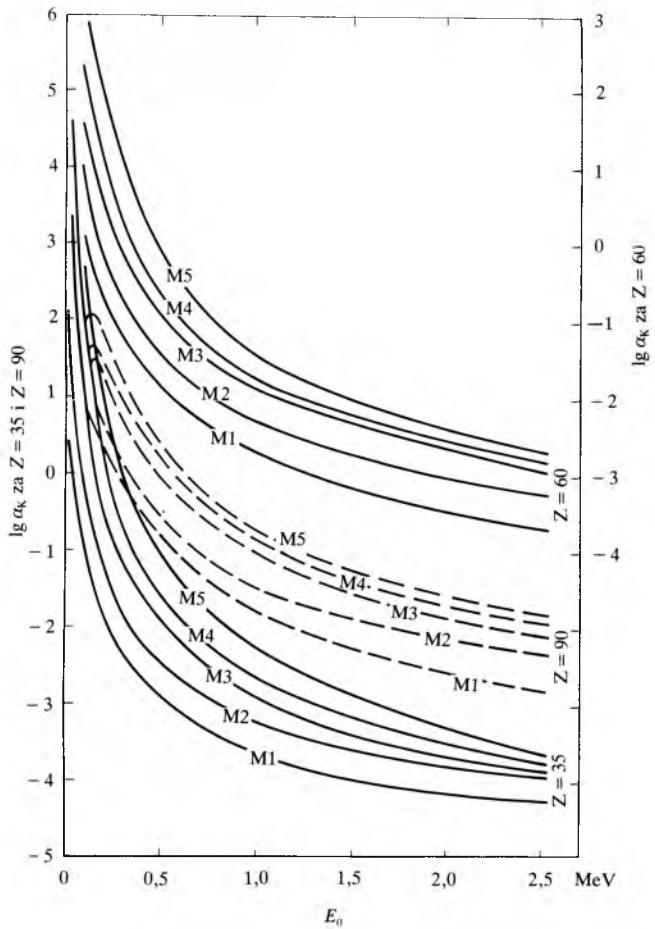


ljuskama, odnosno podljuskama u atomskom omotaču, ukupni koeficijent unutrašnje konverzije jednak je zbroju koeficijenata unutrašnje konverzije

$$\alpha = \frac{w_e}{w_\gamma} = \frac{w_K + w_{L_1} + w_{L_2} + w_{L_3} + w_{M_1} + \dots}{w_\gamma} = \alpha_K + \alpha_{L_1} + \alpha_{L_2} + \alpha_{L_3} + \alpha_{M_1} + \dots \quad (63)$$

Koeficijenti unutrašnje konverzije imaju izraženu ovisnost o atomskom broju nuklida Z , o energiji prijelaza E_0 , o ljkuci, odnosno podljusci iz koje se izbacuje elektron, te o tipu i multipolnosti prijelaza (EL, odnosno ML). Teorijske vrijednosti tih koeficijenata vrlo su pouzdane (sl. 33 i 34), te se često na osnovi usporedbe izmjerena i teorijskih rezultata utvrđuje i multipolnost prijelaza, pa i pomješanost multipoła.



Sl. 34. Ovisnost K -konverzijskih koeficijenata za magnetske multipolne prijelaze o energiji prijelaza E_0 za $Z = 35, 60$ i 90

Unutrašnja tvorba parova. Ako energija prijelaza premašuje $2m_ec^2 = 1,022$ MeV, uz zračenje fotona i unutrašnje konverzije moguć je također proces unutrašnje tvorbe parova. Iz atoma izlaze pozitron i elektron energije E_+ , odnosno E_- , kojima je zbroj energija jednak energiji prijelaza umanjenoj za $2m_ec^2$:

$$E_+ + E_- = E_0 - 2m_ec^2. \quad (64)$$

Prijelazne vjerojatnosti za unutrašnju tvorbu parova redovno su vrlo male, npr. u raspodu 0^+ stanja na $6,05$ MeV u ^{16}O samo $0,012\%$, s obzirom na elektronsku konverziju (nema γ -zračenja).

LIT.: R. D. Evans, The Atomic Nucleus. McGraw-Hill, New York 1955. – W. E. Burcham, Nuclear Physics. Longmans Green and Co. Ltd., London 1965. – P. Marmier, E. Sheldon, Physics of Nuclei and Particles, Vol. I. Academic Press, New York 1969. – C. M. Lederer, V. S. Shirley, Table of Isotopes. John Wiley & Sons, New York 1978.

RADIOKEMIJA I RADIONUKLIDI, radiohemija je dio kemije koji se bavi radioaktivnim tvarima i njihovom primjenom u rješavanju kemijskih problema, a radionuklidi su vrsta atoma karakteriziranih brojem protona i neutrona te energetskim sadržajem svoje jezgre, koji se odlikuju radioaktivnošću.

Opća radiohemija proučava svojstva radioaktivnih elemenata, radionuklida i spojeva obilježenih radionuklidima, te kemijske procese koji prate nuklearne pretvorbe. Primjenjena radiohemija bavi se dobivanjem i separacijom radionuklida, sintezom radioaktivno obilježenih spojeva te metodama njihove primjene.

Glavna obilježja po kojima se radiohemija razlikuje od ostalih kemijskih disciplina jesu prisutnost radioaktivnosti kao bitnog svojstva tvari s kojom se radi i specifične metode rada koje se često nazivaju radiohemijskim. Naziv radiohemija predložio je 1910. godine A. G. W. Cameron, a 1911. F. Soddy za područje koje se bavilo proučavanjem svojstava radioaktivnih elemenata i produkata njihova raspada, što je bilo u skladu s dotadašnjim spoznajama. Nesumnjivo je da je razvoj radiohemije i drugih nuklearnih znanosti, posebno nuklearne fizike, tekao paralelno i da je njihov međusobni utjecaj bio znatan. Otuda vjerojatno i potječe neslaganje mnogih današnjih istraživača o nazivu i području interesa radiohemije. Često upotrebljavani termin *nuklearna kemija* prema nekima obuhvaća i radiohemiju, pa čak i radijacijsku kemiju. Ipak, češće se nuklearna kemija definira mnogo uže i ograničuje se na primjenu kemijskih metoda u nuklearnoj fizici, tj. u proučavanju strukture stabilnih i nestabilnih atomskih jezgri i mehanizama nuklearnih reakcija, dok *radijacijska kemija* istražuje fizikalno-kemijske promjene koje nastaju kao posljedica apsorpcije ionizirajućeg zračenja u tvarima (v. *Radijacijska kemija*).

Osnove radiohemije postavili su 1898. godine Marie Curie-Sklodowska i Pierre Curie, koji su otkrili i izolirali, te proučili svojstva prirodnih radioaktivnih elemenata polonija i radija. Zahvaljujući radu mnogih istraživača otkrivena je i proučena u idućih 15 godina većina prirodnih radioaktivnih elemenata, ustanovljeno je njihovo mjesto u periodnom sustavu elemenata i u prirodnim radioaktivnim nizovima (v. *Radioaktivnost*). Ta su istraživanja dovela i do koncepcije izotopnosti koju je postavio F. Soddy 1913. godine. Do napretka radiohemije došlo je istraživanjem (F. Paneth, K. Fajans, O. Hahn i dr.) fizikalno-kemijskog ponašanja, koprecipitacije i adsorpcije radioaktivnih tvari prisutnih u otopinama u vrlo niskim koncentracijama. G. Hevesy i F. Paneth postavili su princip za primjenu radioaktivnih obilježivača ili indikatora. Među najvažnijima dostignućima radiohemije ubrajaju se otkriće umjetne radioaktivnosti (I. i F. Joliot-Curie, 1934) i fizijske urana (O. Hahn i F. Strassmann, 1938), jer je upravo identifikacija nekih fizijskih produkata radiohemijskim metodama omogućila ispravno tumačenje fizijske urana. L. Szilard i T. A. Chalmers započeli su 1934. proučavanje kemijskih procesa koji prate nuklearne reakcije, čime su postavili temelje kemijske tvrde atome kojima se znatnije razvili tek nakon rata. Prvi transuranski element, neptunij, identificirali su 1940. godine E. M. McMillan i P. Abelson proučavajući fizijske proizvode. Iste je godine otkriven i plutonij, a kasnije i drugi transuranski elementi (v. *Aktinijum i aktinidi*, TE 1, str. 46), pri čemu su glavne zasluge imali predvodnici istraživačkih ekipa: G. T. Seaborg te u novije doba A. Ghiorso i G. N. Flerov.

U toku drugoga svjetskog rata istraživanja u SAD bila su usmjerenja na proizvodnju nuklearnog oružja. Prvi nuklearni fizijski reaktor pušten je u pogon 1942., prije svega radi proizvodnje fizijskog plutonija (^{239}Pu). U radu na njegovoj kemijskoj izolaciji razrađene su metode radiohemijskog odvajanja produkata fisijske, pri čemu je otkriveno više radioizotopa različitih elemenata.

Ubroz nakon zastrašujuće upotrebe nuklearnog oružja 1945. godine većina se istraživača usmjerava osnovnim istraživanjima i mirnodopskoj primjeni nuklearne energije. Tako je W. Libby 1946. ustanovio prisutnost radioaktivnog ugljika (^{14}C) i tricija u atmosferi, što ga je navelo da razradi metodu za određivanje starosti organskog materijala. Početkom pedesetih godina M. Calvin i suradnici uverljivo su demonstrirali mogućnost upotrebe radioaktivnih obilježivača, objasnivši time složene procese fotosinteze u biljkama.

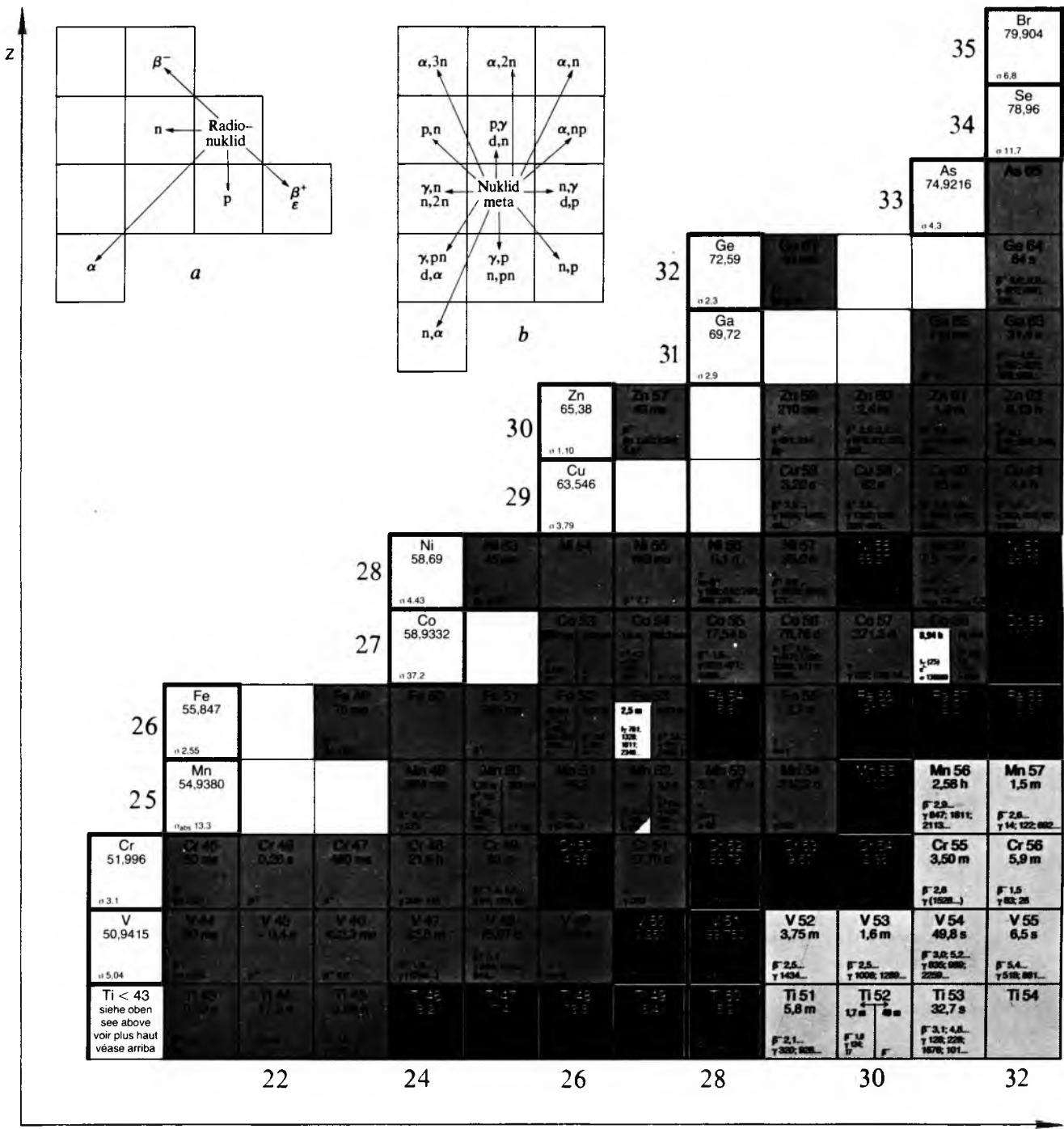
Gradnjom brojnih nuklearnih reaktora i akceleratora nakon drugoga svjetskog rata započinje industrijska proizvodnja radionuklida i njima obilježenih spojeva. Time oni postaju lako dostupni širem krugu istraživača koji se upućuju u radiohemijske postupke. Usavršavaju se metode rada s radioaktivnim obilježivačima i započinje njihova primjena u rješavanju najrazličitijih znanstvenih i praktičnih problema, ne samo u kemiji već i u biologiji, medicini, poljoprivredi, geologiji, kozmologiji i u različitim granama industrije i tehnologije. Istodobno se spoznaju brojne mogućnosti primjene radionuklida kao izvora zračenja (u medicini, analizi materijala, kontroli tehnoloških procesa) i energije (radionu-

klidne baterije). U osnovnim istraživanjima proučavaju se produkti prirodnih i umjetnih nuklearnih reakcija uzrokovanih česticama visokih energija. Razvoj nuklearne energetike u posljednjih trideset godina uvjetovao je i usavršavanje tehnologije za dobivanje goriva za nuklearne reaktore i razradu postupaka za izolaciju plutonija, fizijskih produkata i preostalog urana iz istrošenog nuklearnog goriva.

Atomi, nuklidi i izotopi. U atomu protoni i neutroni (zajedničko ime: nukleoni) grade atomsku jezgru, a elektroni se nalaze u atomskom omotaču (v. Atom, TE 1, str. 456). Druge elementarne čestice i pripadne antičestice stvaraju se tek u trenutku spontanih raspada jezgri, ili se pojavljuju kao produkti nuklearnih reakcija. Protoni nose elementarni pozitivni naboj, elektroni elementarni negativni naboj, a neutroni su električki neutralni. Protonu je masa 1836 puta veća od mase elektrona, dok je masa neutrona neznatno veća od mase

protona. *Maseni (nukleonski) broj A* jezgre odgovara ukupnom broju nukleona u jezgri, pa je $A = Z + N$, gdje je Z broj protona ili *atomski (redni) broj*, a N broj neutrona. Identitet kemijskog elementa i njegov položaj u periodnom sustavu elemenata određen je atomskim brojem Z (v. *Kemijski elementi*, TE 7, str. 50).

Općenit naziv za bilo koju atomsku vrstu ili tip atoma jest *nuklid*. Nuklid je jednoznačno određen svojim brojem protona i brojem neutrona, odnosno atomskim i masenim brojem, te sadržajem energije u jezgri. Prilikom označivanja nuklida ti se brojevi pišu uz simbol kemijskog elementa, maseni broj lijevo gore, a atomski broj lijevo dolje. Tako je, npr., ^{16}O znak za nuklid kisika s 8 protona i 8 neutrona, tj. 16 nukleona, što se piše i kisik-16 ili O-16. Često se oznaka za atomski broj izostavlja (^{16}O), jer je ta informacija već jednoznačno izrečena pisanjem simbola elementa.



Sl. 1. Dio nuklidne karte. Karta je osobito prikladno za određivanje produkata radioaktivnog raspada (a) i produkata nuklearnih reakcija (b)

Pojedini kemijski elementi mogu sadržavati različite nuklide. Tako neki nuklidi mogu imati jednak broj protona u atomskoj jezgri, ali se međusobno razlikuju prema svom masenom broju, odnosno različitom broju neutrona. Takvi se nuklidi nazivaju *izotopima*. Mnogi elementi u prirodi postoje kao smjese stabilnih izotopa. Ugljik je, npr., smjesa izotopa ^{12}C i ^{13}C , kisik sadrži izotope ^{16}O , ^{17}O i ^{18}O itd. Najviše stabilnih izotopa, njih 10, ima prirodnii kositar.

Osim stabilnih, neki elementi sadrže i nestabilne, *radioaktivne izotope*, tj. takve koji se spontano raspadaju uz emisiju zračenja. Naziv radioaktivni izotopi (radioizotopi) odnosi se, dakle, na nestabilne izotope samo jednog određenog elemenata. Taj se naziv često neprecizno upotrebljava za skup koji obuhvaća radioaktivne izotope mnogih elemenata, npr. sve one koji se primjenjuju u medicini. Međutim, radioaktivne atomske vrste različitih elemenata nisu međusobno izotopne, pa ih je tada ispravno općenitije zvati *radionuklidima*.

Osnovno je zajedničko svojstvo radionuklida njihova *radioaktivnost*. Radioaktivni je raspad pojava spontane pretvorbe nestabilnih atomskih jezgara radionuklida (nuklid predak) u stabilnije jezgre novonastalog nuklida (nuklid potomak), uz emisiju čestičnog i elektromagnetskog zračenja. Novonastali nuklid može biti stabilan ili radioaktivan pa se dalje raspada. Detaljnije o radioaktivnosti, vrstama radioaktivnog raspada i nuklearnog zračenja v. *Nuklearno zračenje*, TE 9, str. 535; v. *Radioaktivnost*.

Razlikuju se prirodni i umjetni radionuklidi. Prirodni radionuklidi su izotopi prirodnih radioaktivnih elemenata i nekih drugih elemenata koji sadrže i stabilne izotope. Osim toga, prirodni radionuklidi mogu nastati i djelovanjem kozmičkog zračenja na stabilne nuklide. Umjetni radionuklidi nastaju nuklearnim reakcijama u nuklearnim reaktorima i akceleratorima. Do danas je ukupno, što prirodnih, što umjetnih, ustanovljeno oko 2000 različitih vrsta nuklida. Samo oko 280 od njih ne pokazuje znakove radioaktivnog raspada pa se smatraju stabilnim (barem s obzirom na starost svemira), dok se ostali ubrajaju u radionuklide.

Svi se poznati nuklidi, stabilni i radioaktivni, mogu svrstati u nuklidnu kartu (sl. 1). Svaki je nuklid predstavljen kvadratom koji sadrži različite, za njega karakteristične podatke. Za stabilne nuklide to su izotopna obilnost u prirodnom elementu i udarni presjek za reakciju uhvata termičkih neutrona, a za radionuklide vrijeme poluraspađa, vrsta i energija zračenja itd. Vodoravno su na karti svrstani nuklidi s jednakim brojem protona, a rastućim brojem neutrona (izotopi), u okomitim su stupcima oni s jednakim brojem neutrona, a rastućim brojem protona (izotoni), dok se dijagonalno od donjeg desnog prema gornjem lijevom kutu nalaze izobari, tj. nuklidi jednakog masenog broja.

PRIRODNI RADIONUKLIDI

U prirodi se pojavljuje 90 kemijskih elemenata. To su prema periodnom sustavu elemenata redom svi elementi, uključujući uran kao posljednji, ali bez tehnecija i prometija. Samo 81 od tih elemenata ima stabilne izotope; najteži je element sa stabilnim izotopom bizmut ($Z = 83$). Elementi od polonija do urana ($Z = 84\cdots 92$) uopće nemaju stabilnih izotopa, pa se nazivaju prirodnim radioelementima.

Za približno jednu trećinu od tih 90 prirodnih elemenata ustanovljena je radioaktivnost jednog ili više njihovih izotopa. Prirodni radioizotopi elemenata laksih od bizmутa pokazuju vrlo nisku radioaktivnost koja se može ustanoviti samo osjetljivim detektorima zračenja.

Prirodni radionuklidi svrstavaju se u tri skupine: nuklidi radioelementa koji pripadaju prirodnim radioaktivnim nizovima, radionuklidi koji nisu članovi niza, a kojima je vrijeme poluraspađa približno jednak ili veće od starosti Zemlje, i radionuklidi koji nastaju djelovanjem kozmičkog zračenja.

Prirodni radioelementi nalaze se u prirodi, ali nemaju stabilnih izotopa, nego sadrže samo radioaktivne izotope. To su elementi: polonij, astat, radon (v. *Plemeniti plinovi*, TE 10, str. 364), francij, radij, aktinij (v. *Aktinijum i aktinidi*, TE 1,

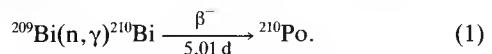
str. 46), torij (v. *Torij*), protaktinij i uran (v. *Uran*). Neki radioizotopi tih elemenata članovi su prirodnih radioaktivnih nizova (v. *Nuklearna energija*, TE 9, str. 433, v. *Nuklearno zračenje*, TE 9, str. 541). Nizovi započinju jednim od radioizotopa urana ili torija. Oni se vrlo sporo raspadaju, a zaostali su od vremena kada je stvorene svemir. Članovi nizova uzastopno se raspadaju α -raspadom ili β^- -raspadom, pri čemu jedan član niza prelazi u drugi. Njihova vremena poluraspađa ($T_{1/2}$) vrlo su različita, a najstabilniji su protaktinijev izotop ^{231}Pa ($T_{1/2} = 3,27 \cdot 10^4$ god.) i radijev izotop ^{226}Ra ($T_{1/2} = 1620$ god.). Nizovi završavaju jednim od stabilnih izotopa olova. U uranovu nizu, npr., posljednji, stabilni član niza, olovni izotop ^{206}Pb , nastaje nakon osam α -raspada i šest β^- -raspada.

Trošenjem stijena i prirodnim migracijama radij i ostali članovi radioaktivnih nizova rasprostiru se u tlo, vodu, more, biljke i životinje. Udjel radijeva izotopa ^{226}Ra u životinjskim je organizmima reda veličine $10^{-13}\%$. Inertni plin radon difundira iz torijevih i uranovih minerala i doprinosi prirodnjo radioaktivnosti atmosfere, a u posljednje je vrijeme ustanovljeno da je on jedan od glavnih izvora prirodnog ozračivanja čovjeka.

Polonij, Po, otkrili su Pierre i Marie Curie 1898. godine. Atomski mu je broj 84, gustoća kubične modifikacije (α -Po) iznosi $9,142 \text{ g/cm}^3$, a romboedarske (β -Po) $9,352 \text{ g/cm}^3$. Metalni je polonij srebrnosjajan, a tali se na temperaturi $246\cdots 254^\circ\text{C}$. Stajanjem na zraku metalni se polonij polako oksidira u polonij-dioksid. Polonij je toplijiv u kiselinama i tvori brojne spojeve u kojima se pojavljuje u oksidacijskim stupnjevima -2 , $+2$, $+4$ i $+6$. Najstabilniji su spojevi polonija (IV).

Danas je poznato više od 30 radioaktivnih polonijevih izotopa i izomera s masenim brojevima između 193 i 218 te s vremenima poluraspađa od $3 \cdot 10^{-7}$ sekundi do više od 100 godina. Tehničku važnost imaju samo izotop ^{209}Po ($T_{1/2} = 102$ god.) i ^{210}Po ($T_{1/2} = 138,4$ d).

Ranije su kao sirovine za dobivanje polonija služile uranske rude. Danas se polonij, točnije njegov izotop ^{210}Po , dobiva bombardiranjem vrlo čistog bizmuta neutronima u nuklearnom reaktoru:



Tako se proizvodi polonij u mnogo većim količinama nego što se može dobiti iz prirodnih sirovina. Laksi izotop, ^{209}Po , koji je prikladniji za ispitivanje polonijevih svojstava, dobiva se bombardiranjem bizmuta nabijenim česticama, npr. reakcijom $^{209}\text{Bi}(p, n)^{209}\text{Po}$.

Izotop ^{210}Po jaki je α -emiter, a dobra mu je strana što je njegovo γ -zračenje vrlo slabo. U obliku polonida bio je kao izvor energije upotrijebljen u radionuklidnim baterijama svemirskih sondi. U njima polonij svojim radioaktivnim raspadom oslobođa toplinu koja se zatim prevodi u električnu energiju. Osim toga, polonij se kao izvor α -čestica upotrebljava i u neutronskim izvorima u kojima neutroni nastaju nuklearnom reakcijom (α, n).

Radij, Ra, otkriven je iste godine, 1898, kada i polonij, a za to je uz Pierrea i Marie Curie zaslужan i G. Bemont. Atomski broj radija iznosi 88, kristalizira u prostorno centriranom kubičnom sustavu s gustoćom 5 g/cm^3 . Srebrnosjajni metalni radij tali se na temperaturi $\sim 700^\circ\text{C}$ i vrlo je osjetljiv prema utjecaju vlage. Broj njegovih jednoznačno određenih spojeva nije velik, a u njima je oksidacijski stupanj radija +2.

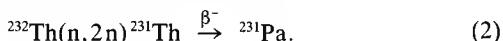
Poznato je 25 radioaktivnih radijevih izotopa. Od tog se broja u prirodi pojavljuju samo četiri (^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra , ^{228}Ra), a tehnički je važan samo dugoživući izotop ^{226}Ra ($T_{1/2} = 1620$ god.). Radij je vrlo rijedak element. Kao sirovina za njegovo dobivanje služe uranske rude (uranski smolinac) u kojima pri radioaktivnoj ravnoteži u gramu uranskog smolina ima $0,36 \mu\text{g}$ izotopa ^{226}Ra . Radij svojim raspadom spontano stvara radioaktivni plin radon (dnevno oko 1 cm^3 po gramu radija) koji preko udisanja uzrokuje $\sim 40\%$ prirodnog ozračivanja ljudi.

Radij se ranije vrlo mnogo upotrebljavao, u prvom redu u nuklearnoj medicini za liječenje kanceroznih oboljenja, zatim u neutronskim izvorima, za izradbu svijetlećih boja i sl. Danas je njegova praktična važnost bitno manja, posebno nakon primjene jačih i jeftinijih terapeutskih izvora zračenja s umjetnim radionuklidima. Neku važnost zadržao je radij kao sirovina za proizvodnju aktinijeva izotopa ^{227}Ac , koji se upotrebljava u radionuklidnim baterijama.

Pri radu s radijem potreban je strogi oprez, jer se on smatra jednim od najopasnijih radioelemenata.

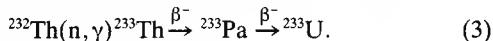
Protaktinij, Pa, poznat je od 1917. godine, a prvi su ga izolirali K. Fajans i O. Göhring. Njegov je atomski broj 91, a talište 1572°C . U svojim je čvrstim spojevima i u otopinama protaktinij četverovalentan i peterovalentan.

Od protaktinijevih radioaktivnih izotopa u području masenih brojeva $216\cdots 238$ samo 3 izotopa, ^{231}Pa , ^{234}Pa i ^{234m}Pa , nalaze se u prirodi. Za praksu su važni samo izotopi ^{231}Pa i ^{233}Pa . Izotop ^{231}Pa ima vrlo dugo vrijeme poluraspada ($T_{1/2} = 32\,760$ god.), a može se u vrlo malim količinama izolirati iz ostataka nakon dobivanja urana iz njegovih ruda. Veće količine tog izotopa nastaju u nuklearnom reaktoru bombardiranjem torija brzim neutronima:



Izotop ^{231}Pa kao dugoživući radionuklid prikladan je za studij protaktinijevih svojstava i pripravu njegovih spojeva.

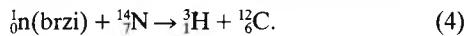
Izotop ^{233}Pa ($T_{1/2} = 27$ d) za praksu je veoma važan jer je član raspadnog niza prilikom proizvodnje fisiabilnog urana:



Dugoživući radionuklidi nekih elemenata koji nisu članovi prirodnih radioaktivnih nizova mogu se također naći u prirodi. To su radioizotopi kalija, rubidija, indija, osmija, skoro svih lantanida i drugih kojima su vremena poluraspada $\sim 10^9\cdots 10^{16}$ god., tj. približno jednaka ili veća od starosti Zemlje. Najvažniji je među njima kalijev radioizotop ^{40}K s vremenom poluraspada $1,25 \cdot 10^9$ god. i s izotopnom obilnošću 0,0117% u prirodnoj izotopnoj smjesi kalija.

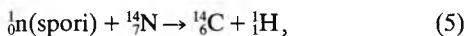
Osim dugoživućih radioizotopa spomenutih elemenata, u mineralima urana i torija pronađeni su plutonijev izotop ^{239}Pu i neptunijev izotop ^{237}Np s vremenima poluraspada $2,4 \cdot 10^4$ god., i $2,1 \cdot 10^6$ god. Ta su vremena poluraspada mnogo kraća od vremena stvaranja Sunčeva sustava i formiranja Zemlje, pa se njihova prisutnost objašnjava prirodno pobudenim nuklearnim reakcijama sekundarnih neutrona s atomima najtežih elemenata. Nedavno su u mineralima rijetkih zemalja i cerija ustanovljeni tragovi radionuklida plutonija ^{244}Pu (vrijeme poluraspada $8,3 \cdot 10^7$ god.), ali njegova geneza nije još sasvim razjašnjena.

Kozmičko zračenje u atmosferskom uzorku je nastajanje prirodnih radioizotopa vodika (tricij, ^3H), ugljika (^{14}C), a u mnogo manjim količinama i radioizotopa još nekih elemenata, koji zatim s oborinama padaju na tlo. Stvaranje tricija, koji je β^- -emiter s $T_{1/2} = 12,2$ god., objašnjava se nuklearnim reakcijama brzih kozmičkih neutrona s dušikom u atmosferi:



Prinos reakcije u sekundi po četvornom metru Zemljine površine iznosi oko $2,5 \cdot 10^3$ atoma tricija. Zbog pokusa s nuklearnim oružjem u toku pedesetih i početkom šezdesetih godina našeg stoljeća koncentracija tricija u atmosferi povećala se za nekoliko redova veličine iznad prirodne granice, a od tada se postepeno smanjuje. Redovito praćenje koncentracije tricija u oborinama i površinskim vodama, koje se provodi i u nas, pokazuje stupanj radioaktivne onečišćenosti okoliša koja nastaje zbog rada nuklearnih objekata, npr. nuklearnih elektrana.

Reakcijama sporih neutrona s dušikom nastaje u atmosferi ugljikov radioizotop ^{14}C :



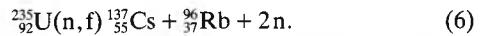
koji emitira također samo β^- -zračenje, a raspada se uz $T_{1/2} = 5730$ godina. Prinos te reakcije u sekundi po četvornom metru iznosi $\sim 2,2 \cdot 10^4$ atoma ^{14}C . Godine 1952. specifična aktivnost izotopa ^{14}C u prirodnom ugljiku živih organizama bila je $0,25 \text{ Bq/g}$ ugljika. Zbog pokusa s termouklearnim oružjem specifična je aktivnost u biosferi porasla, pa je potkraj sedamdesetih godina u nekim prehrambenim proizvodima iznosila $0,25\cdots 0,40 \text{ Bq/g}$, a u atmosferskom ugljik-dioksidu $0,37 \text{ Bq/g}$.

UMJETNI RADIONUKLIDI

Umjetni radionuklidi proizvode se nuklearnim reakcijama (v. *Nuklearna fizika*, TE 9, str. 459), uglavnom u nuklearnim reaktorima i akceleratorima, u prvom redu u ciklotronima. Posljednjih godina za pripravu radionuklida kraćeg vremena poluraspada veoma su važni i generatori radionuklida.

Reaktorski radionuklidi. Za praktičnu proizvodnju reaktorskih radionuklida, tj. radionuklida koji nastaju u nuklearnim reaktorima (v. *Nuklearni reaktori*, TE 9, str. 464), važne su tri vrste reakcija koje uzrokuju termički neutroni. To su: fisijska teška jezgara, uhvat neutrona u jezgru i reakcije neutrona s lakisim jezgrama (tabl. 1).

Fisijska teška jezgara nastaje u nuklearnom reaktoru nakon njihove interakcije s termičkim neutronima (v. *Neutronika*, TE 9, str. 331). U tu se svrhu od teških jezgara najviše primjenjuje jezgra uranova izotopa ^{235}U i plutonijeva izotopa ^{239}Pu , a kao fisijski produkti nastaju različiti radionuklidi kojima je atomski broj u rasponu od 28 (nikal) do 65 (terbij). Tako, npr., fisijsom uranova izotopa ^{235}U nastaju radioizotopci cezija i rubidija:

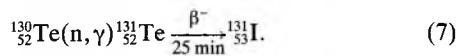


Gornji prikaz te reakcije uobičajeni je način pisanja nuklearnih reakcija. S lijeve strane zagrada označen je radionuklid koji podliježe fisiji, desno su novonastali radionuklidi. U zagradi se prije zareza navode čestice ili fotoni koji uzrokuju nuklearnu reakciju, a iza zareza one koje su stvorene tokom nuklearne reakcije ili se navodi simbol za reakciju (f = fisijska).

Radionuklidi dobiveni fisijsom velike su specifične aktivnosti, a raspadaju se emisijom β^- -zračenja jer imaju višak neutrona. Najvažniji su među njima radioizotopi stroncija ^{90}Sr , molibdена ^{99}Mo , joda ^{131}I , cezija ^{137}Cs , prometija ^{147}Pm i drugi. Radionuklidi nastali fisijsom posebnim se radiohemikaljnim postupcima odvajaju od ostalog fisijskog materijala. Budući da je kemijsko ponašanje nekih elemenata vrlo slično (npr. rijetkih zemalja), onečišćenje produkta ili postizanje njegove radionuklidne čistoće može biti ozbiljan problem prilikom izolacije željenog radionuklida. Velike specifične aktivnosti nekih važnih radionuklida dobivaju se prilikom preradbe istrošenog reaktorskog goriva.

Uhvatom termičkih neutrona u jezgru, tj. reakcijom (n, γ) mogu se jače ili slabije, već prema udarnom presjeku nuklida mete, aktivirati svi stabilni nuklidi osim helija (${}^2\text{He}$), pa je ta reakcija vrlo važna za proizvodnju radionuklida. Tako npr. reakcijom ${}^{59}\text{Co}(\text{n}, \gamma){}^{60}\text{Co}$ nastaje radionuklid kobalta koji se vrlo mnogo upotrebljava kao izvor γ -zračenja u medicini i tehniči.

Element u meti koja se ozračuje neutronima obično je u obliku metalna ili oksida koji su otporni prema djelovanju topline i ionizirajućeg zračenja. Kako se prilikom reakcije uhvata neutrona u jezgru i meta i radioaktivni produkt sastoje od izotopa istog elementa, kemijsko odvajanje nije moguće. Zato su tako proizvedeni radionuklidi ograničene specifične aktivnosti ako se ne primjenjuju posebne metode separacije kao što je npr. separacija odskočne jezgre. Međutim, radionuklide velike specifične aktivnosti moguće je dobiti odvajanjem radionuklida nastalog raspadom primarnog radioaktivnog produkta ozračivanja:



RADIOKEMIJA I RADIONUKLIDI

419

Tablica 1
VAŽNIJI REAKTORSKI RADIONUKLIDI

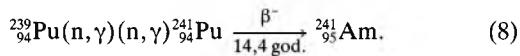
Radionuklid	Vrijeme poluraspađa	Vrsta raspada	Energija važnijeg zračenja		Reakcija dobivanja
			čestičnog (β^- , β^+ , α) MeV	elektromagnetskog (γ , X) MeV	
^3H	12,2 god.	β^- (bez γ)	0,018		$^6\text{Li}(\text{n}, \alpha)$
^{14}C	5730 god.	β^- (bez γ)	0,155		$^{14}\text{N}(\text{n}, \text{p})$
^{32}P	14,28 d	β^- (bez γ)	1,710		$^{32}\text{S}(\text{n}, \text{p}); ^{31}\text{P}(\text{n}, \gamma)$
^{35}S	87,5 d	β^- (bez γ)	0,167		$^{35}\text{Cl}(\text{n}, \text{p})$
^{42}K	12,36 h	β^-	3,56; 1,97	1,525	$^{41}\text{K}(\text{n}, \gamma)$
^{51}Cr	27,70 d	u.e.		0,050; 0,320	$^{50}\text{Cr}(\text{n}, \gamma); ^{51}\text{V}(\text{p}, \text{n})$
^{63}Cu	12,7 h	$\text{u.e.}, \beta^-, \beta^+$	0,571; 0,675	0,511 (anih.)	$^{63}\text{Cu}(\text{n}, \gamma)$
^{59}Fe	45,1 d	β^-	0,461; 0,269	1,099; 1,292	$^{58}\text{Fe}(\text{n}, \gamma)$
^{60}Co	5,272 god.	β^-	0,318	1,173; 1,332	$^{59}\text{Co}(\text{n}, \gamma)$
^{85}Kr	10,7 god.	β^-	0,673		$^{235}\text{U}(\text{n}, \text{f})$
^{90}Sr	28,5 god.	β^- (bez γ)	0,546; 2,288 (^{90}Y)		$^{235}\text{U}(\text{n}, \text{f})$
^{125}I	60,14 d	u.e.		0,035; 0,028	$^{125}\text{Xe} \xrightarrow{\text{u.e.}}; ^{123}\text{Sb}(\text{a}, 2\text{n})$
^{131}I	8,04 d	β^-	0,606; 0,336	0,364; 0,637	$^{235}\text{U}(\text{n}, \text{f}); ^{131}\text{Te} \xrightarrow{\text{u.e.}}$
^{133}Xe	5,25 d	β^-	0,346	0,032; 0,081	$^{235}\text{U}(\text{n}, \text{f})$
^{137}Cs	30,17 god.	β^-	0,512	0,662 (^{137m}Ba)	$^{235}\text{U}(\text{n}, \text{f})$
^{147}Pm	2,62 god.	β^- (bez γ)	0,224		$^{235}\text{U}(\text{n}, \text{f}); ^{147}\text{Nd} \xrightarrow{\text{u.e.}}$
^{192}Ir	74,2 d	$\beta^-, \text{u.e.}$	0,672; 0,536	0,316; 0,468; 0,308; 0,296	$^{191}\text{Ir}(\text{n}, \gamma)$
^{196}Au	2,696 d	β^-	0,961	0,412	$^{197}\text{Au}(\text{n}, \gamma)$
^{204}Tl	3,78 god.	$\beta^-, \text{u.e.}$	0,763		$^{203}\text{Tl}(\text{n}, \gamma)$
^{241}Am	432,6 god.	α	5,486; 5,443	0,060	$^{241}\text{Pu} \xrightarrow{\beta^-}$
^{252}Cf	2,64 god.	$\alpha, \text{s.f.}$	6,118; 6,076		višestruki uhvat neutrona na ^{238}U , ^{239}Pu , ^{244}Cm i dr.

u.e. – uhvat elektrona; s.f. – spontana fisija; anih. – anihilacijsko zračenje

Tablica 2
VAŽNIJI CIKLOTRONSKI RADIONUKLIDI

Radionuklid	Vrijeme poluraspađa	Vrsta raspada	Energija važnijeg zračenja		Reakcija dobivanja
			čestičnog (β^- , β^+) MeV	elektromagnetskog (γ , X) MeV	
^{11}C	20,38 min	$\beta^+, \text{u.e.}$	0,961	0,511 (anih.)	$^{11}\text{B}(\text{p}, \text{n})$
^{13}N	9,963 min	β^+	1,190	0,511 (anih.)	$^{10}\text{B}(\text{a}, \text{n}); ^{12}\text{C}(\text{d}, \text{n})$
^{15}O	122,1 s	$\beta^+, \text{u.e.}$	1,723	0,511 (anih.)	$^{14}\text{N}(\text{d}, \text{n})$
^{18}F	109,72 min	$\beta^+, \text{u.e.}$	0,635	0,511 (anih.)	$^{20}\text{Ne}(\text{d}, \text{a}); ^{16}\text{O}(^3\text{He}, \text{p})$
^{22}Na	2,602 god.	$\beta^+, \text{u.e.}$	0,546	0,511 (anih.); 1,275	$^{24}\text{Mg}(\text{d}, \text{a})$
^{52}Fe	8,27 h	$\beta^+, \text{u.e.}$	0,804	0,511 (anih.); 0,169 1,434 (^{52}Mn)	$^{52}\text{Cr}(^3\text{He}, 3\text{n}); ^{55}\text{Mn}(\text{p}, 4\text{n})$
^{57}Co	271,3 d	u.e.		0,122; 0,136; 0,014	$^{56}\text{Fe}(\text{d}, \text{n})$
^{65}Zn	244,1 d	$\text{u.e.}, \beta^+$	0,325	1,116; 0,511 (anih.)	$^{65}\text{Cu}(\text{d}, 2\text{n}), ^{64}\text{Zn}(\text{n}, \gamma)$
^{67}Ga	78,3 h	u.e.		0,093; 0,185; 0,300	$^{67}\text{Zn}(\text{d}, 2\text{n})$
^{75}Se	120,0 d	u.e.		0,265; 0,136; 0,280; 0,121	$^{75}\text{As}(\text{d}, 2\text{n}), ^{74}\text{Se}(\text{n}, \gamma)$
^{85}Sr	64,9 d	u.e.		0,514; 0,014	$^{85}\text{Rb}(\text{d}, 2\text{n})$
^{111}In	2,81 d	u.e.		0,245; 0,171	$^{109}\text{Ag}(\text{a}, 2\text{n})$
^{123}I	13,2 h	u.e.		0,159	$^{121}\text{Sb}(\text{a}, 2\text{n}); ^{123}\text{Xe} \xrightarrow{\text{u.e.}}$
^{201}Tl	73,1 h	u.e.		0,072; 0,167	$^{203}\text{Tl}(\text{d}, 2\text{n})$
^{203}Pb	52,0 h	u.e.		0,279; 0,075	$^{201}\text{Pb} \xrightarrow{\text{u.e.}}$

Neki važni radionuklidi transuranskih elemenata dobivaju se uzastopnim (n, γ) reakcijama iste jezgre, čemu slijedi β^- -raspad:



Reakcije s lakinim jezgrama. U nuklearnim reaktorima termički neutroni uglavnom ne uzrokuju reakcije u kojima su izlazne čestice protoni ili α -čestice. Iznimke su jedino reakcije nekih lakihi jezgara, npr. sumpora i litija:



pa takve reakcije služe za dobivanje nekih važnih radionuklida.

Ciklotronski radionuklidi. Pomoću ciklotrona (v. Akceleratori nuklearnih čestica, TE 1, str. 39) proizvode se mnogi radionuklidi koji se ne mogu dobiti u nuklearnom reaktoru.

To su uglavnom radionuklidi s manjkom neutrona, a raspadaju se β^+ -raspadom ili uhvatom elektrona. Dobivaju se bombardiranjem prikladnih meta lakinim nabijenim česticama (p, d, α) unutar ili izvan ciklotronske komore (tabl. 2). Takve su, npr., reakcije



U takvim se reakcijama redovno mijenja atomski broj, tj. elementi se transmutiraju. Novonastali radionuklid velike je specifične aktivnosti, ali prinosi reakcija redovno nisu visoki. Više ciklotronskih radionuklida nalazi danas važnu primjenu u medicini i zato se posljednjih godina sve više proizvode. Ipak, njihova proizvodnja nije tako jednostavna, kao u reaktoru, zbog čega su oni mnogo skupljii od reaktorskih radionuklida. Poseban je problem konstrukcija ciklotronskih meta, koje su nerijetko izložene velikoj toplini oslobođenoj u toku reakcije, pri čemu ne smije doći do gubitka skupog materijala mete isparivanjem. Nadalje, za svaki se ciklotronski

radionuklid mora provesti posebno ozračivanje mete i naknadno se kemijski odvojiti od ozračene mete.

Proizvedena aktivnost razlika je između aktivnosti nastale u toku vremena ozračivanja (t_1) i aktivnosti izgubljene u vremenu tzv. hlađenja mete (t_2), tj. u vremenu od prestanka ozračivanja do završetka postupka dobivanja. U izrazu za proizvedenu aktivnost

$$A = a(1 - e^{-\lambda t_1})e^{-\lambda t_2} \quad (13)$$

veličina a funkcija je gustoće snopa čestica koje uzrokuju nuklearnu reakciju (neutroni, protoni, deuteroni, α -čestice), zatim broja atoma u meti koji stupaju u željenu reakciju i udarnog presjeka reakcije. Taj izraz vrijedi ako udarni presjek nije prevelik i ako se u meti gustoća upadnih čestica bitno ne mijenja. Ako su, međutim, dimenzije mete veće od dosegaa upadnih čestica (tzv. debele ciklotronske mete), tada se aktivnost inducirana snopom deuterona (ili drugih čestica s jediničnim nabojem) računa po formuli

$$A = 6,3 \cdot 10^{12} IB (1 - e^{-\lambda t_1})e^{-\lambda t_2} \quad (14)$$

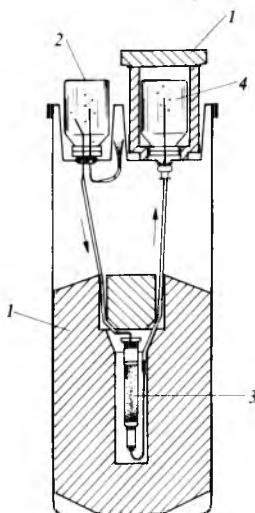
gdje je I jakost struje deuterona (μA), a B aktivnost radionuklida uzrokovanu reakcijom samo jedne čestice, uz pretpostavku da cijeli snop deuterona pada na metu i doprinosi željenoj reakciji.

Za proizvedeni radionuklid najčešće se navodi *specifična aktivnost*, nazvana i koncentracijom radionuklida. Ona je definirana kao omjer aktivnosti i mase radionuklida. Maksimalnu specifičnu aktivnost imao bi idealizirani uzorak za koji se pretpostavlja da sadrži samo radioaktivne atome nekog nuklida bez prisutnosti neaktivnih atoma, tzv. nosača. U stvarnosti čisti radionuklid bez nosača nije moguće pripraviti ni najpažljivijim kemijskim postupkom, jer se i najčistijim kemikalijama unose neaktivne nečistoće koje po količini mogu premašiti aktivnu tvar. Zato često upotrebljavani naziv *radionuklid bez nosača* ne treba uzeti doslovno, već kao sinonim za visoku specifičnu aktivnost.

Općenito se radionuklid nastoji dobiti u najvišoj mogućoj specifičnoj aktivnosti i u najvišem prinosu uz istodobno uklanjanje svih radioaktivnih kontaminanata i uz utrošak vremena koje mora biti u razumnom odnosu prema vremenu poluraspada radionuklida.

Generatorski radionuklidi. Generatori radionuklida jednostavni su uređaji za dobivanje kratkoživućih radionuklida na mjestu primjene, najčešće u bolnicama. Osnivaju se na principu ravnoteže radioaktivnog raspada dužeživućeg radionuklida pretka i porasta aktivnosti kraćeživućeg potomka. Nuklid predak, dobiven ranije u reaktoru ili ciklotronu, vezan je npr. na kromatografskoj koloni s koje se po potrebi ispiri produkt njegova raspada (sl. 2). Danas je komercijalno dostupno više vrsta takvih generatora s različitim parovima radionuklida predak/potomak (tabl. 3). Najvažniji je među njima metastabilni kratkoživući tehncijev izotop ^{99m}Tc , koji se zbog svojih vrlo dobrih nuklearnih i kemijskih svojstava mnogo upotrebljava u nuklearnoj medicini.

radionuklida (instituti Boris Kidrič u Vinči i Jožef Stefan u Ljubljani) i ciklotronskih radionuklida kao ^{67}Ga , ^{111}In i na generator $^{81}\text{Rb}/^{81m}\text{Kr}$ (Institut Ruđer Bošković u Zagrebu).



Sl. 2. Generator radionuklida. 1 olovni štit, 2 otapalo za ispiranje, 3 kolona s nuklidom pretkom, 4 posuda za hvatanje nuklida potomka

Umjetni radioelementi. Elementi kojima se izotopi ne pojavljuju u prirodi, nego ih je čovjek dobio nuklearnim reakcijama, nazivaju se umjetno dobivenim elementima. U umjetne se od lakših elemenata ubrajaju tehncij i prometij, a od težih elemenata to su svi transurani, tj. elementi s atomskim brojem većim od 92, koji su u periodnom sustavu elemenata smješteni iza urana (v. *Aktinijum i aktinidi*, TE 1, str. 46). Svi su poznati nuklidi umjetnih elemenata radioaktivni i njihovo je vrijeme poluraspada mnogo kraće od starosti Zemljine kore. Jedine su iznimke već spomenuti radioizotopi plutonija i neptunija (^{239}Pu , ^{244}Pu , ^{237}Np), koji se pojavljuju u prirodi.

Tehncij, Tc, bio je prvi kemijski element dobiven umjetno. Pripravili su ga C. Perrier i E. Segré 1937. godine reakcijom $^{42}\text{Mo}(d, n)^{43}\text{Tc}$, dakle bombardiranjem molibdena deuteronom. Tehncij je prijelazni metal VIIA skupine periodnog sustava i ima mnogo sličnosti s renijem. Atomski mu je broj 43, gustoća metalnog tehncija iznosi $11,5 \text{ g/cm}^3$, a tali se na temperaturi 2250°C . Otapa se samo u oksidirajućim kiselinama, a čisti se metal može dobiti redukcijom spoja NH_4TaO_4 vodikom na 800°C , ili elektrolizom svojih sumporokselsih otopina. Tehncij tvori mnoge spojeve i u njima može biti različitih stupnjeva oksidacije, od -1 do $+7$. Posebno su interesantni njegovi kompleksni spojevi.

Danas je poznato 20 tehncijevih izotopa s masenim brojevima 91...110, te mnoštvo njihovih izomera. Najvažniji su među njima dugoživući izotop ^{99}Tc ($T_{1/2} = 2,1 \cdot 10^5$ god.) i njegov kratkoživući izomer ^{99m}Tc ($T_{1/2} = 6,0$ h). Izotop ^{99}Tc nastaje u nuklearnom reaktoru raspadom uranova izotopa ^{235}U , pa se veće količine tehncija dobivaju iz otpadnih

Tablica 3
VAŽNIJI GENERATORI RADIONUKLIDA

Radionuklidni par i vrsta raspada	Vrijeme poluraspada		Reakcija dobivanja nuklida pretka	Energija važnijeg elektromagnetskog zračenja nuklida potomka MeV
	nuklida pretka	nuklida potomka		
$^{28}\text{Mg} \xrightarrow{\beta^-} {}^{28}\text{Al}$	20,9 h	2,246 min	$^{26}\text{Mg}(t, p)^{28}\text{Mg}$ $^{26}\text{Mg}(\alpha, 2p)^{28}\text{Mg}$	1,779
$^{68}\text{Ge} \xrightarrow{\text{u.e.}} {}^{68}\text{Ga}$ $^{81}\text{Rb} \xrightarrow{\text{u.e.}, \beta^+} {}^{81m}\text{Kr}$	288 d 4,58 h	68,3 min 13,3 s	$^{69}\text{Ga}(p, 2n)^{68}\text{Ge}$ $^{79}\text{Br}(\alpha, 2n){}^{81}\text{Rb}$	0,511(anih.); 1,078 0,190; 0,013
$^{99}\text{Mo} \xrightarrow{\beta^-} {}^{99m}\text{Tc}$	66,0 h	6,0 h	$^{235}\text{U}(n, f){}^{98}\text{Mo}$; ${}^{98}\text{Mo}(n, \gamma){}^{99}\text{Mo}$	0,141; 0,019
$^{113}\text{Sn} \xrightarrow{\text{u.e.}} {}^{113m}\text{In}$	115,1 d	99,48 min	$^{112}\text{Sn}(n, \gamma){}^{113}\text{Sn}$	0,392; 0,025

Mnogi umjetni radionuklidi mogu se komercijalno nabaviti od specijaliziranih proizvođača u različitim oblicima (elementarni oblik, jednostavni spojevi, zatvoreni izvori zračenja). U Jugoslaviji je proizvodnja ograničena na nekoliko reaktorskih

otopina nakon obrade isluženoga nuklearnog goriva. Taj se izotop upotrebljava kao β -standard u radiometriji jer uopće ne emitira γ -zračenje, a pokazuje dovoljno veliku specifičnu aktivnost unatoč dugom vremenu poluraspada.

Veliku važnost ima metastabilni izomer ^{99m}Tc , koji je vrlo prikladan za upotrebu u medicinskoj dijagnostici. Lako je pristupačan kao generatorski radionuklid, a kako je njegovo vrijeme poluraspada vrlo kratko, dobiva se po potrebi iz generatora na mjestu primjene. Kao generator služi kolona s aluminij-oksidom na kojoj je čvrsto vezan molibdenov izotop ^{99}Mo . Njegovim raspadom nastaje tehnecijev izotop ^{99m}Tc , koji se po potrebi izdvaja iz kolone pod određenim kemijskim uvjetima.

Prometij, Pm, otkriven je 1945. godine u produktima nastalim nakon bombardiranja urana neutronima. Taj element pripada seriji elemenata lantanida, atomski mu je broj 61, gustoća $7,26 \text{ g/cm}^3$, a tali se približno na temperaturi 1170°C . Cisti metalni prometij može se dobiti redukcijom svoga klorida kalcijem ili oksida torijem. U svojim je spojevima prometij trovalentan i u kemijskom je ponašanju vrlo sličan ostalim lantanidima.

Danas je poznato 19 izotopa prometija s masenim brojevima $136\cdots 154$, od kojih najduže vrijeme poluraspada ima izotop ^{145}Pm ($T_{1/2} = 17,7 \text{ god.}$). Tehnički je važan uglavnom samo izotop ^{147}Pm ($T_{1/2} = 2,62 \text{ god.}$), koji se dobiva ekstrakcijom isluženoga nuklearnog goriva procesom Purex (v. *Plutonij*).

Primjena prometija, ograničena na izotop ^{147}Pm , nije velika. U izotopnim baterijama upotrebljava se kao izvor energije (toplinske, koja se pretvara u električnu). Slična je i primjena u svijetlećim bojama, npr. u satovima. Osim toga, služi i u uređajima za određivanje vrlo malih debljina materijala.

RADIOKEMIJSKE METODE RADA

I pored mnogih sličnosti sa standardnim kemijskim postupcima u radu s neaktivnim tvarima, kemijske metode i postupci s radioaktivnim tvarima ističu se nekim posebnim značajkama. Sličnost se osniva na spoznaji da je kemijsko ponašanje svih izotopa nekog elementa, i stabilnih i radioaktivnih, u principu jednako, pa se svi poznati postupci kemijske analize i sinteze mogu primijeniti i u radiohemiji. Male razlike u kemijskom ponašanju izotopa najlakših elemenata, posebno vodikovih, koje nastaju zbog relativno velikih razlika među masama tih izotopa (izotopni efekt), podjednako su izražene za aktivne i neaktivne izotope. Međutim, osnovna razlika proizlazi iz potreba da se danas često radi s takvim kemijskim sustavima u kojima su radioaktivne tvari prisutne u izuzetno malim količinama, odnosno niskim koncentracijama. Posljedica je to, među ostalim, i usavršenosti današnjih vrlo osjetljivih uređaja za detekciju nuklearnog zračenja, kojima se lako mogu mjeriti i vrlo male aktivnosti. Već aktivnost i od nekoliko mililitara otopine koja ima vrlo malu koncentraciju radionuklida (npr. otopina kojoj je koncentracija aktivnosti 1 kBq/L) može se lako mjeriti, pa se može izračunati i ukupan broj atoma radionuklida i njegova koncentracija u toj otopini (tabl. 4)

Tablica 4

BROJ ATOMA I KONCENTRACIJA RADIONUKLIDA ODREĐENOG VREMENA POLURASPADA U OTOPINI KOJOJ JE KONCENTRACIJA AKTIVNOSTI 1 kBq/L

Vrijeme poluraspada	Broj atoma u litri otopine	Koncentracija mol/L	Radionuklidi sličnog vremena poluraspada
1 min	$8,7 \cdot 10^4$	$1,43 \cdot 10^{-19}$	^{234m}Pa , ^{15}O
10 h	$5,2 \cdot 10^7$	$8,63 \cdot 10^{-17}$	^{212}Pb , ^{64}Cu
1 god.	$4,6 \cdot 10^{10}$	$7,55 \cdot 10^{-14}$	^{106}Ru , ^{57}Co
10^6 god.	$4,6 \cdot 10^{16}$	$7,55 \cdot 10^{-8}$	^{98}Tc , ^{237}Np

Ako u takvom kemijskom sustavu s radionuklidom kao mikrokomponentom nije prisutna i neka količina odgovarajućega neaktivnog izotopnog nuklida, ta izuzetno niska koncentracija radioaktivne tvari onemogućeće izvođenje nekih uobičajenih kemijskih postupaka. Poznato je, naime, da mnoga svojstva tvari (prosust topljivost, redoks-potencijal) i karakteristike kemijskih reakcija ovise o masi reaktanata.

Pojava *radiokoloida* interesantan je i još nedovoljno proučen fenomen u radiohemiji. Radiokoloid se može pojaviti u otopinama radioaktivne mikrokomponente kojoj je koncentracija mnogo manja od topljivosti odgovarajućeg spoja, ali otopina ipak nema svojstva prave otopine. Radiokoloid je ponekad uzrokom prividnog gubitka aktivnosti i netočnosti u radu, što se može objasniti adsorpcijom aktivne mikrokomponente na stijenkama aparature, posebno staklene, i na različitim čvrstim tvarima koje su suspendirane ili su u dodiru s otopinom. Stvaranje radiokoloida može se smanjiti držanjem radioaktivnih otopina u čistom stanju u posudama od kremena ili od polimernog materijala. Međutim, sklonost nekih elemenata stvaranju radiokoloida služi ponekad za njihovo odjeljivanje od ostalog materijala u otopini centrifugiranjem, dijalizom ili ekstrakcijom.

Opisane teškoće u radu s otopinama vrlo niskih koncentracija radionuklida najlakše se izbjegavaju dodatkom prikladne neaktivne tvari koja se naziva *nosač*. Ako se kao nosač dodaje prirodni neaktivni izotop ili smjesa izotopa istog elementa, radi se o *izotopnom nosaču*. Izotopni nosač mora također biti jednakog kemijskog oblika kao i radioizotop, ili mora između kemijskih oblika nosača i radioizotopa postojati brza izotopna zamjena. Uloga je nosača da poveća koncentraciju iona koji su u otopini već prisutni kao radioaktivna mikrokomponenta. Zbog povećane koncentracije mogu se tada nesmetano provesti mnoge reakcije i postupci u kojima, naravno, ravnopravno sudjeluju i aktivni i neaktivni ioni. To je posebno važno pri taloženju i odjeljivanju iona iz otopine, ali se nosač može dodati i s namjerom da neku vrstu iona zadrži u otopini za vrijeme taloženja ostalih iona.

Nezgodna je strana radiohemijskih nosača u tome što se njihovim dodatkom smanjuje specifična aktivnost. To se ponekad može izbjegići upotrebo takvih nosača koji se kasnije mogu kemijski odvojiti od radioaktivne mikrokomponente. Tako su, npr., bromidni ioni pogodan nosač za radiojodid. I svježe pripravljeni voluminozni talozi koji lako adsorbiraju i okludiraju različite strane tvari (BaSO_4 , Fe(OH)_3 i drugi) često se upotrebljavaju kao neizotopni nosači. Njihova je primjena neizbjegljiva u radu s radioelementima koji nemaju dugoživučih izotopa (npr. astatin).

Radioaktivnost materijala koji se obraduje uzrokuje i neke druge pojave i specifičnosti u radiohemijskim postupcima. Veće količine radioaktivnih tvari s velikom aktivnošću mijenjaju svojstva pod utjecajem vlastitog zračenja. Temperatura čvrstih uzoraka i otopina koje sadrže α -emiter i β -emiter visoke specifične aktivnosti viša je od okoliša. Tako otopina s elementom kirijem u obliku iona $^{242}\text{Cr}^{3+}$ ($T_{1/2} = 163 \text{ d}$) koncentracije $0,7 \text{ g/L}$ neprestano ključa, a pojedini se spojevi odmah termički raspadaju.

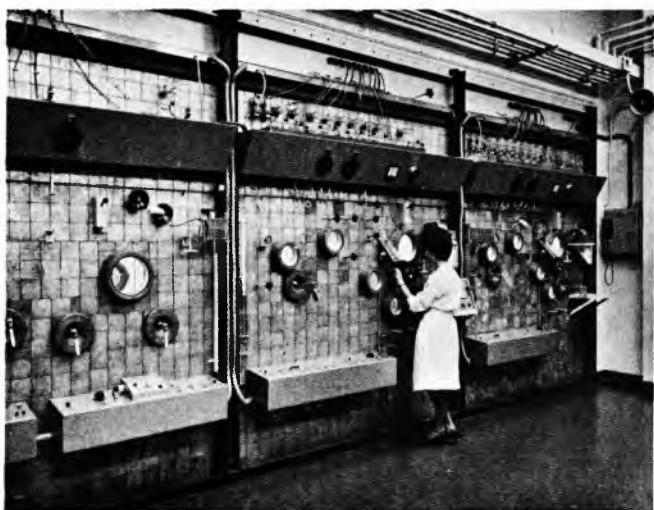
Rad s kratkoživućim radionuklidima zahtijeva brzinu, pa postupci moraju biti unaprijed dobro smišljeni i pripremljeni.

Prilikom rada s radioaktivnim tvarima mora se pažljivo sakupljati i klasificirati sav čvrsti, tekući i plinoviti *radioaktivni otpad*. Klasificira se na temelju zakonskih propisa koji, već prema specifičnoj i ukupnoj aktivnosti, vrsti radionuklida (radioaktivnosti) i fizikalno-kemijskom obliku otpada, razlikuju niskoaktivni, srednjeaktivni i visokoaktivni otpad. S radioaktivnim otpadom postupa se u osnovi na jedan od sljedeća tri načina: razrjeđuje se i tada ispušta, odnosno odlaže u okoliš zajedno s običnim otpadom; privremeno se čuva na izoliranom i zaštićenom mjestu dok se aktivnost ne smanji do određene granice, a zatim se ispušta u okoliš; koncentriraju se i pohranjuju kroz duže vrijeme na mjestima i na način koji za okoliš ne predstavlja opasnost kao izvor zračenja ili kontaminacije.

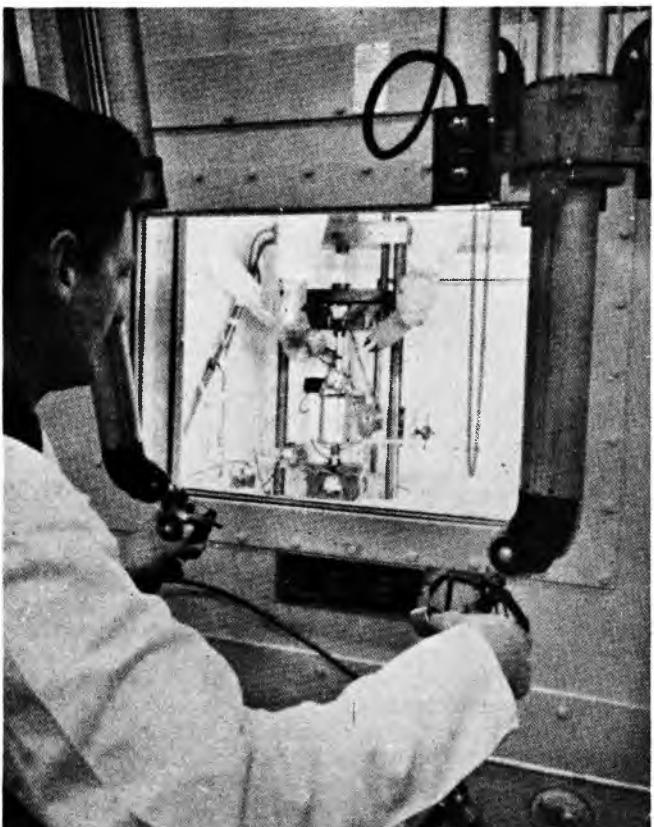
U većini radiohemijskih i sličnih laboratorija otpad je niske ili srednje aktivnosti i s njim se postupa na jedan od prva dva spomenuta načina. Zato takvi laboratorijski obično raspolažu dvostrukom kanalizacijom, od kojih je jedna predviđena za odvod tekućega radioaktivnog otpada u tankove ili rezervoare smještene pod zemljom. Oni se naizmjenično pune, aktivnost se prirodno smanjuje, a zatim se rezervoari prazne.

RADIOKEMIJA I RADIONUKLIDI

Jasno je da svaki rad s radioaktivnim tvarima zahtijeva zaštitu od zračenja (v. *Nuklearno zračenje*, TE 9, str. 558). Osoblje treba zaštiti od vanjskog zračenja, kontaminacije i unošenja radioaktivnih tvari u tijelo (unutrašnja kontaminacija). Već prema aktivnosti i radiotoksičnosti materijala odabire se odgovarajući način zaštite, od upotrebe jednostavnih gumenih ili plastičnih zaštitnih rukavica, pinceta, olovnih štitova i rada u običnim kemijskim digestorima s ugradenim izlaznim filtrima, pa do rada u zaštitnim komorama uz upotrebu manipulatora za rad na daljinu (sl. 3). Za rad s materijalom velike aktivnosti služe olovno-betonske komore sa zidovima i debljim od 1 m. Prozori takvih komora ostakljeni su olovnim stakлом debljine nekoliko centimetara, a unutrašnjost prozora ispunjena je vodenom otopinom cink-bromida velike koncentracije (sl. 4).



Sl. 3. Olovne komore za rad s materijalom srednje aktivnosti opremljene prozorima od olovnog stakla i jednostavnim manipulatorima



Sl. 4. Rukovanje manipulatorom za rad na daljinu u komorama za materijal velike aktivnosti

Metode separacija u radiohemiji. Većina poznatih kemijskih postupaka za odvajanje (separaciju) mogu poslužiti i za međusobno odvajanje radioaktivnih nuklidova, odnosno spojeva. Kao i općenito u hemiji, poželjan je visok prinos i čistoća odvojene tvari. Ako je u sastavu već prisutna ili se dodaje makrokomponenta kao izotopni ili neizotopni nosač aktivnosti, mogu se očekivati prinosi kao i u običnim kemijskim odvajanjima. Neke metode odvajanja, npr. sutaloženje, ne mogu se ni provesti bez nosača, ali on nije prijeko potreban prilikom odvajanja ekstrakcijom organskim otapalima, kromatografijom, elektroforezom ili elektrokemijskim taloženjem.

Od svake se radioaktivne tvari pripravljene radiohemjskim odvajanjem (radionuklidi iz ozračenih meta, obilježeni radioaktivni spojevi) uz kemijsku čistoću zahtijeva također i tzv. radionuklidna i radiohemjska čistoća. *Radionuklidna čistoća* označuje udio ukupne aktivnosti koji potječe upravo od željenog radionuklida, a *radiohemjska čistoća* iskazuje udio ukupne aktivnosti u željenom kemijskom obliku.

Sutaloženje iz otopina niskih koncentracija radionuklida pomoću neizotopne makrokomponente, iako dosta složen proces, pokazao se u prošlosti vrlo pogodnim postupkom prilikom izoliranja i pročišćavanja prirodnih radioelementa, radionuklida dobivenih na umjetan način, fizijskih produkata i transuranskih elemenata. Postupak se i danas primjenjuje u proizvodnji i pročišćavanju nuklearnog goriva i nekih radionuklida.

Razlikuju se dva osnovna tipa sutaloženja: stvaranje mješovitih kristala i adsorpcija.

Poznato je da se mješoviti kristali stvaraju ako između ionskih kristala postoji izomorfija, odnosno ako neki njihovi ioni imaju slične ionske poljemere i naboje, pa se u kristalnoj rešetki lako zamjenjuju, pogotovo ako spojevi kristaliziraju u istom kristalnom sustavu. Da bi se, dakle, radioaktivna mikrokomponenta istaložila, treba u njenu otopinu dodati i zatim iz nje istaložiti makrokomponentu u onom kristalnom obliku koji s radioaktivnom tvari može stvarati mješovite kristale. Ako su, npr., kristali A^+C^- i B^+C^- izomorfni i nalaze se zajedno u otopini, tada će ioni A^+ i B^+ lako mijenjati svoja mesta. Prema tome, otapanjem i ponovnim taloženjem makrokomponente B^+C^- u otopini koja sadrži i radioaktivnu mikrokomponentu A^+ , stvarat će se mješoviti kristali B^+C^-/A^+C^- . Tako će se radionuklid kao dio taloga odvojiti od ostalih sastojaka koji ostaju u otopini. Opisanom se metodom sutalože, npr., radij-bromid, $^{226}\text{RaBr}_2$, pomoću barij-bromida BaBr_2 .

Ponekad se aktivna mikrokomponenta sutaloži jednostavnom adsorpcijom na površini taloga makrokomponente, koji je bio ranije pripravljen ili se upravo formira. Adsorpcija mikrokomponente to je veća što je veći njen ionski naboј, a manja topljivost njena spoja s protuionom. Na adsorpciju povoljno utječe i razvijenost površine taloga makrokomponente.

Ekstrakcija organskim otapalima postupak je odvajanja koji se osniva na povoljnoj raspodjeli neke kemijske vrste, pa tako i radionuklida, između dva otapala koja se međusobno ne miješaju (v. *Ekstrakcija*, TE 3, str. 537). Željeni se radionuklid obično iz vodenih otopina ekstrahuje u organsku fazu u obliku neutralnog kompleksa ili kelata koji su dobro topljivi u organskim otapalima. Zbog toga se organskim otapalima (benzen, cikloheksan, kerozen, kloroform i drugi) obično dodaju reagensi kao što su npr. tercijarni amini za ekstrakciju aniona, odnosno alkilni fosfati, difosfonati ili diketonati za ekstrakciju kationa.

Metode ekstrakcije organskim otapalima u industrijskom mjerilu veoma su razvijene u sklopu različitih nacionalnih programa o primjeni nuklearne energije. Primjenjuju se za regeneraciju urana, torija i plutonija iz ozračenoga nuklearnog goriva i za selektivno odvajanje fizijskih produkata. Do danas su ispitani mnogi sustavi otapala i različiti kelatni agensi. Tako, npr., tenoiltrifluoraceton tvori stabilne kompleksne s aktinidima i mnogo se upotrebljava u laboratorijskom radu, dok se tributil-fosfat smatra danas najpovoljnijim reagensom

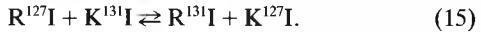
za ekstrakciju u pogonima za regeneraciju nuklearnog goriva i temelj je postupka Purex (v. *Nuklearno gorivo*, TE 9, str. 524; v. *Plutonij*).

Kromatografija nalazi važnu primjenu u separaciji radionuklida i radioaktivnih materijala, a osnova se na razlici u sorpciji tvari u dinamičkim uvjetima (v. *Kromatografija*, TE 7, str. 387). Najviše se primjenjuje kolonska tekućinska kromatografija. Tekuća pokretna faza prolazi kroz kolonu ispunjenu nepokretnom fazom i nosi sa sobom sastojke neke smjese koju treba razdvojiti, a ti se sastojci tokom putovanja stalno selektivno vežu i oslobadaju s nepokretne faze. Za odjeljivanje radionuklida kao najvažnije nepokretne faze upotrebljavaju se sintetske i ionskoizmjenjivačke smole. Iako ove posljednje nisu otporne prema djelovanju jakih kiselina i lužina, ipak se više primjenjuju od sintetskih smola, koje su sklone radiolitičkom raspadanju pri radu s većim aktivnostima.

Za kromatografsko odvajanje radionuklida, osim kolonske tekućinske, primjenjuju se i papirna i tankoslojna kromatografija.

Izotopna izmjena. Ako se u povoljnim okolnostima, npr. u otopini, nadu dva različita kemijska spoja koja sadrže isti kemijski element, atomi tog zajedničkog elementa mogu prelaziti iz jednog spoja u drugi, dakle mijenjati svoja mjesta. Tom prilikom ne nastaje, naravno, nikakva kvalitativna ni kvantitativna promjena, tj. tip se spoja i njegova koncentracija ne mijenjaju. Zbog toga se takva reakcija može opaziti samo ako se zajednički atomi u jednom od spojeva razlikuju od takvih atoma u drugom spoju. Takva razlika postoji upravo među izotopima, bilo stabilnim, bilo radioaktivnim, pa se zbog toga takva spontana reakcija naziva izotopnom izmjennom.

Kao primjer homogene izotopne izmjene (u istoj fazi) može poslužiti izmjena stabilnog (^{127}I) s radioaktivnim (^{131}I) izotopom joda između alkil-jodida i kalij-jodida u alkoholnoj otopini:



Mjerenjem promjene aktivnosti jedne od komponenata s vremenom može se kvantitativno pratiti napredovanje izmjene. U ravnoteži aktivnost se jednoliko raspoređuje među spojevima, tj. njihova se specifična aktivnost izjednačuje. Radionuklidi su, dakle, vrlo prikladni indikatori za detekciju i praćenje izotopnih izmjena, koje su same po sebi kemijski vrlo zanimljive i važne. Te su reakcije doprinijele boljem poznavanju prirode kemijske veze, pokretljivosti atoma i iona, strukture spojeva i njihove reaktivnosti, građe i rasta kristala, poznavanju kemijske kinetike itd. Osim toga, važna je i primjena tih reakcija u pripravi spojeva obilježenih radionuklidima.

Obilježeni radioaktivni spojevi. Spojevi s molekulama u koje je ugrađen jedan ili više radioaktivnih atoma nazivaju se obilježenim (markiranim) radioaktivnim spojevima. Obilježavanje spoja može biti *izotopno*, npr. zamjenom stabilnog ugljikova izotopa ^{12}C u molekuli nekog organskog spoja s radioaktivnim izotopom ^{14}C , ili *neizotopno* ako se radionuklid nekog drugog elementa unosi u molekulu spoja koji taj element inače ne sadrži. Izotopno obilježeni spoj obično zadržava potpuno jednaka kemijska svojstva kao i originalni neaktivni spoj, što je neobično važno u njihovoj primjeni (v. poglavje o primjeni radionuklida). Samo pri supstituciji lakših nuklida (npr. ^3H umjesto ^1H ili ^{14}C umjesto ^{12}C) mogu nastati promjene, koje se očituju u različitim brzinama reakcije u kojima sudjeluju obilježeni i neobilježeni nuklidi, a nastaju zbog relativno velike razlike njihovih masa (izotopni efekt).

Izbor radionuklida, odnosno kemijskog spoja u kojemu se on nalazi, za neko od područja primjene ovisi o mnoštву zahtjeva, koje je često nemoguće uskladiti. To je i razlog što se od oko 1700 radionuklida, koji se danas u reaktorima i akceleratorima mogu proizvesti, za pripravu obilježenih spojeva upotrebljava svega tridesetak. Od svojstava radionu-

kliida koja su pri tome najvažnija valja uzeti u obzir vrstu zračenja, pripadnu energiju, vrijeme poluraspađa i kemijske karakteristike.

Među obilježenim preparatima najviše je, dakako, organskih spojeva. Za njihovo izotopno obilježavanje u obzir dolaze u prvom redu radioizotopi ugljika, vodika, kisika i dušika, a rijedje i sumpora. Broj je takvih radionuklida dosta ograničen. Pozitronski emiteri, kao ^{11}C , ^{15}O i ^{13}N , zbog kratkog vremena poluraspađa imaju vrlo ograničenu upotrebu, pa se moraju upotrijebiti β^- -emiteri ^3H , ^{14}C i ^{35}S . Oni se, usprkos svojim dugim vremenima poluraspađa, vrlo mnogo primjenjuju u različitim istraživanjima metabolizma i biokemijskih mehanizama. Međutim, za medicinske pretrage pacijenata, za neka radioimunološka ispitivanja i mjerjenja u tehniči organski spojevi izotopno obilježeni β -emiterima nisu toliko prikladni, već se radi s γ -emiterima veće specifične aktivnosti. To su, osim tehnecija, u prvom redu jodovi radioizotopi ^{123}I , ^{125}I i ^{131}I .

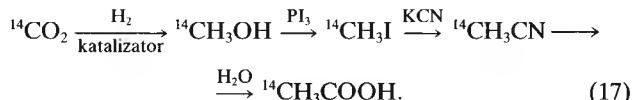
Priprava obilježenih spojeva. Obilježeni anorganski spojevi pripravljuju se relativno jednostavno. Kako oni većinom u otopini disociiraju (raspadaju se na ione), dovoljno je u otopinu dodati radionuklid u istom ionskom obliku, pa će se on ugraditi izotopnom izmjenom.

Za pripravu organskih obilježenih spojeva upotrebljava se više različitih metoda kojima se dobivaju specifično obilježeni spojevi s radionuklidom na točno određenom mjestu u molekuli, ili je obilježavanje nespecifično (uniformno).

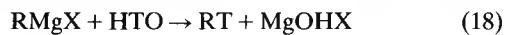
Većina organskih ili biokemijski važnih spojeva obilježenih ugljikovim radionuklidom ^{14}C pripravlja se uobičajenim metodom izravne kemijske sinteze, uz odgovarajuće modifikacije s obzirom na prisutnost radioaktivnosti. Polazni materijal za sintezu obično je ugljik-dioksid obilježen radionuklidom ^{14}C i oslobođen djelovanjem kiseline na obilježeni barij-karbonat $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$. Kao primjer takve sinteze može poslužiti priprava specifično obilježenih izomera octene kiseline, i to octene kiseline- 1^{14}C .



i octene kiseline- 2^{14}C



Radiokemijske sinteze s radioizotopom vodika *tricijem* (^3H ili T) obično se sastoje od jednog ili dva stupnja i uglavnom su jednostavnije od reakcija obilježavanja radionuklidom ^{14}C . Početni je materijal za obilježavanje plinoviti tricij ili voda obogaćena tricijem, a reakcije redukcije posebno su važne. Redukcijom se spojeva koji sadrže halogeni element pomoću metala (npr. cinka) u prisutnosti tricij-oksida dobiva spoj s tricijevim atomom na mjestu halogena. Grignardov reagens ili organolitijevi spojevi u reakciji s vodom obogaćenom tricijem (HTO) daju također spojeve obilježene tricijem:

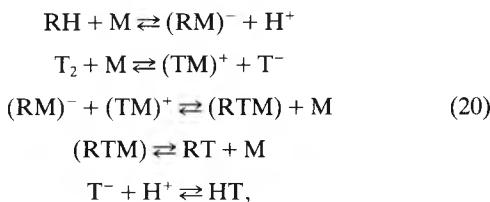


Osim toga, tricij se može katalitički adirati na prikladne nezasićene spojeve.

Drugu grupu metodu za obilježavanje tricijem predstavljaju reakcije zamjene vodika tricijem uz odgovarajuću katalitičku aktivnost. Najjednostavnija je metoda uz katalitičko djelovanje zračenja tricija, koju je 1956. predložio K. E. Wilzbach. Metoda se sastoji u izlaganju spoja koji sadrži vodik djelovanju čistog tricija (aktivnosti oko $4 \cdot 10^{11} \text{ Bq}$) u hermetički zatvorenoj posudi ili ampuli kroz nekoliko dana. Mechanizam obilježavanja, odnosno uloga ionsko-radikalinskih reakcija u toku radiolize organskog spoja uzrokovane djelovanjem β^- -zračenja tricija nije sasvim razjašnjena. Iako u principu vrlo jednostavna, ta metoda danas nema veliko praktično značenje zbog teškoća u pročišćavanju dobivenog

obilježenog spoja i njegove relativno male specifične aktivnosti.

Prikladna je metoda za obilježavanje spojeva tricijem i katalitička izmjena vodika tricijem u otopini, na površini metalnih katalizatora kao što su platina ili paladij. Metodu je predložio E. A. Evans, a prepostavlja se sljedeći mehanizam izmjene:



gdje je s M označen metalni katalizator. Mehanizam prepostavlja protoniranje aniona $(\text{RM})^-$ tricijevim atomima nastalom disocijacijom molekule plinovitog tricia na površini katalizatora prije desorpcije spoja.

Reakcije odskočnih (vrućih) atoma mogu se također primijeniti za obilježavanje spojeva tricijem i radioizotopom ugljika ^{14}C . Tricijem se obilježava tako da se smjesa spoja koji se želi ozračiti i litijeva spoja ozrači neutronima. Tom prilikom reakcijom $^{6}\text{Li}(\text{n},\alpha)\bar{\text{T}}$ nastaju odskočni (vrući) atomi tricia ($\bar{\text{T}}$), koji su zbog svoje velike kinetičke energije (do 2.7 MeV) u stanju supstituirati vodik u molekulama i tako spoj obilježiti. Slično se reakcijom $^{14}\text{N}(\text{n},\text{p})^{14}\text{C}$ može neki spoj obilježiti odskočnim atomima radionuklida ^{14}C , a za to je prikladna smjesa organskog spoja i natrij-nitrita. Nedostatak je metode što je obilježavanje vrlo neselektivno, odnosno specifično.

Složeni spojevi važni u biokemiji, kao aminokiseline, vitaminii i antibiotici, obilježavaju se radionuklidima (^{14}C , ^{3}H , ^{35}S , ^{32}P , ^{57}Co , ^{58}Co , ^{75}Se) biosintezom. Tako se aminokiseline, ugljikohidrati, nukleozidi i nukleotidi dobivaju u prirodnoj konfiguraciji i uniformno su obilježeni ugljikovim radioizotopom ^{14}C uzgajanjem algi u atmosferi obilježenog ugljik-dioksida $^{14}\text{CO}_2$, ili fotosinteziom u listovima biljaka uzgajanih u istoj atmosferi. Uzgajanjem penicilina na supstratu koji sadrži radioaktivni sumpor ugrađuje se radionuklid ^{35}S u penicilinsku plijesan.

Radioizotopi joda ugrađuju se u molekule organskih spojeva na više načina. Obično se radi o supstituciji vodika jodom u aktivnim aromatskim prstenima, u proteinima se slobodna amino-skupina peptida može acilirati esterom s ranije ugradenim radioizotopom joda, a danas je sve važnije obilježavanje enzimskom oksidacijom jodida peroksidazom.

PRIMJENA RADIONUKLIDA

Radionuklidi su danas dobro poznati i vrlo se široko primjenjuju. Zahvaljujući radioaktivnosti kao izrazitoj karakteristici, njihova je upotreba specifična i često su zbog toga nezamjenljivi. Međutim, kako se radi o visokoenergetskom, ionizirajućem zračenju, to je upotreba radionuklida u praksi opravdana samo ako se time postižu rezultati koji se uobičajenim metodama ne mogu postići, ili se postižu vrlo teško ili sporo.

S obzirom na oblik u kojem se radionuklidi kao izvori zračenja primjenjuju razlikuju se zatvoreni izvori i otvoreni izvori ili radioaktivni obilježivači. U prvima se radionuklid nalazi u prikladnoj aparurnoj konstrukciji (npr. teoterapijski izvor ^{60}Co), pomoću koje se zračenje usmjeruje na ispitivanji ili obradivani objekt. Međutim, radioaktivni obilježivači, kao spojevi koji sadrže radionuklid unose se ili ugraduju neposredno u ispitivani materijal ili sustav.

Glavna područja primjene radionuklida jesu: medicinska dijagnostika i terapija, tehnička primjena, kontrola i ispitivanje u industriji i kemijska analiza. Interakcija ionizirajućeg zračenja s tvari i kemijski efekti koji pri tome nastaju ne razmatraju se u radiokemiji, nego se primjena radionuklida

u tom smislu smatra područjem radiacijske kemije (v. *Radiacijska kemija*).

Primjena radionuklida u medicini

Opsežna je i vrlo važna primjena radionuklida u biomedicinskom području, u kojemu se oni upotrebljavaju za dijagnostiku i terapiju. Primjenjuju se otvoreni i zatvoreni izvori zračenja.

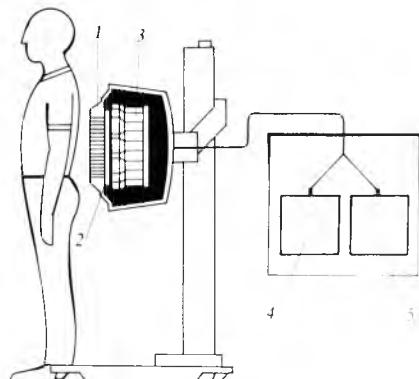
Nuklearna medicina služi se *otvorenim izvorima zračenja* dvojako: prvi način podrazumijeva izravnu aplikaciju radionuklida pacijentu (*in vivo*) u dijagnostičke ili terapijske svrhe, obično u obliku prikladnog kemijskog spoja. Ti se radioaktivni preparati, kojima je kvaliteta i način provjere propisan nacionalnim i međunarodnim farmakopejama, zovu *radiofarmaci*. Drugi je način primjene otvorenih radionuklidnih izvora u laboratorijskoj (*in vitro*) dijagnostici prilikom radioimmunoškog određivanja koncentracije biološki važnih tvari u tjelesnim tekućinama.

Radionuklidi u *zatvorenim izvorima zračenja* služe u medicini za terapiju, pretežno za suzbijanje tumora. Terapija se provodi vanjskim snopom γ -zračenja (teoterapija), ili ugradnjom izvora zračenja u bolesno tkivo ili u njegovu blizinu (brahiterapija).

Radiofarmaci. Iako je izvjesnih pokušaja bilo već ranije, prva važnija primjena radiofarmaka datira iz 1938. godine kada su S. Hertz i J. Hamilton neovisno upotrijebili jodov radioizotop ^{128}I (u obliku jodida) za ispitivanje funkcije štitnjače. Ukrzo je za istu svrhu izotop ^{128}I zamijenjen izotopom ^{131}I , a uočena je i terapijska mogućnost primjene jodova izotopa ^{131}I pri hipertireozi i malignim oboljenjima štitnjače. U početku su se kao radiofarmaci upotrebljavali radioaktivni anorganski kationi i anioni, a već pedesetih, a osobito šezdesetih godina, pripremaju se i primjenjuju kelatni anorganski kompleksi i organski spojevi obilježeni radionuklidima. Velik je napredak u nuklearnoj medicini postignut primjenom dijagnostičkih radiofarmaka obilježenih tehnecijevim izotopom ^{99m}Tc .

Dijagnostička primjena radiofarmaka. Danas više od 95% radiofarmaka služi za dijagnostičke svrhe. Njihova se primjena osniva na principu radioaktivnih obilježivača, koje je G. Hevesy uveo najprije u kemiju, a kasnije i u biološku i fiziološku ispitivanja. Oni mogu biti vrlo različiti, od elementarnog ^{133}Xe i jednostavnog spoja Na^{31}I do složenih spojeva kao što je antibiotik bleomicin obilježen indijevim radioizotopom ^{111}In .

Dijagnostička primjena radiofarmaka u organizmu (*in vivo*) obuhvaća znatan broj pretraga različitih organa i tkiva. Pretraga obično započinje intravenoznim injiciranjem sterilnog, apirogenog, radionuklidno i radiokemijski čistog radiofarmaka bolesniku, a zatim slijede statička ili dinamička mjerena aktivnosti i njene raspodjele. Aktivnost u organu ili tkivu može biti povećana ili smanjena, raspodjela pravilna ili nesimetrična, a može se mjeriti i brzina akumulacije ili sekrecije aktivnosti. Zbog toga statička mjerena omogućuju određivanje oblika, veličine i položaja ispitivanog organa te



Sl. 5. Gama-kamera. 1 kolimator, 2 scintilacijski kristal, 3 fotomultiplikator, 4 osciloskop, 5 brojilo

prisutnost patoloških lezija, a dinamička mjerena služe za funkcionalne i metaboličke studije. Za mjerene tjelesnih prostora obično se nakon aplikacije radiofarmaka i njegova miješanja u tjelesnom odjeljku, npr. u krvi, uzima i mjeri uzorak krvi, pa se na temelju stupnja razređenja određuje ispitivani volumen.

Intenzitet zračenja se mjeri vanjskim detektorima, i to uglavnom scintigrafskom tehnikom (v. *Detekcija nuklearnog zračenja*, TE 3, str. 240). Tako se u uobičajenim scintigrafima (tzv. skenerima, prema engl. scanner, pretražnik) zračenje mjeri pokretnim detektorom što se pomiče iznad bolesnika koji je ranije primio dijagnostički radiofarmak (v. *Nuklearno zračenje, Scintilacijski detektori*, TE 9, str. 550). Bitno je da se radiofarmak zadrži potrebno vrijeme u ispitivanom organu ili tkivu. Osnovni instrument za mjerene *in vivo* danas je gama-kamera, koja istodobno snima veće područje tijela, pa su mjerena brza i nisu potrebne veće aktivnosti radiofarmaka i njihovo dulje zadržavanje u organizmu (sl. 5).

Izbor radiofarmaka najpogodnijeg za neku pretragu ovisi o nekoliko faktora, od kojih su najvažniji vrsta i energija zračenja, efektivno vrijeme poluraspada, metabolička pogodnost, način raspodjele u tijelu itd.

Raspoloživost radiofarmaka uvjetovana je i načinom priprave, pristupačnošću i cijenom radionuklida. Najpristupačniji su i najjeftiniji reaktorski radionuklidi, ali oni kao emiteri β^- i γ -zračenja nemaju pogodna svojstva da bi se mogli upotrijebiti kao dijagnostički radiofarmaci. Zbog toga se sve više primjenjuju ciklotronski radionuklidi, koji su u prednosti s obzirom na mogućnost dobivanja kvalitetnijih scintigrama i nižih doza zračenja koje bolesnik prima. Interesantna je i skupina pozitronskih ciklotronskih radionuklida (^{11}C , ^{13}N , ^{15}O , ^{18}F), pomoću kojih se može izotopno obilježiti skoro svaka biološki važna molekula, od vode (H_2^{18}O) do farmaka složenoga kemijskog sastava. Njihova primjena, iako mnogo obećava, klinički nije šire prihvaćena jer praktički zahtijeva vlastiti ciklotron i posebnu pozitronsku tomografiju. Međutim, pristupačnost radionuklida kratkog vremena poluraspada osigurana je danas u bolnicama upotrebom generatora radionuklida.

Približno 80% današnjih dijagnostičkih radiofarmaka obilježeno je tehnecijevim izotopom ^{99m}Tc , a oko 15% radioizotopima joda, u prvom redu ^{131}I . Ostalim radionuklidima (^{67}Co , ^{67}Ga , ^{111}In , ^{201}Tl , ^{75}Se i dr.) obilježeno je relativno manje također važnih dijagnostičkih radiofarmaka (tabl. 5).

Razlog za dominantan položaj tehnecijeva izotopa ^{99m}Tc jesu njegova skoro idealna svojstva ($T_{1/2} = 6,0\text{ h}$, $E = 141\text{ keV}$) i jednostavan način dobivanja na mjestu primjene (npr. u bolnicama) pomoću generatora radionuklida. On se u generatoru dobiva, kako je to već ranije opisano, raspadom molibdenova izotopa ^{99}Mo , a nastaje u obliku natrij-pertehtnetata. Pertehtnetni ion $^{99m}\text{TcO}_4^-$ kemijski je prilično neaktiviran i nepogodan za obilježavanje drugih spojeva. Zato se prije obilježavanja sedmerovalentni tehnecij mora reducirati u niže oksidacijsko stanje, u kojemu je vrlo reaktivan i lako se veže s mnogim kelatnim spojevima tvoreći tako vrlo važne radiofarmake. Primjena većine od njih temelji se na svojstvu mnogih ispitivanih organa da uklanjuju strane tvari iz organizma. Tako su, npr., radiofarmaci za studij funkcije bubrega spojevi male relativne molekulne mase, dobro su topljivi u vodi i u zdravim se osoba brzo izlučuju iz organizma preko bubrega, pa tako omogućuju željena ispitivanja. Za razliku od ostalih tehnecijskih radiofarmaka nedavno pripravljeni radiofarmak heksametilpropilen-aminoooksim ($^{99m}\text{Tc}-\text{HMPAO}$) neutralna je i lipofilna molekula koja lako prolazi barijeru između krvi i mozga, pa služi za dijagnostiku moždanih bolesti.

Radioizotopi joda dosta su reaktivni, a izotopnom izmjenom mogu se uvesti u mnoge spojeve koji sadrže prirodni jodov izotop ^{127}I . Izotop ^{131}I bio je svojedobno najvažniji radionuklid za obilježavanje dijagnostičkih radiofarmaka, ali se danas zbog relativno nepogodnih nuklearnih karakteristika (β^- -emiter, $T_{1/2} = 8,04\text{ d}$) nastoji zamijeniti drugima. S obzirom na fizikalna i kemijska svojstva jodov radioizotop ^{123}I

($T_{1/2} = 13,2\text{ h}$) smatra se, nakon tehnecija, najpogodnijim radionuklidom za obilježavanje radiofarmaka, dok se radioizotop ^{125}I ($T_{1/2} = 60,14\text{ d}$) mnogo upotrebljava za obilježavanje agensa za laboratorijsku (*in vitro*) dijagnostiku.

U nuklearnomedicinskoj dijagnostici posebno se pazi na neizbjegnu dozu zračenja koju bolesnik prima u toku pretrage. Pogodnim izborom radiofarmaka i pravilnim vođenjem postupka ta se doza nastoji učiniti što manjom. Efektivna ekvivalentna doza zračenja po apliciranoj aktivnosti za različite radiofarmake iznosi $0,00015\text{--}20\text{ mSv}/\text{MBq}$, a za 90% tehnecijskih radiofarmaka ona je u još užim granicama ($0,006\text{--}0,025\text{ mSv}/\text{MBq}$). U većini pretraga bolesnik prima somatsku efektivnu ekvivalentnu dozu zračenja do 5 mSv , dakle kao prilikom jedne lakše rendgenske dijagnostičke pretrage.

Tablica 5
VAŽNIJI RADIOFARMACI U NUKLEARNOMEDICINSKOJ DIJAGNOSTICI

Radiofarmak	Radionuklid u radiofarmaku	Pretraga
Natrij-pertehtnetat	^{99m}Tc	Scintigrafija mozga i štitnjače
Dietilentriamino-pentacetat	^{99m}Tc	Funkcija bubrega
Metilen-difosfonat	^{99m}Tc	Scintigrafija kostura
Dimerkaptojantarna kiselina	^{99m}Tc	Funkcija bubrega
Glukohepotonat	^{99m}Tc	Funkcija bubrega
Koloidni sumpor	^{99m}Tc	Scintigrafija jetre
Iminodioctena kiselina	^{99m}Tc	Funkcija jetre
Heksametilpropilen-aminoooksim	^{99m}Tc	Perfuzija mozga
Albuminske mikrosfere	^{99m}Tc	Scintigrafija pluća
Denaturirani eritrociti	^{99m}Tc	Scintigrafija slezene
<i>o</i> -jodhipurna kiselina	^{131}I , ^{123}I	Funkcija bubrega
Serumski albumin (RISA)	^{131}I , ^{123}I	Volumen krvi
Bengalsko crvenilo (halogenirana sol fluoresceina)	^{131}I , ^{123}I	Funkcija jetre
Natrij-jodid	^{131}I , ^{123}I	Scintigrafija i funkcija štitnjače
<i>m</i> -jodbenzilgvanidin	^{131}I , ^{123}I	Scintigrafija tumora
Monoklonska antitijela	^{131}I , ^{123}I	Imunoscintigrafija tumora
Plin ksenon	^{133}Xe	Perfuzija organa, ventilacija pluća
Talij(I)-klorid	^{201}Tl	Scintigrafija miokarda
Galij-citrat	^{67}Ga	Scintigrafija tumora
Vitamin B ₁₂	^{57}Co	Apsorpcija vitamina B ₁₂
Željezo-citrat	^{59}Fe	Ferokinetika
Obilježeni eritrociti	^{51}Cr	Život eritrocita
Koloidno zlato	^{198}Au	Scintigrafija jetre
Obilježene krvne stanice	^{111}In	Hematološke studije

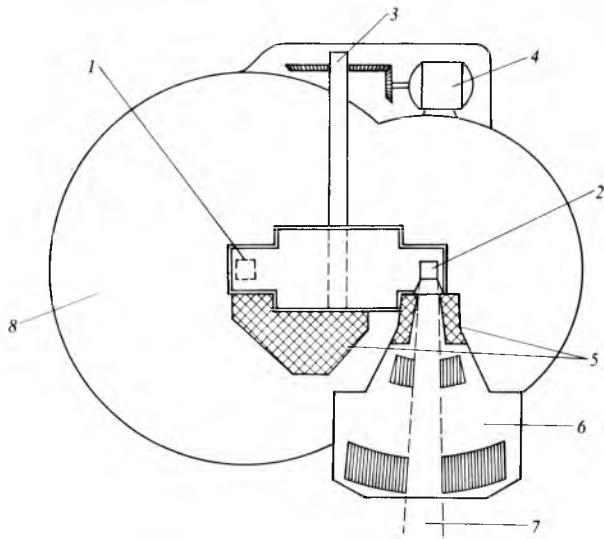
Primjena radiofarmaka u terapiji. Terapeutika primjena radiofarmaka mnogo je manja od dijagnostičke. Bolesniku se apliciraju veće aktivnosti, a radiofarmak redovno sadrži radionuklid koji emitira β^- -zračenje da bi ciljani organ ili tkivo primilo relativno visoke doze zračenja. Tako se, npr., natrij-jodid s radioizotopom ^{131}I primjenjuje pri hipertireozi i karcinomu štitnjače i pripadnim metastazama. Njegova aktivnost mora biti oko 5500 MBq , pa je tada u malignom tkivu apsorbirana doza zračenja oko 250 Gy , što je pet puta više od vrijednosti koja se može postići vanjskim izvorima zračenja. Natrij-ortofosfat s fosfornim radioizotopom ^{32}P služi za liječenje nekih krvnih bolesti, a koloidni radionuklidi ^{32}P , ^{90}Y i ^{198}Au primjenjuju se za intrakavitarnu terapiju.

Zatvoreni izvori zračenja u medicini. Takvi izvori služe u terapeutske svrhe, a terapija zračenjem sastoji se u ozračivanju bolesnog tkiva znatnjim dozama zračenja, i to onda kada kirurška intervencija nije moguća ili je nepoželjna, odnosno kada se ona zračenjem dopunjuje. Ozračuje se većinom γ -zračenjem, a s obzirom na udaljenost izvora od bolesnog tkiva razlikuje se brahiterapija i teleterapija.

Brahiterapija je ozračivanje na malu udaljenost, a izvodi se na tri načina: pomoću tzv. mulaže, tj. umetanjem izvora u pogodan nosač od plastike ili voska koji se stavlja u blizinu bolesnog tkiva, implantatima ili umetanjem izvora izravno u

bolesno tkivo, i pomoću izvora koji se uvlače u tjelesne šupljine za ozračivanje njihovih stijenki. Prvi radionuklid koji se upotrebljava za terapijsko ozračivanje bio je prirodni radijev izotop ^{226}Ra , član prirodnog uranova niza s prosječnom energijom γ -zračenja 830 keV. Taj izotop i njegovi kratkoživući potomci, s kojima ubrzo uspostavlja radioaktivnu ravnotežu, pokazuju α , β i γ -zračenje. Izvor s radijem smješten u hermetički zatvoren spremnik u obliku tube ili igle s platiniskim plaštem debljine 1 mm emitira samo γ -zračenje, jer se ostalo neželjeno zračenje apsorbira u stijenki spremnika. Iako se uporaba tog radionuklida više ne preporučuje, najviše zbog opasnosti od ozbiljnije kontaminacije ako se izvor ošteti, ipak se pogodje primjenjuje još i danas. Već dulje vrijeme kao nadomjestak skupomu radiju služe drugi, mnogo jeftiniji izvori. Takav je, npr., cezijev radioizotop ^{137}Cs ($E_\gamma = 660 \text{ keV}$), a osim njega tantalov ^{182}Ta ($E_\gamma = 670 \text{ keV}$) i iridijev ^{192}Ir ($E_\gamma = 380 \text{ keV}$), koji se često upotrebljavaju kao tanki metalni savitljivi izvori potrebne duljine. Svi do sada spomenuti izvori vade se nakon upotrebe iz tijela pacijenta, dok se radioizotop zlata ^{198}Au u obliku zrnastog implantata upotrebljava za meke dijelove tumora i trajno ostaje na mjestu implantacije. Jedini važniji β^- -emiter koji služi za terapiju površinskih tumora, npr. u oftalmologiji, jest stroncijev radioizotop ^{90}Sr .

Teleterapija. U teleterapiji se zračenje aplicira na kožu bolesnika s udaljenosti 60–80 cm od izvora. Maksimum ionizacije nalazi se 0,5 cm ispod površine, ali se dovoljne doze zračenja postižu i na dubinama od 15 cm. Kobaltov radioizotop ^{60}Co najčešći je izvor γ -zračenja u teleteapijskim uređajima. Razlog tome je pogodna energija zračenja,



Sl. 6. Uredaj za teleterapiju radionuklidom kobalta ^{60}Co . 1 kobiltni izvor u neradnom položaju, 2 izvor u radnom položaju, 3 osovina za rotaciju izvora, 4 motor za pogon osovine, 5 legura teških metala, 6 uređaj za kolimiranje snopa, 7 snop γ -zraka, 8 olovni štit

prosječno 1,25 MeV, i mogućnost dobivanja visokih aktivnosti u izvoru relativno malih dimenzija. Aktivnost kobaltnog izvora obično je 165–185 TBq, a dimenzije su mu $2 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ (sl. 6). Osim kobalta, za teleterapiju se češće upotrebljava i izvor sa cezijevim radioizotopom ^{137}Cs .

Primjena radionuklida u znanosti, tehničkoj praksi i industriji

Radionuklidi se vrlo mnogo upotrebljavaju u znanstvenim istraživanjima i u različitim tehničkim mjerjenjima, kontroli i ispitivanjima u industriji. Pri tome mogu biti ugrađeni u neki tehnički uređaj kao zatvoreni izvori zračenja, ili se upotrebljavaju izravno kao otvoreni izvori zračenja (radioaktivni obilježivači).

Umjesto zatvorenih izvora s radionuklidima mogli bi se upotrijebiti i drugi uređaji koji su izvori zračenja, npr. različiti akceleratori ili rendgenski uređaj. Međutim, primjena radioaktivnih izvora ima višestruku prednost. Ako se mijenja

radionuklid u izvoru, lako se, već prema potrebi, odabire prikladna vrsta i energija zračenja. Nadalje, izvori s radionuklidima obično su manjih dimenzija, pa se mogu prenositi i upotrijebiti na mjestima i u položajima u kojima se, npr., rendgenski uređaj ne bi mogao postaviti. Kako im za pogon nije potreban ni poseban izvor energije niti sredstvo za hlađenje, idealni su za terenska mjerena. Konačno, izvori s radionuklidima mnogo su jeftiniji od rendgenskih i akceleratorskih uređaja. Nedostatak im je što se zračenje ne može po volji obustaviti, već su stalno potrebni štitovi, što povećava njihovu masu i cijenu. Poželjno je da vrijeme poluraspada radionuklida bude što duže, čime se izbjegava suviše česta izmjena izvora.

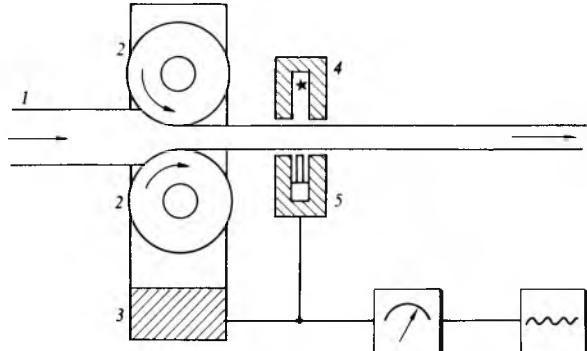
Radionuklidi kao zatvoreni izvori visokoenergetskog zračenja u tehničkoj praksi i industriji imaju višestruku primjenu. Oni se upotrebljavaju u radionuklidnim mjeračima, u defektoskopiji i u spektrometrima rendgenske fluorescencije, a u radionuklidnim se baterijama njihovo zračenje pretvara u druge oblike energije.

Radionuklidni mjeraci. U tehniči se radionuklidni mjeraci upotrebljavaju kao uređaji za mjerjenje promjene intenzivnosti zračenja kao funkcije nekog svojstva ispitivanog materijala, objekta ili sustava. U njima su radionuklidi izvori visokoenergetskog zračenja, a kao detektori zračenja upotrebljavaju se Geiger-Müllerovi brojači, ionizacijske komore, scintilacijski brojači ili radiografski filmovi i ploče. Radionuklidni mjeraci služe uglavnom za regulaciju i kontrolu industrijskih procesa, ali se mogu primijeniti i u analizi materijala. Razlikuju se apsorpcijski mjeraci i mjeraci raspršenja.

Apsorpcijski (transmisijski) radionuklidni mjerac je mjerni uređaj u kojem su radioaktivni izvor i detektor zračenja smješteni na suprotnim stranama mjerjenog objekta. U objektu se dio zračenja apsorbira, pa je intenzivnost preostalog zračenja nakon prolaska kroz objekt oslabljena. Apsorpcija, odnosno transmisija zračenja ovisi o debljini i gustoći materijala kroz koji zračenje prolazi. Ako se jedna od tih veličina drži konstantnom, može se mjerjenjem intenziteta zračenja odrediti druga veličina, što ima veliku praktičnu primjenu. Osim mjerjenja debljine i gustoće, prema istom se principu može mjeriti i razina materijala.

Osnovna je namjena apsorpcijskih mjeraca da debljinu, gustoću ili razinu materijala mjeri kontinuirano u toku nekog industrijskog procesa, a dobiveni signal s informacijom o promjeni mjerennog parametra služi kao temelj u automatizaciji procesa. Posebno su pogodni za mjerjenja u zatvorenim posudama, procesnim reaktorima ili sl., gdje su drugi načini mjerjenja teško izvodljivi. Služe i za kontrolu operacija s korozivnim i abrazivnim materijalima, prilikom rada pri visokim temperaturama ili tlakovima i u sustavima u kojima se mjereni materijal giba, jer izvor i detektor zračenja ne moraju biti u neposrednom dodiru s mjerenim objektom.

Najraširenija je primjena apsorpcijskih *mjeraca debljine*. Izborom pogodnoga radionuklidnog izvora, odnosno vrste i energije njegova zračenja, od mekog, β^- -zračenja (npr. radionuklid ^{35}S , $E_{\beta^-} = 0,1 \text{ MeV}$) do tvrdog, γ -zračenja (npr.

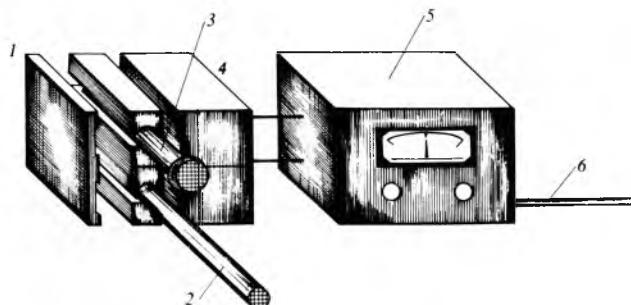


Sl. 7. Radionuklidni mjerac za kontrolu i podešavanje debljine valjanog materijala. 1 ulaz materijala, 2 podesivi valjci, 3 uređaj za podešavanje valjaka na temelju povratne veze, 4 izvor zračenja, 5 detektor

radionuklid ^{60}Co , $E_{\gamma} = 1,173$ i $1,332 \text{ MeV}$), moguća su mjerenja masene debljine u rasponu $0,01 \dots 900 \text{ kg/m}^2$. Ako se radi o izuzetno tankim folijama, mogu se upotrijebiti izvori α -zračenja, pa će već vrlo male promjene debljine uzrokovati primjetne razlike u intenzitetu zračenja. Ti mjerači služe u proizvodnji metala, papira, plastike, gume i sličnog materijala. Tako se, npr., mjeri debljina čeličnih ploča, a apsorpcija γ -zračenja iz izvora s kobaltnim radioizotopom ^{60}Co ovisi gotovo linearno o debljini ploče i položaju izvora u kolimatoru. U valjaonicama različitog materijala signal iz detektora mjerača debljine (sl. 7) daje potrebnu informaciju stroju za održavanje konstantne debljine, odnosno potrebnog razmaka valjaka. Interesantna je i primjena mjerača debljine za određivanje visine snijega u udaljenim i teško dostupnim predjelima, a podaci se prenose automatskim radioodašiljačem.

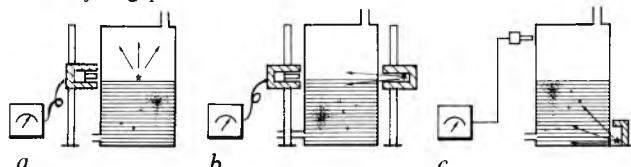
Mjerenje gustoće pomoću apsorpcijskog mjerača u principu se ne razlikuje od mjerjenja debljine materijala. Ako se zna ovisnost gustoće o sastavu (koncentraciji) materijala, mogu se mjeranjem promjena gustoće određivati promjene u komponentnom sastavu materijala. Najčešće se mjerači gustoće postavljaju na cijevi s protočnim materijalom, a to mogu biti smjese plina i tekućine (npr. vode i vodene pare), tekućine različitog sastava, otopine različite koncentracije, suspenzije i emulzije u industrijskim postupcima. Kao izvori zračenja obično se upotrebljavaju emiteri mekanijeg, γ -zračenja, kao što je cezijev radioizotop ^{137}Cs .

Mijenja li se u mjerrenom mediju i debljina i gustoća, tada se pomoću baždarenih apsorpcijskih mjerača može mjeriti količina materijala. Poznata je primjena takvih mjerača u industriji duhana za kontrolu količine duhana (punjenja) u cigareta (sl. 8). Budući da se radi o materijalu male gustoće, kao izvori zračenja upotrebljavaju se β -emiteri, npr. stroncijev radioizotop ^{90}Sr .



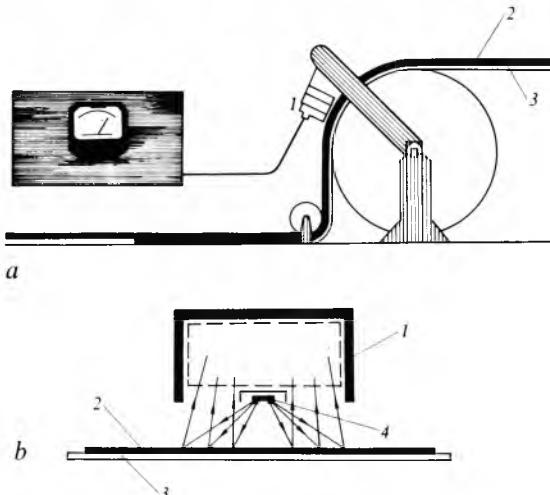
Sl. 8. Radionuklidni mjerač gustoće namijenjen kontroli punjenja cigareta. 1 izvor zračenja, 2 cigareta (prije rezanja), 3 standard gustoće, 4 detektor zračenja, 5 merni instrument i upravljačka jedinica, 6 kabel za povratnu informaciju jedinici za punjenje cigareta

Apsorpcijski *mjerači razine* osobito su prikladni za mjerenje razine u zatvorenim, neprozirnim posudama, rezervoarima i tankovima (sl. 9). Radioaktivni izvor nalazi se obično s vanjske strane spremnika, a ako se radi o tekućini, izvor može biti smješten i u plovku. Takvi mjerači služe za kontrolu razine nafta ili ulja u velikim rezervoarima, zatim žita, usitnjene drvene mase (prilikom proizvodnje papira), pijeska, cementa i drugog sličnog materijala smještenog u velikim silosima. Pomoću njih određuje se razina rastaljenog stakla u pećima, a u metalurgiji razina rastaljenog metala prilikom kontinuirane izradbe odjeljivaka. Mjerači služe i za alarmiranje zbog previsoke ili preniske razine materijala u toku nekog industrijskog procesa.



Sl. 9. Radionuklidni mjerači razine materijala u zatvorenim posudama. a mjerjenje razine tekućine s izvorom u plovku, b i c mjeraci za tekuće i čvrste materijale

Radionuklidni *mjerači raspršenja* upotrebljavaju se za mjerjenje visokoenergetskog zračenja raspršenog ili reflektiranog od površinskog sloja nekog objekta ili podloge. Stoga su izvor zračenja i detektor smješteni u sondi koja se postavlja s iste strane objekta (sl. 10). Ti mjerači služe za određivanje debljine, gustoće ili sastava materijala, jer pod nepromjenjivim geometrijskim uvjetima intenzivnost zračenja raspršenog i reflektiranog od podloge ovisi o sastavu podloge, tj. o vrsti elemenata od kojih se sastoji podloga, odnosno površinski slojevi, a osim toga i o debljini i gustoći slojeva.



Sl. 10. Radionuklidni mjerač raspršenog zračenja. a) uredaj za mjerjenje debljine prevlaka, b) detalj mjerača; 1 ionizacijska komora, 2 prevlaka, 3 podloga, 4 izvor zračenja

Mjerenje raspršenog β^- -zračenja primjenjuje se za kontinuiranu analizu debljine prevlaka na nekom materijalu, npr. prevlaka antimona na željezu, metalnih slojeva na plastici ili papiru, nanosa boje ili zaštitnih prevlaka unutar cijevi itd. Bitno je pri tome da se atomski brojevi elemenata koji tvore različite slojeve međusobno dovoljno razlikuju.

Mjerači raspršenog (Comptonova) γ -zračenja upotrebljavaju se za mjerjenje većih debljina stijenke ili podloge na koje se ne mogu postaviti apsorpcijski mjerači. Čelik debljine $1 \dots 20 \text{ cm}$ mjeri se s točnošću od 5% radionuklidima ^{60}Co ili ^{137}Cs (aktivnost 1 MBq). Površinske sonde služe u gradevinarstvu za mjerjenje gustoće zemlje, betona ili površinskog sloja ceste do dubine $10 \dots 15 \text{ cm}$ i s točnošću od 3%.

Posebna vrsta radionuklidnih mjerača raspršenja upotrebljava se za *određivanje udjela vodika i vlage* u nekom materijalu. Ti se mjerači osnivaju na raspršenju brzih neutrona u sudsarima s jezgrama vodikovih atoma. Neutroni pri tome gube dio svoje kinetičke energije, pa broj nastalih sporih (termičkih) neutrona, koji se registriraju nakon raspršenja prvotnog snopa u ispitivanom materijalu, služi posredno za određivanje udjela vodika ili vlage. Sonda za mjerjenje sadrži izvor brzih neutrona, npr. radij-berilij, kalifornijev izotop ^{252}Cf i detektor osjetljiv na spore neutrone (BF_3 -brojac). Mjerač se baždari pomoću uzorka materijala poznatog udjela vodika, kao što je smjesa parafina i pijeska. Takvi su mjerači vrlo važni u gradevinarstvu. Posebno konstruiranim dubinskim sondama, koje sadrže izvore neutrona i γ -zračenja s odgovarajućim detektorima, otkrivaju se slojevi vode, nafte, ugljena i sl.

Defektoskopija. Dobro je poznato da je radioaktivnost otkrivena kad se opazilo da neke uranske rude i spojevi svojim zračenjem uzrokuju zacrnjene fotografске ploče. Na istom se principu temelji i današnja primjena zračenja za medicinsku rendgensku dijagnostiku i za ispitivanje materijala u tehnici. Metoda je općenito nazvana *radiografijom*, a defektoskopija je radiografija primjenjena u tehnici ispitivanja materijala i pronalaženja defekata u njegovoj strukturi (v. *Defektoskopija*, TE 3, str. 183).

Prema vrsti primjenjenog ionizirajućeg zračenja razlikuju se gama-defektoskopija i neutronska defektoskopija.

Gama-defektoskopija vrlo je važna kontrolna metoda, posebno za ispitivanje metalnih predmeta i konstrukcija. Kao izvori γ -zračenja najčešće služe cezijev radioizotop ^{137}Cs i kobaltov radioizotop ^{60}Co . Izvor se postavi s jedne strane ispitivanog predmeta, a radiografski film u kaseti s odgovarajućim zaslonom s njegove druge strane. Zacrnjene na filmu ovisi o intenzitetu zračenja koje ga je uzrokovalo, a ono će biti nejednoliko zbog različite debljine i sastava materijala te zbog eventualnih defekata u materijalu.

Gama-defektoskopija ima široku primjenu u kontroli odljevaka i zavarenih spojeva, zatim u otkrivanju skrivenih pukotina i drugih defekata u parnim kotlovima, tornjevima za destilaciju, dijelovima strojeva, motora i turbina. Upotrebljava se također za kontrolu broja čeličnih šipki u armiranobetonским konstrukcijama, zatim za praćenje korozije stijenki u pećima, cijevima itd. Metoda je vrlo prikladna za ispitivanje debljih metalnih dijelova i u tu se svrhu ne može zamijeniti drugim nedestruktivnim metodama ispitivanja kao što je primjena ultrazvuka.

Neutronska defektoskopija slična je kontrolna metoda u kojoj je izvor γ -zračenja zamijenjen kolimiranim snopom neutrona. Od radionuklida kao izvor neutrona služi kalifornijev izotop ^{252}Cf . Brzi neutroni djelotvorno se uklanjanju iz snopa termalizacijom u materijalima koji sadrže atome niskog atomskog broja. Zbog toga će se takvi materijali, npr. plastika, vrlo dobro vidjeti na snimci, jer zacrnjene na filmu uzrokuju preostali neutroni u snopu, i to posredno reakcijama (n, γ) u zaslonu od gadolinija, smještenom ispred filma.

Radionuklidi u rendgenskoj fluorescenciji. U spektrometru rendgenske fluorescencije γ -zračenje nekih radionuklida (npr. ^{55}Fe , ^{109}Cd , ^{133}Xe , ^{241}Am) služi kao izvor prikladne energije kojom se ispitivani uzorak pobuđuje na emisiju induciranoj karakterističnoga rendgenskog zračenja, tzv. fluorescentnoga rendgenskog zračenja. Takvi su izvori stabilni, kompaktni i jefтинji, ali je zbog malog radnog učinka njihova upotreba ograničena (v. *Rendgenska tehnika*).

Radionuklidne baterije. U radionuklidnim baterijama pretvara se energija nuklearnog zračenja nekog radionuklida u električnu energiju. Takva pretvorba može biti izravna ili se energija zračenja prvo prevodi u neku drugu vrstu energije (toplinsku, svjetlosnu), koja se zatim pretvara u električnu (v. *Električna mjerena*, TE 3, str. 641). Izravnom pretvorbom dobiva se električna energija male snage (oko 10^{-4}W), dok se posrednom pretvorbom mogu dobiti snage i do 10^5 W , pa većina današnjih radionuklidnih baterija primjenjuje upravo takvu posrednu pretvorbu energije.

Do sada su se za primjenu u radionuklidnim baterijama prikladnim pokazala samo 4 radionuklida. Najvažniji je među njima plutonijev izotop ^{238}Pu (u obliku metala, oksida ili nitrida), a zatim su tu i radioizotop stroncija ^{90}Sr , prometija ^{147}Pm i kobalta ^{60}Co .

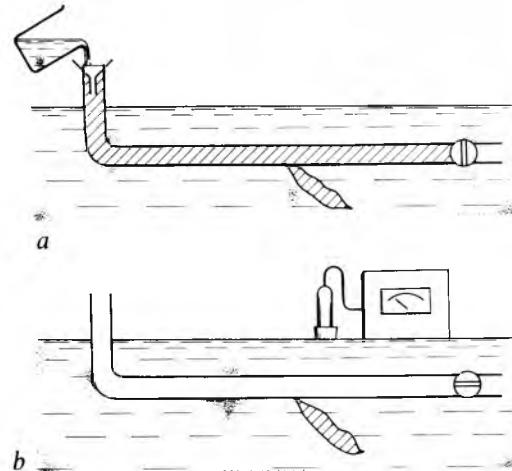
Radionuklidne baterije našle su široku primjenu u medicini, u prvom redu kao izvori energije aparata koji se ugrađuju u tijelo kao stimulatori srčanog ritma (v. *Medicinski elektronički uređaji*, TE 7, str. 706). Osim toga, radionuklidne baterije služe kao izvori energije i u različitim drugim tehničkim uređajima, među kojima se posebno ističu uređaji i oprema koja se upotrebljava u umjetnim satelitima i svemirskim letjelicama.

Radioaktivni obilježivači. Radionuklidi se u znanosti i tehnici često upotrebljavaju i izravno, kao otvoreni izvori zračenja, pa se tada nazivaju radioaktivnim obilježivačima. Jedan od preduvjeta za ispravnu primjenu radionuklida jest da svojim zračenjem ne utječu bitno na ispitivani materijal. Već prema vrsti materijala i procesu koji se ispituje odabiru se izotopni ili neizotopni obilježivači. Kao obilježivači se redovno odabiru radionuklidi kraćeg vremena poluraspada i što je moguće manjih aktivnosti, jer se time smanjuje opasnost od zračenja i radioaktivne kontaminacije. Njihova je primjena vrlo raznovrsna, a temelji se na tome da se njima obilježi neki materijal, a zatim se mjeranjem njihova zračenja određuje količina, koncentracija, put ili brzina kretanja obilježenog materijala tokom različitih fizikalnih, kemijskih i

biokemijskih procesa u laboratorijskim, industrijskim ili prirodnim sustavima. Tome je slična i primjena prirodne radioaktivnosti u otkrivanju ležišta ruda te u određivanju starosti organskog materijala, minerala i stijena.

U znanosti se radioaktivni obilježivači najviše primjenjuju u kemijskim i biokemijskim istraživanjima, npr. u izučavanju molekularne strukture spojeva, ispitivanju mehanizma i kinetike kemijskih i biokemijskih reakcija, adsorpcije i procesa u kromatografiji, elektrolizi i elektroforezi. Radioaktivni obilježivači omogućili su dosta jednostavan način određivanja topljivosti slabo topljivih spojeva, tlaka pare slabo hlapljivih tvari, te određivanja konstanti ravnoteže i stabilnosti, posebno kompleksnih spojeva metala, pri čemu se istodobno primjenjuje ekstrakcija organskim otapalima i ionska izmjena. Pomoću radioaktivnih obilježivača ustanovljeno je da nastaje brza izmjena atoma s površine metala i metalnih iona u otopini. Istom tehnikom određuje se brzina difuzije izotopnih ili neizotopnih atoma u metal i mjeri se površina čvrste tvari na temelju sorpcije obilježivača. Mjerenjem emanacije inertnoga radioaktivnog plina inkorporiranog u neki spoj u kristalnom obliku koji se zagrijava ustanavljuje se ovisnost strukturalnih promjena u kristalu o temperaturi.

Radioaktivni obilježivači veoma su važni u hidrologiji, jer se njihovom pomoći određuju rezerve i kretanje prirodnih površinskih i podzemnih voda (v. *Hidrologija*, TE 6, str. 396). Brzina protoka rijeke i vodenih struja prati se dodavanjem obilježivača i mjeranjem vremena koje je potrebno da aktivnost dospije do nizvodno smještenog detektora (v. *Hidrometrija*, TE 6, str. 416). Neka se mjerjenja temelje na prisutnosti fizijskih produkata zaostalih u atmosferi nakon pokusa s nuklearnim oružjem koji se s prirodnim oborinama spuštaju na površinu Zemlje. Kao rezultat tih mjerjenja nastaju detaljne karte oceanskih strujanja i cirkulacije vode na Zemljinoj površini. U geofizici se radiometrijskim metodama pronalaze ležišta radioaktivnih ruda, u prvom redu uranskih, ali one služe i za istraživanje neradioaktivnih minerala koji se pojavljuju zajedno s radioaktivnim, a također za geološko kartiranje (v. *Geofizika*, TE 6, str. 94).

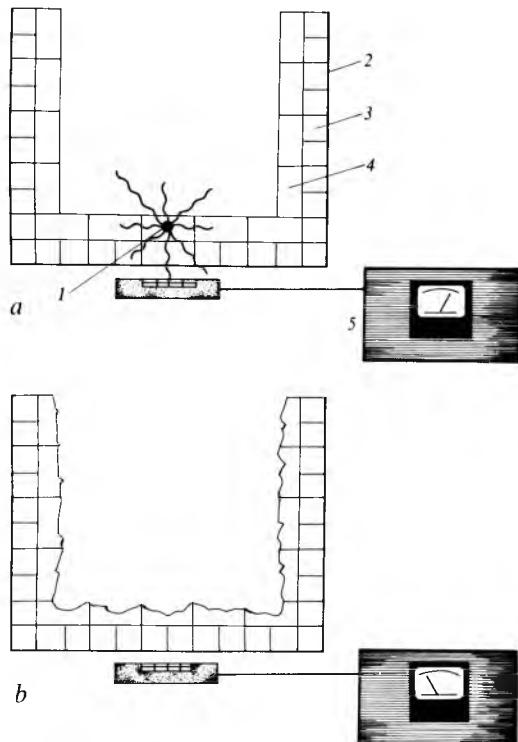


Sl. 11. Pronalaženje oštećenih mjeseta podzemnih cijevi pomoću radioaktivnih obilježivača. a dodavanje obilježivača, b određivanje mjeseta propuštanja nakon što je radioaktivna tekućina iz cijevi uklonjena

Primjena radioaktivnih obilježivača u tehničkoj praksi i industriji veoma je opsežna i raznolika. Dobro je poznat jednostavan način ispitivanja oštećenih podzemnih cijevi i pronalaženje mjeseta na kojima tekućina istječe (sl. 11). Slično se ispituje brtvenje omotača podzemnih električnih kabela pomoću plinovitih obilježivača (radioizotop kriptona ^{85}Kr ili ksenona ^{133}Xe). Različite industrijske grane upotrebljavaju obilježivače prilikom proizvodnje metala, kemičalija, plastike, papira, gume, stakla, duhana, tekstila i drugih proizvoda. Pomoću njih određuje se optimalni geometrijski oblik posuda i komora, vrijeme zadržavanja u kemijskim reaktorima,

brzina i način protoka u kolonama i tornjevima za frakcijsku destilaciju, brzina apsorpcije, racemizacije i sl. Miješanje se kao važna mehanička operacija kontrolira i prati obilježavanjem čitave smjese ili samo jedne od komponenata. Približno ravnotežno stanje utvrđuje se detektorima zračenja postavljenim izvan posude ili uzimanjem uzorka u različitim vremenskim intervalima. Tako se, npr., može odrediti homogenost miješanja komponenata prilikom industrijske priprave cementa, a slično tome provjerava se homogenost taline u proizvodnji stakla, dodatak ugljenog praha gumi, homogeniziranje naftnih proizvoda itd.

Trošenje materijala i njegov prijenos zbog trenja i habanja lako se prati ako su materijal ili samo njegova površina radioaktivni. Tako se može odrediti trošenje dijelova motora (v. *Neutronika*, TE 9, str. 337), tokarskog alata, kugličnih ležajeva, obloga visokih peći i dr. U većini spomenutih primjera dijelovi ili površina koja se ispituje aktivira se ozračivanjem u reaktoru, odnosno ciklotronu, ali se izvor može ugraditi i u materijal koji se troši (sl. 12).



Sl. 12. Kontrola trošenja vatrostalne obloge u visokim pećima. a nova obloga s ugradenim izvorom zračenja; 1 izvor zračenja, 2 čelična obloga, 3 obična opeka, 4 vatrostalna opeka, 5 detektor aktivnosti; b istrošena obloga, izvor je prešao u talinu, što se registrira detektorm

Određivanje starosti. Za određivanje starosti materijala organskog porijekla (drvo, koža, kosti, pergament), osobito arheoloških nalaza, veoma je važna metoda C-14. Metoda se temelji na pretpostavci W. Libbyja da je brzina nastajanja ugljikova radioizotopa ^{14}C u atmosferi bila u posljednjih nekoliko stotina tisuća godina konstantna. Poznato je da se on ugrađuje u sav živi, biološki materijal koji je u aktivnom dodiru s atmosferom. To znači da je i njegova specifična aktivnost u davno izumrlim biljkama i životinjama imala u vrijeme njihova života istu vrijednost kao što je ima i u živim organizmima. Međutim, nakon što se život organizma prekine, prestaje i izmjena i ugradnja radioizotopa ^{14}C u organizam, specifična aktivnost takva materijala počinje opadati, pa se na osnovi zakona radioaktivnog raspada (v. *Radioaktivnost*) može dosta točno odrediti starost materijala i do nekoliko desetaka tisuća godina.

Novija istraživanja pokazuju da brzina prirodnog stvaranja radionuklida ^{14}C vjerojatno ovisi o Sunčevoj aktivnosti, koja se ponešto mijenja svakih 200–400 godina, pa se zato u

dosadašnje proračune starosti tom metodom unose neke korekcije.

Podaci o starosti minerala, stijena i meteorita, odnosno o vremenu proteklom od njihove solidifikacije, mogu se dobiti mjerjenjem množinskog udjela prirodnih, dugoživućih radionuklida, posebno urana ^{238}U i ^{235}U , torija ^{232}Th , kalija ^{40}K i rubidija ^{87}Rb te udjela njihovih produkata raspada. Tehnike rada koje se pri tome primjenjuju često su dosta složene i obuhvaćaju selektivne kemijske separacije, absolutno brojne aktivnosti, spektrometriju masa u analizi stabilnih nuklida, izotopno razrijedjivanje, termoluminescenciju i druge.

Jedna od najpouzdanih metoda za određivanje starosti Zemljine kore osniva se na određivanju množinskog omjera izotopa olova nastalih raspadom uranovih radioizotopa ^{238}U i ^{235}U . Metoda je, naravno, prikladna samo za one minerale i stijene koje sadrže bar malu količinu urana. Budući da su vremena poluraspada uranovih radioizotopa različita, množinski omjer posljednjih, stabilnih produkata njihovih raspadnih nizova (olovni izotopi ^{206}Pb i ^{207}Pb) može poslužiti za određivanje starosti stijena. Računa se pomoću izraza

$$\frac{N(^{206}\text{Pb})}{N(^{207}\text{Pb})} = \frac{N(^{238}\text{U})(e^{-\lambda_1 t} - 1)}{N(^{235}\text{U})(e^{-\lambda_2 t} - 1)}, \quad (21)$$

gdje je t starost ispitivane stijene. Množinski omjer izotopa $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ u uranu iznosi danas 137,7, a konstante raspada obaju uranovih izotopa (λ_1 i λ_2) dobro su poznate. Tom je metodom, npr., procijenjeno da starost različitih monacitnih stijena iznosi oko $2,6 \cdot 10^9$ godina, a starost kamenih meteorita oko $4,5 \cdot 10^9$ godina. Za određivanje starosti minerala i stijena može poslužiti i mjerjenje množinskog omjera drugih izotopa urana, torija i olova, koji također variraju sa starošću materijala.

Primjena radionuklida u kemijskoj analizi

Radiokemijske analitičke metode danas su vrlo rasprostranjene i zauzimaju istaknuto mjesto među standardnim postupcima analitičke kemije. Mnoge od tih metoda čak su i brže, jednostavnije i selektivnije od uobičajenih postupaka s neaktivnim tvarima. Posebno se odlikuju svojom osjetljivošću jer je poznato da se načelno može registrirati već i raspad jedne jedine atomske jezgre. Zbog toga su takve metode osobito prikladne u analizi materijala u tragovima. Najčešće se primjenjuju aktivacijska analiza, izotopno razrijedjivanje, radiometrijska titracija i druge.

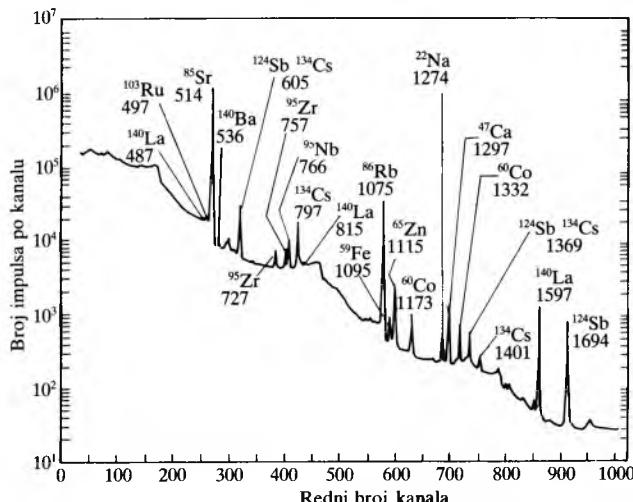
Aktivacijska analiza jedna je od najosjetljivijih analitičkih metoda za određivanje kvalitativnog i kvantitativnog sastava različitih materijala (tabl. 6). Osniva se na mjerjenju karakterističnoga nuklearnog zračenja radionuklida nastalih aktiviranjem stabilnih nuklida različitih elemenata u ispitivanom uzorku. Najraširenija je neutronska aktivacijska analiza (sl.

Tablica 6

GRANICA OSJETLJIVOSTI ODREĐIVANJA ELEMENATA NEUTRONSKOM AKTIVACIJSKOM ANALIZOM
(ozračivanje termičkim neutronima gustoće toka $10^9 \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ u trajanju od 1 sat)

Granica osjetljivosti μg	Elementi
$(1\cdots 3) \cdot 10^{-6}$	Dy
$(4\cdots 9) \cdot 10^{-6}$	Mn
$(1\cdots 3) \cdot 10^{-5}$	Kr, Rh, In, Eu, Ho, Lu
$(4\cdots 9) \cdot 10^{-5}$	V, Ag, Cs, Sm, Hf, Ir, Au
$(1\cdots 3) \cdot 10^{-4}$	Sc, Br, Y, Ba, W, Re, Os, U
$(4\cdots 9) \cdot 10^{-4}$	Na, Al, Cu, Ga, As, Sr, Pd, I, La, Er
$(1\cdots 3) \cdot 10^{-3}$	Co, Ge, Nb, Ru, Cd, Sb, Te, Xe, Nd, Yb, Pt, Hg
$(4\cdots 9) \cdot 10^{-3}$	Ar, Mo, Pr, Gd
$(1\cdots 3) \cdot 10^{-2}$	Mg, Cl, Ti, Zn, Se, Sn, Ce, Tm, Ta, Th
$(4\cdots 9) \cdot 10^{-2}$	K, Ni, Rb
$(1\cdots 3) \cdot 10^{-1}$	F, Ne, Ca, Cr, Zr, Tb
10–30	Si, S, Fe

13), u kojoj se ispitivani materijal aktivira sporim neutronima reakcijom (n, γ) u nuklearnom reaktoru (v. *Neutronika*, TE 9, str. 337), a rijede se primjenjuje aktiviranje električki nabijenim česticama ili fotonima visokih energija u akceleratoru.



Sl. 13. Spektar γ -zračenja prilikom neutronskog aktivacijskog analiza morske vode na višekanalnom analizatoru s poluvodičkim detektorm Ge(Li). Za svaki vrh navedena je energija zračenja (u elektronvoltima)

Osim o broju atoma elementa koji se određuje u uzorku, izmjerena inducirana aktivnost ovisi i o koeficijentu osjetljivosti detektora zračenja, toku upadnih čestica i udarnom presjeku nuklearne reakcije aktiviranja. Poznaju li se te vrijednosti s dovoljnom točnošću, što je rijetko, apsolutnim mjerjenjem aktivnosti određuje se količina analiziranog elementa. Međutim, mnogo je točnija relativna metoda koja se sastoji u istodobnom ozračivanju uzorka i prikladnog standarda poznate koncentracije u potpuno jednakim uvjetima, pa se uspoređivanjem nastalih aktivnosti određuje nepoznata količina elementa u uzorku.

Laki elementi ($Z < 10$) nisu dovoljno osjetljivi na aktiviranje sporim neutronima. Zato se kisik određuje nakon aktiviranja reakcijom (n, p), i to brzim neutronima ($E = 14$ MeV) u neutronskom generatoru. Pri tome nastaje dušikov radioizotop ^{16}N ($T_{1/2} = 7,13$ s) i njegova se aktivnost mjeri. Zbog kratkog vremena poluraspada ozračivanje i registracija aktivnosti moraju se automatizirati. Udjel ugljika u metalima ili u biološkom materijalu određuje se nakon reakcije $^{12}\text{C}(d, n)^{13}\text{N}$ ($T_{1/2} = 10$ min) u akceleratoru.

Aktivacijska analiza najviše se primjenjuje za određivanje mikrokonstituentata i primjesa u geološkim, svemirskim i biološkim uzorcima, zatim u uzorcima voda i oborina, uzorcima osobito čistih tvari (poluvodiči, kemikalije) i sl. Interesantna je njena primjena u kriminalistici, npr. pri ispitivanju porijekla droge na temelju različitih primjesa metala, ili pri određivanju autentičnosti umjetničkih slika na osnovi sastava pigmenata.

Izotopno razrjeđivanje vrlo je prikladna metoda za određivanje udjela neke komponente (a to može biti element ili spoj) u složenom sustavu u kojemu je kvantitativno odjeljivanje komponenata neizvedivo zbog njihove kemijske sličnosti ili zbog složenosti sustava. Metoda je primjenljiva ako se samo jedan dio mjerne komponente dade izdvijuti u čistom obliku i ako se za tu komponentu raspolaže odgovarajućim radioaktivnim obilježivačem. Metoda se osniva na promjeni specifične aktivnosti koja se mjeri, a bila je uzrokovanu miješanjem neaktivne i obilježene, aktivne komponente.

U najjednostavnijem slučaju, sustavu koji sadrži nepoznatu masu m_x elementa koji se određuje dodaje se radioizotop visoke specifične aktivnosti, tj. nemjerljive mase. Potrebno je poznavati ukupnu dodanu aktivnost A_0 . Nakon homogeniziranja sustava odjeli se dio elementa u čistom stanju i odredi mu se masa (m_1) i aktivnost (A_1). Nepoznata

masa računa se pomoću izraza

$$m_x = \frac{m_1 A_0}{A_1}. \quad (22)$$

Tako se, npr., često određuje volumen tekućine nepristupačne izravnom mjerjenju (zatvorene posude, tekućina u organizmu i sl.).

Određuje li se u smjesi masa nekog spoja, dodaje se njegov radioaktivni obilježivač mase m_1 i specifične aktivnosti a_1 , koje treba poznavati. Kako je ukupna dodana aktivnost $m_1 a_0$ jednaka aktivnosti spoja nakon dodatka obilježivača ($m_1 + m_x$) a_1 , slijedi

$$m_x = m_1 \left(\frac{a_0}{a_1} - 1 \right). \quad (23)$$

Specifična aktivnost a_1 mjeri se nakon odvajanja dijela čistog spoja koji se određuje.

Potreba da se određuje specifična aktivnost odijeljene tvari može se izbjegći postupkom *supstehiometrijskog izotopnog razrjeđivanja*. Tako se, npr., za određivanje nepoznate količine (x) cinka u otopini upotrebljava otopina obilježivača (^{65}Zn) koja sadrži i neaktivni nosač. Iz te se otopine uzmu dva jednakna alikvotna dijela, od kojih svaki sadrži jednaku i poznatu količinu (y) cinka. Jedan se dio tretira kao standard, a drugi se dodaje otopini s nepoznatom količinom cinka. Iz obje se otopine odvajaju jednakne količine cinka dodavanjem stehiometrijski manje (supstehiometrijske) količine nekog reagensa, npr. ditizona. Nakon ekstrakcije stvorenenog cinkova kompleksa pogodnim otapalom izmjeri se aktivnost standarda (A_0) i uzorka (A_1). Budući da je ukupna aktivnost u obje otopine bila jednakna, vrijedi izraz sličan jednadžbi (23)

$$x = y \left(\frac{A_0}{A_1} - 1 \right). \quad (24)$$

Kako u odijeljenim uzorcima nije potrebno određivati količinu tvari, već samo relativni odnos aktivnosti, metoda se u nekim slučajevima po osjetljivosti približava aktivacijskoj analizi.

Jedna od najvažnijih varijanata opisanog postupka jest *radioimunološka analiza* (RIA) za određivanje koncentracije biološki aktivnih tvari, npr. u serumu. Potrebno je raspolagati obilježenom tvari i antitijelima specifičima za tu tvar, koja služe kao reagens, a dodaju se standardu i uzorku u supstehiometrijskoj količini. Zato se te vrste analiza često nazivaju i radiosaturacijskim analizama.

Za određivanje količine aktivnih tvari nepoznate specifične aktivnosti primjenjuje se inverzna metoda razrjeđivanja poznatom količinom neaktivnog nosača.

Točnost i osjetljivost izotopnog razrjeđivanja znatno ovisi o čistoći radioobilježivača, o stupnju njegove homogenizacije u uzorku i o čistoći separirane frakcije. Uz spomenute primjene metoda služi i za određivanje udjela naftalena u nafti i smolama, masnih kiselina u mastima, aminokiselina u biološkom materijalu itd.

LIT.: G. Friedländer, J. W. Kennedy, Nuklearna i radiohemija. Naučna knjiga, Beograd 1962. – M. Haissinsky, Nuklearna hemija i njene primene. Naučna knjiga, Beograd 1962. – L. Yaffe, Nuclear Chemistry. Academic Press, New York-London 1968. – Yen Wang (Ed.), Handbook of Radioactive Nuclides. The Chemical Rubber Co., Cleveland 1969. – An. H. Несмејанов, Радиохимия. Издательство Химия, Москва 1972. – C. Keller, Radiochemie. Diesterweg, Salle, Sauerländer AG, Frankfurt am Main-Berlin-München-Aarau 1975. – C. M. Lederer, V. S. Shirley, Table of Isotopes. John Wiley and Sons, New York 1978. – G. R. Choppin, J. Rydberg, Nuclear Chemistry, Theory and Applications. Pergamon Press, Oxford 1980. – I. Dragančić, Radioaktivni izotopi i zračenja. Univerzitet u Beogradu, Beograd 1981. – L. Herforth, K. Hübner, Praktikum der Radioaktivität und der Radiochemie. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1981. – W. Seelmann-Eggebert, G. Pfennig, H. Münnel, H. Klewe-Nebenius, Nuklidkarte. Kernforschungszentrum, Karlsruhe 1981.

M. Vlatković

RASHLADNA TEHNIKA, grana tehnike koja se bavi pojavama i postupcima hlađenja tijela. Hladiti znači odvoditi energiju nekom tijelu i tako mu smanjiti unutrašnju