

## Analytické metody založené na odraze a absorpci radioaktivního záření (VI)\*

### Stanovení $\alpha$ -bromisovalerylmočoviny a kysličníku zinečnatého ve směsi organických látek metodou zpětného rozptylu $\gamma$ záření\*\*

E. HAVRÁNEK, P. SCHILLER

*Katedra analytické chemie Farmaceutickej fakulty  
Univerzity Komenského, Bratislava*

Použití zpětného rozptylu  $\gamma$  záření v kvantitativní analýze není dosud věnována patřičná pozornost, přestože již sama fyzikální charakteristika interakčních procesů záření s látkou ukazuje možnost použití rozptylu, především nízkoenergetického záření v analýze binárních směsí látek nebo směsí, které za binární z hlediska interakce můžeme považovat. Dosud publikované práce se vesměs týkají stanovení popela v uhlí, kontroly vlhkosti, kontroly tlouštěk a teoretických otázek interakce [1—9].

Intenzita zpětně rozptýleného  $\gamma$  záření  $I_R$  závisí na celé řadě faktorů, jako je: 1. energie, 2. atomové číslo ( $Z$ ), 3. tloušťka vrstvy, 4. geometrie měření.

1. *Energie záření* ovlivňuje typ interakčního děje. Při nízkých energiích se na interakci  $\gamma$  záření převážně podílí fotoelektrický jev. S růstem energie se výrazněji projevuje Comptonův jev, který převládá u  $\gamma$  kvant střední energie (do 2—3 MeV). Fotoelektrický jev je absorpční děj, rozptyl  $\gamma$  záření se děje především Comptonovým jevem.

2. *Atomové číslo*. S růstem atomového čísla odrazející látky zvětšuje se i počet elektronů v objemové jednotce a intenzita zpětně rozptýleného záření roste. Závislost  $I_R/Z$  má složitější charakter, protože lineární absorpční koeficient, charakterisující pravděpodobnost interakce  $\gamma$  záření fotoelektrickým jevem, je úměrný čtvrté mocnině atomového čísla podle Leaova vztahu [10]:

$$\tau = 0,0089 \cdot \rho \frac{Z^{4,1}}{A} \cdot \lambda^n, \quad (1)$$

kde  $\rho$  je hustota látky,  $Z$ ,  $A$  je atomové a hmotnostní číslo prvku absorbujícího  $\gamma$  kvanta,  $n$  je koeficient závislý na  $Z$  a  $\lambda$  je vlnová délka  $\gamma$  záření.

Z rovnice je vidět, že fotoelektrický jev se uplatňuje především při použití  $\gamma$  záření s malou energií. Při malých atomových číslech je prakticky možné fotoefekt zanedbat a intenzita rozptýleného záření roste se  $Z$ . V oblasti vyšších atomových čísel převládá fotoelektrický jev a intenzita rozptýleného záření klesá. Pro zářiče  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{51}\text{Cr}$  a  $^{60}\text{Co}$  závislost  $I_R$  na  $Z$  uvádí U. A. Ulmanis a N. A. Dubinskaja [6]. Maximum intenzity rozptýleného záření pro  $^{137}\text{Cs}$  je při  $Z = 26$ . Změnou energie při použití vzpomínaných zářičů se poloha maxima měnila pouze nepatrně (od  $Z = 26$  po  $Z = 35$ ). Při malých hodnotách  $Z$  inten-

\* V. sdělení: *Chem. zvesti* 22, 285 (1968).

\*\* Podstata práce byla přednesena na Konferenci o radiochemii v Bratislavě 6.—10. září 1966.

sita zpětně rozptýleného  $\gamma$  záření stoupá s poklesem energií dopadajícího záření a pokles intenzit v oblasti nad maximem je rychlejší [6].

3. *Tloušťka vrstvy.* Intenzita zpětně rozptýleného  $\gamma$  záření roste se zmenšováním tloušťky vrstvy nejprve exponenciálně až po určitou hranici, tzv. nasycenou vrstvu  $d_{\text{nas.}}$ , a dále se její hodnota mění pouze nepatrně. Hodnotu nasycené vrstvy lze vypočítat [5, 11] podle vztahu

$$d_{\text{nas.}} \text{ (cm)} \approx \frac{2 \div 4}{\mu_{\text{dop.}} - \mu_{\text{rozpt.}}}, \quad (2)$$

kde  $\mu_{\text{dop.}}$  a  $\mu_{\text{rozpt.}}$  jsou lineární absorpční koeficienty pro dopadající a rozptýlené záření. Vliv tloušťky vrstvy je tedy prakticky možné eliminovat tím, že pracujeme s vrstvou látky větší, než je nasycená vrstva. Pro praktickou analytickou potřebu je však možné použít i vrstvy menší, je však nutné zachovat konstantní množství vzorku.

4. *Geometrické podmínky.* Jejich vliv je výhodné při práci eliminovat tak, že používáme konstantní uspořádání vzorku, zdroje a detektoru záření.

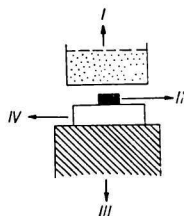
## Experimentální část

V práci jsme se zaměřili na kvantitativní stanovení  $\alpha$ -bromisovalerylmočoviny v tabletech Bromisoval, jejíž obsah se podle technické podmínky stanovuje argentometrickou titrací [12], a kyslíčnicku zinečnatého v masti Unguentum zinci oxydati, stanovovaného podle *ČsL - 2* [13] titrací roztokem kyanoželeznatanu draselného. Oba preparáty jsou používány jako léčiva. Po experimentálním ověření vhodnosti radioaktivního zdroje jsme z řady  $\gamma$  zářičů  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{109}\text{Cd}$ ,  $^{147}\text{Pm}$  (brzdny zářič v hliníku) zvolili nízkoenergetický zářič  $^{241}\text{Am}$  o aktivitě 80  $\mu\text{Ci}$ . Uvedený zářič byl stíněn tak, aby vysílal záření pouze čelní stěnou a  $\alpha$  záření původního zdroje bylo odfiltrováno. Zdroj má energii 60 keV a  $\sim 27$  keV, poločas rozpadu 458 roků. Dlouhý poločas rozpadu je velkou výhodou, protože umožňuje práci bez korekce na aktivitu. Na základě řady experimentů jsme použili koaxiální uspořádání zdroje, vzorku a detektoru záření (obr. 1).

Zpětný rozptyl  $\gamma$  záření  $^{241}\text{Am}$  od uvedených látek je ovlivněn působením fotoelektrického jevu, což podstatně zvýrazňuje závislost  $I_R/Z$ . Pro  $^{241}\text{Am}$  při zvolených podmínkách měření jsme zjistili maximální intenzitu zpětného rozptylu u  $Z = 14$ . U vyšších atomových čísel, jak je vidět na obr. 2, intenzita prudce klesá následkem fotoelektrického jevu a u bromu dosahuje minimálních hodnot.

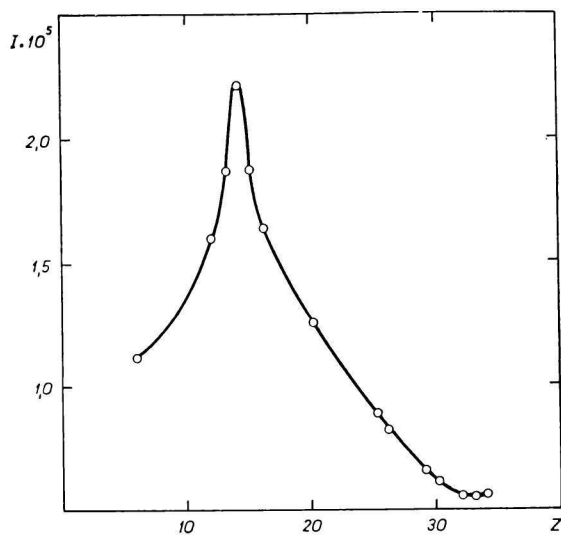
Po zjištění závislosti intenzity zpětně rozptýleného  $\gamma$  záření na tloušťce vrstvy tabletového základu obsahujícího směs pomocných látek Amylum solani, Amylum maydis, Saccharum lactis a Stearinum a účinné látky  $\alpha$ -bromisovalerylmočoviny jsme zvolili optimální množství vzorku 3 g/cm<sup>2</sup> (obr. 3).

Energetické spektrum zpětně rozptýleného  $\gamma$  záření od tabletového základu a účinné

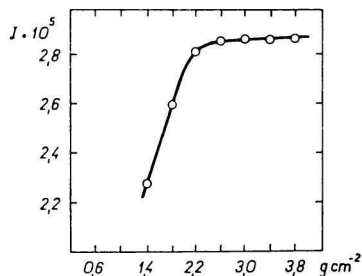


Obr. 1. Schema uspořádání vzorku, zdroje a detektoru záření. I. vzorek ve vzorkovnici z plexiskla, dno z rentgenového filmu; II. zářič 80  $\mu\text{Ci}$   $^{241}\text{Am}$ ; III. scintilační sonda; IV. krystal SKG-1S.

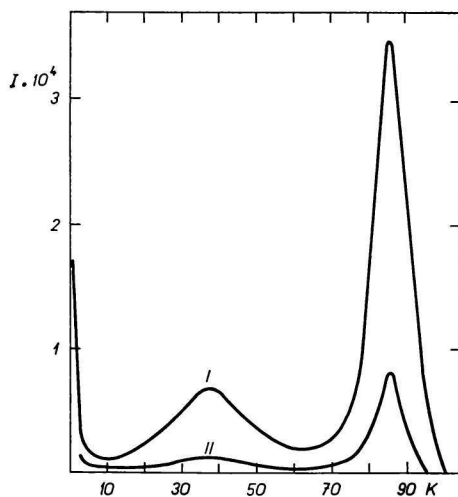
látky (obr 4) jsme sledovali k ověření typu interakčního děje a určení nejvýhodnější oblasti spektra pro vlastní stanovení. Použili jsme  $\gamma$  spektrometr Tesla NZG-319.



Obr. 2. Závislost intenzity zpětně rozptýleného  $\gamma$  záření na atomovém čísle.



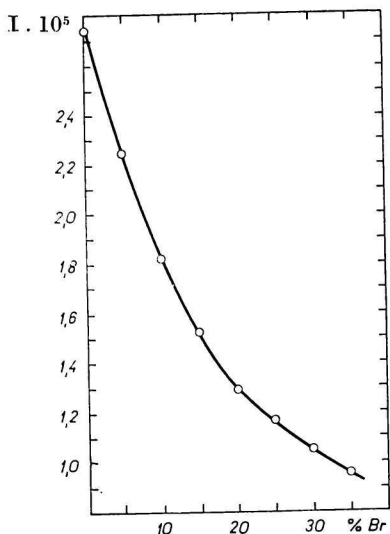
Obr. 3. Závislost intenzity zpětně rozptýleného  $\gamma$  záření  $^{241}\text{Am}$  na tloušťce vrstvy tabletového základu (směs Amylum solani, Amylum maydis, Saccharum lactis a Stearinum).



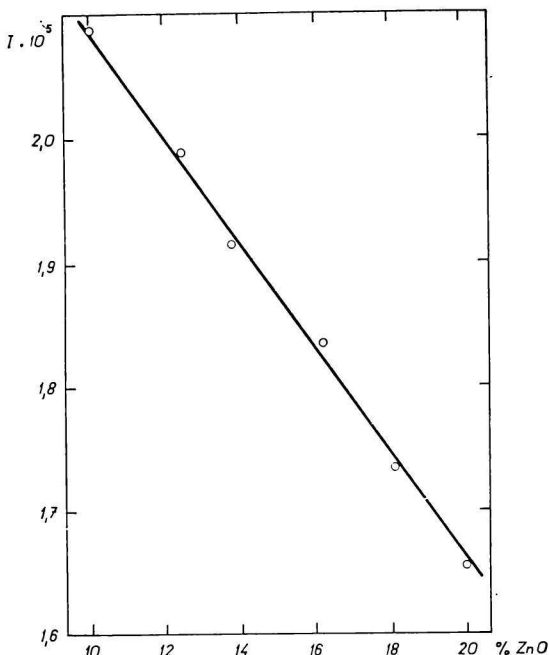
Obr. 4. Energetické spektrum zpětně rozptýleného  $\gamma$  záření od tabletového základu I (směs Amylum solani, Amylum maydis, Saccharum lactis, Stearinum) a účinné látky II ( $\alpha$ -bromisovalerylmočovina).

Srovnání spektra rozptýleného  $\gamma$  záření od tabletového základu *I* (látka s nízkým atomovým číslem) a bromisovalerylmočoviny *II* (účinná látka s obsahem Br) potvrzuje, že Br ( $Z = 35$ ) silně absorbuje  $\gamma$  záření  $^{241}\text{Am}$ .

Vzhledem k tomu, že se spektra rozptýleného  $\gamma$  záření (obr. 4) energeticky neliší, zvolili jsme pro vlastní stanovení uvedených látek měření celkového rozptylu. Protože metoda nevyžaduje spektrometrická měření, používali jsme běžného nukleárního počítače.



Obr. 5. Kalibrační křivka vyjadřující závislost intenzity zpětně rozptýleného  $\gamma$  záření  $^{241}\text{Am}$  na koncentraci bromu v účinné látce ( $\alpha$ -bromisovalerylmočovina).



Obr. 6. Kalibrační křivka vyjadřující závislost intenzity zpětně rozptýleného  $\gamma$  záření  $^{241}\text{Am}$  na obsahu kyslíčnicku zinečnatého.

Vzorky tablet Bromisovalu jsme připravili tak, že průmyslově vyrobený preparát jsme homogenisovali elektrickým mlýnkem (velikost  $< 0,2$  mm), nasypali do vzorkovnice z plexiskla, jejíž dno bylo z rentgenového filmu, a měřili jednu minutu. Mast s obsahem ZnO (Unguentum zinci oxydati) jsme přímo plnili do vzorkovnice. Použité koncentrace jsme dosáhli zředěním předepsaným základem. Měření jsme opakovali 10-krát. Vypočítané průměry naměřených hodnot jsou vyneseny v kalibračních křivkách pro množství Br v tabletách Bromisovalu a pro ZnO v Unguentum zinci oxydati (obr. 5 a 6). Jednotlivé vzorky léčiv jsme kontrolovali metodami doporučenými technickými podmínkami. Výsledky radiometrické analytické metody, založené na odraze  $\gamma$  záření  $^{241}\text{Am}$ , ve srovnání s výsledky klasických metod jsou uvedeny v tab. 1 a 2. Výsledky jsme hodnotili rozdílem námi naměřených hodnot a hodnot stanovených standardní metodou.

Tabulka 1

Koncentrace  $\alpha$ -bromisovalerylmočoviny vyjádřená procenty bromu standardní a radiometrickou metodou

% Bromisovalu titrační metodou	$\varnothing$ imp./min.	% Bromisovalu radiometrickou metodou	$\Delta\%$
35,82	84 719	35,2	— 0,6
30,41	94 732	29,9	— 0,5
27,34	101 557	27,3	$\pm$ 0,0
25,52	107 512	25,3	— 0,2
20,12	122 233	20,5	+ 0,4
15,23	140 272	15,7	+ 0,5
10,36	168 551	10,1	— 0,3
5,12	210 986	5,2	+ 0,1
2,50	239 013	2,7	+ 0,2
0,00	266 163	0,0	$\pm$ 0,0

Tabulka 2

Koncentrace kysličníku zinečnatého stanovená standardní a radiometrickou metodou

% ZnO titrační metodou	$\varnothing$ imp./min.	% ZnO radiometrickou metodou	$\Delta\%$
10,01	208 565	9,9	— 0,1
12,40	198 428	12,2	— 0,2
13,80	191 337	14,0	+ 0,2
16,21	183 373	15,9	— 0,3
18,11	173 285	18,2	+ 0,1
20,02	165 248	20,2	+ 0,2

### Diskuse

Vhodnou volbou sestavy aparatury tak, abychom detegovali rozptýlené záření pod vzorkovnicí, jsme odstranili nutnost zvláštní úpravy povrchu vzorku, a tím zjednodušili postup stanovení. Výsledky jednotlivých stanovení jsme hodnotili metodou kalibrační křivky. Jak je vidět na obr. 5, pro velká rozmezí koncentrací nemá závislost  $I_R$  na koncentraci lineární průběh. Protože však kolísání obsahu účinné složky léčiva je možné pouze u rozmezí řádu jednotek %, můžeme tyto malé úseky za lineární považovat bez toho, abychom podstatně zkreslili přesnost stanovení, a výsledky můžeme hodnotit metodou uvedenou v práci [14]. V kalibrační křivce (obr. 5) jsme na ose úseček procenta účinné látky vyjádřili v % bromu vzhledem k požadavkům technických podmínek, které obsah bromu stanovují argentometrickou titrací. Použití množství vzorku ( $3 \text{ g/cm}^2$ ) vyhovuje potřebám průmyslové kontroly léčiv.

Жак же видět в таб. 2, rozdíl hodnot stanovených radiometrickou metodou a standardní metodou pro obsah ZnO v Unguentum zinci oxydati nepřesahuje  $\pm 0,3\%$ . V tab. 1 pro obsah bromu v Bromisovalu se rozdíl pohybuje v rozmezí  $\pm 0,5\%$ . Uvedené odchylky dobře vyhovují požadavkům průmyslové kontroly léčiv. Vypracovaná nedestruktivní analytická metoda svou rychlostí a jednoduchostí předějí dosud používané klasické analytické metody. Doba potřebná pro jedno stanovení je 10–15 minut.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА ОТРАЖЕНИИ  
И ПОГЛОЩЕНИИ РАДИОАКТИВНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ (VI)  
ОПРЕДЕЛЕНИЕ  $\alpha$ -БРОМИСОВАЛЕРИЛМОЧЕВИНЫ И ОКИСИ ЦИНКА  
В СМЕСИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ОБРАТНОГО РАССЕЯНИЯ  
 $\gamma$ -ИЗЛУЧЕНИЯ

Э. Гавранек, П. Шиллер

Кафедра аналитической химии Фармацевтического факультета  
Университета им. Коменского, Bratislava

В предложенной работе описывается определение  $\alpha$ -бромисовалерилмочевины и окиси цинка в фармацевтических препаратах методом, основанным на применении обратного рассеяния  $\gamma$ -излучения  $^{241}\text{Am}$ . Быстрый неструктурный метод пригоден прежде всего для промышленнопроизводственного контроля веществ (лекарств), которые можно считать бинарными смесями.

*Перевела Т. Диллингерова*

ANALYTICAL METHODS BASED UPON BACK SCATTERING AND  
ABSORPTION OF THE RADIOACTIVE RADIATION (VI)  
DETERMINATION OF  $\alpha$ -BROMISOVALERYL UREA AND ZINC OXIDE  
IN A MIXTURE OF ORGANIC SUBSTANCES BY THE METHOD OF  
BACK SCATTERING OF  $\gamma$ -RADIATION

E. Havránek, P. Schiller

Department of Analytical Chemistry, Faculty of Pharmacy,  
Komenský University, Bratislava

This paper deals with the determination of  $\alpha$ -bromoisovaleryl urea and zinc oxide in pharmaceutical preparations, the method being based upon the back scattering of  $^{241}\text{Am}$   $\gamma$ -radiation. The rapid, nondestructive process is suitable mainly in industrial production for checking drugs which could be regarded as a binary mixture.

*Translated by Z. Votický*

## LITERATURA

1. Putman J. L., Ženevská konference 1955, Ref. P/463.
2. Putman J. L., Solomon E. W., *Nucleonics* **13**, 71 (1955).
3. Trost A., *Symposium on Radioisotope Instruments in Industry and Geophysics, SM-68/46*. Warszawa, 18.—22. 10. 1965.
4. Fano V., *Nucleonics* **11**, 9 (1953).
5. Šumilovskij N. N., Mel'tcer L. V., *Osnovy teorii ustrojstv avtomatičeskogo kontroľa s ispol'zovanijem radioaktivnych izotopov*. Izdatel'stvo Akademii nauk SSSR, Moskva 1959.
6. Ulmanis U. A., Dubinskaja N. A., *Atomnaja energija* **3**, 59 (1957).
7. Hine G. J., McCall R. C., *Nucleonics* **12**, 27 (1954).
8. Koch S., *Isotopenpraxis* **2**, 354 (1966).
9. Koch S., *Isotopenpraxis* **3**, 11 (1967).
10. Tölgyessy J., *Jadrové žiarenie v chemickej analýze*. Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry, Bratislava 1962.
11. Florkowski T., *Zeszyty naukowe Akademii Gorniczo-hutniczej. Rozprawy* **32**, Kraków 1964.
12. *Technické podmínky*. Vydalo Ministerstvo zdravotnictví, č. 14—228.
13. *Československý lékopis II*. Státní zdravotnické nakladatelství, Praha 1954.
14. Schiller P., Synek P., *Čs. farm.* **15**, 508 (1966).

V revidovanej podobe 2. 3. 1968

*Adresa autorů:*

*RNDr. Emil Havránek, doc. Ing. Pavol Schiller, CSc., Katedra analytickej chémie Farmaceutickej fakulty UK, Bratislava, ul. Odbojárov 12.*