

Instrumentalna analiza

Radiokemijska analiza

Radiokemijske metode

- **Merjenje radioaktivnosti:** direktno merjenje aktivnosti naravnih radioizotopov.
- **Aktivacijska analiza:** merjenje radioaktivnosti izotopov v vzorcu po aktivaciji z obsevanjem.
- **Metode z radioaktivnimi sledilci:** merjenje radioaktivnosti vzorca, ki smo mu dodali znano množino radioaktivnega izotopa.

Radioaktivni izotopi

❖ Jedro atoma sestavljajo *protoni* in *nevtroni* (nukleoni)

❖ Atomska enota mase (a.e.m., amu, mu) $1 \text{ u} = 1,660566 \times 10^{-27} \text{ kg}$

${}^1_1\text{p}$ • proton: $1,007276 \text{ u} = 1,67265 \times 10^{-27} \text{ kg}$

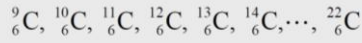
${}^1_0\text{n}$ • nevtron: $1,008665 \text{ u} = 1,67495 \times 10^{-27} \text{ kg}$

${}^0_{-1}\text{e}$ • elektron: $0,0005458 \text{ u} = 9,10953 \times 10^{-31} \text{ kg}$.

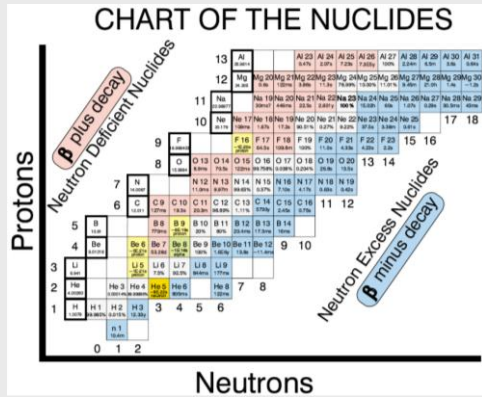
➤ Polmer atomskih jeder znaša med 10^{-14} in 10^{-15} m (1-10 fm); jedro je za faktor 10^4 do 10^5 manjše od atoma.

Izotopi

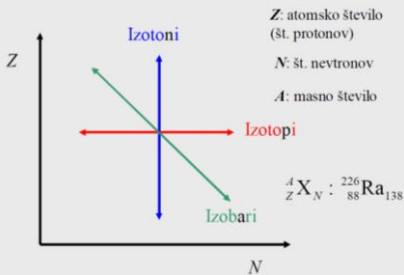
- Izotopi so nuklidi z enakim številom protonov (Z) in različno atomsko maso (št. nevtronov N)



- Stabilni izotopi ne razpadajo (npr. ${}^{12}\text{C}$, ${}^{13}\text{C}$).
- Radioaktivni izotopi (radionuklidi) spontano razpadajo (npr. ${}^{14}\text{C}$, $t_{1/2} = 5730$ l).



Nuklidi – atomi z danim Z in A

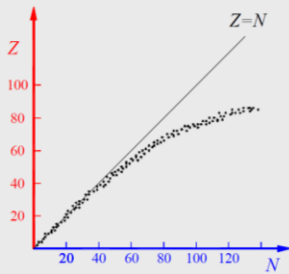


Kateri izotopi so radioaktivni?

- Izotopi, ki imajo **več protonov kot nevtronov** ($p > n$) so radioaktivni;
- pri **lahkih** elementih ($Z < 20$) so stabilni izotopi z **enakim številom nevtronov in protonov**: $n = p$ (elementi blizu linije stabilnosti $N = Z$);
- pri težjih elementih ($Z > 20$), so stabilnejši elementi s **presežkom nevtronov** ($n > p$); praviloma so **radioaktivni** tisti, ki preveč odstopajo od $N:Z$ razmerja:

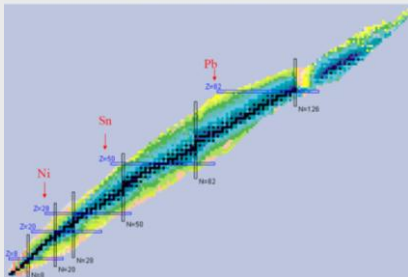
$Z = 20-30$ (Ca-Zn): $N:Z \geq 1,25$ (4 izjeme);
 $Z = 30-47$ (Zn-Ag): $N:Z \geq 1,40$ (1 izjema);
 $Z = 47-76$ (Ag-Os): $N:Z \geq 1,50$ (2 izjemi);

Diagram stabilnosti



Karta nuklidov

<http://www.nndc.bnl.gov/chart/>



Masni defekt

➤ Masa nuklida M , je točna masa elementarnih delcev v atomskih enotah mase u :

$$M = ZM_{\text{H}} + NM_{\text{n}} - \delta M;$$

➤ Masni defekt δM , je posledica vezne energije E_{B} , ki zmanjša energijo jedra za $E = mc^2$:

$$\delta M = \frac{E_{\text{B}}}{c^2} = ZM_{\text{H}} + NM_{\text{n}} - M$$

➤ Vezna energija na nukleon znaša:

$$\frac{E_{\text{B}}}{A} = \frac{c^2}{A} (ZM_{\text{H}} + NM_{\text{n}} - M)$$

Masni defekt

Vezna energija E_{B} , ki veže protone in nevtrone je za vsa jedra ($Z > 5$) približno enaka (7,5-8,8 MeV/nukleon). Izračunamo jo iz "masnega defekta":

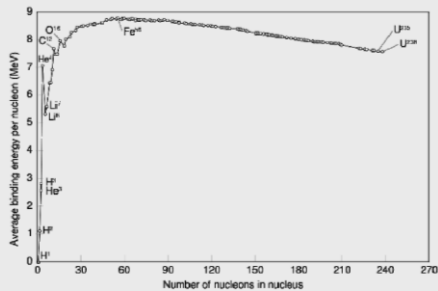
$$\text{masa } {}^4_2\text{He} = 4,002604 \text{ u};$$

$$2 \text{ p} + 2 \text{ n} + 2 \text{ e}^- = 4,03298 \text{ u}$$

$$\delta M = 0,030376 \text{ u} = 28,3 \text{ MeV} \quad (1 \text{ u} = 931,5 \text{ MeV});$$

$$28,3 : 4 = 7,08 \text{ MeV/nukleon}$$

Povprečna vezna energija/nukleon



Značilnosti nekaterih elementarnih delcev

Delec	Oznaka	Naboj	Masa (u)
alfa	α	+2	4
negatron	β^-	-1	0 (1/1832)
pozitron	β^+	+1	0 (1/1832)
gama žarki	γ	0	0
rentgenski žarki	X	0	0
nevtron	n	0	1
proton	p	+1	1
neutrino	ν	0	0

Radiaktivni razpad

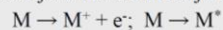
- ❖ **Radioaktivnost:** oddajanje energije pri relaksaciji nestabilnih jeder v obliki delcev (α , β , n, ..) ali fotonov (γ , X žarki).



- Vsak radioaktivni razpad karakterizira:
 - način (vrsta) razpada (x),
 - hitrost razpada (λ , $t_{1/2}$),
 - energija razpada (ΔE).

Ionizirajoče sevanje

- ❖ Visokoenergetski nabiti delci (α , e^- , p, n) ali fotoni (γ , X) povzročijo v snovi ionizacijo ali ekscitacijo:



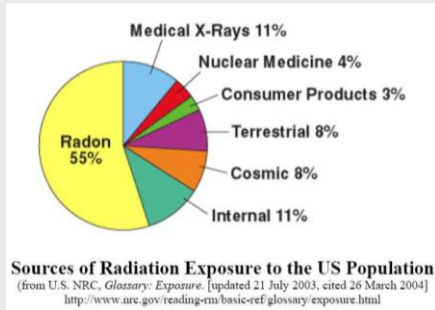
- Minimalna energija za te procese znaša nekaj eV (1eV(1240 nm)-10 eV(124 nm));
- Delci z energijo od 0,1-10 MeV povzročijo močno ionizacijo v okolici.

Ionizirajoče sevanje

❖ Ioni in vzbujene molekule povzročajo v okolici sekundarne reakcije:

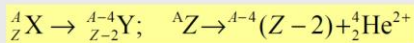
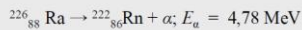
- Disociacija: $M^+ \rightarrow R^+ + R$, $M^* \rightarrow R^+ + R$; $M^* \rightarrow 2R$
- Rekombinacija: $M^+ + e^- \rightarrow M^*$,
- Kem. reakcije: $M^+ + X \rightarrow Y^+$; $M^* + X \rightarrow Y$,
- Prenos naboja: $M^+ + X \rightarrow M + X^+$; $M^* + X \rightarrow M + X^*$
- Fluorescenca: $M^* \rightarrow M + h\nu$
-

Izpostavljenost sevanju



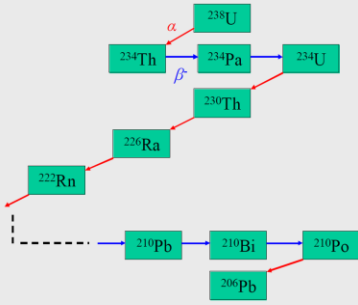
Alfa razpad

❖ Alfa razpad se pojavi pri težkih nuklidih ($Z > 83$, Bi): jedro se relaksira z emisijo α žarkov, t.j. z emisijo jeter helija ${}^4_2\text{He}^{2+}$ (2 n in 2 p):

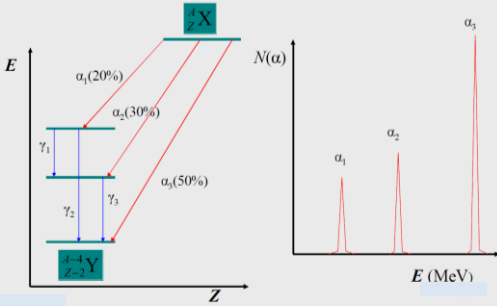


$$\Delta E = (M_X - M_Y - M_\alpha)c^2$$

Uranova razpadna vrsta



Razpadni diagram in α spekter



Alfa razpad

- Energija alfa delcev je diskretna in *konstantna* ter karakteristična za izotop - **alfa spektrometrija**.

$$\Delta E = E_{\alpha} + E_Y = E_{\alpha} \left(1 + \frac{m_{\alpha}}{m_Y} \right) \approx E_{\alpha}$$

Interakcije α žarkov s snovjo

- interakcija z *jedri* (elastično Rutherfordovo sipanje):
 $^{14}_7\text{N} + ^4_2\text{He} = ^{17}_8\text{O} + ^1_1\text{H}$; $^{14}\text{N}(\alpha, p)^{17}\text{O}$
- interakcija z *elektroni* (ionizacija, ekscitacija).

Beta razpad

- ❖ β razpad poteka na tri načine:
 - emisija *negatrona* (elektrona),
 - emisija *pozitrona* (antielektrona),
 - *elektronsko zajetje* (EC).

Nekateri čisti beta sevalci

Izotop	³ H	¹⁴ C	³² P	³⁵ S	⁶⁰ Co
E _{max} (MeV)	0,019	0,155	1,71	0,167	0,316

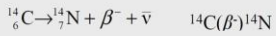
β razpad

- ❖ Emisija *negatrona* je značilna za jedra s presežkom nevtronov (pod linijo stabilnosti);
- V jedru se nevtron pretvori v proton, elektron in antinevtrino:

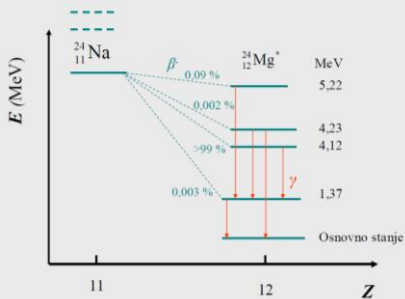


Pri pretvorbi $n \rightarrow p$ se element spremeni - atomsko število se poveča:

$${}^AZ \rightarrow {}^A(Z+1)$$



Razpadni diagram ²⁴Na(β^{-})²⁴Mg



β^- razpad

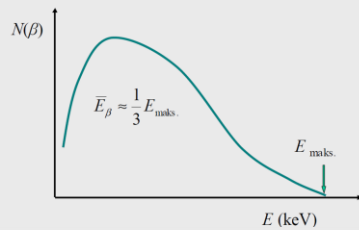
- Energija se β razpadu porazdeli na kinetično energijo elektrona E_e , odzivno kinetično energijo jedra E_Y in kinetično energijo nevtrina E_ν :

$$\Delta E = E_e + E_Y + E_\nu \approx E_{\text{maks}} = E_e + E_\nu$$

Beta sevalci ne emitirajo diskretnih energij ampak je za njih značilen *zvezni energijski spekter* ($0 < E_\beta < E_{\text{maks.}}$)

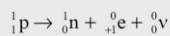
β energijski spekter

- β sevalci imajo *zvezni energijski spekter* ($0 < E_\beta < E_{\text{maks.}}$)

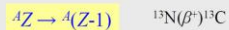


β^+ razpad

- Emisija pozitronov poteka pri jedrih bogatih s protoni, t.j. nad linijo stabilnosti, ki težijo k zvečanju n:p razmerja,
- v jedru se proton pretvori v nevtron ob čemer se emitirata pozitron (β^+ , pozitiven elektron) in nevtrino ν :



Pri razpadu se *zniža* število protonov in nastane *nov* element:



β^+ razpad

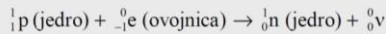
- β^+ razpad je povezan z energijsko spremembo, ki ustreza masi dveh elektronov:

$$\Delta E = (M_X - M_Y - 2m_e)c^2$$

- β^+ razpad je možen le, če je M_X višji od M_Y vsaj za 1,022 MeV ($2 \times 0,000546$ u).
- Ob trčenju β^+ delca z orbitalnim e^- pride do *anihilacije*:
 $e^+ + e^- \rightarrow 2\gamma$; $\Delta E = mc^2 = 1,022$ MeV
- Pri anihilaciji se sprostita dva γ fotona z energijo 0,511 MeV.

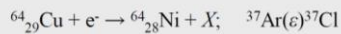
Elektronsko zajetje (EC)

- Jedro zajame enega lastnih orbitalnih elektronov in nastane nevtron in nevtrino:



- Nastane nov element: ${}^AZ \rightarrow {}^A(Z-1)$

Manjkajoči elektron v ovojnici se nadomesti iz višjih orbital (X žarki, Augerjevi elektroni)



Elektronsko zajetje (EC)

- ❖ EC se pojavi pri izotopih s **presežkom protonov** in pri katerih je energija pretvorbe $p \rightarrow n$ manjša od 1,022 MeV (emisija e^+ ni možna).

$$\Delta E = (M_X - M_Y)c^2.$$

- Do zajetja elektrona lahko pride torej vedno ko je $M_X \geq (M_Y + E_e)$, t.j. pri zelo majhnih razlikah v masah nuklidov.

Sproščeno energijo ($\Delta E \approx 1$ MeV) prevzame nevtrino:

$$\Delta E \approx E_\nu.$$

Interakcije beta žarkov s snovjo

- ❖ Beta delci oddajajo energijo okolici s **trki in sevanjem** (zavorno sevanje)
- Beta spektri so zvezni, energija ($0 \leq \Delta E \leq E_{\text{maks}}$) pa se porazdeli predvsem na elektron in nevtrino (oz. njuna antidelca):

$$E_{\text{maks}} = E_e + E_\nu$$

- Povprečna energija beta žarka je $1/3 E_{\text{maks}}$.
- Beta žarki so dosti bolj prodorni od alfa žarkov (7358 krat manjša masa od alfa delca): α delec z energijo 3 MeV ima v zraku doseg 1,7 cm in povzroči v zraku nekaj tisoč ionskih parov na mm, medtem ko β delec z isto energijo prepotuje v zraku razdaljo 10 m, na svoji poti pa povzroči le okrog 4 ionske pare/mm.

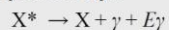
Primerjava interakcij α in β žarkov

Primerjava dosega in ionizacije žarkov z $E = 3 \text{ MeV}$

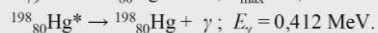
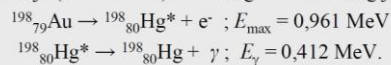
Sevanje	Zrak	Al	Št. IP/mm
alfa	1,7 cm	0,05 mm	1000
beta	10 m	6,5 mm	4

Emisija gama žarkov

- Do emisije γ žarkov pogosto prihaja pri jedrih, ki se nahajajo v vzbujenem stanju:



- Pri γ emisiji ostaneta Z in A *ista*: **izomerni** prehod.
- Sevanje pogosto spremlja druge razpade - hitra emisija (10^{-16} - 10^{-13} s) ustreznega kvanta energije:



Emisija gama žarkov

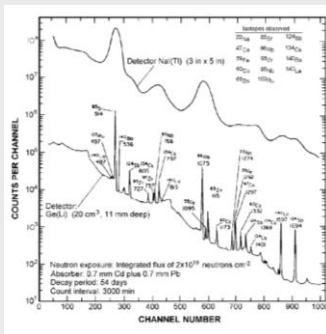
- Gama žarki so monoenergetski:

$$\Delta E = E_\gamma (10 \text{ keV} - 10^4 \text{ MeV})$$
- Gama spektrometrija omogoča identifikacijo in merjenje koncentracije radionuklidov.
- Izotopi, ki se nahajajo v vzbujenem stanju dalj časa, so **metastabilni**:



- Zaradi izredno ugodnih karakteristik, ki jih ima ${}^{99m}\text{Tc}$ ($t_{1/2} = 6 \text{ h}$, $E_\gamma = 0,14 \text{ MeV}$), se ta izotop pogosto uporablja za diagnostiko v nuklearni medicini.

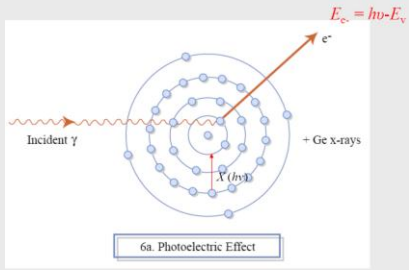
Gama spekter



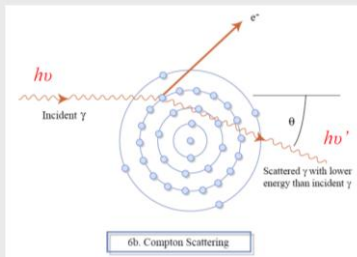
Interakcije gama žarkov s snovjo

- Gama žarki lahko izgubijo energijo pri interakciji z atomskim jedrom ali orbitalnimi elektroni:
- fotoefekt**: gama žarek izbije orbitalni elektron tarče (običajno iz K orbitale); pri tem foton odda *vso energijo* izstopajočemu elektronu.
- Comptonov efekt**: gama žarek izgubi ob trku z orbitalnim elektronom le *del* svoje energije in nastane foton z nižjo energijo; do te relaksacije prihaja pri fotonih z višjimi energijami;
- Tvorba parov**: visokoenergetski fotoni ($E_\gamma > 1,02 \text{ MeV}$) tvorijo ob trku z jedrom pozitron in elektron; pri tem se *vsa* energija fotona absorbira;

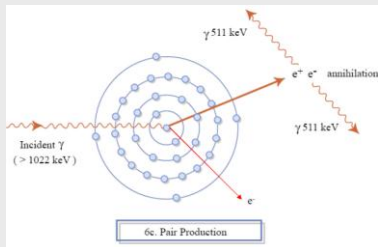
Fotoefekt



Comptonovo sipanje



Tvorba parov



Absorpcija gama žarkov

- Intenziteta γ (in X) žarkov pojeva v snovi **eksponentno**:

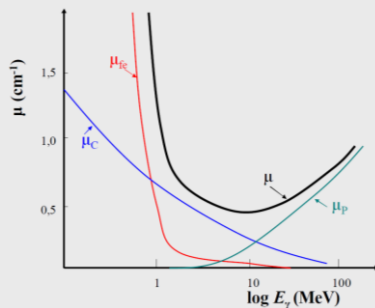
$$I = I_0 e^{-\mu d / \rho}$$

- Absorpcija je odvisna od debeline plasti d in od masnega absorpcijskega koeficienta snovi μ/ρ (cm^2/g) za dano energijo,
- absorpcijski koeficient je vsota koeficientov za prispevek fotoefekta, Comptonskega sipanja in tvorbe parov:

$$\mu = \mu_{\text{fe}} + \mu_{\text{C}} + \mu_{\text{p}}$$

➤ Za isto energijo so absorpcijski koeficienti za α , β in γ sevanje v približnem razmerju $10^4 : 10^2 : 1$

Absorpcijski koeficient za Pb



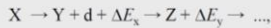
Zakovitosti radioaktivnega razpada

- Radioaktivni razpad je naključni proces; za vsako jedro nekega izotopa obstoji *enaka verjetnost* razpada v časovni enoti.
- Kemijska oblika (valenca, vrsta spojine, agregatno stanje) in fizikalno-kemijski pogoji (T , P) ne vplivajo na hitrost razpada.
- Aktivnost A predstavlja *hitrost* razpada in je sorazmerna številu radioaktivnih jeder N :

$$A = \lambda N$$
- razpadna konstanta λ (s^{-1}) podaja verjetnost razpada izotopa.

Radioaktivni razpad

Radioaktivni razpad je *ireverzibilni* (enosmerni) proces. Zakonitost radioaktivnega razpada opisuje kinetiko reakcije:



$$\Delta E = \Delta Mc^2 = [M_X - (M_Y + M_d)]c^2$$

Če je potomec Y stabilen, se aktivnost X eksponentno zmanjšuje:

$$A_x = -\frac{dN_x}{dt} = \lambda_x N_x \quad \int_{N_0}^N \frac{dN}{N} = -\lambda \int_0^t dt$$

$$N = N_0 e^{-\lambda t}; \quad A = A_0 e^{-\lambda t}$$

➤ Enota za aktivnost: Bq

Razpolovni čas

- **Razpolovni čas $t_{1/2}$** : čas v katerem se aktivnost A (število radioaktivnih jeder N) zmanjša na polovico začetne vrednosti $A = A_0/2$ ($N = N_0/2$):

$$\frac{N_0}{2} = N_0 e^{-\lambda t_{1/2}} \rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0,693}{\lambda} \quad \frac{N}{N_0} = \left(\frac{1}{2}\right)^{t/t_{1/2}}$$

- Aktivnost je sorazmerna številu radioaktivnih atomov in obratno sorazmerna razpolovni dobi izotopa:

$$A = \frac{0,693N}{t_{1/2}}$$

Specifična aktivnost

- **Specifična aktivnost A_s** : aktivnost radioaktivnega izotopa na celotno množino (maso) elementa (spojine), t.j. vsoto radioaktivnih in stabilnih izotopov:

$$A_s = \frac{A}{n} \left(\frac{\text{Bq}}{\text{mol}} \right); \quad A_s = \frac{A}{m} \left(\frac{\text{Bq}}{\text{g}} \right)$$

- Z meritvami v laboratoriju ugotavljamo praviloma le *hitrost štetja R* (intenziteto, I):

$$R = f A \text{ (imp/min)}, f - \text{izkoristek detektorja}$$

- Korigirana hitrost štetja: $R_c = R_x - R_b$.

Merjenje radioaktivnosti

❖ Energija emitiranih delcev (α , β) oz. fotonov (γ) je od 10^3 - 10^6 krat večja od energije ionizacije ali vezi med atomi.

- *Ionizacijska celica* ($U \ll 400$ V): plaz elektronov, ki se sprosti pri ionizaciji detektorskega plina,
- *proporcionalni detektor* (U 800 - 1000 V): $N_{(pp)}$ je sorazmerno energiji radiacije; ojačitev od 500 do 10^4 , mrtvi čas $\approx 1 \mu s$.
- *Geiger-Müllerjev* detektor (U 1100-1500 V): velika ojačitev (10^9); mrtvi čas od 50 do 200 μs ; izkoristek za β žarke je $\approx 100\%$, za γ pa 0,5 do 2%.

Merjenje radioaktivnosti

- *Scintilacijski* detektorji: absorpcija fotona (fotoefekt, Comptonov efekt) v kristalu (NaI(Tl) ali tekočini (stilben, antracen, ipd) povzroči *fluorescenco*,
- *Polvodniški* detektorji: ionizacija v polvodniškem kristalu (Ge-Li, Si-Li) poveča tok skozi p-n plast; višina nastalega električnega impulza je sorazmerna energiji; odlična ločljivost, nizek izkoristek.
- Ločljivost je podana s kvociantom razpolovne širine vrha ($\Delta E_{1/2}$) pri dani energiji:

$$\frac{\Delta E_{1/2}}{E} \quad \text{NaI(Tl)}: \quad \frac{\Delta E_{1/2}}{E} = \frac{53}{662} = 0,08$$

Dozimetrija

- **Absorbirana doza** (Gray, Gy): absorbirana energija l J/kg snovi:
1 Gy = 1 J kg⁻¹ (1 Gy = 100 rad, 1 roentgen = 0,87 rad)
- **Ekvivalentna doza** (Sievert, Sv): absorbirana doza pomnožena s faktorjem učinka Q , ki zavisi od vrste delca:
ekvivalentna doza (Sv) = absorbirana doza (Gy) x Q
1 Sv = 1 J kg⁻¹

Izotopsko razredčenje

- *Izotopsko razredčenje*: če izotopu znane specifične aktivnosti dodamo nosilec (neaktivno komponento) je zmanjšanje specifične aktivnosti zaradi "razredčenja" sorazmerno koncentraciji analita v nosilcu.

Izotopsko razredčenje

