

# **APLIKÁCIA RÁDIONUKLIDOV VO VÝSKUME A V PRAXI**

## **9.1 INDIKÁTOROVÉ POUŽITIE RÁDIONUKLIDOV**

### **UČEBNÉ CIELE**

Poznať princíp, metódy a obmedzenia rádioindikátorovej metódy, kritériá pre výber rádioaktívnych indikátorov a príklady praktického použitia tejto významnej výskumnej metódy.

### **KLÚČOVÉ SLOVÁ**

rádioaktívny indikátor, izotóповý indikátor, makroindikácia, mikroindikácia, izotóповý jav, radiačnochemický vplyv, výmenné reakcie, izotóповá výmena, detegovateľnosť, polčas výmeny, difúzia, samodifúzia, rýchlostná konštanta, fotosyntéza, autorádiografia, emanácia, emanačná metóda, emanačná schopnosť, radón, torón, aktinón, kryptón, dekrytonačná analýza, kalcit, aragonit

Jednou z dôležitých výskumných metód je rádioindikátorová metóda (metóda označených atómov, stopovacia metóda), ktorá v súčasných vedeckých výskumoch nadobudla výnimočné postavenie. Pomocou nej sa získali informácie v oblastiach, kde klasické metódy zlyhali. Najmä v chémii a v medzných disciplínach medzi biochémiou, biológiou a medicínou má indikátorová metóda v ostatnom desaťročí kľúčový význam. Táto kapitola je venovaná základom rádioindikátorovej metódy a príkladom jej použitia vo všeobecnej a fyzikálnej chémii.

### **9.1.1 Princíp rádioindikátorovej metódy**

V chémii sa už dávno používa postup, pri ktorom sa do skúmanej reakčnej sústavy pridáva veľmi malé množstvo farbiva (indikátora); farbivo v určitom štádiu chemickej reakcie - prebiehajúcom v tomto systéme - viac-menej prudko zmení svoju farbu. Molekuly farbiva sú "neúčinné" (pre ich veľmi malé množstvo) v tom zmysle, že vlastnosti skúmanej sústavy neovplyvňujú, ale ich prítomnosť vzhľadom na ich farbu je dobre sledovateľná.

Uvedené dve vlastnosti majú aj veľmi malé množstvá rádionuklidov: ich prítomnosť nemá vplyv na termodynamické alebo kinetické vlastnosti sústavy, ale žiarenie nimi vysielané (quasi ich „zafarbenie“) ich umožňuje sledovať.

Pri rádionuklidovej indikácii majú v chémii najväčší význam **izotopové indikátory**, ktoré umožňujú zmeniť prírodné izotopové zloženie daného prvku v skúmanej sústave. Rádioizotopová indikátorová technika sa zakladá na polyizotopii prvku, na chemickej identite izotopov (táto podmienka sa splní tým lepšie, čím bližšie k jednej bude podiel hmotnosti izotopov) a na vysielaní rádioaktívneho žiarenia rádioaktívnymi izotopmi. Izotopová indikátorová metóda použitím stabilných izotopov sa odlišuje od rádioizotopovej indikátorovej techniky najmä detekčnou technikou.

Pri **rádioizotopovej indikátorovej metóde** sa do sústavy obsahujúcej určitý prvok alebo jeho zlúčeninu, ktorých správanie sa má skúmať počas určitých procesov, pridá definované množstvo jeho rádioaktívneho izotopu. Rádioizotop má byť v rovnakej chemickej forme (väzbe) ako skúmaný prvok. Vychádza sa z predpokladu, že pôvodný prvok a prímes rádioaktívneho izotopu sú dokonale, homogénne distribuované v sústave a nemôžu sa chemicky navzájom

oddeliť ani zmeniť svoje relatívne koncentrácie počas experimentu. Pri týchto podmienkach po akomkoľvek procese **prítomnosť aktivity** v ktorejkoľvek frakcii sústavy indikuje prítomnosť skúmaného prvku (**kvalitatívny dôkaz**) a **hodnota aktivity** frakcie vyjadruje jeho množstvo

**(kvantitatívne stanovenie).** Rádioizotopová indikátorová metóda často nie je jedinou metodickou možnosťou pri riešení určitej úlohy, ale rozhodujúcimi faktormi sú niektoré jej výhody, ako vysoká citlivosť a zväčša jednoduchá pracovná technika.

V niektorých prípadoch môžeme získať dobré výsledky pri použití rádioindikátorovej metódy aj vtedy, ak použitý rádionuklid nie je izotopom skúmaného prvku. Tieto metódy sa zakladajú na vzájomnej podobnosti molekúl alebo atómov. Možno ich použiť vtedy, ak po dokonalom premiešaní rádioaktívneho indikátora so skúmanou látkou nevzniká pri skúmaných procesoch zmena pomeru ich koncentrácií. Všeobecne tu nemusia byť splnené požiadavky určitého chemického charakteru indikátora, ani indikátor nemusí byť chemicky totožný (izotopový) so skúmanou neaktívnou látkou.

### 9.1.1.1 Metódy rádioaktívnej indikácie

Podľa veľkosti označenej zložky rozdeľujeme rádioindikátorové metódy na makroindikátorové a mikroindikátorové metódy.

**Makroindikáciou** nazývame označenie makroskopickej zložky systému. Vo väčšine prípadov pri makroindikácii sa nevyžaduje homogénne rozptýlenie indikátora v označenej sústave (napr. skúmanie opotrebovania ohňovzdornej výmurovky sklárskych, oceliarskych i vysokých pecí). Pri makroindikácii živých organizmov sa spravidla predpokladá homogénne rozptýlenie rádioaktívne označených jedincov medzi neoznačenými jedincami (sledovanie pohybu hmyzu alebo iných živých organizmov).

**Mikroindikáciou** nazývame označenie mikroskopických zložiek (atómov, molekúl) systému. V tomto prípade sa vyžaduje vzájomná homogénna distribúcia rádioaktívnych a stabilných izotopov skúmaného prvku v označenej sústave. Väčšina fyzikálnochemických a analytickochemických aplikácií patrí do oblasti mikroindikátorových metód.

### 9.1.1.2 Obmedzenia rádioaktívnej indikácie

Pri rádioizotopovej indikátorovej metóde sa prejavujú aj niektoré **rušivé efekty**, ktoré ovplyvňujú správnosť interpretácie získaných výsledkov. Pri najľahších prvkoch nemožno zanedbať rušivý vplyv vyvolaný **izotopovými javmi**, ako napr.:

- rozdiely v translačnom pohybe,
- rozdiely v termodynamických vlastnostiach (tlak nasýtených pár, tepelná kapacita),
- rozdiely v chemických vlastnostiach (rozpusťnosť, stupeň disociácie, pevnosť chemickej väzby, pohyblivosť iónov),

ktoré sú tým väčšie, čím viac sa odchyľuje pomer hmotnosti príslušnej dvojice izotopov od jednotky.

Pri vyšších aktivitách použitého rádioaktívneho indikátora sa prejavuje **radiačnochemický vplyv** emitovaného žiarenia na označenú sústavu. Aj **chemické premeny späté s vysielaním žiarenia** môžu mať rušivý charakter. V molekule označenej rádioaktívnym izotopom jedného jej prvku vzniká pri samovoľnej premene nuklid nového prvku, vzniká teda molekula inej zlúčeniny. Ak sú nuklidy vzniknuté po samovoľnej premene tiež rádioaktívne, detekčnú metódu musíme prispôbiť tak, aby sa merala iba aktivita pôvodnej indikátorovej látky.

Z ďalších rušivých faktorov môžeme uviesť **výmenné reakcie** medzi rádioaktívnym izotopom v označenej sústave a izotopmi indikovaného prvku v neoznačenej sústave a tiež **zriedovanie** izotopového indikátora počas rozličných chemických operácií, ktoré zhoršujú podmienky detekcie

a merania. Pri označovaní mikrozložky rádioaktívnym indikátorom (aj keď v stopových množstvách) môže dochádzať k podstatným zmenám jej koncentrácie v danej sústave.

### 9.1.1.3

#### 9.1.1.4 Výber izotopového indikátora

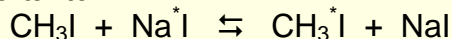
Ako indikátor sa rádioaktívny nuklid vyberá v závislosti od charakteru a podmienok skúmania daného problému. Na indikáciu nie je vhodný každý rádionuklid a preto je žiadúce, aby jeho vlastnosti vyhovovali určitým požiadavkám:

1. Ako indikátor sa nemajú použiť rádionuklidy, ktorých doba polpremeny je príliš krátka. Použiť krátkožijúci indikátor možno len pri rýchlych a jednoduchých skúmaniach v blízkosti miesta produkcie rádionuklidu. Ani príliš dlhá doba polpremeny nie je výhodná, pretože dlhožijúce rádionuklidy vysielajú zväčša žiarenie s nízkou energiou. Vzhľadom na bezpečnosť práce je prípadná kontaminácia dlhožijúcimi rádionuklidmi veľmi nepríjemná. Na indikátorové použitie sú najvhodnejšie rádionuklidy s dobou polpremeny od niekoľko hodín do niekoľko mesiacov.
2. Čo sa týka detegovateľnosti, ako aj bezpečnosti, najvhodnejšie sú rádionuklidy emitujúce tvrdé  $\beta$ -žiarenie ( $E_{\max} > 0,3 \text{ MeV}$ ). Pri použití scintilačných  $\gamma$ -spektrometrov ako detektorov sú na indikáciu vhodné aj  $\gamma$ -žiarice.
3. Chemická forma rádioaktívneho indikátora a označenej látky má byť rovnaká.
4. Rádioaktívny indikátor má byť chemicky a rádioaktívne čistý.
5. Rádioaktívny preparát používaný ako indikátor nemá byť drahý (ekonomický ukazovateľ).

#### 9.1.1.5 Izotopové výmenné reakcie

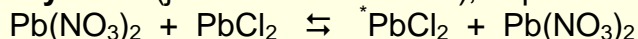
Medzi určitými atómami (iónmi) jednej molekuly a atómami (iónmi) rovnakého prvku v inej molekule, prebieha samovoľný výmenný proces, ktorý sa nazýva **výmennou reakciou**. Tento jav vyvoláva zmenu izotopového zastúpenia medzi rôznymi chemickými látkami, rôznymi fázami alebo vo vnútri molekuly, ale nespôsobí žiadne chemické alebo fyzikálno-chemické zmeny sústavy.

Vezmeme si ako príklad jodid sodný NaI a metyljodid  $\text{CH}_3\text{I}$  rozpustený v etylalkohole. V roztoku neprestajne prebieha reakcia, pri ktorej atómy jódu prechádzajú z jodidu sodného do metyljodidu a naopak. Reakcia sa redukuje na výmenu týchto atómov medzi obidvoma zlúčeninami. Ľubovoľne dlhý čas jodid sodný i metyljodid zostávajú nezmenené a metódy klasickej chémie môžu kontrolovať iba ich stálosť. Aby sme mohli pozorovať výmennú reakciu, musíme vedieť rozlíšiť atómy jódu patriace do metyljodidu a do jodidu sodného. Ľahko ich rozlíšime pomocou rádioizotopov. Napríklad neaktívny metyljodid zmiešame s jodidom sodným označeným  $^{131}\text{I}$ . Výmenná reakcia prebieha takto:

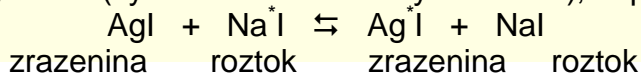


Po dostatočne dlhom čase pozorujeme, že aj metyljodid je rádioaktívny, čo dokazuje výmenu aktívnych a neaktívnych atómov jódu medzi obidvoma zlúčeninami.

Z uvedeného vyplýva, že výmenné reakcie medzi chemicky identickými atómami môžeme sledovať iba pomocou izotopov, najmä rádioizotopov. Výmena sa takto stáva **izotopovou (rádioizotopovou) výmennou reakciou**. Podľa fázového zloženia skúmanej sústavy poznáme **homogénnu izotopovú výmenu** (jednofázová sústava), napr. vodný roztok:



a **heterogénnu izotopovú výmenu** (výmena medzi viacerými fázami), napr.:



Skúmanie izotopových výmenných reakcií je experimentálne jednoduché. Zložky výmennej sústavy, z ktorých jedna je označená rádioaktívnym (alebo stabilným) izotopom, v určenom čase ( $t = 0$ ) uvedieme do styku v nádobe (termostate) s teplotou udržiavanou na zvolenej hodnote. Po uplynutí určitého času ( $t$ ) reakciu prerušíme. Obidve zložky čo najrýchlejšie oddelíme od seba vhodnou chemickou reakciou alebo fyzikálnochemickým separačným postupom (zrážanie, extrakcia, adsorpcia, atď.) a určíme ich špecifické aktivity (resp. izotopové zloženie). Vypočítame percento výmeny. Ak takýmto spôsobom uskutočníme separáciu i meranie po uplynutí rôznych reakčných časov, môžeme získať obraz o stupni alebo rýchlosti izotopovej výmeny. Pri úplnej výmene je pomer rádioaktívnych atómov k neaktívnym rovnaký v oboch zlúčeninách. Meniac

podmienky reakcie (koncentráciu zložiek, pri plynach tlak a teplotu, pH roztokov, atď.) môžeme určiť mechanizmus výmennej reakcie, jej aktivačnú energiu, a podobne.

Čas, ktorý je potrebný na to, aby si polovica atómov (iónov) vymenila svoje miesto, sa nazýva **polčas výmeny**.

Výsledky získané skúmaním izotopovej výmeny majú veľký význam vo všeobecnej a fyzikálnej chémii, ako aj v preparatívnej jadrovej chémii. Procesy izotopovej výmeny sa využívajú pri skúmaní štruktúry zlúčenín, mechanizmu a kinetiky chemických reakcií, povrchového stavu tuhých látok, reakčnej schopnosti látok, pri zisťovaní charakteru a sily chemických väzieb, stability komplexov, atď. V preparatívnej jadrovej chémii izotopové výmenné reakcie umožňujú zaviesť daný rádionuklid do molekuly označovanej zlúčeniny (príprava zlúčenín označených rádionuklidmi).

### 9.1.1.6 Sledovanie procesu difúzie a samodifúzie

Ak uvedieme do vzájomného styku napr. olovenú a medenú platničku, po dostatočne dlhom čase zistíme, že veľmi malé množstvo olova prešlo (predifundovalo) do medenej platničky a naopak. Postup a rýchlosť **difúzie** skúmame tak, že po vhodne zvolenom čase platničky rozdelíme na viac tenkých vrstiev kolmých na smer difúzie a zistíme v nich bežnými analytickými metódami príslušné zmeny koncentrácie.

**Samodifúziou** nazývame samovoľný pohyb častíc vnútri určitej fázy, ak ju tvorí jedno chemické individuum. Pri samodifúzii zostávajú vlastnosti látky vo všetkých jej častiach nezmenené, takže pred použitím rádioindikátorovej metódy nebolo možné tento predpokladaný proces overiť a skúmať experimentálne.

Proces samodifúzie môžeme skúmať izotopovou (rádioizotopovou) indikátorovou metódou. Skúmanie procesu samodifúzie sa takto zjednoduší na sledovanie rýchlosti prenikania rádioaktívnych atómov medzi neaktívne atómy tej istej látky.

Predmetom skúmania samodifúzie v tuhých látkach sú najčastejšie kovy a kryštalické zlúčeniny. Na skúmanie difúzie a samodifúzie môžeme výhodne použiť rádioindikátorovú metódu, najmä vtedy, ak ide o prenos veľmi malých množstiev látky, teda predovšetkým v tuhej fáze. Skúmanie látkového prenosu sa takto zjednoduší z merania zmeny koncentrácie na meranie zmien rádioaktivity.

Pri rádioindikátorovom skúmaní difúzie sa postupuje takto: Na skúšobné teliesko sa naniesie tenká vrstva rádioaktívneho indikátora (elektrolytickým vylúčením, kondenzáciou pár), alebo sa táto rádioaktívna vrstva získa priamo aktiváciou neutrónmi alebo deuterónmi. Difúzia sa skúma zvyčajne pri zvýšenej teplote, lebo pri laboratórnej teplote je obvykle veľmi pomalá. Meranie aktivity sa najčastejšie robí dvoma spôsobmi:

**Metóda snímania vrstvy.** Po dostatočne dlhom čase od začatia difúzie sa zo skúšobných teliesok snímajú jednotlivé vrstvy (odrezávaním, obrusovaním, rozpúšťaním) a meria sa ich aktivita, t.j. koncentrácia vdifundovaného rádionuklidu.

**Absorpčná metóda.** Počas procesu difúzie sa sleduje aktivita vzorky v určitom bode povrchu zo strany nanosenia rádioaktívneho indikátora. Táto aktivita sa postupne znižuje v dôsledku prenikania rádioaktívnych častíc do hĺbky vzorky a absorpcie žiarenia vo vzorke.

Použitie  $\alpha$ -žiariča ako indikátora je výhodnejšie než  $\beta$ -žiaričov, ktoré majú spojité spektrum a pomerne veľký maximálny dosah.

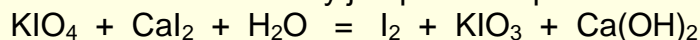
Na skúmanie difúzie v krehkých materiáloch (z ktorých sa ťažko pripravujú tenké vzorky) bola vypracovaná metóda hrubej vrstvy, ktorá je experimentálne náročnejšia.

Jedným z javov, v ktorých sa uplatňuje difúzia, je korózia, ktorej rádioindikátorové skúmanie má veľký praktický význam. Difúzne deje sa uplatňujú a využívajú aj pri rozmanitom povrchovom spracovaní ocelí (cementovanie, nitridovanie), pri ktorom sa ich povrch vytvrdzuje. Chróm, kremík a zinok sa bežne nanášajú na kovy a prenikajú do nich pri tepelnom spracovaní. Aj tieto javy skúmame rádioindikátorovou metódou a výsledky výskumu sú pre metalurgiu veľmi prospešné.

### 9.1.1.7 Skúmanie mechanizmu chemických reakcií

Rádioaktívne indikátory umožňujú určiť reakčný mechanizmus mnohých chemických reakcií priamymi pokusmi. V molekule sa označia rádionuklidom na vhodnom mieste tie atómy, ktoré vstupujú do reakcie, a po reakcii sa meraním aktivity zistí, či atóm vystúpil zo skúmanej molekuly a vstúpil do iného molekulového zoskupenia, alebo zostal voľný. Na základe takýchto pokusov sa vytvorí predstava o mechanizme celej reakcie, čiže o spôsobe, akým sa dostávajú zložky východiskovej reakčnej sústavy do konečných produktov.

Oxidácia jodidu jodistanom na elementárny jód prebieha podľa reakcie

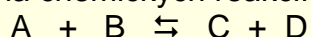


Otázkou bolo či východiskovou zložkou, z ktorej vzniká elementárny jód je jodistan, jodid, prípadne obidva. Úloha sa jednoducho vyriešila rádionuklidovou technikou. V prvom prípade sa rádionuklidom  $^{131}\text{I}$  označil  $\text{KIO}_4$  a v druhom  $\text{CaI}_2$ . Vzniknutý elementárny jód bol rádioaktívny len v druhom prípade, čo je dôkaz, že jód vzniká z jodidovej zložky.

### 9.1.1.8 Výskum kinetiky chemických reakcií

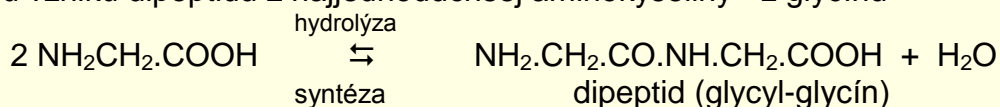
Úlohou chemickej kinetiky je skúmanie reakčnej rýchlosti a vplyvov rozličných faktorov na smer a rýchlosť chemickej reakcie.

Väčšina chemických reakcií je vratná. Súčasne s priamou reakciou prebieha aj spätná reakcia:



Pri bežných kinetických metódach máme možnosť sledovať iba výslednú rýchlosť reakcie ako súčet rýchlostí priamej a spätnej reakcie. Klasickými metódami môžeme zisťovať hodnoty príslušných rýchlostných konštánt priamej a spätnej reakcie iba v podmienkach veľmi vzdialených od rovnováhy, keď sú koncentračné zmeny východiskových látok a reakčných produktov dostatočne výrazné. Všeobecná teória termodynamickej rovnováhy vyjadruje potom rovnovážnu konštantu ako pomer rýchlostných konštánt priamej a spätnej reakcie. Rádioindikátorová metóda umožňuje určiť rýchlostné konštanty reakcie aj pri rovnovážnych podmienkach.

Príklad indikátorového určenia reakčnej rýchlosti (resp. rovnovážnej konštanty) uvidíme pre reakciu vzniku dipeptidu z najjednoduchšej aminokyseliny - z glycínu



Teória i experimenty ukazujú, že rovnováha reakcie je veľmi posunutá vľavo, t. j. v smere hydrolyzy (keď je dipeptid rozpustený vo vode), čo značí, že dipeptid je vo vodnom roztoku nestály. Pôsobením rôznych katalyzátorov (fermentov) sa rozpadá na dve molekuly glycínu, ak sa jeho koncentrácia nezníži na veľmi malú hodnotu. Ak je táto reakcia vratná, musí súčasne prebiehať aj opačný dej, syntéza dipeptidu z dvoch molekúl glycínu. Pri bežných podmienkach

túto syntézu nezachytíme, lebo je veľmi prekrytá rozpadom dipeptidu a chemickými metódami možno skúmať iba súčet obidvoch reakcií.

Pri experimentálnom skúmaní uvedeného procesu sa uskutočnila hydrolyza dipeptidu za prítomnosti glycínu  $\text{NH}_2\text{-}^{14}\text{CH}_2\text{-COOH}$  označeného rádionuklidom  $^{14}\text{C}$ . Po určitom čase sa časť dipeptidu rozštiepila na glycín. Nerozštiepený dipeptid sa oddelil od glycínu a merala sa jeho aktivita. Zistilo sa, že dipeptid obsahuje rádioaktívne indikátorové atómy, t. j. skladá sa čiastočne z molekúl  $\text{NH}_2\text{-}^{14}\text{CH}_2\text{-CO-NH-CH}_2\text{-COOH}$ . To znamená, že súčasne s rozpadom molekúl dipeptidu na glycín prebieha aj syntéza dipeptidu z prítomných molekúl glycínu. Indikátorovou metódou môžeme merať oddelene rýchlosť tejto reakcie smerujúcej proti chemickej rovnováhe. Z rýchlosti spätnej reakcie, meranej rádioindikátorovou metódou, a z rýchlosti priamej reakcie, meranej obvyklou metódou, môžeme určiť rovnovážnu konštantu aj v prípadoch, keď ju nemožno merať chemickými metódami.

### 9.1.1.9 Štúdium fotosyntézy

Reakcia, pri ktorej rastliny z oxidu uhličitého a z vody pomocou chlorofylu a slnečného svetla syntetizujú zložité organické zlúčeniny, sa nazýva **fotosyntéza**. Čo je výsledným produktom fotosyntézy a ďalších chemických procesov v rastline, sa vedelo už dávno. Zistiť však, čo sa deje v prvých okamihoch fotosyntézy, čo sa tvorí všeobecne ako prvá zlúčenina uhlíka a ostatných látok v rastline a čo sa potom spracúva na čoraz zložitejšie zlúčeniny, bolo cieľom výskumníkov v mnohých laboratóriách sveta. A boli to práve rádioaktívne indikátory, ktoré nám pomohli priblížiť sa k tajomstvu **fotosyntézy** (► Príloha Obr.1.).

Pokusmi sa zistilo, že premeny v rastlinách prebiehajú veľmi rýchlo. Uhl'ohydráty i bielkoviny vznikajú priamo v zelených chloroplastoch. Bol opravený nesprávny názor na primárnu fotosyntetickú reakciu, že prvým produktom fotosyntézy je formaldehyd. V rastlinných listoch sa objavujú oveľa zložitejšie látky a v konečnom štádiu jednoduché cukry. Sacharóza sa objavuje od začiatku fotosyntézy prekvapujúco rýchlo, už po dvoch minútach. Hexóza, glukóza a fruktóza sa objavujú ešte rýchlejšie, ale nikdy nie voľne, ale vo forme esterov s kyselinou fosforečnou. Pravdepodobne prebieha syntéza sacharózy z hexózy cez ester. Veľmi skoro sa objavuje aj kyselina jablčná a alanín. Ako prvý produkt, ktorý bol doposiaľ stanovený (jediný, ktorý sa objavuje ešte v stanoviteľnom množstve i pri polsekundovom osvetlení), je kyselina fosfoglycerová. Zistilo sa tiež, že produkty fotosyntézy závisia od spektrálnej skladby svetla. Pri žltočervom svetle prevládajú uhľovodíky, kým pri modrom a fialovom svetle bielkoviny.

### 9.1.1.10 Štúdium povrchových dejov

Použitie rádioaktívnych indikátorov má veľký význam aj pri skúmaní povrchových dejov. Výskum adsorpčných procesov v monomolekulových filmoch je pri použití klasických metód pomerne ťažký. Ak sa na skúmanie adsorpcie používajú označené molekuly, väčšina ťažkostí odpadá. Tak možno napr. priamym meraním aktivity zisťovať množstvo flotačného činidla adsorbovaného v monomolekulej povrchovej vrstve nerastu, čo má veľký význam pri kvantitatívnom skúmaní flotácie.

Pri farbení tkanín, ktoré sa zakladá na adsorpcii molekúl farbiva na vlákne, umožňuje farbivo označené rádioaktívnym indikátorom priamo určiť jeho absorbované množstvo meraním aktivity zafarbenej tkaniny.

Pri skúmaní katalyzátorov umožňujú rádioaktívne indikátory objasniť charakter aktívneho povrchu katalyzátora, určiť vzájomný vzťah medzi adsorpciou a katalýzou, vysvetliť pôsobenie katalytických dejov, atď.

### 9.1.1.11 Emanáčna metóda

Emanacia (Em) je starsi názov radónu, prvku s protónovým isлом 86. Je najtazsim homológom vzácnych plynov (aerogenov). Prírodné premenové rady obsahujú tieto izotopy emanácie (radónu):  $^{222}\text{Em}$  (radón, Rn),  $^{220}\text{Em}$  (toron, Tn),  $^{219}\text{Em}$  (aktinon, An), vznikajúce premenou rádia, tória a aktinia. Okrem týchto prírodných rádioizotopov emanácie poznáme mnoho umelých. Radioaktivne izotopy emanácie sa všeobecne uplatňujú ako indikátory v emananej metóde.

Ak obsahuje tuhá látka rozptýlené stopy radioaktivnej látky (napr. rádia), ktorej dcérskym produktom je plyn (radón), zhromaduje sa tento plyn vo vnútri tuhej látky, odkial potom môže unikať do okolitej atmosféry. Už po objave rádioaktivity sa zistilo, že niektoré látky uvoľňujú tento plyn ľahko, iné ho celkom zadrziajavaju. Medzi týmito krajnými prípadmi je plynulý prechod.

**Emanacna schopnosť' (E)** sa definuje ako pomer počtu atómov plynu (radónu, toronu, aktinonu) uvolnenych z tuhej látky k celkovému počtu atómov plynu vzniknutých v tejto látke. Zvyčajne sa vyjadruje v percentách. Emanacna schopnosť' závisí od veľkosti povrchu tuhej látky,

jej zloženia, štruktúry, teploty, charakteru zmien, ktore v nej prebiehajú. Z toho potom vyplýva, že sledovaním emananej schopnosti možeme skumat' a určiť' uvedene zmeny resp. veličiny.

**Emanacna metóda** sa zakladá na tom, že emanácie sú pri normálnych podmienkach vždy plynne, chemicky inertne a na základe ich rádioaktivity citlivo detegovatelne. Látky v tuhom skupenstve, ktore obsahujú materske prvky radioaktivnej emanácie, uvoľňujú atómy emanácie (plynný dcérsky prvok) v rôznej miere v závislosti od charakteru ich štruktúry. So zvyšovaním teploty sa znižuje stálosť' kryštálovej mriežky, lebo sa zvyšuje vibrácia atómov alebo iónov v mriežke až po ich uvolnenie. To sa prejaví aj zvyšenym unikom atómov emanácie. Pri teplote topenia má emanacna schopnosť' maximálnu hodnotu.

Emanacna schopnosť' sa sleduje meraním aktivity **emanácie** (►Príloha Obr.2.). Najčastejšie sa pracuje prietokovou metódou, pri ktorej je vzorka umiestnená v elektrickej peci s lineárnym zvyšovaním teploty a prúd nosneho plynu (vysušený  $\text{CO}_2$  alebo  $\text{N}_2$ ) odnasa uvolnenu emanaciu do detekcneho zariadenia.

Z rôznych oblastí použitia emananej metódy opíšeme iba niektoré, ktore však dostatočne ilustrujú široke možnosti tejto nukleárnej výskumnej metódy.

Dôležitou oblastou použitia emananej metódy je **výskum štruktúry a premien tuhých látok**. Tuhu látku si možeme všeobecne predstaviť' ako sústavu jednotlivých zrn, medzi ktorými je urcity voľný priestor (póry). Jednoatomove molekuly vzácneho plynu sa dostávajú cez tieto póry von do okolitej atmosféry. Dobre vyvinutý kryštál s pravidelným a tesnym mriežkovým usporiadaním, ktory nemá póry, uvoľňuje prakticky len atómy emanácie vzniknuté v tesnej blízkosti povrchu. Vacsina atómov emanácie zostáva „uväznená“ v kryštálovej mriežke. Takáto kryštalicka látka prakticky neemanuje. Naproti tomu amorfná látka, ktora obsahuje veľké množstvo kanálov a pórov (má veľký vnútorný povrch), prejavuje veľkú emanacnu schopnosť'. Tieto javy sú základom emanacnych metód skúmania štruktúry **tuhých látok** (►Príloha Obr.3.) a ich zmien pri termických, mechanických a chemických procesoch.

Emanacnou metódou sa sledujú vzájomne premeny alotropickych **modifikácií látok** (►Príloha Obr.4.), napríklad zmena emananej schopnosti pri **vzájomnej premene kalcitu a aragonitu**, dvoch kryštálických modifikácií uhličitanu vapenateho.

Emanacna metóda sa používa na sledovanie zmien štruktúry, povrchu a fázových premien, na skúmanie hydratácie, dehydratácie, starnutia a rekryštalizacie zrazenín, polymorfných premien, reakcií v tuhej fáze.

V ostatných rokoch sa pri týchto výskumoch namiesto prírodných rádionuklidov (radón, toron, aktinon) používajú umelé rádionuklidy, rádioizotopy kryptonu a xenonu. Z nich sa najčastejšie používa kryptón 85 ( $^{85}\text{Kr}$ ). V tomto prípade je však vhodnejšie namiesto názvu "emanacna metóda" použíť' názov "**dekryptonacna metóda**".

## KONTROLNÉ OTÁZKY

1. Aký je princíp rádioindikátorovej metódy?
2. Aké metódy rádioaktívnej indikácie poznáte?
3. Aké sú obmedzenia rádioindikátorovej metódy?
4. Na základe akých kritérií sa vyberajú rádioaktívne indikátory?
5. Čo sú rádioizotopové výmenné reakcie a ako ich možno študovať?
6. Čo je polčas výmeny?
7. Ako sa sleduje difúzia a samodifúzia indikátorovou metódou?
8. Ako sa skúma mechanizmus chemických reakcií indikátorovou metódou?
9. Ako sa realizuje výskum kinetiky chemických reakcií?
10. Čo sa zistilo pri rádioindikátorovom štúdiu fotosyntézy?
11. Čo je emanácia?
12. Čo je emanačná schopnosť?
13. Čo je podstata emanačnej metódy?
14. Ako sa študuje štruktúra a premeny tuhých látok?

## SÚHRN

**izotop** - atómy jedného chemického prvku líšiac sa iba nukleónovým číslom, majú rovnaký elektrický náboj jadra, t.j. rovnaký počet protónov, ale rôzny počet neutrónov

**izotopový jav** - súhrn rozdielov vo fyzikálnych alebo chemických vlastnostiach izotopov určitého prvku alebo ich zlúčenín, ktoré sú prejavom rozdielu hmotnosti atómových jadier

**indikátor** - látka, ktorá zmenou svojej charakteristickej vlastnosti označuje zmenu alebo momentálny stav v chemickom zložení sústavy

**izotopové indikátory** umožňujú zmeniť prírodné izotopové zloženie daného prvku v skúmanej sústave

**rádioizotopová indikátorová metóda** - do sústavy obsahujúcej určitý prvok alebo jeho zlúčeninu, ktorých správanie sa má skúmať počas určitých procesov sa pridá definované množstvo jeho rádioaktívneho izotopu.

**izotopová výmenná reakcia** - proces, ktorý spôsobuje zmenu rozdelenia izotopov medzi rôznymi zlúčeninami alebo fázami, príp. v rámci molekuly bez chemickej alebo fyzikálnochemickej zmeny sústavy

**výmenná reakcia** - samovoľný výmenný proces medzi určitými atómami (iónmi) jednej molekuly a atómami (iónmi) rovnakého prvku v inej molekule

**aktivačná energia** - minimálna energia, ktorú musia mať molekuly, aby po ich vzájomnej zrážke nastala chemická reakcia

**aktivačná analýza** - metóda na dôkaz a stanovenie prvku založená na premene neaktívnych atómov určených prvkov na rádioaktívne atómy (aktivácia)

**difúzia** - samovoľný transport látky v nepohyblivom prostredí inej látky, uskutočňujúci sa na molekulovej úrovni ako dôsledok termického pohybu molekúl a rozdielov koncentrácií transportovanej látky v sústave

**samodifúzia** - samovoľný transport častíc vnútri určitej fázy, ak ju tvorí jedno chemické individuum

**hydrolyza** - rozklad solí, esterov, halogenidov, amidov, nitrilov a iných látok pôsobením vody

**fotosyntéza** - reakcia, pri ktorej rastliny z oxidu uhličitého a z vody pomocou chlorofylu a slnečného svetla syntetizujú zložité zlúčeniny



**autorádiografia** - metóda na zisťovanie, určovanie a lokalizáciu rádioaktívnych látok vnesených do fotografickej emulzie alebo uvedených do úzkeho styku s ňou. Je založená na fotografických účinkoch rádioaktívneho žiarenia na emulziu citlivú na svetlo, v ktorom vzniká latentný obraz

**rádiochromatografia** - analytická metóda na oddeľovanie a stanovenie rádioaktívnych látok, príp. na stanovenie neaktívnych látok použitím rádioindikátorovej metódy

**absorpcia** - fyzikálny dej na fázovom rozhraní plyn - kvapalina, pri ktorom nastáva rozpúšťanie (pohlcovanie) zložiek plynnej fázy v kvapalnom rozpúšťadle – absorbente

**rozptyl žiarenia** - interakčný dej vysokoenergetického žiarenia s atómami (elektrónmi alebo atómovými jadrami) látky, ktorým žiarenie prechádza. Rozptylové javy sa využívajú pri nukleárných analytických postupoch a pri kontrole technologických procesov

**korózia** - rozrušovanie materiálov (kovov, stavebnín) chemickým účinkom prostredia (atmosférické a priemyselné plyny, voda, roztoky, elektrolyty, a pod.)

**erózia** - rozrušovanie a odnášanie pôdy činnosťou vetra, vody a ľadovcov, ako i premiestňovanie uvoľnených častíc pôdy na iné miesta, kde sa ukladajú vo forme nánosov, náplavu a náveja

**emanačná schopnosť ( $E$ )** sa definuje ako pomer počtu atómov plynu (radónu, torónu, aktinónu) uvoľnených z tuhej látky k celkovému počtu atómov plynu vzniknutých v tejto látke. Zvyčajne sa vyjadruje v percentách.

**emanačná metóda** sa zakladá na tom, že emanácie sú pri normálnych podmienkach vždy plynné, chemicky inertné a na základe ich rádioaktivity citlivo detegovateľné.



Návrat z acrobat readera -  (zatvorením okna)

---

## Príloha 1:

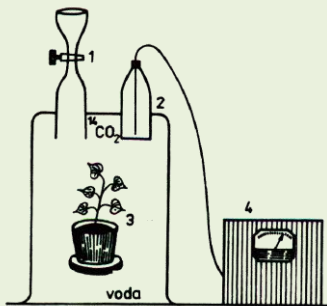
### Obr. 1. Fotosyntéza.

Zjednodušená schéma zariadenia na skúmanie fotosyntézy je na obr. Cez otvor 1 sa vpustí do sklenej nádoby oxid uhličitý označený  $^{14}\text{C}$  a vzduch, ktorý obsahuje neaktívny oxid uhličitý. Keďže fotosyntéza môže prebiehať len pri pôsobení svetla, musí rastlina prísť do styku s oxidom uhličitým najprv v úplnej tme. Keď rastlina prijala tento oxid uhličitý, musí sa vystaviť intenzívnemu svetlu, aby sa proces mohol začať.

Množstvo označeného oxidu uhličitého ( $^{14}\text{CO}_2$ ) sa stanovuje nukleárnym meracím systémom (GM-detektor 2, integrátor 4). Integrátor 4 indikuje ubúdanie oxidu uhličitého ako zníženie aktivity plynu. Pri grafickom znázornení množstva  $\text{CO}_2$ , v závislosti od času získame krivku, na ktorej vidieť, že množstvo rádioaktívneho uhlíka sa znižuje iba pri osvetlení rastliny.

Aké procesy prebiehajú v rastline a aké sú vzniknuté produkty, sa zisťuje rádiochemickou analýzou listov. Rastlina sa násilne usmrtí vriacim etylalkoholom. Rádioaktívne zlúčeniny sa vyextrahujú, skoncentrujú a uskutoční sa papierová rádiokromatografia. Rozdelenie (miesto) jednotlivých rádioaktívne označených látok zistíme autorádiograficky.

Čím je osvetlenie kratšie a čím rýchlejšie po ňom môže byť rastlina "usmrtená", tým má menej času na vytváranie iných zložitejších zlúčenín z primárnych produktov. Skracovaním času osvetlenia sa čoraz viac približujeme k primárnemu produktu.



Obr.1.

Skúmanie fotosyntézy

1 – otvor,

2 – GM detektor,

3 – zelená rastlina,

4 - integrátor



Návrat z prílohy pomocou: Alt + ←

**Príloha 2:****Obr.2. Emanacia.**

Vzorka je umiestnená v elektrickej peci s lineárnym zvyšovaním teploty a prúd nosného plynu (vysušený  $\text{CO}_2$  alebo  $\text{N}_2$ ) odnáša uvoľnenú emanáciu do detekčného zariadenia. Detegovaná aktivita sa môže automaticky registrovať. Súčasne sa termočlánkom zaznamenáva aj časová závislosť zvyšovania teploty. Na obr .2 je schéma experimentálneho zariadenia na výskum teplotného priebehu emanácie

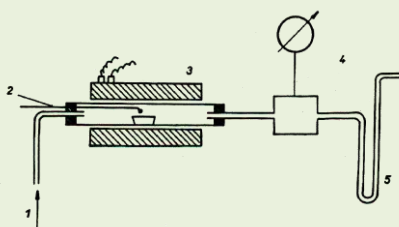
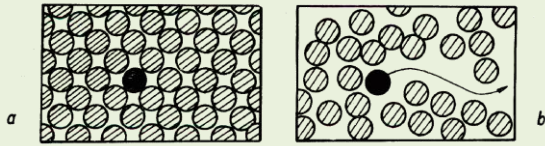
**Obr.2.**

Schéma zariadenia na meranie emanačnej schopnosti látok v závislosti od teploty

- 1 –prúd plynu,
- 2 – termočlánok,
- 3 - elektrická pec,
- 4 – merací prístroj,
- 5 – rotameter

 **Návrat z prílohy pomocou: Alt + ←**

**Príloha 3:**

Obr. 3. Emanačná schopnosť

- (a) kryštalickej a
- (b) amorfnej látky

(šrafované kruhy značia atómy (ióny) látky, čierny kruh – atóm rádioaktívnej emanácie)

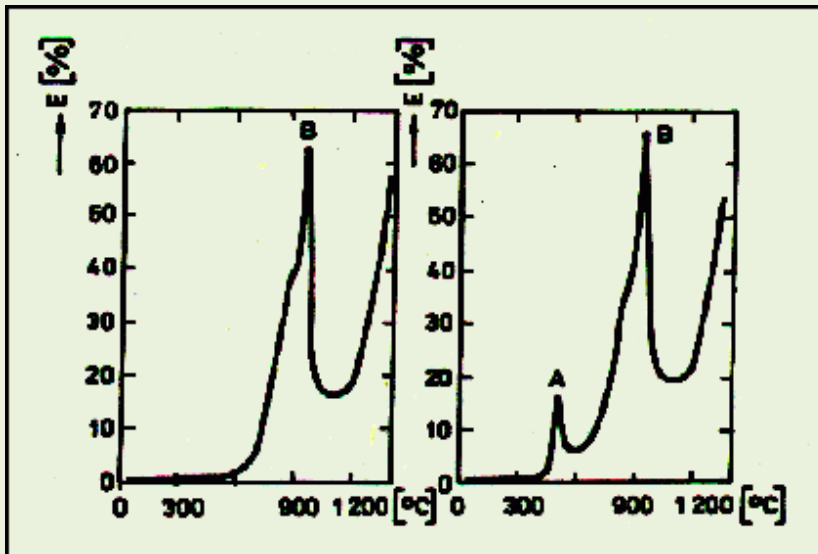


Návrat z prílohy pomocou: Alt + ←

► **Príloha 4:**

Obr.4. **Štúdium kryštálických modifikácií emanačnou metódou.**

Na obrázku je príklad zmeny emanačnej schopnosti pri vzájomnej premene kalcitu a aragonitu, dvoch kryštálických modifikácií uhličitanu vápenatého. Prvý diagram vyjadruje krivku emanačnej schopnosti kalcitu a druhý aragonitu. Prvé maximum na krivke aragonitu pri 500 °C (bod A) zodpovedá premene kosoštvorcovej mriežky aragonitu na romboedrickú mriežku kalcitu. Pri vyšších teplotách zodpovedajú obidve krivky kalcitu a pri maxime (bod B pri 910 °C) dochádza k termickej disociácii uhličitanu na  $\text{CO}_2$  a  $\text{CaO}$ .



Obr.4.  
Emanačná schopnosť  
uhličitanu a  
oxidu vápenatého  
v závislosti od teploty

← **Návrat z prílohy pomocou: Alt + ←**