

## Využitie odrazu $\beta$ žiarenia na indikáciu bodu ekvivalencie pri zrážacích titračných stanoveniach

J. TÖLGYESSY, Š. VARGA

*Katedra rádiochemie a radiačnej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,  
Bratislava*

Analýza založená na odraze  $\beta$  žiarenia využíva závislosť intenzity odrazeného  $\beta$  žiarenia od atómového čísla a od počtu atómov sledovaného prvku v analyzovanom prostredí [1, str. 101].

V predloženej práci navrhujeme využiť meranie intenzity odrazeného  $\beta$  žiarenia na indikáciu bodu ekvivalencie pri zrážacích titračných stanoveniach. Na rozdiel od bežných rádiometrických titrácií [1, str. 275], keď na indikáciu bodu ekvivalencie používame rádioaktívne izotopy ako indikátory (odmerný roztok, skúmaný roztok alebo obidva sú rádioaktívne), pre tento nový spôsob titračných stanovení navrhujeme názov „ $\beta$  odrazové rádiometrické titrácie“.

Pri týchto titráciách titračná krivka znázorňuje závislosť intenzity odrazeného  $\beta$  žiarenia od objemu pridávaného odmerného roztoku. Môžu sa vyskytnúť tri prípady:

a) Titrovaný roztok obsahuje prvok s vyšším atómovým číslom, odmerný roztok prvky s nižšími atómovými číslami (napríklad titrácia roztoku iónov  $\text{Ag}^+$  odmerným roztokom  $\text{HCl}$ ). V priebehu titrácie intenzita  $\beta$  žiarenia odrazeného od roztoku nad zrazeninou klesá v takej miere, v akej sa z neho vylučuje zrazenina, v dôsledku klesania koncentrácie prvku s vyšším atómovým číslom. V bode ekvivalencie úhrnná hodnota intenzity odrazeného  $\beta$  žiarenia bude určená rozpustnosťou zrazeniny, ako aj hodnotou intenzity  $\beta$  žiarenia odrazeného od rozpúšťadla, od častí a geometrického usporiadania meracieho zariadenia. Po prekročení bodu ekvivalencie intenzita odrazeného  $\beta$  žiarenia mierne stúpa pridávaním nadbytku odmerného roztoku obsahujúceho prvky s nižšími atómovými číslami (krivka *1a*).

b) Titrovaný roztok obsahuje prvky s nižšími atómovými číslami, odmerný roztok prvok (alebo prvky) s vyšším atómovým číslom (napríklad titrácia roztoku iónov  $\text{Cl}^-$  odmerným roztokom  $\text{AgNO}_3$ ). V priebehu titrácie intenzita odrazeného  $\beta$  žiarenia mierne klesá až pod bod ekvivalencie a po jeho prekročení prudko stúpa (krivka *1b*).

c) Titrovaný roztok i odmerný roztok obsahujú prvky s vyššími atómovými číslami. Intenzita odrazeného  $\beta$  žiarenia klesá v priebehu titrácie až k bodu ekvivalencie, potom opäť stúpa. Bod ekvivalencie je určený minimom krivky (krivka *1c*).

Bod ekvivalencie sa môže zistiť graficky zostrojením titračnej krivky z na-

meraných hodnôt intenzít odrazeného  $\beta$  žiarenia, keď na os úsečiek sa nanáša počet ml odmerného roztoku a na os poradníc intenzita odrazeného  $\beta$  žiarenia. Priesečník dvoch vetiev získanej krivky na osi úsečiek udáva bod ekvivalencie.

Bod ekvivalencie sa môže zistiť aj extrapoláčnou metódou z dvoch meraní zodpovedajúcich dvom bodom na titračnej krivke, podobne ako pri bežných rádiometrických titráciách [2].

Ak titrovaný roztok obsahuje prvok s vyšším atómovým číslom a odmerný roztok prvky s nižšími atómovými číslami, bod ekvivalencie sa môže vypočítať podľa vzorca

$$V_E = \frac{V_1(I_0 - F)}{I_0 - I_1}, \quad (1)$$

kde  $I_0$  = počiatočná intenzita odrazeného  $\beta$  žiarenia,

$I_1$  = intenzita odrazeného  $\beta$  žiarenia po pridaní  $V_1$  ml odmerného roztoku ( $V_1 < V_E$ ),

$V_E$  = počet ml odmerného roztoku potrebného na dosiahnutie bodu ekvivalencie,

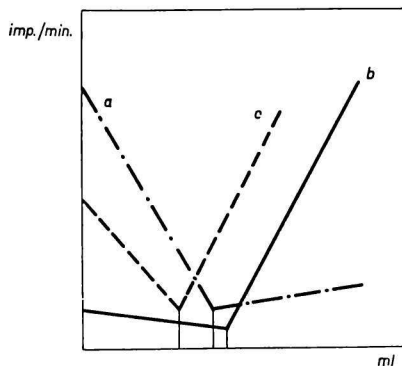
$F$  = intenzita odrazeného  $\beta$  žiarenia v priesečníku dvoch vetiev titračnej krivky (obr. 2a).

Pri titrácii roztoku obsahujúceho prvky s nižšími atómovými číslami odmerným roztokom obsahujúcim prvky s vyššími atómovými číslami sa bod ekvivalencie môže vypočítať podľa vzorca

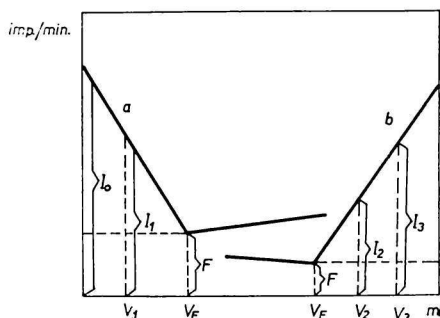
$$V_E = \frac{V_2(I_3 - F) - V_3(I_2 - F)}{I_3 - I_2}, \quad (2)$$

kde  $I_2$  = intenzita odrazeného  $\beta$  žiarenia po pridaní  $V_2$  ml odmerného roztoku,

$I_3$  = intenzita odrazeného  $\beta$  žiarenia po pridaní ďalších  $v$  ml odmerného roztoku ( $V_3 = V_2 + v$ ) (obr. 2b).



Obr. 1.  $\beta$  Odrazové rádiometrické titračné krivky.



Obr. 2. Určenie bodu ekvivalencie vypočítovou metódou.

Ak titrovaný roztok i odmerný roztok obsahujú prvky s vyššími atómovými číslami, bod ekvivalencie sa môže vypočítať rovnako podľa prvého, ako aj podľa druhého vzorca.

Výpočtové metódy sú vhodné predovšetkým pre sériové analýzy. Hodnota  $F$  sa odčíta z titračnej krivky, ktorá sa pre tento účel zostrojila, a s touto hodnotou  $F$  sa počíta pri celej sérii stanovení približne rovnakých množstiev látok (obr. 2).

Na oddelenie kvapalnej fázy od tuhej sa môže použiť filtrácia, odstredovanie alebo i flotácia, podobne ako pri bežných rádiometrických titráciách.

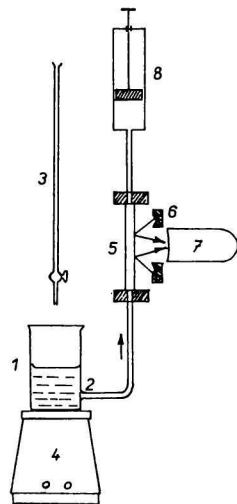
V ďalšom uvedieme zariadenie na  $\beta$  odrazové rádiometrické titrácie, postup pri centrifugačnej metóde a titráciu iónov  $\text{Ag}^+$  odmerným roztokom 0,1 N-HCl a titráciu iónov  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  odmerným roztokom 0,1 N- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

## Experimentálna časť

### Zariadenie na $\beta$ odrazové rádiometrické titrácie

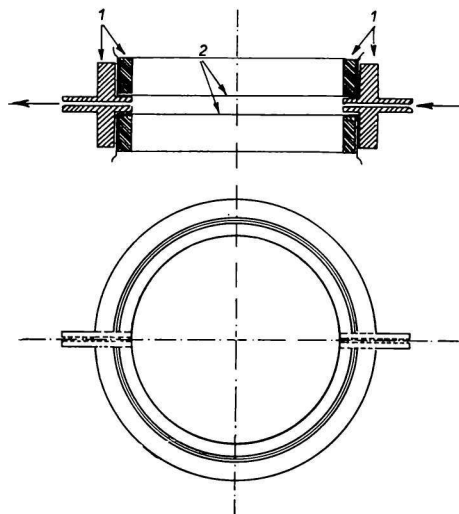
Zariadenie (obr. 3) sa skladá z dvoch častí: titračnej a meracej. Titračná časť pozostáva z titračnej nádoby, opatrenej pri ústí sacej rúrky vtavenou sklenou pórovitou doštičkou (o zrnitosti G 2 alebo G 3 podľa povahy zrazeniny), z byrety s odmerným roztokom a z elektromagnetického miešadla.

Meracia časť sa skladá z prietokovej meracej kyvety (obr. 4) z plexiskla, opatrenej polyetylénovými fóliami. Kyveta je umiestená oproti prstencovému  $\beta$  žiariču s rádioizotopom  $^{204}\text{Tl}$  (príprava bola opísaná v práci [3]). Na detekciu žiarenia sa použila Geigerova—Müllerova počítacia trubica. Roztok z titračnej nádoby sa nasáva do kyvety pomocou injekčnej striekačky. Optimálna vzdialenosť kyvety od zdroja žiarenia sa volila podľa geometrickej veľkosti a konštrukcie žiariča [4]. Detektor je zapojený na meracie zariadenie VA-G-20 A Messplatz—Vakutronik, ktoré umožňuje počítanie impulzov, okrem toho stanovenie početnosti impulzov ručičkovým prístrojom, prípadne registráciu zapisovačom. Zariadenie je opatrené hodinami, ktoré pri predvoľbe času pracujú ako spínacie hodiny. Takto je umožnené pracovať s rovnakou štatistickou chybou pri predvoľbe času.



Obr. 3. Schéma experimentálneho zariadenia na  $\beta$  odrazové rádiometrické titrácie.

1. titračná nádobka; 2. sklená pórovitá doštička; 3. byreta; 4. elektromagnetické miešadlo; 5. kyveta; 6. prstencový žiarič; 7. detektor; 8. injekčná striekačka.



Obr. 4. Meracia kviveta.

1. konštrukčný rám z plexiskla; 2. fólie z polyetylénu.

### Pracovný postup

Do titračnej nádoby sa pridá skúmaný roztok (50—100 ml) a zapne sa elektromagnetická miešačka. Po pridaní určitého objemu odmerného roztoku sa nechá vzniknutá zrazenina usadiť (asi 1 minútu). Roztok nad zrazeninou sa nasaje cez pórovitú sklenú dosičku do meracej kvivety a meria sa intenzita odrazeného  $\beta$  žiarenia. Po vypustení roztoku z meracej kvivety sa pridá ďalší podiel odmerného roztoku a celý proces sa zopakuje. Z nameraných hodnôt po korekcii na zmenu objemu (namerané hodnoty sa vynásobia korekčným faktorom  $k = (V_0 + V_1)/V_0$ , kde  $V_0$  je pôvodný objem titrovaného roztoku v ml,  $V_1$  = počet ml pridaného odmerného roztoku) sa zostrojí titračná krivka, z ktorej sa odčíta hod ekvivalencie.

Bod ekvivalencie sa môže zistiť aj výpočtovou metódou na základe dvoch hodnôt intenzít odrazeného  $\beta$  žiarenia spôsobom uvedeným vyššie.

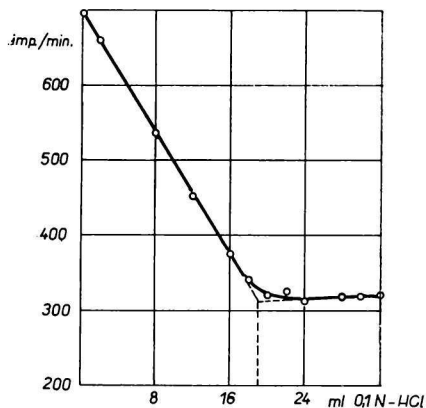
Nedostatkom zariadenia je pórovitá dosička, ktorá sa často upcháva, čím dochádza k zlej filtrácii. Tento nedostatok sa odstráni pri centrifugačnej metóde.

### Centrifugačná metóda

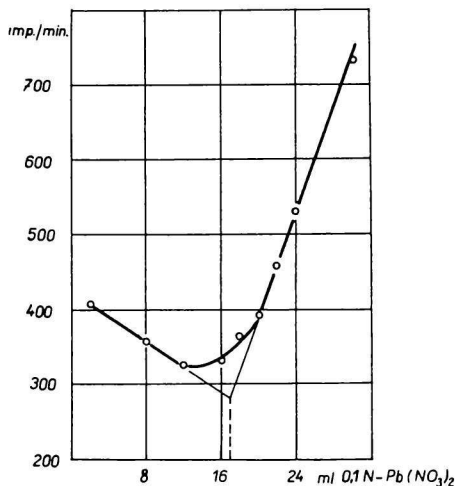
Pri tejto metóde sa do niekoľkých centrifugačných skúmaviiek pridajú rovnaké objemy skúmaného roztoku a toľko destilovanej vody, aby sa po pridaní rôznych objemov odmerného roztoku získali rovnaké objemy výslednej zmesi. Vznikajúce zrazeniny sa odcentrifugujú. Z roztokov nad zrazeninou sa odpipetujú rovnaké objemy a obvyklým spôsobom sa zmeria intenzita odrazeného  $\beta$  žiarenia. Zo získaných hodnôt sa zostrojí titračná krivka.

### Výsledky a diskusia

Vykonala sa titrácia roztoku obsahujúceho ióny  $\text{Ag}^+$  odmerným roztokom 0,1 N-HCl. Získaná titračná krivka je na obr. 5. Od nameraných hodnôt intenzít



Obr. 5. Titračná krivka pre stanovenie iónov  $\text{Ag}^+$  odmerným roztokom 0,1 N-HCl.



Obr. 6. Titračná krivka pre stanovenie iónov  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  odmerným roztokom 0,1 N-Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

odrazeného  $\beta$  žiarenia sa odčítala intenzita  $\beta$  žiarenia odrazeného od kvety naplnenej vodou. Bod ekvivalencie určený z titračnej krivky je 19,2 ml, čo zodpovedá 10,35 mg  $\text{Ag}/\text{ml}$  (potenciometrickou titráciou sa zistilo 10,30 mg  $\text{Ag}/\text{ml}$ ; rozdiel je + 0,48 %).

Na obr. 6 je titračná krivka pre stanovenie iónov  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  titráciou odmerným roztokom 0,1 N-Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Bod ekvivalencie určený z titračnej krivky je 16,9 ml, čo zodpovedá 15,59 mg  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{ml}$  (vzaté 15,50 mg  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{ml}$ ; rozdiel je + 0,56 %). Presná koncentrácia odmerného roztoku 0,1 N-Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sa zistila gravimetricky.

Výsledky získané výpočtovou metódou sú v tab. 1. Hodnoty uvedené v tabuľke sú priemerami z piatich stanovení.

Výhoda týchto titrácií spočíva v tom, že umožňujú ukázať bod ekvivalencie i pri takej analyticky významnej zrážacej reakcii, pre ktorú nie je vhodný vizuálny indikátor. Veľkou nevýhodou vizuálnych zrážacích titrácií na rozdiel napríklad od neutralizačných titrácií je, že takmer pre každý druh reakcie je potrebný iný indikátor. Pri bežných rádiometrických titráciách jedným označeným odmerným roztokom sa môže stanoviť celá séria látok, ale pri  $\beta$  odrazových titráciách indikátory vôbec nepotrebujeme. Z hľadiska bezpečnosti je táto titračná metóda takisto veľmi výhodná, pretože sa pracuje s uzavretým žiaričom, na rozdiel od spomínaných rádiometrických titrácií, kde sa pracuje s označenými roztokmi, čiže s otvorenými žiaričmi.

Uvedená metóda sa používa tam, kde sú zrejme výhody objektívneho sledo-

Tabuľka 1

Výsledky stanovení získané výpočtovou metódou

Stano- vovaná látka	Odmerný roztok	Stano- vované množ- stvo skú- manej látky (mg/ml)	Množ- stvo od- merného roztoku (ml)	Intenzita odrazeného $\beta$ žiarenia (imp./min.)	Bod ekviva- lencie (ml)	Zistené množstvo skúma- nej látky (mg/ml)	Rozdiel (%)
ióny $\text{Ag}^+$	0,1 N-HCl	10,30	0	$I_0 = 695$	19,40	10,46	+1,55
			$V_1 = 8$	$I_1 = 537$			
				$F = 312$			
ióny $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0,1 N- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	15,50	$V_2 = 20$	$I_2 = 395$	16,71	15,39	-0,71
			$V_3 = 24$	$I_3 = 535$			
				$F = 280$			

vania titračného deja. Môže sa použiť v roztokoch sfarbených, kalných, pri umelom osvetlení, za prítomnosti organických rozpúšťadiel a pod.

$\beta$  odrazová titračná metóda sa môže okrem zrážacích titrácií aplikovať aj na iné stanovenia (napríklad extrakčné, oxydačno-redukčné — amalgámové, flotačné a i.), tam, kde je možnosť oddelenia východiskových látok od reakčných produktov vo dvoch fázach.

Je možné tiež výhodne zautomatizovať celý proces titrácie spojením navrhutej metódy s už vypracovanou metódou automatickej kontinuítnej rádiometrickej titrácie [5]. Pritom 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 kyvetu a vlastné čerpadlo, ktoré jednak nasáva, jednak vytláča roztok späť do titračnej nádoby. Intenzita odrazeného  $\beta$  žiarenia zaznamenaná integrátorom sa kontinuítne 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. Možno použiť aj usporiadanie podľa [6], keď odmerný roztok sa pridáva len do bodu ekvivalencie a potom prívod odmerného roztoku sa automaticky preruší.

### Súhrn

Vypracovala sa nová metóda rádiometrickej titrácie, pri ktorej na indikáciu bodu ekvivalencie zrážacích titračných stanovení sa používa meranie intenzity

odrazeného  $\beta$  žiarenia. Pri týchto titráciách titračná krivka znázorňuje závislosť intenzity odrazeného  $\beta$  žiarenia od objemu pridávaného odmerného roztoku. Uvádzajú sa princípy metódy, použité experimentálne usporiadania pre dve obmeny titrácií (filtračná a centrifugačná metóda), metódy určenia bodu ekvivalencie (grafická a výpočtová) a v ďalšom sa diskutuje o možnostiach automatizácie titračného postupu. Navrhnutou  $\beta$  odrazovou rádiometrickou titráciou sa ióny  $\text{Ag}^+$  stanovili odmerným roztokom 0,1 N-HCl a ióny  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  odmerným roztokom 0,1 N- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Metóda je veľmi výhodná, keďže nevyžaduje použitie špeciálnych vizuálnych, ani rádioaktívnych indikátorov.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТРАЖЕННОГО  $\beta$  ИЗЛУЧЕНИЯ  
НА ИНДИКАЦИЮ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ ТОЧКИ  
ПРИ ОСАДИТЕЛЬНЫХ ОБЪЕМНЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЯХ

Ю. Телдеши, Ш. Варга

Кафедра радиохимии и радиационной химии Словацкого политехнического института,  
Братислава

Разработан новый метод радиометрического титрования, при которой для индикации эквивалентной точки осадительного титрования применяется измерение интенсивности отраженного  $\beta$  излучения. При этих титрованиях полученная кривая изображает зависимость интенсивности отраженного  $\beta$  излучения от объема прибавленного титрованного раствора. Приводятся принципы метода, примененное экспериментальное устройство для двух вариантов титрования (фильтровальный и центрифугальный метод), метод определения эквивалентной точки (графически и вычислением) и в дальнейшем дискутируются возможности автоматизации хода титрования. Предложенным радиометрическим методом титрования был определен  $\text{Ag}^+$  с титрованным раствором 0,1 N-HCl и  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  с титрованным раствором 0,1 N- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Метод очень удобен, потому что не требует применения специальных визуальных, ни радиоактивных индикаторов.

HERANZIEHUNG DER REFLEXION DER  $\beta$  STRAHLUNG  
FÜR DIE INDIKATION DES ÄQUIVALENZPUNKTES  
BEI FÄLLUNGSTITRATIONSBESTIMMUNGEN

J. Tölgyessy, Š. Varga

Lehrstuhl für Radiochemie und Strahlenchemie  
an der Slowakischen Technischen Hochschule, Bratislava

Es wurde eine neue Methode der radiometrischen Titration ausgearbeitet, bei der für die Indikation des Äquivalenzpunktes von Fällungstitrationsbestimmungen die Messung der Intensität der reflektierten  $\beta$  Strahlung benutzt wird. Bei diesen Titrationen veranschaulicht die Titrationskurve die Abhängigkeit der Intensität der reflektierten  $\beta$  Strahlung vom Volumen der zugegebenen Masslösung. Es werden die Prinzipien dieser Methode, ferner die verwendete experimentelle Anordnung für zwei Modifikationen von Titrationen

(Filtrations- und Zentrifugiermethode), schliesslich die Methoden der Bestimmung des Äquivalenzpunktes (graphische und Berechnungsmethode) angeführt, und zuletzt folgt eine Diskussion über die Möglichkeiten der Automatisierung dieses Titrationsverfahrens. Mit Hilfe der vorgeschlagenen radiometrischen Titration unter Benutzung der  $\beta$  Strahlungsreflexion wurde  $\text{Ag}^+$  mit der Masslösung 0,1 N-HCl, und  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  mit der Masslösung 0,1 N-Pb( $\text{NO}_3$ )<sub>2</sub> bestimmt. Diese Methode ist deshalb sehr vorteilhaft, da sie weder die Anwendung von speziellen visuellen noch von radioaktiven Indikatoren beansprucht.

## LITERATÚRA

1. Tölgyessy J., *Jadrové žiarenie v chemickej analýze*, 101, 275. Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry, Bratislava 1962.
2. Jesenák V., Tölgyessy J., *Chem. zvesti* **17**, 161 (1963).
3. Tölgyessy J., Šaršúnová M., Klas J., *Chem. zvesti* **17**, 140 (1963).
4. Varga Š., Lukáč P., Klas J., *Sborník prác Chemickej fakulty SVŠT*, Bratislava 1963 (v tlači).
5. Tölgyessy J., Šajter V., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **26**, 179 (1961).
6. Tölgyessy J., Šajter V., *Chem. zvesti* **16**, 217 (1962).

Do redakcie došlo 23. 5. 1963

*Adresa autorov:*

*Doc. inž. Juraj Tölgyessy, C. Sc., doc. inž. Štefan Varga, C. Sc., Katedra rádiochemie a radiačnej chémie SVŠT, Bratislava, Kollárovo nám. 2.*