodu v organických sloučeninách obsahujících jod neutronovou aktivační analýzou řešila již řada autorů [5—12]. Na využití neutronových zdrojů pro analýzu sloučenin obsahujících organicky vázaný jod poukázal ve své práci R. Grunewald [13]. Výhody metody aktivační analýzy oproti konvenční kolorimetrii diskutuje C. Kellershohn [14] stanovující obsah jodu v krvi.

V naší laboratoři jsme aplikovali nedestruktivní *n*-aktivační analýzu pro rozbor tuhého organického polymeru. Jod má jeden stabilní isotop ^{127}J , ze kterého reakcí (*n*, γ) při ozařování termickými neutrony vzniká ^{128}J , který je beta a gama zářičem s poločasem rozpadu 24,99 min. Aktivační účinný průřez této reakce je $5,6 \pm 0,3$ barnů [15]. Vhodná energie kvant gama, podle které lze provádět stanovení, je 0,45 MeV, protože kvanta gama ^{128}J jiných energií mají relativně nízkou intenzitu [16, 17]. Na základě těchto jaderných charakteristik jodu lze zvolit takové ozařovací podmínky, aby mohl být jod v organickém polymeru stanoven s dostatečnou citlivostí bez použití chemické separace. Podmínkou takové analýzy je nepřítomnost radioisotopů se srovnatelnými poločasy rozpadu, s aktivitou gama několikanásobně vyšší, jakož i radioisotopů s energií blízkou energii gama ^{128}J .

Experimentální část

Ozařování

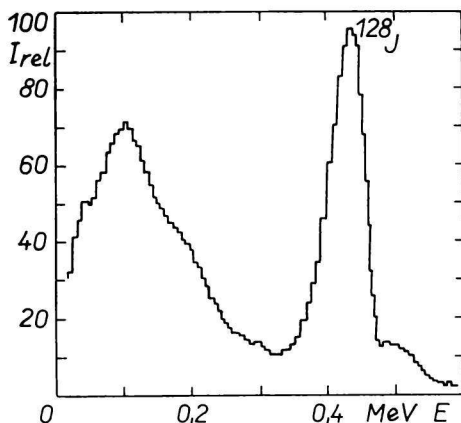
Vzorky organických polymerů o váze 0,2—0,5 g byly spolu se standardem (3—5 mg KJ) vloženy do polyetylenových pouzder a ozařeny v aktivní zóně reaktoru typu VVR-S v neutronovém toku 10^{13} n/cm² sec. Ozařovací doba byla 20 minut.

Volba a příprava standardu

Použití vodných roztoků jodu v několikanásobných těsných polyetylenových obalech je nevhodné pro únik jodu z těchto kapalných standardů difuzí. To bylo ověřeno měřením aktivity jodu na jednotlivých vrstvách obalu. Při ozařování tuhého NaJ, který je hygroskopický, dochází k úniku jodu za současného rozkladu substance. Nejvhodnějším standardem je tuhý KJ, u kterého nedocházelo ke ztrátám jodu během ozařování. Radioaktivita ⁴²K s poločasem rozpadu ($T_{1/2} = 12,5$ hod.) byla zanedbatelná. Zobrazené spektrum standardu gama v okamžiku měření (půl hodiny po ozařování) bylo pouze spektrem ¹²⁸J.

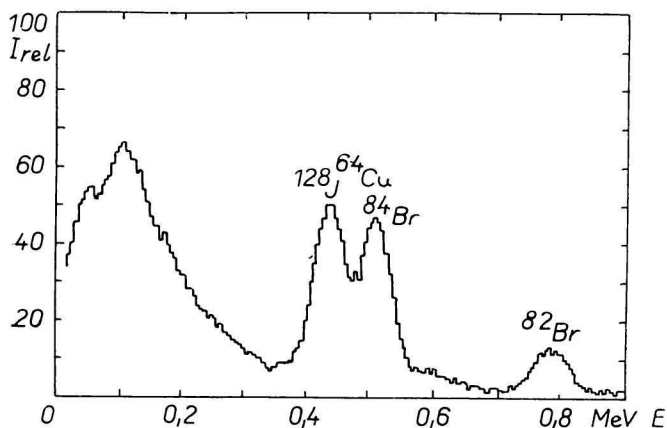
Měření

Vzorky byly měřeny na spektrometru gama s 200 kanálovým amplitudovým analyzátozem po půlhodinové vymírací době vzorku. Za tuto dobu podstatně poklesne nežádoucí krátkodobá aktivita. ¹²⁸J byl identifikován podle energie gama kvant i podle poločasu rozpadu, určeného z časové změny fotopíku energie 0,45 MeV. Bylo zjištěno, že příslušný fotopík odpovídá ¹²⁸J bez rušivé interference s jiným radioisotopem (obr. 1). Teprve po několika poločasech rozpadu ¹²⁸J začal vynikat pík ⁶⁴Cu (0,51 MeV), který se sečítá s pikem ⁸²Br (0,54 MeV). Na obr. 2 je spektrum gama vzorku změřené 4 hodiny po ozařování. Sledováním poklesu píků mědi a bromu v závislosti na čase je možno v analyzovaném vzorku stanovit vedle jodu i Cu a Br pro značný rozdíl v poločasech rozpadu ($T_{1/2}$ ⁶⁴Cu = 12,8 hod., $T_{1/2}$ ⁸²Br = 35,9 hod.). ⁸²Br může být stanoven i podle píku, příslušejícího k energii gama kvant 0,77 MeV. Spektrum gama po čtyřech hodinách po skončení ozařování je na obr. 2.



Obr. 1. Spektrum gama analyzovaného vzorku organické látky půl hodiny po skončení ozařování.

I_{rel} = relativní četnost; E = energie.



Obr. 2. Spektrum gama analyzovaného vzorku 4 hodiny po skončení ozařování.

I_{rel} = relativní četnost;
 E = energie.

Výsledky

Obsah jodu ve vzorku analyzovaného organického polymeru byl vypočítán podle plochy fotopíku ^{128}J vzorku srovnáním s odpovídající plochou fotopíku standardu. Obsah jodu stanovený z osmi měření byl řádově $10^{-2}\%$. Získaná experimentální data jsou shrnuta v tab. 1. Vzhledem k obecným zkušenostem s jodovými preparáty bylo nutno předpokládat možnost úniku jodu při ozařování nebo při dlouhodobějším skladování vzorků. Proto byly dva vzorky s dříve stanoveným obsahem jodu znovu ozařeny a stanovení bylo zopakováno. Výsledky se shodovaly s dřívějšími. Také při sledování obsahu jodu ve vzorcích během asi jednoho roku nebyl pozorován měřitelný únik stanoveného prvku. Relativní chyba stanovení byla 6,5 %. Citlivost metody byla vypočítána přibližně podle minimální měřitelné plochy foto-

Tabulka 1

Počet ozařování	Obsah J v organických polymerech %	Aritmetický průměr	Pravděpodobná chyba průměru	Relativní chyba %
1	0,0376			
2	0,0362			
3	0,0310			
4	0,0300			
5	0,0648	0,0424	0,0028	6,5
6	0,0506			
7	0,0470			
8	0,0420			

píku ^{128}J a je za podmínek našeho experimentu na úrovni pozadí ostatních příměsí, t. j. 10 ppm. Doba potřebná k analýze, včetně přípravy materiálu k ozařování, přípravy vzorku k měření, měření a vyhodnocení je 1 1/2 až 2 hodiny.

Závěr

Zvolené aktivační stanovení jodu v organických polymerech je vhodné proto, že analýza je jednoduchá, časově nenáročná, nevyžaduje chemickou separaci, která je v případě jodu poměrně složitá a k analýze postačí půlgramová množství vzorku. K ozařování lze použít vzhledem k jaderným vlastnostem ^{127}J i zdroj s nižším tokem neutronů, než je reaktor.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОДА В ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ АКТИВАЦИОННЫМ АНАЛИЗОМ

М. Шимкова, Ф. Кукула, Я. Слунечко

Институт ядерных исследований Чехословацкой академии наук,
Ржеж при Праге

Содержание иода в образцах органических полимеров определялось неdestructивным активационным анализом. Измерялась гамма-активность ^{128}J , который образуется при облучении образца нейтронами в активной зоне реактора. Образцы весом 0,2 — 0,5 г помещались вместе с твердым КJ, применяемым в качестве стандарта, в полиэтиленовые чехлы и облучались 20 минут потоком нейтронов 10^{13} н/см²сек. ^{128}J был идентифицирован по энергии гамма-квантов и по периоду полураспада, определенного из временной зависимости площади фотопика энергии 0,45 MeV. Экспериментально было найдено, что данный фотопик соответствует ^{128}J без мешающей интерференции остальных радионуклидов, т. к. следы меди и брома, обнаруженные в образцах наряду с иодом, не мешают, вследствие различной величины периода полураспада. В исследуемых образцах иод содержался в количествах 10^{-4} г.

Preložila T. Dillingerová

BESTIMMUNG VON JOD IN ORGANISCHEN POLYMEREN DURCH DIE AKTIVIERUNGSANALYSE

M. Šimková, F. Kukula, J. Slunečko

Institut für Kernforschung der Tschechoslowakischen Akademie
der Wissenschaften, Řež bei Prag

Der Jodgehalt in Proben organischer Polymeren wurde durch die nichtdestruktive Aktivierungsanalyse bestimmt. Es wurde die Gamma-Aktivität des ^{128}J gemessen, die durch eine Bestrahlung der Probe mit Neutronen in der aktiven Zone des Reaktors entstanden ist. Die Proben von einem Gewicht von 0,2—0,5 g wurden in Polyäthylen-

hülsen zusammen mit festem KJ als Standard eingebracht und 20 Min. mit einem Neutronenfluß von 10^{13} n/cm²sec bestrahlt. ¹²⁸J wurde einesteils nach der Gamma-Quantenenergie andernteils nach der Halbwertszeit identifiziert, die aus der zeitlichen Änderung der Fläche des Photopeaks der Energie 0,45 MeV ermittelt wurde. Es wurde experimentell festgestellt, daß der entsprechende Photopeak dem ¹²⁸J ohne Störinterferenzen durch ein anderes Radioisotop entspricht, denn die Spuren Mengen von Kupfer und Brom, die neben Jod in den Proben identifiziert wurden, üben im Hinblick auf die unterschiedlichen Werte der Halbwertszeiten keinen Einfluß aus. In den untersuchten Proben wurde Jod in einer Menge von 10^{-4} g bestimmt.

Preložil K. Ullrich

LITERATURA

1. Gross W. G., Wood L. K., Mo Hargue J. S., *Anal. Chem.* **20**, 900 (1948).
2. Shabrokh B. K., Chesbro R. M., *Anal. Chem.* **21**, 1003 (1949).
3. Forrest G. Houston., *Anal. Chem.* **22**, 493 (1950).
4. Bennie Z., Willard H. H., Gordon B. Myers, Boyle A. J., *Anal. Chem.* **24**, 1345 (1952).
5. Brues A. M., Robertson O. H., *Argonne National Laboratory Quarterly Rept. AECD 2009* (1948).
6. De A. K., Meinke W. W., *Anal. Chem.* **30**, 1474 (1958).
7. Gabbard E., Davis R., Bonner T., *Phys. Rev.* **114**, 20 (1959).
8. Born H. J., Staerk H., *Atomkernenergie* **4**, 2869 (1959).
9. Bowen H. J. M., *Biochem. J.* **73**, 381 (1959).
10. Wagner H. N., Nelp W. B., Dowling S. A., *J. Clin. Invest.* **40**, 1984 (1961).
11. Gluck P., McFarling J. L., Kirchner J. F., Townley C. W., *Topical Rept. BMI-1606* (1962).
12. Tsuji H., Kusaka Y., Namikawa Y., *Bull. Chem. Soc. Japan* **35**, 2045 (1962).
13. Grunewald R., Ziemer P. L., Christian J. E., *Anal. Chem.* **36**, 1141 (1964).
14. Kellershohn C., Comar D., C. Le Poec, *Intern. J. A. Radiation and Isotopes* **12**, 87 (1961).
15. Koch R. C., *Activation Analysis Handbook*, 128. Academic Press, New York—London 1960.
16. Salmon L., *Gama-Ray Spectroscopy Applied to Radioactivation Analysis*, Part 1. AERE C/R 2377 (1), Harwell 1959.
17. Crouthamel C. E., *Applied Gamma-Ray Spectrometry*, 235. Pergamon Press, Oxford 1960.

Do redakcie došlo 20. 5. 1964
V revidovanej podobe 19. 10. 1964

Adresa autorov:

Prom. chem. Marcela Šimková, inž. František Kukula, inž. Jaroslav Slunečko,
Ústav jaderného výzkumu ČSAV, Řež u Prahy.