Radioaktív nyomjelzés a fizikai kémiában

Izotópcsere heterogén rendszerekben

Határfelületi ioncsere-folyamatok formálkinetikai értékelése (Sheppard, Solomon, Bramson egyenlet) radioaktív nyomjelzős módszerrel

A vérplazma és a vörösvértestek káliumion-cseréjének vizsgálata

m_1 tömegű K^+-ion a vérplazmában,

m_2 tömegű pedig a vértestekben. Ezek cserélődnek, ami egyensúlyra vezet. A csere sebességének meghatározásához a plazmához nyomnyi mennyiségű radioaktív káliumizotópot adunk: $I=m_1a_0$

I a rendszerhez adott aktivitás, a_0 a plazma kezdeti fajlagos aktivitása

Tetszőleges t idő múlva a plazma radioaktivitása I_1, a káliumionok fajlagos aktivitása pedig a_1 lesz: $I_1=m_1a_1$

a vörösvértesteké pedig: $I_2=m_2a_2$

dt idő alatt

$dm_{2\leftarrow 1}$ K^+-ion a plazmából megy át a vörösvértestekbe, és

$dm_{1\leftarrow 2}$ a vörösvértestekből a plazmába.

A K^+-ion mennyiségének változása a vörösvértestekben: $dm_2 = dm_{2\leftarrow 1} - dm_{1\leftarrow 2}$

A visszaáramlás a vörösvértestekből a plazmába: $dm_1 = dm_{1\leftarrow 2} - dm_{2\leftarrow 1}$

A radioaktivitás változását a plazmában az aktivitás-változás totális differenciáljával fejezhetjük ki: $dI_2 = m_2 da_2 + a_2 dm_2$

Hasonlóan, az aktivitás változása a vörösvértestekben: $dI_1 = m_1 da_1 + a_1 dm_1$

Az aktivitás változását nemcsak a teljes differenciállal, hanem az egyik anyagból a másikba történő anyagmennyiség változásával is kifejezhetjük:

$$dI_2 = a_1 dm_{2\leftarrow 1} - a_2 dm_{1\leftarrow 2}$$

$$dI_1 = a_2 dm_{1\leftarrow 2} - a_1 dm_{2\leftarrow 1}$$

$$a_1 dm_{2\leftarrow 1} - a_2 dm_{1\leftarrow 2} = m_2 da_2 + a_2 dm_2 \longrightarrow m_2 da_2 = a_1 dm_{2\leftarrow 1} - a_2 (dm_{1\leftarrow 2} + dm_2)$$

$$a_2 dm_{1\leftarrow 2} - a_1 dm_{2\leftarrow 1} = m_1 da_1 + a_1 dm_1 \longrightarrow m_1 da_1 = a_2 dm_{1\leftarrow 2} - a_1 (dm_{2\leftarrow 1} + dm_1)$$

$$m_2 da_2 = a_1 dm_{2\leftarrow 1} - a_2 dm_{2\leftarrow 1} = (a_1 - a_2) dm_{2\leftarrow 1}$$

$$m_1 da_1 = a_2 dm_{1\leftarrow 2} - a_1 dm_{1\leftarrow 2} = (a_2 - a_1) dm_{1\leftarrow 2}$$

A káliumionok mennyiségének változása dt idő alatt

a vörösvértestekben: $$\frac{dm_{2\leftarrow 1}}{dt} = \frac{m_2}{a_1 - a_2} * \frac{da_2}{dt}$$

ill. a plazmában: $$\frac{dm_{1\leftarrow 2}}{dt} = \frac{m_1}{a_2 - a_1} * \frac{da_1}{dt}$$

Stacionárius K$^+$ ioncsere esetén:

$$\frac{dm_{2\leftarrow 1}}{dt} = \frac{dm_{1\leftarrow 2}}{dt} = C$$

$$\frac{da_2}{dt} = \frac{C}{m_2}(a_1 - a_2) \qquad \frac{da_1}{dt} = \frac{C}{m_1}(a_2 - a_1)$$

Mivel a rendszer a radioaktív anyagra nézve zárt, bármely t időpontra igaz:

$$I = m_1 a_1 + m_2 a_2 = m_1 \bar{a} + m_2 \bar{a}$$

ahol ā az átlagos fajlagos aktivitás.

$$a_2 = \frac{\mathrm{m_1\bar{a}} + m_2\mathrm{\bar{a}} - m_1 a_1}{\mathrm{m_2}} \qquad a_1 = \frac{\mathrm{m_1\bar{a}} + m_2\mathrm{\bar{a}} - m_2 a_2}{\mathrm{m_1}}$$

$$a_1 - a_2 = \frac{(m_1 + m_2)(\bar{a} - a_2)}{m_1} \qquad a_2 - a_1 = \frac{(m_1 + m_2)(\bar{a} - a_1)}{m_2}$$

$$\frac{da_2}{\bar{a} - a_2} = \frac{C}{m_2}\frac{m_1 + m_2}{m_1} dt \qquad \frac{da_1}{\bar{a} - a_1} = \frac{C}{m_1}\frac{m_1 + m_2}{m_2} dt$$

Megoldás

$$-\ln(\bar{a}-a_2)=\left(\frac{C}{m_2}\frac{m_1+m_2}{m_1}\right)t+áll. \qquad -\ln(\bar{a}-a_1)=\left(\frac{C}{m_1}\frac{m_1+m_2}{m_2}\right)t+áll.'$$

Az integrációs állandók kiszámítása: t=0-nál $a_2=a_{20}$ és $a_1=a_{10}$:

$$áll.=-\ln\left(\bar{a}-a_{20}\right) \qquad áll.'=-\ln\left(\bar{a}-a_{10}\right)$$

$$\ln\frac{\bar{a}-a_2}{\bar{a}-a_{20}}=-\frac{C}{m_2}\frac{m_1+m_2}{m_1}t \qquad \ln\frac{\bar{a}-a_1}{\bar{a}-a_{10}}=-\frac{C}{m_1}\frac{m_1+m_2}{m_2}t$$

A vörösvértestek fajlagos aktivitásának változása: $a_{20}=0$

$$\ln\frac{\bar{a}-a_2}{\bar{a}}=-\frac{C}{m_2}\frac{m_1+m_2}{m_1}t \longrightarrow a_2=\bar{a}-\bar{a}\exp\left(-\frac{C}{m_2}\frac{m_1+m_2}{m_1}t\right)$$

Mivel $a_0m_1=\bar{a}m_1+\bar{a}m_2 \longrightarrow \bar{a}=\dfrac{m_1a_0}{m_1+m_2}$

$$\boxed{\frac{a_2}{a_0}=\frac{m_1}{m_1+m_2}\left(1-\exp\left(-\frac{C}{m_2}\frac{m_1+m_2}{m_1}t\right)\right)}$$

$t\to\infty \qquad a_1=a_2=\dfrac{m_1}{m_1+m_2}a_0$

A plazma fajlagos aktivitásának változása: $a_{10}=a_0$

$$\ln\frac{\bar{a}-a_1}{\bar{a}-a_0}=-\frac{C}{m_1}\frac{m_1+m_2}{m_2}t$$

$$\ln\frac{\frac{m_1}{m_1+m_2}a_0-a_1}{\frac{m_1}{m_1+m_2}a_0-a_0}=\ln\frac{\frac{m_1}{m_1+m_2}-\frac{a_1}{a_0}}{\frac{m_1}{m_1+m_2}-1}=-\frac{C}{m_1}\frac{m_1+m_2}{m_2}t$$

$$\frac{\frac{m_1}{m_1+m_2}-\frac{a_1}{a_0}}{\frac{m_1}{m_1+m_2}-1}=\exp\left(-\frac{C}{m_1}\frac{m_1+m_2}{m_2}t\right)$$

$$\frac{m_1}{m_1+m_2}-\frac{a_1}{a_0}=\left(\frac{m_1}{m_1+m_2}-1\right)\exp\left(-\frac{C}{m_1}\frac{m_1+m_2}{m_2}t\right)$$

$$\boxed{\frac{a_1}{a_0}=\frac{m_1}{m_1+m_2}-\left(\frac{m_1}{m_1+m_2}-1\right)\exp\left(-\frac{C}{m_1}\frac{m_1+m_2}{m_2}t\right)}$$

$t\to\infty$ $\qquad a_1=a_2=\frac{m_1}{m_1+m_2}a_0$

Elegykristály-képződés

Henderson-Kracek-féle összefüggés

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

Doerner-Hoskins-féle egyenlet

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

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.

A mikrokomponens eloszlása

egyenletes a teljes kristályban

gradienst mutat

Az elegykristály képződési folyamatának minden pillanatára igaz, hogy

$$\frac{dx}{dy} = \lambda\frac{a-x}{b-y} \longrightarrow \frac{dx}{a-x} = \frac{dy}{b-y}$$

A kristály teljes kialakulására:

$$\int_0^\infty \frac{dx}{a-x} = \lambda\int_0^\infty \frac{dy}{b-y}$$

Elegykristály-képződés

$$\ln(a-x)=\lambda\ln(b-y)+C$$

C meghatározása: kristálynövekedés kezdetekor x=0 és y=0 (vagyis még nincs kristály)

$$\ln a=\lambda\ln b+C \longrightarrow C=\ln a-\lambda\ln b$$

$$\ln(a-x)=\lambda\ln(b-y)+\ln a-\lambda\ln b$$

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