

Príspevok k stanoveniu bodu ekvivalencie extrapolačnou metódou pri zrážacích rádiometrických titráciách

V. JESENÁK, J. TÖLGYESSY

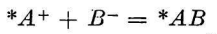
*Katedra anorganickej technológie a Katedra rádiochémie a radiačnej chémie
Slovenskej vysokej školy technickej, Bratislava*

Pri zrážacích rádiometrických titráciách sa sleduje funkcia $I = f(v)$, kde I je aktivita roztoku nad zrazeninou a v je objem pridaného odmerného roztoku. Bod ekvivalencie sa môže zistiť graficky zostrojením titračnej krivky z nameraných hodnôt aktivít, keď na os úsečiek sa nanáša počet ml odmerného roztoku a na os poradnic aktivita reakčného prostredia. Priesecník dvoch vetiev získanej krivky na osi úsečiek udáva bod ekvivalencie [1].

Určovanie mnohých bodov na titračnej krivke značne spomaľuje stanovenie a nedáva potrebnú presnosť najmä pri roztokoch s malou aktivitou. Jedno stanovenie trvá 40 až 50 minút. Bod ekvivalencie sa preto často zisťuje extrapolačnou metódou z dvoch meraní zodpovedajúcich dvom bodom na titračnej krivke [1—4]. Táto metóda je vhodná predovšetkým pre sériové analýzy.

V predchádzajúcich prácach [5, 6] sme sa zaoberali chybami extrapoláčnej metódy, používanej pri rádiometrických zrážacích titráciách. V tejto práci experimentálne overujeme platnosť odvodených vzťahov a podávame návod pre ich použitie v analytickej praxi. Naše úvahy sa netýkajú presnosti používaných prístrojov na meranie rádioaktivít vzoriek, ani kinetiky zrážacieho procesu. Predpokladá sa také usporiadanie stanovenia, pri ktorom sa ustáli rovnováha pri zrážaní. Je preto potrebné pri stanovení pridržiavať sa skúseností z klasických analytických metód a pri neprebádaných reakciách presvedčiť sa osobitným pokusom, či je doba od pridania činidla po meranie rádioaktivity roztoku postačujúca pre dokonalé vylúčenie zrazeniny.

Pri zrážacích rádiometrických titráciách rádioaktívneho skúmaného roztoku neaktívnym odmerným roztokom podľa rovnice



je koncentrácia označeného iónu (γ) v závislosti od ostatných parametrov stanovenia vyjadrená vzťahom [5—9]:

$$\gamma^2(v_0 + v) - \gamma\gamma_0v_0 + \gamma c_0v - K_s(v_0 + v) = 0. \quad (1)$$

Pretože aktivita iónu je úmerná jeho koncentrácii

$$\gamma = k \cdot I, \quad (2)$$

možno priebeh aktivity vyjadriť ako

$$\gamma_0^2v_0I^2 + \gamma_0^2vI^2 - \gamma_0^2v_0I_0I + \gamma_0c_0I_0Iv - K_sI_0^2v_0 - K_sI_0^2v = 0. \quad (3)$$

Ako sme už uviedli, je zvykom vyhodnocovať titračné krivky lineárnou extrapoláciou z dvoch bodov, t. j. z aktivity pôvodného skúmaného roztoku a z aktivity roztoku nad zrazeninou po pridaní známeho objemu odmerného roztoku. Pritom sa odporúča voliť objem pridaného roztoku tak, aby pôvodná aktivita klesla asi na polovicu.

Keďže závislosť aktivity od objemu pridaného odmerného roztoku podľa vzťahu (3) nepredstavuje priamku, dopúšťame sa pri extrapoláčnom stanovení bodu ekvivalencie určitej chyby, ktorá bude tým väčšia, čím väčšia je hodnota súčinu rozpustnosti (K_s) a čím väčší je pomer v/v_0 .

Relatívna chyba extrapoláčne stanoveného bodu ekvivalencie [5, 6] je:

$$\vartheta = \frac{v_E - v_{ex}}{v_E} = \left[1 - \frac{KI_0}{I_0 - I} \right], \quad (4)$$

kde hodnota I je daná vzťahom (3). Hodnota relatívnej chyby ϑ v závislosti od $K = v/v_E$ poklesne na nulu pri dvoch hodnotách pomeru K , z ktorých prvá je pre prax nepoužiteľná.

Na overenie vzťahu (3) sme vykonali s veľkou presnosťou rádiometrické titračné stanovenie tália Tl^+ označeného ^{204}Tl odmerným roztokom $0,1 N-Br^-$

Experimentálna časť

Indikátor

Ako indikátor sa použil rádioizotop tálium-204 s dobou polovičného rozpadu 2,7 roka a s energiou 0,76 MeV. Objem 50 ml skúmaného roztoku sa označil 0,02—0,03 μc ^{204}Tl , takže po zriedení na 80 ml dával 1 ml označeného roztoku po odparení ~ 5000 imp./5 min.

Pracovný postup

Do 6 kadičiek sa odpipetovalo po 50 ml skúmaného roztoku Tl^+ a označilo sa s ^{204}Tl vyššie uvedeným spôsobom. Do jednotlivých kadičiek sa pridali rôzne množstvá odmerného roztoku $0,1 N-Br^-$ (okrem prvej kadičky). Vzniknuté zrazeniny sa odfiltrovali a filtráty sa doplnili na 80 ml destilovanou vodou. Z roztokov sa pipetovalo po 1 ml do mištičiek z nehrdzavejúcej ocele (\varnothing 30 mm) a odparovalo sa pod infračervenou lampou. Aktivita suchých zvyškov sa merala automatom na meranie rádioaktívnych vzoriek typu NZQ 615. Vysušné preparáty sa vložili do zvislého zásobníka automatického vymieňača vzoriek. Pri otáčaní sa vzorka prevedie do svetlotesnej olovenej komory, do ktorej je zhora zasunutý detektor žiarenia. Po zmeraní sa vzorka vysunie z komory a po pootočení sa zasunie do druhého zásobníka. Medzitým prichádza na jeho miesto ďalšia vzorka. Počítací stroj vytlačí počet impulzov, čas a súčty pri opakovaní merania jednej rádioaktívnej vzorky.

Meracie zariadenie

Použila sa laboratórna meracia súprava NZQ 612 (výrobok n. p. Tesla Pardubice, Výskumný závod Přemyšlení). Zariadenie sa skladá z počítača impulzov, z predzosilňovača, zo stabilizovaného zdroja vysokého napätia, z elektrických stopiek, z radiacej jednotky, zo sondy pre GM trubicu, z elektrického počítacieho stroja a z automatického vymieňača vzoriek. Zariadenie umožňuje pracovať s predvoľbou času, ako aj s predvoľbou impulzov. Je tu umožnené i opakovanie merania jednej vzorky 1 až 10 krát. V našich pokusoch sme použili opakovanie 3 krát a časovú predvoľbu 5 minút.

Stanovenie presnej koncentrácie titrovaného roztoku

Presná koncentrácia titrovaného roztoku sa stanovila gravimetricky [10] zrážaním tália v podobe chrómanu tálneho.

Výsledky a diskusia

Výsledky získané pri titrácii $3,0919 \cdot 10^{-2} \text{ N}$ roztoku iónov Tl^+ s $0,1 \text{ N-Br}^-$ odmerným roztokom sú uvedené v tab. 1, pričom

v = objem pridaného odmerného roztoku,

$$J = \frac{I}{I_0},$$

I = meraná aktivita, vypočítaná z troch meraní po 5 minútach,

v_{ex} = extrapolačne stanovená hodnota bodu ekvivalencie,

v_{E} = ekvivalentová spotreba z gravimetrického stanovenia koncentrácie skúmaného roztoku,

ϑ_{exp} = chyba experimentu vyhodnoteného extrapolačne.

Súčasne sme výpočtom získali priebeh titračných kriviek podľa vzťahu (3) pre podmienky našej titrácie a koncentrácie titrovaného roztoku od 1 — 6.

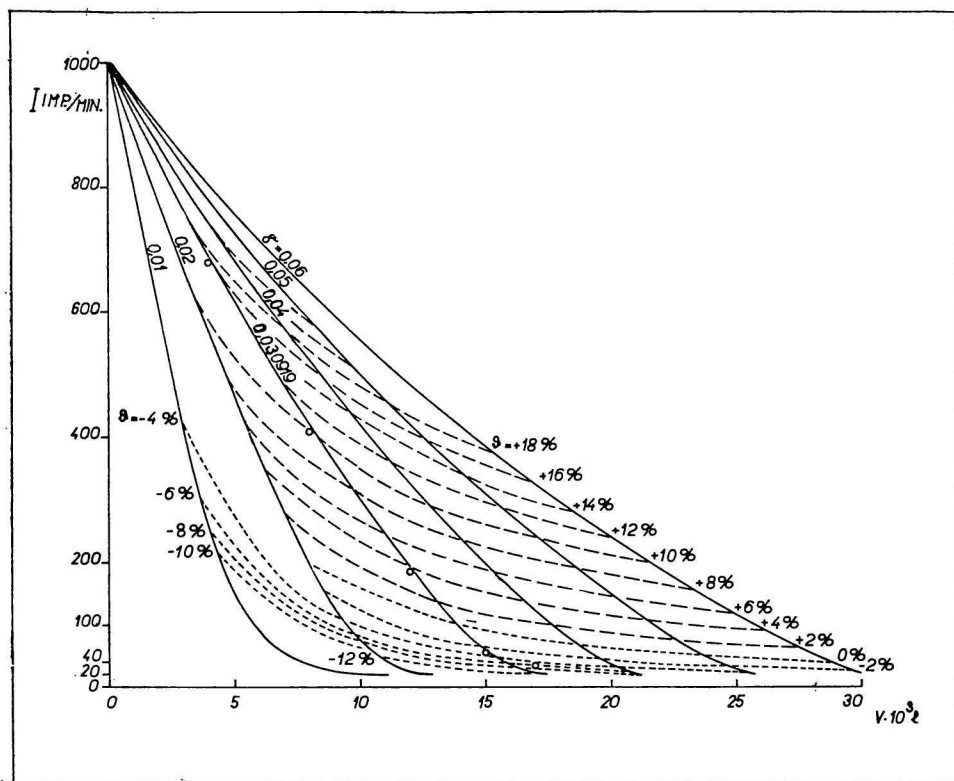
Tabuľka 1

Č. exp.	v [ml]	J	I imp./min.	v_{ex} [ml]	v_{E} [ml]	ϑ_{exp} %
1	0	1,0	1000,16	—		—
2	4	0,6807	680,8	12,49		+19,2
3	8	0,4075	407,6	13,49	15,46	+12,7
4	12	0,1844	184,4	14,71		+ 4,9
	15	0,0546	54,6	15,86		— 2,5
6	17	0,03499	35,0	17,61		—13,9

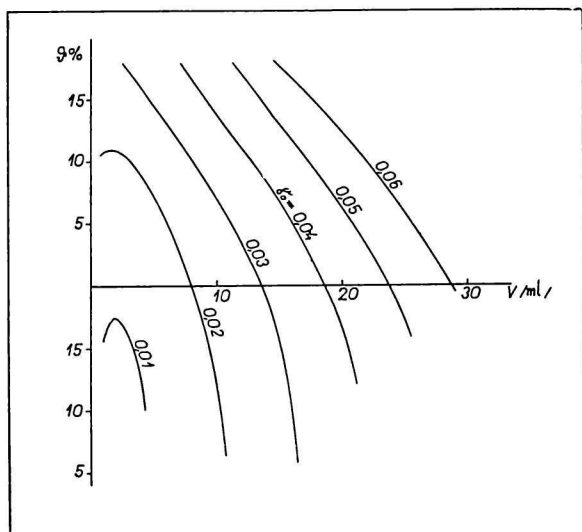
$\cdot 10^{-2} \text{ N } (\gamma_0)$. ($v_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ l}$, $c_0 = 0,1 \text{ N}$, $I_0 = 10^3 \text{ imp./min.}$ a K_s pre TIBr podľa I. M. Kolthoffa [11] $= 2 \cdot 10^{-6} \text{ mól}^2/\text{l}^2$.) Priebeh takto získaných kriviek znázorňuje obr. 1. Na obr. 1 vidieť veľmi dobrý súhlas experimentu s teoretickými hodnotami aktivít. Do grafu sme súčasne zanesli čiary spájajúce body s rovnakými hodnotami relatívnej chyby extrapoláčného stanovenia, získané zo vzťahov (3) a (4). Tieto sú v závislosti od objemu pridaného odmerného roztoku a koncentrácie titrovaného roztoku znázornené na obr. 2. Z grafov vidieť, že relatívna chyba môže dosiahnuť značné hodnoty. Hodnota chyby nedosahuje minimum pri pomere $I/I_0 = 0,5$, pri ktorom sa v literatúre [2] odporúča extrapolovať.

Ako vidieť, pri rádiometrických titračných stanoveniach je vhodné kontrolovať chybu extrapoláčnej metódy, prípadne upustiť od nej úplne a vyhodnocovať podľa vzťahu (3).

Vyčísľovanie vzťahu (3) je dosť prácne, preto odporúčame pre jeho použitie nasledujúci postup. Vzťah možno zavedením simplexov



Obr. 1. Krivky závislosti aktivít od množstva pridaného odmerného roztoku a hodnoty teoretickej relatívnej chyby extrapoláčnej metódy. Experimentálne body sú označené krúžkami.



Obr. 2. Hodnoty relatívnej teoretickej chyby extra-
polačnej metódy pre vykonanú titráciu.

$$J = \frac{I}{I_0}, \quad V = \frac{v}{v_0}$$

a kritérií

$$C_Y = \frac{\gamma_0}{\sqrt{K_s}}, \quad C_c = \frac{c_0}{\sqrt{K_s}}$$

previesť na bezrozmerný tvar

$$C_Y^2[J^2 + VJ^2 - J] + C_c V J C_Y - (1 + V) = 0. \quad (5)$$

Sériové stanovenia sa môžu urobiť tak, že sa pri meraní zachovávajú konštantné hodnoty V a C_c . V tom prípade vzťah (5) udáva priamo závislosť

$$C_Y = F(J)_{V, C_c}. \quad (6)$$

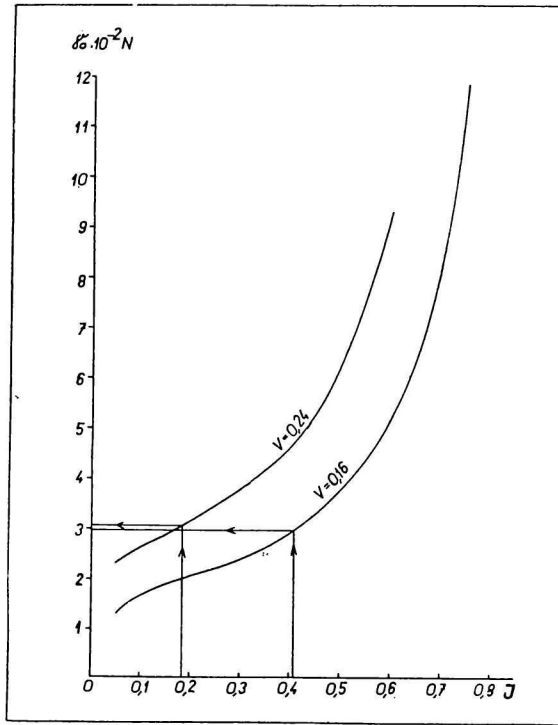
alebo

$$\gamma_0 = G(J)_{V, C_c} = \sqrt{K_s} \cdot F(J)_{V, C_c}, \quad (7)$$

ktoré sme znázornili pre prípad nášho stanovenia (obr. 3) a pre dve hodnoty štandardného prídavku odmerného roztoku. Z grafu možno priamo odčítať presnú hodnotu hľadanej koncentrácie.

Chyba extrapoláčnej metódy ϑ bude:

$$\vartheta = \frac{1 - (K - J)}{1 - J}. \quad (8)$$



Obr. 3. Graf pre vyhodnotenie výsledkov titrácie podľa vzťahov (5) a (7).

Výhoda tejto metódy vyplýva z nasledujúceho:

Pri sériovom stanovení sa zachovávajú konštantné veličiny c_0 , v_0 , v , K_s ; pritom sa nemusí dbať na to, aby sa pri jednotlivých stanoveniach zachovala stála hodnota koeficienta značkovania k zo vzťahu (2). Meraním aktivity vzorky a aktivity roztoku nad zrazeninou po pridaní štandardného objemu odmerného roztoku v získame hodnotu J ako podiel stanovených aktivít a z grafu zostrojeného podľa vzťahu (5) odčítame hľadanú koncentráciu vzorky.

Metóda umožňuje použiť pre analytické stanovenia i také reakcie, pri ktorých vznikajú zrazeniny s vysokým súčinom rozpustnosti.

Použitie grafu (obr. 3) ukážeme si na príklade našej titrácie. Prídavok 8 a 12 ml odmerného roztoku zodpovedá hodnotám:

$$V = 8/50 = 0,16,$$

$$V = 12/50 = 0,24.$$

Hodnoty $J = I/I_0$ boli pri našich stanoveniach

$$J = 407,6/1000,16 = 0,4075,$$

$$J = 184,4/1000,16 = 0,1843.$$

Z grafu odčítame, ako je to naznačené, pre tieto hodnoty koncentrácie:

$$\gamma_0 = 2,97 \cdot 10^{-2} \text{ N},$$

$$\gamma_0 = 3,06 \cdot 10^{-2} \text{ N}.$$

Symbols

- $\gamma_0 \left[\frac{\text{g ekv}}{\text{l}} \right]$ — počiatočná normalita stanoveného označeného iónu
- $\gamma \left[\frac{\text{g ekv}}{\text{l}} \right]$ — normalita stanoveného iónu po pridaní objemu v odmerného roztoku
- $c_0 \left[\frac{\text{g ekv}}{\text{l}} \right]$ — normalita odmerného roztoku
- $K_s \left[\frac{\text{mól}^2}{\text{l}^2} \right]$ — súčin rozpustnosti vzniknutej zrazeniny
- v_0 [l] — titrovaný objem vzorky
- v [l] — objem pridaného odmerného roztoku
- I_0 [min.⁻¹] — počiatočná aktivita označeného roztoku po odčítaní pozadia v imp./min. vztiahnutá na konštantný objem
- I [min.⁻¹] — aktivita roztoku nad zrazeninou po pridaní objemu v odmerného roztoku
- k — koeficient značkovania
- ϕ — relatívna chyba pri extrapoláčnom stanovení bodu ekvivalencie
- v_E [l] — skutočná ekvivalentová spotreba
- v_{ex} [l] — extrapoláčne stanovená hodnota bodu ekvivalencie
- K — konštanta
- J, V, C_γ, C_c — bezrozmerné výrazy definované v texte
- F, G — označenie funkcie

Súhrn

Opisuje sa závislosť relatívnej chyby extrapoláčne stanoveného bodu ekvivalencie od ostatných parametrov rádiometrickej zrážacej titrácie. Táto môže dosiahnuť značné hodnoty. Na overenie odvodených vzťahov sa vykonalo s veľkou presnosťou rádiometrické titračné stanovenie tália Tl^+ označeného ^{204}Tl odmerným roztokom $0,1 \text{ N-Br}^-$

Experimentálne získané hodnoty sa porovnávajú s teoretickými, pričom sa ukazuje ich dobrý súhlas. Navrhuje sa úprava závislosti do bezrozmerného vzťahu a metóda vyhodnotenia experimentálnych výsledkov, ktorá nie je zaťažená chybami lineárnej extrapolácie. Výhody tejto metódy pre sériové analýzy sú ukázané na praktickom príklade.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ ТОЧКИ
ЭКСТРАПОЛЯЦИОННЫМ МЕТОДОМ ПРИ ОСАДИТЕЛЬНОМ
РАДИОМЕТРИЧЕСКОМ ТИТРОВАНИИ

В. Йесенак, Ю. Тельдеши

Кафедра неорганической технологии и Кафедра радиохимии и радиационной химии
Словацкого политехнического института, Братислава

В работе дается зависимость относительной ошибки экстраполяционного определения эквивалентной точки от остальных параметров осадительного радиометрического титрования. Она может принимать различные значения. Для проверки выведенных соотношений было сделано с большой точностью радиометрическое титрование таллия Tl^+ , меченого ^{204}Tl , титрованным раствором $0,1 N-Br^-$

При сравнении экспериментально полученных значений с теоретическими получили довольно хорошее согласие. Предлагается изменить зависимость на безразмерное соотношение, а также метод оценки экспериментальных результатов, не содержащий ошибок линейной экстраполяции. Преимущества этого метода для серийного анализа продемонстрированы на практическом примере.

BEITRAG ZUR BESTIMMUNG DES ÄQUIVALENZPUNKTS MITTELS
DER EXTRAPOLATIONSMETHODE BEI RADIOMETRISCHEN
FÄLLUNGSTITRATIONEN

V. Jesenák, J. Tölgyessy

Lehrstuhl für anorganische Technologie und Lehrstuhl für Radiochemie
und Strahlungschemie an der Slowakischen Technischen Hochschule, Bratislava

In der vorliegenden Arbeit wird die Abhängigkeit des relativen Fehlers des durch Extrapolation ermittelten Äquivalenzpunkts von den übrigen Parametern der radiometrischen Fällungstitration angeführt. Diese kann bedeutende Werte annehmen. Zwecks Nachprüfung der abgeleiteten Beziehungen wurde mit grosser Genauigkeit eine radiometrische Titrationsbestimmung von Thallium Tl^+ von markiertem ^{204}Tl mittels einer Masslösung von $0,1 N-Br^-$ vorgenommen.

Die experimentell erhaltenen Werte werden mit den theoretischen verglichen, wobei eine gute Übereinstimmung ersichtlich ist. Es wird die Gestaltung der Abhängigkeit in eine dimensionslose Beziehung vorgeschlagen, und eine Methode der Auswertung der experimentellen Ergebnisse, die nicht mit den Fehlern der linearen Extrapolation belastet ist. Die Vorteile dieser Methode für Serienanalysen werden an einem praktischen Beispiel geführt.

LITERATÚRA

1. Tölgyessy J., *Chem. listy* **54**, 686 (1960).
2. Langer A., *Anal. Chem.* **22**, 1288 (1950).
3. Alimarin I. P., Gibalo I. M., *Zavodskaja lab.* **21**, 1022 (1955).
4. Tölgyessy J., *Kandidátska dizertačná práca*. Vysoká škola chemicko-technologická, Praha 1959.
5. Jesenák V., Tölgyessy J., *Analitikaí Kongresszus*. Április 24—29, ref. 2. 1. 3, Budapest 1961.
6. Jesenák V., Tölgyessy J., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **32**, 397 (1962).
7. Duncan J. F., Thomas F. G., *Radio-Isotopes-Physical Sciences*, 637—642. (Australian Atomic Energy Commission Symposium), 1958.
8. Langer A., Stevenson D. D., *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)* **14**, 770 (1942).
9. Majer V., *Z. Elektrochem.* **42**, 123 (1936).
10. Jílek A., Kola J., *Vážková analyza a elektroanalyza II*, 665. Technicko-vědecké vydavatelství, Praha 1951.
11. Dušínský G., Gruntová Z., *Potenciometrické titrácie vo farmácii a príbuzných odboroch*, 54. Vydavateľstvo SAV, Bratislava 1956.

Do redakcie došlo 23. 10. 1962

Adresa autorov:

Inž. Viktor Jesenák, C. Sc., Katedra anorganickej technológie SVŠT; Bratislava, Kollárovo nám. 2.

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