

## Příspěvek k extrakčním radiometrickým titracím

F. KUKULA, M. KRIVÁNEK

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

Je popsán nový zjednodušený způsob extrakční radiometrické titrace, použitelný pro stanovení množství nosiče v radioaktivních preparátech a ve směsích radioaktivních izotopů. Byly stanoveny obsahy mědi, rtuti, stříbra a železa v jednotlivých vzorcích a také dvojice rtuť—měď a stříbro—měď. Zjednodušení spočívá v tom, že titrace je prováděna v jedné nádobce. Jsou uvedeny tři možné způsoby vyhodnocení titračních křivek a možnost použití mnohokanálového analyzátoru pro sledování průběhu titrace směsi radioaktivních izotopů.

Radiometrické titrace byly navrženy A. Langerem již v r. 1940 [1]. Zpočátku k nim byly využívány téměř výlučně srážecí reakce. Od té doby byla metoda radiometrických titrací dále rozvíjena a byla předložena řada nových postupů. Jednou z výhodných metodik jsou extrakční radiometrické titrace, jejichž použití bylo několikrát publikováno. Byly navrženy metody současného stanovení dvou až tří prvků vedle sebe, stanovení nepatrných množství rtuti a kobaltu dithizonem, byly vypracovány úpravy aparatury, aby stanovení bylo zjednodušeno. Všechny tyto metody a práce jsou obsaženy a popsány v přehledném referátu T. Brauna a J. Tölgyessyho [2]. Extrakční radiometrické titrace prvků v mikrogramových množstvích nebo v menších mohou být významné i pro stanovení množství nosiče v radioaktivních preparátech. Kromě toho slouží jako pracovní metoda pro studium substechiometrické extrakce. Ve většině dosud navržených prací měla metoda extrakční radiometrické titrace velkou nevýhodu v poměrně zdouhavosti. Snažili jsme se proto v předložené práci jednak podat zjednodušený postup, jednak využít dalších možností, které radiometrická titrace skýtá.

### Experimentální část

#### *Radioisotopy*

Radioaktivní stříbro, měď a rtuť byly připraveny ozářením kysličníku rtuťnatého, kovového stříbra a kovové mědi v reaktoru VVR-S a rozpuštěním v kyselině dusičné. Radioaktivní měď  $^{64}\text{Cu}$  bez nosiče byla připravena ze zinku reakcí s rychlými neutrony  $^{64}\text{Zn}(n,p)^{64}\text{Cu}$  a oddělením na koloně anexu Dowex 1 X 2 kyselinou solnou [3]. Roztok radioaktivního železa byl připraven zředěním prodejného preparátu  $^{55,56}\text{Fe}$ , který byl znečištěn kobaltem a manganem.

### Činidla

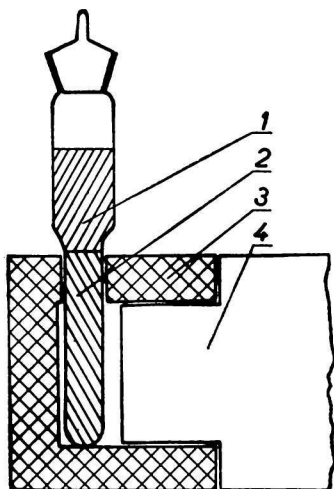
Roztoky nosičů byly připraveny rozpuštěním dusičnanů zkoumaných kovů v konc. 10—100  $\mu\text{g/ml}$ . Diethyldithiokarbamidán sodný a kupferon byly připravovány rozpuštěním cca 0,5 g činidla ve 100 ml redestilované vody, dithizon jako 0,1 % roztok v chloroformu. Pro jednotlivá stanovení byly roztoky ředěny na vhodné koncentrace. Destilovaná voda byla ještě čištěna pomocí měničů iontů.

### Přístroje

Reduktor impulsů Tesla Plzeň se studnovým krystalem NaJ(Tl), 200 kanálový analyzátor impulsů Intertechnique s krystalem NaJ(Tl)  $1 \times 1,5$  coulu.

### Titrace a měření

Vlastní titrační stanovení se provádí ve standardní zabroušené zkumavce nebo v baňkách, jejichž spodní část je vytažena ve tvar zkumavky. Celé stanovení je prováděno v jedné nádobce. Do zkumavky se napipetuje potřebné množství vodného roztoku stanovovaného vzorku a 10 ml organického rozpouštědla těžšího než voda. Rtuť, stříbro, měď se titrují vodným roztokem diethyldithiokarbamidánu a železo vodným roztokem kupferonu tak, aby změna objemu vodné fáze měla zanedbatelný vliv na průběh titrační křivky. Činidlo se přidává po kapkách z kapilární pipety a asi po jednodominutové extrakci do chloroformu nebo  $\text{CCl}_4$  byl vzorek měřen v uspořádání, jak je znázorněno na obr. 1. Na krystalu je nasunut olověný kryt, do něhož je shora zasunována titrační zkumavka. Kromě snížení pozadí místnosti slouží olověný kryt hlavně k odstínění aktivity vodné fáze. Sonda s krystalem je připojena buďto k reduktoru nebo k 200 kanálovému analyzátoru impulsů. Z naměřených hodnot se sestaví titrační křivky.



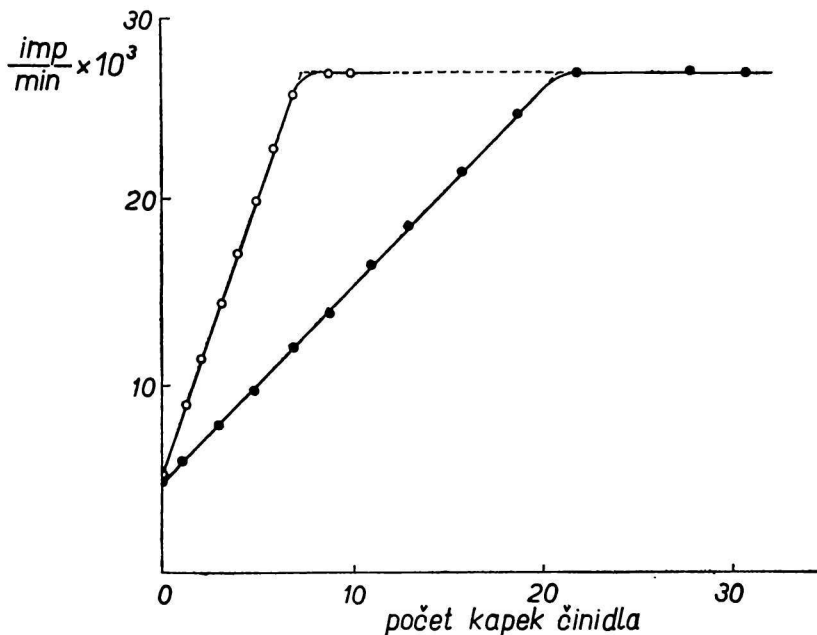
Obr. 1. Zařízení pro měření při extrakční radiometrické titraci.

1. vodná fáze; 2. organická fáze; 3. olověný kryt; 4. scintilační sonda.

## Výsledky a diskuse

V předložené práci bylo použito extrakčních radiometrických titrací k stanovení železa, rtuti, stříbra a mědi v roztocích a v některých radioaktivních preparátech. Rtuť byla titrována dithizonem podle J. Starého a J. Růžičky [4], podobně jako železo kupferonem [5]. Měď, stříbro a rovněž i rtuť byly titrovány roztokem diethyldithiokarbamidanu sodného podle substechiometrické metodiky navržené k stanovení mědi aktivační analysou [6] v alkalickém prostředí při  $\text{pH} > 10$  a za přítomnosti kyseliny citronové a EDTA. Tyto podmínky byly vybrány jednak proto, že činidlo je v kyselém prostředí málo stálé, jednak proto, že v tomto prostředí je extrakce selektivní jen pro Hg, Ag, Cu, Pd a Os [7]. Kromě toho v slabě kyselých roztocích se rtuť i stříbro silně sorbují na stěnách nádobek.

V případě, že titrační činidla nejsou dostatečně čistá nebo v roztoku stálá (zvláště ve velmi nízkých koncentracích), je nutno občas stanovovat titer činidla nebo pracovat způsobem, který je kombinací radiometrických titrací s dvojnásobným isotopickým zředováním. K stanovení se vezmou dvě stejná množství analysovaného radioaktivního preparátu, k jednomu z nich se

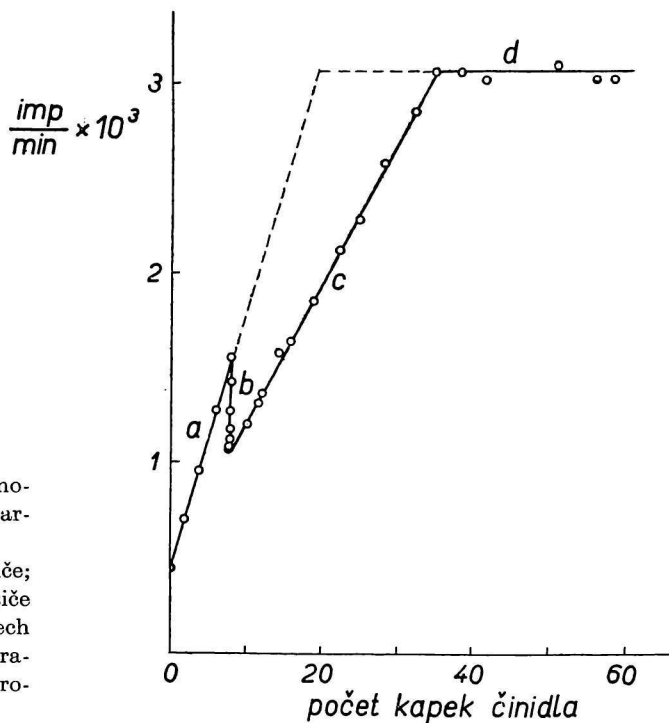


Obr. 2. Dvojice titračních křivek při radiometrické titraci rtuti diethyldithiokarbamidarem sodným.

přidá známé množství neaktivního nosiče a oba vzorky se titrují roztokem činidla téže koncentrace. Z výsledků měření se sestrojí titrační křivky.

Na obr. 2 je dvojice titračních křivek stanovení rtuti diethyldithiokarbamidem z alkalického prostředí. Analogické křivky byly získány i pro titraci stříbra, mědi a železa. V některých případech lze obě stanovení provést v jedné nádobce. Přidáme-li v průběhu titrace ke zkoumanému vzorku známé množství neaktivního isotopního nosiče, proběhne po určité době třepání isotopní výměna a ustaví se nová rovnováha mezi oběma fázemi. Titrační křivka pokračuje pak dále s novou směrnici, odpovídající množství hledané i přidané látky. Příklad takovéto titrace rtuti diethyldithiokarbamidem je uveden na obr. 3. Na obr. 4 je vidět, že isotopní výměna proběhne již po 10–15 minutovém třepání. Na obr. 3 jsou na svislé přímkové části titrační křivky vyobrazeny body odpovídající aktivitě organické fáze během doby ustavování nové rovnováhy. O dosažení rovnováhy svědčí také skutečnost, že prodloužení přímkové části *c* křivky prochází počátkem. Neznámé množství nosiče  $m_x$  lze pak ze získaných křivek vypočítat několikerým způsobem.

a) Z bodů ekvivalence na titračních křivkách. Je-li  $m_x$  množství stanovené látky a  $m$  množství přidaného izotopového nosiče, potom



Obr. 3. Titrační křivka stanovení rtuti diethyldithiokarbamidem sodným.

a) titrace bez přidání nosiče; b) extrakce po přidání nosiče v minutových intervalech třepání; c) pokračování titrace; d) část křivky po překročení ekvivalence.

$$m_x = m \frac{n_1}{n_2 - n_1},$$

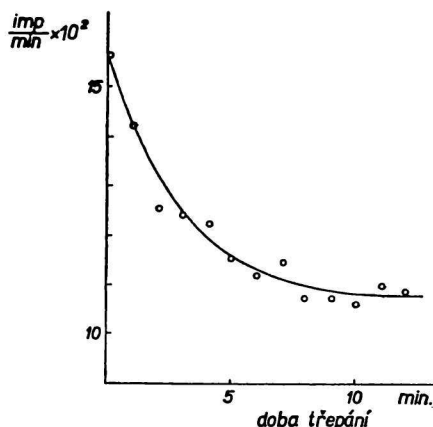
kde  $n_1$  a  $n_2$  jsou množství titračního činidla v bodech ekvivalence.

b) Kromě bodů ekvivalence na titrační křivce lze k výpočtu použít též libovolně zvolených bodů odpovídajících téže naměřené aktivitě (rovnoběžně s osou  $x$ ) a výpočet provádět podle stejného vzorce.

c) Podle bodů odpovídajících na obou křivkách téže spotřebě činidla (rovnoběžně s osou  $y$ ). V tomto případě je třeba upravit vzorec následovně:

$$m_x = m \frac{a_2 - p}{a_2 - a_1},$$

kde  $a_1$  a  $a_2$  jsou aktivity v organických fázích obou vzorků odpovídající dané spotřebě činidla a  $p$  je aktivita „pozadí“ vodné vrstvy před počátkem titrace. Jde tedy v tomto případě v podstatě o substechiometrické zředování.



Obr. 4. Závislost aktivity organické fáze na době třepání po přidání reaktivního nosiče rtuti k diethyldithiokarbamidanu rtuťnatému.

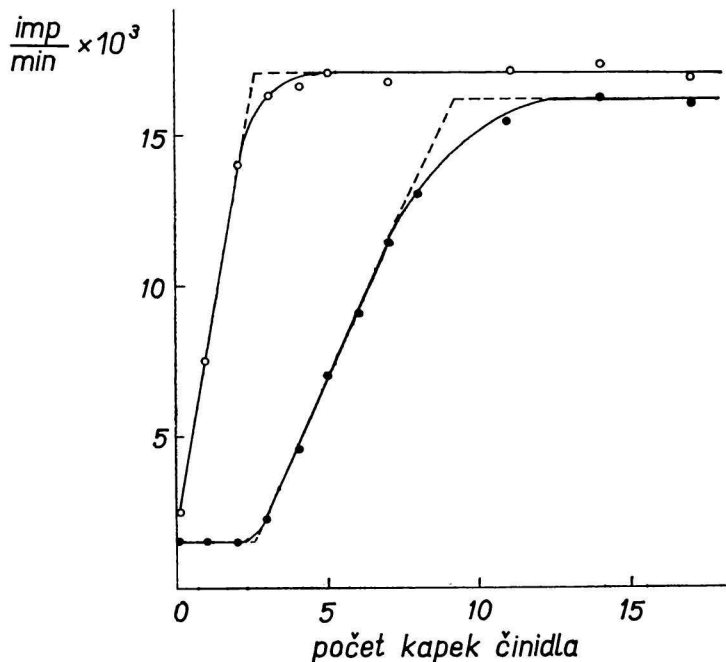
Podobně jako v práci I. J. Zimakova a G. S. Rožavského [8] lze dokázat, že minimální chyba při popisovaném postupu je při  $m_x = m$ , tj. když množství přidávaného neaktivního isotopu se rovná množství téhož prvku ve vzorku.

V případě uvedené měřicí techniky nelze zanedbat pozadí, které je způsobeno aktivitou vrchní částečně odstíněné vodné fáze zkoumaného roztoku. V našem případě tvořilo 5–10 % celkové aktivity. Změna objemu vodné fáze při titraci byla v našich případech 5–15 % a chyba způsobená touto změnou byla podstatně menší než statistická chyba jednotlivého měření. V případech stanovení rtuti titrací dithizonem v  $\text{CCl}_4$  se během titrace zvětšil objem organické fáze o 2–4 % a změna četnosti impulsu tím způsobená nepřevyšovala statistickou chybu měření. Výpočet podle průběžných bodů na titrační křivce lze použít pouze v tom případě, jestliže počáteční objemy vodné fáze jsou stejné

a činidlo je přidáváno v takovém množství, že změna objemu vodné fáze a tím způsobená změna „pozadí“ nevznáší do výsledků měření pozorovatelnou chybu. Totéž platí i pro stanovení podle jedné titrační křivky.

Při použití mnohokanálového analyzátoru impulsů lze dobře kontrolovat, zda při těchto titracích není současně extrahována nějaká jiná radioaktivní látka. To je zvláště důležité při stanovení množství nosiče v radioaktivních preparátech. Na obr. 5 je příklad radiometrické titrace stříbra a mědi v jednom roztoku, při čemž průběh titrace byl sledován na 200 kanálovém analyzátoru impulsů měřením píku 0,51 MeV ( $^{64}\text{Cu}$ ) a 0,68 MeV ( $^{110\text{m}}\text{Ag}$ ). Na obrázku je vidět, že nejprve se extrahuje stříbro a potom měď. Body ekvivalence pro stanovení stříbra se na obou titračních křivkách shodují. Podobně při stanovení rtuti a mědi z jednoho roztoku extrahuje se nejprve rtuť a teprve po jejím dotitrování měď. Naproti tomu nelze takto stanovit rtuť a stříbro, neboť se za daných podmínek extrahují současně. Je možno z toho soudit, že konstanta stálosti příslušného komplexu mědi je mnohem menší než konstanta komplexu stříbra a rtuti, jejichž konstanty stálosti jsou si vzájemně blízké.

Výsledky jednotlivých stanovení jsou shrnuty v tab. 1. Každý výsledek je průměrem ze 4 až 9 stanovení. Relativní chyby se pohybují v rozmezí 1,3–3 %



Obr. 5. Radiometrické titrace stříbra a mědi v jednom roztoku. Měření energie gama 0,51 MeV ( $^{64}\text{Cu}$ ) a 0,66 MeV ( $^{110\text{m}}\text{Ag}$ ).

○ titrační křivka stříbra; ● titrační křivka mědi.

Tabulka 1

Prvek	Titrační činidlo	Průměrný výsledek ( $\mu\text{g/ml}$ )	Relativní chyba (%)
Fe	kupferon	4,94	2,6
Hg	dithizon	0,66	3,0
Hg	diethylthiokarbamid	0,55	1,3
Ag	diethylthiokarbamid	1,80	6,2
Cu	diethylthiokarbamid	0,01	14,0

pro koncentrace ca 0,5  $\mu\text{g}$  elementu na 1 ml. Jeho absolutně nejmenší množství bylo stanoveno 1,4  $\mu\text{g}$  mědi v objemu 150 ml (tj. v cca  $1,5 \cdot 10^{-7}$  M roztoku). Přesnost stanovení při takovýchto extrémně nízkých koncentracích je již silně ovlivňována čistotou použitých činidel. Spodní mez ostatních stanovení byla omezena hlavně nepříliš vysokou specifickou aktivitou radioisotopů. Jak je z průběhu titračních křivek vidět, je možno koncentraci stanovovaných látek nejméně o řád snížit. Dalšího zvýšení citlivosti lze dosáhnout zmenšením objemu organické fáze, prodloužením doby měření, snížením pozadí anebo použitím radioisotopů s vyšší specifickou aktivitou. Metoda je značně jednoduchá, celou titraci lze provést poměrně rychle v jedné titrační nádobce. Navržená metoda kombinace radiometrické titrace s dvojnásobným isotopickým zředováním umožňuje použít k stanovení činidel, která nejsou stálá nebo stoprocentně čistá, aniž je třeba stanovovat jejich titr.

Ve srovnání se substechiometrickou metodou isotopického zředování má metoda extrakční radiometrické titrace některé výhody. Stanovení celé titrační křivky nám dává možnost soudit na vliv případných nečistot ve vzorku, jejichž přítomnost může způsobit deformaci titrační křivky v počáteční části nebo před bodem ekvivalence. Ve spojení se spektrometrií záření  $\gamma$  je možno metodu zdokonalit například na stanovení několika složek vedle sebe v radiochemicky nečistých preparátech nebo ve směsi isotopů.

Vyhodnocování podle způsobu *b* a *c* je však výhodnější než obvyklé vyhodnocování (způsob *a*), neboť zvyšuje selektivitu stanovení díky tomu, že se pracuje v substechiometrické oblasti.

## О ЭКСТРАКЦИОННОМ РАДИОМЕТРИЧЕСКОМ ТИТРОВАНИИ

Ф. Кукула, М. Крживанек

Институт ядерных исследований Чехословацкой академии наук,  
Ржеж под Прагой

В предлагаемой работе описывается новый упрощенный метод экстракционного радиометрического титрования, используемый для определения количества носителя в радиоактивных изотопах. Определялось содержание меди, ртути, серебра и железа

в отдельных образцах, а также производилось попарное определение элементов (ртуть—медь и серебро—медь) в одном образце. Упрощение состоит в том, что титрование проводится в одном сосуде. Комбинация с двукратным изотопным разбавлением дает возможность работать с не очень стойкими или недостаточно чистыми реактивами, исключая необходимость определять их титр. Приводятся три возможных способа обработки кривых титрования и указывается на возможность использования многоканального амплитудного анализатора для контроля процесса титрования смесей радиоактивных изотопов.

*Preložila T. Dillingerová*

## BEITRAG ZUR EXTRAKTIONS-RADIOMETRISCHEN TITRATION

F. Kukula, M. Křivánek

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

In der vorliegenden Arbeit wird ein neues, vereinfachtes Verfahren der extraktions-radiometrischen Titration beschrieben, das für die Bestimmung des Trägergehaltes in radioaktiven Isotopen anwendbar ist. Es wurden die Gehalte an Kupfer, Quecksilber, Silber und Eisen in einzelnen Proben, sowie auch die Paare Quecksilber—Kupfer und Kupfer—Quecksilber bestimmt. Die Vereinfachung des Verfahrens besteht darin, daß die Titration in einem einzigen Gefäß durchgeführt wird. Die Kombination mit der zweifachen Isotopenverdünnung ermöglicht die Arbeit mit Reagenzien von geringer Beständigkeit und nicht genügender Reinheit, und zwar ohne deren Titerbestimmung. Es wird über dreierlei Verfahren der Auswertung von Titrationskurven, und über die Möglichkeit der Verwendung eines Mehrkanal-Analysators zur Untersuchung des Verlaufes der Titration von Gemischen radioaktiver Isotope berichtet.

*Preložil M. Liška*

## LITERATÚRA

1. Langer A., *Radiometric Titration Method, Application*. November 23, 1940, Serial No. 366.88.8 Claims (Cl. 23—230); U. S. pat. 2 367 949 (1940).
2. Braun T., Tölgyessy J., *Talanta* **11**, 1277 (1964).
3. Kraus K., Moore G., *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 1460 (1953).
4. Růžička J., Starý J., *Talanta* **8**, 535 (1961).
5. Starý J., Růžička J., Salamon M., *Talanta* **10**, 375 (1963).
6. Křivánek M., Kukula F., Slunečko J., *Talanta* **12**, 721 (1965).
7. Bode H., Tusche K. S., *Z. anal. Chem.* **157**, 414 (1957).
8. Zimakov I. J., Rožavskij G. S., *Trudy komisii po analitičeskoj chimii* **9 (12)**, 231 (1958).

Do redakcie došlo 26. 9. 1965

*Adresa autorů:*

*Inž. František Kukula, inž. Miloslav Křivánek, CSc., Ústav jaderného výzkumu ČSAV, Řež u Prahy.*