

Radioaktív nyomjelzés

A radioaktív nyomjelzés alapelve

- **Kémiai indikátorok:** ugyanazoknak a követelményeknek kell eleget tenniük, mint az indikátoroknak általában: jelezniük kell valamely elemnek ill. vegyületnek a jelenlétét, koncentrációját egy adott helyen és időben oly módon, hogy közben ők maguk a vizsgált folyamatot nem befolyásolják.
- **Izotópindikátorok**
 - Általános követelmények
 - Speciálisan a radioaktív izotópokra vonatkozó követelmények.

Általános követelmények

- **Érzékenység:** az izotóp bomlási sebességétől, illetve ebből következően a mérhető aktivitástól függ.

PI: 1000 cpm intenzitás általában könnyedén mérhető. Ha a mérést 10 % hatásfokkal tudjuk végezni, akkor ehhez 10 000 dpm aktivitásra van szükség. Legyen az izotóp felezési ideje 60 perc (ilyen izotóp a ^{212}Bi).

$$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda N = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} N$$

$N=9 \cdot 10^5$ részecskét kapunk. Ez azt jelenti, hogy $9 \cdot 10^5 / 6 \cdot 10^{23} = 1,5 \cdot 10^{-18}$ mol anyagmennyiség már jól mérhető.

- A sugárzás legyen **jól mérhető**.
- A módszer legyen **szelektív**: izotóp tulajdonságaitól függ.

Általános követelmények

- **Homogenitás:** Egy radioaktív izotóp akkor oszolhat el egyenletesen az adott rendszerben, azaz az elegyedési entrópia akkor maximális, ha az izotópot eleve a vizsgálni kívánt vegyülettel azonos kémiai formában visszük be, vagy ha gyors csere játszódhat le a különböző kémiai formák között. Ez nem mindig valósul meg önmagától. Például a hemoglobinban levő vas és oldatban, ionos formában levő ^{55}Fe -izotóp között gyakorlatilag nem megy végbe izotópcseré, mivel a hemoglobinban a vas kötési energiája nagy.

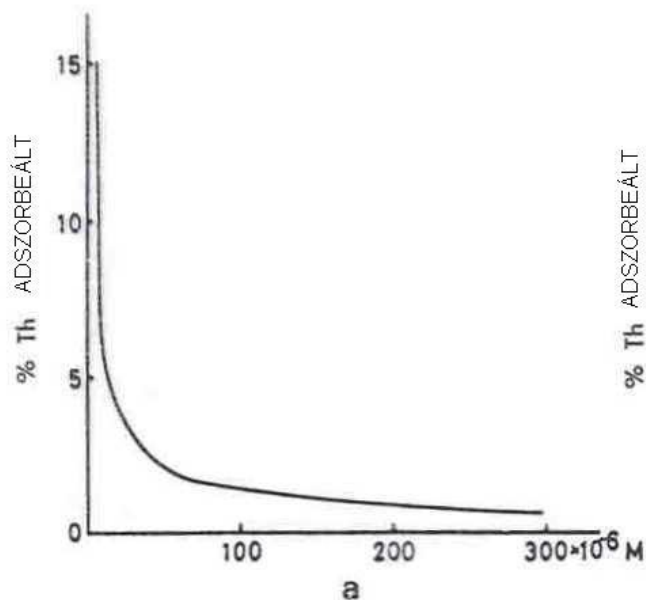
Hordozómentes és hordozót tartalmazó radioaktív anyagok

Hordozómentes radioaktív izotóp az a készítményt, amelynél csak a radioaktív izotóp van jelen, és nem hígítja vele azonos kémiai elem nem radioaktív izotópja. A nagyon kis koncentráció miatt a kémiai tulajdonságok eltérhetnek a makroszkópos koncentrációban megszokottól.

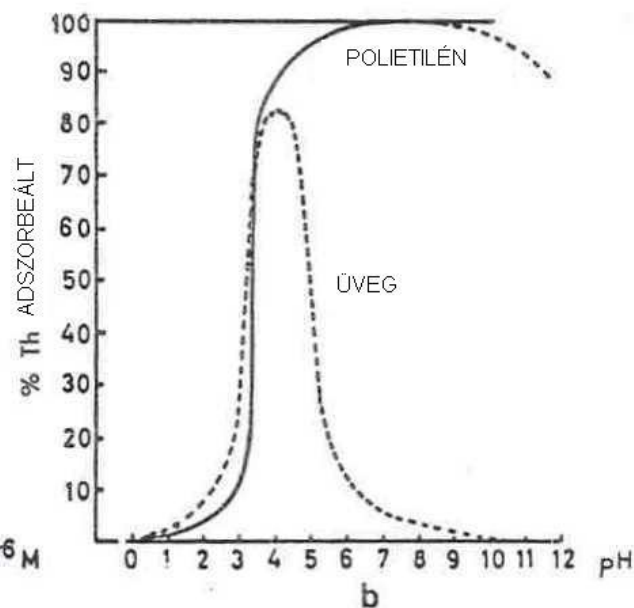
A radioaktív izotópot nagyobb mennyiségű kémiaailag azonos inaktív izotóp, ún. **hordozó** hígíthatja. Hordozó esetén a nyomjelző izotóp és az inaktív hordozó együttes koncentrációja a szokásos kémiai koncentrációk tartományába esik, a kémiai tulajdonságok a szokásos képet mutatják.

Ultrahíg oldatok tulajdonságai

Mindig heterogén rendszernek tekinthetők, az oldatban levő részecskék száma összemérhető a jelenlevő határfelületeken (edényzet fala, oldat/levegő határfelület, stb.) található részecskék számával. Az izotóp megkötődhet azokon, aktivitása jelentősen csökken.



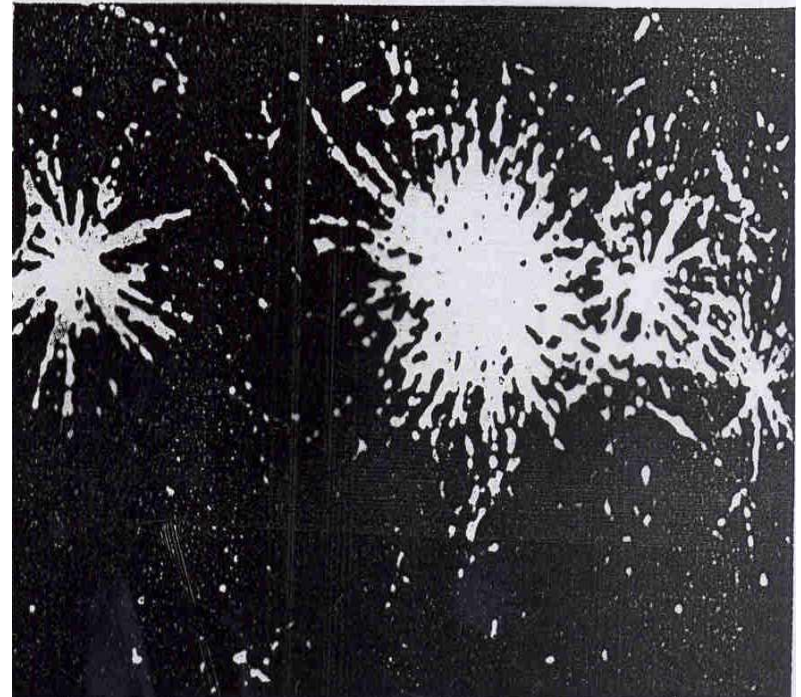
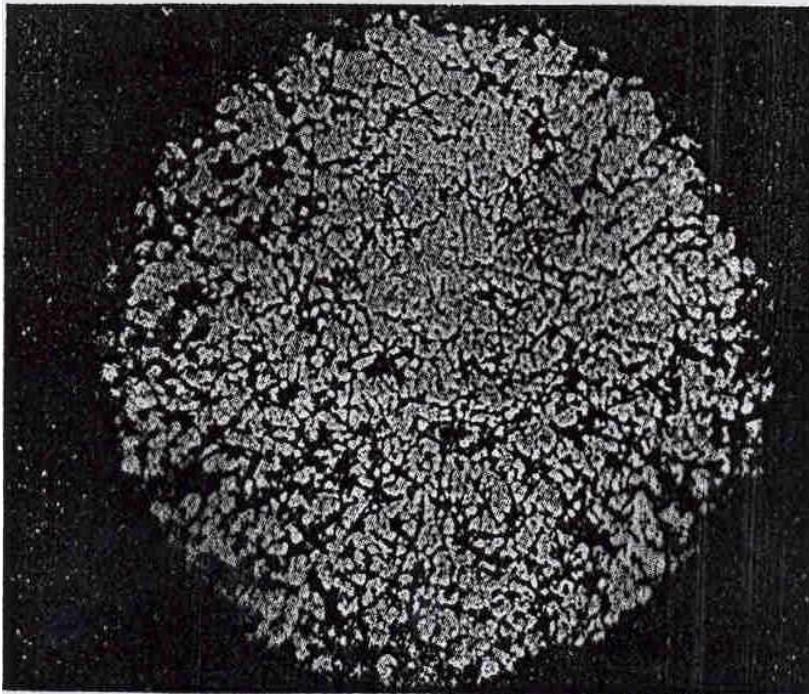
10 ml-es pipettán megkötött Th mennyisége



2*10⁻⁸ mol/dm³ tórium-perklorát oldatból megkötött Th mennyisége

Radiokolloidok képződése

Kicsapódás az oldékonysági szorzat alatt. Az oldatban jelenlevő bármilyen „szennyezés” (levegőbuborék, por, cellulózsál, hidrolitikus termékek, nagyobb molekulák, stb.) gócként viselkedik.



Hordozómentes radioaktív oldatok készítése

A nem túl hosszú felezési idejű radioaktív izotópok anyagmennyisége rendkívül csekély. Például 1 kBq aktivitású, 100 éves felezési idejű hordozómentes radioaktív izotóp kb. $7,5 \cdot 10^{-12}$ mól anyagmennyiséget jelent. Éppen ezért az oldat készítésénél igen nagy gonddal kell eljárni. A törzsoldatot általában 10^{-1} vagy 10^{-2} mol/dm³ tömény savoldatokban tartjuk és ebből hígítunk tovább. Minden egyes hígításnál legalább 12 órát várunk, mivel a hordozómentes izotópok az oldószer öndiffúziójával elegyednek az oldatban és ezt keveréssel is csak igen kis mértékben lehet gyorsítani. A hígításnál csak fokozatosan szabad a hígítószer (víz) pH-ját növelni azért, hogy a radiokolloid-képződést elkerüljük. A kész oldat radioaktivitását megfelelő időközönként ellenőrizni kell. Általában csak nagyon tiszta oldószereket (bi-, tridesztillált vizet) szabad használni, hiszen még így is több nagyságrenddel nagyobb mennyiségű szennyező anyagot tartalmaz maga az oldószer, mint a nyomjelző teljes mennyisége.

Termodinamikai következmények

A nagyon kis koncentrációk miatt a határfelületeken nem alakul ki teljes, monomolekuláris borítottság. Ilyenkor az a termodinamikában használatos feltétel, hogy a szilárd felület aktivitása egységnyi, nem teljesül. Ennek következtében pl. a Nernst-féle összefüggést teljes alakjában kell használni:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

ε a redoxpotenciál,

ε_0 a standard redoxpotenciál,

R a gázállandó,

T a hőmérséklet,

z a töltésszám változása,

F a Faraday-szám,

a_{ox} és a_{red} pedig az oxidált ill. redukált forma aktivitása.

Elegykristály-képződés a makrokomponensekkel

Doerner-Hoskins-féle egyenlet

$$\ln \frac{a}{a-x} = \lambda \ln \frac{b}{b-y}$$

Henderson-Kracek-féle összefüggés

$$\frac{y}{x} = D \frac{b-y}{a-x}$$

D, ill. λ az elválasztási tényező,
a és b a makro- ill. mikrokomponens mennyisége a teljes rendszerben,
x és y a makro ill. a mikrokomponens mennyisége a kristályfázisban.

Speciális követelmények

- A bomlás következményei
 - csökken az aktivitás
 - a sugárzás kémiai, biológiai hatásai – sugárvédelem, hulladékkezelés
 - leányelemek hatása a szelektivitásra, mérés technikára, különös tekintettel a radioaktív leányelemekre.
- A nyomjelző speciális tulajdonságai
 - izotóphígítás
 - izotópcsere
 - izotópeffektusok

A nyomjelző kiválasztásának szempontjai: felezési idő

- **Periódusos rendszer eleje:** általában rövid felezési idők, kivéve T és ^{14}C

^6He : 0,8 s

^8Li : 0,8 s

^8B : 0,8 s

Izotóparányok eltolása, majd aktivációs analízis

^{11}C : 20 min

Leghosszabb életű oxigénizotóp: ^{15}O : ≈ 2 min

^{13}N : 10 min

^{28}Al : 2,24 min ^{26}Al : 720000 év

^{51}Ti : 5,8 min ^{44}Ti : 48 év kis fajlagos aktivitású

^{208}Tl : 3,1 min: ezzel már végeztek adszorpciós kísérleteket

Néhány óra

Néhány tíz óra: szállítható is

Generátorok: $^{99}\text{Mo} \rightarrow ^{99\text{m}}\text{Tc} \rightarrow ^{99}\text{Tc}$

$^{90}\text{Sr} \rightarrow ^{90}\text{Y} \rightarrow ^{90}\text{Zr}$

60 óra

6 óra

30 év

64 óra

A nyomjelző kiválasztásának szempontjai: fajlagos aktivitás

- Hordozómentes : $A=\lambda N$

Előállítása nem mindig egyszerű

- Költségek:

- legegyszerűbb (n, γ) magreakciók atomreaktorban

- He kivételével minden elemre
- Hordozómentes izotóp nem állítható elő, de nagy fajlagos aktivitás igen

- Ciklotronban: magreakciók töltött részecskékkel

- Hordozómentes izotópok előállíthatók
- Drágább

- ^{24}Na (reaktor): felezési idő 24 óra - 370 MBq néhány tízezer forint

- ^{22}Na (ciklotron): felezési idő 2,6 év -2-300 ezer forint

Tisztaság-fogalmak radioaktív anyagoknál

- Kémiai tisztaság: hasonló az analitikában használt fogalomhoz
 - Pro anal. vagy a.lt.
 - Spektroszkópiai tisztaság: 99,9999 % -minden milliomodik atom idegen
- Radioaktív tisztaság: a sugárzás bizonyos hányada az adott izotóptól származik.
- A kémiai és radioaktív tisztaság a felezési időtől ill. a bomlási állandóktól függően eltérő lehet

	²³⁹ Pu	–	²⁴¹ Am
Kémiai tisztaság (tömeg %)	99,6		0,4
Felezési idő (év)	2,11*10 ⁴		465
Alfa-részecske/100 g	2,3*10 ¹¹		4,75*10 ¹⁰
Radioaktív tisztaság alfára(%)	80		20
60 keV gamma-vonal gyakorisága (%)	0,007		1
Radioaktív tisztaság a 60 keV gammára (%)	3		97

Tisztaság-fogalmak radioaktív anyagoknál

- Radiokémiai tisztaság: az adott izotóp milyen hányada van a megadott kémiai képletnek megfelelő vegyületben
 - $^{24}\text{Na}_2\text{CO}_3$: szennyezésként pl. $^{24}\text{NaOH}$
 - Szerves vegyületek: a radiolízis révén keletkező bomlástermékekbe is átkerül a radioaktív anyag

Sugárzás

Alfa-sugárzókat általában nem alkalmaznak, kivéve a transzuránok és néhány orvosi terápiás alkalmazást

Kemény béta- és gamma-sugárzók: egyszerű mérés technika

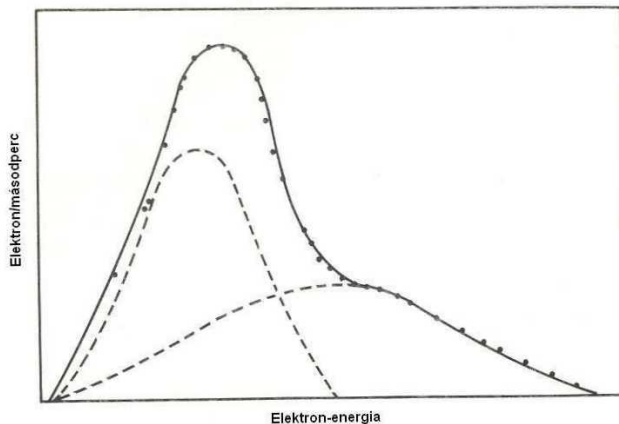
Lágy béta-sugárzók: folyadékszintillációs technika
biológiai, orvosi alkalmazások

Alfa- és lágy béta: csak statikus alkalmazások lehetségesek

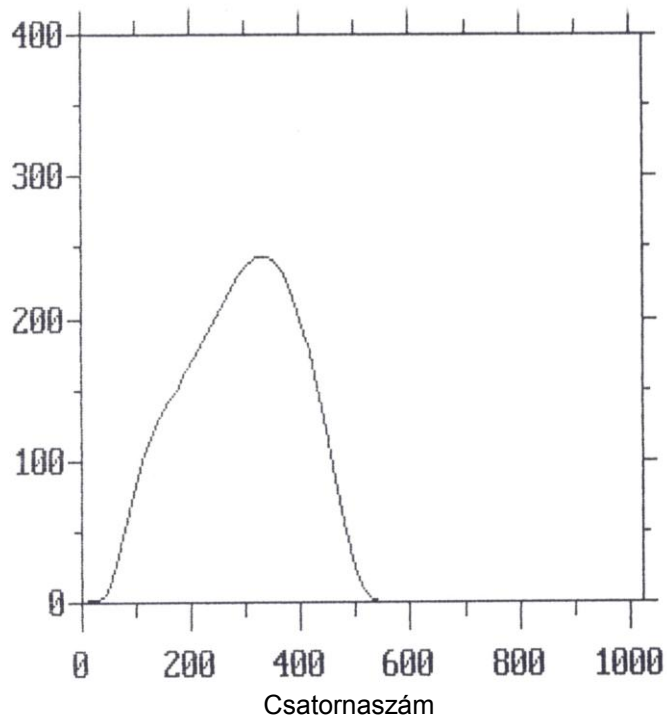
Gamma- és kemény béta: dinamikus alkalmazások, az izotóp mozgása kívülről, *in situ* is követhető

Kettős (többszörös) jelzés

- A felezési idők és a sugárzás jellegének, energiájának eltérését használhatjuk ki.
- Ugyanazon elem két eltérő felezési idejű izotópja: a rövidebb felezési idejű nagyobb aktivitást ad, gyors folyamatot vizsgálhatjuk. A hosszabb felezési idejűvel a lassúbb folyamat követhető. Csökkenthető a sugárterhelés pl. orvosi alkalmazásoknál.



Két különböző energiájú
béta-sugárzó izotóp
egyesített spektruma



Ca-45 béta-spektrum

Mn-54 spektrum

