

Stanovení mědi a niklu v čistém železe a galiu aktivační analysou

J. BORÁK, M. KŘIVÁNEK, F. KUKULA, V. VINŠ

Lachema, n. p., Brn

*Ústav jaderného výzkumu Československé akademie věd,
Řež u Prahy*

Byla vypracována jednoduchá metoda stanovení niklu a mědi ve vysoce čistém železe a galiu. Metoda je založena na oddělení aktivní matrice na ionexech nebo extrakcí ethyletherem, na izolaci niklu a mědi na ionexech a na stanovení niklu dimethylglyoximem a mědi substechiometrickou extrakcí diethyldithiokarbamidem sodným.

Měď nebo nikl v stopových množstvích byly v železe stanovovány aktivační analysou poměrně často, většinou však jako jeden z řady prvků v průběhu složitějšího analytického postupu, například [1—3]. A. A. Smales [4] a spolupracovníci stanovovali kromě kobaltu v horninách a meteoritech nikl srážením dimethylglyoximem, měď oddělovali thionalidem a stanovovali jako thiokyanatan.

Naproti tomu aktivační analysy bylo použito k stanovení nečistot v galiu velmi zřídka vzhledem k obtížné práci s vysoce aktivním materiálem. Nebudeme-li uvažovat použití radioberyliových zdrojů [5], byla zatím vypracována pouze metoda na stanovení vápníku v galiu [6], mědi v arsenidu galitěm [7] a mědi, zinku, arsenu, zlata a fosforu v galiu [8]. Ve všech případech se jednalo o aplikaci klasických vážkových metod.

Stanovení stopových příměsí mědi a niklu ve vysoce čistém galiu i železe aktivační analysou lze provést obdobným způsobem. Největší rozdíl je v jaderných vlastnostech obou maticí. Zatímco železo má poměrně malý účinný průřez a při jeho ozařování vznikají kromě manganu isotopy s dlouhými poločasy, u galia je tomu právě naopak (tab. 1). Galium má vysoké aktivační účinné průřezy a při ozařování vznikají krátkodobé isotopy s vysokou měrnou aktivitou. Jestliže aktivita ozářeného železa je značná (asi 1,6 mc/g), aktivita galia je mnohem vyšší, a je proto třeba je zpracovávat za dodržení potřebných bezpečnostních opatření.

Tabulka 1

Radioisotopy vznikající ve větším množství při ozařování železa a galia neutrony s hustotou toku 10^{13} n cm⁻² s po dobu jednoho dne [10]

Matrice	Jaderná reakce	Radioaktivní isotop	$T_{1/2}$	Aktivita Ci/g
Fe	$^{54}\text{Fe}(n, \gamma)$	^{55}Fe	2,6 r	0,3 $\cdot 10^{-3}$
	$^{58}\text{Fe}(n, \gamma)$	^{59}Fe	45 d	0,15 $\cdot 10^{-3}$
	$^{56}\text{Fe}(n, p)$	^{56}Mn	2,6 h	1,18 $\cdot 10^{-3}$
Ga	$^{69}\text{Ga}(n, \gamma)$	^{70}Ga	21 m	2,0
	$^{71}\text{Ga}(n, \gamma)$	^{72}Ga	14,1 h	2,5

Při ozařování tepelnými neutrony vznikají z mědi a zvláště z niklu radioaktivní isotopy s poměrně krátkými poločasy (tab. 2), takže ozářený terč nutno zpracovávat ihned po ukončení ozařování. Nedestruktivní stanovení není vzhledem k vysokým aktivitám matrice pochopitelně možné. Metoda chemické separace musí být proto rychlá, jednoduchá, aby mohla být snadno prováděna v polohorké komoře a umožnila rychlé odstranění vysokoaktivní matrice. Proto byly k analýze zvoleny dva postupy, které se od sebe lišily jen způsobem odstranění makrokomponenty. Jednak bylo možno železo i galium odstranit extrakcí z prostředí 6 N-HCl ethyletherem nebo diisopropyletherem, jednak je bylo možno zachytit na anexu z prostředí 8 N-HCl. Při tom nikl projde kolonou a měď lze eluovat 3–3,5 N-HCl. Železo i galium se za těchto podmínek nevymývají.

Tabulka 2

Radioisotopy vznikající při ozařování mědi a niklu tepelnými neutrony

Radioisotop	$T_{1/2}$	Typ rozpadu	E_γ (MeV)
^{59}Ni	$7,5 \cdot 10^4$ r	EZ	—
^{63}Ni	125 r	β^-	—
^{65}Ni	2,6 h	β^-	1,49 (14,5 %), 1,12 (28,5 %), 0,37 (14,5 %)
^{64}Cu	12,8 h	EZ 42 %, 19 % β^+ , 39 % β^-	1,34 (0,5 %), 0,51 (anih.)
^{66}Cu	5,1 m	β^-	1,04 (9 %)

Experimentální část

Přístroje

Dvěšestkanálový analysátor Intertechnique SAI 332 s krystalem NaI(Tl) $4 \times 4,5$ cm, dekadický reduktor ZVIL Plzeň s okénkovou trubicí o hmotě okénka < 5 mg/cm².

Ionexové kolony obsahující 6 ml, případně 10 ml ionexu Dowex 1X8, 200—400 mesh.

Činidla

1 % roztok dimethylglyoximu v 96 % ethanolu.

2. 10^{-2} M roztok diethyldithiokarbamidanu sodného (NaDDTC) byl připraven rozpuštěním 450 mg NaDDTC $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve 100 ml destilované vody a přefiltrováním.

10^{-1} M roztok nosiče niklu byl připraven rozpuštěním 2,9 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 100 ml destilované vody.

3. 10^{-3} M roztok nosiče mědi byl připraven rozpuštěním 750 mg $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve 100 ml destilované vody.

Roztoky standardů byly připraveny zředěním roztoků nosičů 1 : 50 v případě mědi a 1 : 100 v případě niklu.

Roztok nosiče manganu o obsahu 1 mg Mn/ml byl připraven rozpuštěním 0,5 g $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve 100 ml destilované vody.

Maskovací roztoky

Kyselina citronová (25 %-ní), dvojsodná sůl kyseliny ethylendiamintetraoctové (5 %-ní).

Všechna používaná činidla byla čistoty p. a.

Analysované materiály

Pásmově čištěné železo a galium.

Ozařování

Vzorky galia o váze asi 0,2–0,3 g byly zataveny do skleněné ampule, vzorky železa o váze až 1 g byly zabaleny do hliníkové fólie a ozařovány v hliníkovém pouzdře po dobu 20 hodin v reaktoru VVR-S Ústavu jaderného výzkumu ČSAV s hustotou neutronového toku asi $7 \cdot 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Standardy připravené odpařením 0,1 ml roztoku v křemenné ampule byly ozařovány současně v témže kontejneru.

Pracovní postup

Ozářené vzorky železa byly odtransportovány do radiochemické laboratoře, vzorky galia do polohorké komory, kde byly ampule otevřeny a vzorky po přidání 1 ml každého z nosičů rozpuštěny v kyselině chlorovodíkové s malým množstvím peroxidu vodíku. Po rozpuštění byla větší část matrice vyextrahována diisopropyletherem a roztok odpařen na malý objem a nanesen na kolonku s Dowexem 1X8 o výšce 10 cm a průměru 0,9 cm. V některých případech byla extrakce vynechána, roztok nanesen na kolonku s 10 ml Dowexu 1X8. V prvním případě mohla být separace již prováděna v běžné radiochemické laboratoři i při analýze galia. V obou případech po nanesení na kolonku byl nejprve 8 N-HCl vymyt nikl, potom 3,5 N-HCl měď. Zbytky matrice, které zůstaly na koloně, mohly být vymyty 2 N-HCl. K frakci niklu byl přidán nosič manganu a nikl byl srážen, po úpravě roztoku, z acetátového prostředí dimethylglyoximem. Sraženina byla vyextrahována chloroformem a reextrahována 1 N kyselinou chlorovodíkovou. Z vodné frakce byl znovu srážen nikl dimethylglyoximem, sraženina zfiltrována zváženým papírovým filtrem, promyta, vysušena, zvážena a použita pro měření. Chemický výtěžek se pohyboval od 80 % do 90 %. Byla měřena aktivita β pomocí zvonkové trubice a dekadického reduktoru. Stejně byl srážen a extrahován i standard.

Měď byla stanovena substechiometrickou extrakcí diethyldithiokarbamidanu v alkalickém prostředí [9]. K roztoku bylo přidáno po 5 ml stínících činidel, pH upraveno přibližně na hodnotu 10 amoniakem, přidán 1 ml činidla NaDDTC a extrahováno chloroformem. Stejně byl zpracován i standard. Aktivita byla měřena na spektrometru γ . Z poměru ploch píků příslušejících energii 0,51 MeV vzorku a standardu byl vypočítán obsah mědi ve vzorku.

Výsledky a diskuse

Stanovení mědi a niklu v železe a zvláště v galii je komplikováno značnou aktivitou ozařované matrice, neboť vzhledem k poločasům stanovovaných prvků je třeba zpracovávat ozářené terče ihned. Pracovní postup je volen tak, aby ^{65}Ni , který má poločas $2\frac{1}{2}$ hod., mohl být stanoven během 2 až 3 hodin po ukončení

ozařování. Elucí na koloně se oddělí od řady elementů. Za daných podmínek se však vymývají ještě alkalické prvky, prvky alkalických zemin, prvky vzácných zemin, chrom, mangan aj. Vzhledem k malému procentu záření γ i k malé účinnosti měření záření γ vyšších energií bylo nutno stanovovat aktivitu niklu podle záření β a poločasu rozpadu. Radioisotop ^{56}Mn , který vzniká se značným účinným průřezem nejen z manganu, ale i ze železa, má stejný poločas jako ^{65}Ni a společně s ním se vymývá z kolony koncentrovanou, případně 8 M kyselinou chlorovodíkovou. Bylo proto nutno dosáhnout dokonalého oddělení niklu od manganu. Srážením a extrakcí dimethylglyoximátu niklu za přítomnosti indikátoru ^{56}Mn bylo zjištěno, že se mangan spolu s niklem neextrahuje a že již jednoduché srážení a extrakce dimethylglyoximátu nikelnatého je zcela postačující pro úplné oddělení od manganu (tab. 3).

Tabulka 3

Zachycení manganu při extrakci dimethylglyoximátu nikelnatého

Aktivita	I (imp/min)	II (imp/min)
^{56}Mn ve vodné fázi před extrakcí	12 448	12 631
organické fáze po extrakci	584	617
Pozadí	614	603

Vliv epithermálních neutronů na správnost stanovení mědi v galiu vzhledem ke značným resonancím obou prvků byl už diskutován dříve [9] a bylo zjištěno, že je zanedbatelný.

Výsledky, které jsou průměrem ze tří stanovení, jsou shrnuty v tab. 4. Citlivost stanovení za daných experimentálních podmínek je $5 \cdot 10^{-2} \mu\text{g Ni}$ a $5 \cdot 10^{-3} \mu\text{g Cu}$.

Tabulka 4

Výsledky stanovení niklu a mědi v železe a galiu

Matrice	Stanovovaný prvek	Stanovený obsah v ppm
Fe I	Ni Cu	95 2,6
Fe II	Ni Cu	98 0,8
Fe III	Ni Cu	96 1,5
Ga	Ni Cu	0,37 3,64

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ И НИКЕЛЯ В ЧИСТОМ ЖЕЛЕЗЕ И ГАЛЛИИ
АКТИВАЦИОННЫМ АНАЛИЗОМ

Й. Борак, М. Крживанек, Ф. Кукула, В. Винш

Лахема, н. п., Научно-исследовательский институт чистых химикатов,
БрноИнститут ядерных исследований Чехословацкой академии наук,
Ржеж при Праге

Был разработан простой метод определения никеля и меди в очень чистом железе и галлии активационным анализом. Облученная матрица задерживается ионитами или отделяется экстракцией эфиром. Никель и медь предварительно отделяются на Дауэксе 1 элюированием 8-н и 3,5-н соляной кислотой. Никель от остальных элементов, главным образом от марганца, очищается осаждением диметилглиоксимом, экстракцией диметилглиоксимата никеля в хлороформ, реэкстракцией и новым осаждением диметилглиоксимом. Медь определяется субстехиометрически экстракцией диэтилдитиокарбамидом натрия в щелочной среде в присутствии ЭДТА и лимонной кислоты. Полученные препараты являются радиохимически чистыми. Чувствительность определения при данных экспериментальных условиях $5 \cdot 10^{-2}$ $\mu\text{г}$ никеля и $5 \cdot 10^{-3}$ $\mu\text{г}$ меди.

*Перевела Т. Диллингерова*DETERMINATION OF COPPER AND NICKEL IN IRON AND GALLIUM
BY ACTIVATION ANALYSIS

J. Borák, M. Křivánek, F. Kukula, V. Vinš

Lachema, Research Institute of Pure Chemicals,
BrnoNuclear Research Institute, Czechoslovak Academy of Sciences,
Řež u Prahy

A simple activation analysis method for determination of nickel and copper in very pure iron and gallium was devised. The irradiated matrix was trapped at ion exchangers or it was separated by extraction with ether. Nickel and copper were first separated on Dovex 1 by elution by 8 N and 3.5 N hydrochloric acid. Nickel was then purified from the other elements, especially from the manganese, by precipitation with dimethylglyoxime, by extraction of the nickel(II) dimethylglyoxime into chloroform and by repeated precipitation with dimethylglyoxime. Copper was determined substoichiometrically by extraction by sodium diethyldithiocarbamide in alkali medium in the presence of EDTA and of citric acid. The preparations prepared by this procedure are radiochemically pure. Under the given conditions of experiment, the determination sensitivity was $5 \cdot 10^{-2}$ μg nickel and $5 \cdot 10^{-3}$ μg copper.

Translated by V. Šašková