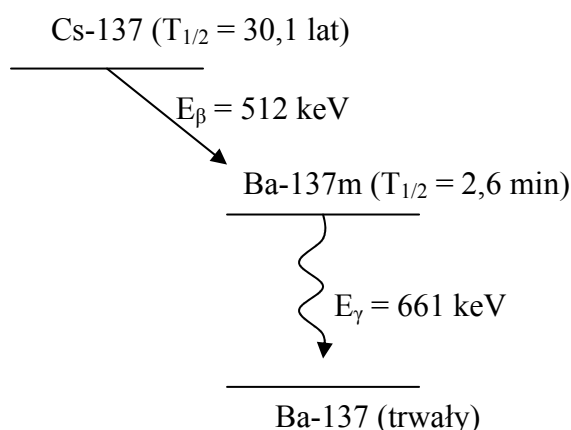


Ćwiczenia z radiochemii 1

Wydzielenie baru-137m, krótkożyciowego produktu rozpadu promieniotwórczego cezu-137, i wyznaczenie jego okresu połowicznego zaniku. Właściwości radionuklidów w ilościach znacznikowych.

1. Wstęp

Radionuklid ^{137}Cs ($T_{1/2} = 30,1$ lat, $E_{\beta} = 0,512$ MeV), ważny produkt rozszczepienia uranu, jest jednym z bardziej kłopotliwych składników średnio- i niskoaktywnych odpadów promieniotwórczych generowanych przez elektrownie jądrowe w toku ich normalnej pracy. Powstający w procesie rozszczepienia z bardzo wysoką wydajnością (6,3 %), lotny w wysokiej temperaturze rdzenia pracującego reaktora, stosunkowo łatwo przedostaje się z paliwa jądrowego poprzez mikroszczeliny w koszulkach uszkodzonych elementów paliwowych do chłodziwa pierwotnego obiegu reaktora. Rozpad promieniotwórczy ^{137}Cs przebiega zgodnie z poniższym schematem:



Schemat 1. Rozpad promieniotwórczy radionuklidów ^{137}Cs i $^{137\text{m}}\text{Ba}$

Para radionuklidów $^{137}\text{Cs}/^{137\text{m}}\text{Ba}$ tworzy t.zw. układ generatorowy, który może być wykorzystany do produkcji radionuklidu pochodnego. Układy generatorowe składają się z par radionuklidów – macierzystego i pochodnego. Radionuklid macierzysty (stosunkowo długożyciowy) jest silnie związany ze złożem wypełniającym kolumnę chromatograficzną, a radionuklid pochodny – krótkożyciowy produkt rozpadu promieniotwórczego (zwykle β^{-}) radionuklidu macierzystego – słabo wiąże się ze złożem i jest łatwo wymywany z kolumny. Po każdorazowym wymyciu z kolumny radionuklidu pochodnego odczeka się przez czas równy kilku okresom połowicznego rozpadu ($T_{1/2}$) radionuklidu pochodnego. W tym czasie w kolumnie nagromadza się znowu znaczna ilość (> 90% wartości teoretycznej) radionuklidu pochodnego i wymywanie można ponowić.

Generatory radionuklidów odgrywają obecnie kluczową rolę w produkcji radionuklidów dla medycyny nuklearnej – zarówno diagnostycznych, jak i terapeutycznych. Ważne są tu dwa aspekty: możliwość otrzymywania radionuklidów krótkożyciowych od razu w miejscach ich stosowania – klinikach, a zwłaszcza możliwość otrzymywania radionuklidów w bardzo małych stężeniach, często beznośnikowych, co jest niezbędne w przypadku znakowania radionuklidami substancji biologicznie czynnych (peptydy, przeciwciała). Ilości stosowanych

radiofarmaceutyków tego typu i znakujących je radionuklidów muszą utrzymywać się na poziomie znacznikowym, tj. poniżej 10^{-8} g substancji lub stężeń poniżej 10^{-10} mol/dm³. Są to ilości niewagowe.

Generatory radionuklidów stosowane są również do otrzymywania radioznaczników do badań przemysłowych, środowiskowych itp. Układ generatorowy ¹³⁷Cs/^{137m}Ba – ze względu na krótki okres połowicznego rozpadu radionuklidu pochodnego – ma niewielkie znaczenie praktyczne [1], ale stanowi wartościowy układ demonstracyjny.

Jak wynika ze schematu 1, ^{137m}Ba wmywany z generatora nie jest formalnie radionuklidem beznosnikowym. Wraz z promieniotwórczym izotopem ^{137m}Ba z kolumny wmywa się produkt jego rozpadu (przejścia izomerycznego ^{137m}Ba → ¹³⁷Ba) – trwały izotop ¹³⁷Ba, który, stanowi nośnik izotopowy radionuklidu ^{137m}Ba, a rozdzielenie mieszaniny tych izotopów jest praktycznie niemożliwe. Ilość nośnika nie jest jednak w tym przypadku duża. Liczba atomów (masa) nośnika jest zazwyczaj większa od ilości radionuklidu w próbce (patrz niżej), ale jeżeli proces wmywania baru z kolumny generatora powtarzany jest bezpośrednio jeden po drugim, ilości te są porównywalne. Ilość nośnika szybko rośnie z upływem czasu dzielącego dwa kolejne procesy wmywania baru. Takie preparaty promieniotwórcze, które zawierają radionuklid razem z jego trwałym lub długożyciowym izotopem – produktem rozpadu (przejścia izomerycznego) tego radionuklidu, nazywamy radionuklidami bez dodanego nośnika (*no-carrier-added*), w skrócie n.c.a.

Proces nagromadzania się promieniotwórczych produktów **2** (tu ^{137m}Ba) rozpadu radionuklidu macierzystego **1** (tu ¹³⁷Cs) opisuje [1,2] równanie:

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1^0 (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) + N_2^0 e^{-\lambda_2 t} \quad (1)$$

gdzie N_2 – liczba atomów radionuklidu pochodnego po czasie t , N^0 – początkowa (w czasie $t=0$) liczba atomów odpowiedniego radionuklidu, λ_1 i λ_2 – stałe rozpadu radionuklidu macierzystego i pochodnego ($\lambda = \ln 2 / T_{1/2}$). Stan równowagi procesu (kiedy szybkość nagromadzania radionuklidu pochodnego zrównuje się z szybkością jego zaniku) osiąga się praktycznie (99,9 %) po czasie równym od kilku do najwyżej 10 okresów $T_{1/2}(2)$, zależnie od wartości stosunku $T_{1/2}(1)/T_{1/2}(2)$.

Radionuklid macierzysty w generatorach radionuklidów jest zawsze bardziej długożyciowy niż radionuklid pochodny, a więc $T_{1/2}(1) > T_{1/2}(2)$ i $\lambda_1 < \lambda_2$. Jeżeli stosunki tych wartości nie są zbyt duże (najwyżej kilka do kilkudziesięciu razy), to aktywność promieniotwórcza radionuklidu pochodnego po osiągnięciu stanu równowagi zaczyna spadać z szybkością określoną przez stałą rozpadu radionuklidu macierzystego. Stan taki nazywamy **równowagą przejściową**. Przypadek taki będzie rozważany w następnym ćwiczeniu.

Jeżeli natomiast radionuklid macierzysty jest bardzo długożyciowy, $T_{1/2}(1) \gg T_{1/2}(2)$ i $\lambda_1 \ll \lambda_2$, a taki przypadek ma miejsce w generatorze ¹³⁷Cs/^{137m}Ba, to aktywność promieniotwórcza radionuklidu pochodnego po osiągnięciu stanu równowagi pozostaje praktycznie wartością stałą, a stan taki nazywamy **równowagą trwałą**. Równanie opisujące nagromadzanie się promieniotwórczych produktów rozpadu w przypadku równowagi trwałej upraszcza się (przy dodatkowym założeniu $N_2^0 = 0$) do

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} N_1 (1 - e^{-\lambda_2 t}) \quad (2)$$

Ponieważ aktywność promieniotwórcza radionuklidu i zdefiniowana jest jako:

$$A_i = dN_i/dt = \lambda_i N_i \quad (3)$$

to mamy:

$$A_2 = A_1 (1 - e^{-\lambda_2 t}) \quad (4)$$

W warunkach równowagi trwałej, tj. $t \gg T_{1/2}(2)$, aktywność promieniotwórcza radionuklidu pochodnego A_2 zrównuje się z aktywnością radionuklidu macierzystego A_1 .

W generatorze zawierającym 10 kBq ^{137}Cs nagromadza się maksymalnie 10 kBq $^{137\text{m}}\text{Ba}$, a jest to (wg równania 3) $2,2 \cdot 10^6$ atomów czyli $3,65 \cdot 10^{-18}$ mola baru-137m. Gdybyśmy tę ilość baru całkowicie wymyli ze złoza roztworem o objętości 1 ml, to stężenie baru byłoby równe $3,6 \cdot 10^{-15}$ mol/dm³. W praktyce wymycie nigdy nie jest ilościowe, a część krótkożyłowego nuklidu rozpada się w czasie wymywania, tak więc stężenie baru w eluacie jest mniejsze. Jest to ilość znikoma, niewykrywalna metodami klasycznymi, ale dobrze wykrywalna metodami radiometrycznymi.

Jak pokazuje schemat 1, ostatecznym produktem rozpadu ^{137}Cs jest trwały izotop ^{137}Ba , który, stanowi nośnik izotopowy radionuklidu $^{137\text{m}}\text{Ba}$. Jakie jest stężenie tego nośnika?

Proces nagromadzania się niepromieniotwórczych (trwałych) produktów **2** (tu ^{137}Ba) rozpadu promieniotwórczego radionuklidu macierzystego **1** (^{137}Cs), stanowiących nośnik izotopowy baru-137m, opisuje równanie wyprowadzone z równania (1) dla $\lambda_2 = 0$ (i $N_2^0 = 0$):

$$N_2 = N_1^0 (1 - e^{-\lambda_1 t}) \quad (5)$$

Z 10 kBq ^{137}Cs po 1 h powstaje $3,6 \cdot 10^7$ atomów ^{137}Ba czyli $6 \cdot 10^{-17}$ mola baru-137, co w 1 ml roztworu daje stężenie baru równe $6 \cdot 10^{-14}$ mol/dm³. Po 24 h nagromadzania się baru jego stężenie w takim roztworze wyniesie $1,4 \cdot 10^{-12}$ mol/dm³. W obu przypadkach stężenie nośnika jest znacznie większe niż stężenie radionuklidu $^{137\text{m}}\text{Ba}$, ale wciąż tak małe, że preparaty n.c.a. promieniotwórczego $^{137\text{m}}\text{Ba}$ są preparatami znacznikowymi.

2. Cel ćwiczenia

a) Wymycie frakcji radionuklidu pochodnego, $^{137\text{m}}\text{Ba}$, z kolumny chromatograficznej z naniesionym macierzystym radionuklidem ^{137}Cs – generatora krótkożyłowego radionuklidu $^{137\text{m}}\text{Ba}$ – i wyznaczenie okresu połowicznego rozpadu radionuklidu $^{137\text{m}}\text{Ba}$.

b) Wykonanie prostych doświadczeń chemicznych z promieniotwórczymi preparatami n.c.a. i porównanie właściwości chemicznych substancji w ilościach praktycznie bežnośnikowych z właściwościami tych samych substancji (izotopów) w ilościach wagowych.

W wyniku samodzielnie wykonanego ćwiczenia ćwiczący oswoją się z pracą laboratoryjną z otwartymi źródłami promieniotwórczymi i pomiarem aktywności promieniotwórczej, poznają praktyczne zagadnienia dotyczące generatorów radionuklidów i jednej z podstawowych radiochemicznych metod rozdzielczych – wymiany jonowej (sorpcji jonów metali na żywicach jonowymiennych i na jonitach nieorganicznych), poznają niektóre osobliwości chemii substancji promieniotwórczych w ilościach niewagowych, a ponadto przyswajają sobie ważne pojęcia z dziedziny chemii jądrowej i energetyki jądrowej, takie jak rozpad promieniotwórczy, równowaga promieniotwórcza, produkty rozszczepienia uranu, odpady promieniotwórcze z elektrowni jądrowych itp. Bardzo krótki okres połowicznego rozpadu $^{137\text{m}}\text{Ba}$ – radionuklidu, który wykorzystywany jest w ćwiczeniu – i bardzo mała ilość $^{137\text{m}}\text{Ba}$ wymytego z generatora minimalizują zagrożenie wynikające z ewentualnego skażenia promieniotwórczego.

3. Opis ćwiczenia – instrukcja dla studentów

Przed przystąpieniem do ćwiczenia student musi wykazać się przed opiekunem prowadzącym ćwiczenie znajomością podstawowych zasad bezpieczeństwa pracy laboratoryjnej z otwartymi źródłami promieniotwórczymi. Po dopuszczeniu przez prowadzącego ćwiczenie student może przystąpić do wykonania prac opisanych poniżej (punkty a i b). Wszystkie prace z preparatami promieniotwórczymi ćwiczący wykonuje w specjalnym stanowisku (wyciągu radiochemicznym) za osłoną z cegieł ołowianych, ubrany w ochronny fartuch laboratoryjny z filmem dozymetrycznym i jednorazowe gumowe rękawiczki chirurgiczne.

a) Ćwiczący otrzymuje dostęp do demonstracyjnego generatora $^{137}\text{Cs}/^{137\text{m}}\text{Ba}$ – osłoniętej warstwą ołowiu kolumnienki szklanej ($d = 3 \text{ mm}$) wypełnionej niewielką ilością (kilkadziesiąt mg) drobnociarnistego żelazocyjanku kobaltu – jonitu nieorganicznego, który selektywnie sorbuje jony cezu i ma niewielką zdolność wiązania jonów baru [3]. Na złożę sorbentu została wcześniej naniesiona niewielka ilość roztworu soli ^{137}Cs ($< 10 \text{ kBq } ^{137}\text{Cs}$). Postępując zgodnie z instrukcją opiekuna, ćwiczący w krótkim czasie (rzędu 1 min) wymywa z kolumny rozcieńczonym wodnym roztworem HCl (0,5 M) do naczynka pomiarowego frakcję eluatu o objętości około 1 mL, zawierającą nagromadzoną w kolumnie radionuklid $^{137\text{m}}\text{Ba}$, szybko umieszcza naczynko z wydzielonym $^{137\text{m}}\text{Ba}$ we wnęce studzienkowego licznika scyntylicyjnego $\text{NaI}(\text{Tl})$ i wykonuje serię krótkotrwałych (po ok. 20 s każdy) pomiarów aktywności promieniotwórczej (A_t) preparatu w odstępach co 1 minutę. Po każdym pomiarze ćwiczący zapisuje wartość zmierzonej aktywności promieniotwórczej preparatu (po odjęciu zmierzonej wcześniej wartości tła licznika) oraz czas (t), jaki upłynął od początku pomiarów tej serii. Po upływie 15 – 20 minut, kiedy aktywność promieniotwórcza wydzielonego $^{137\text{m}}\text{Ba}$ praktycznie wygasa, ćwiczący kończy pomiary i wykreśla zależność $\log A_t$ od czasu, po czym z nachylenia prostej eksperymentalnej wyznacza okres połowicznego rozpadu radionuklidu Ba-137m i porównuje uzyskany wynik z wartością literaturową.

b) Z tej samej kolumnienki - generatora ćwiczący wymywa do próbówki teflonowej lub polipropylenowej nową frakcję radionuklidu $^{137\text{m}}\text{Ba}$ i połowę wymytego roztworu (około 0,5 ml) przenosi automatyczną pipetą z teflonową końcówką do drugiej podobnej próbówki. Do jednej z próbek ćwiczący dodaje 0,1 ml 0,1 M roztworu nośnika barowego - BaCl_2 (**uwaga: trucizna!**) i po ostrożnym wymieszaniu roztworu do obu próbek dodaje po 1 ml 0,5 M roztworu H_2SO_4 . Po ponownym ostrożnym wymieszaniu roztworów w obu próbkach ćwiczący pozostawia próbówki w statywie na krótki czas (około minuty) i zapisuje swoje spostrzeżenia. Następnie z każdej próbówki ćwiczący pobiera pipetą automatyczną po 0,5 ml roztworu do naczynek pomiarowych (jeżeli w próbówce jest osad, to pobieranie roztworu musi być powolne, aby go nie zmacić!), umieszcza każde naczynko we wnęce studzienkowego licznika scyntylicyjnego $\text{NaI}(\text{Tl})$, po czym mierzy i zapisuje jego aktywność promieniotwórczą.

Po wykonaniu ćwiczenia student oblicza dla każdego z badanych roztworów wartości iloczynu stężeń molowych jonów Ba^{2+} i SO_4^{2-} . Do obliczenia stężenia jonów Ba^{2+} w roztworze bez dodanego nośnika barowego przyjmujemy, że generator zawierał $10 \text{ kBq } ^{137}\text{Cs}$, wymycie frakcji $^{137\text{m}}\text{Ba}$ nastąpiło po 24 h od poprzedniego, a dodanie roztworu H_2SO_4 nastąpiło po 10 min. od wymycia $^{137\text{m}}\text{Ba}$ z generatora. Obliczone wartości student porównuje z literaturową wartością iloczynu rozpuszczalności* siarczanu baru [4].

* iloczyn rozpuszczalności soli (stężeniowy) - iloczyn wartości stężeń molowych jonów tworzących tę sól, znajdujących się w jej nasyconym roztworze, zależny od temperatury.

Jaka jest przyczyna odmiennego zachowania się w roztworze substancji w ilościach praktycznie beznośnikowych z właściwościami tych samych substancji w ilościach wagowych?

Literatura

[1] G. R. Choppin, J. O. Liljenzin, J. Rydberg, Radiochemistry and Nuclear Chemistry, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1996, ss. 84-90.

[2] W. Szymański, Chemia jądrowa, Wyd. 2, PWN, Warszawa, 1996, ss. 101-107.

[3]

[4] W. Mizerski, Tablice Chemiczne, Adamantan, Warszawa, 1993, s. 51.