

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.
- γ 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}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}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}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 milliomodik 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, γ) magreakció prompt-gamma sugárzással jár. Stabil termék esetén csak ezt a radioaktív sugárzást lehet mérni.

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:

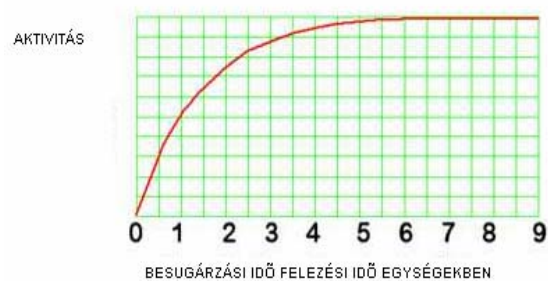
- Termikus 20 °C-on 0,026 eV (2200 m/s)
- Epitermikus <1MeV, de >0,026 eV
- Gyors >1MeV

Tipikus aktivációs reakciók: termikus (n,γ), gyors (n,p); (n,2n); (n,α); (n,n'); (n,f)

A radioaktív aktiválási termékek keletkezése:

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

λ A keletkező radioaktív izotóp bomlási állandója ($\ln(2)/t_{1/2}$), t_{akt} az aktiválás ideje, a zárójeles részt pedig telítési 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 (Φ) és az aktiválás hatáskeresztmetszetétől (σ).

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

Példa: Mekkora a keletkezett ^{65}Ni magok aktivitása, ha 1 g nikkelt 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, $\sigma = 1,55 \text{ barn}$. A keletkezett radioaktív ^{65}Ni felezési ideje 2,52 h

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

$$N = \frac{0,009 \text{ g}}{63,927 \text{ g/mol}} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 8,48 \cdot 10^{19} \text{ atom } ^{64}\text{Ni}$$

$$A = 8,57 \cdot 10^{19} \cdot 10^{12} \cdot 1,55 \cdot 10^{-24} \left(1 - e^{-\frac{0,693 \cdot 24h}{2,54h}}\right) = 1,32 \cdot 10^8 \text{ dps}$$

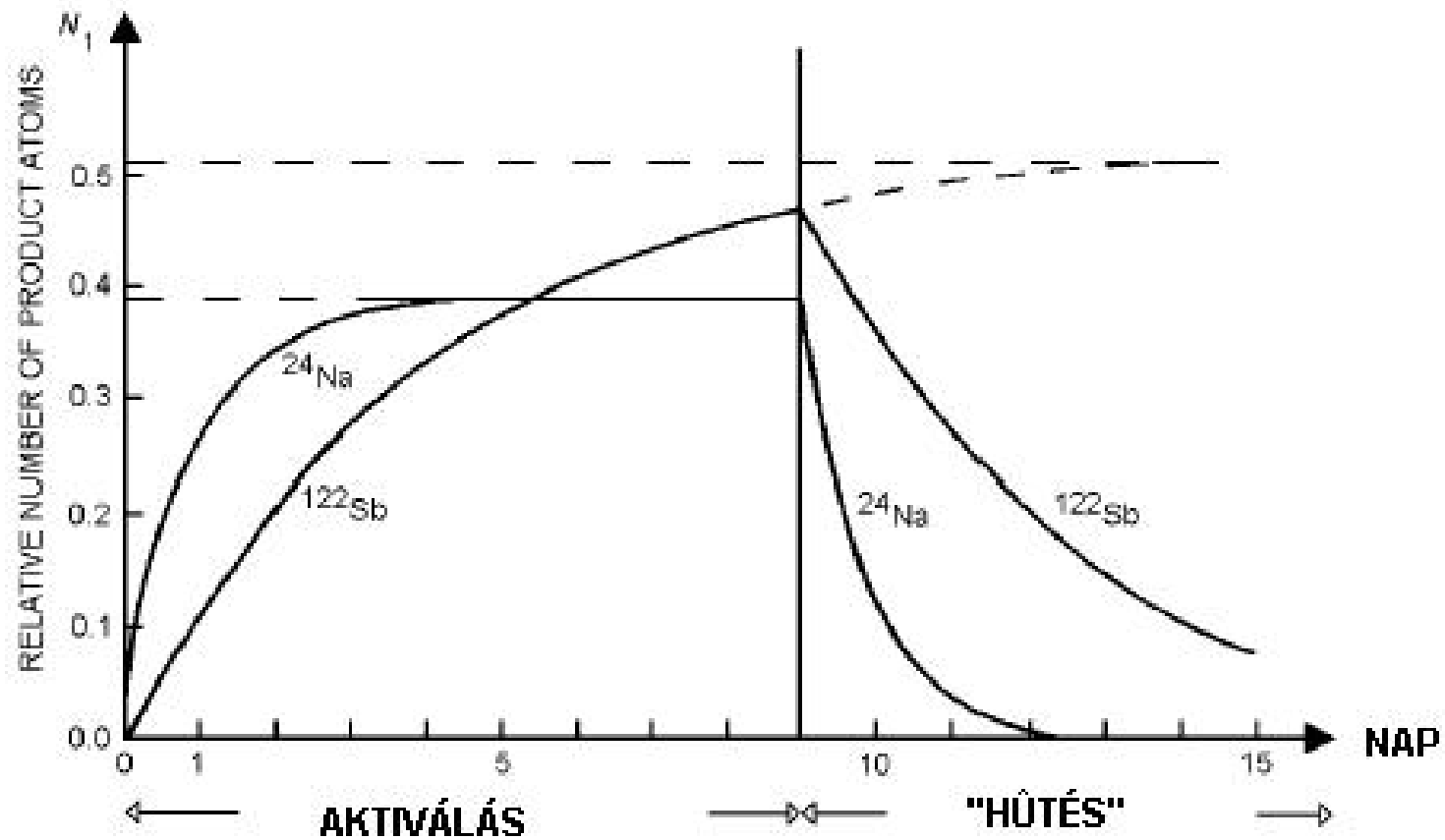
Az elemzés szempontjából kedvező, ha nagy a σ aktiválási hatáskeresztmetszet és e Φ neutronfluxzus. Kedvezőtlen, ha a keletkezett radionuklid felezési ideje túl kicsi ($t_{1/2} < 10$ perc), nagy túl nagy ($t_{1/2} > 10$ hónap), mert az előbbi esetben kényelmetlenül rövid a felaktivált termék mérési ideje, 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 :

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



A Na-24 (15 óra) és a Sb-122 (2,7 nap) magjainak mennyisége az aktiválás során és azután

Minőségi elemzés: leggyakrabban γ -spektroszkópiát alkalmazunk, mert számos radionuklid csak egy jellemző gamma-vonallal (csúccsal) rendelkezik és mindegyik radionuklid azonosítható a reá jellemző energiájú gamma-vonal(ak) alapján. Az átfedő vonalak (csúcsok) 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,α) , (p,d)

Deuteronokkal (d,p) a ^3H és ^4He magokat ugyancsak alkalmazzák.

Fotonokkal (γ,n) , (γ,p) , (γ,γ')

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 termékeket várhatunk tiszta CuSO₄ minta aktiválásakor?

A réz termékmagjai

| réz | % | σ | $t_{1/2}$ product | γ |
|------------------|-------|----------|-------------------|----------|
| ⁶³ Cu | 69.17 | 4.47 | 12.701h | 1.346 |
| ⁶⁵ Cu | 30.83 | 2.17 | 5.10m | 1.039 |

A kén termékmagjai:

| kén | % | σ | $t_{1/2}$ product | γ |
|-----------------|-------|----------|-------------------|-------------|
| ³² S | 95.02 | 0.53 | stabil termék | |
| ³³ S | 0.75 | 0.45mb | stabil termék | |
| ³⁴ S | 4.21 | 0.23 | 87.2d | no γ |

Az oxigén termékmagjai:

| oxigén | % | σ | $t_{1/2}$ product | γ |
|-----------------|--------|----------|-------------------|-------------------------|
| ¹⁶ O | 99.762 | .19mb | stabil termék | |
| ¹⁷ O | 0.038 | 0.4mb | stabil termék | |
| ¹⁸ O | 0.200 | 0.16mb | 26.9s | 0.197 1.357 0.110 |

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 β és γ sugárzás egymástól elválasztható a mérésnél megfelelő adszorbens alkalmazásával.

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

Pl. $^{23}\text{Mg}(n,\gamma)^{24}\text{Na}$ és $^{24}\text{Mg}(n,p)^{24}\text{Na}$. Az utóbbi gyors neutronos aktiválás ugyancsak ^{24}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.

MENNYISÉGI ELEMZÉS

Abszolút módszer

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

- Ismerni kell hozzá a mért γ -vonalhoz tartozó pontos detektor hatásfokot
- A hatáskeresztmetszet értékek csak becsült 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. Egy pontos kalibráció megfelelő eredményt szolgáltat.

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

Az NAA módszer érzékenysége (μg)

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 at 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 0.1 _c | 7 N 1.1 _c | 8 O 1.1 _c | 9 F 0.4 | 10 Ne 2. | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 11 Na 0.004 | 12 Mg 0.5 | | | | | | | | | | | 13 Al 0.004 | 14 Si 1.1 _{FS} | 15 P 0.2 _b | 16 S 4.1 _{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 2.1 _{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 0.00006 | 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 ^L La 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 1.1 _b | 82 Pb 0.5 _p | 83 Bi 1.1 _b | 84 Po NA | 85 At NA | 86 Rn NA | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 87 Fr NA | 88 Ra NA | 89 ^A Ac NA | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | <table border="1"> <tr> <td>58 Ce 0.2</td> <td>59 Pr 0.03</td> <td>60 Nd 0.03</td> <td>61 Pm NA</td> <td>62 Sm 0.001</td> <td>63 Eu 0.0001</td> <td>64 Gd 0.007</td> <td>65 Tb 0.03</td> <td>66 Dy 0.00003</td> <td>67 Ho 0.003</td> <td>68 Er 0.002</td> <td>69 Tm 0.2</td> <td>70 Yb 0.02</td> <td>71 Lu 0.0003</td> </tr> <tr> <td>90 Th 0.2</td> <td>91 Pa NA</td> <td>92 U 0.003</td> <td>93 Np NA</td> <td>94 Pu NA</td> <td>95 Am NA</td> <td>96 Cm NA</td> <td>97 Bk NA</td> <td>98 Cf NA</td> <td>99 Es NA</td> <td>100 Fm NA</td> <td>101 Md NA</td> <td>102 No NA</td> <td>103(Lw) NA</td> </tr> </table> | | | | | | | | | | | | | | | 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 0.00003 | 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 |
| 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 0.00003 | 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 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

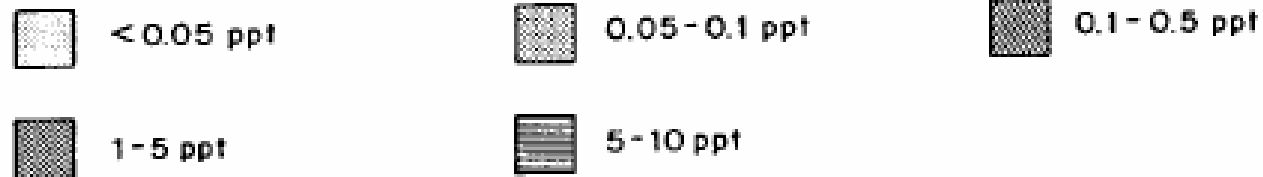
Key
 Atomic number → 33 As → Symbol
 0.005 → Sensitivity in micrograms (interference free)

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

Az ICP-MS módszer detektálási küszöbe értékei (ppt)

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|--------------------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| H | | | | | | | | | | | | | | | | | He |
| Li | Be | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne |
| Na | Mg | 3 sigma, 10 second integration | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe |
| Cs | Ba | La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |
| Fr | Ra | Ac | Rf | Ha | | | | | | | | | | | | | |

| | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
| Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr |

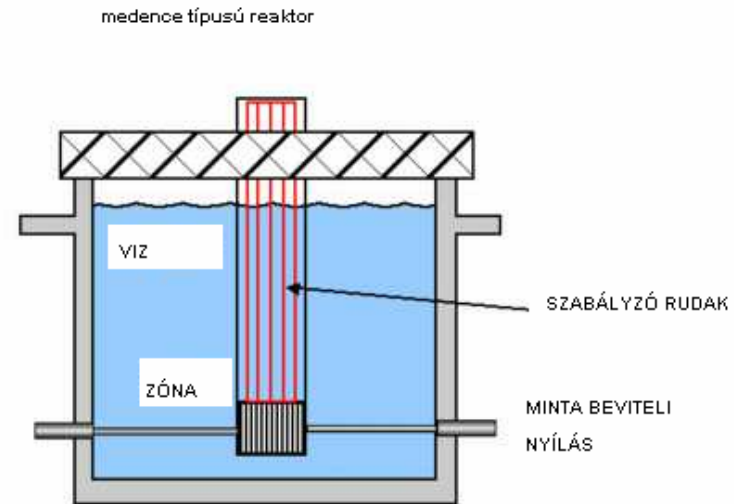
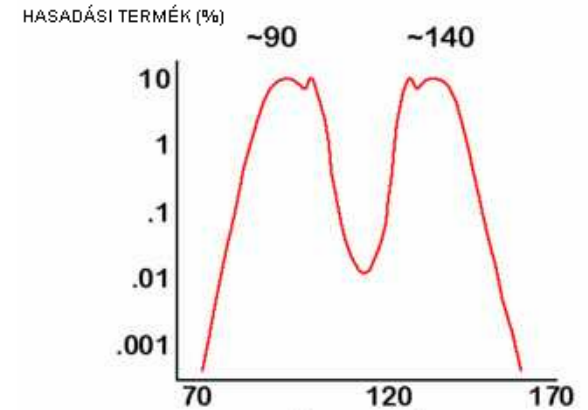
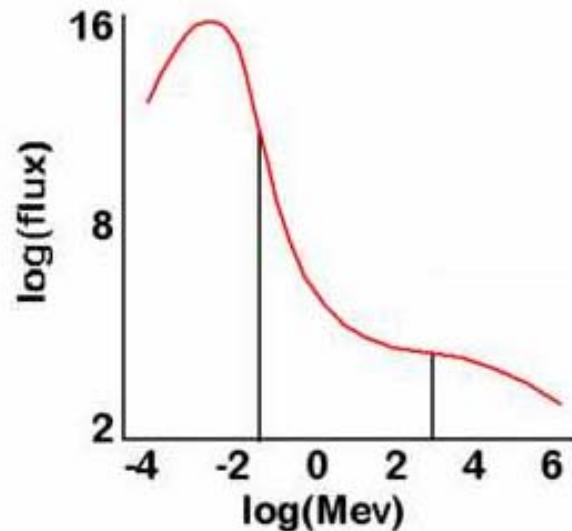


Reaktorok, mint neutronforrások

3-6%-ban ^{235}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



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.

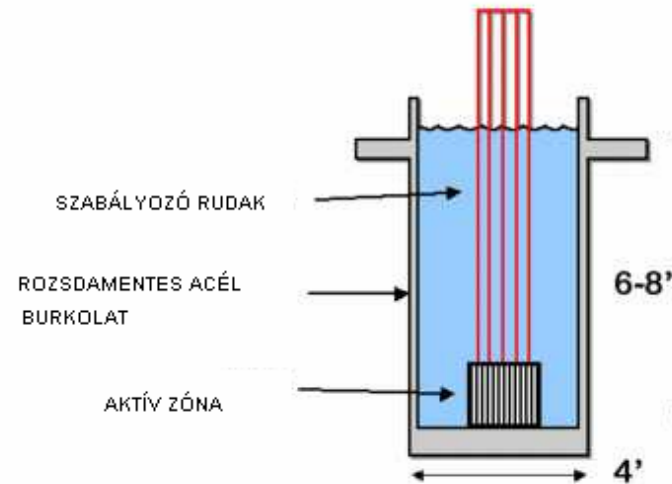
Szabályozó rudak

Nagy neutronadszorpcióval rendelkező anyagok: ^{10}B 3838 barn, ^{111}Cd 24 barn, Gd izotóptól függően 80-255000 barn. Ezeket rendszerint ötvözetek formájában alkalmazzák.

Impulzusreaktor

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

TRIGA IMPULZUS REAKTOR



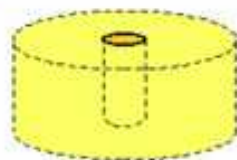
Izotóp neutronforrások

• $^9\text{Be}(\gamma, n)^9\text{mBe}$ neutronforrások: berilliumot visznek be γ -sugárzóval összekeverve, a γ sugárzás energiája legalább 1,6 MeV kell legyen. Általában ^{24}Na radionuklidot használnak, mely 2,75 MeV-os γ kvantumokat lövell ki. A forrás fluxusa $10^5 \text{ n}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 1Ci ^{24}Na esetén. A nagyenergiás („kemény”) γ sugárzás miatt komoly árnyékolás szükséges.

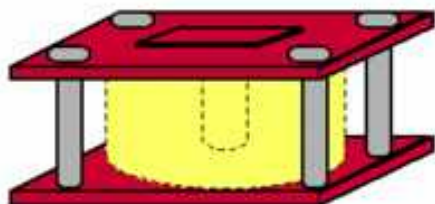
• $^9\text{Be}(\alpha, n)^{12}\text{C}$ neutronforrások: a berilliumot α sugárzó radionukliddal keverik össze. Kisebb árnyékolás szükséges. Legismertebb a ^{239}Pu -Be, ^{226}Ra -Be, ^{210}Po -Be forrás.

1Ci ^{239}Pu $10^6 \text{ n}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ neutronfluxust generál. A forrás hosszú élettartamú (~40000 y).

Pu(Be)



A forrást a gyors neutronokat lassító paraffin gyűrűvel veszik körül



- ABC neutronforrások:** Amerícium, Berillium és Curium keveréke, az Am és Cm α sugárzásának hatására a Be-ből neutron lép ki, fluxusa $10^5/\text{Ci}$
- ^{252}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 mg ^{252}Cf $10^6 \text{ n}/(\text{cm}^2.\text{s})$ fluxust generál. A kisméretű forrásból egyszerre több is használható és uránnal körülvéve a fluxus felerősíthető $10^{11} \text{ n}/(\text{cm}^2.\text{s})$ értékre!

Részecskegyorsítók mint neutronforrások

Cockroft-Walton: (p, d, α) 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 neutron

| 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 |

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 mérve, a radioaktív nyomjelzőből csak a komponens 0,1%-nak megfelelő mennyiség (10^{-12} g) szükséges.

Egy 10 napos (14440 perc) felezési idejű, 100-as atomtömegű radioizotóp sugárzását 10%-os detektor hatásfokkal mérve:

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

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 beütésszámnak felel meg, ami jól mérhető.

A nyomjelzős mérés sajátossága, 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 ^3H** , 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.

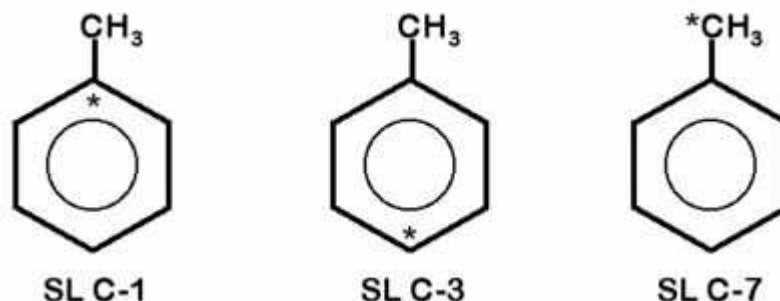
A nyomjelzős mérés technika **speciális radiokémiai, dozimetriai, mérés technikai ismereteket igényel**. A radioaktív izotóppal történő munkavégzés előtt **jogosítványt és orvosi alkalmasságot kell szerezni**.

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

Nyomjelző radioaktív izotóp kiválasztása: célszerű a vizsgált mintával azonos kémiai formában beszerezni. A szervetlen anyagoknál ez korlátokba ütközik. A szerves anyagokat gyakran ^3H -val, vagy ^{14}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}C -toluol, $^*\text{C}_6\text{H}_5^*\text{CH}_3$), **gyűrűn belül általános jelölés** (a jelölés a gyűrű bármely szénatomján lehet (pl. $^*\text{C}_6\text{H}_5^*\text{CH}_3$),

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



A specifikus jelölés nem lehetséges minden egyes helyzetre! Független 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}C -jelzett vegyületekre.

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

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

$$N = N^* = 0,0128 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot e^{\frac{-0,693 \cdot 1 \text{ min}}{3,01 \cdot 10^9 \text{ min}}} = 1,77 \cdot 10^{12} \text{ dpm} = 0,788 \text{ Ci}$$

Ez egy óriási aktivitás! Általában ennél jóval kisebb aktivitásokkal kívánunk dolgozni a nyomjelzéstechikában. 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 jelenlevő eredeti tartalom. A nyomjelzőben, a jelenlevő 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}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:

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

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

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

Tehát a nyomjelző törzsoldatot úgy kell hígítani, hogy minimálisan 246 μg ^{109}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 izotópjai léteznek (pl. réznél a leghosszabb felezési idő 61,7 óra). A nagyon rövid felezési idejű radioaktív izotópokat kereskedelemben nem forgalmazzák.

•A sugárzás típusát

Csak olyan radionuklid alkalmazható, amely valamilyen sugárzást kibocsát. A ^{14}C , ^3H és ^{63}Ni β -sugárzók, ezeknél célszerű folyadékszcintillációs mérést végezni. A $Z < 83$ elemek radionuklidjainak zöme vegyes β^- vagy β^+ és γ -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 közneveltségétől. Célszerű az árajánlatok között válogatni.

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}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 „tiszta” frakciót nyerjünk. Mivel a ^{14}C együtt „mozog” a naftalinnal, a hígított minta naftalin tartalmának fajlagos aktivitása a minta eredeti naftalin tartalmának megfelelően „hígul”.

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!

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.

Izotóphígításos 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 anyagveszteség lép föl
- Az elemzést gyorsan kell elvégezni (bomlás, egyensúly eltolódás stb.).
- A meghatározandó anyag olyan tárolóban van, ahol csak egy része hozzáférhető (tartályok, vértérfogat, turbinán átfolyó víz).

Alkalmazása célszerű, ha kémiaailag 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 érzékenységét 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 vértérfogat meghatározása. Az emberi véráramba 5 ml, $5\mu\text{Ci}$ aktivitású ^{24}Na tartalmú sóoldatot injektálunk be és 10 perc után (elkeveredés) 5ml vérmintát véve, annak aktivitása $0,012\ 5\mu\text{Ci}$. Mekkora az ember vérének térfogat?

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

$$S_x = \frac{I_0}{V_0 + V_x} = \frac{5 \mu\text{Ci}}{5 + V_x} = 0,024 \mu\text{Ci/ml} \quad V_x = 5 \text{ml} \left(\frac{1}{0,024} - 1 \right) = 2100 \text{ml}$$

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

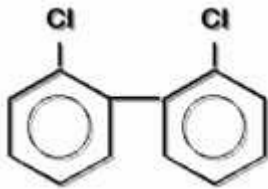
•Fordított izotóphígítás

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.

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

Példa: Vásároltunk egy ^{36}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}Cl). Ebből a jelzett PCB elegyből 0,1 mg mennyiséget kivesszünk 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 μCi :

$$W_0 = \frac{W_x}{\left(\frac{A_0}{A_x} - 1 \right)}$$

$$W_0 = \frac{0,3\text{g}}{\left(\frac{0,2\text{mCi}}{0,004\text{mCi}} - 1 \right)} = 0,061\text{mg}$$

$$\frac{0,061}{0,1} \cdot 100 = 61\%$$

•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 sztöchiometrikusan szükségesnél kevesebbet adunk a meghatározandó komponenshez. Ez a tény teszi lehetővé, hogy a különböző koncentrációjú oldatokhoz ugyanannyi (de nem elegendő) reagenst adjunk, akkor mindig azonos mennyiségű anyagot különítünk el.

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 szubsztöchiometriás mennyiségben adunk lecsapószer (extrahálószer, komplexképző szer stb.) és elválasztás után meghatározzuk az elválasztott w_1 anyag A_1 aktivitását (I_1 beütésszámát).

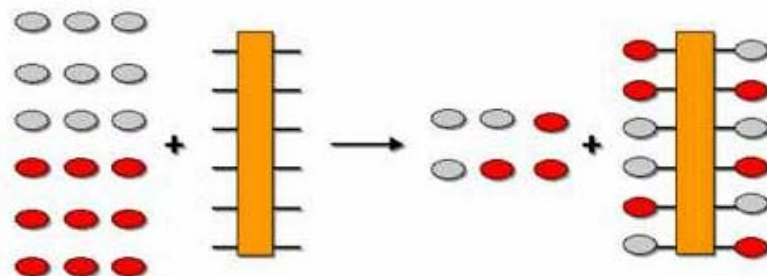
-Ezután, ugyanennyi nyomjelzőhöz hozzáadjuk az ismeretlen w_x tömeget tartalmazó inaktív oldatot és ismét ugyanannyi szubsztöchiometriás mennyiségű elválasztó szer adunk hozzá. Elválasztás után meghatározzuk az elválasztott w_1 anyag A_2 aktivitását (I_2 beütésszámát). Ekkor felírható:

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

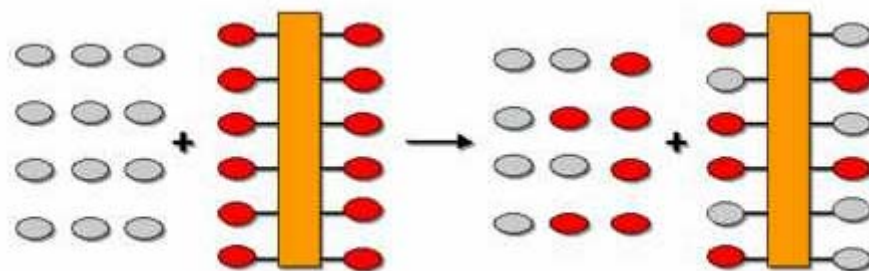
$$w_x = w_1 \cdot \left(\frac{A_1}{A_2} - 1 \right)$$

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.

A szubsztöchiometriás 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.



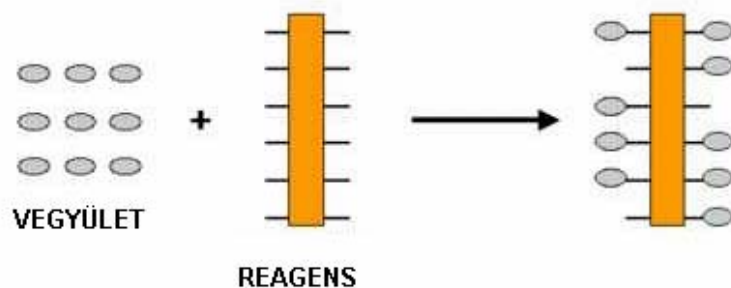
Reverzibilis reakciók esetén a reagenst eleve telítjük a jelzett anyaggal, majd ezután hozzuk kapcsolatba az anyag inaktív formájával és megvárjuk az egyensúly beállítását.



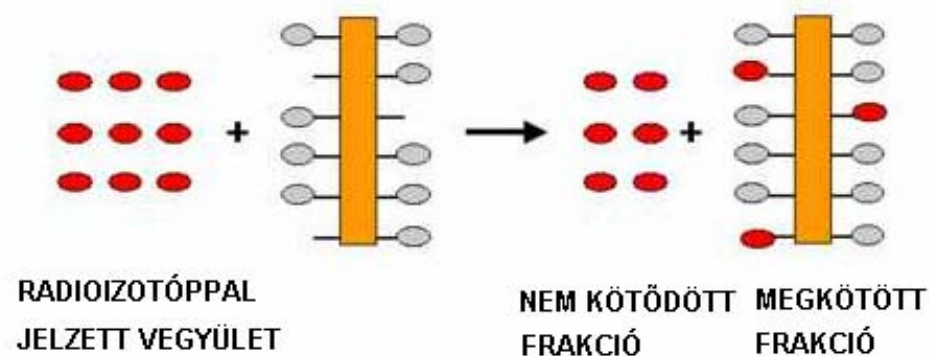
II. Telítési (szaturációs) elemzés

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

1. Az ismeretlen mennyiséget tartalmazó mintához reagens felesleget adunk.



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



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

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

Ahol X_{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}I -al jelzett inzulint alkalmaztak két embercsoportnál, az egyik csoportban még senki nem kapott inzulin injekciót, a másiknál pedig már mindenki kapott inzulin injekciót. Azt figyelték meg, hogy az első csoport tagjainál a második csoporthoz képest gyorsabb volt a ^{131}I -al jelzett inzulin veszteség.

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 teszteket kitt-ek (készletek) formájában forgalmazzák.

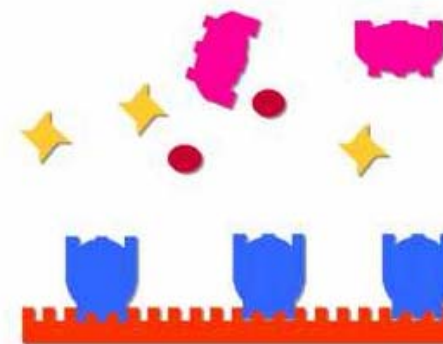
Jelöléshez bármely jelölő használható, bár egyesek alkalmazása korlátozott. Így a ^{14}C aktivitása általában túl alacsony, a ^3H pedig hajlamos kicserélődni. **Gyakori a ^{125}I és ^{131}I alkalmazása.**

A RIA lépései:

1. Egy vérmintához immunoadszorbenst adagolnak és inkubálják az antitestek összegyűjtése céljából



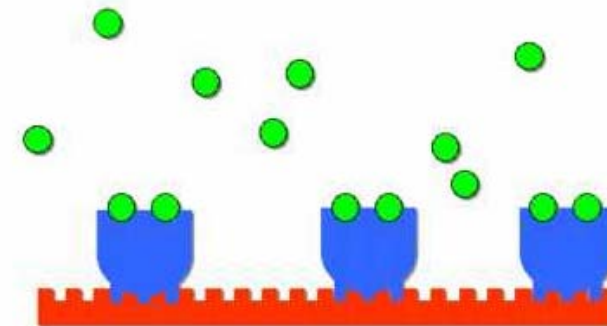
2. Az inkubálás alatt az antitest, ha kapcsolatba kerül, összegyűlik az immunadszorbensen



3. Ezután a mintát mossák, egyéb immunoglobulinok és szérumban lévő proteinek eltávolítására



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

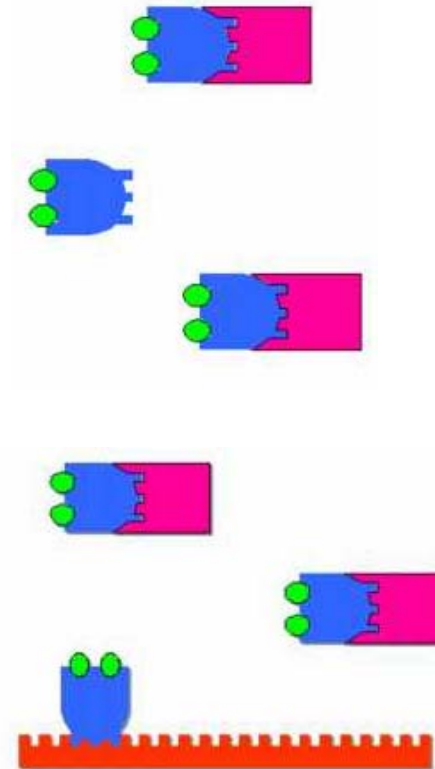


5. A jelölt antitesteket ezután eltávolítják az adszorbensről. Végül a reagens felhasználható. A kettőben már ezeket a lépéseket végrehajtották.



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 számítási 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, λ 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 anyaelemre 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 tovább, a radioaktív atommagok száma a negatív exponenciális bomlás szerint csökken. A ^{14}C és a ^3H kormeghatározások ezt a modellt alkalmazzák. Mindkét radionuklid folyamatosan keletkezik a kozmikus sugárzás hatására és egyensúlyba kerül a környezettel.

Felhalmozódási időmérés

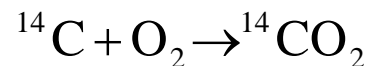
Ezen modell lényege, hogy az anyaelem stabil, időben felhalmozódó maggá bomlik. A rendszernek ebben a modellben kémiailag zártnak kell lennie, sem az anyaelem, sem a stabil leányelem nem léphet ki a rendszerből. Ezt a modellt számos geológiai kormeghatározásnál alkalmazzák, így az U-Pb, Rb-Sr és a K-Ar 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}C állandó sebességgel keletkezik a kozmikus sugárzás hatására $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$. Mivel „forró atomként” keletkezik, oxigénnel gyorsan CO_2 -dá alakul.

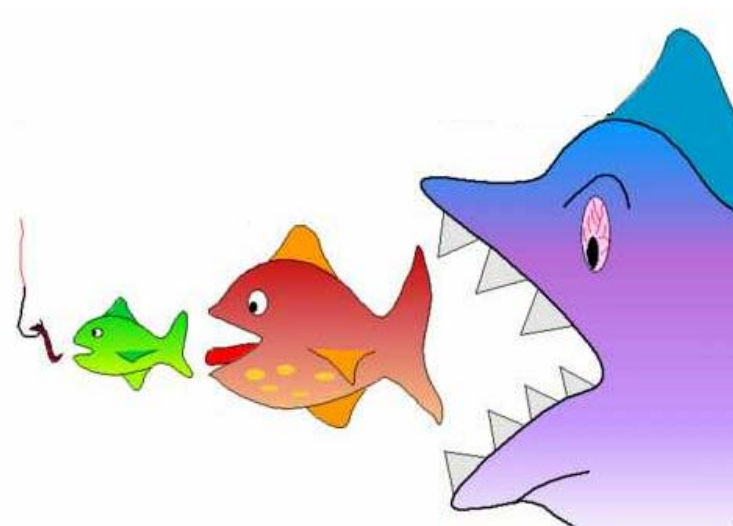


Feltételezések:

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

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}C csak bomlik 5760 év felezési idővel, így a maradvány életkora a visszamaradt radioaktív ^{14}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}C szintje állandó nem igaz! Korrekciók szükségesek:

- Az időben a naptevékenységben kis változások történtek és így a ^{14}C szintje is változott.
- Az emberi tevékenység következtében tüzeléssel CO_2 került a légterbe és csökkent a ^{14}C fajlagos aktivitása.
- A nukleáris robbantásokkal többlet ^{14}C került a légkörbe.

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}C szintje $\pm 10\%$ -ot változott.

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

Detektálás:

- Folyadékszintilláció alkalmazható, de nagy $t > 24$ óra mérési idő szükséges.
- 4π gázátáramlásos GM cső is alkalmazható. A mintát CO_2 , vagy 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}C beütésszámot. A számláló gáztérfogata 1 dm^3 volt és $25 \text{ }^\circ\text{C}$ -on és 3 atm nyomáson üzemelt. A háttérbeütés levonása után a ^{14}C beütésszám $0,15 \text{ cpm}$ volt. Ha a környezet egyensúlyi ^{14}C aktivitását $16,0 \text{ dpm/gram C}$ értéknek vesszük, milyen idős a műtárgy?

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: $S = \frac{0,163 \text{ dpm}}{1,48 \text{ g}} = 0,110 \text{ dpm/g C}$

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

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

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

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 (trítium unit, TU)** mérik.

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

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

Alkalmazása:

-vízminták jelzésére

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

-az esővíz táplálású vizek ugyanolyan trícium tartalmúak, mint az esővíz

-az elzárt vizek nem tartalmazzak tríciumot

-a lassú mozgású víztárolók trícium tartalma alacsony

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

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

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

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}U , ^{238}U és a ^{232}Th magok 7 db, 8 db és 6 db α részecskét emittálnak, mielőtt ólomra 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.

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

$^{235}\text{U} \rightarrow \text{átmeneti magok} \rightarrow ^{207}\text{Pb}$ $t_{1/2}=7,1 \cdot 10^8 \text{ y}$, $\lambda=9,7 \cdot 10^{-10} \text{ 1/y}$

Mindkét rendszer kémiaailag zárt rendszer.

Rb→Sr rendszer

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

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

K-Ar rendszer

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