

Studium srážecích postupů pro účely neutronové aktivační analýsy (I) Koprecipitace sodíku při srážení chloristanu draselného

M. RAKOVIČ, Z. PROCHÁZKOVÁ

*Katedra lékařské fyziky a nukleární medicíny
Fakulty všeobecného lékařství Karlovy university, Praha*

V práci je ukázáno na důležitost volby správného množství zadržujícího nosiče v neutronové aktivační analýse. Příliš velké množství sodíku jako zadržujícího nosiče zvyšuje množství radiosodíku, který se koprecipituje při srážení chloristanu draselného. Při srážení chloristanu draselného za chladu z roztoku o vhodné koncentraci je množství koprecipitovaného sodíku malé. Takový postup je pro radiochemickou separaci draslíku vhodnější než klasický postup, jakého je nutno používat při gravimetrii.

Srážení spolu s extrakcí patří stále k nejdůležitějším separačním postupům v neutronové aktivační analýse. Většinou se před separací daného prvku přidávají do roztoku zadržující nosiče těch prvků, jejichž radionuklidy v aktivovaném vzorku předpokládáme a které by mohly způsobovat znečištění sráženy koprecipitací.

V dosavadních pracích se nesetkáváme s tím, že by autor diskutoval vliv zadržujícího nosiče na radiochemickou čistotu sráženy, například srovnáním výsledků dosažených s přidáním zadržujícího nosiče s výsledky dosaženými bez jeho přítomnosti. Rovněž množství zadržujícího nosiče bývá voleno náhodně.

Důležitost volby správného množství zadržujícího nosiče se pokusíme v této práci demonstrovat na příkladu srážení chloristanu draselného. Při tomto srážení jsme sledovali znečištění sráženy sodíkem s použitím radiosodíku ^{22}Na jako radioaktivního indikátoru.

Experimentální část

V prvním pokusu bylo do 7 porcelánových odpařovacích misek dáno po 2 ml roztoku obsahujícího 0,05 g chloridu draselného a po 1 ml roztoku $^{22}\text{NaCl}$ o vysoké specifické aktivitě. Dále bylo přidáno postupně 0, 1, 2, 4, 6, 8 a 10 ml roztoku obsahujícího 0,025 g chloridu sodného v 1 ml a 10, 9, 8, 6, 4, 2 a 0 ml destilované vody, takže roztoky ve všech miskách měly stejný objem a množství chloridu sodného se měnilo od 0 do 0,25 g. Nakonec bylo přidáno po 1 ml 20 % HClO_4 .

Všechny roztoky byly odpařeny na vodní lázni tak, aby v misce zbyly pouze vlhké krystaly. Získané krystaly byly 5krát dekantovány 10 ml ethylalkoholu s 0,2 % kyseliny chloristé, filtrovány pomocí filtračního kelímku se skleněnou fritou, promyty ethylalkoholem, vysušeny při 125 °C, byla zjištěna jejich váha a změřena četnost impulsů pomocí scintilačního detektoru. Současně byla změřena četnost impulsů standardu připraveného vhodným zředěním použitého roztoku $^{22}\text{NaCl}$.

Druhý pokus byl proveden stejně jako první s tím rozdílem, že roztoky byly odpařeny pouze tak, aby v misce zbylo 1–2 ml roztoku.

Třetí pokus byl proveden proto, aby byly zjištěny chemické výtěžky, které je možno získat při srážení chloristanu draselného za normální teploty, bez odpařování, z roztoků o různé koncentraci chloridu draselného.

Do 4 kádinek objemu 25 ml bylo dáno po 3, 6, 8 a 10 ml roztoku, který obsahoval 0,025 g chloridu draselného v 1 ml, a po 7, 4, 2 a 0 ml destilované vody. Objem všech roztoků v kádinkách byl tedy 10 ml a obsah chloridu draselného se pohyboval v hranicích 0,075–0,25 g.

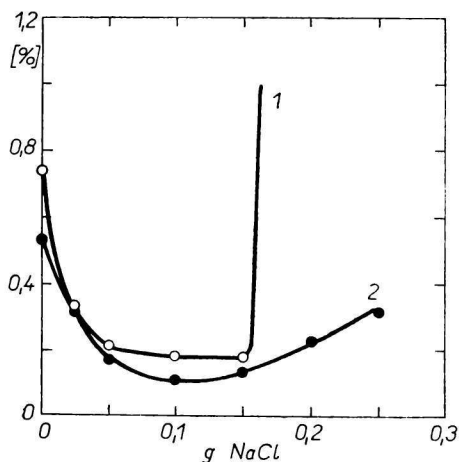
Do každé kádinky bylo přidáno po kapkách za stálého míchání 5 ml 20 % HClO_4 .

Potom byly krystaly dekantovány, odsáty, promyty, vysušeny a byla zjištěna jejich váha stejně jako v prvním a druhém pokusu.

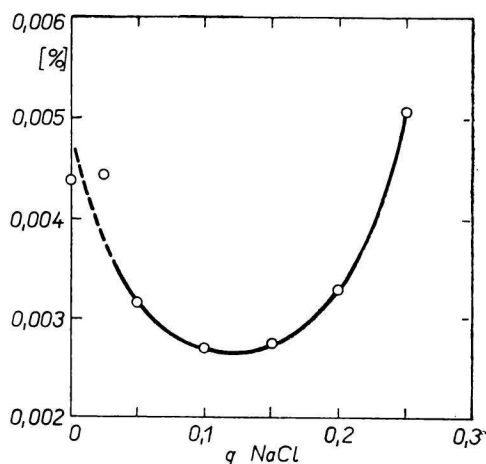
V pokusu 4 bylo sledováno znečištění sraženiny radiosodíkem v závislosti na množství zadržujícího nosiče při podmínkách srážení zvolených na základě výsledků pokusu 3.

Do kádinek objemu 25 ml bylo dáno po 3 ml roztoku obsahujícího 0,075 g chloridu draselného a po 1 ml roztoku $^{22}\text{NaCl}$ o vysoké specifické aktivitě. Dále bylo do jednotlivých kádinek přidáno 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 a 5 ml roztoku obsahujícího 0,05 g chloridu sodného v 1 ml a po 6, 5,5, 5, 4, 3, 2 a 1 ml vody. Všechny roztoky měly tedy objem 10 ml a obsahovaly 0 až 0,25 g chloridu sodného. Roztoky byly míchány pomocí elektromagnetické míchačky konstantní rychlostí a přitom bylo přidáváno po kapkách 5 ml 20 % HClO_4 tak, aby celá doba přidávání tohoto roztoku byla 5 minut. Během přidávání roztoku kyseliny chloristé se v kádince tvořily krystaly. Po skončení byla provedena dekantace a další procedury stejně jako v pokusech 1 a 2.

Chemický výtěžek draslíku byl průměrně 53 %.



Obr. 1. Závislost množství koprecipitovaného radiosodíku $(Y_{^{22}\text{Na}})_{100\% \text{ K}} [\%]$ na množství přidávaného zadržujícího nosiče zjištěná v podmínkách pokusu 1 (křivka 1) a v podmínkách pokusu 2 (křivka 2). K průběhu pravé větve křivky 1 viz poznámku v odstavci *Výsledky*.



Obr. 2. Závislost množství koprecipitovaného radiosodíku $(Y_{^{22}\text{Na}})_{100\% \text{ K}} [\%]$ na množství přidávaného zadržujícího nosiče zjištěná v podmínkách pokusu 4.

Výsledky

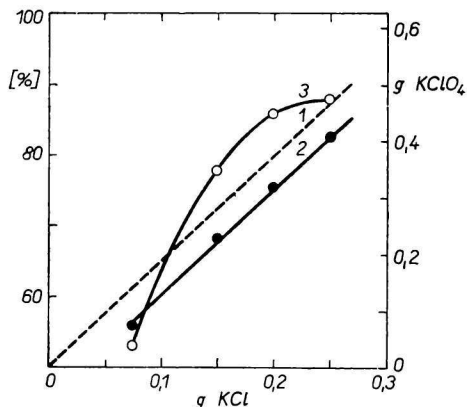
Z hodnot četností impulsů naměřených v pokusech 1, 2 a 4 jednak pro standard a jednak pro krystaly separované z jednotlivých vzorků bylo vypočítáno, kolik procent radiosodíku ^{22}Na z množství přidaného do roztoku před srážením obsahují krystaly.

Takto vypočítané hodnoty byly přepočítány vzhledem k chemickému výtěžku draslíku, tj. vynásobeny vahou chloristanu draselného, který vznikne přeměnou veškerého chloridu draselného ve vzorku na chloristan, a vyděleny skutečnou vahou získaných krystalů.

Procentické hodnoty přepočítané vzhledem k chemickému výtěžku ($Y_{^{22}\text{Na}}_{100\% \text{ K}}$) jsou v závislosti na množství zadržujícího nosiče (g NaCl) znázorněny na obr. 1 a 2. Hodnoty příslušející křivce 1 na obr. 1 pro 0,20 a 0,25 g NaCl byly 4,70 a 14,15 % a nejsou již zakresleny.

V pokusu 3 byly zjišťovány chemické výtěžky draslíku. Na obr. 3 je znázorněno jednak teoretické množství chloristanu draselného a_t (g KClO_4), které by bylo získáno za předpokladu stoprocentního chemického výtěžku, jednak skutečně získané množství chloristanu draselného a (g KClO_4), a konečně chemický výtěžek draslíku $Y_K = 100 a/a_t$ vyjádřený v procentech.

Všechny tyto tři veličiny jsou na obr. 3 vyneseny v závislosti na množství chloridu draselného v daném objemu roztoku (g KCl).



Obr. 3. Teoretické množství krystalů KClO_4 , a_t [g] (1), zjištěné množství krystalů KClO_4 , a [g] (2) a chemický výtěžek pro separaci draslíku Y_K [%] v závislosti na množství chloridu draselného v objemu 10 ml, ve kterém byl srážen KClO_4 přidáním 5 ml 20 % HClO_4 (3).

Diskuse

Srážení chloristanu je velmi vhodný postup pro separaci draslíku v neutronové aktivační analýze. H. J. M. Bowen a P. A. Cawse [1] této separace používají při neutronové aktivační analýze biologického materiálu. Srážení je velmi jednoduché a krystaly chloristanu draselného lze dobře čistit rekrystalizací. Jak jsme dříve ukázali [2], strhávalo se do sráženiny v podmínkách používaných při klasickém postupu (odpařování s kyselinou chloristou) okolo 0,5 % přítomného sodíku. Po rekrystalizaci zbylo v krystalech jen asi 0,001 % sodíku.

Na množství strženého sodíku má značný vliv přítomnost zadržujícího

nosiče. Na obr. 1 vidíme dvě křivky, které v první části ukazují, že přidavek malého množství zadržujícího nosiče podstatně sníží množství ^{22}Na ve sraženině.

To je efekt, který se od zadržujícího nosiče očekává a který je zcela pochopitelný. Znečištění sraženiny může být způsobeno různými mechanismy [3]. Z nich například koprecipitace adsorpcí bude samozřejmě přítomností zadržujícího nosiče snížena, neboť povrch krystalů má určitou omezenou sorpční kapacitu a přidavkem neradioaktivních iontů Na^+ se sníží možnost adsorpce radioaktivních sodných iontů.

Při vyšších množstvích zadržujícího nosiče se však zcela neočekávaně objevuje jev opačný, tj. zhoršení čistoty sraženiny následkem přítomnosti zadržujícího nosiče. Zřejmě se zde uplatňuje jiný mechanismus znečištění sraženiny než za podmínek znázorněných první částí křivek.

Přesto však by bylo nemožné, aby následkem zvýšeného obsahu sodných iontů v roztoku přecházel jejich větší podíl do sraženiny za předpokladu, že by rozdělení těchto iontů mezi roztok a sraženinu bylo rovnovážné. Je však třeba si uvědomit, že toto rozdělení rovnovážné není. Stav, který by se blížil rovnovážnému rozdělení, by se dosáhlo, kdyby krystaly byly značnou dobu ve styku s roztokem, ze kterého vznikly. V nerovnovážném stavu je průběh znázorněný posledními částmi křivek možný a pravděpodobně vysvětlitelný zvýšením rychlosti děje, následkem kterého ionty Na^+ vstupují do krystalů.

Jak se dalo předpokládat, je znečištění sraženiny získané srážením z roztoku bez odpařování podstatně menší (obr. 2). Jinak má křivka znázorňující podíl ^{22}Na strženého do sraženiny v závislosti na množství zadržujícího nosiče podobný průběh jako křivky na obr. 1.

Přitom chemický výtěžek draslíku byl 53 %. Na obr. 3 vidíme, že přímka znázorňující získané množství chloristanu draselného a je rovnoběžná s přímkou udávající teoretické množství chloristanu draselného a_t za předpokladu stoprocentního chemického výtěžku. Je tomu tak proto, že skutečná váha krystalů KClO_4 se od teoretické liší o stále stejnou hodnotu určenou rozpustností chloristanu draselného v daném objemu a za daného přebytku iontů ClO_4^-

Závěr

Cílem práce nebylo vysvětlit, jakým způsobem zadržující nosič ovlivňuje jednotlivé koprecipitační, případně postprecipitační mechanismy. K tomuto cíli bude třeba provést velké množství pokusů studujících vliv stárnutí sraženiny, vliv různých reakčních podmínek, případně se zabývat touto otázkou

u takových typů srážecích postupů, kdy lze pro danou nečistotu určitý děj (tvorba směsných krystalů) vyloučit.

Snažili jsme se však ukázat na skutečnost, která dosud nebyla pozorována a která má přitom značně obecnou důležitost při provádění srážecích postupů v neutronové aktivační analýse. Není správné množství zadržujícího nosiče volit náhodně. To značí, že pokud nebudou veškeré složité mechanismy, které se uplatňují vzhledem k vlivu zadržujícího nosiče, dostatečně teoreticky objasněny, bylo by vhodné, aby vliv zadržujícího nosiče byl v používaných podmínkách srážení experimentálně ověřen.

Pokusy provedené se srážením chloristanu draselného jsou též dokladem toho, že v neutronové aktivační analýse nebývá vždy výhodné použít beze změny klasických gravimetrických postupů. Při klasickém gravimetrickém stanovení draslíku jako chloristanu je pro částečnou rozpustnost sraženiny odpařování na malý objem nutné. V neutronové aktivační analýse však snížení výtěžku prakticky nevádí, a proto lze doporučit srážení v roztoku, bez odpařování a za takových podmínek, kdy se dosáhne výtěžku okolo 50 %, avšak získá se podstatně čistší sraženina, nehledě ke zvýšení rychlosti stanovení.

ИЗУЧЕНИЕ ОСАДИТЕЛЬНЫХ МЕТОДОВ
ДЛЯ ЦЕЛЕЙ НЕЙТРОННОГО АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА (I)
СОСАЖДЕНИЕ НАТРИЯ ПРИ ОСАЖДЕНИИ ПЕРХЛОРАТА КАЛИЯ

М. Ракович, Э. Прохазкова

Кафедра врачебной физики и ядерной медицины Факультета общей медицины
Университета Карла, Прага

В работе подчеркивается важность выбора правильного количества задерживающего носителя в нейтронном активационном анализе. Слишком большие количества натрия в качестве задерживающего носителя повышают количество радиоактивного натрия, который сосаждается при осаждении перхлората калия. При осаждении перхлората калия на холоду из раствора с подходящей концентрацией ионов калия количество сосажденного натрия относительно невелико. Такой метод для радиохимического отделения калия более выгоден, чем классический метод, применяемый в весовом анализе.

Preložila T. Dillingerová

STUDIUM DER FÄLLUNGSVERFAHREN ZUM ZWECK
DER NEUTRONENAKTIVIERUNGSANALYSE (I)
KOPRÄZIPITATION VON NATRIUM BEI DER FÄLLUNG
DES KALIUMPERCHLORATS

M. Rakovič, Z. Procházková

Lehrstuhl für medizinische Physik und Nuklearmedizin,
Medizinische Fakultät an der Karlsuniversität, Praha

In der vorliegenden Arbeit wird auf die Bedeutung der Wahl einer geeigneten Menge des Rückhaltträgers für die Neutronenaktivierungsanalyse hingewiesen. Eine allzu große Natriummenge als Rückhaltträger erhöht die Menge von Radionatrium, das bei der Fällung von Kaliumperchlorat kopräzipitiert wird. Bei einer in der Kälte und aus einer Lösung von geeigneter Kaliumionenkonzentration durchgeführten Fällung des Kaliumperchlorats ist die Menge des kopräzipitierten Natriums verhältnismäßig gering. Derartiges Verfahren ist für die radiochemische Separation von Kalium vorteilhafter als die klassische Methode, die bei der Gravimetrie anzuwenden ist.

Preložil M. Liška

LITERATURA

1. Bowen H. J. M., Cawse P. A., *Analyst* **85**, 506 (1961).
2. Rakovič M., Talpová H., *Čas. lék. čes.* **104**, 297 (1965).
3. Kolthof I. M., Elving P. J., Sandell E. B., *Treatise on Analytical Chemistry I. Theory and Practice*, Vol. **1**. Interscience Publishers, New York—London 1959.

Do redakcie došlo 3. 6. 1965

Adresa autorů:

Inž. Miloslav Rakovič, CSc., Zdeňka Procházková, Praha 2, Salmovská 3.