

Izotóptechnika alkalmazása a környezetvédelemben (elméleti áttekintés)

Wojnárovits László

MTA, Energiatudományi Kutatóközpont

Szeged, 2012, április 24.



TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0012 projekt



Az atomtechnika legfontosabb gyakorlati alkalmazási területei:

1. Atomreaktorok és a hozzájuk kapcsolódó fűtőelem-technika;
2. Ipari, mezőgazdasági és egészségügyi (sterilizálás) besugárzás-technika;
3. Orvosi alkalmazások:
 - a) a radiológyszer és radiodiagnosztika;
 - b) sugárterápia.



TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0012 projekt



Sugárforrások:

Magsugárzások:

^{60}Co radionuklid γ sugárzázó, energia 1,17 és 1,33 MeV, $T_{1/2}$ 5,3 év

^{137}Cs radionuklid γ sugárzázó, energia 0,66 MeV, $T_{1/2}$ 30 év

^{90}Sr - ^{90}Y , β - sugárzók, max energia 0,544 és 2,25 MeV, $T_{1/2}$ 28 év és 64 óra

Gépi sugárforrások (monoenergetikus, irányított):

elektron gyorsítók

nehézrészecske gyorsítók



TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0012 projekt



Lineáris energiaátadási tényező (angol: Linear Energy Tansfer, LET):
 1 nm úthossz megtételekor átlagosan leadott energia. Nagysága általában csökken a részecske energiájának növekedésével és elektromosan töltött részecskénél nő a töltésszámmal.

Sugárzás	LET, eV/nm
^{60}Co - γ 1,17 és 1,33 MeV, ^{137}Cs - γ 0,66 MeV, ^{90}Sr - β 0,544 MeV, ^{90}Y - β 2,25 MeV	0,2 – 0,5
10 MeV-re gyorsított e^-	0,19
^{226}Ra - α , 4,8 MeV	145
1 MeV-re gyorsított $^4\text{He}^{2+}$	190
10 MeV-re gyorsított $^4\text{He}^{2+}$	92
10 MeV-re gyorsított $^{16}\text{O}^{8+}$	1000



TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0012 projekt



A projekt az Európai Unió támogatásával,
 az Európai Szociális Alap
 társfinanszírozásával valósul meg.

G-érték:

Hagyományos egység: 100 eV ($1,602 \times 10^{-17}$ J) sugárzási energia elnyelése hatására képződő, bomló, ill. átalakuló molekulák, gyökök, vagy egyéb részecskék száma.

Újabb (SI) egység: 1 J elnyelt energia hatására képződő, bomló, ill. átalakuló molekulák, gyökök, vagy egyéb részecskék molban kifejezett mennyisége.

Átszámítás: $1 (100 \text{ eV})^{-1} = 1,04 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$.

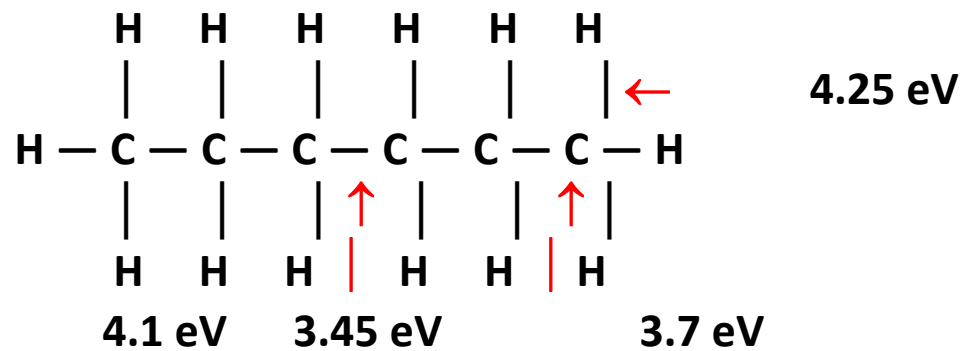


TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0012 projekt



A projekt az Európai Unió támogatásával,
az Európai Szociális Alap
társfinanszírozásával valósul meg.

n-hexán



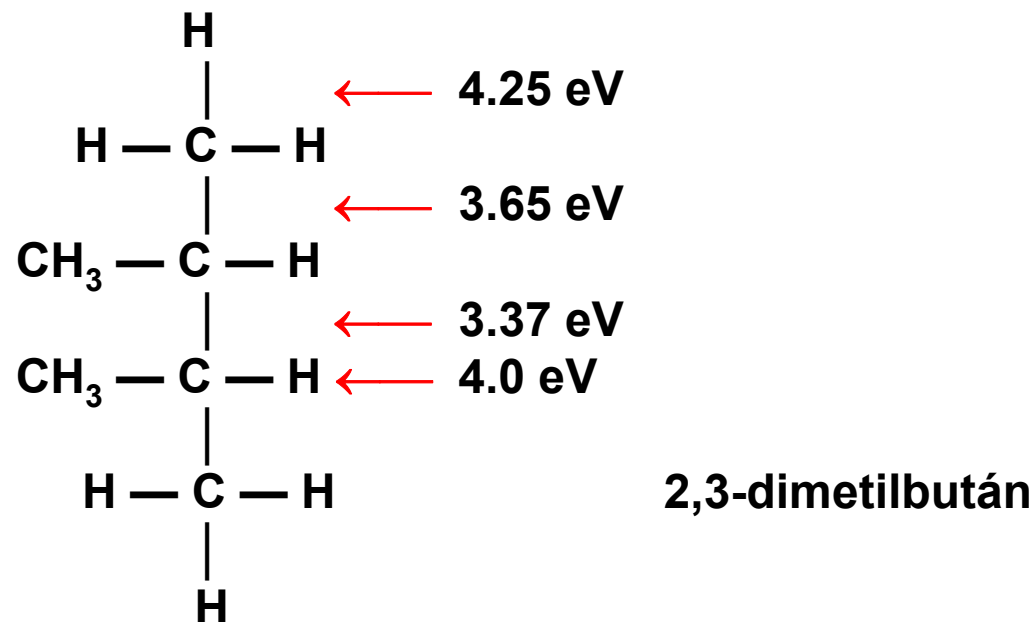
Termék	$G, \mu\text{mol J}^{-1}$
H_2	0.5
C_6H_{12}	0.31
$(\text{C}_6\text{H}_{13})_2$	0.13
CH_4	0.018
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$	0.067
$\text{C}_3\text{H}_6 + n\text{-C}_3\text{H}_8$	0.06
$\text{C}_4\text{H}_8 + n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	0.05
$\text{C}_5\text{H}_{10} + n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	0.016



TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0012 projekt



A projekt az Európai Unió támogatásával,
az Európai Szociális Alap
társfinanszírozásával valósul meg.



Termék	$G, \mu\text{mol J}^{-1}$
H_2	0.29
C_6H_{12}	Nem mérték
$(\text{C}_6\text{H}_{13})_2$	0,05
CH_4	0.051
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$	0.01
$\text{C}_3\text{H}_6 + n\text{-C}_3\text{H}_8$	0.43
$\text{C}_4\text{H}_8 + n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	0.015
$\text{C}_5\text{H}_{10} + n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	0.065



TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0012 projekt



A projekt az Európai Unió támogatásával,
az Európai Szociális Alap
társfinanszírozásával valósul meg.

Megállapítások:

1. Annak ellenére, hogy a kémiai kötések és a primer részecskék energiája között kb. 5 nagyságrend a különbség a termékek egyszerű egyszeres vagy kétszeres kötésszakadással alakulnak ki. A molekulák sok apró darabra történő szétesése elenyésző.
2. A kötésbomlásokban határozott szelektivitás észlelhető, általában a termodinamikailag gyengébb kötések szakadása a gyakoribb.
3. A termékek milyensége, eloszlása hasonlóságot mutat a fotobomláskor észleltekhöz. A fotobomláskor a kötésszakadások általában a legkisebb energiájú gerjesztett állapotból történnek.



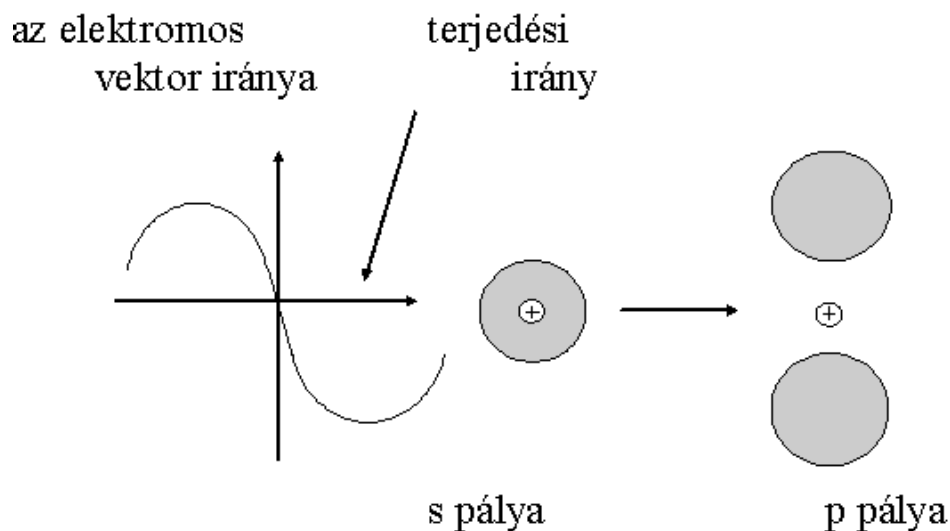
TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0012 projekt



A projekt az Európai Unió támogatásával,
az Európai Szociális Alap
társfinanszírozásával valósul meg.

Kiválasztási szabályok

a) A fotonabszorpció az elektron pályaszimmetriájának megváltozásával jár.



b) Az azonos multiplicitású állapotok közötti átmenetek megengedettek, míg a különböző multiplicitásúak közöttiek tiltottak.

c) Az átmenet az alap és a gerjesztett állapotú molekula olyan vibrációs állapotai között megy végbe nagy valószínűséggel, amelyek geometriája hasonló (Franck-Condon elv).



TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0012 projekt



A projekt az Európai Unió támogatásával,
az Európai Szociális Alap
társfinanszírozásával valósul meg.

Energia elnyelődése

Radiokémiai megközelítés
(Részecske hogyan veszi el energiáját)

γ -Sugárzás

Fotoeffektus
Compton effektus
Pároképződés

β -Sugárzás, gyorsított elektronok

Kölcsönhatás az elektronhéjjal
Másodlagos elektronok
Karakterisztikus röntgen
Kölcsönhatás a maggal
Folytonos röntgen

A kölcsönhatás során nagyszámú
100 – 10000 eV energiájú gyors elektron
keletkezik

Sugárkémiai megközelítés
(Molekula hogyan vesz fel energiát)

Nagy energiájú részecskék ütközése a
molekulákkal (kemény ütközések)

A 100 – 10000 eV energiájú gyors
elektronok kölcsönhatása a molekulákkal
(lágy ütközések)

A 10 – 100 eV energiájú lassú elektronok
találkozása molekulákkal

A ≥ 10 eV energiájú elektronok szóródása
a közegben

A legtöbb gerjesztett vagy ionizált
molekula a 100 – 10000 eV energiájú
gyors elektronok kölcsönhatásaiban
alakul ki

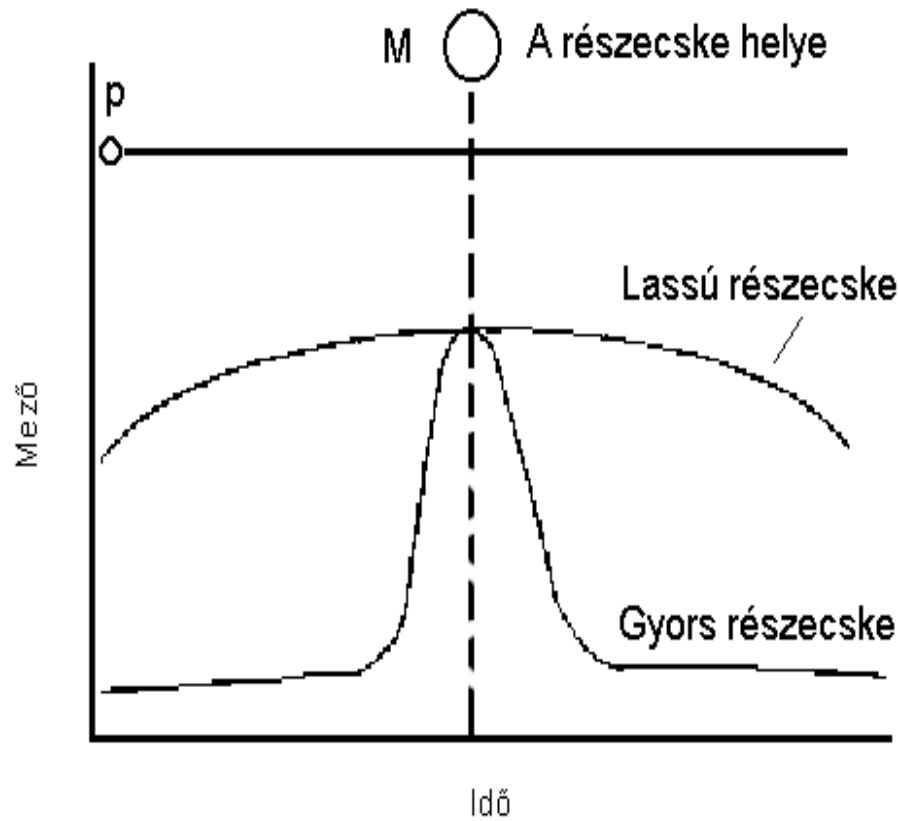


TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0012 projekt



A projekt az Európai Unió támogatásával,
az Európai Szociális Alap
társfinanszírozásával valósul meg.

A molekula közelében elhaladó **néhány 100 eV energiájú elektron** a molekulában elektromos polarizációt hoz létre, melynek időtartama (10^{-16} s) a fotonabszorpció időtartamának nagyságrendjébe esik. A "gyors" elektron által létrehozott impulzusszerű hatás azonos az elektromágneses sugárzások abszorpciójával.



$$G \propto \frac{R}{E} \frac{df}{dE} dE$$



Ionizáció, gerjesztés, bomlás

Molekula, AB	Ionizáció, eV $AB \rightarrow AB^+ + e^-$	Gerjesztés, eV $AB \rightarrow AB^*$	Bomlás, eV $AB \rightarrow A^* + B^*$	W-érték, eV
H ₂	15.4	11.3	4.5	36.5
N ₂	15.6	6.1	9.8	30.8
O ₂	12.1	0.9; 1.5; 4.2(T)	5.1	33.0
NO	9.3	5.3	6.5	
H ₂ O	12.6	7; 5(T)	5.1	29.6
CH ₄	12.7	8.5; 6.5(T)	4.5	27.3
c-C ₆ H ₁₂	9.88	~6	C-H 4.1; C-C 3.1	25.05
Benzol	9.25	4.7; 3.7(T)	C-H 4.7	20.9
Antracén	7.5	3.2; 1.7(T)	C-H 4.7	



SZÉCHENYI TERV

TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0012 projekt



MAGYARORSZÁG MEGÚJUL



A projekt az Európai Unió támogatásával,
az Európai Szociális Alap
társfinanszírozásával valósul meg.

A reaktív közttermékek a gyors elektronok pályája mentén **inhomogén eloszlásban** alakulnak ki. Amennyiben két, vagy ennél több aktivált molekula keletkezik egymás közelében (az ún. spurban) azok kölcsönösen befolyásolják egymás továbbalakulási folyamatait. Így a spurban a gerjesztett molekulák és ionok egymással közvetlenül is reagálhatnak.

A spurból kidiffundáló közttermékek reakciói ugyanakkor az elszórtan képződő közttermékével egyeznek meg.



TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0012 projekt



Ionizáció

A **gázfázisú ionizációkor a leváló elektron** eltávozik a pozitív ion közeléből, és a rekombináció véletlenszerű ütközésekkel megy végbe (homogén rekombináció).

A **kondenzált közegben** a leváló elektron sorsát a közeg polaritása határozza meg.

A **folyékony alkánokban** a leváló elektronoknak csak 3-25%-a képes tartósan elhagyni a pozitív ion Coulomb terét. Ezek az ún. szabad elektronok a **homogén rekombinációban** vesznek részt a pozitív ionokkal. Az elektronok többsége átlagosan a Coulomb-vonzás következtében visszatér a pozitív ionhoz, és ún. **ikerrekombinációban** ikerrekombináció történik (inhomogén rekombináció).

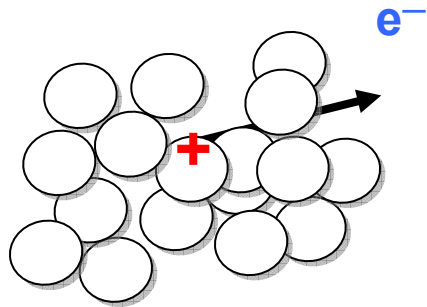
Az erősen poláris **vízben** az ionizációkor leváló elektron fokozatos ütközésekkel elveszti energiáját és környezetét polarizálja. Így a legegyszerűbb anion a **hidratált elektron** jön létre, mely nem áll másból, mint az elemi negatív töltésből és az azt körülvevő hidrátbutrokból.



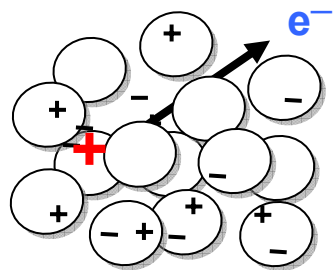
TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0012 projekt



A projekt az Európai Unió támogatásával,
az Európai Szociális Alap
társfinanszírozásával valósul meg.



kis-permittivitás



nagy-permittivitás



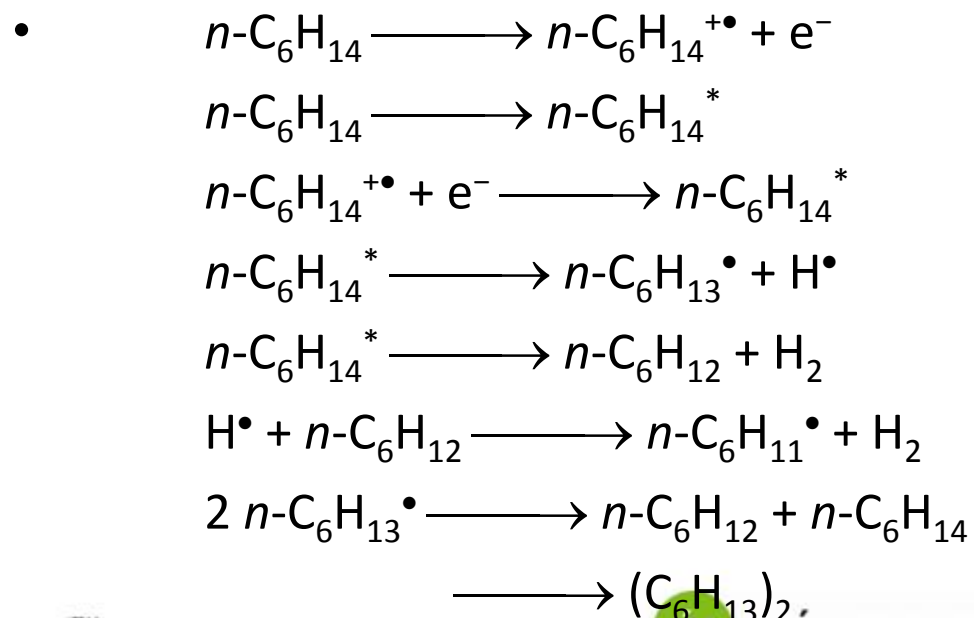
TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0012 projekt



A projekt az Európai Unió támogatásával,
az Európai Szociális Alap
társfinanszírozásával valósul meg.

Ionizáció, rekombináció

- Kis permittivitású szénhidrogének a legtöbb kilökött elektron a környező molekulákkal ütközve elveszti feles kinetikus energiáját és visszatér ikerionjához rekombinációt eredményezve (ikerrekombináció).



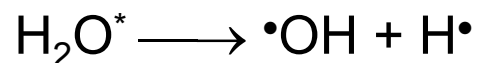
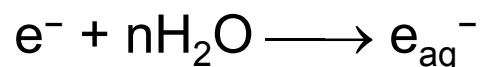
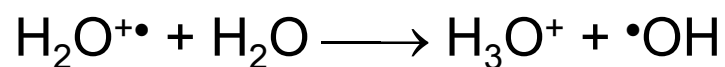
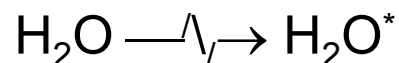
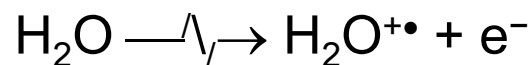
TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0012 projekt



A projekt az Európai Unió támogatásával,
az Európai Szociális Alap
társfinanszírozásával valósul meg.

Ionizáció, recombináció

A nagy permittivitású vízben a kilökött elektronok nagy részének elegendő energiája van ahhoz, hogy elszabaduljon a pozitív ion közelségéből. A Coulomb kölcsönhatást a poláris molekulák leárnyékolják. A termalizálódott elektron a környező dipólusok pozitív felét maga irányába elmozdítva stabilizálódik.



TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0012 projekt



A projekt az Európai Unió támogatásával,
az Európai Szociális Alap
társfinanszírozásával valósul meg.

Energia átadás

Lineáris elegyítési szabály

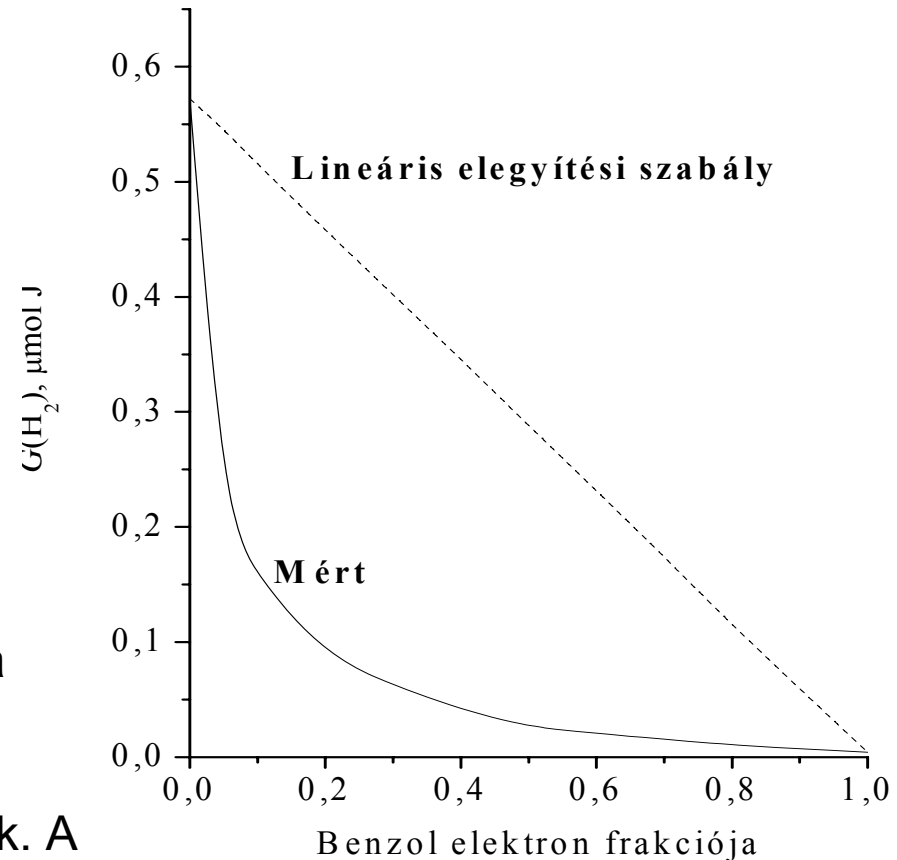
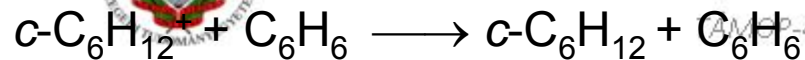
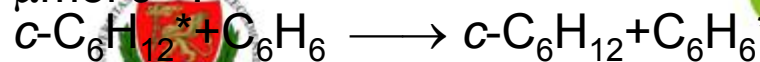
$$G_P = G_{P(A)} \varepsilon_A + G_{P(B)} \varepsilon_B$$

$$\varepsilon_A = \frac{(1-x)EL_A}{(1-x)EL_A + xEL_B}$$

$G(P)_A$ és $G(P)_B$ az A és B molekulákból keletkező P termék hozamai, ε_A és ε_B az A és B molekulák elektronfrakciói

Különbéle vegyületek elegyiben az elnyelt energia nem feltétlen annak a molekulának a bomlásához vezet amelyben elnyelődött. A folyadék belsejében a töltés vagy gerjesztési energia átadódhat egy környező molekulának. A benzol bomlásának H_2 hozama, $0.004 \mu\text{mol J}^{-1}$, százszor kisebb, mint a ciklohexané, $5.6 \mu\text{mol J}^{-1}$.

$\mu\text{mol J}^{-1}$



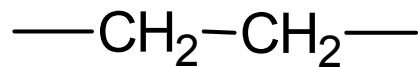
ÚJ SZÉCHENYI TERV

AMFP-4.2.2/B-10/1-2010-0012 projekt

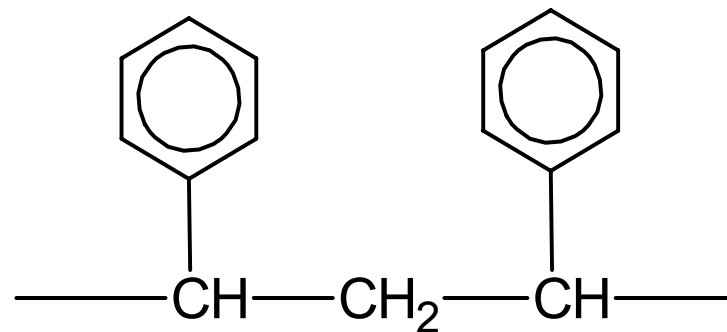


Energia átadás

A polisztirol besugárzásakor nagyméretű molekulán belüli védőhatás észlelhető: a -C-C-C- vázhoz kapcsolódó aromás csoportok miatt a bomlás mértéke csupán 1%-a a polietilénének, amelyenek vázán nincsenek aromás szubsztituens csoportok.



Polietilén



Polisztirol



ÚJ SZÉCHENYI TERV

TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0012 projekt



A projekt az Európai Unió támogatásával,
az Európai Szociális Alap
társfinanszírozásával valósul meg.

A sugárdózis mélységeloszlása.

A ^{60}Co és a ^{137}Cs γ -sugárzásánál az eredeti sugárzás áthatolóképessége nagyobb, mint a másodlagos sugárzásoké. A dózis mélységeloszlása nagyon hasonló az elsődleges kölcsönhatás mélységeloszlásához. A ^{60}Co és ^{137}Cs γ -sugárzásának felezési rétegvastagsága vízben 11 ill. 8 cm. Megfelelő forgatással mindkettő néhányszor 10 cm vastagságú termékdoboz "téglatestek" közel homogén dózisu besugárzását teszi lehetővé.

Az elektronok energia-eloszlásából következően a β -sugárzások dózis mélységeloszlása közelítően exponenciális gyengülést mutat. **Monoenergetikus elektron sugárzásokra** a mélységeloszlást maximumon átmenő, majd hirtelen letörő görbe jellemzi: a letörés helyét behatolási mélységnek nevezik. 10 MeV-es elektronokra a behatolási mélység 7 cm. Kétoldali besugárzással ~15 cm vastagságú dobozok sugárkezelhetők.



TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0012 projekt



RADIATION CHEMISTRY, DEFINITION

Radiation chemistry implies the chemical effects of interactions of **high** energy ionizing radiation with materials.

The term ionizing radiation in wider sense is applied to particles having sufficient energy to ionize molecules of medium. In a narrower sense, those radiations are considered, whose energies are several orders of magnitude higher than bond energies.

The result of energy absorption is breaking or rearrangement of chemical bonds.

High-energy photons might be absorbed by nuclei and cause nuclear reactions. This is a field of nuclear physics and nuclear chemistry: nuclear reactions are not considered in radiation chemistry.



TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0012 projekt



A projekt az Európai Unió támogatásával,
az Európai Szociális Alap
társfinanszírozásával valósul meg.

DISCOVERY

- Radiation chemistry traces its origin to the discovery of X rays (Roentgen rays) by Wilhelm C. Röntgen in 1895 and of radioactivity by Antoine Henri Becquerel in 1896.
- X-rays and uranium salts were both shown to fog packed photographic films and to produce electrically charged ions in air.
- There were previous observations of the effect of ionizing radiation, however the nature of the effect was not known.



TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0012 projekt



EARLY PERIOD

- Low intensity radiation sources, long irradiation time (in a paper 3 years).
- Simple analytical techniques.
- Irradiation of gases.
- Motivation: to learn about radiation effects.
- Lind: ion pair yields, M/N. The ion pair yields are close to 1.
- More intense radiation sources from 1920-1930. X-ray equipment for industrial and medical uses.
- Radiolysis of liquid water, H₂, O₂ and H₂O₂.
- Fricke dosimeter, 1927-1929.



TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0012 projekt



A projekt az Európai Unió támogatásával,
az Európai Szociális Alap
társfinanszírozásával valósul meg.

MANHATTAN PROJECT

- Leader of the radiation chemistry section: Milton Burton (James Franck, Robert L. Platzman)
- Introduction of G-value
- Giving the name: Radiation Chemistry
- Irradiation of graphite, Wigner effect
- Radiolysis of water, H_2O^* decomposition:
$$\text{H}_2\text{O}^* \longrightarrow \text{H} \cdot + \cdot\text{OH}$$
- After Hiroshima and Nagasaki the main goal of radiation chemistry to help the development of nuclear reactors.



TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0012 projekt



A projekt az Európai Unió támogatásával,
az Európai Szociális Alap
társfinanszírozásával valósul meg.

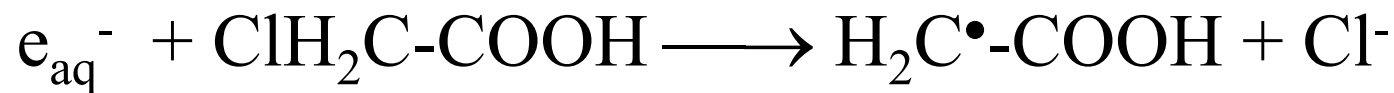
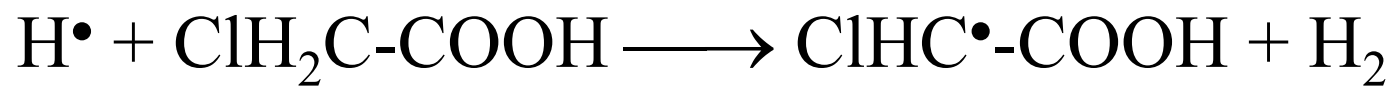
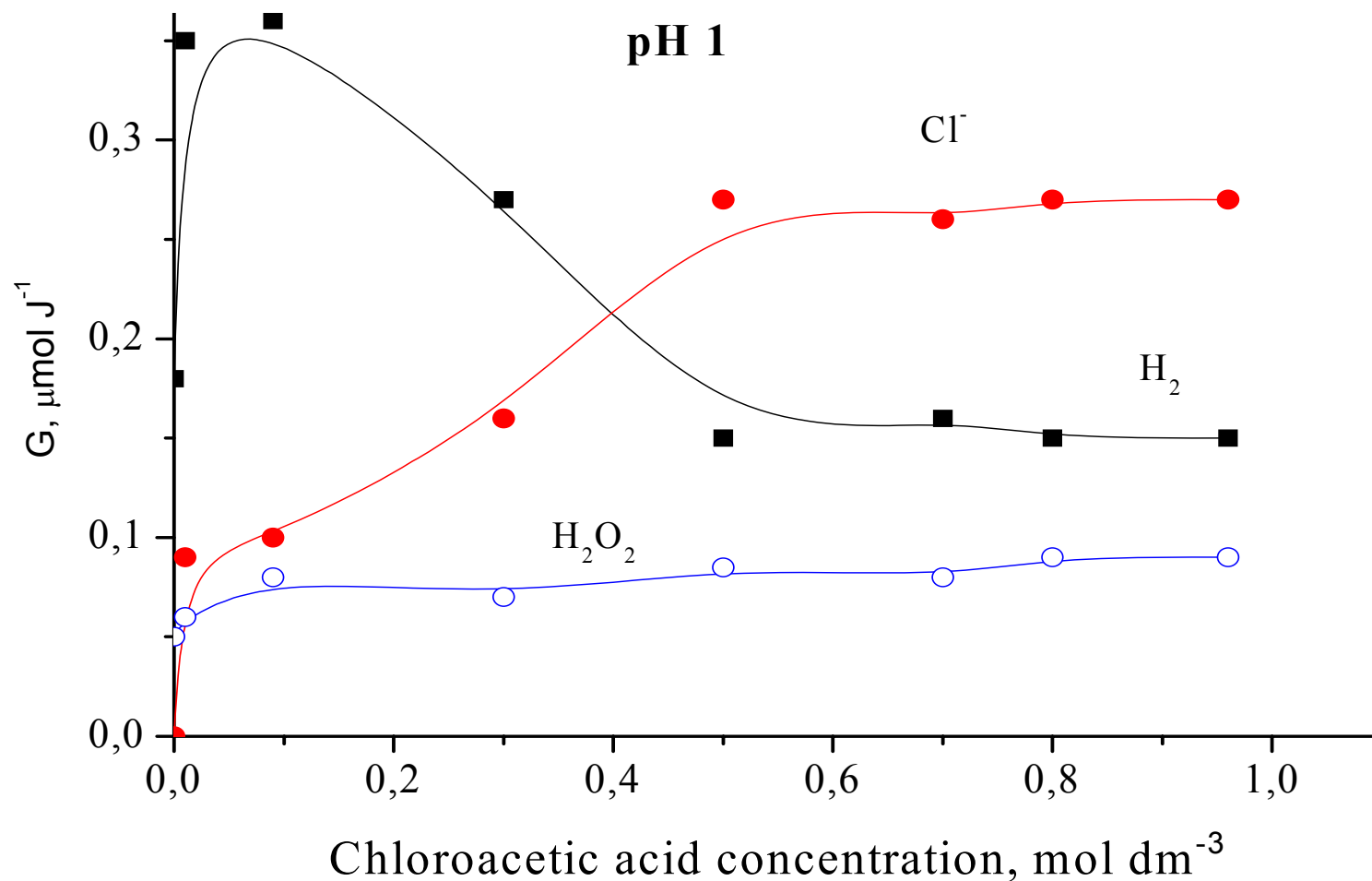
INTRODUCTION OF PULSE RADIOLYSIS

- Flash photolysis, 1949. Chemical changes in the 1-1000 ms timescale, Norrish and Porter
- Pulsed radiolysis, 1960, McCarthy and McLachlan, Matheson and Dorfman
- Pulsewidth 1 μ s
- Kinetic spectrophotometry
- Flash spectroscopy



TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0012 projekt



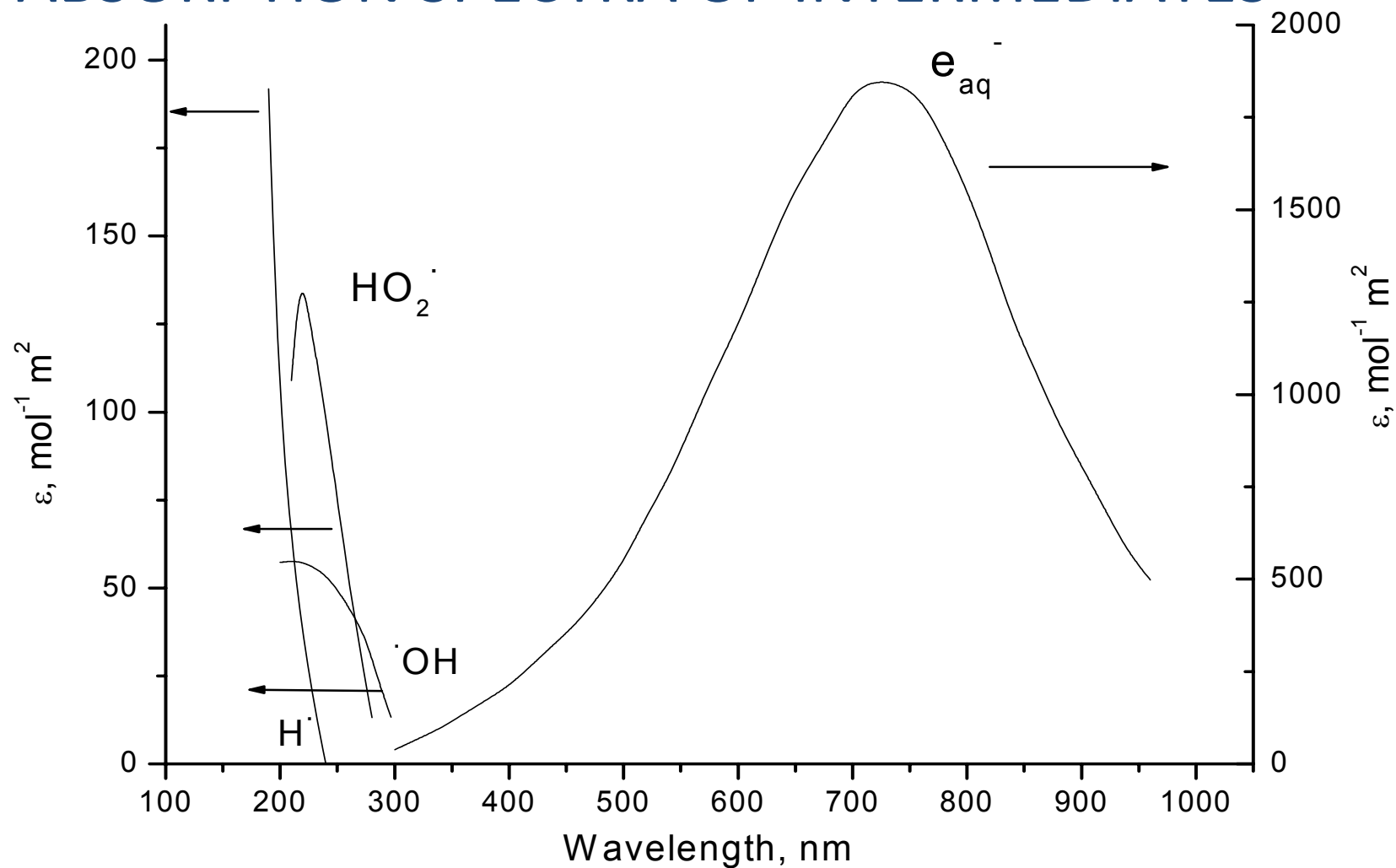


TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0012 projekt



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

ABSORPTION SPECTRA OF INTERMEDIATES



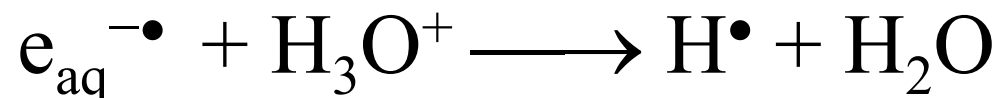
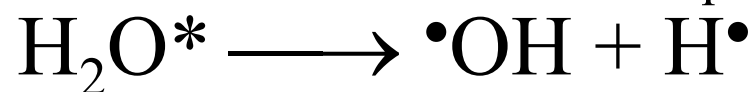
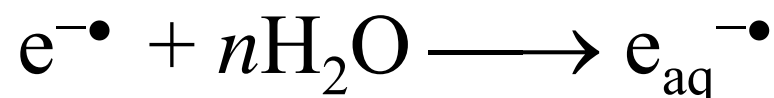
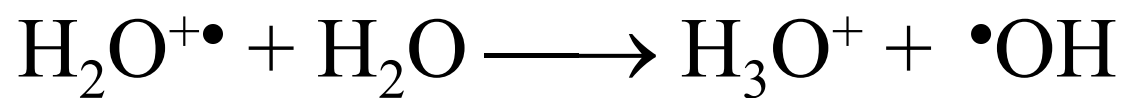
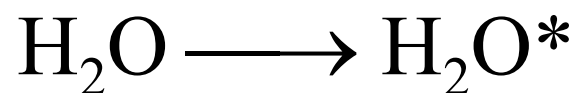
TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0012 projekt



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

RADIOLYSIS OF WATER

Intermediates, hydrated electron, hydroxyl radical and hydrogen atom



$$k = 2.3 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$$



TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0012 projekt

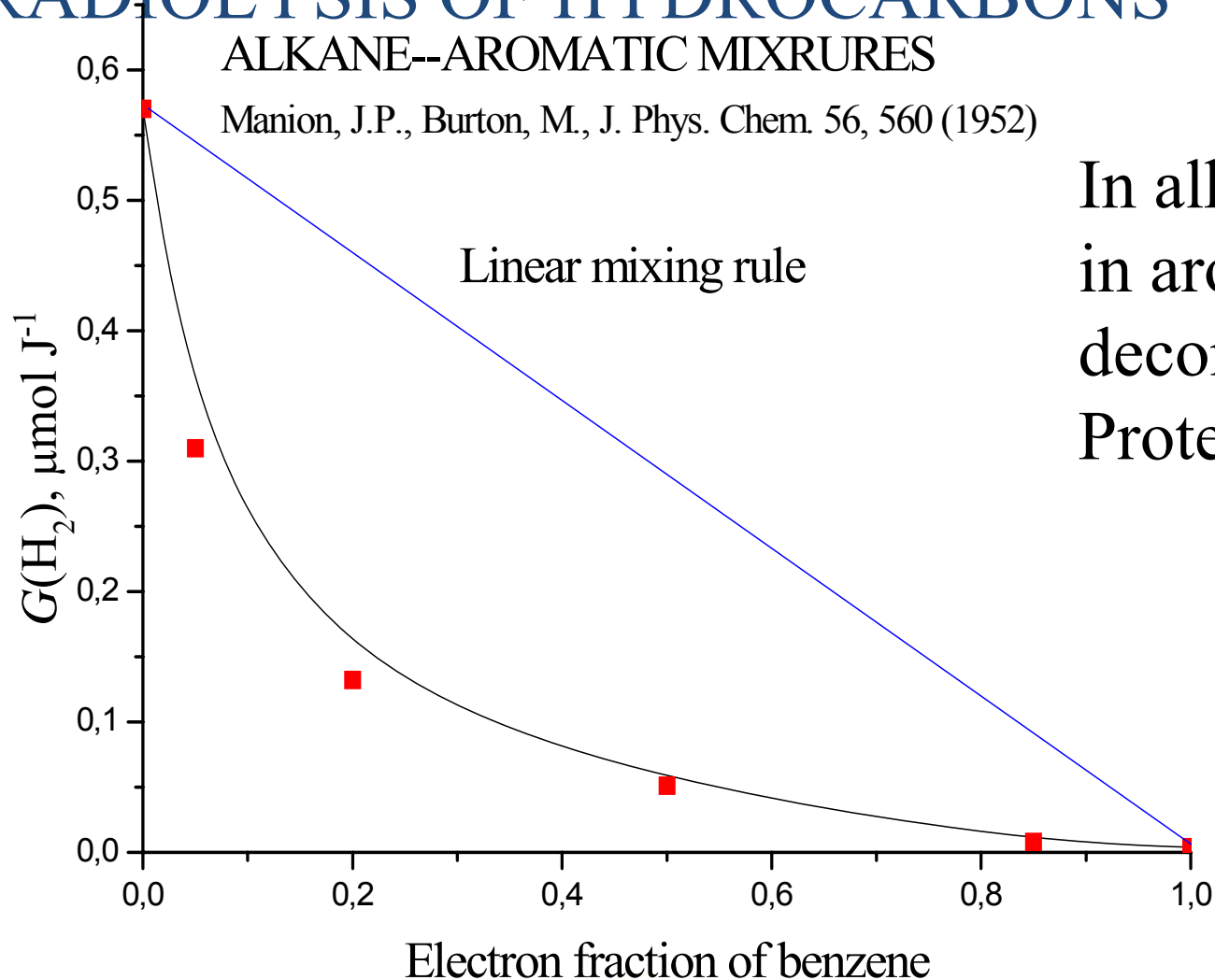


A projekt az Európai Unió támogatásával,
az Európai Szociális Alap
társfinanszírozásával valósul meg.

RADIOLYSIS OF HYDROCARBONS

ALKANE--AROMATIC MIXTURES

Manion, J.P., Burton, M., J. Phys. Chem. 56, 560 (1952)



In alkanes high,
in aromatics low
decomposition yield.
Protecting effect.



TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0012 projekt



A projekt az Európai Unió támogatásával,
az Európai Szociális Alap
társfinanszírozásával valósul meg.

IRRADIATION OF POLYMERS

- Rubber crosslinkig, 1929
- Crosslinking of polyethylene, Charlesby1952: Polyethylene, which is soluble in several solvents, melts at 120-150 °C, when irradiated becomes insoluble and form-stable. So a paraffin (low reactivity) chemical under irradiation readily reacts.
- Crosslinking and chain degradation, Charlesby-Pinner equation.



TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0012 projekt



RECENT RADIATION CHEMISTRY

- Research on basic processes till c.a. 1990
- Turning to practical applications
 - polymerization and polymer irradiation, rubber industry
 - environmental applications, flue gas treatment, wastewater treatment
 - sterilization
 - food irradiation
 - materials engineering
- Problem: the basic radiation chemistry get forgotten



TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0012 projekt

