

## RADIOKÉMIAI ELEMZŐ MÓDSZEREK

### I. AKTIVÁCIÓS ANALÍZIS

Olyan eljárás, melynek során a magok bombázása és átalakulása révén mérhető radioaktív izotópok keletkeznek. Mennyiségi és minőségi információkat szolgáltat.

Aktiválásra használható:

- Neutronok (NAA) az összes aktiválás 90%-a
- Töltött részecskék p, d, t stb.
- $\gamma$  fotonok korlátozott

Az un. aktiválási hatáskeresztmetszet (arányos az aktiválás valószínűségével) a neutron energiával változik. Az aktiválás során keletkezhet stabil és radioaktív atommag.

#### **Aktiválás stabil atommag keletkezése közben**

Példa  $^{105}\text{Pd}(n,\gamma)^{106}\text{Pd}$  1g palládium esetén mekkora a keletkezett  $^{106}\text{Pd}$  magok száma, ha az aktivációs idő 1 óra, a termikus neutronokra vonatkoztatott aktiválási hatáskeresztmetszet  $\sigma=22 \text{ barn}=22 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ , a termikus neutronok flukszusa  $\Phi_{\text{th}}=1 \cdot 10^{12} \text{ n}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ ?

Az átalakult magok száma:

$$N^* = N \cdot \Phi \cdot \sigma \cdot t$$

Ahol  $N$  a célmagok száma és  $N^*$  az átalakulás során keletkezett magok száma. Mivel 1g palládium 0,2233 g  $^{105}\text{Pd}$  izotópot tartalmaz:

$$N = \frac{0,2233}{105} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 1,28 \cdot 10^{21} \quad \text{Így az átalakult magok száma:}$$

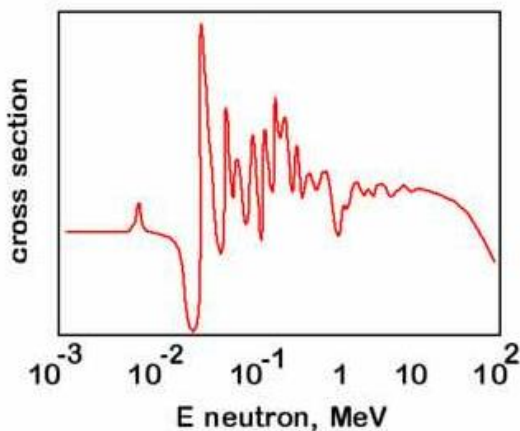
$$N^* = N \cdot \Phi \cdot \sigma \cdot t = 1,28 \cdot 10^{21} \cdot 1 \cdot 10^{12} \cdot 2,2 \cdot 10^{-23} \cdot 3600 = 1,01 \cdot 10^{14}$$

Bár nagyszámú az átalakult magok száma, ennek részaránya a  $^{105}\text{Pd}$  magokéhoz képest:

$$\frac{1,01 \cdot 10^{14}}{1,28 \cdot 10^{21}} \cdot 100 = 7,89 \cdot 10^{-6}\%$$

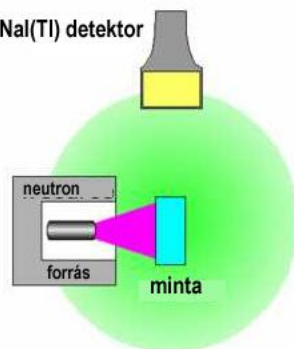
Azaz csak minden 10 milliomedik atom alakult át! Rezonancia neutronok esetén nagyobb az aktiválási hatáskeresztmetszet ( $\sigma \sim 100$  barn) így valamelyest több atom alakul át. Tehát csak a célmagok töredéke alakult át és stabil termék keletkezett. Akkor hát mit tudunk mérni? Az aktiválás pillanatában távozó prompt-gamma sugárzást, melynek energiája 2-12 MeV között változik. Az összes  $(n, \gamma)$  magreakció prompt-gamma sugárzással jár. Stabil termékmag esetén csak ezt a radioaktív sugárzást lehet mérni.

### Neutron cross-section for $^{27}\text{Al}$



## Prompt-gamma sugárzás mérése

Nal(Tl) detektor



A detektorba nem juthat közvetlen neutron sugárzás és árnyékolni kell

Na, I, Tl és Al prompt-gamma vonalainak jelenléte rossz mérési elrendezést mutat

## Aktiválás instabil (radioaktív) atommag keletkezése közben

Az aktiváláskor a prompt-gamma sugárzás nem viszi el a teljes energia felesleget, így a visszamaradt atommag radioaktív sugárzással szabadul meg az energia feleslegtől. A keletkezett radioaktív atommagok azonnal bomlanak de növekvő aktiválási idővel nő az aktivált radioaktív atommagok száma.

Neutron aktivációs analízis (NAA)

Neutron energiák:

- Termikus 20 °C-on 0,026 eV (2200 m/s)
- Epitermikus <1MeV, de >0,026 eV
- Gyors >1MeV

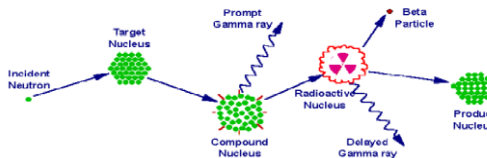
Típusos aktivációs reakciók: termikus (n,γ), gyors (n,p); (n,2n); (n,α); (n,n<sup>+</sup>); (n,f)

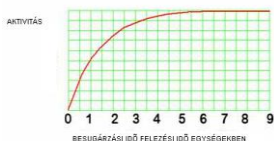
A radioaktív aktiválási termékek keletkezése:

$$\frac{dN^*}{dt} = N \cdot \sigma \cdot \Phi - (\lambda \cdot N^*)$$

$$\lambda \cdot N^* = \text{aktivitás} = N \cdot \Phi \cdot \sigma (1 - e^{-\lambda \cdot t_{\text{akt}}})$$

λ A keletkező radioaktív izotóp bomlási állandója (ln(2)/t<sub>1/2</sub>), t<sub>akt</sub> az aktiválás ideje, a zárójeles részt pedig telltési faktornak (S) nevezzük.





A TELÍTÉSI ÉRTÉKET KB. 7 FELEZÉSI IDŐNEK MEGFELELŐ AKTIVÁLÁSI IDŐ UTÁN ÉRI EL KÖZELÍTŐLEG.

Ha egyidejűleg különböző célmagokat aktiválunk, mindegyik más-más időben éri el közelítőleg a telítési aktivitás értékét.

Az ún. telítési aktivitás ( $A_{\infty} = N\sigma\Phi$ ) értéke függ a célmagok számtól ( $N$ ), az aktiváló neutronok flukszusától ( $\Phi$ ) és az aktiválás hatáskeresztmetszetétől ( $\sigma$ ).

Minden aktiválásnál meg kell határozni: az aktiválni kívánt stabil célmagot, az aktiválás hatáskeresztmetszetét ( $\sigma$ ) és annak hibáját, a keletkező radioaktív atommag felezési idejét ( $t_{1/2}$ ) és ennek megfelelően a telítési aktivitás ( $A_{\infty}$ ) megközelítéséhez szükséges aktiválási időszükségletet ( $t_{akt}$ ), az alkalmazott neutronforrás flukszusát ( $\Phi$ ).

Példa: Mekkora a keletkezett  $^{65}\text{Ni}$  magok aktivitása, ha 1 g nikkel mintát, 24 óráig aktiválunk  $\Phi = 10^{12} \text{ n}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$  termikus neutron flukszussal?

Kézikönyvből:  $^{64}\text{Ni}(n,\gamma)^{65}\text{Ni}$  magreakcióhoz célizotóp előfordulása 0,91%, atomsúly 63,928,  $\sigma = 1,55$  barn. A keletkezett radioaktív  $^{65}\text{Ni}$  felezési ideje 2,52 h

$$\lambda \cdot N^* = \text{aktivitás} = N \cdot \sigma \cdot \Phi \left(1 - e^{-0,693 \cdot t_{akt} / t_{1/2}}\right)$$

$$N = \frac{0,009 \text{ g}}{63,927 \text{ g/mol}} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 8,574 \cdot 10^{19} \text{ atom } ^{64}\text{Ni}$$

Dr. Pátzay György

Radiokémia-V

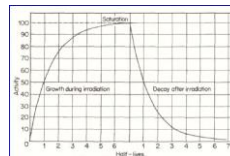
7

$$A = 8,57 \cdot 10^{19} \cdot 10^{12} \cdot 1,55 \cdot 10^{-24} \left(1 - e^{-\frac{0,69324 \text{ h}}{2,54 \text{ h}}}\right) = 1,32 \cdot 10^{10} \text{ dps}$$

**Az elemzés szempontjából kedvező, ha nagy a  $\sigma$  aktiválási hatáskeresztmetszet és  $\Phi$  neutronflukszus. Kedvezőtlen, ha a keletkezett radionuklid felezési ideje túl kicsi ( $t_{1/2} < 10$  perc), nagy túl nagy ( $t_{1/2} > 10$  hónap), mert az előbbi esetben kényelmetlenül rövid a felaktivált termék mérési ideje, utóbbi esetben pedig túl hosszú ideig kell a mintát aktiválni.**

Az aktiválás befejezésének pillanatától kezdve a radioaktív mintában lévő  $t_a$  ideig aktivált minta aktív atommagjainak száma csökken, a negatív exponenciális bomlási törvénynek megfelelően és az aktiválás befejezése után  $t$  idővel az aktivitás:

$$A_t = \Phi \cdot \sigma \cdot N \left(1 - e^{-\frac{0,693}{t_{1/2}} \cdot t_a}\right) \cdot e^{-\frac{0,693}{t_{1/2}} \cdot t}$$



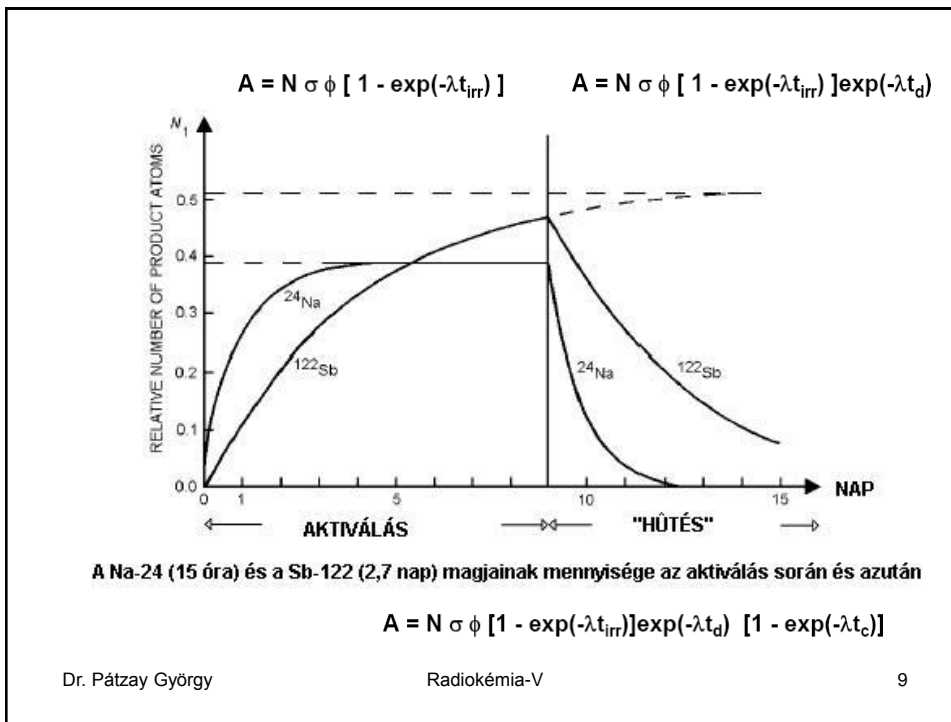
Ha az aktiválás után eltelt  $t$  időben  $t_m$  mérési idő alatt megmérjük a minta beütésszámát a **magok mérési idő alatt végbement bomlását is figyelembe kell venni, ha  $t_m > 0,01 t_{1/2}$**  és a fenti egyenletet egy :

$$\frac{\lambda \cdot t_m}{1 - e^{-\lambda \cdot t_m}} \text{ dimenziómentes faktorrall kell beszorozni.}$$

Dr. Pátzay György

Radiokémia-V

8



**Minőségi elemzés:** leggyakrabban  $\gamma$ -spektroszkópiát alkalmazunk, mert számos radionuklid csak egy jellemző gamma-vonallal (csúcscsal) rendelkezik és mindegyik radionuklid azonosítható a reá jellemző energiájú gamma-vonal(ak) alapján. Az átfedő vonalak (csúcscok) azonosítási problémát okozhatnak. Néhány gamma-vonal (pl. 0,511 MeV) pedig nem egy, hanem több nuklidra is jellemző lehet.

**Az aktivációs analízis leggyakoribb formája a termikus neutronokkal végzett aktiválás (NAA).**

**Aktiválás töltött részecskékkel**

Protonokkal       $(p,n)$ ,  $(p,2n)$ ,  $(p,\alpha)$ ,  $(p,d)$

Deuteronokkal       $(d,p)$  a  $^3\text{H}$  és  $^4\text{He}$  magokat ugyancsak alkalmazzák.

Fotonokkal       $(\gamma,n)$ ,  $(\gamma,p)$ ,  $(\gamma,\gamma)$

**Mennyiségi elemzés:** a legtöbb minta különböző elemek elegye és/vagy ugyanazon elemek különböző izotópjainak elegye. Mindegyik egyszerre aktiválódik és mindegyik elem mindegyik izotópjára ismerni kell a célizotóp előfordulási valószínűségét, aktiválási hatáskeresztmetszetét és a radioaktív termékmagok felezési ideit és bomlási módjait.

Példa: milyen célmagokkal számolhatunk tiszta  $\text{CuSO}_4$  minta aktiválásakor?

A réz célmagja	réz	%	$\sigma$	$t_{1/2}$ product	$\gamma$
	$^{63}\text{Cu}$	69.17	4.47	12.701h	1.346
	$^{65}\text{Cu}$	30.83	2.17	5.10m	1.039

A kén célmagjai:	kén	%	$\sigma$	$t_{1/2}$ product	$\gamma$
	$^{32}\text{S}$	95.02	0.53	stabil termék	
	$^{33}\text{S}$	0.75	0.45mb	stabil termék	
	$^{34}\text{S}$	4.21	0.23	87.2d	no $\gamma$

Az oxigén célmagjai:	oxigén	%	$\sigma$	$t_{1/2}$ product	$\gamma$
	$^{16}\text{O}$	99.762	.19mb	stabil termék	
	$^{17}\text{O}$	0.038	0.4mb	stabil termék	
	$^{18}\text{O}$	0.200	0.16mb	26.9s	0.197 1.357 0.110

Dr. Páztay György

11

Ez a bonyolult helyzet egyes elemeknél még bonyolultabb lehet. Például a kadmiumnak 8 stabil izotópja van, aktiválással 8 radioaktív termék (köztük 4 metastabil) keletkezik.

Az alábbiak figyelembe vételével az analízis egyszerűsödhet:

- Ha az érzékenység nem kulcskérdés, célszerű Ge(Li) detektort alkalmazni, mert azzal a legtöbb gamma-vonal azonosítható.

- Az aktiválási időt célszerű alapos megfontolás után megválasztani. A rövidebb felezési idejű nuklidok hamarabb is keletkeznek, a hosszú felezési idejűek rövid időn belül elhanyagolható mennyiségben keletkeznek.

- „Hűtési idő” beiktatásával. Ha a rövid élettartamú nuklidok jelenléte zavaró, megfelelő várakozási (hűtési) idő eltelté után elbomlanak és akkor célszerű csak megkezdeni a mérést. Természetesen az eltelt hűtési időt mérni kell a mérni kívánt sugárzás bomlásának figyelembe vételéhez. A  $\beta$  és  $\gamma$  sugárzás egymástól elválasztható a mérésnél megfelelő adszorbens alkalmazásával.

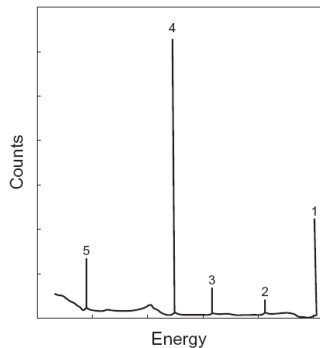
A termikus neutronforrások mindig tartalmaznak kevés gyors neutron komponens is, melyek ugyancsak aktivációt eredményezhetnek és zavarólag hatnak.

Pl.  $^{23}\text{Na}(n,\gamma)^{24}\text{Na}$  és  $^{24}\text{Mg}(n,p)^{24}\text{Na}$ . Az utóbbi gyors neutronos aktiválás ugyancsak  $^{24}\text{Na}$ -ot szolgáltat. Ha a mintát aktiváláskor Cd vagy B bevonattal látjuk el, a termikus neutronok nem jutnak el a mintáig. Ha beburkolt és burkolatlan minta aktivitása jelentősen eltér az aktiváló neutronok gyors neutronok.

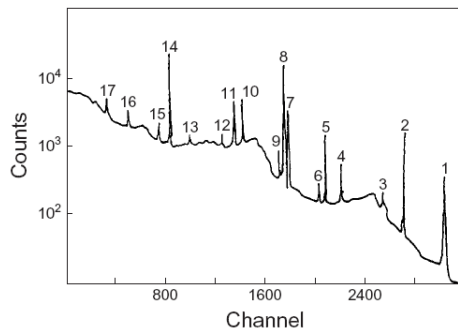
Dr. Páztay György

Radiokémia-V

12



**Figure 1**  $\gamma$ -Ray spectrum of  $^{24}\text{Na}$  radioisotope taken with an HPGe detector. (1) Photopeak of 2754 keV; (2) SE peak of 2243 keV (2754–511 keV); (3) DE peak at 1732 keV (2754–1022 keV); (4) photopeak at 1369 keV; (5) 511-keV positron annihilation.

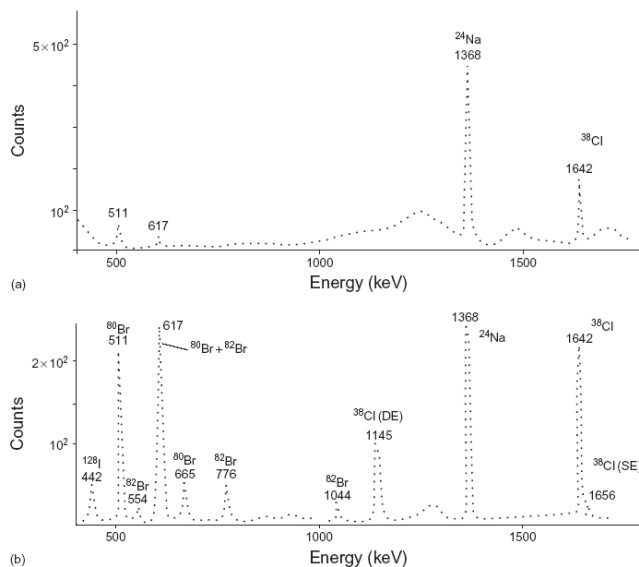


**Figure 4**  $\gamma$ -Ray spectrum of a neutron-activated geological sample measured with an HPGe system 15 min after the end of irradiation. (1) 3084 keV  $^{49}\text{Ca}$ ; (2) 2754 keV  $^{24}\text{Na}$ ; (3) 2573 keV SE of  $^{49}\text{Ca}$ ; (4) 2243 keV SE of  $^{24}\text{Na}$ ; (5) 2113 keV  $^{56}\text{Mn}$ ; (6) 2062 keV DE of  $^{49}\text{Ca}$ ; (7) 1811 keV  $^{59}\text{Mn}$ ; (8) 1779 keV  $^{28}\text{Al}$ ; (9) 1732 keV DE of  $^{24}\text{Na}$ ; (10) 1434 keV  $^{52}\text{V}$ ; (11) 1369 keV  $^{24}\text{Na}$ ; (12) 1268 keV SE of  $^{28}\text{Al}$ ; (13) 1014 keV  $^{27}\text{Mg}$ ; (14) 846 keV  $^{50}\text{Mn} + ^{27}\text{Mg}$ ; (15) 757 keV DE of  $^{28}\text{Al}$ ; (16) 511 keV  $\beta^+$  annihilation; (17) 320 keV  $^{51}\text{Ti}$ .

Dr. Pátzay György

Radiokémia-V

13

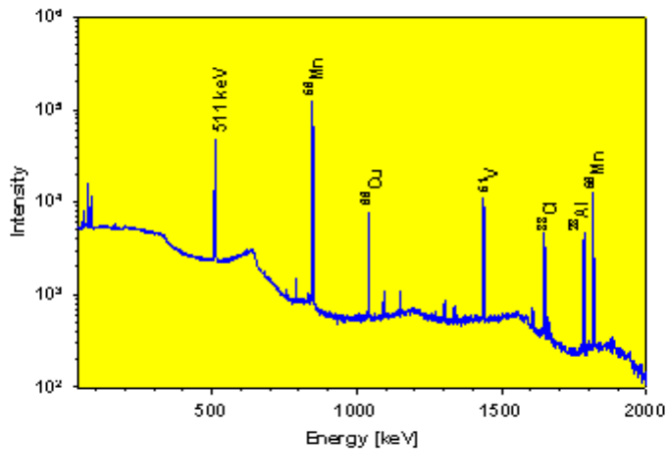


**Figure 5**  $\gamma$ -Ray spectrum of a neutron-activated blood sample taken with a Ge(Li) detector. (a) Irradiated bare with reactor neutrons; (b) irradiated in a Cd shield.

Dr. Pátzay György

Radiokémia-V

14

Egy aeroszol szűrő  $\gamma$ -spektruma NAA után

Besugáztási idő: 1 min

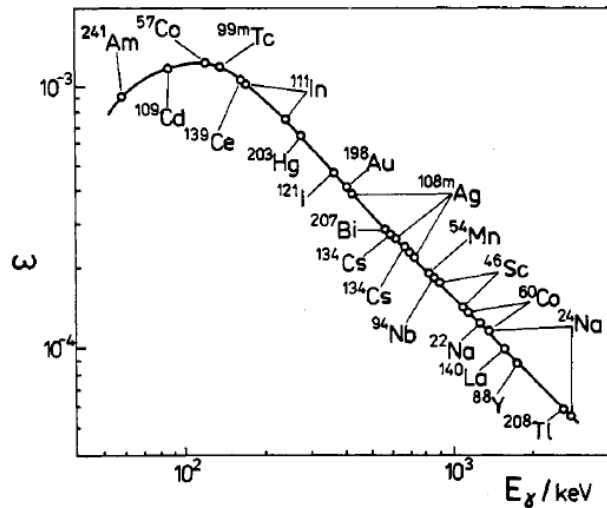
Mérési idő: 7 min

„Hűtési” idő: 3 min

Dr. Pátzay György

Radiokémia-V

15

60 cm<sup>3</sup>-es Ge(Li) félvezető detektor energia-hatásfok kalibrációs görbéje

Dr. Pátzay György

Radiokémia-V

16



**MENNYISÉGI ELEMZÉS Abszolút módszer**

$$A_i = \Phi \cdot \sigma \cdot N \left( 1 - e^{-\frac{0,693}{t_{1/2}} t_a} \right) \cdot e^{-\frac{0,693}{t_{1/2}} t} \cdot \frac{\lambda \cdot t_{mérés}}{1 - e^{-\lambda \cdot t_{mérés}}} \quad N = \frac{A_i}{\Phi \cdot \sigma \cdot \left( 1 - e^{-\frac{0,693}{t_{1/2}} t_a} \right) \cdot e^{-\frac{0,693}{t_{1/2}} t_{mérés}} \cdot \frac{\lambda \cdot t_{mérés}}{1 - e^{-\lambda \cdot t_m}}}$$

Az N célmagok számának meghatározása az aktivitás alapján. Ritkán alkalmazzák mert:

- Ismerni kell hozzá a mért  $\gamma$ -vonalhhoz tartozó pontos detektor határfokot
- A hatáskeresztmetszet értékek csak becült átlagos értékek, hibájuk  $\pm 50\%$ !
- A fluxus pontos meghatározása is nehézkes, mert időben változik. A neutron források nem monoenergiásak.

**Relatív módszer**

$$\frac{A_{\text{ismeretlen}}}{A_{\text{standard}}} = \frac{N_{\text{ismeretlen}}}{N_{\text{standard}}}$$

Ez a gyakoribb megoldás. Egyponos kalibráció megfelelő eredményt szolgáltathat.

**Mint a legtöbb analitikai módszernél az ismeretlen mintát és a standardot azonos módon kell kezelni (aktivációs idő, forrás, pozíció, számlálási körülmények, mintatartó, mátrix stb.).  $\pm 0,1\%$ -os pontosság érhető el, tipikusan  $\pm 2\%$ .**

**Neutronforrások**

- Magreakcióval
- Izotópforrással
- részecskegyorsítóval

Dr. Pátzay György

Radiokémia-V

17

**Az NAA módszer érzékenysége ( $\mu\text{g}$ )**

Periodic Table of the Elements  
Activation analysis sensitivities

Sensitivities are expressed as the micrograms of the naturally occurring element that must be present in the entire sample to be detected and determined by the Activation Analysis Service of General Atomic. By special arrangement, the sensitivities of many of the elements can be increased up to 100-fold. Sensitivities are for interference-free conditions.

1 H NA																	2 He NA						
3 Li 0.0008 p	4 Be 15 p																	5 B 1.1 p	6 C 0.1c	7 N 1.c	8 O 1.c	9 F 0.4	10 Ne 2.
11 Na 0.004	12 Mg 0.5																	13 Al 0.004	14 Si 1.FS	15 P 0.2 b	16 S 4 bFS	17 Cl 0.05	18 Ar 0.002
19 K 0.2	20 Ca 4	21 Sc 0.001	22 Ti 0.1	23 V 0.002	24 Cr 0.3	25 Mn 0.0001	26 Fe 2 FS	27 Co 0.01	28 Ni 0.7	29 Cu 0.002	30 Zn 0.1	31 Ga 0.002	32 Ge 0.1	33 As 0.005	34 Se 0.01	35 Br 0.003	36 Kr 0.01						
37 Rb 0.02	38 Sr 0.005	39 Y 0.4	40 Zr 0.8	41 Nb 3.	42 Mo 0.1	43 Tc NA	44 Ru 0.04	45 Rh 0.005	46 Pd 0.03	47 Ag 0.004	48 Cd 0.005	49 In 0.0006	50 Sn 0.03	51 Sb 0.007	52 Te 0.03	53 I 0.002	54 Xe 0.1						
55 Cs 0.001	56 Ba 0.02	57 <sup>La</sup> 0.005	72 Hf 0.0006	73 Ta 0.1	74 W 0.004	75 Re 0.0008	76 Os 1.	77 Ir 0.0003	78 Pt 0.1	79 Au 0.0005	80 Hg 0.08	81 Tl 1.b	82 Pb 0.5 p	83 Bi 1.b	84 Po NA	85 At NA	86 Rn NA						
87 Fr NA	88 Ra NA	89 <sup>Ac</sup> NA																					
			58 Ce 0.2	59 Pr 0.03	60 Nd 0.03	61 Pm NA	62 Sm 0.001	63 Eu 0.0001	64 Gd 0.007	65 Tb 0.03	66 Dy 0.0003	67 Ho 0.003	68 Er 0.002	69 Tm 0.2	70 Yb 0.02	71 Lu 0.0003							
			90 Th 0.2	91 Pa NA	92 U 0.003	93 Np NA	94 Pu NA	95 Am NA	96 Cm NA	97 Bk NA	98 Cf NA	99 Es NA	100 Fm NA	101 Md NA	102 No NA	103 (Lw) NA							

Key

Atomic number → 33 As → Symbol

0.005 → Sensitivity in micrograms (interference free)

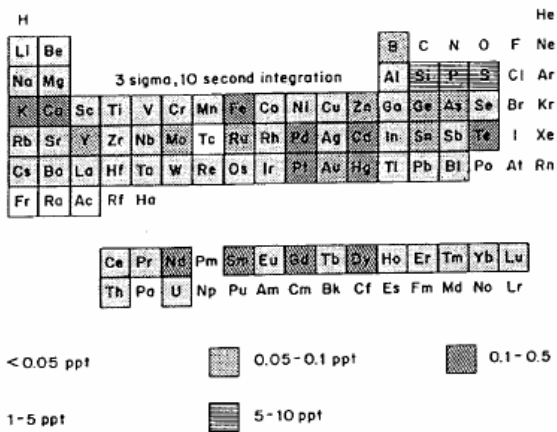
FS - Fast neutrons Fission spectrum, b - Beta count, p - Reactor pulse, c - Bremsstrahlung radiation required. NA - Analysis not normally performed at GGA

Dr. Pátzay György

Radiokémia-V

18

### Az ICP-MS módszer detektálási küszöbe értékei (ppt)



Dr. Pátzay György

Radiokémia-V

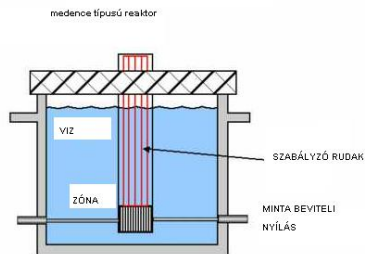
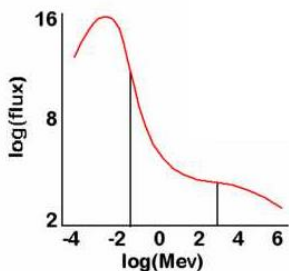
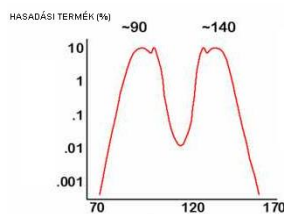
19

### Reaktorok, mint neutronforrások

3-6%-ban  $^{235}\text{U}$ -ra dúsított fűtőelemet alkalmaznak.  $^{235}\text{U} + n_{\text{th}} \rightarrow 2\text{ff} + \sim 2,5n + \sim 200 \text{ MeV}$

A hasadvány termékek az ún kétpúpú görbe mentén oszlanak meg.

A reaktorok neutron fluxusa  $10^{11}$ - $10^{15} \text{ n}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$  között változik. Néhány impulzus reaktor fluxusa elérheti  $10^{17}$ - $10^{21} \text{ n}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$  értéket. A neutronok kezdetben gyors neutronok



Dr. Pátzay György

Radiokémia-V

20

### Moderátorok

Legtöbbször  $H_2O$ ,  $D_2O$

Könnyűvízes reaktorok: víz a moderátor és a hűtőközeg is.

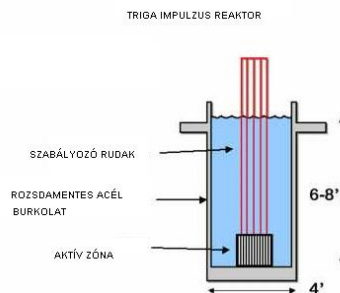
Nehézvízes reaktorok:  $D_2O$ -val dúsított víz a moderátor és a hűtőközeg. Nem igényel  $^{235}U$  dúsítást! N keletkezik a  $d(\gamma, n)H$  reakcióval is.

### Szabályozó rudak

**Nagy neutronadszorpcióval rendelkező anyagok:**  $^{10}B$  3838 barn,  $^{113}Cd$  24 barn,  $Gd$  izotóptól függően 80-255000 barn. Ezeket rendszerint ötvözetek formájában alkalmazzák.

### Impulzusreaktor

TRIGA, Slowpoke, Pulsar típusok.  
Urán-hidridet alkalmaznak fűtőelemként is és moderátorként is. Rövid ideig magas fluxust képesek generálni.



Dr. Pátzay György

Radiokémia-V

21

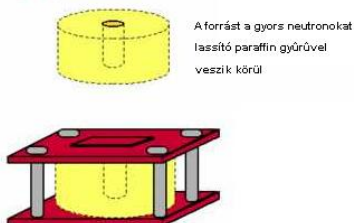
### Izotóp neutronforrások

$^9Be(\gamma, n)^8mBe$  neutronforrások: berilliumot visznek be  $\gamma$ -sugárzóval összekeverve, a  $\gamma$  sugárzás energiája legalább 1,6 MeV kell legyen. Általában  $^{24}Na$  radionuklidot használnak, mely 2,75 MeV-os  $\gamma$  kvantumokat lövell ki. A forrás fluxusa  $10^9$  n/(cm<sup>2</sup>.s) 1Ci  $^{24}Na$  esetén. A nagyenergiás („kemény”)  $\gamma$  sugárzás miatt komoly árnyékolás szükséges.

$^9Be(\alpha, n)^{12}C$  neutronforrások: a berilliumot  $\alpha$  sugárzó radionukliddal keverik össze. Kisebb árnyékolás szükséges. Legismertebb a  $^{239}Pu$ -Be,  $^{226}Ra$ -Be,  $^{210}Po$ -Be forrás.

1Ci  $^{239}Pu$   $10^6$  n/(cm<sup>2</sup>.s) neutronfluxust generál. A forrás hosszú élettartamú (~24000 y).

#### Pu(Be)



Dr. Pátzay György

Radiokémia-V

22

•**ABC neutronforrások:** Amerícium, Berillium és Curium keveréke, az Am és Cm  $\alpha$  sugárzásának hatására a Be-ből neutron lép ki, fluxusa  $10^5/\text{Ci}$

• $^{252}\text{Cf}$  neutronforrás: ez egy spontán neutron kibocsátó nuklid, közel pontforrást képez magas fluxussal. Sajnos elég rövid élettartamú ( $t_{1/2}=2,6\text{y}$ ) és nagyon drága ( $10\$/\mu\text{g}$ ).

• $1\text{ mg } ^{252}\text{Cf}$   $10^6\text{ n}/(\text{cm}^2\cdot\text{s})$  fluxust generál. A kisméretű forrásból egyszerre több is használható és uránnal körülvéve a fluxus felerősíthető  $10^{11}\text{ n}/(\text{cm}^2\cdot\text{s})$  értékre!

### Részecskegyorsítók mint neutronforrások

**Cockroft-Walton:** (p, d,  $\alpha$ ) pl.  $^2\text{H}(\text{d},\text{n})^3\text{He}$ ,  $^3\text{H}(\text{d},\text{n})^4\text{He}$

**Lineáris gyorsító:** nagyon hosszú lehet óriási gyorsítás érhető el.

**Van de Graaf generátor**

**Neutronforrások költségei: a reaktor termeli a legolcsóbban a neutront**

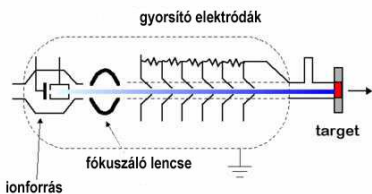
Forrás	költség(\$)	fluxus	n/\$
Reaktor	1000000	$10^{12}$	$10^6$
Cockroft-Walton	50000	$10^8$	2000
Van de Graaf	200000	$10^8$	500
Izotóp forrás	>1000	$10^5$	100

Dr. Pátzay György

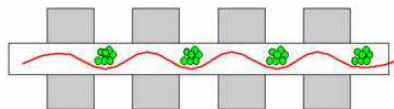
Radiokémia-V

23

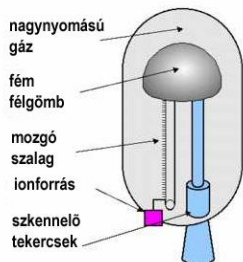
### Cockroft-Walton Gyorsító



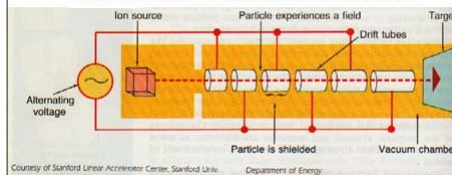
### Lineáris gyorsító



### Van de Graaff generátor



### Linear Accelerator



Dr. Pátzay György

Radiokémia-V

24

*Gyorsított protonnal (p) és deuteronnal előállított monoenergiás neutronok*

<i>Reakció</i>	<i>Q érték (MeV)</i>
$^3\text{H}(d,n)^4\text{He}$	17.6
$^2\text{H}(d,n)^3\text{He}$	3.27
$^{12}\text{C}(d,n)^{13}\text{N}$	- 0.281
$^3\text{H}(p,n)^3\text{He}$	- 0.764
$^7\text{Li}(p,n)^7\text{Be}$	- 1.65

**( $\alpha$ ,n) Neutronforrások**

<i>forrás</i>	<i>átl. Neutron energia (MeV) felezési idő</i>	
$^{210}\text{PoBe}$	4.2	138 d
$^{210}\text{PoB}$	2.5	138 d
$^{226}\text{RaBe}$	3.9	1600 y
$^{226}\text{RaB}$	3.0	1600 y
$^{239}\text{PuBe}$	4.5	24100 y

Dr. Pátzay György

Radiokémia-V

25

**( $\gamma$ ,n) Neutronforrások**

<i>Forrás</i>	<i>Neutronenergia (MeV)</i>	<i>Felezési idő</i>
$^{24}\text{NaBe}$	0.97	15.0 h
$^{24}\text{NaD}_2\text{O}$	0.26	15.0 h
$^{116}\text{InBe}$	0.38	54 min
$^{124}\text{SbBe}$	0.024	60 d
$^{140}\text{LaBe}$	0.75	40 h
$^{226}\text{RaBe}$	0.7 (maximum)	1600 y

**Nuklidok neutronbefogási hatáskeresztmetszete**

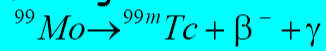
<i>Nuklid</i>	<i>hatáskeresztmetszet (barn)</i>
$^{10}\text{B}$	3837
$^{11}\text{B}$	0.005
$^{12}\text{C}$	0.0035
$^1\text{H}$	0.33
$^{14}\text{N}$	1.70
$^{35}\text{Cl}$	43.6
$^{23}\text{Na}$	0.534
$^{157}\text{Gd}$	254,000
$^{153}\text{Gd}$	0.02

Dr. Pátzay György

Radiokémia-V

26

## "Izotóp tehén" Nuklidgenerátor



$$\begin{array}{cc} \uparrow & \uparrow \\ t_{1/2} = 67 \text{ h} & t_{1/2} = 6 \text{ h} \end{array}$$

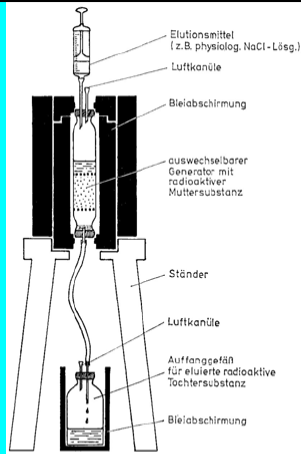


Abb. 2. Schema eines Nuklidgenerators

Emrich D: Nuklearmedizin; Funktionsdiagnostik, Thieme 1971

Dr. Pátzay György

Radiokémia-V

27

## Nuklidgenerátor: Aktivitás az időben

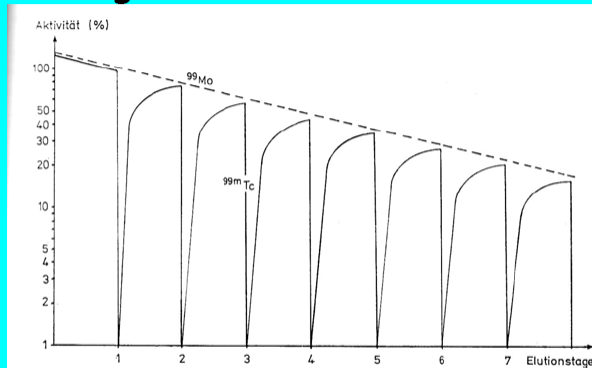


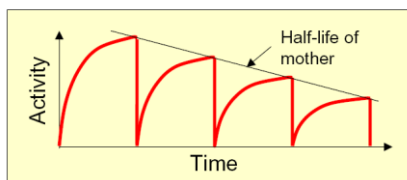
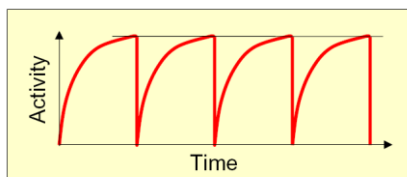
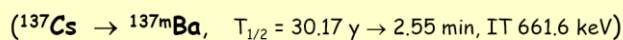
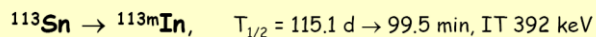
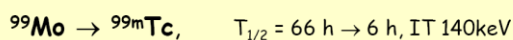
Abb. 3. Halblogarithmische Auftragung des Aktivitätsverlaufs von Mutter- und Tochternuklid im  ${}^{99}\text{Mo}$ - ${}^{99m}\text{Tc}$ -Generator bei täglicher Elution (weitere Erklärung s. Text)

Emrich D: Nuklearmedizin; Funktionsdiagnostik, Thieme 1971

Dr. Pátzay György

Radiokémia-V

28



Dr. Pátzay György

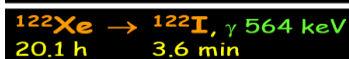
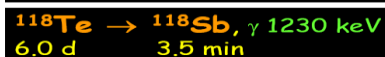
Radiokémia-V

29

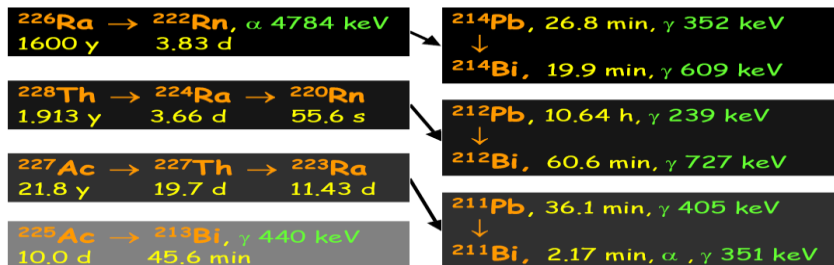
### Hasznos generátor reakciók (EC, $\beta^- + \gamma$ )



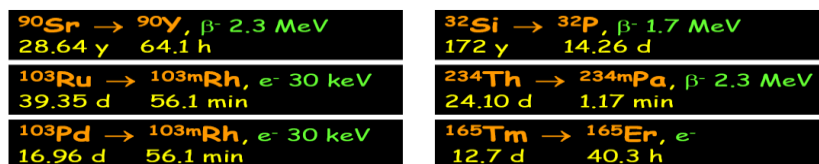
### Hasznos generátor reakciók ( $\beta^+$ )



### Hasznos generátor reakciók ( $\alpha$ )



### Hasznos generátor reakciók ( $\beta^-e^-$ )



Dr. Pátzay György

Radiokémia-V

31

### Hasznos generátor reakciók ( $\beta^+$ )



Dr. Pátzay György

Radiokémia-V

32



## Izotópeffektusok

Eltérések a fizikai és kémiai tulajdonságokban egy elem izotópjai, vagy annak vegyületei között

- molekulatömegek különbsége miatt (→ hőmozgás, eltérő mozgás erőterben, más mechanikai tulajdonság)
- molekulán belüli tömegmegoszlás megváltozása (→ színképvonal eltolódás, inermolekuláris kölcsönhatások, reakcióképesség, reakciósebesség)

### Mechanikai effektusok

- sűrűségkülönbség  
pl.  $D_2O$   $\rho = 1,108 \rightarrow$  dúsítás meghatározása  $\rho^*/\rho = M^*/M$  eltérő a H-híd és a D-híd
- gravitációs térben a nehezebb izotóp alul dúsul
- centrifugában a nehezebb izotóp kívül dúsul  $\rightarrow$  dúsítás
- elektromos és mágneses térben különböző pályákon haladnak a fajlagos töltés ( $e/m$ ) függvényében.  $\rightarrow$  tömegspektrométer (elválasztás, izotópösszetétel meghatározás)
- viszkozitás, szupravezetés kritikus hőmérséklete függ az izotópösszetételtől

### Spektroszkópiai effektusok

- Vonal eltolódás az elemi spektrumban:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

$R$  - Rydberg állandó

$$R_H = 109677,6 \text{ cm}^{-1}, R_D = 109707,4 \text{ cm}^{-1}$$

- eltolódnak az infravörös spektrum rotációs és rezgési sávjai (eltérő tömegeloszlás a molekulán belül).

Dr. Páztay György

Radiokémia-V

33

## Izotópeffektus

$H_2O$  és  $D_2O$  fizikai tulajdonságai:

Vegyület	Fprráspont	Fagyáspont	Maximális sűrűség hőmérséklete
$H_2O$	100	0	3,8
$D_2O$	101,2	3,8	11,6

Dr. Páztay György

Radiokémia-V

34

### Izotópeffektusok kémiai egyensúlyokban

- izotópkicserélődés különböző vegyületek között,  
pl.  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}$ , a vízben 2,3-szor annyi D mint a  $\text{H}_2\text{S}$ -ben.  
 $\text{NH}_3-\text{NH}_4^+$ -oldat, az oldatban 3%-kal több  $^{15}\text{N}$
- izotópkicserélődés egy vegyület különböző molekulái között:  
pl.  $\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HDO}$   $K = 4$  szobahőmérsékleten

### Fázisegyensúlyi izotópeffektusok

- gőznyomás - pl.  $\text{D}_2\text{O}$  3,3 °C-kal magasabb hőmérsékleten forr →  
dúsítás desztillálással a visszamaradó frakcióban D dúsul
- víz-jég egyensúly,  $\text{D}_2\text{O}$  fagyáspontja: -3,8 °C  
eltérő oldhatóság vízben és nehésvízben
- izotópmolekulák eltérő adszorpciója

### Reakciókinetikai izotópeffektus

- $\text{D}_2\text{O}$  lassabban bomlik a víz elektrolízisekor

Dr. Pátzay György

Radiokémia-V

35

### Biokémiai és biológiai effektusok

- módosulás a fehérjék szerkezetében a H-híd kötés megváltozása miatt, térszerkezet is
- a nehésvízben számos életfolyamat lelassul, vagy megáll
- fotoszintézis során jobban asszimilálódik a  $^{12}\text{C}$ , mint a  $^{13}\text{C}$ , és a  $^{14}\text{C}$ .

### Izotópösszetétel ingadozásai a természetben

Izotópeffektusok miatt:

- gravitációs erőterben a nehezebb alul dúsul
- fázisegyensúly (Jeges-tenger D tartalma magasabb, mint a déli tengereké)
- biológiai folyamatok
- diffúziós, kémiai folyamatok

Nem izotópeffektusok miatt:

- radioaktív eredet (Pb)
- Oklo-jelenség (Gabon  $^{235}\text{U}$  aránya csak 0,6% → természetes atomreaktor működött)

Alkalmazás:

- kormeghatározás
- eredetvizsgálat
- geológiai hőmérséklet vizsgálata

Dr. Pátzay György

Radiokémia-V

36

## Izotópösszetétel meghatározása

### izotópeffektuson alapuló módszerek

- sűrűségmérés (nehésvíz)
- spektroszkópia - vonalak intenzitásarányaiból
- tömegspektrometria

### Más módszer

- radioaktív sugárzás alapján
- magreakció
  - neutronaktivációs analízis
  - prompt- $\gamma$  aktivációs analízis

### Izotópdúsítás

- centrifugálás
- desztilláció, rektifikálás
- elektrolízis
- elektrolízis - szétválasztás ionmozgékonyaság alapján
- termodiffúzió
  - hőmérsékletgradiens  $\rightarrow$  koncentrációgradiens
  - diffúzió  $\rightarrow$  konc. grad. kiegyenlítése
  - a két folyamat egyensúlya

Dr. Pátzay György

Radiokémia-V

37

- gázdifúzió
  - gázmolekulák sebességének molekulatömeg-függése
  - pórusos hártán áthaladva dúsul a gáz
  - urándúsítás:  $\text{UF}_6$ , 56 °C-on szublimál
  - elvi dúsítási tényező:
 
$$\alpha = (352/349)^{1/2} = 1,0043 \text{ (gyak. 1,003)}$$
- tömegspektrométer - ionáram szétválasztása egylépcsőben, igen kis kitermelés

Dúsító kaszkádok

dúsítás =  $\alpha^n$ ,  $n$  - fokozatok száma

pl. urándúsítás gázdifúzióval:

 $^{235}\text{U}$ :  $f = 0,72\% \rightarrow 3,6\%$ -os dúsítás,

$$n = \log(3,6/0,72) / \log 1,003 = 537 > 500 \text{ fokozat}$$

Dr. Pátzay György

Radiokémia-V

38

## RADIOAKTÍV NYOMJELZŐK

Radioaktív nyomjelző anyag alkalmazható folyamatok tanulmányozásához, anyagok nyomon követéséhez, mennyiségi és minőségi elemzéshez. A nyomjelző radioizotóp kiválasztását több paraméter befolyásolja:

- Azonos módon kell viselkednie mint a jelezni kívánt anyag.
- Megfelelően hosszú felezési idővel kell rendelkeznie a vizsgálati időhöz viszonyítva.
- A nyomjelző által kibocsátott radioaktív sugárzásnak jól mérhetőnek kell lennie.
- Nem lehet túl költséges.

**Előnyei: kiváló ppb nagyságrendű érzékenységgel bír.** (pl. 1 g mintában egy jelenlévő komponenst 1 ppb( $10^{-9}$ g) érzékenységgel 1 percig mérve, a radioaktív nyomjelzőből csak a komponens 0,1%-nak megfelelő mennyiség ( $10^{-12}$  g) szükséges.

Egy 10 napos (14400 perc) felezési idejű, 100-as atomtömegű radioizotóp sugárzását 10%-os detektor hatásfokkal 1 percig mérve:

$$N_t^* = N_{t_0}^* \cdot e^{-\ln(2) \cdot t / t_{1/2}} \quad N_{t_0}^* = \frac{10^{-12}}{100} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 6,022 \cdot 10^9$$

$$\text{1 perces mérési idő esetén: } A_t = \frac{N_{t_0}^* - N_t^*}{\Delta t} = \frac{6,022 \cdot 10^9 (1 - e^{-\frac{0,693}{14400} \cdot 1})}{1} = 289706 \text{ dpm}$$

Ez 10%-os detektor hatásfok esetén 28971 cpm beütésszámmal felel meg, ami jól mérhető.

A nyomjelzős mérés sajátja, hogy olyan nukleáris jellemzőt mérünk, mely **független az anyag kémiai formájától** és így az interferencia hatás lecsökken. A legtöbb radionuklid egymástól jól megkülönböztethető és a legtöbb mag rendelkezik jó nyomjelző radioaktív izotóppal.

Az eljárás **gyors és egyszerű**, a legtöbb minta radioaktivitás közvetlenül mérhető, az analízis leghosszabb idejét a beütésszám mérés teszi ki.

A nyomjelzők ára **viszonylag olcsó**, az elemzés mintánkénti költsége 2-400 Ft.

Az elemzés **roncsolás mentes**, de a méréshez használt minta egyéb célra nem használható. Ha a radionuklid nyomjelző felezési ideje eléggé nagy a jelzett minta többször újra mérhető. Rövid élettartamú nyomjelzőt alkalmazva a minta rövid időn belül más célra is alkalmazható.

**Hátrányai: nem minden radionuklid áll abban a formában rendelkezésre, amely a nyomjelzésben felhasználható.**

A radioaktív sugárzás **felszakíthatja a kémiai kötéseket**. A nyomjelző tartalmazhat ismeretlen **szennyező anyagokat is**.

**Izotóp effektusok léphetnek fel** (megváltozhatnak a reakció sebességek, a kromatográfiás elválasztás tulajdonságai stb.). **Legrosszabb a  $^3\text{H}$** , mely 3x nehezebb a normál hidrogénénél, a  **$^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  arány  $\sim 1,05$  sokkal jobb**. Ha nyomjelző a mintához képest csak elenyésző mennyiségben van jelen a probléma nem jelentős.

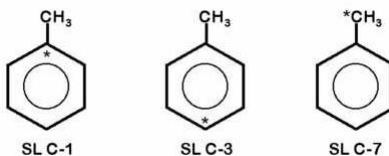
A nyomjelzős mérés technika **speciális radiokémiai, dozimetriai, mérés technikai ismereteket igényel**. A radioaktív izotóppal történő munkavégzés előtt **jogosítványt és orvosi alkalmasságot kell szerezni**.

**A radioaktív izotópokkal szemben nagy a társadalmi ellenézés és alkalmazásuk rendszeres szigorú hatósági ellenőrzést von maga után.**

Nyomjelző radioaktív izotóp kiválasztása: célszerű a vizsgált mintával azonos kémiai formában beszerezni. A szerves anyagoknál ez korlátokba ütközik. A szerves anyagokat gyakran  $^3\text{H}$ -val, vagy  $^{14}\text{C}$ -vel jelölik és ismerni kell a szükséges jelölés helyét és típusát.

A jelölés lehet **általános jelölés**, a radionuklid a vegyületben bármely helyzetben előfordulhat (pl.  $^{14}\text{C}$ -toluol,  $^{14}\text{C}_6\text{H}_5^{14}\text{CH}_3$ ), **gyűrűn belül általános jelölés** (a jelölés a gyűrű bármely szénatomján lehet (pl.  $^{14}\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ),

**Specifikus jelölés:** a jelölés a vegyület egy adott egyedi helyén található



A specifikus jelölés nem lehetséges minden egyes helyzetre! Függetlenül a jelölés kémiai lépéseitől, a költségektől, az igénylők létszámától.

**Fajlagos aktivitás:** a nyomjelző radioizotópos tisztaságát, a végleges detektálási küszöböt jelzi. Leggyakrabban mCi/mmol mértékegységet alkalmaznak, a katalógusok is ezt tartalmazzák.

**Hordozómentes készítmény:** a kérdéses nyomjelző atomok mindegyike radioaktív. Általában néhány egyszerű szerves vegyületnél készíthető (hordozómentes foszfor, jód stb.)

A fajlagos aktivitás mindig jellemző a  $^{14}\text{C}$ -jelzett vegyületekre.

Példa: vegyünk 1 g általánosan jelzett benzolt. Ha minden egyes benzol molekula tartalmaz 1 db  $^{14}\text{C}$  atomot, akkor 1 g benzol az 0,01282 mol, így 0,01282 mol  $^{14}\text{C}$  atomot tartalmaz.

A  $^{14}\text{C}$  felezési ideje 5730 év, így a  $0,0128 \text{ mol } ^{14}\text{C}$  aktivitása:

$$N = N^* = 0,0128 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot e^{\frac{-0,6931 \text{ min}}{3,0110^9 \text{ min}}} = 1,77 \cdot 10^{12} \text{ dpm} = 0,788 \text{ Ci}$$

Ez egy óriási aktivitás! Általában ennél jóval kisebb aktivitásokkal kívánunk dolgozni a nyomjelzéstechnikában. Emellett ritkán lehet hozzájutni hordozómentes radionuklidokhoz. Természetesen az adott körülmények között a lehető legnagyobb fajlagos aktivitással célszerű dolgozni. Az alacsony fajlagos aktivitási nyomjelzők a radioaktív atomok mellett nagy mennyiségben tartalmazzák ugyanazon elem inaktív magjait is és hozzáadva az ilyen nyomjelzőt, előfordulhat, hogy a radioaktív készítménnyel bevitt magok száma nagyobb, mint a mintában jelenlévő eredeti tartalom. A nyomjelzőben, a jelenlévő radioaktív atommagok mellett előforduló ugyanilyen inaktív magokat **hordozónak**, a készítményt **hordozós nyomjelző anyagnak** nevezzük. Így a fajlagos aktivitás meghatározza a kimutathatósági határt.

Példa: 1 mCi/mmol Cd fajlagos aktivitású  $^{109}\text{Cd}$  nyomjelzőnél meddig hígítható az eredeti oldat?

Ez a nyomjelző tisztaságától, a detektor számlálási hatásfokától és a minta méretétől függ. Tegyük fel, hogy 5 ml mintánál 5000 cpm beütést igényelünk és a detektor hatásfoka 20%.

Így, 5ml minta szükséges aktivitása:

$$A = \frac{5000 \text{ cpm}}{0,2 \text{ cpm/dpm}} = 25000 \text{ dpm}$$

$$25000 \text{ dpm} / 2,22 \cdot 10^{12} \text{ Ci/dpm} = 1,13 \cdot 10^{-8} \text{ Ci} = 0,0113 \mu\text{Ci}$$

$$0,0113 \mu\text{Ci} / 5 \text{ ml} = 2,26 \mu\text{Ci/liter} \rightarrow 2,25 \mu\text{molCd} = 2,26 \cdot 10^9 = 246 \mu\text{gCd/liter}$$

Tehát a nyomjelző törzsoldatot úgy kell hígítani, hogy minimálisan  $246 \mu\text{g } ^{109}\text{Cd}$  nyomjelzőt kell adagolni 1 liter nyomjelzett oldatba, ekkor 5 ml minta várható beütésszáma 20%-os detektor hatásfok mellett 5000 cpm.

A nyomjelzésnél figyelembe kell venni a nyomjelző sugárzásának jellemzőit is, így a :

**•felezési idejét.**

Olyan nyomjelző radionuklidot kell választani, mely e vizsgálat céljainak megfelel és kereskedelemben kapható. Természetesen a nyomjelző radionuklid felezési idejének jelentősen nagyobbak kell lennie, mint a vizsgálat ideje. Pl. 24 órás vizsgálatához legalább 1hetes felezési idővel rendelkező radionuklidot kell választani. Ha ez nem biztosítható a bomlással korrigálni kell a mérési adatokat! Ugyanakkor a lehető legrövidebb felezési idejű radionuklidot kell választani.

Példa: a Ni radioaktív izotópjai

Izotóp	$t_{1/2}$	nyomjelző alkalmazás
Ni-56	6,1 nap	5 perces galvanizálási vizsgálat
Ni-59	7600 év	„radioaktív óra„
Ni-63	100 év	terhelési kopásvizsgálat
Ni-65	2,52 óra	baktériumok Ni felvétele

Számos magnak csak rövidebb élettartamú radioaktív izotópja létezik (pl. réznél a leghosszabb felezési idő 61,7 óra). A nagyon rövid felezési idejű radioaktív izotópokat kereskedelembe nem forgalmazzák.

•**A sugárzás típusát**

Csak olyan radionuklid alkalmazható, mely valamilyen sugárzást kibocsát. A  $^{14}\text{C}$ ,  $^3\text{H}$  és  $^{63}\text{Ni}$   $\beta$ -sugárzók, ezeknél célszerű folyadékszcintillációs mérést végezni. A  $Z < 83$  elemek radionuklidjainak zöme vegyes  $\beta^-$  vagy  $\beta^+$  és  $\gamma$ -sugárzást bocsát ki.

•**A költségeket**

A fémek, szerves formában relatíve olcsók, a szerves nyomjelzők költsége erősen szór és függ a jelzés típusától és helyétől, a fajlagos aktivitástól és a nyomjelző közkedveltségétől. Célszerű az áránlatok között válogatni.

Dr. Pátzay György

Radiokémia-V

45

## NYOMJELZŐK RADIOANALITIKAI ALKALMAZÁSA

Néhány eljárás tartalmazza a nyomjelző mintához való hozzáadását és visszanyerését, valamint a nyomjelző mintával történő kölcsönhatását. Ilyen a:

- Izotóphígításos elemzés
- Telítési elemzés
- Szubsztöchiometriás elemzés
- Fordított izotóphígítás

### I. Izotóphígításos elemzés

**Először Hevesy György és Hobbie Z. alkalmazta 1932-ben ólom meghatározására ásványokban.** Lényege: a mintában a nyomjelzőt összekeverik annak inaktív formájával, majd ezután egy reakciót vagy elválasztást valósítanak meg. Ez lehetővé teszi egy komponens mennyiségi meghatározását, anélkül, hogy azt mennyiségileg elválasztanánk a többi komponenstől.

Példa: naftalin meghatározása kőszénkátrányban. Jelezzünk meg  $^{14}\text{C}$  radionukliddal naftalint, a jelzés helye most érdektelen, nem lép fel kémiai reakció. Az így létrehozott, ismert fajlagos aktivitású nyomjelzőt keverjük el tökéletesen az ismeretlen mennyiségű naftalint tartalmazó kőszénkátrány oldattal. Ezután bármilyen elválasztást alkalmazhatunk a naftalin komponensre, csak az a lényeg, hogy egy „tisztá” frakciót nyerjünk. Mivel a  $^{14}\text{C}$  együtt „mozog” a naftalinnal, a hígított minta naftalin tartalmának fajlagos aktivitása a minta eredeti naftalin tartalmának megfelelően „hígul”.

Dr. Pátzay György

Radiokémia-V

46

Ha ismerjük a nyomjelző fajlagos aktivitását:

$$S_0 = \frac{A_0}{w_0}$$

Ahol

$S_0$  a nyomjelző fajlagos aktivitása (Bq/g)

$A_0$  a nyomjelző teljes aktivitása (Bq)

$w_0$  a nyomjelző tömege (g)

Ha ezt a nyomjelző mennyiséget összekeverem  $w_x$  ismeretlen tömegű inaktív, a nyomjelzővel azonos anyaggal, a fajlagos aktivitás a hozzáadott  $w_x$  tömeg miatt csökken:

$$S_x = \frac{A_0}{w_0 + w_x}$$

$S_x$  értéke a hígítás után kivett minta tömeg és aktivitás mérése után meghatározható. Ha a hígított mintából  $A_2$  aktivitású és  $m_2$  tömegű részletet kiveszünk és megmérünk  $S_x = A_2/m_2$  fajlagos aktivitás számítható és az ismeretlen  $m_x$  tömeg:

$$w_x = w_0 \left( \frac{S_0}{S_x} - 1 \right)$$

Ha  $w_x \gg w_0$

$$w_x = w_0 \frac{S_0}{S_x}$$

$\Rightarrow$

$$w_x = w_2 \frac{A_0}{A_2}$$

Tehát, ha  $w_2 \gg w_0$  a bevitt összaktivitást, a kivett minta tömegét és aktivitását kell csak ismerni!

Dr. Pátzay György

Radiokémia-V

47

Példa: 1 mg jelzett 100000 cpm beütésszámú naftalint 10 g kőszénkátrányhoz keverünk. A jelzett mintából eltávolítva 0,03 g naftalint nyerünk ki, melynek beütésszáma 4320 cpm. Mekkora a kőszénkátrány %-os naftalin tartalma?

$$S_0 = \frac{I_0}{w_0} = 100000 \text{ cpm} / 1 \text{ mg} = 100000 \text{ cpm} / \text{mg}$$

$$S_x = \frac{I_0}{w_0 + w_x} = 4320 \text{ cpm} / 30 \text{ mg} = 144 \text{ cpm} / \text{mg}$$

$$w_0 \cdot S_0 = (w_0 + w_x) \cdot S_x$$

$$w_x = \frac{w_0 (S_0 - S_x)}{S_x} = w_0 \left( \frac{S_0}{S_x} - 1 \right) = 1 \text{ mg} \left( \frac{100000}{144} - 1 \right) = 693,4 \text{ mg}$$

$$\% \text{ naftalin} = 100 \cdot \frac{0,6934 \text{ g}}{10 \text{ g}} \cdot 100 = 6,9\%$$

Az izotóphígítás lényeges része egy a meghatározni kívánt komponens tiszta frakciójának elválasztása. Néha az elválasztott frakció tisztaságát analitikai (NMR, kromatográfia, Op. stb.) ellenőrizzük. Az elválasztó lépésben bármely analitikai módszer (gravimetria, kolorimetria, kromatográfia, ioncsere stb.) használható.

Dr. Pátzay György

Radiokémia-V

48



Izotóphígítási analízist akkor alkalmaznak, ha:

- Adott hasonló tulajdonságú anyagok elegyében kell egy anyagot meghatározni és a mennyiségi elválasztás nehézkes, vagy lehetetlen (alkáli fémek, aminosavak, d-elemek).
- A meghatározandó anyag igen kis koncentrációjú és a tisztítás során anyagvesztés lép föl
- Az elemzést gyorsan kell elvégezni (bomlás, egyensúly eltolódás stb.).
- A meghatározandó anyag olyan tárolóban van, ahol csak egy része hozzáférhető (tartályok, vértérfigat, turbinán átfolyó víz).

Alkalmazása célszerű, ha kémiailag hasonló anyagok teljes elválasztása nehézkes, vagy lehetetlen, de egy részének tiszta állapotban történő elkülönítése könnyen elvégezhető. A elkülönítés lehet bepárlás, csapadékképzés, elektrolízis, extrakció, kromatográfia stb.. A leválasztott anyagmennyiség meghatározható tömegméréssel, titrálással, kolorimetrián stb.. Az anyag radioaktív és az inaktív izotópjának azonos kémiai állapotban kell lenniük és a radioaktív izotóp nem léphet izotóphígítási reakcióba más anyagokkal. Az izotóphígítás érzékenységet az elválasztás érzékenysége határozza meg, hibája a tömeg (térfogat) mérés és a beütésszám mérés hibájából tevődik össze. A hiba nagysága erősen függ a kezdeti és hígítás utáni fajlagos aktivitások arányától ( $S_0/S$ ).

Példa: emberi vértérfigat meghatározása. Az emberi véráramba 5 ml,  $5\mu\text{Ci}$  aktivitású  $^{24}\text{Na}$  tartalmú sóoldatot injektálunk be és 10 perc után (elkeveredés) 5ml vérmintát véve, annak aktivitása  $0,0125\mu\text{Ci}$ . Mekkora az ember vérenek térfogat?

Dr. Pátzay György

Radiokémia-V

49

$$S_0 = \frac{I_0}{V_0} = \frac{5\mu\text{Ci}}{5\text{ml}} = 1\mu\text{Ci/ml}$$

$$S_x = \frac{I_0}{V_0 + V_x} = \frac{5\mu\text{Ci}}{5 + V_x} = 0,0025\mu\text{Ci/ml} \quad V_x = 5\text{ml} \left( \frac{1}{0,0025} - 1 \right) = 1995\text{ml}$$

Az eddig tárgyalt **egyszerű izotóphígítás (DIDA)** mellett alkalmazzák még a **fordított izotóphígítást (RIDA)**, **kettős izotóphígítást** és **szubsztöchiometriás izotóphígítást (Sub-IDA)**.

#### •Fordított izotóphígítás

Ebben az esetben a „hordozós” radioaktív készítményben lévő aktív és inaktív izotópok mennyiségét kell meghatározni.

Ha  $w$  ismert tömegű inaktív izotóphoz hozzáadunk  $A_0$  aktivitású és ismeretlen  $w_0$  tömegű radioaktív izotópot és az elkeveredés után elválasztunk  $w_x$  tömegű  $A_x$  aktivitású,  $S_x = A_x/w_x$  fajlagos aktivitás alapján  $w_0$  értéke meghatározható.

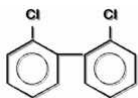
$$w_0 = \frac{w}{\frac{S_0}{S_x} - 1}$$

Dr. Pátzay György

Radiokémia-V

50

**Példa:** Vásároltunk egy  $^{36}\text{Cl}$  izotóppal jelzett PCB elegy etalont és kíváncsiak vagyunk az ábrán látható jelzett PCB molekulák mennyiségére a mintában. A PCB vegyület-családnak több mint 200 formája létezik.



A vásárolt 5 mg jelzett PCB aktivitása 10 mCi ( $^{36}\text{Cl}$ ). Ebből a jelzett PCB elegyből 0,1 mg mennyiséget kiveszünk és hozzáadunk egy, az ábrán látható inaktív PCB vegyületből 1 g mennyiséget. Az elegyet elválasztjuk és az adott PCB komponensnek megfelelő csúcshoz tartozó anyagmennyiségnek mérjük a beütésszámát.

Ha a kivett hígított minta tömege 0,3 g és aktivitása 4  $\mu\text{Ci}$ :

$$w_0 = \frac{w_x}{\left(\frac{A_0}{A_x} - 1\right)}$$

$$w_0 = \frac{0,3\text{g}}{\left(\frac{0,2\text{mCi}}{0,004\text{mCi}} - 1\right)} = 0,061\text{mg} \quad \frac{0,061}{0,1} \cdot 100 = 61\%$$

Dr. Pátzay György

Radiokémia-V

51

#### •Kettős izotóphígítás

Ebben az esetben is a radioaktív nyomjelzőben lévő  $w_0$  tömeg az ismeretlen, de azért, hogy elkerüljük a kis tömegek mérésénél jelentkező hibákat, a radioaktív komponens két azonos részletéhez adjuk hozzá különböző ismert mennyiségben az inaktív izotópját. Az elválasztások után meghatározzuk mindkét hígított mintából kivett két részlet fajlagos aktivitását ( $w_1, A_1, w_2, A_2$ ). A két mintában az össz-aktivitás azonos és így  $w_0$  meghatározható.  $S_1$ -nek és  $S_2$ -nek jelentősen különböznie kell, hogy a nevező ne legyen túl kicsiny!

$$S_1(w_0 + w_1) = S_2(w_0 + w_2) = S_0 \cdot w_0$$

$$w_0 = \frac{S_2 \cdot w_2 - S_1 \cdot w_1}{S_1 - S_2}$$

#### •Szubsztöchiometriás izotóphígítás

Suzuki és Ruzicka és Stary dolgozták ki, az egyik legérzékenyebb izotóphígítási módszer. Lényege, hogy az elválasztáshoz szükséges reagensből a sztöchiometrikusán szükségesnél kevesebbet adunk a meghatározandó komponenshez. Ez a tény teszi lehetővé, hogy a különböző koncentrációjú oldatokhoz ugyanannyi (de nem elegendő) reagenst adunk, akkor mindig azonos mennyiségű anyagot különítünk el.

Dr. Pátzay György

Radiokémia-V

52

Ha a  $w_x$  tömegű inaktív izotóp mennyisége az ismeretlen és ugyanezen elem radioaktív izotópját ismert mennyiségben tartalmazó nyomjelző áll rendelkezésre, akkor a meghatározás menete a következő:

-Az ismert  $w_0$  tömegű radioaktív nyomjelző oldathoz szubsztóchiometriás mennyiségben adunk lecsapószeret (extrahálószeret, komplexképző szeret stb.) és elválasztás után meghatározzuk az elválasztott  $w_1$  anyag  $A_1$  aktivitását ( $I_1$  beütésszámát).

-Ezután, ugyanennyi nyomjelzőhöz hozzáadjuk az ismeretlen  $w_x$  tömeget tartalmazó inaktív oldatot és ismét ugyanannyi szubsztóchiometriás mennyiségű elválasztó szeret adunk hozzá. Elválasztás után meghatározzuk az elválasztott  $w_1$  anyag  $A_2$  aktivitását ( $I_2$  beütésszámát). Ekkor felírható:

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{w_1 + w_x}{w_1}$$

$$w_x = w_1 \cdot \left( \frac{A_1}{A_2} - 1 \right)$$

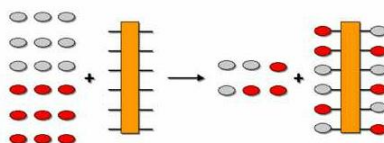
A módszer érzékenysége egyes elemekre (Zn, Hg, Fe, Cu) **eléri a  $10^{-9}$  g/ml-es érzékenységet**, ami jobb mint az AAS, amperometriás, spektrográfias stb. elemzési érzékenység.

Dr. Pátzay György

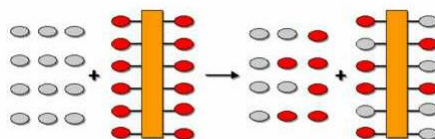
Radiokémia-V

53

A szubsztóchiometriás módszert általában akkor alkalmazzák, ha a reagens irreverzibilisen, vagy lassú egyensúllyal kötődik. A jelzett és jelzetlen egyedeket összekeverik és ezután versenyeznek, hogy korlátozott számú reagenshez kapcsolódhassanak.



Reverzibilis reakciók esetén a reagenst eleve telítjük a jelzett anyaggal, majd ezután hozzuk kapcsolatba az anyag inaktív formájával és megvárjuk az egyensúly beállítását.



Dr. Pátzay György

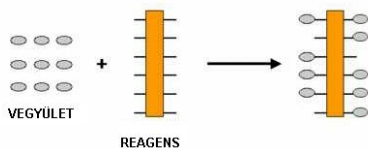
Radiokémia-V

54

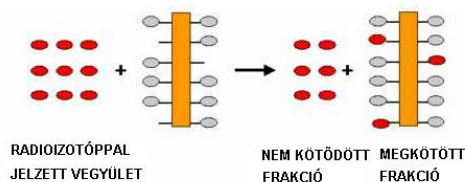
## II. Telítési (szaturációs) elemzés

Olyan izotóphígítás, ahol az eljárás része egy irreverzibilis reakció. Lépései:

1. Az ismeretlen mennyiséget tartalmazó mintához reagens feleslegét adunk.



2. Ezután a vegyület radioaktív izotóppal jelzett feleslegét adjuk hozzá.



Dr. Pátzay György

Radiokémia-V

55

Ezután a kötött és nem kötött frakciókat elválasztjuk és és mindegyik beütésszámát mérjük. A vegyület mennyisége meghatározható:

$$X_{\text{minta}} = X_t - X_{\text{kötött}}^*$$

Ahol  $X_{\text{minta}}$  a meghatározandó komponens mennyisége  
 $X_t$  a komponens összes leköthető mennyisége  
 $X_{\text{kötött}}^*$  a komponens aktív formában kötött mennyisége

Ha ezt az aljárást az antitest-antigén rendszerénél alkalmazzuk radioimmunassay (RIA) elemzésnek nevezzük. A RIA megjelenéséig csak a bioassay eljárást ismerték, melyhez egy specifikus baktérium kellett és azt figyelték, hogy a minta hogyan hatott a baktériumra.

## III. RIA radioimmunológiai módszerek (radioimmunassay)

**Berson és Yalow alkalmazta először 1960-ban.**  $^{131}\text{I}$ -al jelzett inzulint alkalmaztak két embercsoportnál, az egyik csoportban még senki nem kapott inzulint injekciót, a másikon pedig már mindenki kapott inzulint injekciót. Azt figyelték meg, hogy az első csoport tagjainál a második csoporthoz képest gyorsabb volt a  $^{131}\text{I}$ -al jelzett inzulint elvesztés.

Dr. Pátzay György

Radiokémia-V

56

Ez a megoldás iszonyatos szelektivitást és specifikusságot eredményezett, mivel az antitest-antigén rendszeren alapult. Egyes rendszerek esetén még  $10^{-12}$  M mennyiség is meghatározható. Az antitesteket patkányokkal lovakkal, egyéb állatokkal lehet kitermelni. Egyes esetekben kis polimereken elhelyezkedő kis jelölt molekulákat alkalmaznak. A teszteseteket kették (készletek) formájában forgalmazzák.

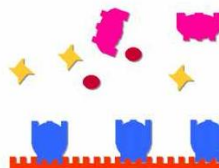
Jelöléshez bármely jelölő használható, bár egyesek alkalmazása korlátozott. Így a  $^{14}\text{C}$  aktivitása általában túl alacsony, a  $^3\text{H}$  pedig hajlamos kicserélődni. **Gyakori a  $^{125}\text{I}$  és  $^{131}\text{I}$  alkalmazása.**

#### A RIA lépései:

**1. Egy vérmintához immunoadszorbenset adagolnak és inkubálják az antitestek összegyűjtése céljából**



**2. Az inkubálás alatt az antitest, ha kapcsolatba kerül, összegyűlik az immunoadszorbensen**



Dr. Pátzay György

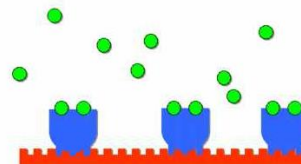
Radiokémia-V

57

**3. Ezután a mintát mossák, egyéb immunoglobulinok és szérum proteinek eltávolítására**



**4. Ezután hozzáadjuk a radioaktív jelzőt, pl.  $^{125}\text{I}$ -radioaktív izotópot**



**5. A jelölt antitesteket ezután eltávolítják az adszorbensről. Végül a reagens felhasználható. A kettében már ezeket a lépéseket végrehajtották.**



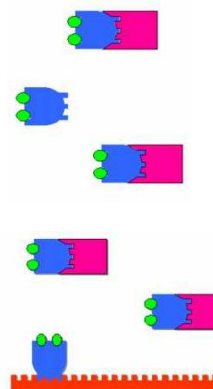
Dr. Pátzay György

Radiokémia-V

58

**6. A jelzett antitesteket feleslegben hozzáadják a mintához és inkubálják.**

**•Ezután hozzáadva az immunoadszorbenst, mely az összes felesleges antitestet megköti. Akár a mintához kötött frakció, akár a felesleget tartalmazó frakció megelemezhető.**



Ha túl magas az ismeretlen anyag elemezendő koncentrációja, a telítési elemzésnél az összes rögzítési hely felhasználásra kerül és növekvő koncentrációval egy maximum elérése után többé nem nő a válaszjel.

### **RIA összefoglalás:**

- A biológiai (bioassay) próbákhoz képest érzékenyebb és szelektívebb módszer.
- Egyszerű teszt „kitek” hozhatók létre, több mint 30 kit szerezhető be.
- A tesztek kalibrációs görbék látják el és egyszerű a használatuk.
- Gyorsan megtanulható, kevesebb munkafegyelmet igényel.

### **V. Stabil izotópos módszerek**

A legtöbb radioaktív nyomjelzős módszer alkalmazható stabil izotópok ( $^{13}\text{C} \rightarrow ^{14}\text{C}$ ,  $^2\text{H} \rightarrow ^3\text{H}$  stb.) helyett. Csak a stabil izotópok mennyiségét kell valamilyen nem-radioaktív módszerrel (pl. MS) meghatározni.

Előnyeik:

- számos stabil izotóppal jelzett minta beszerezhető.
- nem igényel szigorúan ellenőrzött és szabályozott radioaktív izotópos laboratóriumot,
- lehetséges a jelző izotóp helyén a szerkezet meghatározása is,
- mivel az NMR elemzésnél gyakran alkalmaznak stabil jelzőket a stabil izotópos módszerek többlet információt szolgáltatnak.

Hátrányaik:

- az alkalmazott anyagok ugyanolyan drágák, mint a radioaktív anyagok, de több kell belőlük,
- a radioaktív elemzési módszerekkel szemben kevésbé érzékeny módszerek,
- a tömegspektrometriás spektrum kiértékelése bonyolultabb.

## A RADIOAKTÍV KORMEGHATÁROZÁS MÓDSZEREI

**A radioaktív bomlási törvény segítségével minták kormeghatározása elvégezhető.**

Így: egykoron élt élőlények, tárgyi leletek, kőzetek, meteoritok, természetes vízminták, naprendszer életkora meghatározható. Mindegyik módszer számítás alapja:

$$N_t^* = N_{t_0}^* \cdot e^{-\lambda(t_0 - t_1)} \quad t_0 - t_1 = \frac{1}{\lambda} \cdot \ln\left(\frac{N_{t_0}^*}{N_t^*}\right)$$

$N_{t_0}^*$  a radioaktív magok száma  $t_0$  időben,  $N_{t_1}^*$  a radioaktív atommagok száma  $t_1$  időben,  $\lambda$  a radioaktív izotóp bomlási állandója.

Elfogadhatjuk, hogy a bomlási állandók függetlenek a kémiai formától, hőmérséklettől, nyomástól és egyéb paramétertől. A kormeghatározás kulcskérdése a minta kiindulási radioaktivitásának minél pontosabb ismerete. Két eljárás alkalmazása szokásos: **az egyensúlyi bomlási időmérés és a felhalmozódási időmérés módszere.**

### Egyensúlyi bomlási időmérés

Ebben a modellben a feltételezések szerint az anyaelem egyensúly állt be, a radioaktív izotópok keletkezési és bomlási sebessége azonos. Az egyensúly mindaddig fenn áll, amíg az anyaelem keletkezik. Az egyensúlyi értékeket  $N_{t_0}^*$  és  $t_0$  paraméterekkel jelöljük.

Ha az anyaelem nem keletkezik többet, a radioaktív atommagok száma a negatív exponenciális bomlás szerint csökken. A  $^{14}\text{C}$  és a  $^3\text{H}$  kormeghatározások ezt a modellt alkalmazzák. Mindkét radionuklid folyamatosan keletkezik a kozmikus sugárzás hatására és egyensúlyba kerül a környezettel.

### Felhalmozódási időmérés

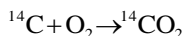
Ezen modell lényege, hogy az anyaelem stabil, időben felhalmozódó maggá bomlik. A rendszernek ebben a modellben kémiaiilag zártnak kell lennie, sem az anyaelem, sem a stabil leányelem nem léphet ki a rendszerből. Ezt a modellt számos geológiai kormeghatározásnál alkalmazzák, így az U-Pb, Rb-Sr és a K-Ar kormeghatározási módszereknél.

### A radioaktív kormeghatározás fő típusai az alábbiak:

- Geokronológia** az ásványok korát határozza meg hosszú felezési idejű radionuklidok segítségével.
- Tríciumos kormeghatározás** természetes vizek kora határozható meg.
- Radiokarbonos kormeghatározás** egykor élő anyagok kormeghatározására alkalmazzák.

### Radiokarbonos kormeghatározás

A radioaktív  $^{14}\text{C}$  állandó sebességgel keletkezik a kozmikus sugárzás hatására  $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$ . Mivel „forró atomként” keletkezik, oxigénnel gyorsan  $\text{CO}_2$ -dá alakul.



Feltételezések:

- $^{14}\text{N}$  mennyisége és a földre érkező neutronok száma relatíve állandó az utolsó 50000 évben.
- A  $^{12}\text{C}$  és a  $^{13}\text{C}$  természetes előfordulási aránya a környezetben nem változott.
- ennek eredményeként a  $^{14}\text{C}$  átlagos aktivitás koncentrációja **16 dpm/g szén**.
- A  $^{14}\text{C}$  egyensúlyban van az összes „élő szénnel”.

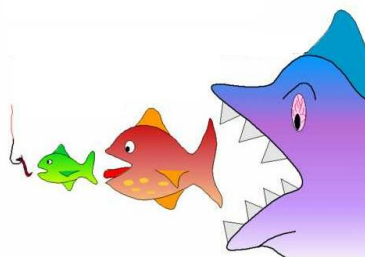
Dr. Pátzay György

Radiokémia-V

63

Ugyanakkor tudjuk, hogy ezek a feltételezések nem teljesen helyesek és korrekciókat kell alkalmazni. A növények és algák megkötik a levegőből a széndioxidot, cukrokat és fehérjéket hoznak létre. Ez bekerül a táplálékláncba.

Az élőlény pusztulása után a  $^{14}\text{C}$  csak bomlik 5760 év felezési idővel, így a maradvány életkora a visszamaradt radioaktív  $^{14}\text{C}$  mennyisége alapján meghatározható. A módszer nagyon jó 1000-20000 év távlatában. Ideális az emberi tárgyi leletek kormeghatározására. Legalábbis ideális volt.



### Korrekciók:

Az a feltételezés, hogy a  $^{14}\text{C}$  szintje állandó nem igaz! Korrekciók szükségesek:

- Az időben a naptevékenységben kis változások történtek és így a  $^{14}\text{C}$  szintje is változott.
- Az emberi tevékenység következtében tüzeléssel  $\text{CO}_2$  került a légterbe és csökkent a  $^{14}\text{C}$  fajlagos aktivitása.
- A nukleáris robbantásokkal többlet  $^{14}\text{C}$  került a légkörbe.

Dr. Pátzay György

Radiokémia-V

64



Ezek a problémák egyszerűsödnek, ha tudjuk, hogy a minták nem szennyeződtek kortárs szén szennyezőkkel. A korrekciók megfelelő referencia és kalibráló mintákkal is elvégezhetők. A **dendrokronológia** (fák évgyűrűinek számlálása) egy ilyen korrekciós eszköz. 7000 éves famaradványok is rendelkezésre állnak, mindegyik évgyűrű egy éves időszakot jelez. A kutatások szerint az elmúlt 30000 évben a  $^{14}\text{C}$  szintje  $\pm 10\%$ -ot változott.

A módszer nehézségét növeli, hogy a  $^{14}\text{C}$  lágy béta- (negatron) sugárzó és a minták fajlagos aktivitása kicsiny.

Detektálás:

- Folyadékszcintilláció alkalmazható, de nagy  $t > 24$  óra mérési idő szükséges.
- $4\pi$  gázátáramlásos GM cső is alkalmazható. A mintát  $\text{CO}_2$ , vagy  $\text{CH}_4$  gázzá alakítják, majd a radioaktív gázt a GM csőbe töltik.

**Példa:** egy műtárgyat metánná alakítottak és 92,2%-os hatásfokkal mérték a  $^{14}\text{C}$  beütésszámot. A számláló gáztérfogata  $1 \text{ dm}^3$  volt és  $25^\circ\text{C}$ -on és  $3 \text{ atm}$  nyomáson üzemelt. A háttérbeütés levonása után a  $^{14}\text{C}$  beütésszám  $0,15 \text{ cpm}$  volt. Ha a környezet egyensúlyi  $^{14}\text{C}$  aktivitását  $16,0 \text{ dpm/gram C}$  értéknek vesszük, milyen idős a műtárgy?

Dr. Pátzay György

Radiokémia-V

65

Először a minta összes karbon tartalmát határozzuk meg. Ideális gáz esetén:

$P=3,0 \text{ atm}$ ,  $V=1,0 \text{ dm}^3$ ,  $T=298 \text{ K}$ ,  $R=0,0821 \text{ (dm}^3\cdot\text{atm}/(\text{mol}\cdot\text{K}))$

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{3,0 \cdot 1,0}{0,082 \cdot 298} = 0,123 \quad m_C = 0,123 \cdot 12,011 = 1,48 \text{ g}$$

Az aktivitás a beütésszám és a számlálási hatásfok alapján:  $A = \frac{0,15 \text{ cpm}}{0,922} = 0,163 \text{ dpm}$

Mivel  $1,48 \text{ g C}$  volt a mintában a fajlagos aktivitás:  $S = \frac{0,163 \text{ dpm}}{1,48 \text{ g}} = 0,110 \text{ dpm/g C}$

$$S_1 = S_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t}$$

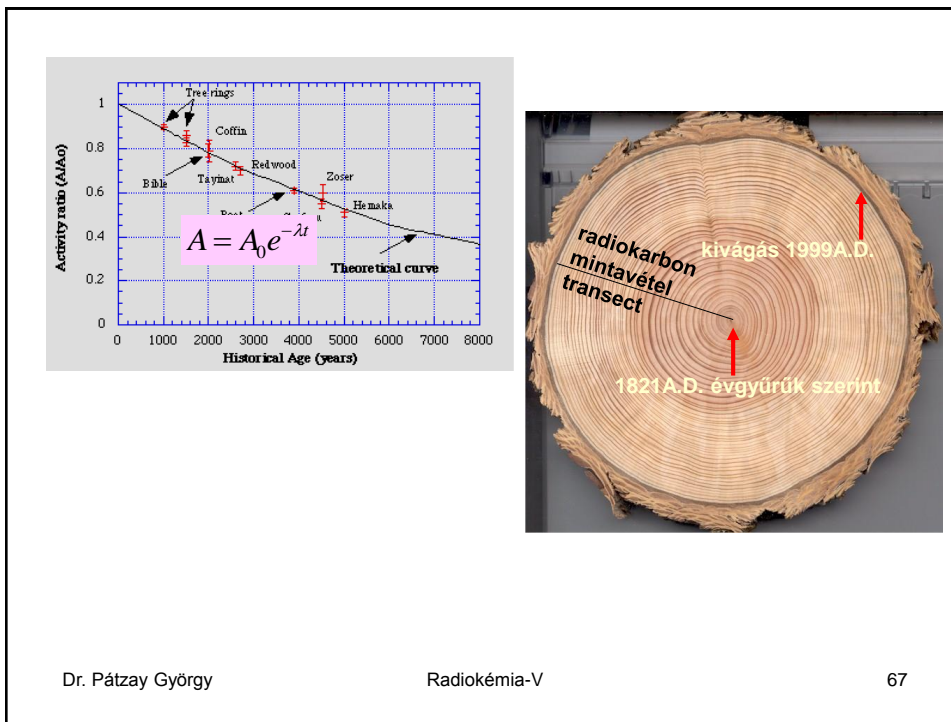
$t_{1/2}=5730 \text{ y}$ ,  $\lambda=0,693/5731=1,21 \cdot 10^{-4} \text{ 1/y}$ ,  $S_1=0,110 \text{ dpm/g}$ ,  
 $S_0=16,0 \text{ dpm/g}$

$$t = \ln\left(\frac{S_0}{S_1}\right) / \lambda = 41200 \text{ y}$$

Dr. Pátzay György

Radiokémia-V

66



### Tríciumos kormeghatározás $^{14}\text{N}(n,^3\text{H})^{12}\text{C}$

A trícium oxigénnel gyorsan vízzé alakul és összekeveredve a „könnyű vízzel” a víz ciklus része lesz. Felezési ideje 12,3 év, fajlagos aktivitása alacsony, átlagosan minden  $10^{18}$  rész. Ezért a mintát bármely mérés előtt sűríteni kell. A természetes vizek trícium tartalmát trícium egységekben (tritium unit, TU) mérik.

1 TU = 1  $^3\text{H}$  esik minden  $10^{18}$   $^1\text{H}$  magra

**A termonukleáris kísérletek miatt a trícium szint erősen helyfüggő (1 TU-4000 TU)**

Alkalmazása:

- vízminták jelzésére
- az esővíz táplálású vizek ugyanolyan trícium tartalmúak, mint az esővíz
- az elzárt vizek nem tartalmaznak tríciumot
- a lassú mozgású víztárolók trícium tartalma alacsony

Példa: adott bortermelő vidék korrigált TU értéke 1,3. Milyen idős az a bor, melynél a  $^3\text{H}/^1\text{H}$  arány  $8,35 \cdot 10^{-20}$ ?

$S_0 = \text{TU}_0 = 1,3$ ,  $S_1 = \text{TU}_1 = 0,0835$ ,  $t_{1/2} = 12,3$  y.

$$t = \ln\left(\frac{S_0}{S_1}\right) / \lambda = 48,8 \text{ y}$$

## Geokronológia

A módszer az alábbi feltételezéseken alapszik:

- a kialakulás előtt minden anyag olvadt állapotban szabadon áramlott
- egy radioaktív anyaelem(AE) végül is egy leányelemmé(LE) bomlik
- az AE/LE arány mérésével az anyaelem felezési idejének ismeretében a minta életkora becsülhető:

$$\text{életkor} = \frac{\ln(1 + LE / AE)}{\lambda}$$

A módszer olyan rendszereknél alkalmazható, melyek:

- Még mindig tartalmazzák az anyaelem bizonyos mennyiségét
- Kizárt a leányelem vagy anyaelem egyéb szaporodása vagy vesztesége az idő során
- Kezdetben nem tartalmazott leányelemet.

## Hélium óra

Alapja, hogy a  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$  és a  $^{232}\text{Th}$  magok 7 db, 8 db és 6 db  $\alpha$  részecskét emittálnak, mielőtt ólomá bomlanak le. Az U és Th mennyisége egy mintában kémiaiilag meghatározható és a He termelés adott sebessége könnyen számítható. A mintát a He kibocsátás elősegítésére melegítik és a hélium visszatartás életkorát számítják.

Dr. Páztay György

Radiokémia-V

69

**U-Pb rendszer**  $^{238}\text{U} \rightarrow \text{átmeneti magok} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$   $t_{1/2}=4,51 \cdot 10^9$  y,  $\lambda=1,54 \cdot 10^{-10}$  1/y  
 $^{235}\text{U} \rightarrow \text{átmeneti magok} \rightarrow ^{207}\text{Pb}$   $t_{1/2}=7,1 \cdot 10^8$  y,  $\lambda=9,7 \cdot 10^{-10}$  1/y

Mindkét rendszer kémiaiilag zárt rendszer.

## Rb→Sr rendszer

$^{87}\text{Rb} \rightarrow ^{87}\text{Sr}$   $t_{1/2}=4,85 \cdot 10^{10}$  y  $\lambda=1,43 \cdot 10^{-11}$  1/y

$^{87}\text{Sr}$  inaktív, és eléggé elterjedt a természetben. A Sr kezdeti koncentrációja a mintában meghatározható az ugyanebben a mintában meghatározott  $^{88}\text{Sr}$  mennyiség alapján.

## K-Ar rendszer

A  $^{40}\text{K}$  a természetes kálium magok 0,0117%-a, felezési ideje  $1,28 \cdot 10^9$  y, és a bomlások 11%-ban elektronbefogással  $^{40}\text{Ar}$ -ná és 89%-ban  $^{40}\text{Ca}$ -má bomlik. A K nagyon elterjedt elem ezért széleskörűen alkalmazható. Korrekcióval figyelembe kell venni, hogy a  $^{40}\text{K}$  magoknak csak 11%-a bomlik  $^{40}\text{Ar}$  maggá. Ezzel a módszerrel meghatározott életkor gyakran nem egyezik a más módszerrel végzett kormeghatározás eredményével az Ar veszteség miatt.

Dr. Páztay György

Radiokémia-V

70