

# 21. Využití radionuklidů pro studium komplexních rovnováh



## Kapalinová extrakce

≡ rozdělování v soustavě kapalina-kapalina. Jde v podstatě o převádění rozpuštěné látky z jedné kapalně fáze (zpravidla vodné) do jiné fáze (organické).

- Používá tehdy, je-li příčinou přechodu do jiné kapalně fáze pouze rozdílná rozpustnost dělené složky v obou fázích.
- Koncentrace sledovaných látek v jednotlivých fázích se velmi dobře stanovují radiometricky, neboť koncentrace látky je úměrná aktivitě, samozřejmě když měření probíhá ve stejných geometrických podmínkách.

**Nernstova rozdělovací konstanta  $K_D$  pro látku B (1891)**

$$K_D = \frac{[B]_{org}}{[B]_{vod}}$$

hranatá závorka označuje rovnovážnou koncentraci



- **Užívá se tehdy, je-li extrahovaná látka přítomna v obou fázích ve stejné chemické formě**
- Ve většině systémů je to opravdu konstanta, ale např. při rozdělení HCl mezi ether a vodu je koncentrací HCl výrazně ovlivněna rozpustnost etheru ve vodě a tím i mísitelnost fází a  $K_D$  (HCl)

## Rozdělovací poměr **D**

$$D = \frac{c_{B,org}}{c_{B,vod}}$$

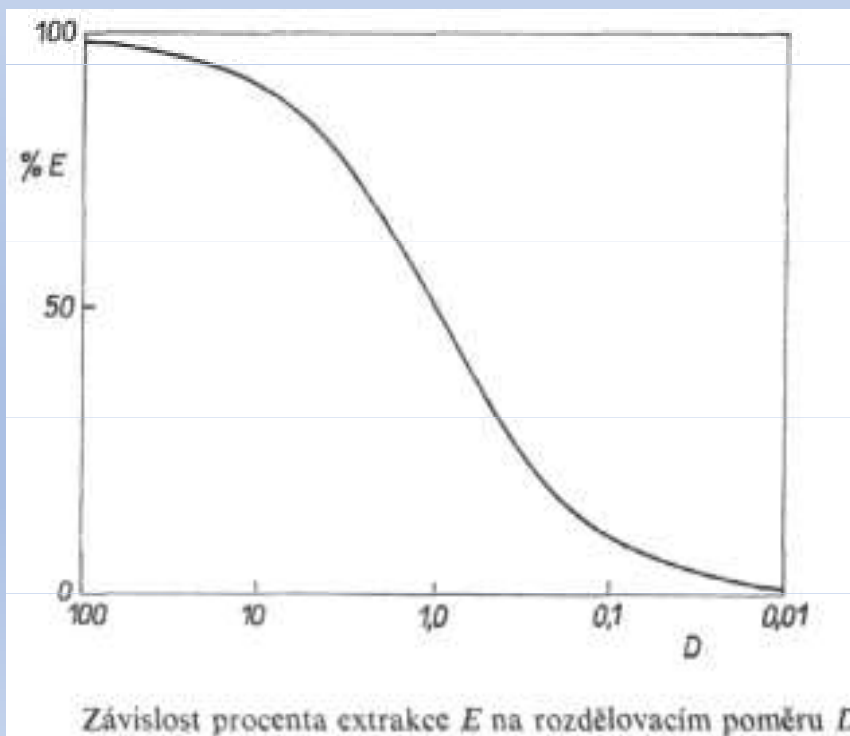


**$C_B$**  – analytická koncentrace rozdělované látky **B**. Zahrnuje tedy všechny formy, ve kterých se extrahovaná látka nachází, např. všechny formy komplexů kovu **M** v dané fázi.

V limitním případě, kdy se v obou fázích vyskytuje pouze jediná a tatáž chemická forma extrahované látky, pak přechází  $D$  na  $K_D$ .

## Procento extrakce **E**

$$E = \frac{100D}{D + \frac{V_{vod}}{V_{org}}}$$

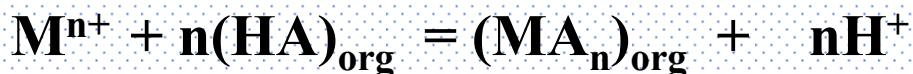


Pro  $D = 1$  jde o 50% extrakci

# Teorie extrakce chelátů (směrnicevá analýza)



**Extrakční rovnice** – popisuje heterogenní rovnováhu,  $K_{ex}$  je její rovnovážná konstanta (tzv. extrakční konstanta)



HA je komplexotvorné činidlo



$$K_{ex} = \frac{[MA_n]_{org} \cdot [H^+]^n}{[M^{n+}] \cdot [HA]_{org}^n} = D \cdot \frac{[H^+]^n}{[HA]_{org}^n}$$

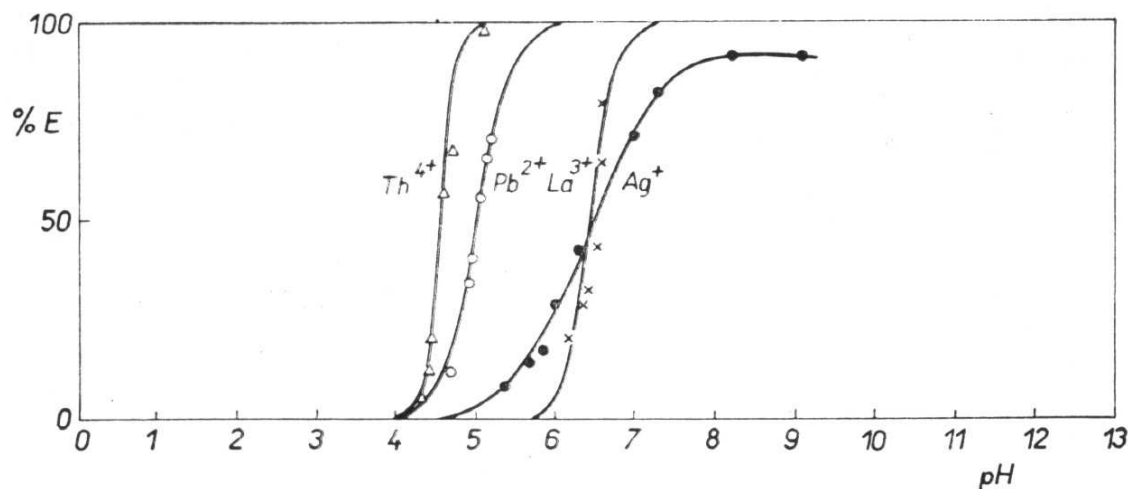
$$\Rightarrow \log D = \log K_{ex} + npH + n \log [HA]_{org}$$

$n$  je směrnici uvedené logaritmické závislosti a určuje náboj iontu i počet molekul extrakčního činidla

## pH poloviční extrakce

$$-\log K_{ex}/n = pH_{1/2} + \log [HA]_{org}$$

Závislost % extrakce na pH



Extrakce stříbra, olova, lanthanu a thoria 0,1 M roztokem 8-hydroxychinolinu v chloroformu.

## Obecné poznámky ke kapalinové extrakci



- Extrahovat se budou látky málo rozpustné ve vodě, ale dobře rozpustné v organické fázi.
- Je-li rozpustnost rozpuštěné a potenciálně extrahované látky v organické fázi malá (např. jde o kovové nebo ve vodné fázi hydratované ionty), pak je nutné zpravidla nahradit hydratační obal obalem jiným, hydrofobnějším.
- Pokud jsou i nadále částice, které chceme převést extrakcí do organické fáze, nabitě, je nutné je převést do neutrální formy. Zpravidla se tak děje převedením do neutrálního komplexu (chelátu nebo iontového asociátu).
- I tak je důležité, aby extrahovaná částice měla pokud možno co nejvíce hydrofobní charakter, tj. aby alespoň některá její část měla do značné míry organický charakter.



**Další podrobnosti o kapalinové extrakci, teorii komplexů apod. na vyžádání.**

## Substechiometrická separace

Většina separačních procesů se provádí s nadbytkem reakčního činidla, např. srážení.



Pro kvantitativní stanovení prvků v malých množstvích (např. v aktivační analýze) lze však užít i menšího, t.z.v. **substechiometrického množství činidla** (tj. menšího než odpovídá stechiometrii separace).

**Aktivační analýza:** používá se pro radiochemickou přípravu různých nuklidů, nejčastěji reakcí  $(n,\gamma)$ , kdy vzniká velmi malé množství atomů radionuklidu – nelze zde využít klasických separačních metod. **Ozařuje se vzorek se standardem, tj. izotopem stanovovaného nuklidu.**

- vzniká směs radionuklidů
- nutno je oddělit v radiochemicky čisté formě
- separace se zpravidla provádí po přidání neaktivního nosiče vybraného prvku (izotopické zředění)
- provede se separace tohoto vybraného prvku (nemusí být kvantitativní, je tedy substechiometrická)
- pro celkovou aktivitu **A** radionuklidu, který vznikl při ozařování platí:

A – celková aktivita vzniklá při ozařování  
a - aktivita izolované části substechiometricky provedená  
x – váhové množství přidaného nosiče  
m – hmotnost izolovaného nosiče

$$A = a \frac{x}{m}$$

### Pro ozařování standardu platí stejný vztah:

Aktivity stanovovaného prvku v analyzovaném prvku A a ve standardu  $A_s$  jsou přímo úměrné hmotnosti stanovovaného prvku  $y$ :

$$y = y_s \left( \frac{S_s}{S} - 1 \right)$$

### Lze zjednodušit, splníme-li dvě podmínky:

- k analyzovanému vzorku i ke standardu přidáme po ozáření a rozpuštění přesně stejná váhová množství neaktivního izotopického nosiče ( $x = x_s$ )
- z roztoku analyzovaného vzorku a ze standardu izolujeme pro měření aktivity libovolná, avšak přesně stejná váhová množství stanovovaného prvku ( $m = m_s$ ). Pak platí:

$$y = y_s \frac{A}{A_s}$$

## Izotopické zředování (1932)

Stanovení prvku je založeno na sledování změny specifické aktivity, způsobené smíšením radioaktivního a neradioaktivního nuklidu stanovovaného prvku

### Přímé izotopické zředování

k neaktivnímu stanovovanému prvku ( $y$ ), přidáme k němu známé množství radionuklidu ( $y_s$ ) a z poklesu specifické aktivity lze vypočítat obsah stanovovaného prvku

### Obrácené izotopické zředování

stanovení obsahu izotopického (neradioaktivního) nosiče v roztoku radionuklidu příslušného prvku

$$y = y_s \left( \frac{S_s}{S} - 1 \right)$$

**S** - specifická aktivita,  
tj. aktivita vztažená na  
jednotku hmotnosti:

$$S = \frac{a}{m}$$

Oddělíme-li z roztoku původní specifické aktivity  $S_s = a_s/m_s$  a z roztoku vzniklého izotopickým zředěním ( $S = a/m$ ) vždy přesně stejná množství stanovovaného prvku (např. substechiometricky,  $m_s = m$ ), pak pro jeho obsah ( $y$ ) v analyzovaném vzorku platí

$$y = y_s \left( \frac{a_s}{a} - 1 \right)$$

**Použití:** *analýza stopových množství prvků*