

Радиохемијске технике

Факултет за физичку хемију Београд

„Радиохемија је наука која се бави проучавањем природних и вештачких радионуклида и њиховом применон у проучавању хемијских процеса“ радиоактивних нуклида,

▶ “Практични” део радиохемије обухвата

- ▶ Нуклеарне аналитичке методе
- ▶ Примену радионуклида у областима изван хемије, коо што су биологија и медицина
- ▶ Физику и хемију радиоелемената
- ▶ Физику и хемију узорака високе (радио) активности
- ▶ Студије помоћу радиооблеживача

▶ Радиохемијске технике имају корен у првим експериментима везаним за откриће радиоактивности

Специфичности радиохемијских техника

- ▶ 1. Активностима које се користе у већини радиохемијских процедура одговарају мале масе радионуклида

Пример: активности од 1 μCi радионуклида атомске масе 100 и времена полураспада $t_{1/2} = 3 \text{ h}$ одговара маса

$$m = M \frac{N}{N_A} = \frac{MA}{\lambda N_A} = \frac{100 \cdot 3,7 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \cdot 3 \cdot 60 \cdot 60 \text{ s}}{\ln 2 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}} = 9,6 \cdot 10^{-14} \text{ g}$$

→ радиохемијске операције се изводе са веома малим количинама материјала

→ одговарајуће активности се лако мере = нуклеарне аналитичке технике супериорније од других инструменталних техника

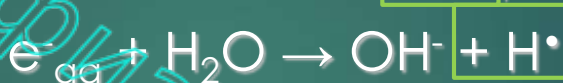
2. Мале концентрације узорка утичу на кинетику процеса измене и диспропорционирања у растворима (кинетику другог реда)

Пример: полувреме реакције измене изотопа уранијума између $^{235}\text{U(IV)}$ и $^{238}\text{UO}_2^{2+}$ у 0,01 М раствору је око 2 h, док је у $1 \cdot 10^{-10}$ М раствору ~ 400 дана

Са техничке стране – мора се водити рачуна о апсорпцији на стакленим судовима у којима се процедуре изводе.

- ▶ 3. Праг детекције нуклеарних аналитичких техника је за више редова величине нижи од најосетљивијих инструменталних техника
- ▶ 4. РХ операције захтевају примену мера заштите и строго поштовање протокола, да би се избегло излагање зрачењу или контаминација средине
 - ▶ Пример: Рад са растворима радијума – радон који настаје у радиоактивном распаду напушта раствор – продукти његовог распада се таложе на околним површинама.

▶ Емисија радиоактивног зрачења у растворима високе активности доводи до стварања високореактивних хемијских врста – слободних радикала



Примери:

-деградација једињења обележених радионуклидима

-промена окидационог стања Pu у воденим растворима високе активности

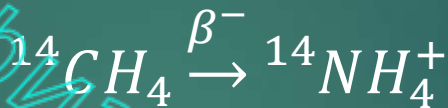
▶ Количине реактивних врста продукованих радиоактивним зрачењем исказују су помоћу G вредности

$\mu\text{mol/J}$

Зрачење	$-G(\text{H}_2\text{O})$	$G(\text{H}_2)$	$G(\text{H}_2\text{O}_2)$	$G(\text{e}_{\text{aq}}^-)$	$G(\text{H}^\bullet)$	$G(\text{OH}^\bullet)$
γ и брзи електрони	0,43	0,047	0,073	0,062	0,28	0,0027
12-MeV α	0,29	0,12	0,11	0,028	0,056	0,007

▶ Емисија алфа честице доводи до раскидања везе при чему језгро потомак напушта молекул. Језгро потомак (изузев у ретким изузецима) има исто оксидационо стање као предак

▶ Емисија бета честице најчешће не доводи до промена у молекулу. Потомак има више оксидационо стање од претка



▶ Катјони радионуклида могу да формирају колоидне растворе у којима постоје агрегације $10^3 - 10^7$ јона чије су димензије 0,1-500 nm.

▶ Уколико се у растворе радионуклида дода супстанца која гради колоидне растворе (нпр $\text{Fe}(\text{OH})_3$) долази до сорпције радионуклида на колоид.

▶ Код радиохемијских сепарација – важнији квалитет – радиохемијска чистоћа од квантитета (ако се зна сепарациони принос)

▶ При радиохемијским одвајањима дефинише се неколико параметара

- ▶ Радиохемијска чистоћа је однос активности од интереса и укупне активности у узорку
- ▶ Фактор деконтаминације је однос радиохемијске чистоће пре и после сепарације (обично $10^5 - 10^7$)
- ▶ *Trade-off* када радионуклид од интереса има кратко време полураспада
- ▶ Због малих количина радионуклида од интереса у систем се често додаје носач (најчешће у количини од неколико милиграма) који мора бити у истом хемијском облику као и радионуклид

▶ Носач садржи стабилни изотоп истог или другог елемента

- ▶ Хватачи (*scavenger*) су супстанце које омогућавају отклањање из раствора радиоактивних нечистоћа
- ▶ И пред малих количина радионуклида од интереса неке процедуре се изводе без носача (*carrier free*). Пример: припрема извора за алфа спектрометрију и припрема радиофармака

Радиоактивни обележивачи

- ▶ Прва пут употребљени 1913 године – de Hevesy & Rapeth – одређивање производа растворљивости соли олова
- ▶ 1935. добијен ^{32}P и употребљен у студији биолошког система (de Hevesy)
- ▶ Предности коришћења радиобележивача:
 - ▶ Њихова радиоактивност се лако детектује и мери
 - ▶ Независна је од спољашњих услова (притиска, температуре...)
 - ▶ У малим концентрацијама не утичу на систем и могу се сматрати недеструктивним

Избор радиоактивног обележивача

- ▶ Претпоставке:
- ▶ 1. Радиоактивни изотопи неког елемента се понашају исто као стабилни изотопи истог елемента
 - ▶ Због постојања изотопских ефеката ово није у потпуности тачно, што се највише запажа код најлакших елемената
 - ▶ Тритијум је најдрастичнији случај и он се као обележивач у праћењу кинетике реакција може користити само условно – рецимо за локализацију атома водоника.
 - ▶ У случају примене ^{14}C изотопски ефекат износи 15% што може утицати на праћење динамике хемијских реакција
 - ▶ Интрамолекулски изотопски ефекат – изражен утицај
 - ▶ Интермолекулски изотопски ефекат – не постоји утицај или је веома мали
- ▶ 2. Радиоактивност обележивача не мења хемијске и физичке особине система

Активност обележивача се држи минималном – толико да се обезбеди довољан одброј при мерењу

У случају праћења физиолошких промена студија са обележивачима је ограничена на краћи временски период да би избегле латентне промене

- ▶ 3. Да у биолошким студијама не доведе до алтерације нормалног физиолошког стања организма
 - ▶ Концентрација једињења које садржи обележивач не сме да прелази нормалну концентрацију у организму
- ▶ 4. Хемијски и физички облик обележивача мора бити исти као код необележне врсте
 - ▶ и обележивач и необлежена врста морају бити у истом оксидационом стању
- ▶ 5. Само обележени атоми се прате

Доступност обележивача

- ▶ Комерцијално је доступно неколико стотина обележених једињења.
- ▶ За праћење неких процеса доступно је више радионуклида кандидата – пример ^{57}Co и ^{60}Co , ^{22}Na и ^{24}Na
- ▶ Кратко време полураспада изотопа кисеоника и азота ограничава њихову употребу у праћењу већине процеса
- ▶ Време живота радионуклида-обележивача мора да буде 2-3 пута веће од трајања експеримента

Нуклид	T1/2	Енергија зрачења (MeV)
^3H	12,33 y	0,018
^{14}C	5370 y	0,156
^{22}Na	2,60 y	β^+ , γ 1,764
^{24}Na	15 h	1,369
^{32}P	14,3 d	1,71

Потребна количина обележивача-пример

- ▶ Одређивање производа растворљивости AgI
- ▶ Процена вредности (реда величине) $K_{sp}(AgI)$

$$K_{sp}(AgCl) = 1,8 \cdot 10^{-10} > K_{sp}(AgBr) = 5,4 \cdot 10^{-13}$$

$$K_{sp}(AgI) \approx 10^{-15}$$

$$S(AgI) = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{1 \cdot 10^{-15}} = 3 \cdot 10^{-8}$$

- ▶ Експеримент: Одређена количина радиоактивног јода се сталожу помоћу неактивног AgI, талог се одвоји, испере, осуши и измери му се активност. Затим се талог суспенгује у познатој запремини воде и након уравнотежавања мери се активност воде.
- ▶ Одговарајући радиоактивни изотоп јода ^{131}I ($t_{1/2} = 8 \text{ d}$, $E_{\gamma} = 0,365 \text{ MeV}$). Техника мерења – сцинтилациона спектрометрија – јамасти кристал

▶ Претпоставимо да је сталожена количина AgI 20 mg (од тога на I отпада 10,8 mg). После уравнотежавања са 2 ml воде, број молова јода у води биће

$$n = 0,002 \cdot 5 = 0,002 \text{ dm}^3 \cdot 3 \cdot 10^{-8} \text{ mol/dm}^3 = 6 \cdot 10^{-11} \text{ mol } (7,6 \cdot 10^{-9} \text{ g јода})$$

Фракција јода у раствору је $7,6 \cdot 10^{-9} / 10,8 \cdot 10^{-3} = 7 \cdot 10^{-7}$

▶ Ако циљни одброј треба да буде 10^3 одброја/10 min укупна активност јода у раствору треба да буде (при ефикасности детектора 20 % и уделу гама емисије у распаду ^{131}I од 81%) је

$$A_{rast}(I) = \frac{10 \text{ odb min}^{-1}}{0,20 \cdot 0,8} = 600 \text{ odb min}^{-1} \approx 10 \text{ Bq}$$

Активност јода у талогу/додатог ^{131}I обележивача треба да буде

$$A_{tal}(I) = \frac{10}{7 \cdot 10^{-7}} \approx 15 \text{ MBq}$$

Комерцијални органски радиоактивни обележивачи-номенкатура

- ▶ Уколико је радиоактивни атом на тачно одређеном положају у молекулу, његова позиција се посебно наводи. Нпр. Сирћетна -1 - ^{14}C киселина је $\text{CH}_3^{14}\text{COOH}$
- ▶ Уколико се у органском молекулу радиоактивни атом налази на више позција једињење се назива
 - ▶ **Специфично обележеним** ако је више од 95% радиоактивности концентрисано на позицијама измењених атома. Нпр. специфично обележени алдостерон-1,2- ^3H значи да је 95% тритијумових атома налази у позцијама 1 и 2
 - ▶ **Униформно обележеним (U)** ако је обележивач распоређен на позицијама у молекулу по униформном шаблону. Пример: у L-валин- $^{14}\text{C}(\text{U})$ су сви C атоми обележени са истом количном ^{14}C .
 - ▶ **Номинално обележеним (N)** ако је молекул обележен на специфичном месту, али нема информација да је и на другим позицијама у молекулу дошло до обележавања

▶ **Генерално обележеним (G)** ако је молекул обележен, али нема информација на којим позицијама.

Хемијска синтеза молекула обележених са ^{14}C

- ▶ Обично се почиње од $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ или $^{14}\text{CO}_2$
- ▶ Користе се уобичајени ступњеви у органској синтези
- ▶ Да би се избегло неспецифично обележавање радиоактивни изотоп се уводи у крајњим ступњевима синтезе.
- ▶ Мана овог приступа је што се у синтези биолошки активних обележених молекула добијају рацематске смеше
- ▶ Алтернатива је биолошка синтеза уз коришћење специфичних ензима, микроорганизама или биљака који конвертују молекул обележивача (супстрат) у циљни молекул

Синтеза тритијумом обележених једињења

- ▶ Редукција незасићених прекурсора
 - ▶ Тритијум гас или метални титриди. Растварач не сме да садржи хидроксилне групе
- ▶ Реакције хемијске измене
- ▶ Техника излагања гасу – Wilzbach-ов метод

Радиохемијске технике сепарације

- ▶ Конвенционалне аналитичке технике адаптиране за рад са радионуклидима
- ▶ Најстарија је техника таложења
 - ▶ Таложење
 - ▶ Суталожење –копреципитација
- ▶ Најчешће се изводи у врућим разблаженим расворима при ниској рН да би се спречило формирање великих кристала и колоида.
- ▶ Преципитат се филтрира, испира, поново подвргава процесу преципитације да би се повећала његова чистоћа и на крају суши
- ▶ Преципитат мора имати познат хемијски састав и да не апсорбује CO_2 или воду

Екстракција

- ▶ Хемијске врсте се радвајају између две немешљиве или делимично мешљиве фазе.
- ▶ Да би супстанција прешла у органску фазу, у воденој фази морају се формирати њен ненаелектрисани и нехидратисани облик што се постиже селективним комплексирањем
- ▶ Врсте комплекса који се формирају између позитивних јона од интереса и лиганда
 - ▶ Неутрални комплекси MA_z са негативно наелектрисаним органским јонима A^-
 - ▶ Неутрални комплекси $(MB_N)^{z+}L_X^{z-}$ формирану заменом воде из унутрашње хидратационе сфере са великим органским молекулима B и асоцијацијом са негативно наелектрисаним лигандима
 - ▶ Комплекси метала са лигандом који имају облик ML_N^{z-N} за које се везују велики органски катјони RB^+ . Општа формула комплекса је $(RB)_{N-z}(ML_N^{z-N})$

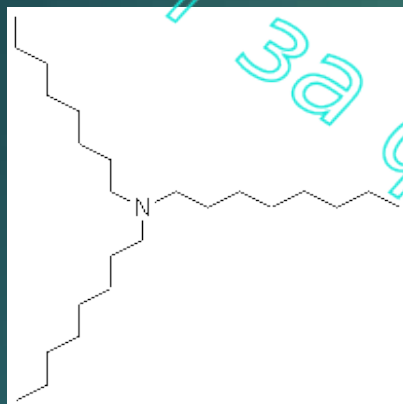
- Међу полидентантним органским анјонима највише су коришћени β -дикетонати као што су ацетилацетонат, пиразолони, бензоилацетонат итд.



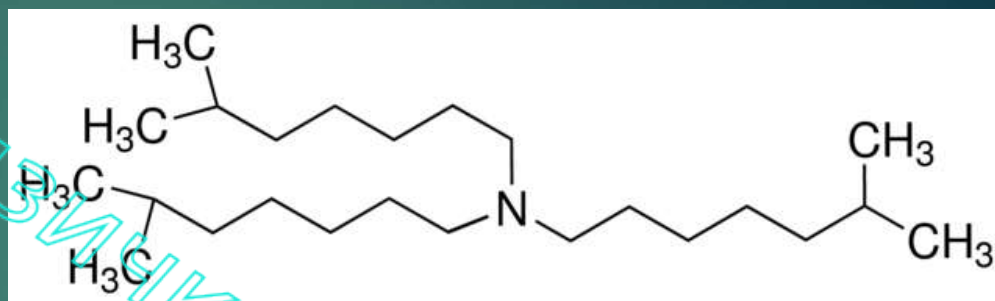
- × Ограничења ових агенаса су ниска растворљивост и споро формирање комплекса
 - ✓ Нови агенси органофосфорна једињења: диетилхексил фосфорна киселина
- Неутрални екстракциони агенси: диетил етар, метил изобутил кетон (Manhattan пројекат) и трибутил фосфат



Трећу групу екстракционих агенаса чине секундарни или терцијарни амини који формирају јаке комплексне агенсе са металним јонима. Највећу ефикасност показују амини са дугим алифатичним ланцима: триоктил амин и триизооктил амин.



триоктил амин



триизооктил амин

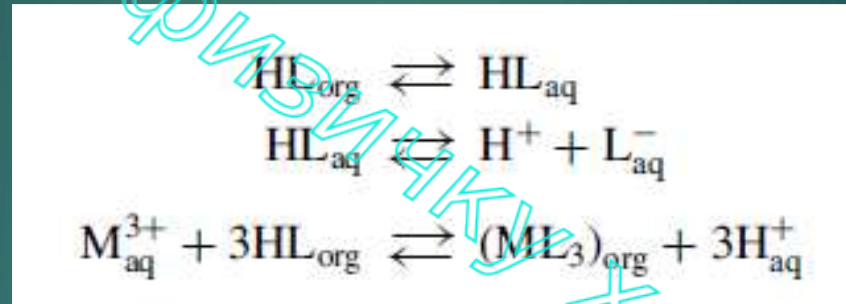


Екстракција - параметри

- ▶ Дистрибуциони коефицијент

$$D = \frac{[M]_{org}}{[M]_{aq}}$$

- ▶ Равнотеже при екстракцији



- ▶ Дистрибуциони коефицијент је могуће изразити преко константе равнотеже последње реакције

$$K_e = \frac{[ML_3]_{org} [H^+]^3}{[M^{3+}]_{aq} [HL]_{org}^3}$$

$$D = \frac{[ML_3]_{org}}{[M^{3+}]_{aq}} = K_e \frac{[HL]_{org}^3}{[H^+]^3}$$

Сепарациони између два јона

$$S = \frac{D_A}{D_B}$$

- ▶ Екстраховану фракцију елемента могуће је добити помоћу израза

$$\%E = \frac{D\theta}{(1 + D\theta)} \cdot 100$$

$$\theta = \frac{V_{org}}{V_{vod}}$$

Јонска измена

- ▶ „најпопуларнија“ техника одвајања у радиохемији
- ▶ Раствор јона који се раздвајају доводи се у контакт са синтетичком органском смолом (обично умрежени полистирен) која садржи функционалне групе које селективно везују металне јоне
 - ▶ Катјонски измењивачи са слободном SO_3H групом (нпр DOWEX 50)
 - ▶ Анјонски измењивачи као функционалну групу садрже квартернарне аminer $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ (нпр. DOWEX 1)
- ▶ Јони који су се везали за смолу се касније елуирају помоћу погодног раствора
- ▶ Елуенс може бити раствор киселине или комплексирајућег средства

▶ Катјонски измењивачи су најчешће примењивани за раздвајања актиноида уз коришћење α -хидрооксибутиричне киселине. Најпре се елуирају јони који имају највећи хидратациони радијус.

▶ И анјонски измењивачи се могу користити за раздвајање металних јона уколико се они у раствору налазе у облику комплекса

▶ Пример: смеша $Mn(II)$, $Co(II)$, $Cu(II)$, $Fe(III)$, и $Zn(II)$ може се раздвојити помоћу анјонског измењивача коришћењем раствора HCl различите концентрације као елуенса.

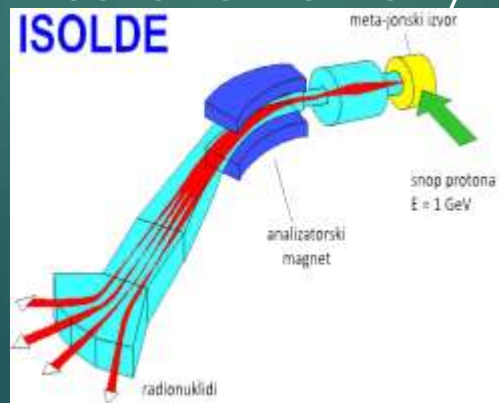
▶ Уколико су активности радионуклида који се раздвајају велике, користе се неоргански измењивачи – зеолити

Екстракциона хроматографија

- ▶ Сличан начин раздвајања као код екстракције, само што је у овом случају једна од течних фаза адсорпцијом фиксирана на чврсти носач (силикагел, Al_2O_3 , целулоза итд)
- ▶ Раздвајање се врши континуално у више ступњева дуж колоне
- ▶ У случају да је органска фаза стационарна техника се назива хроматографија (високих перформанси) са реверзном фазом
- ▶ У принципу исти агенси коришћени у екстракцији могу користити у овој хроматографији

Брзе радиохемијске сепарације

- ▶ Када је нуклид од интереса краткоживући морају се примењивати брзе технике сепарације
 - ▶ Сепарација у „порцијама“ (пример- раздвајање радиоактивног јода)
 - ▶ Континуална сепарација – (пример гасна хроматографија летљивих једињења)
- ▶ Електромиграција (градијент електричног потенцијала 500 V/cm) – различити јони имају различиту покретљивост у електричном пољу (пример брза сепарација фисионих продуката)
- ▶ On line сепарација изотопа помоћу спектрометра маса



Радиохемијска лабораторија



Факултет за Физичку Хемију Београд