

PŔVODNÉ OZNÁMENIA

Štúdiu vlastností ionexových membrán za účelom ich využitia pri rádiometrických titráciách a metódach koncentračne závislého rozdelenia

J. KONEČNÝ, J. TŔLGYESSY

*Atómová elektrárň, Jaslovské Bohunice**Katedra rádióchémie a radiačnej chémie Slovenskej vysokej školy technickej, Bratislava*

Uvádzajú sa výsledky štúdia vlastností ionexových membrán, a to štúdiu vplyvu stupňa napučievania membrány na rýchlosť a stupeň výmeny iónov, ďalej vplyvu prítomnosti elektrolytu na výmenu iónov a na tvar titračnej krivky, ako aj vplyvu teploty na rýchlosť a stupeň výmeny iónov a vplyvu doby ustaloovania rovnováhy na tvar titračnej krivky.

Z doteraz uverejnených prehľadných referátov [1—3] vyplýva, že ionexové membrány dosiaľ nenašli v analytickej chémii veľké uplatnenie. Využívajú sa len pri potenciometrických titráciách [4—6], na niektoré separačné účely [4, 7—10] a našli použitie aj pri automatických coulometrických titráciách kyselín a zásad [11]. Na rádiochelatometrické titrácie sme ich použili v predchádzajúcich prácach [12].

Ionexové membrány poskytujú mnohé významné výhody v nukleárných analytických metódach, založených na rozdelení medzi vodnou fázou a ionexom. Rádioaktivitu membrány možno merať bez úpravy priamo v studnicovom kryštáli alebo pod GM trubicou. Straty citlivosti v zmysle zriedovania a merania alikvotného podielu nemusia nastať a membrány možno s jednoduchou technikou použiť pri analýzach veľkých sérií vzoriek. Rýchlosť analýzy je väčšia v porovnaní s rádiometrickou analýzou za použitia tuhých zrnitých ionexov na stĺpci.

V práci sa študovali vlastnosti ionexových membrán z hľadiska ich použitia pri rádiometrických titráciách, resp. metódach koncentračne závislého rozdelenia [13].

Experimentálna časť

Použitie ionexy, rádionuklid, roztoky a meracie zariadenie

Ionexové membrány

Vymieňač katiónov Permaplex C-20, kapacita 2 mekv./g, priemerná váha 90 mg/cm², výrobca The Permutit Co., Ltd., London.

Vymieňač aniónov Permaplex A-20, kapacita 1,3 mekv./g, priemerná váha 66 mg/cm², výrobca The Permutit Co., Ltd., London.

Rádionuklid

⁶⁵Zn ako chlorid zinočnatý. Komerčne dodávaný roztok sa zriedil deionizovanou vodou na vhodný objem a mernú aktivitu.

Roztoky

10^{-5} M roztok chloridu zinočnatého, 10^{-5} M roztok chelatonu III a chelatonu IV, 5 % roztok urotropínu, 0,05 M roztok $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

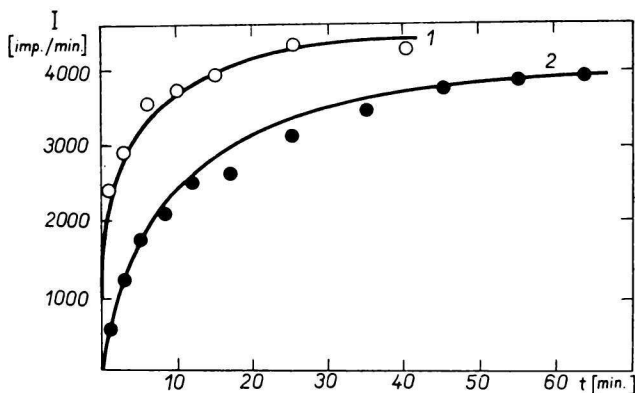
Meracie zariadenie

Na meranie rádioaktivity sa použil studnicový scintilátor SKW-1D v spojení so scintilačnou sondou Tesla NAQ 222 a s vlastným meracím zariadením Vakutronik VA-G-20A Messplatz. Scintilačná sonda sa pomocou tenkej hadice ovinutej okolo sondy chladila na povrchu vodovodnou vodou. Tým sa dosiahli ustálené podmienky merania.

Štúdium vlastností ionexových membrán

Vplyv stupňa napučievania membrány na rýchlosť a stupeň výmeny iónov

Sledovala sa rýchlosť a stupeň výmeny iónov H^+ viazaných membránou (Permaplex C-20) za ióny Zn^{2+} označené ^{65}Zn . Veľkosť membrán bola 1×1 cm; jedna z nich bola nenapučiatvaná, druhá sa 24 hodín napučiatvala v deionizovanej vode. Membrány sa pripevnili polyetylénovým držadlom k elektrickému miešadlu a tak svojím pohybom zaručovali dôkladné premiešavanie roztoku. V určitých časových intervaloch sa merala aktivita membrány v studnicovom scintilátore. Závislosti získané z nameraných hodnôt sú uvedené na obr. 1.



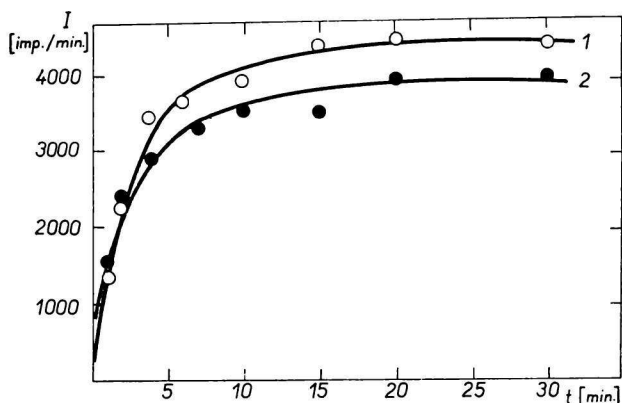
Obr. 1. Vplyv napučievania membrány na rýchlosť a stupeň výmeny iónov.
1. napučiatvaná membrána; 2. nenapučiatvaná membrána.

Vplyv prítomnosti elektrolytu na výmenu iónov

Vplyv prítomnosti elektrolytu na rýchlosť výmeny mikrozožky roztoku je pri vymieňaných iónov vo všeobecnosti známy [14]. Rýchlosť i stupeň výmeny sa prídavkom elektrolytu podstatne zvyšujú. Pre podmienky rádiometrických titrácií sa tento poznatok overil v prípade ionexovej membrány typu Permaplex C-20 v H^+ forme o rozmeroch 1×1 cm, napučiatvanej v deionizovanej vode. Ako sorbujúca mikrozožka sa použil Zn^{2+} označený ^{65}Zn . Elektrolyt tvoril roztok 100 mg NaCl o objeme 1,5 ml. Získané závislosti sú na obr. 2.

Obr. 2. Vplyv prítomnosti elektrolytu na stupeň výmeny iónov.

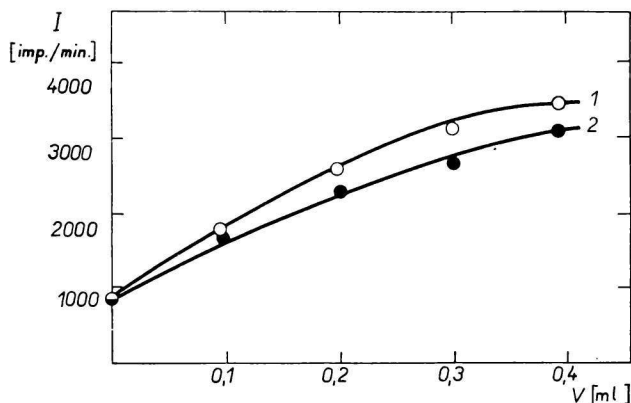
1. prítomnosť NaCl (100 mg/1,5 ml roztoku); 2. bez prítomnosti elektrolytu.



Vplyv cyklu membrány na výmenu iónov a na tvar titračnej krivky

Na pokusy sa použila membrána Permaplex A-20 (anexová) o rozmeroch 1×1 cm a rádionuklid ^{65}Zn .

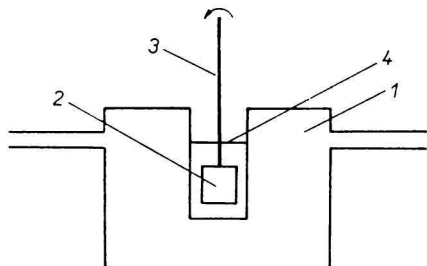
Anexová membrána sa do cyklu $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ uviedla pôsobením 0,05 M roztoku $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Tento roztok sa v priebehu rádiometrickej titrácie ďalej používal ako regulátor pH v množstve 0,2 ml/ml východiskového roztoku. Druhá anexová membrána sa ponechala v pôvodnom Cl^- cykle a ako tlmivý roztok sa pri titrácii použil 5 % roztok urotropínu v množstve 0,1 ml/ml východiskového titrovaného roztoku (pH $\sim 6,2$). Titrčné krivky sa zostrojovali z hodnôt nameraných aktivít membrán v závislosti od objemu pridaného chelatonu IV. Titrácia sa uskutočnila v polyetylénovej nádobke o objeme 2,5 ml, do ktorej sa pridal skúmaný roztok, tlmivý roztok a rádionuklid ^{65}Zn . Objem východiskového roztoku bol 1,5 ml. Membrána sa spojila polyetylénovým držadlom s elektrickým miešadlom a po každom prídavku chelatonu IV a ustálení rovnováhy sa merala aktivita membrány v studnicovom scintilátore. V prostredí hexametyléntetramínu sa výmenná rovnováha ustálila po 5 minútach styku membrány s roztokom (za miešania), kým v prostredí $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ v prípade membrány vo forme $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ až po 30 minútach miešania. Priebeh titrácie znázorňuje obr. 3.



Obr. 3. Titrčné krivky získané pomocou membrán v rozličných cykloch.
1. membrána v Cl^- cykle;
2. membrána v $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ cykle.

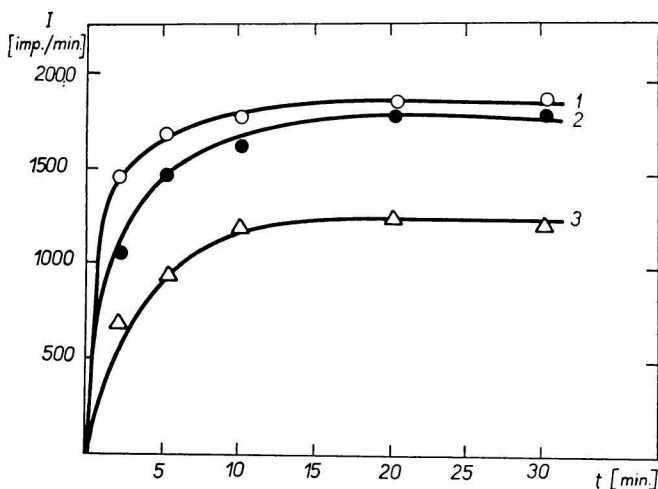
Vplyv teploty na rýchlosť a stupeň výmeny iónov

Na štúdium tohto vplyvu sa použila jednoduchá nádobka s plášťom pre termostatovanú vodu (obr. 4).



Obr. 4. Termostatovaná nádobka pre štúdium vplyvu teploty na rýchlosť a stupeň výmeny iónov.

Skleneným plášťom 1 preteká temperovaná voda z termostatu. Ionexová membrána 2 je polyetylénovým držadlom 3 spojená s elektrickou miešačkou. Pri práci s vyššími teplotami a pri dlhšie trvajúcich pokusoch sa straty roztoku vzniknuté vplyvom odparovania doplnili deionizovanou vodou po značku 4. Objem roztoku bol 1,5 ml. Aktivita ionexovej membrány, ktorá bola v styku s roztokom obsahujúcej sorbujúcu sa mikro-zložku, merala sa po určitých časových úsekoch pri vopred nastavenej teplote. Na pokusy sa použila ionexová membrána Permaplex C-20 a rádionuklid ^{65}Zn . Grafické znázornenie nameraných hodnôt je na obr. 5.

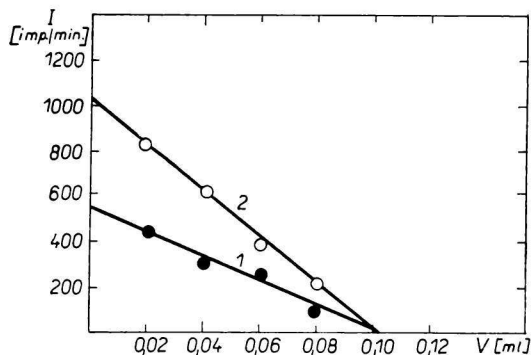


Obr. 5. Závislosť rýchlosti výmeny iónov od teploty. 1. 20 °C; 2. 80 °C; 3. 50 °C.

Vplyv doby ustálovania rovnováhy na tvar titračnej krivky

Na tento pokus sa zvolilo štúdium titrácie zinočnatých iónov (označených ^{65}Zn) s chelatonom III za použitia katexovej membrány Permaplex C-20 v Na^+ forme. Do niekoľkých polyetylénových titračných nádobiek sa odpipetoval indikátorový roztok ^{65}Zn , odmerný roztok chelatonu III (10^{-5} M) a doplnilo sa deionizovanou vodou

na objem 1,5 ml. Potom sa zreagovaná zmes uviedla do styku s katexovou membránou v Na^+ forme a po jednoodhodinovom trepaní sa zmerala aktivita membrány v studnicovom scintilátore. Po zmeraní aktivity sa membrány vrátili do pôvodných roztokov a po ďalšom sedemnásthodinovom trepaní sa opäť merala ich aktivita. Titračné krivky zostrojené z nameraných hodnôt sú na obr. 6.



Obr. 6. Titračné krivky pre titráciu Zn^{2+} s chelatonom III, získané pomocou membrány Permaplex C-20, v Na^+ cykle.

1. krivka získaná po jednoodhodinovom styku membrány s roztokom; 2. krivka získaná po osemnásthodinovom styku membrány s roztokom.

Záver

Pre rádiometrické titrácie, resp. metódy koncentračne závislého rozdelenia vyplývajú z uvedených pokusov tieto závery:

i) Pred použitím treba nechať membrány napučiať v deionizovanej vode.
 ii) Pre kvantitatívnu a rýchlosť sorpcie je výhodné použiť elektrolyt (napríklad NaCl).

iii) Pri výbere tlmivého roztoku treba prihliadať na vlastnosti aniónu tlmivej zložky, a to nielen z hľadiska vlastného priebehu titrácie, ale aj z hľadiska jeho výmenných schopností na ionexovej membráne.

iv) Z grafu na obr. 5 vidieť, že v rýchlosti výmeny iónov v závislosti od teploty nie je podstatný rozdiel. Pozoruhodná je však závislosť stupňa iónovej výmeny od teploty. Najlepší stupeň výmeny sa dosiahol pri teplote 20°C , ktorý sa takmer zhoduje so sorpčnou schopnosťou membrány pri 80°C . Pri teplote 50°C sa dosiahol najnižší stupeň výmeny. Je zaujímavé, že po pridaní elektrolytu do roztoku ($200\ \mu\text{g}$ NaCl) sa pri teplote 50°C v priebehu 10 minút ustálila aktivita membrány na hodnote totožnej s obidvoma hodnotami aktivít membrán v rovnováhe s roztokom pri 20 a 80°C .

Zvyšovanie teploty, obzvlášť za prítomnosti elektrolytu nemá teda z hľadiska rádiokomplexometrických titrácií význam. Sťažuje nielen manipuláciu, ale aj výmenu aktívnej zložky z roztoku za ióny H^+ membrány.

v) Na zostrojenie titračnej krivky stačí presne dodržať dobu styku membrány s roztokom. Tým je zaručená správnosť výsledku titrácie.

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ИОНИТНЫХ МЕМБРАН
С ЦЕЛЬЮ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЛЯ РАДИОМЕТРИЧЕСКИХ ТИТРОВАНИЙ
И В МЕТОДЕ КОНЦЕНТРАЦИОННО ЗАВИСИМОГО РАЗДЕЛЕНИЯ

Й. Конечны, Ю. Тэльдеши

Атомная электростанция, Ясловске Богунице

Кафедра радиохимии и радиационной химии Словацкого политехнического института,
Братислава

В работе приводятся результаты изучения свойств ионитных мембран, полученных с использованием радиоактивного индикатора ^{65}Zn . Из этих результатов для радиометрических титрований и для метода концентрационно зависимого разделения вытекают следующие выводы.

Перед аналитическим применением мембраны необходимо набухать в деионизированной воде. Для количественной и быстрой сорбции при анализах выгодно использовать электролит (напр. NaCl). При выборе буферного раствора требуется учитывать свойства аниона буферного компонента не только с точки зрения самого хода титрования, но и с точки зрения его обменных свойств на ионитной мембране.

Не наблюдалось существенного влияния температуры на скорость обмена ионов. Наилучшая степень обмена была достигнута при температуре 20° , которая почти совпадает с сорбционной способностью мембраны при 80° . При температуре 50° степень обмена наиболее низкая. Повышение температуры, особенно в присутствии электролита, не имеет поэтому с точки зрения радиокомплексометрических титрований значения.

Для построения титрационной (калибровочной) кривой достаточно точно выдерживать время соприкосновения мембраны с раствором. Этим обеспечивается правильность результата титрования.

Перевела Т. Диллингерова

STUDY OF PROPERTIES OF ION EXCHANGER MEMBRANES
FOR THE PURPOSE OF UTILISING THEM IN RADIOMETRIC
TITRATIONS OR METHODS OF CONCENTRATION DEPENDENT
DISTRIBUTION

J. Konečný, J. Tölgyessy

Atomic Power Station, Jaslovské Bohunice

Department of Radiochemistry and Radiation Chemistry,
Slovak Technical University, Bratislava

In this paper are given the results of studies of properties of ion exchanger membranes carried out using radioactive indicator ^{65}Zn . The following conclusions derive from these results for radiometric titrations or methods of concentration dependent distribution.

Before being analytically used it is necessary to leave the membranes soak in deionized water. For quantitativness and rate of sorption it is advantageous in analyses to make use of electrolyte (e. g. NaCl). In choosing the buffer solution it is necessary

to take into account the properties of anion buffer component and that not only from the point of view of the course of titration proper but also from the point of view of its exchangeable ability on ion exchanger membrane.

There is no substantial difference in the rate of ion exchange in dependence on temperature. The dependence of ion exchange degree on temperature is, however, remarkable. The best ion exchange degree was obtained at 20 °C, which is almost equal to the sorption ability of the membrane at 80 °C. A rise in temperature especially in the presence of electrolyte has no significance from the viewpoint of radiocomplexometric titrations.

To plot the titration (calibrating) curve, it is enough to precisely keep the time of contact of the membrane with the solution. The correctness of the titration result is thereby assured.

Translated by Š. Bachratý

LITERATÚRA

1. Kirshnaswamy N., *J. Sci. Ind. Res.* **17A**, 328 (1958).
2. Kirshnaswamy N., *J. Sci. Ind. Res.* **20A**, 256 (1961).
3. Kirshnaswamy N., *J. Sci. Ind. Res.* **24A**, 244 (1965).
4. *Ionoobmennýje sorbenty v promyšlennosti*. Izdatelstvo Akademii nauk SSSR, Moskva 1963.
5. *Ionen austauscher und ihre Anwendungen*. Symposium in Balatonszéplak, 27.—29. Mai 1963.
6. Ijsseling F. P., van Dalen E., *Anal. Chim. Acta* **36**, 166 (1966).
7. Srb V., *Chem. listy* **57**, 586 (1963).
8. Topp N. E., *J. Less-common Metals* **7**, 411 (1964).
9. Bril K., Bril S., Krumholz P., *J. Phys. Chem.* **63**, 256 (1959).
10. Blaedel W. J., Hauper T. J., *Anal. Chem.* **38**, 1305 (1966).
11. Pauline P. L., Marsh M. M., *Anal. Chem.* **35**, 618 (1963).
12. Tölgyessy J., Konečný J., Braun T., *Nuclear Applications* **3**, 383 (1967).
13. Kyrš M., Rais J., *Chem listy* **61**, 440 (1967).
14. Sigodina A. B., Nikolajev N. I., Tunickij N. N., *Uspechi chim.* **33**, 439 (1964).

Do redakcie došlo 18. 9. 1967

V revidovanej podobe 1. 3. 1968

Adresa autorov:

Ing. Jiří Konečný, CSc., Atómová elektrárň, Jaslovské Bohunice.

Doc. Ing. Juraj Tölgyessy, CSc., Katedra rádiochemie a radiačnej chémie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.