

Radioaktív nyomjelzés analitikai kémiai alkalmazásai

A radioizotópos nyomjelzős módszerek csoportosítása gyakorlati szempontok szerint

- Fizikai kémiai módszerek, pl.:
 - oldékonyság meghatározása,
 - a diffúzió vizsgálata,
 - fázisok közötti megoszlások vizsgálata (**elválasztástechnika**),
 - reakciómechanizmusok tanulmányozása.
 - határfelületi folyamatok vizsgálata.
- **Analitikai alkalmazások, pl.:**
 - radiometrikus analízis,
 - az izotóphígítós módszerek,
 - RIA-módszer,
 - az autoradiográfia,
 - a neutronaktivációs analitika, stb.
- **Szerkezet- és felületvizsgálatok**
- Biológiai, orvos-biológiai alkalmazások
- Ipari alkalmazások

A nyomjelzős vizsgálatok csoportosítása az aktivitás és a fajlagos aktivitás megváltozása alapján

$$\frac{n_i}{n_i + N_i} = X_i$$

Számláló szorozzuk λ -val, az illető atomfajta vagyis az illető radioaktív atommag bomlás-sebességével, osztjuk az Avogadro-féle számmal (N_A) és szorozzuk, a nevezőt pedig móltömegével (M):

$$\frac{n_i}{n_i + N_i} \left(\frac{\lambda}{\frac{M}{N_A}} \right) = \frac{A}{m} = a$$

a radioaktív indikátor aktivitása,
m a rendszerben lévő i-edik atomfajta tömege.
A kettő hányadosa a fajlagos aktivitás (a).

A nyomjelzős vizsgálatok csoportosítása az elegyedési entrópia alapján

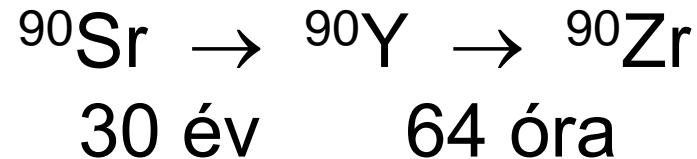
1. A vizsgálat során a fajlagos aktivitás nem változik, vagyis az elegyedési entrópia a kísérletek teljes időtartama alatt maximális. Ilyenkor elegendő az aktivitást mérni a rendszer különböző helyein és időben, az aktivitások arányából az anyagmennyiség eloszlása egyszerűen megadható.
2. A vizsgálat során a fajlagos aktivitás megváltozik, mert a radioaktív izotópot inaktív izotópjával hígítjuk. Ilyenkor a fajlagos aktivitást kell meghatározni a hígítás előtt és után. A fajlagos aktivitás megváltozásából lehet következtetni a hígító anyag mennyiségére. Ezen az elven alapulnak az izotóphígítósos analitikai eljárások.

Radiogravimetria

- Anyagmennyiség meghatározása radioaktív nyomjelző alkalmazásával
 - Oldékonyság
 - Fázisátmenettel járó folyamatok hatásfokának meghatározása
 - Gravimetria
 - Elválasztástechnika legkülönbözőbb módszerei (kromatográfiák, extrakció, ioncsere)
 - Elektrolízis hatásfokának meghatározása

Csapadékleválás hatásfokának meghatározása

- Sr-Y elválasztás:



A hatásfok megállapítása ${}^{85}\text{Sr}$ nyomjelzővel

- Transzuránok kvantitatív meghatározása:
csapadékos, extrakciós, ioncserés
elválasztások-olyan nyomjelzőt adnak, amelyik
nincs a mintában

Szilárd minta (forró részecske)



Nyomjelzők: ^{242}Pu , ^{243}Am , ^{232}U , (^{229}Th)



Feltárás: cc. HNO_3 /(HF)

Oldás: 8M HNO_3 -ban



Extrakciós kromatográfia UTEVÁ-val

Am/Cm frakció

Pu frakció

Th frakció)

U frakció



Effluens bepárlása



9M HCl/0,1M NH_4



Eluálás: 4M HCl



Eluálás: 0,1M HCl



NdF₃-os együtt-
lecsapás



Bepárlás



NdF₃-os együtt-
lecsapás



Am/Cm forrás



NdF₃-os együtt-
lecsapás



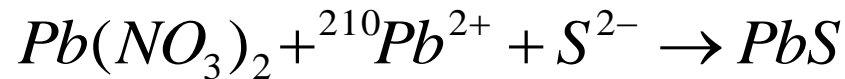
U forrás



Pu forrás

Oldékonyság meghatározása

- Hevesy: PbS oldékonyságának meghatározása

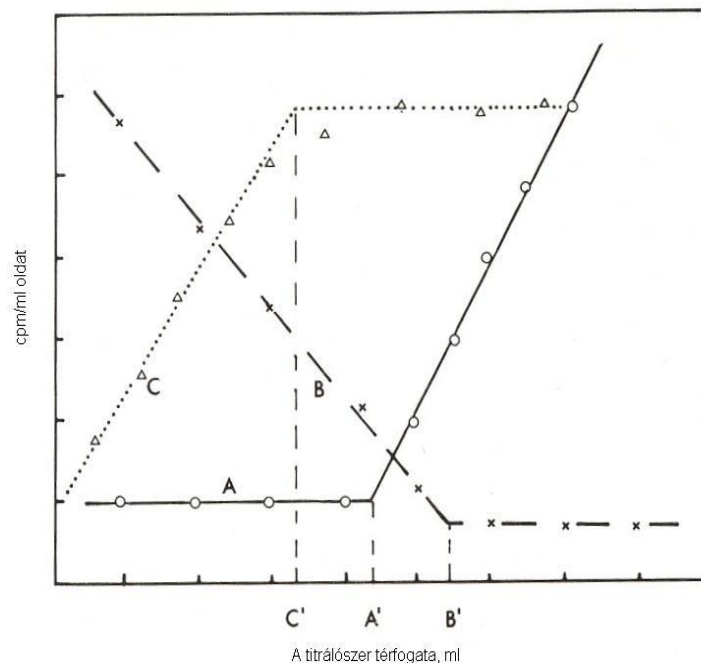


A PbS fajlagos aktivitása ugyanannyi szilárd ill. oldott állapotban: $a/m = \text{áll.}$ Az oldat aktivitásának mérésével az oldott anyag mennyisége számítható.

$$L_{PbS} = 10^{-33} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

Radiometrikus titrálás

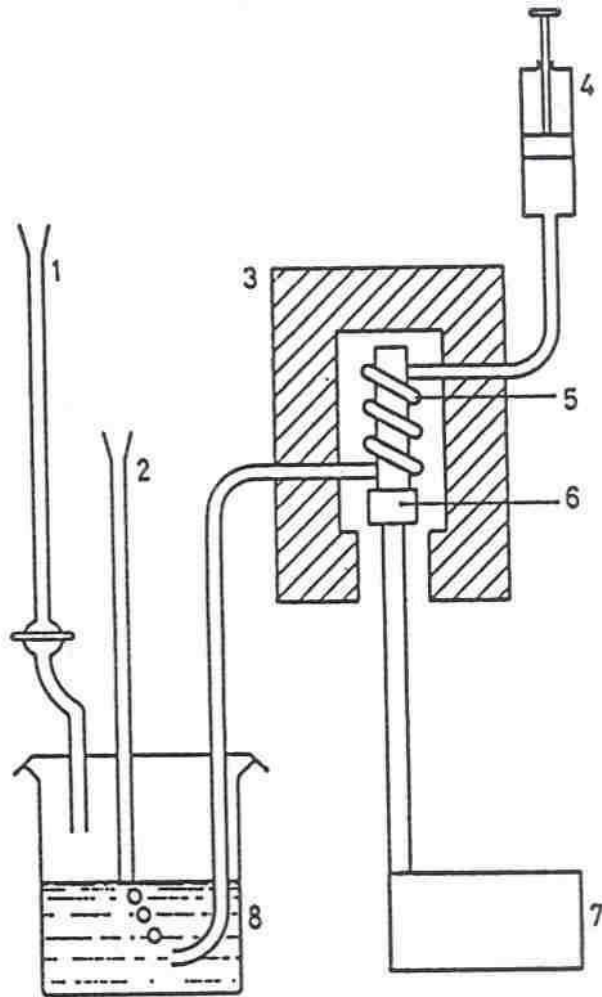
A térfogatoss analitikai eljárások egyik kiegészítése, speciális végpont-jelzési módszerrel. A radiometrikus titrálás akkor alkalmazható, ha a meghatározandó ion a titrálószerrel rosszul oldódó csapadékot vagy könnyen extrahálható vegyületet ad és a meghatározandó vagy a titráló ion nyomjelezhető. A titrálás során különböző mennyiségű titrálószer hozzáadása után mérik a kivált csapadék vagy szűrletének aktivitását, illetve extrakciónál az egyik fázis radioaktív anyag tartalmát.



- A. Radioaktívan nyomjelzett oldattal titrálunk, oldatot mérik
- B. A meghatározandó elemet nyomjelzik saját radioaktív izotópjával, oldatot mérik
- C. Csapadékot mérik

Radiometrikus titrálás

- Ha két egymás mellett lévő anyag koncentrációját kell meghatározni és a két anyag hasonló csapadékának oldhatósága vagy komplexének stabilitása között különbség van, a radiometrikus titrálás lehetőséget ad mindkettő meghatározására, csak a nagyobb oldékonyságú illetve kisebb stabilitású komplexet adó ion nyomjelzése mellett.
- A radiometrikus titrálásnak mint végpontjelzési módszernek előnye pl. a potenciometrikus titrálással szemben a mérhető mennyiség és a titrálószer térfogata közötti lineáris függvény - a logaritmikus helyett, - ami fölöslegessé teszi a sok pontból felvett titrálási görbe értékelését, másrészt a mérés automatizálását is könnyen megvalósíthatóvá teszi.



1. Büretta
2. Keverő
3. Ólomárnyékolás
4. Injekciós fecskendő
5. Üvegspirál
6. GM-cső
7. elektromos impulzusszámláló
8. Szűrőben végződő üvegspirál

Izotóphígításos módszerek

$$A = \lambda n$$

A aktivitás, n a radioaktív magok mennyisége, λ a bomlási állandója.

A fajlagos aktivitás kezdetben (a_0):

$$a_0 = \frac{\lambda n}{n + N} \left(\frac{1}{\frac{M}{N_A}} \right)$$

N az inaktív hordozó mennyisége. N' mennyiségű további inaktív hordozó adagolása után a teljes aktivitás (A) nem változik, a fajlagos aktivitás (a') csökken:

$$a' = \frac{\lambda n}{n + N + N'} \left(\frac{1}{\frac{M}{N_A}} \right)$$

$$\lambda n = a_0 (n + N) = a' (n + N + N')$$

$$n \ll N: \quad N' = N \left(\frac{a_0}{a'} - 1 \right)$$

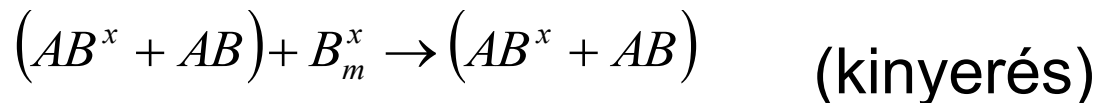
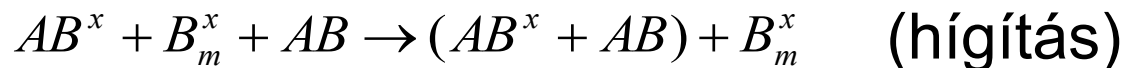
Hígításos analitikai módszerek

- Alkalmazás feltételei:
 - Jól definiált sztöchiometria
 - Tisztán kinyerhető vegyület
 - Nem szükséges kvantitatív elválasztás
 - Mólszám helyére írható pl. tömeg, térfogat, aktivitás helyére intenzitás (azonos mérési körülmények)

- Alkalmazási példák:
 - Ritkaföldfémek meghatározása
 - Paraffinok
 - Tartályok térfogatának mérése
 - Radioimmuno assay módszerek
 - Mérések áramló rendszerekben

Hígítási analitikai módszerek: típusok

- Egyszerű izotóphígítási módszer: nem aktív anyag mennyiségének meghatározása aktív anyag hozzáadásával
- Fordított izotóphígítás: radioaktív anyag mennyiségének meghatározása inaktív anyag hozzáadásával
- Derivált izotóphígítás: a meghatározandó anyag radioaktív formája közvetlenül nem alkalmazható, vele származékot képező radioaktív anyag viszont igen. Ezt előállítjuk, majd a fordított izotóphígítási módszert alkalmazzuk. Lépések:



Hígítási analitikai módszerek: típusok

- Kettős izotóphígítás: olyan kis mennyiségű anyagot kell meghatározni, melynek fajlagos aktivitása (a_0) a hígítás előtt nem határozható meg. A vizsgálandó anyagot két részre osztjuk és két különböző mennyiségű (m_1 és m_2) inaktív hígítót adunk. Összekeverés után izoláljuk a tiszta anyagot, meghatározzuk a fajlagos aktivitásokat (a_1 és a_2).

$$a_0 m_0 = a_1 (m_0 + m_1) \qquad a_0 m_0 = a_2 (m_0 + m_2)$$

$$a_0 = \frac{a_1 a_2 (m_2 - m_1)}{a_2 m_2 - a_1 m_1}$$

$$m_0 = \frac{a_1 m_1 - a_2 m_2}{a_2 - a_1}$$

Hígítási analitikai módszerek: típusok

- Dinamikus izotóphígítás: áramló (nyitott rendszerek) izotópos jelzése. Legyen egy V térfogatú tartálynál a folyadék átfolyási térfogatsebessége w . Adott $t=0$ időpillanatban a_0 fajlagos aktivitású indikátort adunk a rendszerhez. Ideális keveredést feltételezve a t időpontban kilépő folyadékban a fajlagos aktivitás:

$$a = a_0 e^{-\frac{w}{V}t}$$

- Több sorba kapcsolt tartály esetén az i -edik tartályból kifolyó folyadék fajlagos aktivitása:

$$a_i = a_0 \frac{\left(\frac{w}{V}t\right)^{i-1}}{i-1} e^{-\frac{w}{V}t}$$

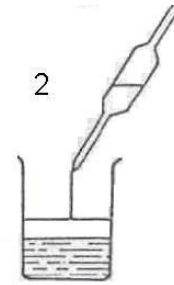
Hígításos analitikai módszerek: típusok

- Szubsztöchiometrikus analízis: olyan kis mennyiségeknél, ahol a fajlagos aktivitás nem határozható meg. A radioaktív izotópot azonos mennyiségben tartalmazó eredeti és ismert koncentrációjú oldatokból mindig azonos, pontosan meghatározott, de a benne levő anyagmennyiségnél kisebb mennyiségű anyagot választunk le pl. komplexképzéssel. A komplexet elkülönítjük (pl. extrakcióval, ioncserével), alikvot résznek aktivitását mérjük. Az aktivitás a hígító oldat koncentrációjának növekedésével csökken. Az ismert koncentrációjú oldatokat kalibráló oldatként használjuk. Az ismeretlen aktivitását a kapott görbéről olvassuk le.

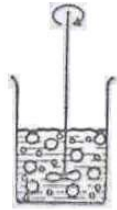
Kis mennyiségű (m0 g) ismert fajlagos aktivitású (a0) Mo-99 (VI)-ot adunk ugyanazt a vegyületet ismeretlen mennyiségben (m1 g) tartalmazó oldathoz. Az oldatot melegítjük, hogy az izotópcseré biztosan lejátszódjon.



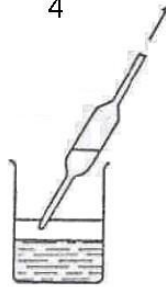
Hozzáadjuk a komplexképző (TOPO) ciklohexános oldatát.



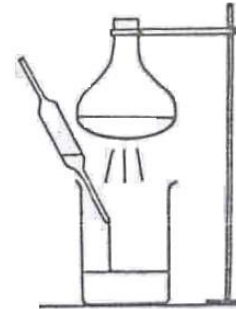
3
A kétfázisú folyadék-folyadék elegyet keverjük, majd a Mo(VI)-ot kvantitatíven extraháljuk.



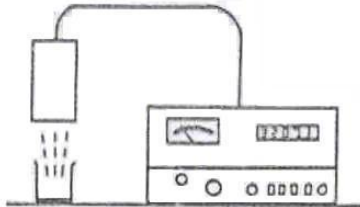
4
Mintát veszünk a szerves fázisból és...



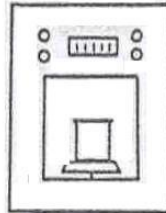
5
szárazra pároljuk.



6
Megmérjük az aktivitást (A) és ...



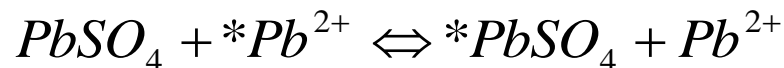
7
a tömeget (m).



8
Kiszámítjuk a fajlagos aktivitást és az ismeretlen tömeget.

8

Paneth-Imre féle felületmeghatározás



$$\Delta G = -T\Delta S_{\text{elegy}}$$

Ha a csere csak a felületen megy végbe:

$$\frac{\text{oldat} - \text{aktivitás}}{\text{szilárd} - \text{aktivitás}} = \frac{c^0 V}{X}$$

X: a felületen levő atomok/ionok száma

c^0 a telített oldat koncentrációja, vagyis az oldékonyság

V az oldat térfogata

Ha a szilárd fázis belsejében is történik csere: a kezdeti gyorsabb emelkedés után lassú emelkedő szakasz. Ennek kezdetére extrapolálva határozzuk meg a felületi csere végét.