

Radionuklidové indikátory v chemickém výzkumu

Miloslav Vobecký, Ústav analytické chemie AVČR, v.v.i.

Princip radionuklidové indikace - G. Hevesy a F. Paneth (přirozené radionuklidy – 1913)

Rozvoj poznání v jaderných oborech - *objev umělé radioaktivity,*
- *zdroje bombardujících částic,*
- *měřicí přístroje a detektory ionizujícího záření*
vede k trvalému uplatnění tohoto principu nejen ve výzkumu, ale i v rutinních aplikacích.

Analytickou vlastností radioaktivního indikátoru je jím emitované **ionizující záření**, které provází samovolnou radioaktivní přeměnu (radioaktivní rozpad) atomového jádra.

Původ principu izotopové indikace

1911 - E. Rutherford žádá Hevesyho k oddělení RaD (^{210}Pb) od olova, po bezvýsledných pouzích Hevesyho závěr: **RaD od olova chemicky oddělit nelze, neboť se jedná o chemicky identické látky**

1912 – G. Hevesy a F. Paneth, stanovení rozpustnosti PbCrO_4 užitím radioaktivních indikátorů ThB (^{212}Pb) a RaD (^{210}Pb).

Hevesy G., Paneth F., Z. Anorg. Chem., 82(1913)322

Nelze opominout bezkonkurenční metodický příspěvek radioaktivní indikace k možnosti studia samodifuze, což Hevesy realizoval na olovu opět výše uvedenými indikátory ThB a RaD.

Gróh J., Hevesy G., Ann. Phys., 63(1920)85

Hevesy G., Obrucheva A., Nature, 115(1925)674

G. Hevesy (1885-1966), Nobelova cena za chemii (1943)

Vobecký M., K stému výročí narození G. Hevesyho, Čs. čas. fyz. A, 36(1986)68

Vobecký M., Ninetieth birthday anniversary of J.G. Hevesy, *Radiochem. Radioanal. Letters*, 21(1975)7

Jednotka aktivity – počet elementárních přeměn (rozpadů) za jednotku času

Hlavní jednotkou aktivity je **reciproká sekunda $[\text{s}^{-1}]$ becquerel, Bq** (květen 1975)

Starší jednotka aktivity **curie, Ci** byla v roce 1950 upravena definitivně na hodnotu **$1 \text{ Ci} = 3,700 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$**

Nuklid jaderně inividuální druh prvku

soubor atomů, jejichž jádra mají stejný počet protonů i stejný počet neutronů

nuklid jehož jádra jsou ve stejném energetickém stavu a samovolně se přeměňují (rozpadají) se nazývá **radioaktivní nuklid** nebo **radionuklid**

Nuklidy příslušející k témuž chemickému prvku a jejich jádra mají stejný počet protonů, ale nesterýný počet neutronů (stejný protonové číslo Z a nesterýné hmotnostní číslo A) jsou **izotopy**.

K aplikaci **principu izotopové indikace** lze použít **stabilní i radioaktivní nuklidy**

Rozdíl spočívá pouze v pracovní metodice a měření analytické odezvy

**měření radioaktivity
hmotnostní spektrometrie**

**Indikaci radioaktivními nuklidy lze použít u všech prvků
Indikaci stabilními nuklidy pouze u prvků polyizotopních**

Pro představu o možnostech rozsahu realizace izotopové indikace vycházíme z výskytu kolem 2000 všech nuklidů.

**Mezi 81 stabilními chemickými prvky periodického systému (20 monoizotopních) je 250 stabilních nuklidů a 50 přirozeně radioaktivních nuklidů.
Ostatní jsou umělé radioaktivní nuklidy**

Indikaci stabilními izotopy lze provádět pouze u **polyizotopních** prvků

Hmotnost a radioaktivita izotopů chemických prvků jsou jejich individuálními vlastnostmi, na nichž jsou založeny metody umožňující specifickou a citlivou detekci a kvantifikaci chování atomů, iontů a molekul zkoumaného prvku v chemických, fyzikálních, biologických, mechanických a dislokačních pochodech.

Izotopová indikace (značení) prvku se provádí přidáním značícího nuklidu (indikátoru), s chemickým chováním shodným se studovaným prvkem, do zkoumaného systému.

Užijeme-li ke značení radioaktivní nuklid jedná se o **radioaktivní indikaci**.

Bohatý soubor řady uměle připravených radioaktivních izotopů umožňuje řadu aplikací radioaktivní indikace.

Metody modifikující princip *radionuklidové indikace* jsou vedle metod *interakčních* součástí souboru *radioanalytických metod*.

RADIOANALYTICKÉ METODY

INDIKÁTOROVÉ
radionuklidová indikace

INTERAKČNÍ
*interakce jaderného záření
externího zdroje se vzorkem*

AKTIVAČNÍ METODY

NEAKTIVAČNÍ METODY

přirozená izotopová složka (U, Th, ⁴⁰K)

záměrně přidáný radionuklid
izotopní ředění
radioreagenční metody

jadernou reakcí vzniklé interní zářiče (indikátory) stanovovaných prvků

aktivační analýza
radiochemická
instrumentální (nedestrukční)
neutronová, gamaaktivační
NAA, INAA, GAA, IGAA

neaktivační interakce jaderného nebo rtg záření se vzorkem za využití procesu absorpce, rozptylu, excitace, ionizace

PIXE, PIGE, RBS, RFA

Podmínky radioizotopové indikace

Označení daného chemického individua (prvku) izotopním indikátorem je podmíněno

- 1) **chemickou totožností a stejnou chemickou vazbou** atomů (molekul) indikujících a indikovaných nuklidů
- 2) **homogenním zastoupením indikující radioaktivní mikrosložky** ve zkoumaném systému.

Při splnění těchto podmínek platí, že během jakéhokoliv chemického nebo fyzikálního děje se měrná aktivita nemění - *princip zachování měrné aktivity*.

Předpoklad chemické identity izotopů chemických prvků je pouze aproximace. Proto je třeba před použitím radioaktivní indikace uvážit možnost uplatnění některých rušivých vlivů

Izotopový jev se může projevit u nejléčších prvků rozdíly v hmotnostech jejich izotopů (^1H , ^2H , ^3H) malými rozdíly v reakčních rychlostech (kinetický izotopový efekt).

Radiační jev (radiolýza, autoradiolýza) se při obvyklých stopových koncentracích radioaktivních indikátorů a jejich aplikovaných aktivit neuplatňuje.

Radioaktivní přeměnou indikátoru vytvořený atom je zpravidla stabilní a měření aktivity neruší.

Výběr radioaktivního indikátoru

Vlastnosti radionuklidu vhodného k indikaci mají být v souladu s nároky danými charakterem plánovaného experimentu jako jsou především časová náročnost experimentu a dostupnost požadovaného indikátoru. Určujícími parametry výběru radioaktivního indikátoru se zřetelem na charakter vlastní aplikace jsou především jeho základní jaderné vlastnosti jako *poločas, druh a energie emitovaného záření a měrná aktivita*.

Poločas (poločas přeměny, poločas rozpadu)

Předpokládaná doba nezbytná k realizaci aplikace indikátoru významně ovlivňuje výběr radionuklidu s vhodnou hodnotou jeho poločasu. Příliš dlouhý poločas radionuklidu není žádoucí, neboť při jeho přípravě s rostoucí dobou ozařování rostou i náklady na ozařování (aktivaci) a stoupá též náročnost likvidace radioaktivního odpadu.

Druh záření, měření aktivity

Se zřetelem na optimální řešení radiometrické úlohy volíme záření účinně detekovatelné. Dalším praktickým kritériem je pokud možno nenáročná příprava vzorků k měření aktivity. Nejčastěji je využíváno záření gama, které lze účinně detekovat scintilačními detektory na bázi krystalu NaI(Tl). Optimálním řešením co do účinnosti detekce záření gama je měření v geometrii studnového uspořádání, kdy se do otvoru v tělese scintilátoru zasouvá nádobka se vzorkem měřené aktivity. Běžně jsou používány automatizované systémy vybavené měniči vzorků a záznamem dat umožňující měření větších serií vzorků. Aktivitu záření beta lze měřit pomocí kapalných scintilátorů, což jsou komerčně dostupné roztoky organických scintilátorů umožňující homogenní mísitelnost m.j. s určitým podílem vodného roztoku vzorku.

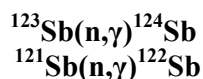
Čistota radioaktivního indikátoru

Nároky na čistotu radioaktivních preparátů k indikaci určuje charakter prováděné aplikace i metoda měření aktivity.

Za **chemicky čistý** preparát radionuklidu prvku lze považovat takový produkt, v němž nelze chemickými ani fyzikálními analytickými metodami dokázat jiné rušivé prvky, může však obsahovat ultrastopová a těmito metodami nepostřehnutelná množství jiných radionuklidů (produkty radioaktivního rozpadu, stopy radioizotopů jiných prvků vzniklé vedlejšími jadernými reakcemi, nebyla-li po ozáření provedena jejich separace).

Radioaktivně (radionuklidově) čistý preparát obsahuje pouze jediný radionuklid, přičemž se nevyklučuje přítomnost jiných stabilních nuklidů včetně izotopních.

Příklad: Při přípravě ^{124}Sb (poločas $T_{1/2} = 60,3$ d) ozářováním antimonu neutrony (přírodní směs stabilních izotopů antimonu obsahuje 57,25 % ^{121}Sb a 42,75 % ^{123}Sb) v jaderném reaktoru probíhají jaderné reakce



Radionuklid ^{122}Sb ($T_{1/2} = 2,72$ d) vzniká současně stejnou reakcí. Tato jaderná nečistota při indikátorové aplikaci čerstvě ozářeného antimonu nemusí být zásadní překážkou ponechá-li se ozářený antimon před použitím rozpadat („vymírat, chladnout“). Např. vymíráním po dobu $t_v = 30$ dnů klesne původní aktivita ^{122}Sb na hodnotu $\exp[(-0,693/T_{1/2}) t_v] = 4,8 \cdot 10^{-4}$.

Měrná aktivita

Absolutní měrná (specifická) aktivita

Reálně dostupné radioaktivní látky obsahují vedle radioaktivních atomů N_r daného chemického prvku rovněž stabilní izotopy téhož prvku N_s , *absolutní měrnou (specifickou) aktivitu* a pak vyjadřuje poměr $a = N_r / N_s$.

Měrná (specifická) aktivita

Měrná (specifická) aktivita a je běžně vyjadřována jako podíl aktivity A (Bq nebo Ci) a celkové hmotnosti radioaktivního nuklidu m_r a stabilních izotopů téhož prvku m_s . Potom měrná aktivita $a = A / (m_r + m_s)$. Platí-li v reálných podmínkách že $m_s \gg m_r$, lze měrnou aktivitu A vyjádřit následovně $a \sim A / m_s$.

Aktivita vztahovaná k látkové koncentraci v molech se nazývá *molovou aktivitou* $a_m = A / n$, kde n je množství látky v molech nebo *objemovou aktivitou* $a_v = A / V$, vztahovanou na objem V látky či roztoku.

V laboratorní praxi si vystačíme s relativním vyjadřováním *relativní měrné aktivity* např. údajem měřicího přístroje za daných experimentálních podmínek v impulsích imp/min, imp/ mL apod.

Koncentrace všudypřítomnosti

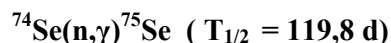
Pohybujeme-li se v oblasti stopových koncentrací zjišťujeme, že při postupujícím rozvoji stále citlivějších analytických metod roste počet stanovených prvků ve stopových koncentracích. To nás postupně vede k názoru, že každá látka obsahuje nakonec všechny chemické prvky, byť jen v mizivých koncentracích, za současného stavu metodického rozvoje dosud nestanovitelné. Docházíme tak k představě o t.zv. **všudypřítomnosti** přirozených prvků periodického systému.

Dostupnost a příprava radioaktivních indikátorů

Řadu radionuklidů potřebných k indikaci lze získat komerční cestou od firem zabývajících se prodejem značených sloučenin pro molekulární biologii, lékařskou diagnostiku a *radionuklidů v anorganické formě*. Většina nabízených radionuklidů je vyráběna ozařováním **neutrony** ve **výzkumných jaderných reaktorech**, další pak ozařováním **nabitými částicemi** na **cyklotronech**.

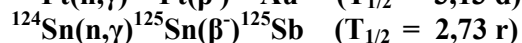
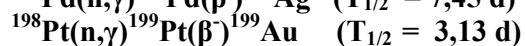
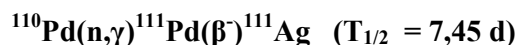
Ozařování v jaderném reaktoru

Dominantní jadernou reakcí při ozařování tepelnými neutrony v jaderném reaktoru je radiační záchyt neutronu (n,γ), jehož výsledným produktem je **radionuklid izotopní s terčovým nuklidem**, např.



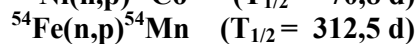
Přirozené izotopní zastoupení terčového izotopu ${}^{74}\text{Se}$ činí 0,87 %. Při aktivaci selenu tokem neutronů $8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ po dobu 20 dnů se získá preparát ${}^{75}\text{Se}$ o měrné aktivitě 36,1 kBq/ μg selenu. Hmotnost aktivity 1kBq ${}^{75}\text{Se}$ tohoto preparátu včetně zbývajícího terčového selenu činí $2,8 \cdot 10^{-8} \text{ g}$. Potřeba preparátu o měrné aktivitě 1 kBq/ 10^{-9} g není splněn. Nárokované hodnoty měrné aktivity nelze dosáhnout ani prodloužením doby ozařování nehledě na finanční náklady s tím spojené. Vzhledem k tomu, že jsme disponovali terčovým materiálem obohaceným izotopem ${}^{74}\text{Se}$ na 99,9 % získali jsme jeho aktivací preparát o více než dva řády vyšší měrné aktivitě za stejných ozařovacích podmínek ve srovnání s terčovým materiálem přírodního izotopního složení, preparát vykazoval měrnou aktivitu 4 kBq ${}^{75}\text{Se}/ 10^{-9} \text{ g}$. Nutno poznamenat, že použití terčového materiálu s mimořádně vysokým izotopovým obohacením je rovněž finančně náročné.

Existují však také případy aktivace neutrony v jaderném reaktoru, které lze úspěšně využít k přípravě tzv. **beznosičového** preparátu, kdy produkt radiačního záchytu tvoří rozpadovou řadu za vzniku indikátoru, který není izotopní s terčovým prvkem, jako např.



V komerční nabídce jsem pro stříbro našel pouze radionuklid ${}^{110\text{m}}\text{Ag}$ s poměrně dlouhým poločasem (250 d) a měrnou aktivitou, která nevyhovovala podmínkám našeho úkolu. Pojem *beznosičový* (carrier-free) je v praxi užíván k označení preparátu připraveného z ozářeného terče bez přidání stabilní látky izotopní s daným indikátorem, např. za účelem separace indikátoru srážením (*izotopní nosič*), omezení event. sorpce, což vede ke snížení výsledné měrné aktivity indikátoru. *Neizotopní nosič* plní podobnou funkci, slouží třeba k prekoncentraci radionuklidu ve stopové koncentraci pro další operaci, např. koprecipitace stop ${}^{226}\text{Ra}$ se s BaSO_4 z velkého objemu roztoku, nesnižuje měrnou aktivitu.

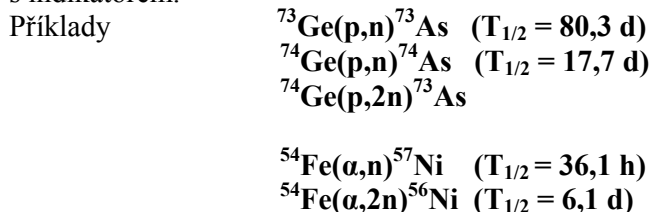
Výskyt rychlých neutronů v reaktorovém spektru neutronů vede k reakcím typu (n,p) na některých nuklidech s uspokojivými výtěžky, což umožňuje přípravu radionuklidů s vysokou měrnou aktivitou, např.



Dalším zdrojem radionuklidů v beznosičové formě je reakce štěpení uranu neutrony (n,f), kdy ze směsi štěpných produktů lze separovat a izolovat řadu radionuklidů v beznosičové formě, např. ${}^{95}\text{Zr}$ - ${}^{95}\text{Nb}$, ${}^{140}\text{Ba}$, ${}^{131}\text{I}$, ${}^{144}\text{Ce}$, ${}^{147}\text{Nd}$.

Jaderné reakce nabitých částic

K dosažení požadovaných měrných aktivit radionuklidů jsou k přípravě indikátoru vhodné jaderné reakce nabitých částic s terčovými prvky, které nejsou izotopní s produkovaným indikátorem. K získání takového indikátorového preparátu je třeba po ozáření separovat požadovaný radionuklid od terčového materiálu a eventuálních vedlejších produktů. Dosažení co nejvyšší měrné aktivity produkovaného preparátu vyžaduje použití co **nejčistšího terčového materiálu** především co do obsahu prvku izotopního s produkovaným radionuklidem. Totéž platí pro **užité chemikálie i ostatní materiály** přicházející do styku se zpracovávaným ozářeným materiálem. Tyto nečistoty přítomné i v nejčistších látkách jsou limitujícím faktorem na cestě k dosažení vysoké měrné aktivity výsledného preparátu. Proto separace a izolace produktu z ozářeného terče má být dosaženo pokud možno v minimálním počtu operačních kroků za použití nejčistších látek co do obsahu prvku izotopního s indikátorem.



Práce s radioaktivními indikátory má charakter činnosti s otevřenými zdroji ionizujícího záření. K realizaci této činnosti je třeba splnit podmínky pro bezpečnou práci se zdroji ionizujícího záření dané atomovým zákonem a příslušnými vyhláškami Státního úřadu pro jadernou bezpečnost (SÚJB).

Závěrem

Princip radioaktivní indikace v analytické chemii neradioaktivních prvků poskytuje rozsáhlé možnosti aplikace v řadě oborů. Radioaktivita jako analytická vlastnost se vyznačuje citlivostí, selektivitou a jednoduchostí provedení. Počáteční aplikace radioaktivní indikace byly prakticky omezeny dostupností potřebných radionuklidů pouze na Pb a Bi (radioizotopy přirozených radioaktivních řad, uranová, aktiniová a thoriová). Teprve objev umělé radioaktivity (1934, F. a I. Joliot-Curieovi, Nobelova cena za chemii 1935) otevřel spolu s cyklotrony (E.O. Lawrence, Nobelova cena za fyziku 1939), mohutnými zdroji nabitých částic, cestu k indikátorům ostatních stabilních prvků periodického systému. Přístup k ozařování neutrony ve výzkumných jaderných reaktorech po druhé světové válce a pokroky v metodách detekce radioaktivního záření (detektory scintilační, polovodičové, spektrometrické systémy a automatizace měřících přístrojů) přispívají trvale k dalšímu využití potenciálu principu metody, jejíž kořeny sahají do počátku minulého století.

Literatura

- Majer V., Radiochemie, Jednota českých matematiků a fyziků, Praha 1942
- Majer V., Základy jaderné chemie, 1. vydání, SNTL, Praha 1961
- Majer V. a kol., Grundlagen der Kernchemie, Barth, Leipzig 1981
- Majer V. a kol., Základy jaderné chemie, 2. přeprac. vydání, SNT, Praha 1981
- Majer V. a kol., Základy užité jaderné chemie, SNTL, Praha 1985
- Gosman A., Jech Č., Jaderné metody v chemickém výzkumu, Academia, Praha 1989
- Navrátil O. a kol., Jaderná chemie, SNTL, Praha 1985