

WIADOMOŚCI *chemiczne*

A 1263 II

DI. 3



1999

(53)

9-10

(627 - 628)





STO LAT RADIOCHEMII

W roku 1998 minęło sto lat od odkrycia polonu i radu. Prace wykonane przez Marię Skłodowską-Curie i Piotra Curie zostały uznane za początek radiochemii. Stulecie dyscypliny naukowej jest dobrą okazją do podsumowania jej osiągnięć, określenia aktualnego stanu rozwoju i próby wyznaczenia perspektyw. Tym właśnie zagadnieniom poświęcona była Krajowa Konferencja Radiochemii i Chemii Jądrowej „W stulecie odkrycia polonu i radu” (18–21 maja 1998, Kazimierz Dolny) z udziałem ponad stu uczestników z 22 ośrodków z całej Polski, zorganizowana przez Zakład Radiochemii Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie. Do wygłoszenia referatów plenarnych organizatorzy zaprosili kilku wybitnych specjalistów z dziedzin, które ich zdaniem wytyczają najbardziej obiecujące kierunki dalszego rozwoju radiochemii, mianowicie fizyki jądrowej w zakresie syntezy najcięższych jąder, medycyny nuklearnej i radioekologii.

Obecny numer „Wiadomości Chemicznych” prezentuje pełne lub rozszerzone teksty wszystkich referatów plenarnych wygłoszonych na konferencji, a ponadto kilka dodatkowych artykułów, napisanych również przez jej uczestników. Łącznie z pracami zamieszczonymi w specjalnym konferencyjnym numerze „Nukleoniki” (nr 4, 1998) dają one szeroki, choć jeszcze niepełny przegląd aktualnego stanu badań radiochemicznych w Polsce, zarysowują perspektywy ich rozwoju i wskazują na konieczność podjęcia działań zmierzających do rozszerzania zakresu edukacji naszego społeczeństwa w dziedzinach związanych z wykorzystaniem promieniowania jądrowego.

Miłym akcentem konferencji było uczczenie jubileuszu pięćdziesięciolecia działalności naukowej długoletniego kierownika Zakładu Radiochemii IChTJ, profesora Sławomira Sickerskiego. Zebrani wyrazili szczególne uznanie dla Jego prac, które wniosły tak wielki wkład w rozwój radiochemicznych metod rozdzielczych, teorii ekstrakcji jonów metali, chemii pierwiastków *f*-elektronowych oraz wiedzy o periodyczności właściwości chemicznych pierwiastków w układzie okresowym. Uczniowie i współpracownicy Profesora dedykują Mu z tej okazji swe prace zamieszczone w niniejszym zeszycie.

Jerzy Narbutt

**RADIOCHEMIA
U PROGU DRUGIEGO STULECIA***
RADIOCHEMISTRY ON THE VERGE
OF ITS SECOND CENTURY

Jerzy Narbutt

*Zakład Radiochemii, Instytut Chemii i Techniki Jądrowej,
ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa*

Abstract

Wstęp

Geneza i rozwój radiochemii

Radiochemia i chemia jądrowa – prognozy rozwoju

Chemia cyklu paliwowego i odpadów promieniotwórczych

Chemia pierwiastków promieniotwórczych. Transaktynowce

Chemia jądrowa. Chemia izotopów

Radioekologia

Metody radioanalityczne

Medycyna nuklearna

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

* Praca dedykowana Profesorowi Sławomirowi Siekierskiemu z okazji pięćdziesięciolecia Jego działalności naukowej.

ABSTRACT

The perspective for radiochemistry one hundred years after its birth has been discussed in connection with the key role of this discipline in the development of science creating the modern world in the first half of the XX century. The recession in nuclear sciences, observed in the last three decades, seems to be coming to the end. Greatly intensified work focused on the treatment and safe disposal of nuclear wastes and on reduction of radioactive pollution of the environment, the rapidly developing nuclear medicine, recent discoveries in nuclear chemistry and physics are a challenge for radiochemists, and open a broad field for research.

WSTĘP

Odkrycie przez małżonków Curie polonu, a wkrótce potem radu, opisane w lipcowym i grudniowym numerze „Comptes rendus de Academie des Sciences, Paris” z 1898 r., uważa się powszechnie za początek radiochemii [1]. Data ta jest oczywiście umowna, a sam termin „radiochemia” w odniesieniu do chemii substancji promieniotwórczych pojawił się dopiero wiele lat później. Niewątpliwie jednak praca Marii Skłodowskiej-Curie była pierwszym wykorzystaniem metod chemicznych do badania promieniotwórczości, a badania te stały się możliwe dzięki odkryciu w roku 1896 przez Henri'ego Becquerela promieniotwórczości naturalnej.

Co to jest radiochemia? Na to pytanie trudno dać jednoznaczną odpowiedź, istnieje bowiem wiele definicji. Radiochemia jest jedną z głównych dziedzin nauk jądrowych, wśród których wyróżnić jeszcze możemy chemię radiacyjną, chemię jądrową, fizykę jądrową i fizykę cząstek elementarnych. Radiochemia zajmuje się głównie otrzymywaniem układów chemicznych zawierających nuklidy promieniotwórcze (nie na tyle długożyciowe, aby można je było badać metodami klasycznymi, jak np. związki uranu) i badaniem ich właściwości na podstawie pomiarów emitowanego promieniowania jądrowego. Takimi układami mogą być pierwiastki promieniotwórcze i ich związki, zarówno w ilościach niewagowych, tj. od poniżej 10^{-7} g aż do pojedynczych atomów, jak i wagowych, a także substancje znakowane radionuklidami. Radiochemia bada własności pierwiastków promieniotwórczych, których najdłużej żyjący izotop jest dostępny jedynie w ilościach niewagowych, własności mikroilości pierwiastków mających odpowiedni izotop promieniotwórczy, efekty chemiczne przemian jądrowych (tzw. chemia atomów gorących), własności pierwiastków promieniotwórczych występujących w ilościach wagowych o bardzo dużej aktywności właściwej itp. [2–5].

Ściśle związana z radiochemią chemia jądrowa koncentruje się na problematyce chemicznych aspektów własności jąder – ich struktury, stabilności, wzbudzeń, rozpadów, oddziaływań nukleonów i reakcji jądrowych [2–5]. Obszary zainteresowań chemii jądrowej i radiochemii często się pokrywają, ale w odróżnieniu od radiochemii chemia jądrowa zajmuje się nie tylko nuklidami promieniotwórczymi, lecz obejmuje również całą tematykę efektów izotopowych w chemii. Z kolei chemia radiacyjna, zajmująca się badaniem wpływu promieniowania jonizującego na własności materii (radioliza, synteza radiacyjna itp.), ma wyodrębniony od radiochemii obszar zainteresowań i nie będzie tu omawiana.

Rok 1998, który otwiera drugie stulecie radiochemii, stanowi dobry moment nie tylko podsumowania jej osiągnięć, lecz przede wszystkim spojrzenia w przyszłość. Celem niniejszego referatu jest więc przeanalizowanie tych czynników, które w stuletniej już historii radiochemii wywarły największy wpływ na jej rozwój, a także próba oceny, czy możemy dziś jeszcze oczekiwać dalszego

rozwoju radiochemii, a jeśli tak, to w jakim kierunku powinien on przebiegać i jakie nowe zagadnienia badawcze mogą nadchodzące lata postawić przed radiochemikami.

GENEZA I ROZWÓJ RADIOCHEMII

Motywacją do podejmowania badań naukowych jest najczęściej ludzka ciekawość, która może przekształcać się w pasję badawczą prowadzącą do poznawania nowych faktów i relacji między nimi. Ukoronowaniem takiej działalności bywa odkrywanie nowych praw przyrody. Innego typu motywacją prac badawczych jest istnienie zapotrzebowania na wyniki badań. Działalność naukowo-badawcza jest wówczas sponsorowana. Chociaż już w starożytności władcy potrzebujący złota hojnie finansowali nadwornych alchemików i zazdrośnie strzegli wyników ich badań, to potrzeba zastosowań praktycznych jest szczególnie silnym motorem rozwoju nauki w miarę rozwoju cywilizacji technicznej, zwłaszcza w okresach wyścigu technologii.

Niewątpliwie to ciekawość poznawcza, chęć interpretacji najbardziej zaskakującego odkrycia fizyki końca XIX wieku — odkrycia promieniotwórczości naturalnej, skłoniła naszą rodaczkę do podjęcia badań i wykonania żmudnych prac chemicznych uwieńczonych odkryciem dwóch nowych pierwiastków promieniotwórczych. Od tamtej chwili ściśle powiązane ze sobą badania substancji promieniotwórczych i zjawisk promieniotwórczości, metodami zarówno fizycznymi, jak i chemicznymi, gruntownie zmieniły naszą wiedzę w zakresie nauk przyrodniczych i przekształciły nasz świat. To właśnie prace radiochemiczne połączone z chemiczną interpretacją wyników badań fizycznych umożliwiły zrozumienie odkrywanych zjawisk i dokonanie kolejnych wielkich odkryć fizyki jądrowej.

Historia rozwoju radiochemii dzieli się wyraźnie na trzy odrębne okresy [6]. Pierwszy — od odkrycia promieniotwórczości do roku 1940 mniej więcej — był okresem wielkich odkryć fizyki subatomowej i chemii substancji promieniotwórczych. Był to okres narodzin i burzliwego rozwoju radiochemii jako samodzielnej dyscypliny naukowej, która odkryła przed badaczami nową, niedostępną dotąd dziedzinę chemii substancji w stężeniach śladowych, często odmienną od klasycznej chemii makroilości. Kamieniami milowymi rozwoju nauki o promieniotwórczości w tym okresie były: odkrycie i identyfikacja naturalnych pierwiastków promieniotwórczych; odkrycie rozpadu promieniotwórczego i przemian pierwiastków chemicznych; odkrycie izotopów i zjawiska izotopii. Odkrycie sztucznej promieniotwórczości i reakcji jądrowych otworzyło drogę do przełomowego dla świata osiągnięcia nauki XX wieku — odkrycia i zrozumienia zjawiska rozszczepienia jądra atomowego. Odkrycie energii jądrowej i sformułowanie podstawowych praw fizyki jądrowej zakończyło epokę „wielkich odkryć”.

Nie sposób przecenić roli chemii – zarówno nagromadzonej już wówczas wiedzy chemicznej, jak i specyficznego chemicznego sposobu rozumowania – w dokonaniu wszystkich tych odkryć, a ściślej we właściwym zrozumieniu zaskakujących wyników eksperymentów fizycznych. Odkrycie zjawiska izotopii było możliwe tylko dzięki temu, że chemicy stwierdzili jednoznacznie identyczność chemiczną izotopów i że znany był już układ okresowy pierwiastków o niewielkiej liczbie wolnych miejsc. Ówczesny stan rozwoju fizyki nie pozwalał jeszcze na zrozumienie, dlaczego w pierwszych kilkunastu latach rozwoju nauki o promieniotwórczości odkryto tak wiele nowych „pierwiastków” promieniotwórczych. Podobnie zjawisko rozszczepienia jądra atomowego stało się zrozumiałe dopiero po chemicznej identyfikacji produktów rozszczepienia uranu [7].

Odkrycie i potrzeba wykorzystania energii jądrowej spowodowały, że zaczął działać drugi czynnik motywujący – pilne zapotrzebowanie na wyniki badań, na nowe odkrycia. Wyścig zbrojeń – a był to czas najpierw II wojny światowej, a potem zimnej wojny – spowodował natychmiastowe utajnienie nie tylko wyników, ale nawet samych badań jądrowych. Rozpoczął się nowy, jakościowo różny etap rozwoju radiochemii i chemii jądrowej, które zostały zaprzęgnięte w służbę technologii militarnej. Tak ukierunkowane prace zaowocowały opracowaniem technologii otrzymywania materiałów rozszczepialnych i moderatorów neutronów. Dokonano m.in. rozdzielania izotopów uranu oraz izotopów pierwiastków lekkich. Odkryto nowe promieniotwórcze pierwiastki transuranowe i przebadano ich własności. Ponieważ pluton okazał się również materiałem rozszczepialnym, otrzymano i wydzielono kilogramowe ilości tego pierwiastka. Potrzeba szybkich i selektywnych rozdzieleń nowych pierwiastków promieniotwórczych i radionuklidów przyczyniła się do gwałtownego rozwoju metod rozdzielczych znajdujących się dotąd w powijakach – wymiany jonowej i ekstrakcji ciecz–ciecz. Do najważniejszych osiągnięć naukowych radiochemii tego okresu, oprócz wydzielenia pierwiastków transuranowych i zbadania ich własności, zaliczamy sformułowanie przez Seborga hipotezy aktywnocowej [8], która nie tylko stała się narzędziem umożliwiającym odkrywanie kolejnych pierwiastków transuranowych, lecz również pozwoliła nam we właściwy sposób rozumieć pojęcie periodyczności w chemii i prawidłowo rozbudować układ okresowy pierwiastków.

Połowa lat 50. przyniosła światu początek rozwoju energetyki jądrowej. Konferencja genewska w 1955 r. spowodowała częściowe odtajnienie badań jądrowych. Na całym świecie zaczęły rozwijać się różnorodne prace radiochemiczne: badania własności pierwiastków promieniotwórczych, znajdujących wciąż nowe zastosowania tak militarne, jak i pokojowe; prace nad unieszkodliwianiem odpadów promieniotwórczych; opracowywanie nowych metod radioanalitycznych, zwłaszcza substancji śladowych; metod otrzymywania radionuklidów i związków znakowanych stosowanych jako znaczniki promieniotwórcze i radiofarmaceutyki; badanie efektów chemicznych przemian jądrowych i wiele innych.

Drugi okres rozwoju radiochemii był okresem wprowadzania nowych metod badawczych i technologii jądrowych, okresem nagromadzania i systematyzowania nowych danych naukowych. Choć ujarzmiona energia jądrowa zmieniła oblicze świata, to okres ten nie przyniósł już tak ważnych osiągnięć naukowych jak okres pierwszy. Działo się tak zapewne dlatego, że w miarę dokonywania kolejnych odkryć fizyki i chemii jądrowej malała motywująca rola czynnika poznawczego, kurczył się bowiem obszar niewiedzy człowieka, rosło natomiast znaczenie czynnika utylitarneho, jakim było przede wszystkim zapotrzebowanie na broń i energię jądrową. Koniec drugiego okresu nie jest ściśle oznaczony. Przypada on umownie na lata 70., kiedy to coraz bardziej powszechne stało się przekonanie, że zdolność adaptacyjna przyrody jest ograniczona, a dalsze zanieczyszczanie środowiska radioaktywnymi produktami wybuchów jądrowych i wysokoaktywnymi odpadami promieniotwórczymi może mieć złe skutki dla naszej cywilizacji. Niestety bowiem, w trakcie wyścigu zbrojeń wszystkie wysiłki koncentrowano na produkcji broni, zaniedbując ochronę człowieka i jego środowiska przed skutkami tej działalności.

W latach 70. nastąpił na świecie gwałtowny spadek zainteresowania problematyką jądrową, w tym także radiochemią. Mówiono wręcz o kryzysie tej dyscypliny i o wyczerpaniu się zakresu jej zadań badawczych. Zmniejszyły się nakłady na badania, a główne zainteresowanie skupiło się na problematyce radioekologicznej. Po okresie imponującego rozwoju energetyki jądrowej lata 80. przyniosły jej stagnację w skali światowej. Duży wpływ na to miały zorganizowane protesty społeczne, a szczególnie katastrofa czarnobylska. Wydawać by się mogło, że głównym zadaniem kręgów odpowiedzialnych za rozwój przemysłu jądrowego powinno być teraz „wielkie sprzątnięcie”. Zwłaszcza w krajach, które od początku uczestniczyły w wyścigu zbrojeń jądrowych, pojawiły się poważne problemy technologiczne polegające na konieczności przerobu i unieszkodliwienia wielkich ilości różnorodnych odpadów promieniotwórczych [9]. Bardzo trudnym zadaniem jest konieczność dekontaminacji dużych terytoriów skażonych promieniotwórczo w wyniku np. prób naziemnych broni jądrowej, awarii urządzeń jądrowych, rabunkowej eksploatacji górniczej rud uranowych, a zwłaszcza — we wczesnym okresie produkcji broni jądrowej w byłym ZSRR — niefrasobliwego usuwania do środowiska ogromnych ilości wysokoaktywnych ciekłych odpadów promieniotwórczych [6, 10].

Jednak to właśnie czynnik ekologiczny stał się ważnym stimulatorem dalszego rozwoju badań. Zakończenie wyścigu zbrojeń jądrowych i coraz bardziej powszechne rozumienie globalnej skali zagrożeń ze strony radiotoksycznych długożyciowych odpadów promieniotwórczych, przy jednoczesnym rozumieniu korzyści wynikających ze stosowania energetyki jądrowej i różnorodnych technik jądrowych, stały się początkiem okresu jawności i szerokiej współpracy międzynarodowej w dziedzinie badań jądrowych. Od wielu lat dążyła do tego Międzynarodowa Agencja Energii Jądrowej, inicjując, organizując i dofinans-

sowując badania i prace wdrożeniowe [11]. W szerokim programie badań jądrowych znalazło się również miejsce dla radiochemii.

Konieczność kontroli, z jednej strony technologicznych procesów jądrowych, a z drugiej skażeń promieniotwórczych, które mają często charakter globalny, doprowadziła do dalszego rozwoju metod radioanalitycznych, często połączonych z rozdzielaniem radionuklidów na drodze chemicznej [12]. Znaczną uwagę przypisuje się badaniu specjacji radionuklidów długożyciowych i zachowania się ich określonych form chemicznych w warunkach środowiskowych [13]. Rozwija się, zapoczątkowane już wcześniej, badanie wpływu promieniowania jądrowego na otoczenie, w szczególności na materię żywą – przedmiot zainteresowania chemii radiacyjnej i radiobiologii.

Coraz większego znaczenia nabiera stosowanie promieniowania jądrowego w medycynie. Użycie radionuklidów *in vivo*, zarówno w celach diagnostycznych, jak i terapeutycznych, jest przedmiotem nowej dyscypliny – medycyny nuklearnej [14, 15]. Metody te stają się coraz bardziej konkurencyjne względem metod opartych na zastosowaniu źródeł zewnętrznych. Na przykład słynne igły radowe, jeszcze do niedawna stosowane w radioterapii na całym świecie, dziś wyszły już z użytku [16]. Jest ironią historii, że zarówno polon, jak i rad, obydwie pierwiastki promieniotwórcze, które odegrały tak wielką rolę w rozwoju nauki i znalazły tyle zastosowań praktycznych, obecnie niemal zupełnie utraciły swoje znaczenie i są dla człowieka przede wszystkim zagrożeniem, od którego staramy się chronić.

RADIOCHEMIA I CHEMIA JĄDROWA – PROGNOZY ROZWOJU

Przedstawiona w poprzednim rozdziale krótka charakterystyka współczesnego okresu rozwoju nauk związanych z promieniotwórczością pozwala na optymistyczny wniosek, że kryzys radiochemii i chemii jądrowej mamy już za sobą. Spróbujmy więc odpowiedzieć sobie na pytanie, jakie są dziś perspektywy rozwoju tych dyscyplin. Poniżej przedstawiam wnioski z analizy dokonanej przez siebie na podstawie przeglądu tematyki prac radiochemicznych publikowanych ostatnio w piśmiennictwie chemicznym i prezentowanych na dużych konferencjach międzynarodowych [17–19], a także na podstawie licznych dyskusji prowadzonych z radiochemikami z wielu krajów.

CHEMIA CYKLU PALIWOWEGO I ODPADÓW PROMIENIOTWÓRCZYCH

Bez wątplenia głównym dziś zadaniem radiochemii stosowanej jest opracowanie technologii przerobu i unieszkodliwiania różnorodnych odpadów promieniotwórczych. W bardzo wielu krajach, również w Polsce, badane są nowe metody trwałego zestalania długożyciowych radionuklidów oraz układy licz-

nych barier zapobiegających wydostawaniu się radionuklidów ze składowisk odpadów i ich rozprzestrzenianiu się w środowisku [20]. Ważną rolę odgrywają tu naturalne i syntetyczne nieorganiczne sorbenty radionuklidów [21]. Niektóre technologie sorpcji radionuklidów i zestalania odpadów mogą być stosowane do unieszkodliwiania odpadów niepromieniotwórczych zawierających toksyczne metale ciężkie.

Ważne znaczenie dla bezpiecznego, długotrwałego składowania odpadów promieniotwórczych ma segregacja nuklidów średnio- i długożyciowych; w tym celu opracowuje się odpowiednie radiochemiczne metody rozdzielcze. Ciekawą propozycją alternatywną w stosunku do długotrwałego składowania radiotoksycznych długożyciowych izotopów aktywności, nagromadzających się w znacznych ilościach w wypalonym paliwie jądrowym, jest ich rozszczepianie w reaktorach jądrowych, co ponadto pozwala na uzyskiwanie znacznych ilości energii. Już obecnie w niektórych typach reaktorów stosowane jest mieszane paliwo uranowo-plutonowe i w ten sposób zużywany zostaje pluton. Podobna transmutacja ameryku i kiuru, ewentualnie również neptunu, powinna przebiegać w układach podkrytycznych [22]. Zadaniem radiochemików byłoby wówczas selektywne wydzielenie tych aktywności z odpadów po przerobieniu paliwa. Obecnie, w krajach mających duże ilości zmagazynowanych odpadów wysokoaktywnych, realizowane są szerokie programy badawcze ukierunkowane m.in. na otrzymanie ekstrahentów fosforoorganicznych z donorowymi atomami azotu lub siarki, wysoko selektywnych względem Am i Cm [6].

Bogatą tematykę radiochemiczną mają również prowadzone w niektórych krajach prace rozwojowe w dziedzinie energetyki jądrowej, np. nad nowymi typami prędkich reaktorów powielających czy nad paliwowym cyklem torowym.

CHEMIA PIERWIĄSTKÓW PROMIENIOTWÓRCZYCH. TRANSAKTYNOWCE

Jednym z głównych bodźców rozwoju radiochemii i chemii jądrowej na przełomie XX i XXI w. jest wciąż istniejące sprzężenie zwrotne między tymi dziedzinami chemii a fizyką jądrową. Wciąż potężniejsze akceleratory ciężkich jonów umożliwiają syntezy nowych pierwiastków promieniotwórczych – transaktynowców ($Z > 103$), a zwłaszcza ich coraz dłużej żyjących izotopów [23–25], co stwarza szansę na badanie właściwości chemicznych tych pierwiastków [24, 25]. Co prawda, pierwiastki transaktynowcowe otrzymywane są w ilościach pojedynczych atomów i to atomów żyjących najwyżej od kilku do kilkudziesięciu sekund, ale z tym radiochemia nauczyła się już sobie radzić. Opracowywane są coraz bardziej efektywne szybkie metody rozdzielcze, proste, lecz często wykorzystujące potężną, bardzo skomplikowaną aparaturę [26]. Kluczem do projektowania nowych, bardzo kosztownych reakcji jądrowych są obliczenia fizyków teoretyków, pozwalające przewidywać, które izotopy dane-

go pierwiastka promieniotwórczego powinny być wystarczająco trwałe nie tylko do celów ich identyfikacji, lecz i do wykonania choćby prymitywnych eksperymentów chemicznych. Wiodącą rolę w tej dziedzinie odgrywają [23, 24] prace profesora Adama Sobiczewskiego, którego artykuł mówiący m.in. o zależności czasu życia izotopów pierwiastków najcięższych od stopnia deformacji ich jąder opublikowany jest w niniejszym zeszycie [27].

Radiochemicy i chemicy jądrowi nie są jednak wyłącznie „konsumentami” badającymi nowe pierwiastki „wyprodukowane” przez fizyków. Ich zadaniem jest bowiem nie tylko badanie własności nowych pierwiastków, lecz i przygotowanie w ilościach wagowych substratów projektowanych reakcji jądrowych – zarówno tarcz, często z ciężkich pierwiastków promieniotwórczych ($Z \leq 99$), które należy wydzielić w odpowiedniej formie chemicznej, jak i określonych izotopów ciężkich atomów bombardujących, np. ^{48}Ca . Równie odpowiedzialnym zadaniem jest zaprojektowanie układu do transportu powstałych jąder, zwykle strumienia gazu lub aerozolu, i układu do badania własności chemicznych tych pierwiastków. Niełatwa jest też interpretacja wyników doświadczeń wykonanych z pojedynczymi atomami. Ze względu na krótki czas życia doświadczenia muszą być bardzo proste (np. pomiar podziału radionuklidów między dwiema fazami lub pomiar prędkości ich przemieszczania się w układzie), a ponadto klasyczna statystyka dużej liczby atomów musi być zastąpiona statystyką liczby zdarzeń (procesów jednostkowych), w których uczestniczy każdy atom do momentu rozpadu promieniotwórczego. Szczególnie przydatne do tego celu są więc szybkie wielostopniowe procesy chromatograficzne w układach gaz–ciało stałe lub ciecz–ciecz [25, 26].

Rozwój badań w dziedzinie chemii pierwiastków najcięższych jest spowodowany głównie ciekawością poznawczą. Od niedawna ważną rolę zaczął tu odgrywać nowy element. Chemicy wreszcie docenili znaczenie wielkiego odkrycia fizyki z początku XX w. – zrozumieli, że w świecie, w którym żyjemy, prędkość światła jest wielkością skończoną i że ma to ważne konsekwencje w chemii. Relatywistyczny wzrost masy elektronów poruszających się wokół ciężkich jąder z prędkościami porównywalnymi z prędkością światła powoduje stabilizację orbitali s i $p_{1/2}$, a efekt ten przejawia się szczególnie silnie w wypadku pierwiastków ciężkich, zwłaszcza okresu 6. i 7. Wynika stąd zakłócenie regularności zmian własności chemicznych i fizycznych w grupach układu okresowego: stabilizacja niższych stopni utlenienia i cały szereg nieoczekiwanych własności pierwiastków najcięższych [28–30]. Choć efekty relatywistyczne nie są związane z promieniotwórczością, to promieniotwórczość pierwiastków najcięższych tłumaczy szczególne znaczenie tych efektów dla radiochemii. Efekty relatywistyczne nie tylko wyjaśniają, dlaczego przewidywanie właściwości pierwiastków transaktynowcowych jest tak trudne, lecz przede wszystkim wskazują, jak ukierunkować badania nad ich chemią. Dotyczy to nie tylko pierwiastków okresu 7., lecz i 6., a więc wyraźnie pod tym względem zaniedbanych polonu, astatu i radonu. Chemia tych pierwiastków [31–33] jest wciąż

za mało poznana, a zainteresowanie nią niewielkie. Nowe poglądy wynikające z uwzględnienia efektów relatywistycznych powinny stać się bodźcem do zmiany tego stanu rzeczy i umożliwić zarówno właściwe projektowanie dalszych badań własności chemicznych ciężkich pierwiastków promieniotwórczych, jak i interpretację wyników doświadczalnych [24, 34].

CHEMIA JĄDROWA. CHEMIA IZOTOPÓW

Ostatnie lata przyniosły nowe, ważne odkrycia w chemii izotopów. Okazało się, że powszechnie przyjęta teoria, tłumacząca subtelne różnice właściwości chemicznych izotopów jako efekty różnic ich mas atomowych i wynikających stąd różnic energii oscylacji wiązań w cząsteczce, uniemożliwia interpretację wielu faktów doświadczalnych [35]. Konieczne stało się uwzględnienie dodatkowo efektu pola jądrowego. Stwierdzono, że rozmiar i kształt jądra oraz rozkład ładunku w jądrze mają wpływ na równowagi chemiczne w reakcjach wymiany elektronów i ligandów. Dzieje się tak za sprawą różnic pola elektromagnetycznego jąder izotopowych, które, wpływając na energie orbitali elektronowych atomu, powodują zmianę własności chemicznych cząsteczek [36].

Stosunkowo niedawno fizycy odkryli nowe typy rozpadów jąder. Jednym z nich jest rozpad klasterowy, w wyniku którego ciężkie jądra emitują cząstki ciężkie, np. izotopy C, O, F, Ne, Mg i Si [37]. Jest to jednak zjawisko tak rzadkie (od 10^9 do 10^{16} razy mniej prawdopodobne od rozpadu α danego nuklidu), że dla jąder szczególnie długożyciowych metody fizyczne są zbyt mało czułe, by je wykryć. Czynione są próby zastosowania metod radiochemicznych do wydzielania i zateżania promieniotwórczych produktów oczekiwanego rozpadu klasterowego takich jąder, np. ^{232}Th [38].

RADIOEKOLOGIA

Badanie zachowania się w środowisku śladowych ilości radionuklidów, zarówno naturalnych (pochodzenia kosmicznego i ziemskiego), jak i sztucznych (wprowadzonych przez człowieka), ma na celu nie tylko oznaczanie ewentualnych skażeń, lecz również badanie i modelowanie procesów środowiskowych [13, 39]. Na przykład badanie dystrybucji kosmogenicznego ^{32}P umożliwia zbadanie obiegu fosforu w ekosystemie [40]. Dobrze znane są metody datowania obiektów geologicznych, archeologicznych itp. za pomocą znaczników promieniotwórczych, przede wszystkim (ale nie tylko) ^{14}C , lub za pomocą oznaczania składu izotopowego próbki [41]. Metody te wymagają stosowania subtelnych radiochemicznych metod wydzielania śladowych ilości określonych pierwiastków z próbek [40].

Skażenie środowiska naturalnego toksycznymi chemikaliami czy produktami spalania węgla stanowi bardzo poważny problem ekologiczny. Radioche-

miczne badania rozkładu geograficznego skażeń radionuklidami i metalami ciężkimi na przestrzeni lat i wieków prowadzą natomiast do zaskakujących wniosków obalających mit, że i w tej dziedzinie współczesna cywilizacja ma szczególnie szkodliwy wpływ na środowisko i na jakość naszego życia [42]. Także badanie skutków procesów zachodzących przed dwoma miliardami lat w naturalnych reaktorach jądrowych w rejonie Oklo w Gabonie pokazało, że zasięg rozprzestrzeniania się w środowisku produktów rozszczepienia uranu jest niewielki [43].

METODY RADIOANALITYCZNE

Potrzeby wynikające z rozwoju prac badawczych, zarówno o charakterze podstawowym, jak i technologicznym, a przede wszystkim coraz bardziej powszechny monitoring radionuklidów w środowisku, stymulują szybki rozwój metod radioanalitycznych. Metody instrumentalne umożliwiają zwiększanie czułości i dokładności oznaczeń substancji śladowych tylko do pewnej granicy, określanej zwykle obecnością interferentów. Wynika stąd konieczność selektywnego wydzielenia lub zateżzania oznaczanego pierwiastka, najczęściej metodami chemicznymi. Potrzeba oznaczania coraz mniejszych stężeń substancji śladowych, zarówno radionuklidów, jak i substancji niepromieniotwórczych, które oznacza się metodą neutronowej analizy aktywacyjnej, wymaga opracowania bardzo dokładnych definitywnych radiochemicznych metod analizy, które, choć zbyt skomplikowane do stosowania w analizach rutynowych, umożliwiają ocenę i kontrolę stosowanych metod prostszych [44]. W dalszym ciągu substancje znakowane radionuklidami stosowane są w elektrochemii, np. do badania procesów elektrosorpcji czy reakcji elektrodowych [45].

MEDYCYNĄ NUKLEARNA

Największe chyba wyzwanie stawia współczesnej radiochemii medycyna nuklearna. Ogromny postęp, jaki w ostatnich latach dokonał się w technice detektorowej i komputerowym przetwarzaniu danych, spowodował burzliwy rozwój tej dyscypliny, a to z kolei doprowadziło do wzrostu potrzeb praktycznych i postawiło przed radiochemią nowe zadania. Wysoko specyficzne radiofarmaceutyki nowej generacji, lokujące się w organizmie w określonych tkankach na zasadzie rozpoznania molekularnego, są na ogół związkami kompleksowymi lub biochemicznymi, znakowanymi radionuklidami. Ich otrzymywanie wymaga rozwiązania wielu trudnych problemów z zakresu radiochemii, chemii koordynacyjnej oraz radiochemicznej syntezy organicznej lub biosyntezy. W zależności od postawionych zadań, a zwłaszcza od celu (diagnostyczny czy terapeutyczny) potrzebne są radionuklidy, zwykle krótkożyciowe, o ściśle okre-

ślonej charakterystyce promieniotwórczej, a często i o określonych własnościach chemicznych. Zastosowanie w medycynie pozytonowej tomografii emisyjnej (PET) i emiterów pozytonów o czasach połowicznego zaniku rzędu minut (^{11}C , ^{13}N , ^{15}O itp.) spowodowało rozwój szybkich automatycznych metod syntezy i analizy chemicznej znakowanych nimi związków. Wręcz idealne dla diagnostyki medycznej właściwości jądrowe izotopu $^{99\text{m}}\text{Tc}$, jego niski koszt i powszechne stosowanie w medycynie nuklearnej przyczyniły się do ogromnego rozwoju chemii koordynacyjnej technetu [46]. Szerokie zastosowania mają także liczne inne radionuklidy [47, 48], ale w dalszym ciągu poszukuje się zarówno nowych radionuklidów oraz radiofarmaceutyków, jak i nowych metod ich syntezy.

PODSUMOWANIE

Wydaje się, choć twierdzą to nie bez pewnej dozy ostrożności, że radiochemia u progu swego drugiego stulecia zaczyna przewyższać kryzys, jaki przez dłuższy czas ogarniał badania związane z promieniotwórczością. Złożyło się na to kilka przyczyn. Koniec zimnej wojny i wzrastające poczucie zagrożenia ekologicznego spowodowały nasilenie prac ukierunkowanych na przerób i bezpieczne składowanie odpadów jądrowych oraz na likwidację skażeń promieniotwórczych w skali globalnej. W dziedzinach tych prowadzona jest obecnie szeroka współpraca międzynarodowa. Ogromny postęp techniczny spowodował bardzo szybki rozwój medycyny nuklearnej i otworzył przed radiochemią niezmiernie możliwości prac nad radiofarmaceutykami. W dziedzinie fizyki i chemii jądrowej pojawiły się nowe odkrycia wymagające badań radiochemicznych. Konieczne stało się opracowanie nowych dokładnych metod radioanalitycznych, zwłaszcza w odniesieniu do substancji śladowych.

W pracach nad tymi niezbędnymi i ciekawymi zagadnieniami uczestniczą także liczne ośrodki krajowe, często we współpracy międzynarodowej. Niestety, wciąż jeszcze nie rozwiązany u nas problemem pozostaje sprawa informowania społeczeństwa, zwłaszcza edukacji młodzieży [49], w zakresie szeroko pojętej tematyki jądrowej [50]; obiektywnego wskazywania zarówno korzyści, jak i zagrożeń wynikających ze stosowania energii jądrowej i technik jądrowych.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] J. P. Adloff, H. J. MacCordick, *Radiochim. Acta*, 1995, **70/71**, 13.
- [2] J. P. Adloff, R. Guillaumont, *Fundamentals of Radiochemistry*, CRC Press, Boca Raton 1993.
- [3] G. R. Choppin, J. O. Liljenzin, J. Rydberg, *Radiochemistry and Nuclear Chemistry*, Butterworth-Heinemann, Oxford 1995.

- [4] W. Szymański, *Chemia jądrowa*, wyd. 2, PWN, Warszawa 1996.
- [5] K. H. Lieser, *Nuclear and Radiochemistry: Fundamentals and Applications*, VCH, Weinheim 1997.
- [6] B. F. Myasoedov, *Russ. Khim. Zh.*, 1996, 40(6), 13.
- [7] G. Herrmann, *Radiochim. Acta*, 1995, 70/71, 51.
- [8] G. T. Seaborg, *Chem. Eng. News*, 1945, 28, 2190.
- [9] T. E. Baca, I. R. Triay, C. F. V. Mason, *Post Arms Race Cleanup Effort in the United States of America*, [w:] *Environmental Challenges of Nuclear Disarmament*, T. E. Baca, (red.), Proc. NATO Workshop, Kraków, 9–13 Nov. 1998, Kluwer Acad. Publ., 1999, w druku.
- [10] B. F. Myasoedov, A. P. Novikov, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1998, 229, 33; B. F. Myasoedov, E. G. Drozhko, *J. Alloys Comp.*, 1998, 271–273, 216.
- [11] P. M. Baretto, *IAEA Bull.*, 1995, 37(1), 3.
- [12] A. R. Ware, K. J. Odell, J. P. Martin, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1998, 229, 5.
- [13] D. Amiro, *ibid.*, 1999, 239, 45.
- [14] G. Stöcklin, S. M. Quaim, F. Rösch, *Radiochim. Acta*, 1995, 70/71, 249.
- [15] L. Królicki, *Wiad. Chem.*, 1999, 53, 647.
- [16] J. Tołwiński, *Polish J. Med. Phys. Eng.*, 1997, 3, 129.
- [17] RON-BEC 100, *Proceedings of the International Conference Hundred Years of X-Rays and Radioactivity*, February 21–24, 1996, Bhabha Atomic Research Centre, Mumbai, India, D. D. Schood, H. C. Jain, A. V. R. Reddy, K. L. Ramakumar, S. G. Kulkarni (red.).
- [18] 4th International Conference on Nuclear and Radiochemistry, Saint-Malo, France, September 8–13, 1996, Extended Abstracts, F. David, J. C. Krupa (red.), vol. 1 and 2.
- [19] 13th Radiochemical Conference, 19th–24th April, 1998, Mariánské Lázně–Jáchymov, Czech Republic, Booklet of Abstracts.
- [20] V. Jedináková-Křizová, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1998, 229, 13.
- [21] J. Narbutt, *Inorganic Ion Exchangers as Selective Adsorbents and Potential Primary Barriers for Radionuclides*, [w:] *Environmental Challenges of Nuclear Disarmament*, T. E. Baca (red.), Proc. NATO Workshop, Kraków, 9–13 Nov. 1998, Kluwer Acad. Publ., 1999, w druku.
- [22] S. Taczanowski, *Postępy Techniki Jądrowej*, 1998, 41(4), 37.
- [23] G. Münzenberg, *Radiochim. Acta*, 1995, 70/71, 193.
- [24] M. Schädell, *ibid.*, 1995, 70/71, 207.
- [25] D. C. Hoffman, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1999, 239, 7.
- [26] N. Trautmann, *Radiochim. Acta*, 1995, 70/71, 237.
- [27] A. Sobiczewski, *Wiad. Chem.*, 1999, 53, 615.
- [28] P. Pyykkö, *Chem. Rev.*, 1988, 563.
- [29] S. Roszak, H. Chojnacki, *Wiad. Chem.*, 1997, 51, 615.
- [30] S. Siekierski, *Postępy Fizyki*, 1999, 50, 175.
- [31] K. W. Bagnall, *Radiochim. Acta*, 1983, 32, 153.
- [32] G. W. M. Visser, E. L. Diemer, *Radiochim. Acta*, 1983, 33, 145.
- [33] L. Stein, *ibid.*, 1983, 32, 163.
- [34] A. Bilewicz, *Wiad. Chem.*, 1999, 53, 631.
- [35] J. Bigeleisen, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1996, 93, 9393.
- [36] W. Dembiński, *Wiad. Chem.*, 1999, 53, 727.
- [37] G. Ardisson, M. Hussonnois, *Radiochim. Acta*, 1995, 70/71, 123.
- [38] R. Delmas, C. Loos-Neskovic, B. Bartoś, A. Bilewicz, M. Hussonnois, G. Ardisson, *ibid.*, 1997, 76, 181.
- [39] K. H. Lieser, *ibid.*, 1995, 70/71, 355.
- [40] C. Testa, D. Desideri, F. Guerra, M. A. Meli, C. Rosseli, G. Jia, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1998, 229, 23.
- [41] H. R. von Gunten, *Radiochim. Acta*, 1995, 70/71, 305.
- [42] Z. Jaworowski, *Wiad. Chem.*, 1999, 53, 703.

- [43] H. Hidaka, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1999, **239**, 53.
- [44] R. Dybczyński, *J. Chromatogr.*, 1992, **600**, 17.
- [45] J. Sobkowski, *Nukleonika*, 1998, **43**, 399.
- [46] K. Samochocka, *Wiad. Chem.*, 1999, **53**, 661.
- [47] R. E. Weiner, M. L. Thakur, *Radiochim. Acta*, 1995, **70/71**, 305.
- [48] E. Rurarz, S. Puciło, S. Mikołajewski, *Postępy Techniki Jądrowej*, 1998, **41**(3), 2.
- [49] A. Czerwińska, A. Czerwiński, *Wiad. Chem.*, 1999, **53**, 747.
- [50] A. A. Czerwiński, *Energia jądrowa i promieniotwórczość*, Oficyna Edukacyjna Krzysztof Pazdro, Warszawa 1998.

Praca wpłynęła do Redakcji 19 kwietnia 1999

**NAJCIEŻSZE PIERWIASTKI
– ICH SYNTEZA I WŁASNOŚCI**
**HEAVIEST ELEMENTS:
THEIR PROPERTIES AND SYNTHESIS**

Adam Sobiczewski

*Instytut Problemów Jądrowych im. A. Sołtana,
ul. Hoża 69, 00-681 Warszawa*

Abstract

Wstęp

1. Szczególne własności najcięższych pierwiastków
 2. Sposoby wytwarzania i identyfikacji
 - 2.1. Wytwarzanie nowych pierwiastków
 - 2.2. Identyfikacja
 - 2.3. Nazwy
 3. Opis teoretyczny własności i niektóre wyniki
 4. Perspektywy
- Piśmiennictwo cytowane

ABSTRACT

Recent theoretical and experimental studies on nuclei of heaviest elements are shortly described. Much attention is paid to the problem of their stability (decay modes and respective half-lives). Role of the shell structure of the nuclei in this stability is stressed. Methods of synthesis, detection and identification of them are also discussed. Prospects of a further extension of the periodic table of elements are considered.

WSTĘP

Najcięższym pierwiastkiem trwałym występującym w przyrodzie jest bizmut, którego liczba atomowa Z wynosi 83. Dalsze pierwiastki są już nietrwałe (promieniotwórcze). Jądra ich atomów rozpadają się w ich stanie podstawowym, głównie przez emisję cząstek α (rozpad α), emisję elektronu lub pozytonu, czy też przez wychwytywanie elektronowy (rozpad β) bądź też przez samorzutne rozszczepienie.

Pierwszymi pierwiastkami promieniotwórczymi, które zostały odkryte właśnie dzięki swym własnościom promieniotwórczym, są polon ($Z = 84$) i rad ($Z = 88$). Odkrycia tego dokonali Maria Skłodowska-Curie i Piotr Curie w 1898 r.; właśnie stuleciu tego wydarzenia poświęcona jest konferencja, w której bierzemy udział. Polon i rad występują w sposób naturalny na Ziemi dzięki temu, że są produktami rozpadu toru i uranu, które mają bardzo długi czas połowicznego zaniku (rzędu wieku Ziemi) i przetrwały na Ziemi od czasu ich wytworzenia w procesach astroficznych. Wszystkie jednak pierwiastki cięższe od uranu (transuranowce) na Ziemi w sposób naturalny nie występują (stwierdzono jeszcze obecność śladowych ilości neptunu i plutonu) i musiały być wytworzone przez człowieka sztucznie, w drodze reakcji jądrowych. Jest ich obecnie 20. Najcięższy z nich ($Z = 112$) został otrzymany w 1996 r.

Celem niniejszego artykułu jest krótkie omówienie zagadnień: czemu zawdzięczamy istnienie tak ciężkich pierwiastków, jak dokonuje się obecnie ich syntezy i identyfikacji, czy mamy jeszcze szanse dalszego rozszerzenia tablicy pierwiastków. Ponieważ zagadnienia te rozstrzygają się na poziomie jądra atomowego, to dyskusja ta jest właściwie dyskusją własności najcięższych jąder. Szersze omówienie tych problemów, zarówno od strony teorii, jak i eksperymentu, może znaleźć Czytelnik np. w pracach [1–4] i artykułach tam cytowanych. Dyskusji za własności chemiczne tych pierwiastków poświęcony jest artykuł [5].

1. SZCZEGÓLNE WŁASNOŚCI NAJCIEŻSZYCH PIERWIĄTKÓW

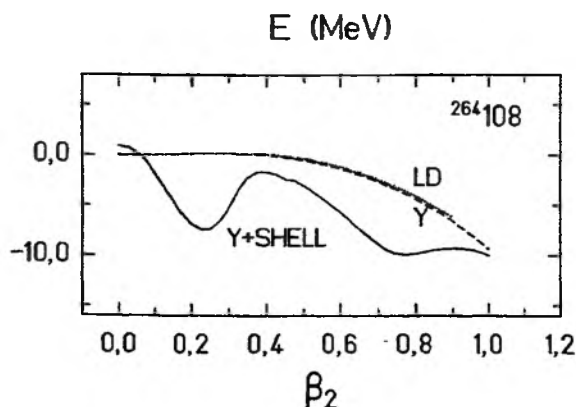
Jedną z podstawowych własności wszystkich pierwiastków transuranowych jest, jak wspomnieliśmy we Wstępie, to, że są one nietrwałe, promieniotwórcze. Przy czym prędkość ich rozpadu szybko rośnie ze wzrostem liczby atomowej. Podczas gdy czas połowicznego zaniku np. izotopu ^{244}Pu plutonu ($Z = 94$) wynosi ok. miliona lat, to dla jedynego poznanego dotychczas izotopu $^{277}112$ pierwiastka 112 ($Z = 112$) czas ten wynosi zaledwie 0,24 ms, tzn. o ok. 17 rzędów wielkości mniej.

Charakterystyczne dla pierwiastków najcięższych jest także to, że bardzo trudno jest dokonać ich syntezy. Synteza taka polega na połączeniu dwóch jąder (atomów) lżejszych przy ich zderzeniu. W dużym i kosztownym eksperymencie, trwającym kilka tygodni lub nawet miesięcy, udaje się wytworzyć

zaledwie kilka jąder. Zważywszy, że „żyją” one bardzo krótko, nigdy dotąd nie dysponowaliśmy na raz więcej niż jednym jądrem (a więc i jednym atomem). Jąder tych czy atomów nie daje się więc gromadzić. Fizyka czy chemia najcięższych pierwiastków jest więc fizyką czy chemią pojedynczych atomów. Lżejsze transuranowce jest znacznie łatwiej wytwarzać, co w połączeniu z ich dłuższymi czasami życia oznacza, że możemy je gromadzić. Dysponujemy obecnie np. setkami tysięcy ton plutonu ^{239}Pu , który jest produktem ubocznym energetyki jądrowej.

Bardzo istotne dla omawianych jąder jest także to, że o ich istnieniu decyduje ich struktura powłokowa. Jądra bowiem, podobnie jak atomy, mają strukturę powłokową i szczególnie silnie związane, szczególnie trwałe są te z nich, których powłoka jest zamknięta lub prawie zamknięta. Okazuje się, że wśród bardzo ciężkich jąder, które zostały już zaobserwowane, wiele istnieje tylko dzięki ich strukturze powłokowej. Bez tej struktury natychmiast by się rozpadły. Jądra te (i odpowiednio pierwiastki) zwykło się nazywać superciężkimi [6]. Definicja ta nie jest jednak ostra, a zakresem swym odpowiada w przybliżeniu pierwiastkom transaktynowcowym (tzn. cięższym od aktynowców, czyli o liczbie atomowej $Z > 103$).

Przyczynę, której pierwiastki superciężkie zawdzięczają swoje istnienie strukturze powłokowej ich jąder, ilustruje rys. 1, zaczerpnięty z pracy [7]. Pokazuje on zależność energii potencjalnej E jądra $^{264}_{108}\text{156}$ (tzn. jądra o liczbie protonów $Z = 108$, liczbie neutronów $N = 156$ i całkowitej liczbie nukleonów $A = 264$) od jego deformacji, opisywanej tu parametrem β_2 . Energia potencjalna obliczona została w trzech przypadkach: za pomocą dwóch modeli nie uwzględniających efektów powłokowych w jądrze (LD i Y) oraz modelu, który te efekty bierze pod uwagę (Y+SHELL). Widać, że przy braku



Rys. 1. Zależność energii potencjalnej E jądra $^{264}_{108}$ od jego deformacji, opisywanej tu parametrem β_2 . Energia obliczona jest za pomocą dwóch modeli (LD i Y) nie uwzględniających struktury powłokowej jądra oraz jednego modelu (Y+SHELL), który bierze tę strukturę pod uwagę [7]

efektów powłokowych jądro o tak dużej liczbie protonów, wskutek odpychania kulombowskiego między nimi, nie ma żadnej bariery potencjalnej, która powstrzymałaby je przed natychmiastowym rozszczepieniem się. Dopiero włączenie efektów powłokowych powoduje powstanie takiej bariery. Jest ona znacznie cieńsza niż bariera występująca u lżejszych jąder, np. uranu ($Z = 92$), ale wystarcza, by utrzymać to jądro przez czas rzędu milisekund.

Wynika stąd, że wszelki opis teoretyczny, który ma być realistyczny, musi możliwie subtelnie uwzględniać strukturę powłokową jąder najcięższych. Dyskutowane to jest bardziej szczegółowo np. w pracy [2].

2. SPOSOBY WYTWARZANIA I IDENTYFIKACJI

2.1. WYTWARZANIE NOWYCH PIERWIĄSTKÓW

Wytwarzanie nowych pierwiastków stało się możliwe, gdy nauczyliśmy się przeprowadzać reakcje jądrowe. Pierwsze próby syntezy jądrowej nie występujących w przyrodzie pierwiastków ciężkich (transuranowych) podjęte zostały już w 1934 r. przez Enrica Fermiego w Rzymie. Wkrótce potem podjęli je także Irena i Fryderyk Joliot-Curie w Paryżu oraz Otto Hahn w Berlinie. Próby polegały na naświetlaniu uranu neutronami pochodzącymi ze źródeł naturalnych. Nie doprowadziły one jednak do pozytywnego wyniku. Wynik taki otrzymali dopiero McMillan i Abelson w 1940 r. w Berkeley (Kalifornia, USA). Naświetlali oni, podobnie jak Fermi, uran neutronami. Neutrony pochodziły już jednak nie ze źródeł naturalnych, lecz z reakcji jądrowej przeprowadzonej przy użyciu cyklotronu zbudowanego w Berkeley w 1933 r. przez E. O. Lawrence'a. Neutron, padając na jądro $^{238}_{92}\text{U}$, łączył się z nim, dając jądro $^{239}_{92}\text{U}$, które jest nietrwale i przez rozpad β^- (przemiana jednego neutronu w proton z emisją elektronu i antyneutrino) przechodzi w jądro neptunu $^{239}_{93}\text{Np}$. Tak został wytworzony pierwszy pierwiastek transuranowy.

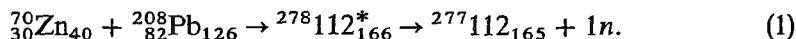
Także przez naświetlanie neutronami otrzymany został na przełomie lat 1944/45 ameryk (Am, $Z = 95$). W tym wypadku jednak neutrony nie pochodziły z cyklotronu, lecz z pierwszego reaktora jądrowego, uruchomionego przez Fermiego na Uniwersytecie w Chicago w grudniu 1942 r.

Jeszcze inne źródło neutronów wykorzystane było w procesie, w którym dokonano pierwszej syntezy einsteinu (Es, $Z = 99$) i fermu (Fm, $Z = 100$). Tutaj neutrony pochodziły z reakcji termojądrowej, która zaszła w pierwszym wybuchu termojądrowym „Mike”, przeprowadzonym na Pacyfiku w listopadzie 1952 r. W wybuchu tym został zrealizowany po raz pierwszy na Ziemi proces, który w sposób naturalny zachodzi tylko w gwiazdach (w wybuchach gwiazdnych). Zawarty w bombie termojądrowej izotop uranu ^{238}U naświetlony został przez bardzo krótki czas (rzędu kilku nanosekund) ogromną dawką (rzędu 10^{24}) neutronów. Fakt, że wśród produktów naświetlenia wykryto takie

jądra, jak ^{253}Es i ^{255}Fm , świadczy o tym, że jądro ^{238}U wychwyciło 15, a nawet 17 neutronów, zanim doznało pierwszego rozpadu β^- . Musiały więc powstać tak bogate w neutrony izotopy uranu, jak ^{253}U i ^{255}U , które dopiero po siedmio- i ośmiokrotnym rozpadzie β^- przeszły odpowiednio w jądra ^{253}Es i ^{255}Fm , leżące już na ścieżce trwałości β .

Do syntezy pierwiastków transuranowych, oprócz neutronów, stosowano także lekkie cząstki (jądra) naładowane. Na przykład kiur (Cm, $Z = 96$), berkel (Bk, $Z = 97$), kaliforn (Cf, $Z = 98$) i mendelew (Md, $Z = 101$) otrzymane zostały przez naświetlanie odpowiednich tarcz cząstkami α .

Mendelew był jednak ostatnim pierwiastkiem, który otrzymano przez naświetlanie tak lekkimi jądrami, jak cząstka α . Do otrzymania cięższych pierwiastków potrzebne już było użycie cięższych pocisków. Powodem jest brak odpowiednio ciężkich tarcz. Nie daje się bowiem ich zbudować z atomów otrzymywanych w zbyt małych ilościach i zbyt szybko rozpadających się. Tak więc np. nobel (No, $Z = 102$) otrzymano naświetlając uran ^{238}U jądrami neonu ^{22}Ne , a pierwiastek 112 – naświetlając ołów ^{208}Pb jądrami cynku ^{70}Zn . W tym ostatnim przypadku reakcja jądrowa miała postać



Zapis ten oznacza, że jądro cynku ^{70}Zn (przyspieszone w akceleratorze do odpowiedniej energii) padając na jądro tarczy ^{208}Pb łączy się z nim w jedną całość, dając jądro $^{278}\text{112}^*$ o liczbie atomowej $Z = 112$. Jądro to jest wzbudzone (zaznaczone to jest przez gwiazdkę) i prawie natychmiast emituje jeden neutron n , dając jądro $^{277}\text{112}$, które zostało zaobserwowane.

Powyższy opis ilustruje, w jak różnych procesach (od stosunkowo prostych reakcji jądrowych do wybuchów termojądrowych) i za pomocą jak różnych urządzeń (akcelerator cząstek naładowanych, reaktor jądrowy, bomba termojądrowa) syntetyzowane były pierwiastki najcięższe.

2.2. IDENTYFIKACJA

Wydzielania i identyfikacji nowych pierwiastków transuranowych do mendelewu włącznie dokonywano metodami chemicznymi (por. np. [1]). Stosowanie tych metod do pierwiastków cięższych było jednak niemożliwe, gdyż otrzymywane one były w zbyt małych ilościach oraz miały zbyt krótki czas życia. Dopiero później metody radiochemii zostały wysubtelnione tak, że stało się możliwe badanie niektórych własności chemicznych pojedynczych atomów i o czasach życia zaledwie powyżej ok. 1 s. Pozwoliło to przesunąć granicę możliwości zbadania własności chemicznych do pierwiastka 106 (seaborg) włącznie. Zagadnienia te dyskutowane są w pracy [5].

Przy odkrywaniu pierwiastków cięższych od mendelewu zastosowano fizyczne metody wydzielania i identyfikacji nie tylko pierwiastka, ale i izotopu

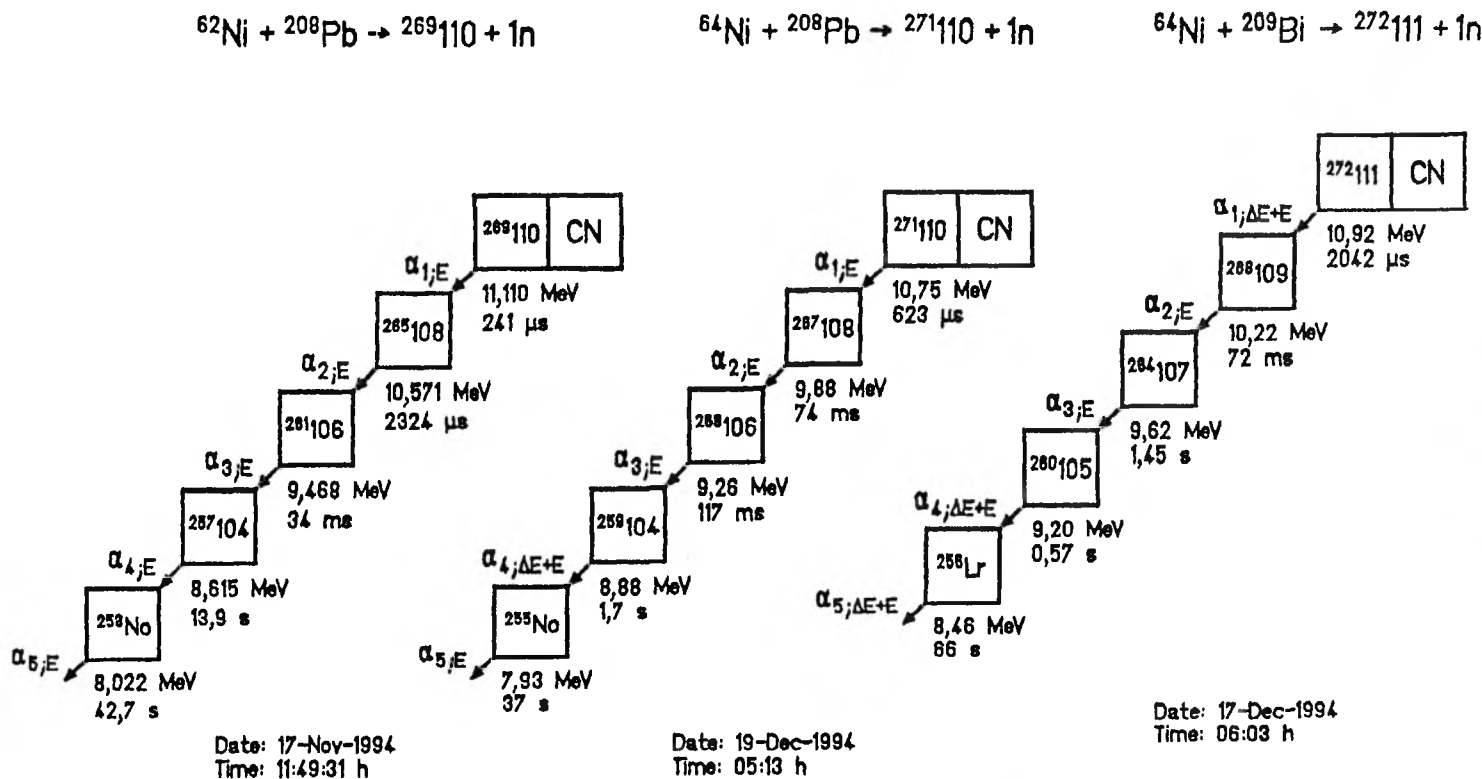
(nuklidu). Stosowanie bardzo cienkich tarcz pozwoliło, by atom ciężkiego pierwiastka, powstający przez połączenie atomu tarczy z atomem pocisku, był wyrzucany, „wybijany” z tarczy wskutek pędu przejętego od pocisku. Atom taki oddzielany jest następnie od atomów tła za pomocą specjalnych filtrów i kierowany do detektora. Atomy tła to atomy dużo lżejsze, które przeszły przez tarczę, nie wywołując żadnej reakcji jądrowej lub wchodząc tylko w reakcję przekazu między jądrami jednego lub kilku nukleonów. Filtr zaś to układ pól elektrycznych i magnetycznych lub komora z rozrzedzonym gazem, które pozwalają oddzielić wolno biegnący atom ciężki od szybciej biegnących atomów lżejszych. Czas przelotu atomu przez taki filtr wynosi zaledwie ok. 1 μ s i stanowi on dolną granicę dla czasu życia atomu, który możemy zarejestrować w detektorze. Jest to więc czas ok. miliona razy krótszy od czasu wymaganego obecnie do badania chemicznego.

Główną metodą identyfikacji najcięższych nuklidów jest obserwacja tzw. łańcuchów genetycznych (por. np. [3]). Łańcuch taki to ciąg jąder: początkowego (tj. tego, które zostało wytworzone i chcemy je zbadać, często nazywanego jądrem-matką), jądra powstającego z niego po emisji cząstki α (jądro-córka), jądra powstającego przez emisję następnej cząstki α (jądro-wnuczka) itd. Do identyfikacji całego łańcucha, a więc i nieznanego jądra początkowego, wystarczy znać choćby jedno ogniwo tego łańcucha. Często zaś jest tak, że znane nam jest z wcześniejszych badań już jądro-córka.

Podstawą powodzenia tej metody jest fakt, że prawie wszystkie jądra najcięższe otrzymane dotychczas doznają kilku rozpadów α , zanim ulegną jakiemuś innemu rodzajowi rozpadu (np. rozszczepieniu na dwa porównywalne fragmenty). Możliwe jest więc zaobserwowanie ich łańcuchów genetycznych.

Stwierdzenia, że kolejne rozpady α należą do jednego łańcucha genetycznego, dokonuje się przez ustalenie odpowiednich korelacji przestrzennych i czasowych między tymi wydarzeniami. Ustala się mianowicie, że kolejne rozpady zachodzą dokładnie w tym samym miejscu detektora, na który padło badane jądro (atom). Miejsce takie w detektorze półprzewodnikowym (krzemowym) można ustalić obecnie z dokładnością do ok. 0,1 mm, przez pomiar odpowiednich impulsów elektrycznych wywołanych przez padanie lub rozpad jądra. Jeśli wziąć pod uwagę, że powierzchnia całego detektora wynosi np. 28 cm^2 , to widać, jak mało prawdopodobne jest zaobserwowanie w tym samym miejscu dwóch rozpadów nie należących do tego samego łańcucha genetycznego. Szczególnie jeśli się pamięta, że wszystkie rozpady jednego łańcucha odbywają się w przeciągu (rejestrowanego) czasu rzędu sekund czy nawet milisekund, a kolejne, nowe jądra rejestruje się w odstępach godzin, dni czy nawet tygodni. Dlatego uważa się, że metoda ta, zastosowana naturalnie z całą precyzją naukową, pozwala właściwie niewątpliwą identyfikację nowego jądra i w szczególności nowego pierwiastka, nawet w przypadku obserwacji tylko jednego atomu.

Rys. 2, zaczerpnięty z pracy [3], podaje przykład trzech łańcuchów genetycznych, zaobserwowanych przy syntezie dwóch izotopów pierwiastka 110 [8]



Rys. 2. Przykłady trzech łańcuchów genetycznych zaobserwowanych w trakcie syntezy pierwiastków 110 i 111. Dla podkreślenia ich oryginalności pozostawiliśmy zapis daty i godziny ich obserwacji [3]

oraz jednego izotopu pierwiastka 111 [9]. Podane są czasy życia kolejnych jąder łańcucha oraz energie kinetyczne emitowanych cząstek α . W wypadku obu izotopów pierwiastka 110 już jądro-córka było znane wcześniej i identyfikowało cały łańcuch, a zatem i nowo odkryte jądro wyjściowe. Pozostałe jądra łańcucha potwierdzały tylko poprawność identyfikacji. W wypadku pierwiastka 111 dopiero jądro $^{260}105$ było znane wcześniej i pozwoliło zidentyfikować łańcuch. Tutaj zatem długość zaobserwowanego łańcucha była bardzo ważna. Gdyby wystąpiły w nim tylko 3 ogniwa (3 rozpady α), nie wiedzielibyśmy, co zostało zaobserwowane. Dopiero czwarty rozpad pozwolił na identyfikację, a piąty potwierdził jej trafność. Pozwoliło to na odkrycie „za jednym zamachem” aż trzech nowych, bardzo ciężkich jąder: $^{264}107$, $^{268}109$ i $^{272}111$, w tym jednego nowego pierwiastka: 111. Podobne 2 łańcuchy zostały zaobserwowane później (w lutym 1996 r.) w Darmstadzie (RFN) dla pierwiastka 112 [10], najcięższego z obecnie znanych. Dokładniejszy opis syntezy tego pierwiastka podany został w pracy [10], a także w artykule [11]. Szczegółowy opis współczesnego eksperymentu, w którym wytwarza się i identyfikuje najcięższe pierwiastki, można znaleźć np. w pracy [3].

2.3. NAZWY

Nazwy pierwiastków transuranowych od neptunu ($Z = 93$) do fermu ($Z = 100$) proponowane były i zatwierdzane w sposób „gładki”, bezkonfliktowy. Wszystkie te pierwiastki wytworzone zostały w USA w latach 1940–1955 i zidentyfikowane metodami chemicznymi. Choć grupy odkrywców poszczególnych pierwiastków doraźnie różniły się, to wszystkie one były blisko związane z grupą fizyków i chemików pracujących w Laboratorium Lawrence’a w Berkeley, z G. T. Seaborgiem na czele, gdzie wykonane zostały główne prace nad ich odkryciem. Kontrowersje zaczęły się dopiero od pierwiastka 102 i towarzyszyły już właściwie wszystkim dalszym pierwiastkom, aż do 112 włącznie. Do powstania sporów przyczyniły się głównie dwa czynniki. Pierwszy to trudności syntezy tych pierwiastków, powodujące, że otrzymano je w bardzo małych ilościach, co przy dodatkowo krótkich czasach ich życia uniemożliwiało identyfikację chemiczną. Drugi czynnik to powstanie kilku niezależnych i współzawodniczących ze sobą ośrodków, w których prowadzono prace nad ich syntezą. Był to początkowo Instytut Nobla w Sztokholmie, gdzie w 1957 r. dokonano próby syntezy pierwiastka 102 (stąd zaproponowana jego nazwa nobel). Następnie do badań tych dołączył na początku lat sześćdziesiątych Zjednoczony Instytut Badań Jądrowych w Dubnej (ZSRR), a w drugiej połowie lat siedemdziesiątych – Instytut Ciężkich Jonów (GSI) w Darmstadzie (RFN). Wszystkie te ośrodki dysponowały akceleratorami ciężkich jonów, potrzebnymi, jak już wspomnieliśmy, do syntezy pierwiastków cięższych od mendelewu. (Podjęcie prac w tych ośrodkach oznaczało powrót badań nad syntezą najcięższych pierwiastków do Europy, po długiej przerwie od 1939 r.)

Kontrowersje między tymi zespołami na temat pierwszeństwa odkrycia poszczególnych pierwiastków transfermowych, jego poprawności lub też głównego wkładu w odkrycie miały konsekwencje w zaproponowanych nazwach. Zespół bowiem, który przypisywał sobie pierwszeństwo lub główny wkład w odkrycie, proponował swoją nazwę. Zdarzało się więc, że jeden pierwiastek (np. 103, 104, 105) miał dwie lub więcej zaproponowanych nazw i różne te nazwy występowały w różnych tablicach pierwiastków. Spowodowało to, że Międzynarodowa Unia Fizyki Czystej i Stosowanej (IUPAP) oraz Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) podjęły wspólnie w roku 1985 decyzję o powołaniu specjalnej Grupy Roboczej Pierwiastków Transfermowych (Transfermium Working Group), która miała wyjaśnić, kto właściwie jest odkrywcą poszczególnych pierwiastków. W skład tej grupy, utworzonej w 1987 r., weszli fizycy i chemicy z różnych krajów, jednak spoza krajów bezpośrednio zainteresowanych (tj. Niemiec, Stanów Zjednoczonych i Związku Radzieckiego, a także Izraela i Szwecji), z których naukowcy pretendowali do uznania dokonania odkrycia. W jej skład wchodził m.in. polski fizyk – prof. Andrzej Hrynkiewicz z Instytutu Fizyki Jądrowej im. H. Niewodniczańskiego w Krakowie. Celem grupy było opracowanie kryteriów, jakie powinno spełniać odkrycie, by mogło być uznane, oraz zastosowanie tych kryteriów do ustalenia, który z pierwiastków transfermowych można uznać za odkryty, a także, którym grupom i ewentualnie w jakim stopniu odkrycie to należy przypisać. Grupa nie zajmowała się sprawą nazw pierwiastków, gdyż tym zagadnieniem zajmuje się specjalna komisja IUPAC-u odpowiedzialna za nazewnictwo z zakresu chemii nieorganicznej. Rezultaty prac grupy, przeprowadzonych w latach 1987–1992, podsumowane zostały w obszernym raporcie [12] (spis autorów raportu podaje skład grupy), do którego odsyłamy czytelników zainteresowanych szczegółami (por. także artykuł [13]).

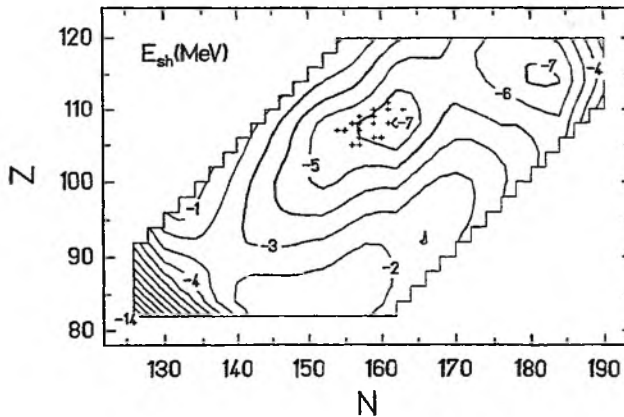
W wyniku prac grupy zespoły uznane za odkrywców lub za głównych współodkrywców zaproponowały nazwy pierwiastków transfermowych, w pewnym stopniu uzgodnione między sobą. Po okresie pewnych jeszcze dyskusji, 30 sierpnia 1997 r. Rada IUPAC-u przyjęła następujące nazwy dla pierwiastków 101–109: 101 – mendelevium (Md), 102 – nobelium (No), 103 – lawrencium (Lr), 104 – rutherfordium (Rf), 105 – dubnium (Db), 106 – seaborgium (Sg), 107 – bohrium (Bh), 108 – hassium (Hs) i 109 – meitnerium (Mt). Propozycja polskich nazw, wysunięta przez Podkomisję Nomenklatury Nieorganicznej Polskiego Towarzystwa Chemicznego brzmi [14]: mendelew, nobel, lorens (te trzy nazwy przyjęte zostały już wiele lat temu), rutherford, dubn, seaborg, bohr, has i meitner. W pisowni 6 ostatnich pierwiastków przyjęto przekonującą, jak się wydaje, zasadę oryginalnej pisowni nazwiska lub miejsca, które odkrywcy chcieli uczcić, a nie pisowni fonetycznej, która może utrudnić skojarzenie z tą osobą lub miejscem. Wydaje się, że dla pełnej realizacji tej zasady, nazwa pierwiastka 105 mogłaby brzmieć „dubna”. Pewne opory może tu naturalnie wywoływać przyzwyczajenie, że nazwy pierwiastków są głównie rodzaju męskiego. Ale mamy przecież nazwy: cyna, miedź, platyna, rtęć i siarka.

3. OPIS TEORETYCZNY WŁASNOŚCI I NIEKTÓRE WYNIKI

Do opisu własności jądra atomowego często stosuje się tzw. przybliżenie makroskopowo-mikroskopowe. W przybliżeniu tym energia (masa) jądra przedstawiona jest jako suma dwóch części: makroskopowej i mikroskopowej. Część makroskopowa, będąca główną częścią energii, opisywana jest przez model jądra, który nie uwzględnia jego struktury powłokowej, np. przez model kroplowy (naładowana elektrycznie kropla cieczy) lub jego ulepszenia. Część mikroskopowa zaś opisuje wewnętrzną strukturę jądra, o której wiemy, że jest strukturą powłokową, podobnie jak struktura atomowa (tj. struktura powłok elektronowych atomu). Część mikroskopowa poprawia więc część makroskopową o efekty struktury powłokowej i dopiero suma tych dwóch części daje poprawny opis energii (masy) jądra. Struktura wewnętrzna (mikroskopowa) jądra opisywana jest przez jądrowy potencjał jednocząsteczkowy (np. typu Woodsa-Saxona), podobnie jak struktura atomowa opisywana jest przez potencjał kulombowski.

Jak wspominaliśmy, ta mikroskopowa część (poprawka powłokowa) jest szczególnie ważna dla najcięższych jąder, gdyż bez niej jądra te nie istniałyby.

Rys. 3, zaczerpnięty z pracy [15], pokazuje mapę poprawki powłokowej, E_{sh} , do energii jądra w jego stanie podstawowym. Widać, że dla wszystkich



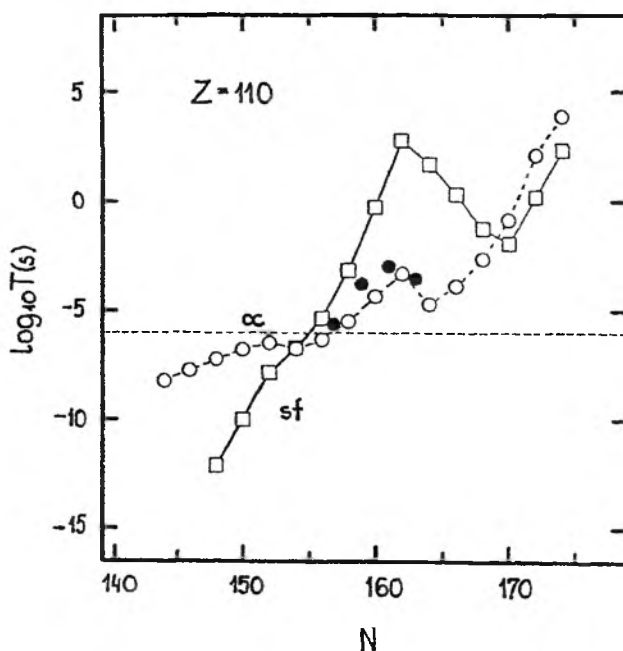
Rys. 3. Mapa konturowa poprawki powłokowej E_{sh} do energii jądra, w funkcji liczby protonów Z i neutronów N jądra. Krzyżyki oznaczają najcięższe jądra zaobserwowane dotychczas [15]

rozważonych tu jąder poprawka ta jest ujemna, tzn. zmniejsza ich masę, czyli zwiększa ich wiązanie, ich trwałość. Widoczne są trzy obszary podwyższonej trwałości: jeden około ołowiu ^{208}Pb ($E_{sh} = -14,3$ MeV), drugi około jądra $^{270}_{108}\text{Hs}$ ($E_{sh} = -7,2$ MeV) i trzeci w pobliżu jądra $^{296}_{114}\text{Ubn}$ ($E_{sh} = -7,2$ MeV). Centra tych obszarów, tzn. jądra ^{208}Pb , $^{270}_{108}\text{Hs}$ i $^{296}_{114}\text{Ubn}$, to jądra o zamkniętych (lub prawie zamkniętych) powłokach protonowych i neutronowych; stąd ich podwyższona trwałość.

Jądro ^{208}Pb jest dobrze znanym doświadczalnie kulistym jądrem trwałym. Jądro $^{270}_{108}\text{Hs}$ (^{270}Hs) zostało przewidziane teoretycznie [16] jako jądro zdefor-

mowane o zamkniętej powłoce zarówno protonowej ($Z = 108$), jak i neutronowej ($N = 162$). Otrzymane w obliczeniach silne powłoki dla jądra zdeformowanego były wynikiem nieoczekiwanym. Przez długi czas sądzono bowiem, że w jądrze zdeformowanym, wskutek obniżonej symetrii kształtu w stosunku do jądra kulistego (i odpowiednim zniesieniu degeneracji poziomów), rozkład poziomów jednocząstkowych będzie zbliżony do jednorodnego, a zatem, że efekty powłokowe będą słabe. Dopiero szczegółowe badania, uwzględniające możliwość dość złożonych kształtów jąder, doprowadziły do wyniku przedstawionego na rys. 3.

Rys. 4, zaczerpnięty z pracy [17], ilustruje porównanie przewidywań teoretycznych dla czasów połowicznego zaniku T (puste kółka i kwadraty) z otrzymanymi później wynikami doświadczalnymi (czarne kółka), na przykładzie jąder pierwiastka o $Z = 110$. Przewidywania teoretyczne wskazywały, że zbadane później doświadczalnie jądra powinny się rozpadać przez emisję cząstki α (krótszy czas T_α połowicznego zaniku ze względu na ten proces), a nie przez samorzutne rozszczepienie (dłuższy czas T_{sf}) i podawały, jaki ten czas powinien być. Wynik obserwacji okazał się z tym zgodny. Warto zwrócić uwagę, że widoczny na rys. 4 wzrost czasu życia jądra przy zbliżaniu się do zamkniętej powłoki neutronowej dla $N = 162$ jest właśnie wpływem tej powłoki na trwa-

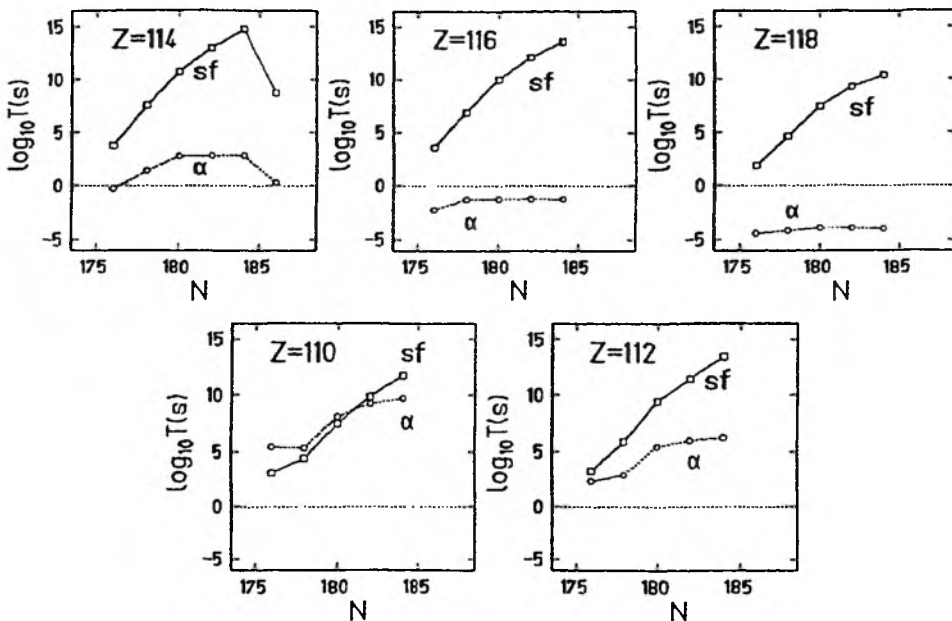


Rys. 4. Porównanie przewidzianych teoretycznie czasów połowicznego zaniku T ze względu na rozpad α (puste kółka) i samorzutne rozszczepienie (puste kwadraty) z otrzymanymi później wartościami doświadczalnymi (czarne kółka, rozpad α) dla jąder pierwiastka 110. Czasy T podane są tu w sekundach [17]

łość jądra. To ten wpływ powoduje, że zmierzony ostatnio [18] czas połowicznego zaniku ciężkiego izotopu seaborga ^{266}Sg ($Z = 106$, $N = 160$) wynosi 21 s, podczas gdy odpowiedni czas dla zszyntetyzowanego już dość dawno temu [19] lekkiego izotopu tego pierwiastka ^{260}Sg ($N = 154$) wynosi tylko 7,2 ms. To ten wpływ powłoki przy $N = 162$ zatem sprawia, że cięższy izotop ^{266}Sg czyni ten pierwiastek dostępnym do badań radiochemicznych, podczas gdy lekki izotop ^{260}Sg nie dawał takiej możliwości.

Warto także zauważyć na rys. 4, że po lokalnym spadku czasów życia (po przekroczeniu zamkniętej powłoki przy $Z = 162$) teoria przewiduje ponowny ich wzrost ze wzrostem liczby neutronów N . Związane to jest ze zbliżaniem się do następnej przewidywanej przez teorię [20, 21] zamkniętej powłoki przy $N = 184$, a związanej już z trzecim obszarem podwyższonej trwałości, pokazanym na rys. 3.

Dokładniej sytuację przewidywaną dla tego obszaru ilustruje rys. 5, zaczerpnięty z pracy [22] (por. także prace [23]). Pokazuje on czasy połowicznego zaniku dla jąder pierwiastków o liczbie atomowej $Z = 110-118$. Widać, że dla większości tych jąder oczekiwany jest rozpad α , gdyż czas T_α jest mniejszy od czasu T_{sf} . Interesujące jest, że dla niektórych z tych jąder czas życia może być długi, rzędu roku czy nawet kilkuset lat. Takie jądra będzie można gromadzić, jeśli naturalnie będziemy potrafili je wytworzyć. Rozszerzyłyby to możliwości badania ich własności fizycznych i umożliwiło także badanie własności chemicznych odpowiadających im atomów.

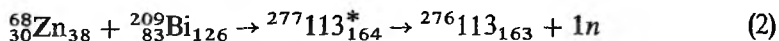


Rys. 5. Przewidywania teoretyczne dla czasów połowicznego zaniku T dla jąder z obszaru trzeciego o $Z = 110-118$ [22]

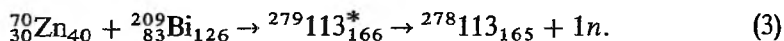
4. PERSPEKTYWY

Trudno dzisiaj powiedzieć, jak daleko jeszcze będziemy mogli się posunąć w syntezie cięższych jąder i w szczególności cięższych pierwiastków. Prace teoretyczne wskazują, że jeszcze sporo jąder cięższych może mieć dostatecznie długie czasy życia, by je zarejestrować, jeśli zostaną wytworzone. Dużo mniej jednak możemy powiedzieć na temat możliwości ich wytworzenia.

Prace jednak trwają i powoli posuwamy się naprzód. W Instytucie Ciężkich Jonów w Darmstadcie (RFN) trwają prace nad syntezą pierwiastka 113. Byłby on wytworzony w reakcji [24]

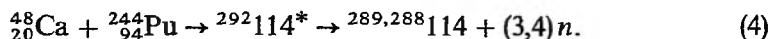


lub



Są to więc reakcje bardzo podobne do reakcji (1), w której wytworzony został pierwiastek 112. Pierwsze próby przeprowadzenia tych reakcji nie dały jednak pozytywnego wyniku.

W Zjednoczonym Instytucie Badań Jądrowych w Dubnej zaś planowane jest [25] przeprowadzenie reakcji



W tym wypadku oczekuje się, że jądro złożone ${}_{114}^{292}\text{114}^*$ będzie silniej wzbudzone niż w reakcjach (1)–(3) i wyemituje 3 lub 4 neutrony. Warto zwrócić uwagę, że gdyby udało się przeprowadzić reakcję (4), znaleźlibyśmy się już w dyskutowanym uprzednio obszarze trzecim, tj. w pobliżu jąder, dla których przewidywane czasy życia podane są na rys. 5. Z pierwszych doniesień z Dubnej (styczeń 1999) wynika, że w podjętym już eksperymencie zostało zaobserwowane jedno jądro ${}_{114}^{289}\text{114}$. Wynik ten nie jest jednak na razie opublikowany.

Uzupełnienie: W maju 1999 r. doniesiono z Berkeley o syntezie pierwiastków 116 i 118.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] G. T. Seaborg, W. D. Loveland, *The Elements Beyond Uranium*, J. Wiley, New York 1990.
- [2] A. Sobiczewski, *Postępy Fiz.*, 1993, **44**, 235.
- [3] P. Armbruster, S. Hofmann, A. Sobiczewski, *ibid.*, 1995, **46**, 431.
- [4] S. Hofmann, *Rep. Prog. Phys.*, 1998, **61**, 639.
- [5] A. Bilewicz, *Wiad. Chem.*, 1999, **53**, 631.
- [6] R. Smolańczuk, J. Skalski, A. Sobiczewski, *Phys. Rev.*, 1995, **C52**, 1871.
- [7] Z. Patyk, A. Sobiczewski, P. Armbruster, K.-H. Schmidt, *Nucl. Phys.*, 1989, **A491**, 267.

- [8] S. Hofmann, V. Ninov, F. P. Hessberger, P. Armbruster, H. Folger, G. Muenzenberg, H. J. Schoett, A. G. Popeko, A. V. Yeremin, A. N. Andreyev, S. Saro, R. Janik, M. Leino, *Z. Phys.*, 1995, **A350**, 277.
- [9] S. Hofmann, V. Ninov, F. P. Hessberger, P. Armbruster, H. Folger, G. Muenzenberg, H. J. Schoett, A. G. Popeko, A. V. Yeremin, S. Saro, R. Janik, M. Leino, *Z. Phys.*, 1995, **A350**, 281.
- [10] S. Hofmann, V. Ninov, F. P. Hessberger, P. Armbruster, H. Folger, G. Muenzenberg, H. J. Schoett, A. G. Popeko, A. V. Yeremin, S. Saro, R. Janik, M. Leino, *Z. Phys.*, 1996, **A354**, 229.
- [11] A. Sobiczewski, *Postępy Fiz.*, 1996, **47**, 495.
- [12] R. C. Barber, N. N. Greenwood, A. Z. Hrynkiewicz, Y. P. Jeannin, M. Lefort, M. Sakai, I. Ulehla, A. H. Wapstra, D. H. Wilkinson, *Prog. Part. Nucl. Phys.*, 1992, **29**, 453.
- [13] A. Hrynkiewicz, A. Sobiczewski, *Postępy Fiz.*, 1994, **45**, 111.
- [14] Z. Stasicka, *Postępy Fiz.*, 1998, **49**, 175.
- [15] R. Smolańczuk, A. Sobiczewski, [w:] *Proc. XV Nucl. Phys. Conf.: „Low Energy Nuclear Dynamics”*, St. Petersburg (Russia) 1995, Yu. Ts. Oganessian, W. von Oertzen, R. Kalpakchieva (red.), World Scientific, Singapore 1995, s. 113.
- [16] Z. Patyk, A. Sobiczewski, *Nucl. Phys.*, 1991, **A533**, 132.
- [17] A. Sobiczewski, [w:] *Proc. of the R. A. Welch Foundation 41st Conf. on Chemical Research: „The Transactinide Elements”*, Houston (USA) 1997, The R.A. Welch Foundation, Houston, 1997 chapt. 13.
- [18] A. Tuerler, R. Dressler, B. Eichler, H. W. Gaeggeler, D. T. Jost, M. Schaedel, W. Bruechle, K. E. Gregorich, N. Trautmann, S. Taut, *Phys. Rev.*, 1998, **C57**, 1648.
- [19] G. Muenzenberg, S. Hofmann, H. Folger, F. P. Hessberger, J. Keller, K. Poppensieker, B. Quint, W. Reisdorf, K.-H. Schmidt, H. J. Schoett, P. Armbruster, M. E. Leino, R. Hingmann, *Z. Phys.*, 1985, **A322**, 227.
- [20] A. Sobiczewski, F. A. Gareev, B. N. Kalinkin, *Phys. Lett.*, 1966, **22**, 500.
- [21] H. Meldner, *Ark. Phys.*, 1967, **36**, 593.
- [22] R. A. Gherghescu, Z. Patyk, J. Skalski, A. Sobiczewski, *Proc. Int. Workshop: „Research with Fission Fragments”*, Benediktbeuern, Germany 1996, T. von Egidy, D. Habs, F. J. Hartmann, K. E. G. Loebner and H. Nifenecker (red.) World Scientific, Singapore 1997, p. 116.
- [23] R. Smolańczuk, *Phys. Rev.*, 1997, **C56**, 812.
- [24] S. Hofmann, wiadomość prywatna, 1998.
- [25] Yu. Ts. Oganessian, wiadomość prywatna, 1998.

Praca wpłynęła do Redakcji 23 lutego 1999

**WŁASNOŚCI CHEMICZNE
PIERWIASTKÓW TRANSFERMOWYCH***
**CHEMICAL PROPERTIES
OF TRANSFERMIUM ELEMENTS**

Aleksander Bilewicz

*Zakład Radiochemii, Instytut Chemii i Techniki Jądrowej,
ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa*

Abstract

Wstęp

1. Chemia pojedynczego atomu
 2. Własności chemiczne mendelewu i nobelu
 3. Badanie własności chemicznych pierwiastków o $Z > 102$
 - 3.1. Pierwiastek 103 – lorens (Lr)
 - 3.2. Pierwiastek 104 – rutherford (Rf)
 - 3.3. Pierwiastek 105 – dubna (Db)
 - 3.4. Pierwiastek 106 – seaborg (Sg)
 4. Przewidywane własności chemiczne pierwiastków 107–112
- Piśmiennictwo cytowane

* Pracę dedykuję Profesorowi Sławomirowi Siekierskiemu z okazji pięćdziesięciolecia Jego działalności naukowej.

ABSTRACT

The chemical properties of transfermium elements are reviewed. The specific aspects of chemical operation with single atoms were briefly discussed. The chemical behaviour of mendelevium, nobelium and lawrencium is similar to that of the heaviest actinides. The only difference is the stabilization of +2 oxidation state in Md and No compounds. The chemical properties of the first three transactinide elements were compared with the properties of their lighter congeners in groups 4, 5 and 6 of the periodic table. The experimental results were compared with theoretical calculations. Special attention was paid to the influence of relativistic effects on the properties of the heaviest elements and their compounds.

WSTĘP

Najcięższym pierwiastkiem chemicznym występującym w naturze jest pluton. Mikroślady jego najdłużej żyjącego izotopu ^{244}Pu o czasie połowicznego rozpadu $8 \cdot 10^7$ lat dotrwały do naszych czasów i zostały zidentyfikowane metodą spektrometrii masowej [1]. Pierwiastki cięższe od plutonu otrzymywano w wysokostrumieniowych reaktorach badawczych, w próbnym wybuchach bomb termojądrowych oraz w akceleratorach ciężkich jonów.

Pierwiastki o liczbach atomowych do 100 (ferm) włącznie mają stosunkowo stabilne izotopy, które otrzymywane są w wystarczająco dużych ilościach, aby można było zbadać ich własności chemiczne. Badania te potwierdziły hipotezę Seaborga [2], który przewidywał, że 14 pierwiastków począwszy od aktynu tworzy oddzielną grupę, powstałą przez zapełnienie orbitali $5f$, analogiczną do $4f$ -elektronowych lantanowców.

Ferm jest najcięższym pierwiastkiem otrzymanym w ilościach wagowych. Pierwiastki cięższe od Fm są dostępne jedynie w ilościach pojedynczych atomów. Ponieważ pierwiastki te nie tworzą własnej fazy, nie jest możliwe wyznaczenie dla nich tak podstawowych własności fizycznych, jak ciężar właściwy, temperatura topnienia itd. Oczywiście, nie można także przeprowadzać żadnych badań spektroskopowych. Ich własności chemiczne można jedynie zbadać, operując pojedynczymi krótkożyciowymi atomami.

1. CHEMIA POJEDYNCZEGO ATOMU

Dla pojedynczych atomów klasyczne prawo działania mas przestaje obowiązywać, ponieważ jeden atom w tym samym czasie nie może występować w różnych formach chemicznych będących w stanie równowagi [3, 4]. W chemii pojedynczego atomu pojęcie równowagi chemicznej powinno być zastąpione inną koncepcją, w której odpowiednie stężenia lub aktywności są zastąpione prawdopodobieństwami znalezienia się atomu w danym stanie. Specyfiką reakcji pojedynczych atomów najcięższych pierwiastków jest krótki czas życia ich izotopów. Dla reakcji jednostopniowej:



gdzie pojedynczy atom M wymienia ligandy X i Y występujące w makroilościach, osiągnięcie stanu równowagi zależy od energii aktywacji reakcji biegnących w lewą i prawą stronę [5]. I tak np. jeśli energia aktywacji wynosi $85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, to w czasie 10 s zajdą jedynie 3 wymiany między stanami $\text{MX} + \text{Y}$ a $\text{MY} + \text{X}$ i układ będzie bardzo odległy od stanu równowagi. Jeżeli jednak energia aktywacji będzie mniejsza od $65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, to w czasie tym zajdzie ponad $2 \cdot 10^4$ wymian ligandów i układ zbliży się do stanu równowagi.

Reakcja (1) może np. przedstawiać proces adsorpcji na powierzchni (gdzie Y reprezentuje centra aktywne), wymianę jonową itp. [6].

W procesie międzyfazowego podziału pierwiastków 101–106, gdzie operuje się pojedynczymi atomami o krótkim czasie połowicznego rozpadu, średni współczynnik podziału może być wyznaczony jedynie przez przeprowadzenie dużej liczby identycznych procesów. Ważne jest także, aby energia aktywacji zachodzących reakcji nie była większa od $70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [6]. Przy spełnieniu takich warunków wartości uzyskane dla pojedynczego atomu będą mogły być porównywane z wartościami uzyskanymi dla pierwiastków występujących w większych ilościach.

Zastosowanie procesów chromatograficznych pozwala ograniczyć liczbę eksperymentów koniecznych do identyfikacji własności pierwiastka [6]. W doświadczeniach chromatograficznych w trakcie przechodzenia badanego atomu przez kolumnę o bardzo dużej liczbie pól teoretycznych następuje wielokrotne powtórzenie procesu jednostkowego i statystyka związana z dużą liczbą atomów zostaje zastąpiona statystyką związaną z dużą liczbą powtórzeń. Oczywiście, badania te mogą być prowadzone jedynie dla układów, w których równowaga osiągnana jest bardzo szybko.

WŁASNOŚCI CHEMICZNE MENDELEWU I NOBELU

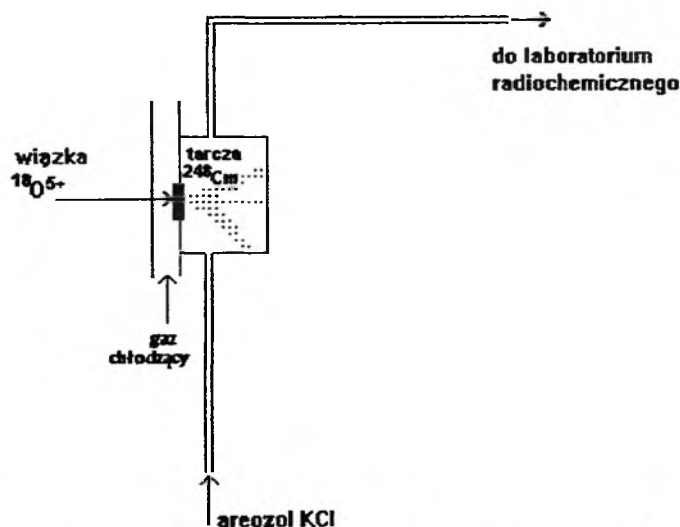
Pierwiastek 101, mendelew, zsyntezowano, korzystając z cyklotronu przez naświetlanie tarczy ^{253}Es strumieniem cząstek α [7], pierwiastek 102, nobel, otrzymano przez bombardowanie tarczy ^{244}Cm jonami ^{12}C [8]. Dane eksperymentalne dotyczące tych pierwiastków uzyskano, przeprowadzając proste reakcje chemiczne w fazie ciekłej lub gazowej i porównując zachowanie się tych pierwiastków z zachowaniem się ich lżejszych analogów.

Mendelew i nobel zidentyfikowano po raz pierwszy, dysponując tylko kilkunastoma krótko żyjącymi atomami. Jednakże później zsyntezowano ich nowe, bardziej trwałe izotopy o czasie połowicznego rozpadu powyżej 1 godziny i w ilościach rzędu tysięcy atomów. Pozwoliło to na pełną w zasadzie identyfikację chemiczną tych pierwiastków. Stwierdzono, że Md może występować na stopniu utlenienia +3 i +2 [9], a No, ze względu na obecność całkowicie zapełnionej powłoki $5f^{14}$, jest trwały tylko na stopniu utlenienia +2. Silva i wsp. [10] wyznaczyli standardowy potencjał układu $E_{\text{No}^{3+}/\text{No}^{2+}}$, który wynosił 1,4–1,5 V, David i wsp. zaś [11] wyznaczyli metodą radiokulometrii potencjał redukcji układu $E_{\text{No}^{2+}/\text{No}^0}$, który wynosił $-2,49 \text{ V}$. Metodą chromatograficzną wyznaczono promienie jonowe Md^{3+} , Md^{2+} i No^{2+} [11, 12], a uzyskane wartości dobrze zgadzały się z przewidywaniami teoretycznie. Promień jonowy No^{2+} dla liczby koordynacyjnej 6 wynosi 105 pm, co wskazuje na duże podobieństwo No^{2+} do Ca^{2+} ($r_j = 100 \text{ pm}$) [11].

Ze względu na efekt całkowicie wypełnionej powłoki $5f^{14}$ można się było spodziewać istnienia jonu Md^+ . Jednakże poza jednym doniesieniem Mikheeva i wsp. [13], którzy zaobserwowali, że w środowisku redukującym Md współkrystalizuje z czterochloroplatynianem rubidu, w żadnej z późniejszych prac nie potwierdzono możliwości istnienia trwałego stopnia utlenienia +1 dla mendelewu.

3. BADANIA WŁASNOŚCI CHEMICZNYCH PIERWIĄSTKÓW O $Z > 102$

Pierwiastki o liczbie atomowej powyżej 102 mają już tylko bardzo krótkożyłowe izotopy nadające się do identyfikacji chemicznej. Otrzymuje się je, stosując aktynowce jako tarcze i neutronowo nadmiarowe izotopy pierwiastków jako cząstki bombardujące. Jako tarcz używano najczęściej ^{232}Th , ^{238}U , ^{244}Pu , ^{248}Cm , ^{249}Bk , ^{249}Cf i ^{254}Es , a jako cząstki bombardujące ^{18}O , ^{22}Ne , ^{26}Mg , ^{30}Si i ^{34}S . Przekroje czynne dla reakcji syntezy pierwiastków 103–106 są bardzo małe (rzędu nano- i pikobarnów), co powoduje, że otrzymuje się je z wydajnością poniżej 1 atomu na minutę. Zsyntezowane atomy są wybijane z tarczy, osadzają się na cząstkach aerozolu chlorku potasowego i transportowane są kapilarą do laboratorium radiochemicznego (rys. 1). Badanie własności chemicznych pierwiastków cięższych od nobelu jest bardzo trudne ze względu na krótki czas życia ich izotopów i bardzo małą wydajność, z jaką są otrzymywane. Mimo tych ograniczeń od 1955 r., kiedy to Albert Ghiorso zsyntezował i zidentyfikował na drodze chemicznej 17 atomów lorensu, ukazały się dziesiątki prac poświęconych własnościom chemicznym pierwiastków



Rys. 1. Schemat instalacji do syntezy i badania własności chemicznych rutherfordu

103–105. Badania takie są możliwe dzięki bardzo szybkim i selektywnym chemicznym metodom wydzielania tych pierwiastków z materiału tarczowego, a także faktu, że jądra tych pierwiastków ulegają rozpadowi z emisją cząstek α o wysokich energiach rzędu 8–9 MeV, czyli w zakresie, w którym w widmie alfa nie obserwuje się interferencji od innych radionuklidów. Badania te są żmudne i kosztowne, ale są one niezmiernie interesujące dla chemików, ze względu na unikatową możliwość badania własności chemicznych pierwiastków, w których ze względu na duży ładunek jądra elektrony osiągają prędkości porównywalne z prędkością światła. Efekt ten, zwany relatywistycznym, może powodować, że zostaje zakłócona periodyczność w dolnej części układu okresowego. W konsekwencji własności chemiczne najcięższych pierwiastków mogą się znacznie różnić od własności ich lżejszych sąsiadów w grupie. Efekt relatywistyczny oraz jego wpływ na własności chemiczne ciężkich pierwiastków został ostatnio opisany w licznych monografiach [14–17].

3.1. PIERWIASTEK 103 – LORENS (Lr)

Według hipotezy aktynowcowej [2] położenie Lr w układzie okresowym wskazuje, że pod względem własności chemicznych powinien on być podobny do lutetu – ostatniego lantanowca. W związku z tym można się było spodziewać, że będzie miał konfigurację elektronową $[\text{Rn}]5f^{14}6d7s^2$. Jednakże wielokonfiguracyjne obliczenia metodą Diraca–Focka, uwzględniające wpływ efektu relatywistycznego, wskazują na większe prawdopodobieństwo występowania Lr w konfiguracji $[\text{Rn}]5f^{14}7s^27p_{1/2}$ [18]. Wynika to z wpływu efektu relatywistycznego, który powoduje, że energia orbitali $7s$ i $7p_{1/2}$ obniża się w stosunku do energii orbitalu $6d_{3/2}$ [19]. Należałoby więc oczekiwać większego podobieństwa Lr do p -elektronowego Tl o konfiguracji $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p$ niż do d -elektronowego Lu [20]. Konsekwencją tego powinna być większa lotność atomów Lr [21], gdyż dla Lu temperatura topnienia wynosi 1655°C , a temperatura wrzenia -3300°C , podczas gdy dla Tl odpowiednio 303°C i 1460°C . Jednakże dane eksperymentalne uzyskane metodą chromatografii gazowej [22] wykazały, że w warunkach redukujących w temperaturze 1000°C pary Lr^0 nie adsorbują się ani w kolumnie platynowej, ani w kwarcowej. Wyniki te nie mogły więc rozstrzygnąć, czy lorens ma charakter pierwiastka p - czy d -elektronowego.

Ze względu na silną relatywistyczną stabilizację elektronów na orbitalu $7s$ można się spodziewać istnienia stabilnego Lr^+ [23]. Oderwanie elektronu $7p_{1/2}$ powinno być stosunkowo łatwe, podczas gdy jonizacja do stopnia utlenienia $+2$ i $+3$ wymaga usunięcia silniej już stabilizowanych elektronów $7s$. Badania w roztworach wodnych z użyciem zautomatyzowanej aparatury chromatograficznej ARCA [24] wykazały jednak, że lorens ulega elucji roztworem α -hydroksymaślanu z kolumny kationitowej w takiej samej objętości, w jakiej eluują się

jony Er^{3+} . Świadczyło to jednoznacznie, że lorens w roztworach wodnych występuje jako Lr^{3+} . Na podstawie liniowej zależności współczynnika podziału od promienia jonowego ciężkich lantanowców i aktynowców w układzie α -hydroksymaślan–silnie kwaśny kationit wyznaczono promień jonowy Lr^{3+} , który wynosił 88,1 pm [23].

Dotychczasowe próby uzyskania Lr^+ nie powiodły się, mimo iż do redukcji Lr^{3+} stosowano tak silne reduktory, jak Eu^{2+} , Cr^{2+} czy chlorowodorek hydroksyloaminy [23]. Obecności Lr^+ bezskutecznie poszukiwano w tej samej frakcji eluatu z kolumny kationitowej, w jakiej elują się kationy metali alkalicznych [25]. W innym doświadczeniu Loughheed i wsp. [26] próbowali bez powodzenia współstrącać jony lorensu z kationami Rb^+ , stosując czterofenylboran sodowy oraz kwas chloroplatynowy. Badanie możliwości istnienia Lr^+ jest interesujące, tym bardziej że hipotetyczny Lr^+ byłby największym znanym kationem metalu [27]. Jego promień orbitalny byłby wyznaczany przez orbital o głównej liczbie kwantowej 7 ($7s$), w wyniku czego promień jonowy Lr^+ powinien wynosić około 200 pm [27], byłby więc większy o 20 pm od promienia największego dotychczas znanego kationu, Fr^+ . Jest wielce prawdopodobne, że dotychczasowe trudności z identyfikacją obecności Lr^+ wynikały z faktu, że w cytowanych pracach poszukiwano go jako kationu podobnego do Rb^+ . Ponieważ jednak jego promień jonowy powinien być większy od promienia Rb^+ o ok. 50 pm, ewentualnie powstały Lr^+ nie musiał się eluować w tej samej frakcji co Rb^+ ani współstrącać się z tym kationem.

Dotychczas uzyskane wyniki badań własności chemicznych lorensu, zarówno w roztworze, jak i w fazie gazowej, nie rozstrzygnęły zagadnienia kluczowego ze względu na budowę układu okresowego, mianowicie czy Lr wykazuje większe podobieństwo do p -elektronowego Tl, czy do d -elektronowego Lu.

3.2. PIERWIASTEK 104 – RUTHERFORD (Rf)

Zgodnie z zasadą prostej rozbudowy układu okresowego rutherford powinien być pierwszym pierwiastkiem transaktynowcowym i należeć do grupy tytanowców. Jego konfiguracja elektronowa jako analogu tytanu, cyrkonu i hafnu powinna być $[\text{Rn}]5f^{14}6d^27s^2$. Na taką konfigurację wskazywały także pierwsze obliczenia metodą Diraca–Focka w przybliżeniu jednokonfiguracyjnym [28]. Obliczenia uwzględniające poprawkę na relatywistyczną stabilizację orbitalu $7p_{1/2}$ wskazywały, że stanem podstawowym Rf jest konfiguracja $[\text{Rn}]5f^{14}6d^27p^2$ [29]. Nowsze wielokonfiguracyjne relatywistyczne obliczenia Glebowa i wsp. [30] oraz Johnsona i Fricke [31] wskazują, że najniższą energetycznie konfiguracją pierwiastka 104 jest $[\text{Rn}]5f^{14}6d7s^27p$. Według ostatnich obliczeń [32] stanem podstawowym rutherfordu jest jednak $[\text{Rn}]5f^{14}6d^27s^2$, a energia konfiguracji $[\text{Rn}]5f^{14}6d7s^27p$ jest wyższa jedynie o 0,274 eV. Ze względu na konfigurację elektronową Rf może mieć własności chemiczne zbli-

zione zarówno do Hf, jak i do Pb. Można się więc było spodziewać, że ewentualny *p*-elektronowy charakter rutherfordu przejawia się w jego większej lotności niż Zr i Hf, a także w większej lotności jego tetrahalogenków [9].

Na podstawie zależności promienia jonowego od promienia orbitalnego najbardziej zewnętrznej podpowłoki wyznaczono promień jonowy Rf^{4+} . Według wcześniejszych obliczeń [33] jego wartość dla liczby koordynacyjnej 6 wynosiła 79 pm i była większa od promienia Hf^{4+} o 8 pm. Jednakże ostatnie obliczenia [34], uwzględniające relatywistyczną stabilizację orbitalu $6p_{1/2}$, wskazują, że promień Rf^{4+} jest większy jedynie o 3,5 pm od promienia Hf^{4+} . Ponieważ promień Zr^{4+} jest większy od promienia Hf^{4+} o 1 pm, w dolnej części grupy 4. występują trzy kationy o prawie identycznych promieniach jonowych. Konsekwencją tego zjawiska powinno być duże podobieństwo własności chemicznych Rf^{4+} , Zr^{4+} i Hf^{4+} , szczególnie w związkach o charakterze jonowym, gdzie relatywistyczne, stabilizowane orbitale wiążące 7s nie odgrywają znacznej roli.

Pierwsze badania lotności czterochlorku rutherfordu przeprowadzili w 1966 r. Zvara i wsp. [35, 36], którzy dysponowali jedynie 0,3-sekundowym izotopem ^{259}Rf . Uzyskane wyniki wskazywały, że lotność $RfCl_4$ była porównywalna z lotnością $HfCl_4$ i $ZrCl_4$, a znacznie większa od lotności chlorków aktynowców i skandu. Podobne badania, ale z zastosowaniem dłuższej żyjącego 78-sekundowego ^{261}Rf , zostały przeprowadzone później w Berkeley i Dubnej [37–39]. Metodą chromatografii izotermalnej porównano lotność czterochlorków i czterobromków Hf, Rf oraz Po. Stwierdzono zdecydowanie większą lotność halogenków Rf niż Hf, szczególnie bromków. Wyniki te zinterpretowano na podstawie obliczeń Zhuikova i wsp. [38], którzy stosując metodę Diraca–Slatera wykazali, że efekt relatywistyczny powinien powodować większą kowalencyjność wiązań metal–chlor w $RfCl_4$ niż w $HfCl_4$ i tym samym większą jego lotność. Przyjmowano także ewentualność, że Hf może łatwiej tworzyć mniej lotne tlenochlorki $HfOCl_2$. Ostatnio wyznaczono z dużą dokładnością entalpie adsorpcji $ZrCl_4$, $HfCl_4$ i $RfCl_4$ [40], które wynosiły odpowiednio 74 kJ/mol, 96 kJ/mol i 77 kJ/mol. Także w tych badaniach bezspornie stwierdzono większą niż przewidywano lotność $RfCl_4$.

Badania lotności rutherfordu w stanie atomowym [41] wykazały, że Rf ma lotność zbliżoną do Hf, a znacznie mniejszą od Pb. Świadczyłoby to o *d*-elektronowym charakterze rutherfordu.

Przeprowadzono także badania własności chemicznych rutherfordu w roztworach wodnych. Trwałość kompleksów chlorkowych badano zarówno przez chromatografię anionowymienną [42], jak i ekstrakcję za pomocą tributylfosforanu [43] i triizooktyloaminy [44]. Stwierdzono, że przy dużych stężeniach HCl rutherford, podobnie jak Zr i Hf, tworzy anionowe kompleksy adsorbujące się na anionicie i ekstrahujące się do triizooktyloaminy. Wyniki badań Czerwinskigo i wsp. [43] wykazały, że kompleksy chlorkowe ekstrahują się do tributylfosforanu ze wzrostem stężenia HCl w dość nieoczekiwanej

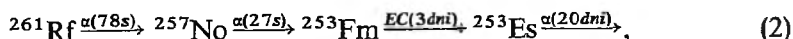
kolejności $Zr > Rf > Hf$. Jednakże ze względu na bardzo duże podobieństwo kationów Zr^{4+} i Hf^{4+} wydaje się mało prawdopodobne, aby mogły wystąpić tak duże różnice w ich ekstrakcji.

Metodą pomiarów adsorpcji na powierzchni warstwy żelazocyjanku kobaltu zbadano hydrolizę kationu Rf^{4+} [45]. Stwierdzono nieoczekiwanie dużą hydrolizę kationu Rf^{4+} w porównaniu z hydrolizą jego lżejszych homologów Zr^{4+} i Hf^{4+} . Zjawisko to zinterpretowano jako wynik zmniejszenia liczby koordynacyjnej hydratowanego kationu, spowodowanego wpływem efektu relatywistycznego. Autorzy postulowali, że dla Rf relatywistyczna stabilizacja orbitali $7s$ oraz ekspansja orbitali $6d$, szczególnie $6d_{5/2}$, uniemożliwia utworzenie ośmiu zhybrydowanych orbitali d^4sp^3 charakterystycznych dla liczby koordynacyjnej 8. Tak więc w wypadku hydrolizy kation Rf^{4+} upodabnia się bardziej do 6-koordynacyjnego $Ti^{4+}aq$, niż 8-koordynacyjnych akwakompleksów $Zr^{4+}aq$ i $Hf^{4+}aq$. Podobne zjawisko zaobserwowano także w procesie kompleksowania kationów grupy 4, anionami bromkowymi [46] (badanego metodą ekstrakcji tributylofosforanem). W tym wypadku rutherford także bardziej upodabniał się do tytanu niż do bezpośrednich sąsiadów w grupie — cyrkonu i hafnu. Kation Rf^{4+} zachowywał się także zupełnie odmiennie niż kationy pierwiastków grupy 14, Sn^{4+} i Pb^{4+} , mimo że na jego podobieństwo do tych kationów wskazywały niektóre obliczenia teoretyczne.

Odmianą sytuację obserwowano w procesie ekstrakcji koordynacyjnie nasyconych kompleksów fluorkowych roztworami triizooktyloaminy [47]. W roztworach HF, w których wszystkie kationy w grupie 4, tworzą kompleksy o maksymalnej liczbie koordynacyjnej 6, anomalne zachowanie Rf zanika i kation Rf^{4+} zachowuje się, zgodnie ze swoim promieniem jonowym, jak homolog Hf^{4+} .

Oryginalną metodę badania kompleksów fluorkowych Rf zaproponował Szegłowski ze wsp. [48]. Izotop ^{261}Rf był rozpuszczany w roztworze HF o stężeniu $0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ i następnie przepuszczany przez 3 kolumny wypełnione żywicami jonowymiennymi.

Na pierwszym złożu — kationitowym — adsorbowały się trójwartościowe aktynowce powstałe w konkurencyjnych reakcjach zachodzących w czasie syntezy rutherfordu. Na drugiej kolumnie ze złożem anionitowym adsorbowały się anionowe kompleksy fluorkowe RfF_6^{2-} . Atomy ^{261}Rf rozpadały się w kolejnych przemianach jądrowych:



a powstałe w tych reakcjach kationy aktynowców absorbowały się na trzeciej kolumnie wypełnionej kationitem. Produkty rozpadu ^{261}Rf eluowano z kolumny roztworem HNO_3 i przez elektrodepozycję osadzono na krążku stalowym. Za pomocą spektrometrii α badano narastanie aktywności ^{253}Es , a następnie rozpadu tego radionuklidu. Otrzymane wyniki wykazały, że Rf^{4+} tworzy silne anionowe kompleksy fluorkowe podobnie jak Zr i Hf. Pfrepper i wsp. [49], stosując tę metodę, określili dodatkowo, że zarówno Hf, jak i Rf mają w tych

kompleksach liczbę koordynacyjną 6. Na podstawie przedstawionych wartości współczynników podziału Rf^{4+} i Hf^{4+} można także wnioskować o prawie identycznym promieniu jonowym obu kationów. Potwierdzałoby to ostatnie obliczenia teoretyczne [34]. Dużą zaletą opisaną metody była możliwość identyfikacji własności rutherfordu na podstawie badania zachowania setek atomów, a nie pojedynczych atomów, jak w badaniach ekstrakcyjnych.

Dotychczasowe badania rutherfordu, zarówno w fazie gazowej, jak i w roztworze, wykazały jednoznacznie, że jego własności chemiczne upodabniają go bardziej do pierwiastków grupy 4, niż 14. [50]. W odróżnieniu od kationów grupy 14, rutherford występuje jedynie na stopniu utlenienia +4, nie tworząc stabilnego kationu Rf^{2+} . Różni się on także znacznie lotnością od Sn i Pb. Z drugiej strony, lotność jego czterohalogenków jest większa niż jego sąsiada w grupie 4. — Hf. Przeprowadzone badania hydrolizy [45] oraz kompleksowania ligandami halogenkowymi [46, 47] pozwoliły na wyciągnięcie wniosku, że w niektórych układach efekt relatywistyczny, wpływając na liczbę koordynacyjną Rf, powoduje, że własności chemiczne Rf znacznie się różnią od własności przewidywanych analogów Zr i Hf. Rutherford nieoczekiwanie upodabnia się do tytanu, którego masa atomowa jest mniejsza aż o 213 jednostek.

3.3. PIERWIASTEK 105 — DUBNA (Db)

Konfiguracja elektronowa dubny i jej położenie w układzie okresowym wskazują, że powinna ona być podobna do niobu i tantal. Pierwsze badania termochromatograficzne przeprowadzone w 1974 r. przez Zware i wsp. [51] z użyciem 2-sekundowego ^{261}Db wykazały, że lotność jej chlorków jest podobna do lotności NbCl_5 i TaCl_5 . W nowszych badaniach halogenków Db uzyskano wyniki wskazujące, że lotność jej bromków jest mniejsza niż bromków Nb i Ta [52]. Według Pershiny i wsp. [53] mogło to być spowodowane większą tendencją do tworzenia mniej lotnych oksyhalogenków przez dubnę niż przez Nb i Ta. Potwierdzeniem tej tezy mogą być najnowsze wyniki badania lotności NbCl_5 i DbCl_5 w atmosferze beztlenowej [54]. Okazało się, że w nieobecności tlenu rośnie lotność DbCl_5 .

Dotychczas ukazało się, niestety, tylko kilka publikacji dotyczących zachowania się dubny w roztworach wodnych. Związane jest to zapewne z faktem, że czas połowicznego rozpadu jej najtrwalszego dotychczas znanego izotopu wynosi zaledwie 35 sekund. O ile z tak krótko żyjącymi atomami można przeprowadzić doświadczenia termochromatograficzne, o tyle ich badania w roztworze są bardzo trudne. Gregorich i wsp. [55] w bardzo prostym doświadczeniu, polegającym na badaniu adsorpcji kationu Db^{5+} i jego lżejszych analogów na powierzchni szklanej z roztworu stężonego HNO_3 , wykazali, że Db ulega adsorpcji podobnie jak Nb i Ta, różniąc się tym od trójwartościowych i czterowartościowych kationów. Za pomocą chromatografii ekstrakcyj-

nej zbadano zachowanie się kompleksów fluorkowych kationu Db^{5+} w mieszanym roztworach HF-HCl z triizooktyloaminą jako fazą stacjonarną [56]. W całkowicie zautomatyzowanej aparaturze przeprowadzono 1600 cykli sorpcji-elucji. Ze względu na bardzo małą wydajność syntezy w eluacie zidentyfikowano jedynie 42 rozpady alfa, które można było przyporządkować rozpadom izotopów Db. Zarówno w roztworach fluorkowych, jak i chlorkowych Db eluowała się głównie (88%) w tej samej frakcji co Nb i Pa, znacznie wcześniej niż Ta. Wyniki te świadczą, że w roztworach HF-HCl dubna tworzy kompleksy fluorkowe o trwałości zbliżonej do kompleksów jego lżejszego analogu w grupie (Nb), a znacznie słabsze niż kompleksy Ta – bezpośredniego sąsiada w grupie [56]. To anomalne zachowanie się Db w roztworach HF-HCl nie zostało dotychczas zinterpretowane. Do badania własności chemicznych Db próbowano także zastosować zautomatyzowaną aparaturę do badania podziału krótko żyjących izotopów w układach ekstrakcyjnych ciecz–ciecz, tzw. SISAK [57]. Zastosowanie efektywnych mikrowirówek i pomiaru metodą ciekłych scyntylatorów pozwala badać izotopy o czasach życia poniżej 1 s. Do identyfikacji Db zastosowano jej krótko żyjący izotop ^{261}Db , fazą wodną był kwas α -hydroksyzimastyłowy, a fazą organiczną trioktyloamina i ciekły scyntylator. Szukano skorelowanych rozpadów α - $^{261}\text{Db} \xrightarrow{1,8s} ^{257}\text{Lr} \xrightarrow{0,65s} ^{253}\text{Md}$. Niestety, nie zaobserwowano poszukiwanych rozpadów, co mogło zdaniem autorów wynikać z niskiej rozdzielczości pomiaru energii α metodą ciekłych scyntylatorów (300 keV) bądź adsorpcji nuklidu [57]. Mimo pierwszych niepowodzeń metoda ta wydaje się obiecująca do badania krótkożyjących izotopów najcięższych pierwiastków. Rozwój tej metody oraz ewentualne odkrycie nowych dłużej żyjących izotopów dubny powinno pozwolić na pełniejsze poznanie jej własności chemicznych i wyjaśnienie jej nieoczekiwanych zachowań.

3.4. PIERWIĄSTEK 106 – SEABORG (Sg)

Do 1994 r. izotopem seaborga o najdłuższym czasie połowicznego rozpadu był 0,9-sekundowy ^{263}Sg . Badania lotności połączeń chlorkowych z użyciem tego izotopu przeprowadzone w Dubnej nie dały zadowalających rezultatów [58]. W 1995 r. przeprowadzono w GSI w Darmstadt długotrwały eksperyment międzynarodowy, w którym badano termochromatograficznie tlenochlorki Sg z użyciem nowo odkrytych dłużej żyjących izotopów $^{265,266}\text{Sg}$. W czasie długotrwałego eksperymentu [59] zaobserwowano jedynie 3 łańcuchy rozpadów, które mogły być związane z rozpadem $^{265}\text{Sg} \xrightarrow{\alpha} ^{261}\text{Rf} \xrightarrow{\alpha} ^{257}\text{No}$ oraz jeden łańcuch związany z rozpadem $^{266}\text{Sg} \xrightarrow{\alpha} ^{262}\text{Rf} \xrightarrow{\text{SF}} \dots$. Oszacowano także czasy połowicznego rozpadu obu izotopów, które wynosiły 7 ± 9 s dla ^{265}Sg i 34 ± 15^3 s dla ^{266}Sg . Lotność tlenochlorków Sg wskazywała na jego duże podobieństwo do jego analogów w grupie 6., Mo i W.

W drugim eksperymencie na chromatograficznej aparaturze ARCA II zbadano własności chemiczne Sg w roztworze. Sorbowano $^{265,266}\text{Sg}$ na kationicie z roztworu $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HNO}_3 / 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HF}$. Podobnie jak w eksperymencie termochromatograficznym zaobserwowano 3 rozpady pochodzące od $^{265,266}\text{Sg}$. Jony Sg^{6+} eluowały się wraz z jego lżejszymi homologami w grupie 6., Mo i W, zachowując się odmiennie niż U(VI), który pozostawał na kolumnie. Bezspornym wnioskiem z przeprowadzonego eksperymentu jest fakt, że Sg^{6+} , podobnie jak Mo^{6+} i W^{6+} , tworzy anionowe kompleksy nawet przy wyjątkowo niskich stężeniach F^- .

4. PRZEWIDYWANE WŁASNOŚCI CHEMICZNE PIERWIĄSKÓW 107–112

Mimo że pierwiastki 105–112 mają analogiczną konfigurację stanu podstawowego jak ich analogi w okresie 6. [28], mogą się znacznie od nich różnić własnościami chemicznymi. Ze względu na silną relatywistyczną stabilizację elektronów $7s$ pierwiastki te będą występowały na stopniach utlenienia niższych niż ich homologi w 6. okresie [28]. I tak na podstawie obliczonych wartości energii jonizacji i energii hydratacji można przewidzieć, że najbardziej trwałymi stopniami utlenienia będą dla pierwiastka 105 (+3 i +5), 106 (+4), 107 (+3), 108 (+4), 109 (+1), 110 (0, +2), 111 (+3), 112 (+2) [28]. Trwałość stopni utlenienia 105 (+3), 106 (+4), 107 (+3) i 108 (+4) związana jest z rozszczepieniem orbitali d i destabilizacją elektronów $6d_{5/2}$, które mogą być stosunkowo łatwo oderwane. Powinowactwo elektronowe pierwiastka 111 będzie znacznie mniejsze niż złota i w odróżnieniu od Au^- nie będzie istniał stabilny anion 111^- [60]. Można się spodziewać, że pierwiastek 112, eka-rteć, będzie inertnym gazem, o reaktywności podobnej do gazów szlachetnych [61].

Mimo że czasy połowicznego rozpadu niektórych izotopów pierwiastków cięższych od seaborga są wystarczająco długie, aby można było przeprowadzić ich identyfikację chemiczną, to przekroje czynne dla ich syntezy są tak małe, że w zasadzie nie ma perspektyw na przeprowadzenie ich badań chemicznych.

Podziękowanie

Praca powstała w ramach grantu KBN nr 3 TO9A 061 12.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] K. H. Lieser, *Nuclear and Radiochemistry*, VCH Publishers, INC, New York 1997, s. 8.
- [2] G. T. Seaborg, *Chem. Eng. News* 1945, **23**, 2190.
- [3] A. Peneloux, R. Guillaumont, *Comptes Rendus de L'Academie des Sciences*, 1990, **310**, 1607.

- [4] R. Guillaumont, J. P. Adloff, A. Peneloux, P. Delamoye, *Radiochim. Acta*, 1991, **54**, 1.
- [5] R. J. Borg, G. J. Dienes, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1981, **43**, 1129.
- [6] M. Schädcl, *Radiochim. Acta*, 1995, **70/71**, 207.
- [7] A. Ghiorso, B. G. Harvey, G. R. Chopin, S. G. Thomson, G. T. Seaborg, *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 1518.
- [8] A. Ghiorso, T. Sikeland, J. R. Walton, G. T. Seaborg, *Phys. Rev. Lett.*, 1958, **1**, 18.
- [9] E. K. Hulet, R. W. Lougheed, J. D. Brady, R. E. Stone, M. S. Coops, *Science*, 1967, **158**, 486.
- [10] R. J. Silva, T. Sikkcland, M. Nurmla, A. Ghiorso, E. K. Hulet, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1969, **31**, 3405.
- [11] F. David, K. Samhoun, R. W. Lougheed, R. J. Dougan, J. F. Wild, J. H. Landrum, A. D. Dougan, E. K. Hulet, *Radiochim. Acta*, 1990, **51**, 65.
- [12] L. I. Gusieva, G. S. Tikhomirova, G. V. Buklanov, Z. Z. Phar, I. A. Lebedev, N. V. Katargin, B. F. Myasoedov, *J. Radioanal. Nucl. Chem. (Letters)*, 1987, **117**, 205.
- [13] N. B. Mikheev, V. I. Spitsyn, A. N. Kamenskaya, J. Mikulski, T. Petryna, *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 1980, **43**, 85.
- [14] S. Roszak, H. Chojnacki, *Wiad. Chem.*, 1997, **51**, 615.
- [15] S. Siekierski, *Postępy Fizyki*, w druku.
- [16] S. Siekierski, *Chemia pierwiastków*, Szkoła Nauk Ścisłych, Warszawa 1998.
- [17] A. Bilewicz, *Wpływ efektu relatywistycznego na własności chemiczne pierwiastka 104*, Raport IChTJ, Seria A nr 2/97, Warszawa 1997.
- [18] J. P. Desclaux, B. Fricke, *J. Phys. (Paris)* 1980, **41**, 943.
- [19] V. G. Pershina, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 1977.
- [20] D. C. Hoffman, *Transurarium Elements – a Half Century*, L. R. Morss, J. Fuger (red.), American Chemical Society, Washington 1992, s. 104.
- [21] B. Eichler, S. Hübener, H. W. Gäggcler, D. J. Jost, *Inorg. Chim. Acta*, 1988, **146**, 61.
- [22] D. J. Jost, H. W. Gäggcler, Ch. Vogel, H. Schädcl, E. Jäger, B. Eichler, K. E. Gregorich, D. C. Hoffman, *ibid.*, 1988, **146**, 255.
- [23] R. A. Henderson, *Chemical and Nuclear Properties of Lawrencium (Element 103) and Hahnium (Element 105)*, rozprawa doktorska, Lawrence Berkeley Laboratory, Berkeley 1990. Raport LBL-29568.
- [24] W. Brüchle, M. Schädcl, U. W. Scherer, J. V. Kratz, K. E. Gregorich, D. M. Lee, M. J. Nurmla, R. M. Chasteler, H. L. Hall, R. A. Henderson, D. C. Hoffman, *Inorg. Chim. Acta*, 1988, **146**, 267.
- [25] U. W. Scherer, J. V. Kratz, M. Schädcl, W. Brüchle, K. E. Gregorich, R. A. Henderson, D. M. Lee, M. J. Nurmla, D. C. Hoffman, *ibid.*, 1988, **146**, 249.
- [26] R. W. Lougheed, K. J. Moody, R. J. Dougan, J. F. Wild, K. E. Hulet, Symposium on the Chemical and Nuclear Properties of the Transplutonium Elements, 194th American Chemical Society National Meeting, New Orleans 1987, Abstract 108.
- [27] S. Siekierski, *Comm. Inorg. Chem.*, 1997, **19**, 121.
- [28] B. Fricke, *Struct. Bonding*, 1975, **21**, 89.
- [29] O. L. Keller, *Radiochim. Acta*, 1984, **37**, 169.
- [30] V. A. Glebov, L. Kasztura, V. S. Nefedov, B. L. Zhuikov, *Radiochim. Acta*, 1989, **46**, 117.
- [31] E. Johnson, B. Fricke, O. L. Keller, C. W. Nestor, T. C. Tucker, *J. Phys. Chem.*, 1990, **93**, 8041.
- [32] E. Eliav, U. Kaldor, Y. Ishikawa, *Phys. Rev. Lett.*, 1995, **74**, 1079.
- [33] E. Johnson, B. Fricke, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 7082.
- [34] A. Bilewicz, w przygotowaniu.
- [35] I. Zvara, Yu. Ts. Chuburkov, R. Caletka, M. R. Shalaevsky, *Radiokhimija*, 1969, **11**, 161.

- [36] Yu. Ta. Chuburkov, I. Zvara, A. J. Shilov, *ibid.*, 1969, 11, 171.
- [37] A. Türler, H. W. Gäggeler, K. E. Gregorich, H. Barth, W. Bröchle, K. R. Czerwinski, M. K. Gober, N. J. Hannink, R. A. Henderson, D. C. Hoffman, D. T. Jost, C. D. Kacher, B. Kadkhodayan, J. Kovacs, J. V. Kratz, S. A. Kreek, D. M. Lee, J. D. Leyba, M. J. Nurmia, M. Schädel, U. W. Scherer, E. Schimpf, D. Vermeulen, A. Weber, H. P. Zimmermann, I. Zvara, *J. Radioanal. Chem. (Articles)* 1992, 160, 327.
- [38] B. L. Zhuikov, V. A. Glebov, V. S. Nefedov, I. Zvata, *Int. Conf. „Actinides '89”*, Taszkent, 24–29 września 1989, Abstrakt, Nauka, Moskwa, s. 87.
- [39] S. N. Timokhin, Kim U. Jin, V. P. Domanov, Yu. T. Chuburkov, B. L. Zhuikov, K. A. Gavrilov, I. Zvara, *Int. Conf. „Actinides '89”*, Taszkent, 24–29 września 1989, Abstrakt, Nauka, Moskwa, s. 227.
- [40] B. Kadkhodayan, A. Türler, K. E. Gregorich, P. A. Baisden, K. R. Czerwinski, B. Eichler, H. W. Gäggeler, T. M. Hamilton, D. T. Jost, C. D. Kacher, J. Kovacs, J. V. Kratz, S. A. Kreek, M. R. Lane, M. F. Mohar, M. P. Neu, N. J. Stoyer, E. R. Sylwester, D. M. Lee, G. T. Seaborg, M. J. Nurmia, D. C. Hoffman, *Radiochim. Acta*, 1996, 72, 169.
- [41] B. L. Zhuikov, Yu. T. Chuburkov, S. N. Timokhin, Kim U. Jin, I. Zvara, *ibid.*, 1989, 46, 113.
- [42] E. K. Hulet, R. W. Lougheed, J. F. Wild, J. H. Landrum, J. M. Nitschke, A. Ghiorso, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1980, 42, 79.
- [43] K. R. Czerwinski, C. D. Kacher, K. E. Gregorich, T. M. Hamilton, N. J. Hannik, B. Kadkhodayan, S. A. Kreek, D. M. Lee, M. J. Nurmia, A. Türler, G. T. Seaborg, D. C. Hoffman, *Radiochim. Acta*, 1994, 64, 29.
- [44] K. R. Czerwinski, K. E. Gregorich, N. J. Hannik, C. D. Kacher, B. Kadkhodayan, S. A. Kreek, D. M. Lee, M. J. Nurmia, A. Türler, G. T. Seaborg, D. C. Hoffman, *ibid.*, 1994, 64, 23.
- [45] A. Bilewicz, S. Siekierski, C. D. Kacher, K. E. Gregorich, D. M. Lee, N. J. Stoyer, B. Kadkhodayan, S. A. Kreek, M. R. Lane, E. R. Sylwester, M. P. Neu, M. F. Mohar and D. C. Hoffman, *ibid.*, 1996, 75, 121.
- [46] C. D. Kacher, K. E. Gregorich, D. M. Lee, Y. Watanabe, B. Kadkhodayan, B. Wierczinski, M. R. Lane, E. R. Sylwester, D. A. Keeney, M. Hendricks, N. J. Stoyer, J. Yang, M. Hsu, D. C. Hoffman and A. Bilewicz, *ibid.*, 1996, 75, 27.
- [47] C. D. Kacher, K. E. Gregorich, D. M. Lee, Y. Watanabe, B. Kadkhodayan, B. Wierczinski, M. R. Lane, E. R. Sylwester, D. A. Keeney, M. Hendricks, D. C. Hoffman and A. Bilewicz, *ibid.*, 1996, 75, 135.
- [48] Z. Szeglowski, H. Bruchertseifer, V. P. Domanov, B. Gleisberg, L. J. Gusewa, M. Hussonnois, G. S. Tikhomirowa, I. Zvara, Yu. Ts. Oganessian, *ibid.*, 1990, 51, 71.
- [49] G. Pfrepper, R. Pfrepper, D. Krauss, A. B. Yakushev, S. N. Timokhin, I. Zvara, *ibid.*, 1998, 80, 7.
- [50] D. C. Hoffman, *Chem. Eng. News*, 1994, 72(18), 24.
- [51] I. Zvara, B. Eichler, V. Z. Belov, T. S. Zvarova, Yu. S. Korotkin, Yu. R. Shalaevsky, V. A. Shegolev, M. Hussonnois, *Radiokhimija*, 1974, 16, 709.
- [52] H. W. Gäggeler, D. T. Jost, J. Kovacs, U. W. Scherer, A. Weber, D. Vermeulen, A. Türler, E. Schimpf, K. E. Gregorich, R. A. Henderson, K. R. Czerwinski, B. Kadkhodayan, D. M. Lee, M. J. Nurmia, D. C. Hoffman, J. V. Kratz, M. K. Gober, H. P. Zimmermann, M. Schädel, W. Bröchle, E. Schimpf, I. Zvara, *Radiochim. Acta*, 1992, 57, 93.
- [53] V. Pershina, W. D. Sepp, B. Fricke, T. Bastug, B. Ficke, G. V. Ionova, *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 6468.
- [54] A. Türler, *Radiochim. Acta*, 1996, 72, 7.
- [55] K. E. Gregorich, R. A. Henderson, D. M. Lee, M. J. Nurmia, M. J. Chasteler,

- H. I. Hall, D. A. Bennett, C. M. Gannett, R. B. Chandwick, J. D. Leyba, D. C. Hoffman, G. Herrmann, *ibid.*, 1988, 43, 223.
- [56] M. Schädel, W. Brühle, E. Jäger, E. Schimpf, J. V. Kratz, U. W. Scherer, H. P. Zimmermann, *ibid.*, 1989, 48, 171.
- [57] B. Wierczinski, J. Alstad, K. Eberhardt, K. E. Gregorich, M. B. Hendricks, D. C. Hoffman, D. A. Keeney, M. R. Lane, D. M. Lee, R. Malmbeck, J. P. Omtvedt, G. Skarnemark, D. Strellis, E. R. Sylwester, N. Trautmann, P. A. Wilk, Proc. 4th Int. Conf. on Nuclear and Radiochemistry NRC4, St. Malo, Francja, 8–13 września 1996.
- [58] S. N. Timokhin, A. B. Yakushev, H. G. Xu, V. P. Perelygin, I. Zvara, J. Radioanal. Nucl. Chem. (Letters), 1996, 212, 31.
- [59] M. Schädel, W. Brühle, B. Schausten, E. Schimpf, E. Jäger, G. Wirth, R. Günter, J. V. Kratz, W. Paulus, A. Seibert, P. Thörle, N. Trautmann, S. Zauner, D. Schumann, M. Andrassy, R. Misiak, K. E. Gregorich, D. C. Hoffman, D. M. Lee, E. R. Sylwester, Y. Nagame, Y. Oura, Radiochim. Acta, 1997, 77, 149.
- [60] E. Eliav, U. Kaldor, P. Schwerdtfeger, B. A. Hess, Y. Ishikawa, Phys. Rev. Lett. 1994, 73, 3203.
- [61] G. T. Seaborg, J. Radioanal. Nucl. Chem. (Articles), 1996, 203, 233.

Praca wpłynęła do Redakcji 23 lutego 1999

**MEDYCYNĄ NUKLEARNA.
RADIOFARMACEUTYKI**
NUCLEAR MEDICINE. RADIOPHARMACEUTICALS

Leszek Królicki

*Zakład Medycyny Nuklearnej i Rezonansu Magnetycznego,
Wojewódzki Szpital Bródnowski,
ul. Kondratowicza 8, 03-242 Warszawa*

ABSTRACT

Nuclear medicine plays a significant role in modern medicine as a diagnostic and therapeutic method. It is defined as the use of radioactive materials for the diagnosis and treatment of patients. Each examination defines a special function of the investigated organ. This is a crucial difference between radioisotopic and other methods. The progress in nuclear medicine depends on two factors: technical modifications of gamma-cameras and new radiopharmaceuticals. The future of this discipline will depend on the efforts of the teams of physicians, chemists and technologists.

Idea zastosowania radioizotopów lub substancji chemicznych znakowanych radioizotopami w badaniach procesów chemicznych zachodzących w organizmach żywych została sformułowana przez G. von Hevesy'ego [1, 2] w latach trzydziestych naszego wieku. Prace tego uczonego stanowiły podstawę dalszych poszukiwań i stały się fundamentem rozwoju współczesnej medycyny nuklearnej. Obecnie swoistość stosowanych radiofarmaceutyków oraz odpowiedni dobór radioizotopów do ich znakowania stawiają metody radioizotopowe stosowane w medycynie jako jedne z najbezpieczniejszych [3, 4]. Pochlónięta dawka promieniowania jonizującego jest w większości wypadków zbliżona do dawki, na którą narażeni są pacjenci przy wykonywaniu klasycznych badań radiologicznych, a powikłania wynikające z podania radiofarmaceutyków zdarzają się tylko sporadycznie (w przeciwieństwie do powikłań po podaniu środków kontrastowych stosowanych w innych typach badań diagnostycznych).

Medycyna nuklearna jest unikatowym narzędziem badawczym w medycynie. W odróżnieniu od innych metod diagnostycznych każda technika radioizotopowa przedstawia obraz badanego narządu w aspekcie czynnościowym, a nie morfologicznym [5, 6]. Przypominając teorie z zakresu filozofii nauk medycznych, należy w tym miejscu powołać się na dwa nurty filozoficzne: jeden z nich, zapoczątkowany w XVIII w. przez Harveya zakładał, że każda zmiana chorobowa prowadzi do zmian w budowie danego narządu; tak więc opisując budowę narządu, budujących go tkanek czy wreszcie komórek, można klasyfikować schorzenia, śledzić ich rozwój, a w praktyce rozpoznawać określoną jednostkę chorobową. Druga idea zrodziła się w latach dwudziestych naszego wieku. Jej wyrazicielem był fizjolog francuski C. Bernard. Uważał on, że proces chorobowy prowadzi przede wszystkim do zaburzeń czynnościowych żywego organizmu; dopiero znaczne nasilenie tych zaburzeń prowadzi w konsekwencji do zmian morfologicznych. Tak więc to właśnie ocena zaburzeń czynnościowych powinna być podstawą nauki o chorobach. Medycyna nuklearna jest właśnie przykładem praktycznego wykorzystania tej myśli.

Samo pojęcie „medycyna nuklearna” pojawiło się po raz pierwszy w roku 1952, kiedy to zespół redakcyjny czasopisma „*American Journal of Roentgenology and Radium Therapy*” uzupełnił nazwę pisma o to właśnie sformułowanie [7]. Przez wiele lat było ono synonimem metod stosujących radioizotopy. Obecnie, gdy nasza znajomość procesów biochemicznych i farmakokinetyki radiofarmaceutyków jest coraz szersza, często spotyka się inne tłumaczenie: medycyna nuklearna to dział, który pozwala na badanie procesów zależnych od czynności jądra komórkowego.

Radiofarmaceutykiem nazywamy radioizotop lub substancję chemiczną znakowaną radioizotopem, które stosowane są w celach diagnostycznych lub leczniczych [8]. Dziedzina ta nie obejmuje brachyterapii – techniki leczenia polegającej na wprowadzaniu zamkniętych źródeł promieniowania jonizującego w pobliżu zmian chorobowych. Niektórzy autorzy dodają jeszcze jeden

element charakterystyczny dla medycyny nuklearnej [5]: podanie dawki diagnostycznej radiofarmaceutyku nie prowadzi do zaburzeń czynnościowych badanego narządu (w przeciwieństwie do stosowanych obecnie kontrastów wykorzystywanych w innych technikach diagnostycznych).

Aby przybliżyć specyfikę badań radioizotopowych, niejednokrotnie podaje się przykład badania radiologicznego kości i scyntygrafii kości. To pierwsze badanie opiera się na ocenie zjawiska fizycznego – stopnia pochłaniania promieniowania rentgenowskiego przez tkankę kostną, a zdjęcie radiologiczne przedstawia szczegóły anatomiczne; zmiany chorobowe są widoczne na zdjęciu radiologicznym dopiero wtedy, gdy odwapnienie kości sięga 40%. Scyntygrafia kości opiera się na ocenie stopnia chemisorpcji związków fosfonianowych na powierzchni hydroksyapatytów budujących kości. Zjawisko to zależy od przepływu krwi oraz charakteru przemian metabolicznych tkanki kostnej – zmiana chorobowa jest widoczna na scyntygramie, gdy wahania w przemianie wapnia sięgają niespełna 10%.

Ponieważ podstawowym czynnikiem decydującym o badaniu jest radiofarmaceutyk, należy zadać pytanie, jakimi cechami powinien się on charakteryzować.

1. Przede wszystkim typ emitowanego promieniowania – powinno to być promieniowanie typu gamma (jako wynik wychwytu elektronu lub przemiany izomerycznej). Promieniowanie cząsteczkowe jest niepożądane w zastosowaniach diagnostycznych ze względu na wysoki stopień pochłaniania przez tkanki otaczające, a więc stosunkowo wysoką dawkę promieniowania pochłoniętego oraz stosunkowo małą frakcję promieniowania docierającą w związku z tym do detektora.

2. Kolejnym czynnikiem jest energia promieniowania. Oczywiście w badaniach diagnostycznych należy stosować radioizotopy o możliwie najniższej energii emitowanych fotonów. Ograniczeniem jest jednak wydajność aparatury pomiarowej – gamma kamery. Najbardziej użyteczne jest promieniowanie o energii 100–250 keV. Uzyskiwany obraz scyntygraficzny jest znacznie gorszej jakości, jeśli promieniowanie charakteryzuje się energią poniżej lub powyżej tych granic. Z tego względu do idealnych radioizotopów zalicza się ^{123}I , $^{99\text{m}}\text{Tc}$ oraz ^{111}In . Ze względu jednak na pewne wartościowe właściwości farmakokinetyczne stosowane są także w medycynie nuklearnej ^{201}Tl czy ^{133}Xe o energii promieniowania ok. 70 keV oraz ^{67}Ga czy ^{131}I o energiach promieniowania 300–365 keV. Zastosowanie tych radioizotopów wymaga wprowadzenia odpowiednich kolimatorów.

3. Idealny radiofarmaceutyk powinien charakteryzować się dostępnością. Jest to jedno z istotnych ograniczeń (w warunkach nie tylko polskich) w odniesieniu do ^{123}I czy ^{111}In . Radioizotopy te należą do tzw. radioizotopów cyklotronowych, których koszt produkcji jest stosunkowo wysoki. Odrębną sprawą jest koszt radiofarmaceutyków – cena przeciwciał monoklonalnych stosowanych w tzw. immunoscyntygrafii jest wysoka ze względu na koszty

ich produkcji. W przeciwieństwie do tego koszt ^{99m}Tc jest stosunkowo niski, a generatory molibdenowo-technetowe są w zasadzie ogólnie dostępne. Z tych powodów wiele badań nad nowymi znacznikami ma na celu opracowanie metody znakowania ich właśnie tym radioizotopem. Obecnie trwają np. intensywne prace nad opanowaniem znakowania technetem somatostatyny – hormonu polipeptydowego. Znakowanie somatostatyny ^{111}In jest wydajne i uważane obecnie za optymalne, wysoka cena zestawu uniemożliwia jednak stosowanie go w codziennej praktyce. Ten sam problem dotyczy wielu przeciwciał monoklonalnych.

4. Idealny znacznik powinien charakteryzować się odpowiednią aktywnością biologiczną. Niejednokrotnie procedura znakowania użytecznych teoretycznie związków chemicznych wiąże się z zanikiem ich aktywności biologicznej. Dotyczy to szczególnie związków białkowych i prób ich znakowania radioizotopami z grupy metali.

5. Wreszcie istotnym czynnikiem w wyborze odpowiedniego znacznika radioizotopowego jest swoistość wiązania go z docelową tkanką. Niejednokrotnie swoistość ta idzie w parze ze stosunkowo wysokim tłem wynikającym np. z niedostatecznego zaniku znacznika we krwi. Stosunek radioaktywności w tkance docelowej do radioaktywacji tła decyduje o czytelności scyntygramu. Wartość ta powinna być jak najwyższa. W praktyce, jeśli nawet w badaniach *in vitro* stosunek ten sięga 10:1, to na obrazie scyntygraficznym jest on niewiele większy od 2:1–3:1. Przyjmuje się, że w badaniu planarnym stosunek ten powinien sięgać 5:1, natomiast w badaniach tomograficznych (SPECT – *single photon emission computerised tomography*) 2:1. Problem ten rozwiązywany jest w różny sposób, np. aby uzyskać odpowiednio wysoki stosunek między radioaktywnością w rzucie tkanki docelowej i tłem w badaniach immunoscyntygraficznych, stosuje się nie pełne przeciwciało monoklonalne, a tylko jego frakcję aktywną (tzw. Fab). Częsteczka białkowa, w związku z mniejszą masą, jest łatwiej usuwana z organizmu drogą układu moczowego. Inna metoda polega na nawodnieniu chorego. Metodę tę stosuje się choćby w scyntygrafii kości. Związki fosfonianowe, które nie uległy wbudowaniu w tkance kostnej, ulegają znamiennej wydalaniu z moczem i obraz syntygraficzny kości staje się wyraźny. Jeszcze inna technika polega na wykonywaniu badań opóźnionych – po 24, 48, a nawet 72 godzinach. W miarę upływu czasu wzrasta swoiste gromadzenie znacznika w tkance docelowej i zmniejsza się nieswoiste gromadzenie znacznika (np. w obrębie narządów o znacznie większym przepływie krwi). Stosowane są również różnorodne techniki subtrakcji obrazów scyntygraficznych uzyskanych w początkowej (nieswoistej – przedstawiającej raczej zbiór krwi) i późnej fazie badania. Techniki te są stosowane zwłaszcza w badaniach wykorzystujących znaczniki łączące się z odpowiednimi receptorami komórkowymi (badania z zastosowaniem analogów hormonalnych, przeciwciałami monoklonalnymi). Należy podkreślić, że problem ten dotyczy dwóch aspektów badania scyntygraficznego – stosunku radioaktywności w tkance docelowej i łożysku

naczyniowym oraz w tkance zmienionej chorobowo i tkance budującej badany narząd. Problem ten jest szczególnie ważny w przypadku badań np. wątroby i zastosowania substancji białkowych jako radiofarmaceutyku oraz w badaniach nerek. W pierwszym przypadku niejednokrotnie wątroba jest narządem fizjologicznie gromadzącym substancje białkowe, ulegają one w jej obrębie degradacji – właściwy radiofarmaceutyk musi w tym przypadku wykazywać znacznie większe powinowactwo do tkanek chorobowych niż do prawidłowego mięszu. W drugim przypadku nerka jest narządem eliminującym radiofarmaceutyk bądź też jego metabolity. Dlatego ewentualny radiofarmaceutyk musi wykazywać szczególnie wysokie powinowactwo do tkanek chorobowych tego narządu.

6. Innym niezmiernie istotnym czynnikiem charakteryzującym idealny radiofarmaceutyk jest połowiczny czas półtrwania efektywnego. Pojęcie to oznacza wypadkową czasu półtrwania fizycznego (radioizotopu) i biologicznego (znakowanej substancji). Efektywny czas półtrwania powinien dla idealnego znacznika być ok. 1,5 razy dłuższy niż czas procedury badania. Wartość ta zapewnia kompromis między jakością otrzymanego scyntygrafu i dawką pochłoniętą promieniowania jonizującego. Tylko niektóre radiofarmaceutyki spełniają to kryterium. Gazy szlachetne stosowane w scyntyigrafii wentylacyjnej płuc charakteryzują się zbyt krótkim czasem efektywnego półtrwania znacznika. Z tego względu podawane są w stałej inhalacji aż do zakończenia określonej fazy badania. Koloid siarczkowy znakowany ^{99m}Tc , stosowany w scyntyigrafii wątroby, charakteryzuje się z kolei zbyt długim czasem półtrwania – niemal równym fizycznemu czasowi półtrwania radioizotopu: czas procedury wynosi ok. 20 minut, natomiast czas półtrwania ^{99m}Tc – 6 godzin. Podobnie niekorzystne z tego powodu jest zastosowanie mikrosfer w badaniu perfuzyjnym płuc – procedura badania trwa ok. 10–15 minut, biologiczny czas półtrwania natomiast wynosi ok. 3 godzin. Idealnym wprost znacznikiem z tego względu są związki fosfonianowe. Procedura badania wymaga ok. 4 godzin, a efektywny czas półtrwania sięga 6 godzin.

7. Podstawowym elementem decydującym o zastosowaniu danego radiofarmaceutyku jest bezpieczeństwo chorego. Radiofarmaceutyk nie może wykazywać w zastosowanych dawkach toksyczności, a granica bezpiecznego stężenia musi być bardzo duża. Wiele związków chemicznych stosowanych jako radiofarmaceutyki potencjalnie wykazuje toksyczność. Przykładem jest choćby chlorek talu stosowany w badaniach przepływu krwi w mięśniu sercowym czy w badaniach onkologicznych. Radioaktywność właściwa tego radiofarmaceutyku jest jednak bardzo wysoka – porcja znacznika o typowej aktywności rzędu 3 mCi zawiera tylko 42 ng tego związku. Podobnie mikrosfery albuminowe stosowane w badaniu scyntygraficznym płuc. Gromadzą się one w łożysku naczyniowym na zasadzie mechanicznego blokowania kapilar – są więc materiałem zatorowym. Jednak liczba podawanych mikrosfer (10^6) prowadzi do zajęcia światła co tysięcznej kapilary, a krążenie krwi w pęcherzykach płuc-

nych ma charakter sieciowy. Co więcej, mikrosfery są stosunkowo szybko degradowane. Zbliżonych przykładów jest wiele. Typowy stosunek dawki stosowanej w badaniach medycznych i dawki letalnej dla myszy sięga 1:1000.

Opisane zasady przedstawiają się inaczej w odniesieniu do radiofarmaceutyków stosowanych w leczeniu chorych. W tych przypadkach idealny radioizotop powinien być emitерem promieniowania beta o energii zdolnej do zniszczenia okolicznych komórek (energia powinna być wyższa od 1 MeV). Stopień przenikalności przez tkanki miękkie powinien być dobrany tak, aby zniszczeniu uległy tylko komórki położone w najbliższym sąsiedztwie radioizotopu. Typowa grubość poławiająca promieniowania dla tkanek miękkich wynosi 1–2 mm. Oczywiście, jak wynika z przedstawionych założeń, radiofarmaceutyk stosowany w leczeniu musi charakteryzować się bardzo wysokim powinowactwem do tkanek patologicznych lub też musi być tak podany, aby jego działanie ograniczało się tylko do zmian chorobowych. Przykładem radiofarmaceutyku gromadzącego się swoiście w zmienionej chorobowo tkance jest ^{131}I (tkanka tarczycowa, rak zróżnicowany tarczycy). Drugi z opisywanych sposobów podania dotyczy synowiektoiii z zastosowaniem krzemianu itru (radiofarmaceutyk podawany jest bezpośrednio do jamy stawowej, powoduje napromienienie maziówki, tylko w śladowych ilościach dyfunduje poza staw). Równie istotnym czynnikiem jest połowiczny czas półtrwania radiofarmaceutyku. Ponieważ niszczące działanie promieniowania jonizującego jest stosunkowo szybkie, fizyczny czas półtrwania powinien wynosić kilka–kilkanaście dni. Najczęściej stosowanym radiofarmaceutykiem jest ^{131}I : ponad 90% działania destrukcyjnego wynika z promieniowania beta tego radioizotopu, a czas fizycznego półtrwania wynosi 7 dni.

Wszystkie radiofarmaceutyki podawane są doustnie, dożylnie lub wziewnie – stąd przy ich przygotowywaniu obowiązują zasady czystości radiochemicznej i biologicznej, powinny być apyrogenne i sterylne. Jeśli są podawane do płynu mózgowo-rdzeniowego, ich stężenie powinno być 1000 razy mniejsze niż przy podawaniu dożylnym. Roztwór powinien być izotoniczny, o pH zbliżonym do pH krwi (pH 7,4).

Klasyfikując radioizotopy i radiofarmaceutyki stosowane w medycynie nuklearnej przyjmuje się różne kryteria. Podstawą klasyfikacji radioizotopów jest sposób ich uzyskiwania, klasyfikacji radiofarmaceutyków natomiast – sposób ich gromadzenia się w tkankach docelowych. Radioizotopy stosowane w medycynie dzieli się na cztery grupy.

1. Do pierwszej grupy należą radioizotopy pozytronowe. Należą do nich ^{11}C , ^{18}F , ^{13}N , ^{15}O . Charakteryzują się one krótkim czasem półtrwania, z reguły służą do znakowania substancji organicznych naturalnie biorących udział w przemianach biochemicznych lub ich metabolizm jest zbliżony do tych przemian. Należy w tym miejscu wymienić ^{15}O podawany wziewnie i zachowujący się jak naturalny tlen, czy też najbardziej obecnie użyteczny radiofarmaceutyk

z tej grupy — deoksyglukoza znakowana ^{18}F (^{18}F FDG), pozwalająca śledzić proces przemian metabolicznych glukozy.

2. Do drugiej grupy należą radioizotopy cyklotronowe emitujące promieniowanie gamma: ^{67}Ga , ^{111}In , ^{123}I . Czas połowicznego rozpadu tych znaczników jest znacznie dłuższy — sięga od kilku godzin do kilku dni. Radioizotopy te stosowane są w postaci roztworów soli (np. jodek sodu ^{123}I czy cytrynian galu ^{67}Ga) gromadzonych przez odpowiednie narządy bądź też służą do znakowania przede wszystkim substancji białkowych (analogi hormonów, przeciwciała monoklonalne, inne związki aktywne biologicznie).

3. Trzecią grupę stanowią radioizotopy uzyskiwane z generatorów. Podstawowym radioizotopem jest $^{99\text{m}}\text{Tc}$, znacznie mniejsze znaczenie ma obecnie $^{113\text{m}}\text{In}$.

4. Ostatnią grupą są radioizotopy produkowane w reaktorach. Spośród nich główną rolę odgrywa ^{131}I .

Jak wspomniano, podstawą zastosowania określonego radiofarmaceutyku jest znajomość jego właściwości farmakologicznych — lekarz, interpretując obraz scyntygraficzny, musi wiedzieć szczegółowo, jaką funkcję obrazuje scyntygram.

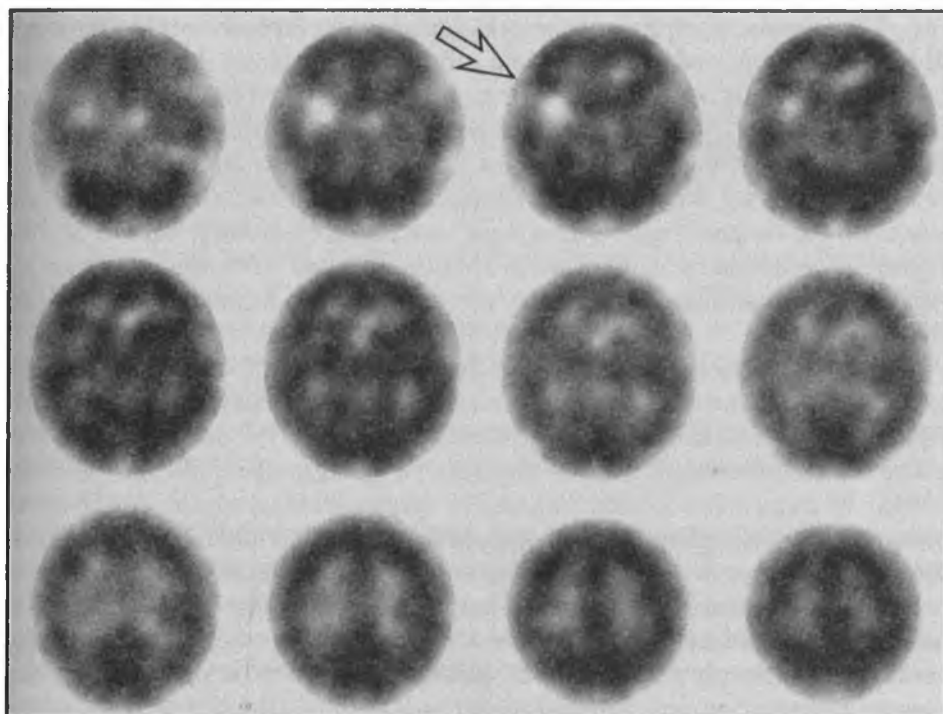
W zależności od mechanizmu odpowiedzialnego za gromadzenie radiofarmaceutyków dzieli się je na następujące grupy.

1. Radiofarmaceutyki gromadzone w narządzie docelowym na zasadzie aktywnego transportu przez błony komórkowe. Wydajność mechanizmów odpowiedzialnych za aktywny transport substancji zależy od stanu energetycznego komórki. Np. jod jest aktywnie transportowany przez komórki pęcherzykowe tarczycy dzięki tzw. mechanizmowi pompy jodowej. Mechanizm ten — wymagający dopływu znacznej ilości energii — polega na wymianie jonów sodu z komórki na jony jodu do przestrzeni wewnątrzkomórkowej. Innym przykładem jest ^{201}Tl , gromadzony głównie przez komórki mięśnia sercowego (miocyty) w wyniku działania tzw. pompy sodowo-potasowej. Tal w przemianach biochemicznych jest odpowiednikiem potasu. Niedokrwienie, zaburzając procesy oksydacyjne, prowadzi do zahamowania aktywności pompy i tym samym do zahamowania gromadzenia talu w obrębie mięśni. Innym przykładem są radiofarmaceutyki stosowane w badaniach nerek. Hippuran znakowany odpowiednim radioizotopem jodu jest aktywnie wychwytywany przez komórki kanalików nerkowych i wydzielany do światła nefronów. Tym samym przebieg krzywej renograficznej jest odzwierciedleniem przede wszystkim funkcji nefronów. Zbliżony mechanizm dotyczy związku znakowanego $^{99\text{m}}\text{Tc}$ — MAG-3 czy LL-etylenodicysteiny. Na podobnej zasadzie — swoistego mechanizmu transportującego — możliwe jest badanie czynności kory lub rdzenia nadnerczy. Scyntyografię rdzenia nadnerczy wykonuje się z zastosowaniem pochodnej guanidyny (^{131}I -MIBG). Jest ona biologicznym odpowiednikiem guanetydyny, substratu koniecznego do syntezy adrenaliny przez komórki rdzenia nadnerczy. Guanidyna transportowana jest tak jak guanetydyna, nie ulega jednak

dalszym przemianom biochemicznym i gromadzi się w komórkach rdzenia nadnerczy. Do badań czynności kory nadnerczy stosuje się z kolei analogi cholesterolu – podstawowego substratu do produkcji hormonów sterydowych. Cholesterol w znacznym stopniu gromadzony jest w komórkach kory nadnerczy również na zasadzie czynnego transportu.

2. Drugą grupę znaczników nazywa się potocznie mikroferami biochemicznymi. Przykładem takiego radiofarmaceutyku jest heksametylenoaminopropyllooksym (HM-PAO). Związki z tej grupy – ze względu na właściwości lipofilne i obojętny ładunek elektryczny – swobodnie dyfundują przez błony komórkowe, proporcjonalnie do przepływu krwi i stężenia znacznika w osoczu. W obrębie przestrzeni wewnątrzkomórkowej, prawdopodobnie pod wpływem zmiany pH, ulegają jednak przemianom stereoisomerycznym lub też łączą się z pewnymi grupami chemicznymi, zmieniając swe właściwości na lipofobne – tak więc ich dyfuzja zwrotna jest zahamowana. Dzięki temu możliwe jest badanie np. przepływu krwi w mózgu (rys. 1).

3. Kolejna grupa związków chemicznych to takie, które gromadzą się w określonej przestrzeni organizmu (zewnątrzkomórkowej, łożysku naczynio-



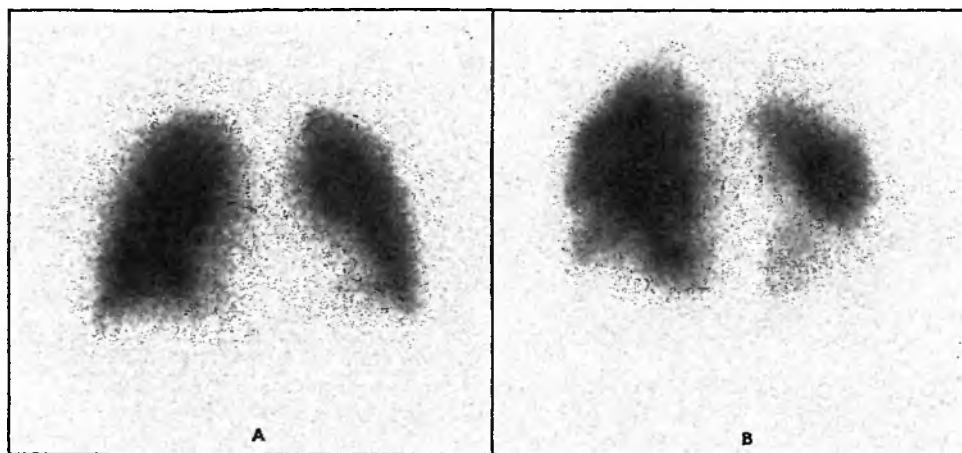
Rys. 1. Badanie tomograficzne (metoda SPECT) przepływu krwi w mózgu z zastosowaniem ^{99m}Tc -HM-PAO. Najwyższe stężenie radiofarmaceutyku obserwuje się w obrębie kory mózgowej. Przepływ krwi w obrębie kory mózgowej jest kilkakrotnie wyższy niż w istocie białej. Strzałka wskazuje ognisko niedokrwienia w obrębie prawego płata skroniowego

wym, drogach oddechowych). Przykładem jest choćby badanie wentylacyjne płuc. W trakcie badania podaje się wziewnie gaz czy aerozol pozostający w przestrzeni powietrznej płuc. Obraz scyntygraficzny przedstawia więc stopień upowietrzenia płuc. Innym przykładem jest zastosowanie znakowanych erytrocytów czy albuminy ludzkiej. Radiofarmaceutyki te pozostają w przestrzeni wewnątrznaczyniowej — znakują więc tzw. pułę krwi. Badania z zastosowaniem tych znaczników wykorzystuje się w ocenie przepływu krwi w obrębie dużych naczyń tętniczych, żył, a także w sercu. Biologiczny czas półtrwania w przestrzeni wewnątrznaczyniowej dla albumin wynosi ok. 1–2 godzin, dla krwinek czerwonych ok. 20 godzin. Na podobnej zasadzie polega badanie cysternograficzne. W tym przypadku znacznik $^{111}\text{In-DTPA}$ podaje się bezpośrednio do płynu mózgowo-rdzeniowego, a scyntygram obrazuje przestrzeń płynową centralnego układu nerwowego. W podobny sposób możliwe jest badanie ewentualnych refluksów moczowodowych po podaniu znacznika do pęcherza moczowego czy też pasażu przewodu pokarmowego.

4. Następnym mechanizmem gromadzenia radiofarmaceutyków polega na fagocytozie. Zjawisko to oznacza gromadzenie odpowiednio dużych cząsteczek związków chemicznych przez komórki układu siateczkowo-śródbłonkowego. W badaniach tych podaje się dożylnie substancje koloidowe. Prawdopodobnie znacznik gromadzi się w tych strukturach, w których występują komórki zdolne do fagocytozy — wątrobie (85%), śledzionie (10%), szpiku kostnym (5%). Ognisko braku gromadzenia znacznika (lub nadmiernego gromadzenia) świadczy o miejscowym zaburzeniu w strukturze narządu. Komórki układu siateczkowo-śródbłonkowego wychwytyują znaczniki koloidowe bardzo szybko — czas połowicznego zaniku radiofarmaceutyku we krwi sięga 2,5 minuty. Badanie scyntygraficzne wykonuje się już po 5–10 minutach od podania znacznika.

5. Kolejny mechanizm polega na zatrzymywaniu radiofarmaceutyku przez naczynia włosieniczkowe. Radiofarmaceutykami są odpowiednio duże cząsteczki albumin ludzkich (mikrosfery) o średnicy 10–80 μm . Po dożylnym podaniu mikrosfer albuminowych łożysko naczyniowe płuc gromadzi ok. 90% podanej dawki. W ciągu kilku godzin mikrosfery ulegają biodegradacji. W typowych badaniach scyntygraficznych płuc podaje się od 200 000 do 700 000 cząsteczek. Liczba ta jest zbyt mała, aby wywołać objawy niepożądane związane z mikrozatorowością. Obraz scyntygraficzny jest odzwierciedleniem przepływu krwi — mikrosfery uwidaczniają tylko te części łożyska naczyniowego, w których zachowany jest przepływ krwi (rys. 2). Mikrosfery podane bezpośrednio do naczynia tętniczego, na podobnej zasadzie, pozwalają na badanie przepływu krwi w zaopatrywanym przez daną tętnicę narządzie.

6. Inny mechanizm oparty jest na zasadzie sekwestracji. Zjawisko to polega na gromadzeniu przez śledzionę uszkodzonych krwinek czerwonych (ery-



Rys. 2. Badanie scyntygraficzne płuc z zastosowaniem mikrosfer albuminowych znakowanych ^{99m}Tc . (A) — scyntygram prawidłowy, rozkład radioaktywności jest równomierny w rzucie obu płuc. (B) — scyntygram u chorego na zatorowość płucną, rozkład radioaktywności jest nierównomierny. Obszary o mniejszym gromadzeniu znacznika odpowiadają obszarom znacznie obniżonego przepływu krwi w płucach w wyniku zatorowości naczyń płucnych

trocytów). Przygotowanie znacznika polega na pobraniu krwi, wyznakowaniu erytrocytów i inkubacji w podwyższonej temperaturze. Dzięki temu można uzyskać obraz scyntygraficzny śledzony bez uwidaczniacza wątroby (nie mającej takich właściwości).

7. Stosuje się również znaczniki podlegające swobodnej dyfuzji niezależnie od budowy narządów. Podany dotętniczo roztwór ^{133}Xe , dzięki swej lipofilności swobodnie dyfunduje do przestrzeni zewnątrznaczyniowej w stopniu zależnym tylko od równowagi stężeń. Ponieważ jego stężenie we krwi gwałtownie maleje, kierunek dyfuzji ulega zmianie. Szybkość dyfuzji zwrotnej — do łożyska naczyniowego — zależy od wielkości przepływu krwi. Tak więc rejestrując szybkość zaniku radioaktywności w rzucie danego narządu, można ocenić wielkość przepływu krwi.

8. Inny mechanizm polega na adsorpcji lub chemisorpcji radiofarmaceutyku na powierzchni określonych struktur tkankowych. Ten mechanizm jest wykorzystywany w badaniach scyntygraficznych kości (rys. 3). Związki fosforanowe i fosforanowe ulegają w zasadzie nieodwracalnej adsorpcji na powierzchni hydroksyapatytów tkanki kostnej. Badanie to, jak zaznaczono, jest jednym z najczulszych badań przemian metabolicznych kości. Zmiany obserwowane na scyntygramie nie są swoiste dla określonej jednostki chorobowej, przedstawiają jednak w sposób niezwykle czuły wszelkie zaburzenia w metabolizmie kości.

9. Kolejny mechanizm polega na reakcji typu antygen – przeciwciało. Mechanizm ten jest podstawą tzw. immunoscyntygrafii. Technika ta polega na zastosowaniu znakowanych przeciwciał przeciwko określonym antygenom swoistym dla danego typu komórek nowotworowych (lub innych). Obecnie stosowane są przede wszystkim aktywne fragmenty Fab. Pozwala to na uzyskiwanie obrazów znacznie bardziej swoistych i czytelnych niż w przypadku zastosowania przeciwciał poliklonalnych. Przykładem tego typu badania jest chociażby immunoscyntygrafia z zastosowaniem przeciwciała Oncoscint skierowanego przeciwko swoistemu dla komórek nowotworowych jelita grubego i jajnika antygenowi o budowie glikoproteiny znajdującej się w błonie komórkowej komórek nowotworowych. Technika ta stosowana jest również do znakowania *in vivo* krwinek białych (leukocytów). Metoda ta polega na podaniu znakowanych przeciwciał przeciwko antygenowi występującemu w błonie komórkowej leukocytów. Tak wyznakowane leukocyty nie tracą swych właściwości chemotaktycznych i gromadzą się w ogniskach zapalnych. Badanie scyntygraficzne pozwala dzięki temu na rozpoznanie zmian zapalnych.

10. Należy również podkreślić zastosowanie w badaniach medycznych mechanizmu receptorowego. Coraz częściej stosowane są znakowane analogi związków chemicznych reagujących z określonymi układami receptorowymi. Przykładem mogą być badania układu nerwowego. Już obecnie można uwidocznić układ receptorów dopaminergicznych czy benzodiazepinowych. Trwają prace nad badaniami układu serotonergicznego, cholinergicznego i innych. Badania te będą odgrywały szczególną rolę w diagnostyce układu nerwowego, ponieważ pozwolą one na rozpoznanie określonych schorzeń nawet wówczas, gdy wyniki badania tomografii rezonansu magnetycznego będą przedstawiały się prawidłowo.

Medycyna nuklearna należy do bardzo prężnie rozwijających się dziedzin medycyny. Liczba nowych zastosowań tej techniki wzrasta z każdym rokiem. Podstawowym czynnikiem gwarantującym jej dalszy rozwój są, oprócz osiągnięć technicznych, badania nad nowymi radiofarmaceutykami. Poznawanie nowych funkcji narządów za pomocą zastosowania nowej generacji radiofarmaceutyków jest w zasadzie nieograniczone. Ale aby ta perspektywa była aktualna, konieczna jest stała współpraca biologów, farmaceutów, chemików i lekarzy. Kończąc ten artykuł pragnę zaapelować o tę współpracę; przyniesie ona z pewnością wiele satysfakcji wszystkim jej uczestnikom.

Rys. 3. Badanie scyntygraficzne kości z zastosowaniem ^{99m}Tc -MDP. (A) – scyntygram prawidłowy, w badaniu stwierdza się równomierny rozkład radioaktywności w rzucie struktur kostnych. (B) – scyntygram u chorego na raka gruczołu krokowego z licznymi przerzutami nowotworowymi do układu kostnego. W obrębie ognisk przerzutowych występuje wzrost przepływu krwi i nasilenie przemian metabolicznych tkanki kostnej, które w konsekwencji prowadzą do znacznie wyższego gromadzenia radiofarmaceutyku



PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] M. Brucer, *A Chronology of Nuclear Medicine*, Heritage Publications, Inc. St. Louis, Missouri 1990.
- [2] H. Levi, *George de Hevesy*, Rhodos, Copenhagen 1985.
- [3] A. C. Perkins, *Nuclear Medicine. Science and Safety*, John Libbey and Company Ltd. 1995.
- [4] U. Buell, G. Hoer, *Klinische Nuklearmedizin*, VCH Verlagsgesellschaft mbH 1987.
- [5] R. E. Henkin, M. A. Boles, G. L. Dillehay, J. R. Halama, S. M. Karesh, R. H. Wagner, A. M. Zimmer, *Nuclear Medicine*, Mosby 1996.
- [6] L. Królicki, *Medycyna nuklearna*, Fundacja im. Ludwika Rydygiera 1995.
- [7] E. S. Williams, P. J. Ell, *The Institute of Nuclear Medicine. The first 25 Years*, Printing Ltd., Sevenoaks, Kent, London 1986.
- [8] *The Medical Uses of Ionizing Radiation and Isotopes*, World Health Organization, Technical Report Series, No 492, 1972.

Praca wpłynęła do Redakcji 19 kwietnia 1999

**RADIOCHEMIA W MEDYCYNIE NUKLEARNEJ.
RADIOFARMACEUTYKI**
**RADIOCHEMISTRY IN NUCLEAR MEDICINE.
RADIOPHARMACEUTICALS**

Krystyna Samochocka

*Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego,
ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa*

Abstract

Wprowadzenie

1. Kompleksy radiometali oraz związki znakowane radionuklidami w diagnostyce medycznej
 - 1.1. Znaczenie ^{99m}Tc w medycynie nuklearnej
 - 1.2. Zastosowanie radionuklidów ^{67}Ga , ^{111}In oraz ^{201}Tl w diagnostyce medycznej
 - 1.3. Związki znakowane radionuklidami jodu. Metody syntezy i zastosowanie
 - 1.4. Związki znakowane krótkożyciowymi radionuklidami, emiterami pozytonów. PET – Positron Emission Tomography
2. Radiometale i ich związki oraz produkty wychwytu neutronów w endoradioterapii (ERT)
 - 2.1. Charakterystyka jądrowa radionuklidów stosowanych w endoradioterapii
 - 2.2. Proste jony oraz kompleksy radiometali jako radiofarmaceutyki terapeutyczne
 - 2.3. Bioaktywne związki znakowane radionuklidami terapeutycznymi
 - 2.4. Radioimmunoterapia (RIT)
 - 2.5. Metoda terapii przez wychwytywanie neutronów. Neutron Capture Therapy (NCT)

Piśmiennictwo cytowane

ABSTRACT

Radionuclides and radiopharmaceuticals play the key role in nuclear medicine, both in diagnostics and therapy. Incorporation of radionuclides into biomolecules, and syntheses of radiolabelled compounds of high biological selectivity are a task for radiochemists working in the multidisciplinary field of radiopharmaceutical chemistry. The most commonly used radionuclide, ^{99m}Tc , owes this popularity to its both nearly ideal nuclear properties in respect to medical imaging, and availability from inexpensive radionuclide generators. Also numerous other radionuclides are widely used for medical imaging and therapy. Labelling of biomolecules with radioiodine and various positron emitters is getting increasingly important.

This review describes some chemical and radiochemical problems we meet while synthesizing and using ^{99m}Tc -radiopharmaceuticals and radioiodine-labelled biomolecules. Also represented are the recent developments in the design and use of the second generation radiopharmaceuticals based on bifunctional radiochelates. Several principal routes of fast chemical synthesis concerning incorporation of short-lived positron emitters into biomolecules are outlined as well.

The search for chemical structures of high biological selectivity, which would be activated by slow neutrons, is related to the method of Neutron Capture Therapy, an interesting option in nuclear medicine.

WPROWADZENIE

Trzy wielkie odkrycia dokonane w ciągu trzech lat (1895–1898): odkrycie promieniowania X, naturalnej promieniotwórczości oraz elektronu zdominowały naukę XX w. Ich wynikiem było zrozumienie budowy atomu, początek medycznego zastosowania naturalnych pierwiastków promieniotwórczych oraz położenie podwalin pod współczesną elektronikę. Odkrycie sztucznej promieniotwórczości w 1934 r. to dalszy krok w rozwoju medycznego zastosowania promieniotwórczości, to możliwość otrzymania radionuklidów naturalnych pierwiastków i znakowania nimi cząsteczek. Uruchomienie w 1946 r. przemysłowej produkcji radionuklidów reaktorowych rozpoczyna gwałtowny rozwój zastosowania związków znakowanych tzw. „organicznymi” radionuklidami (^3H , ^{14}C , ^{32}P , ^{35}S , ^{125}I) w naukach przyrodniczych, a w szczególności w medycynie. Wprowadzenie techniki radioimmunologicznej (RIA) do badań diagnostycznych *in vitro* umożliwia oznaczanie nanogramowych stężeń biomolekuł, tj. hormonów, enzymów, wirusów, białek surowicy krwi i innych substancji w zaledwie kilku kroplach płynu ustrojowego. Ta prosta i niezmiernie czuła metoda, opierająca się na konkurencyjnym wiązaniu z przeciwciałami naturalnych i znakowanych antygenów, dokonuje niewyobrażalnego skoku w diagnostyce medycznej.

Równocześnie następuje rozwój diagnostycznego i terapeutycznego zastosowania radiofarmaceutyków *in vivo*. Radiofarmaceutyk to związek chemiczny promieniotwórczego nuklidu, zawierający molekularny nośnik, kierujący radionuklid do wybranego narządu lub zespołu tkanek. Od postaci chemicznej radionuklidu zależy jego selektywne gromadzenie się w określonym narzędziu, od charakterystyki promieniotwórczej nuklidu zaś zależy cel diagnostyczny lub terapeutyczny radiofarmaceutyku. Radiofarmaceutyk stosowany w diagnostyce powinien emitować promieniowanie elektromagnetyczne, które może przeniknąć przez tkanki i być rejestrowane na zewnątrz organizmu. Radiofarmaceutyk stosowany w terapii powinien dostarczyć do wybranych tkanek określoną dawkę promieniowania, która powoduje lokalne zniszczenie chorych komórek. Tę funkcję spełniają emiterzy cząstek β oraz α .

Współczesna medycyna nuklearna, która wyodrębniła się jako oddzielna specjalność medycyny, dysponuje dziś unikatową techniką obrazowania, umożliwiającą uzyskanie informacji o rozmieszczeniu radiofarmaceutyku w organizmie w funkcji czasu, o metabolizmie i funkcji narządu lub tkanki, w których on się gromadzi. Ocena fizjologicznej funkcji organizmu ludzkiego na podstawie obrazowania może być dokonana albo przez pomiar absorpcji zewnętrznych źródeł promieniowania (promieniowania X, ultrasonografii, magnetycznego rezonansu jądrowego — MRI), albo przez zewnętrzny pomiar małej ilości radiofarmaceutyku stanowiącego wewnętrzne źródło promieniowania.

Radionuklidy użyteczne w medycynie nuklearnej są otrzymywane:

— przez napromienienie odpowiednich tarcz w reaktorach jądrowych. Takie radionuklidy są β^- emiterami i są stosunkowo tanie. Oprócz reakcji

jądrowych (n,p), (n,α) najczęściej w reaktorze wykorzystywana reakcja (n,γ) ma jednak tę wadę, że prowadzi do otrzymania radionuklidu o niskiej aktywności właściwej, chyba że ulega on dalszej przemianie β^- do radionuklidu istotnego dla medycyny;

– przez napromienienie naładowanymi cząstkami w cyklotronach. Takie radionuklidy są beźnośnikowe, o wysokiej aktywności właściwej, z deficytem neutronów, ulegają rozpadowi β^+ lub przemianie z wychwytem elektronu, są na ogół krótkożyciowe;

– z generatorów, z których wydziela się je i oddziela od substancji macierzystej na krótko przed zastosowaniem.

Najważniejszą rolę w rozwoju medycyny nuklearnej odegrał radionuklid technetu ^{99m}Tc , którego charakterystyka promieniotwórcza jest niemal idealna dla diagnostycznej techniki obrazującej. Otrzymuje się go z generatora ^{99}Mo , który jest produkowany w reaktorze jądrowym. Dzięki rozbudowie sieci reaktorów, ^{99m}Tc jest radionuklidem dostępnym w każdej chwili w zakładach medycyny nuklearnej na całym świecie. Dla radiochemika projektującego nowe radiofarmaceutyki najbardziej interesująca jest bogata chemia koordynacyjna technetu.

Nowy rozdział w medycynie nuklearnej w latach 60. rozpoczyna renesans cyklotronowej produkcji radionuklidów wraz z zastosowaniem pozytonowej tomografii emisyjnej (PET). Wśród radionuklidów najczęściej stosowanych w technice PET są krótkożyciowe tzw. „organiczne” emitery pozytonów, jak: ^{11}C , ^{13}N , ^{15}O , ^{18}F . Przez inkorporację tych radionuklidów do odpowiednich związków chemicznych uzyskuje się możliwość badania biochemicznych procesów w organizmie. To nowe wyzwanie dla radiochemików powoduje w ostatnim 20-leciu rozwój nowej technologii zautomatyzowanej szybkiej chemii, szybkich procesów zarówno syntezy, jak i analizy chemicznej.

Wzrost liczby zachorowań na nowotwory i choroby centralnego układu nerwowego stanowi motywację coraz szybszego rozwoju nowych radiofarmaceutyków. Rozwijają się metody syntezy radiofarmaceutyków drugiej generacji, w których specyficznymi nośnikami molekularnymi do odpowiednich receptorów lub antygenów są znakowane hormony, neurotransmitery, peptydy i przeciwciała. O zastosowaniu tego typu radiofarmaceutyku w diagnostyce lub terapii decyduje jego trwałość, zachowanie aktywności biologicznej lub immunologicznej podczas syntezy radiochemicznej oraz kinetyka znakowanej biomolekuły *in vivo*.

Za bardzo obiecującą można uważać próbę sprzężenia leku z chelatem radionuklidu, której wynikiem będzie specyficzny radiofarmaceutyk o synergicznym efekcie terapeutycznym.

Inną interesującą metodą wykorzystującą produkty przemian jądrowych w niszczeniu nowotworów jest testowana klinicznie metoda wychwytu termicznych neutronów (NCT). Jest to metoda pośrednia między radioterapią (napromienianie zewnętrznymi źródłami promieniowania X lub gamma) a endo-

radioterapią (wprowadzenie *in vivo* małej ilości radionuklidu terapeutycznego w postaci jonowej, kompleksu lub wbudowanego w biomolekułę). Metoda opiera się na biochemicznych i metabolicznych różnicach między komórkami nowotworowymi a ich otoczeniem. Polega ona na selektywnym nagromadzeniu w określonym miejscu w organizmie substancji zawierającej nuklid o dużym przekroju czynnym na wychwyt neutronów (np. ${}^6\text{Li}$, ${}^{10}\text{B}$, ${}^{157}\text{Gd}$). Napromienienie neutronami termicznymi wywołuje reakcję jądrową, a wysokoenergetyczne produkty reakcji jądrowej przebywają drogę porównywalną z rozmiarem komórki i trafiając w jądro komórki zabijają ją. Zaletą tej metody jest selektywne niszczenie komórek tylko tam, gdzie znajduje się aktywowany nuklid. Wyjątkowe znaczenie chemii w rozwoju tej metody polega nie tylko na syntezie odpowiednich związków zawierających np. bor, lecz także na sprawdzeniu mechanizmu ich selektywnego działania.

Dalszy postęp w rozwoju radiofarmaceutyków i ich zastosowanie w medycynie jako komplementarnej metody diagnostycznej lub alternatywnej metody terapeutycznej powinien przyczynić się do tego, aby radiofarmaceutyki stały się narzędziem badania choroby na poziomie biochemicznym.

Dla radiochemika ta młoda dziedzina chemii radiofarmaceutyków stanowi niezmiernie interesującą, wielodyscyplinarną płaszczyznę badań, w której dominują synteza radiochemiczna, chemia koordynacyjna radiometali i biochemia.

1. KOMPLEKSY RADIOMETALI ORAZ ZWIĄZKI ZNAKOWANE RADIONUKLIDAMI W DIAGNOSTYCE MEDYCZNEJ

Zastosowanie radionuklidów w diagnostyce medycznej wymaga albo radiochemicznego znakowania białeczek, albo syntezy kompleksów: radionuklid-ligand.

Ocenia się, że większość radionuklidów stosowanych w diagnostyce scyntygraficznej to radionuklidy jonów metali. Radionuklidy te są stosowane albo w postaci prostych jonów (${}^{201}\text{Tl}$), albo w postaci kompleksów (${}^{99\text{m}}\text{Tc}$, ${}^{111}\text{In}$, ${}^{67}\text{Ga}$). Chociaż radionuklidy te zostały wybrane na podstawie właściwości jądrowych, to jednak ich właściwości fizykochemiczne odgrywają istotną rolę w rozwoju nowych technik, zwłaszcza tworzeniu kompleksów z odpowiednimi ligandami. W tab. 1 przedstawione są radionuklidy najczęściej używane w diagnostyce oraz przykłady ich zastosowania [1].

O biodystrybucji kompleksu decyduje jego trwałość i inertywność. Ważną rolę mogą odgrywać naturalne ligandy, takie jak aminokwasy, peptydy, białka, nukleotydy oraz endogenne metale znajdujące się w tkankach lub płynach ustrojowych. Są one często przyczyną wymiany liganda lub jonu centralnego *in vivo* w mniej trwałym radiofarmaceutyku.

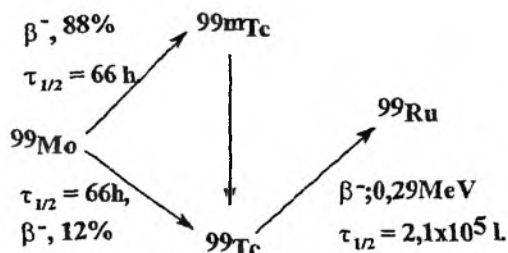
Tabela 1. Klasyfikacja wybranych radiofarmaceutyków stosowanych w diagnostyce medycznej

Rodzaj związku	Radionuklid	Przykład zastosowania
Koloidy	^{99m}Tc	Koloidalny siarczek – akumulacja w wątrobie, śledzionie, szpiku kostnym
Makroagregaty	^{99m}Tc	Albuminowe makroagregaty – obrazowanie płuc
Czerwone ciałka krwi	^{99m}Tc	Obrazowanie zbiorników krwi
Leukocyty	^{99m}Tc , ^{111}In	Akumulacja w infekcjach
Znakowane białka	^{99m}Tc , ^{111}In , ^{131}I	Albuminy, immunoglobuliny, przeciwciała monoklonalne
Znakowane peptydy	^{99m}Tc , ^{111}In , ^{123}I	Analogi somatostatyny
^{99m}Tc -kompleksy:	^{99m}Tc	
– anionowe		Pochodne iminodiocetowego kwasu (HIDA) – obrazowanie dróg żółciowych Merkaptoacetylotriglicyna (MAG_3) – obrazowanie nerek Etylenodicysteina (EDC) – obrazowanie nerek
– neutralne		Dioksym 4,8-diaza-3,6,6,9-tetrametylundekano-2,10-dion (HMPAO) – obrazowanie mózgu
– kationowe		Izonitrylowe kompleksy – obrazowanie serca
Jony metali	^{201}Tl , ^{67}Ga , ^{111}In	TlCl – badanie serca, nowotworów Ga -cytrynian – nowotwory InCl_3 – znakowanie białek
Niemetale	^{131}I	Jodek – obrazowanie tarczycy <i>m</i> -Jodobenzylguanidyna (MIBG) – obrazowanie nadnerczy
	^{123}I	Znakowanie amfetaminy
	^{125}I	Znakowanie białek – RIA (<i>Radioimmunoassay</i>)
Emitory pozytonów	^{11}C	Większość znakowanych związków
	^{13}N	NH_3 – badanie serca
	^{15}O	O_2 , CO_2 , H_2O – przepływy krwi i badania metaboliczne
	^{18}F	Fluorodezoksyglukoza – badanie metabolizmu mózgu, obrazowanie serca, nowotworów

1.1. ZNACZENIE ^{99m}Tc W MEDYCYNIE NUKLEARNEJ

Najważniejszym wydarzeniem w medycynie nuklearnej było niewątpliwe odkrycie technetu przez Segrè i Perriera w 1937 r. Niemal idealna charakterystyka jądrowa radionuklidu ^{99m}Tc (czas połowicznego rozpadu 6 h oraz emisja promieniowania γ o energii 141 keV) spowodowała, że stał się on bezkonkurencyjny w diagnostycznej technice obrazowania w medycynie nuklearnej. Jego otrzymywanie i rozpad promieniotwórczy są przedstawione na schemacie 1.

Łatwy i szybki dostęp do ^{99m}Tc dzięki zastosowaniu generatora ^{99}Mo - ^{99m}Tc sprawia, że ponad 90% obrazujących testów diagnostycznych w całym świecie jest wykonywanych właśnie przy użyciu tego radionuklidu. Chemię biomedyczną technetu omówiono obszernie w pracy [2]. Inny izotop technetu,



Schemat 1

interesujący pod względem przydatności dla medycyny nuklearnej, krótkożyłowy ^{94}Tc , emiter β^+ , otrzymywany przez napromienianie ^{94}Mo w cyklotronie, został już zastosowany jako radiofarmaceutyk w kompleksie izonitrylowym do obrazowania serca metodą PET [3].

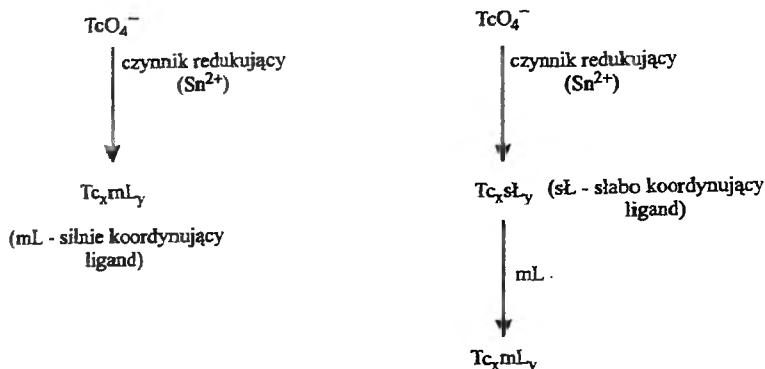
1.1.1. Właściwości fizykochemiczne technetu

Technet, należący do pierwiastków przejściowych, charakteryzuje się zdolnością do występowania na licznych stopniach utlenienia od -1 do $+7$ [4] (tab. 2).

Tabela 2. Jonowe formy technetu na różnych stopniach utlenienia

Stopień utlenienia	Jonowe formy technetu
+7	TcO_4^-
+6	TcN^{3+}
+5	TcO^{3+} , TcO_2^+ , $\text{Tc}_2\text{O}_3^{4+}$, TcN^{2+} , TcS^{3+}
+4	Tc^{4+} , TcP_2^{4+} , $\text{TcO}(\text{OH})^+$, $\text{Tc}(\text{OH})_2^{2+}$
+3	TcP_3^{3+} , Tc^{3+}
+2	Tc^{2+}
+1	Tc^+ , TcP_6^+ , $\text{Tc}(\text{CNR})_6^+$
0	Tc , Tc_2
-1	Tc^-

Najbardziej trwałą jest $\text{Tc}(\text{VII})$. Jako $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ jest on eluowany z generatora ^{99}Mo . W celu utworzenia kompleksów z różnymi ligandami należy $\text{Tc}(\text{VII})$ zredukować do niższych stopni utlenienia. Najczęściej stosowanym reduktorem jest chlorek cynawy. Może to być również redukcja elektrolityczna, borowodurek sodu lub substancja organiczna, np. pirydoksal. Podczas redukcji obecność liganda stabilizuje technet na niższych stopniach utlenienia. Bez obecności liganda tworzy się koloid (TcO_2) jako produkt uboczny. Ligandem może być anion nieorganiczny lub cząsteczka organiczna. Otrzymanie kompleksu może być jedno- lub dwuetapowe (przez wymianę liganda) zgodnie ze schematem 2.



Schemat 2

Synteza radiofarmaceutyków technetowych przebiega w bardzo rozcieńczonych roztworach wodnych, ponieważ zawartość $^{99\text{m}}\text{Tc}$ w eluacie z generatora jest rzędu 10^{-8} – 10^{-7} mol · dm $^{-3}$. W handlowym zestawie radiofarmaceutyku redukcja oraz chelatowanie zredukowanego technetu przebiega przy pH 5–7, w obecności nadmiaru jonów Sn(II) i czynnika chelatującego. Reakcja jest pseudo-I rzędu. Jony Sn(II) redukują $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ całkowicie, a nadmiar kompleksu-Sn(II) hydrolizuje w środowisku wodnym.

Charakterystyka radiofarmaceutyku odbywa się metodami chromatografii cienkowarstwowej lub wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją γ . Pełna charakterystyka spektroskopowa z krystalografią włącznie jest jednak możliwa dzięki nagromadzeniu produktu rozpadu $^{99\text{m}}\text{Tc}$ – długożyciowego ^{99}Tc .

Technet(I) tworzy bardzo trwałe kompleksy z fosfinami i izonitrylami, ligandami stabilizującymi ten stopień utlenienia dzięki właściwościom π -akceptorowym. Wszystkie radiofarmaceutyki Tc(I) z ligandami π -akceptorowymi są kationami. Technet na stopniach utlenienia +2, +3 i +4 może osiągnąć nasyconą sferę koordynacyjną. Możliwe są liczby koordynacyjne 5, 6 i 7. Trwałość stopnia utlenienia technetu w radiofarmaceutyku jest bardzo ważna. Nie mniej interesujący jest również fakt zmiany tego stopnia utlenienia *in vivo*, gdyż w ten sposób może radiofarmaceutyk rejestrować biologiczne procesy redoks. Technet(V) jest do dziś najlepiej poznany. Rdzeń Tc(V) w kompleksach może być różny (tab. 2), a trwałość kompleksu determinuje ligand [5]. Technet w postaci jonu TcO^{3+} występuje przede wszystkim w kompleksach z ligandami π -donorowymi, w kompleksach z ligandami π -akceptorowymi Tc(V) jest w konfiguracji *trans*- TcO_2^+ . Z badań kompleksów Tc(V) z ligandami o różnych atomach donorowych wynika, że optymalnym układem koordynacyjnym atomów wydaje się N_2S_2 w konfiguracji tetraedrycznej.

Chociaż o biologicznym zachowaniu kompleksu technetu decyduje całość kompleksu jako całość, to jednak atom centralny przekazuje geometrię i właściwości magnetyczne do sfery zewnętrznej.

1.1.2. Radiofarmaceutyki technetowe

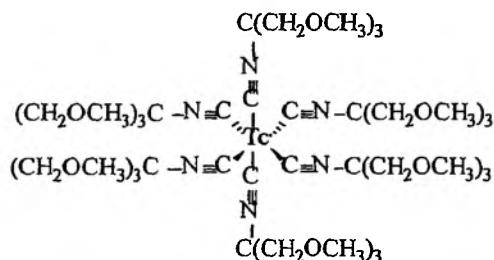
Radiofarmaceutyki technetowe można podzielić na trzy grupy:

1.1.2.1. Makrocząsteczki znakowane ^{99m}Tc . Grupa ta obejmuje takie substancje, jak czerwone i białe ciała krwi, białka, mikrosfery, koloidy. Technet pełni funkcję typowego znacznika substancji i jego obecność nie wpływa na ich biodystrybucję, pozwala jedynie śledzić ich biologiczną drogę.

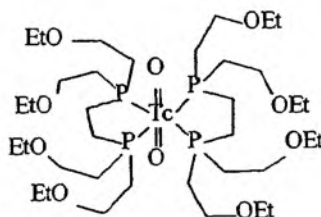
1.1.2.2. Kompleksy ^{99m}Tc . W tej grupie znajdują się klasyczne związki koordynacyjne technetu, których fizykochemiczne i biologiczne właściwości określone są w dużej mierze przez atom centralny. Modyfikacje chemiczne kompleksów prowadzą bezpośrednio do modyfikacji ich aktywności biologicznej. Ta grupa radiofarmaceutyków technetowych ma dotychczas największy udział w badaniach diagnostycznych w medycynie nuklearnej.

Do obrazowania serca stosuje się najczęściej:

- ^{99m}Tc -heksakis-2-metoksyizobutyloizonitryl (^{99m}Tc -MIBI) (rys. 1);
- ^{99m}Tc -*trans*-dioksobis(2-etoksyetylo)-fosfinoetan (Myoview) (rys. 2).



Rys. 1

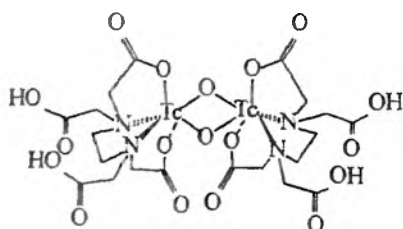


Rys. 2

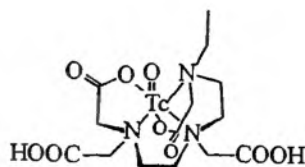
Poszukiwania kationowych kompleksów ^{99m}Tc , które specyficznie gromadziłyby się w mięśniu sercowym, są oparte na powinowactwie kationów pierwiastków I grupy. Parametr powinowactwa jest jednak niewystarczający, ważne są: symetria kompleksu, potencjał elektrochemiczny redukcji kationu do analogu obojętnego i stopień wiązania kationu z białkiem osocza.

Do obrazowania nerek:

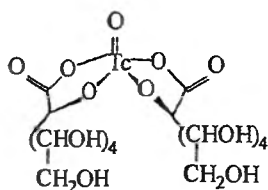
- ^{99m}Tc -etylenodiaminotetraoctowy kwas ($^{99m}\text{Tc-EDTA}$) (rys. 3);
- ^{99m}Tc -dietylenotriaminopentaoctowy kwas ($^{99m}\text{Tc-DTPA}$) (rys. 4);
- ^{99m}Tc -heptoglukonian (Glucoscan) (rys. 5);
- ^{99m}Tc -merkaptaoctylotriglicyna ($^{99m}\text{MAG}_3$) (rys. 6);
- ^{99m}Tc -etylenodicysteina (^{99m}ECD) (rys. 7).



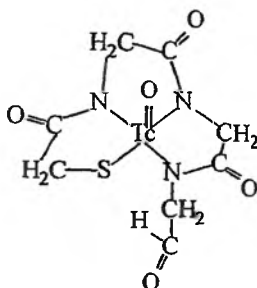
Rys. 3



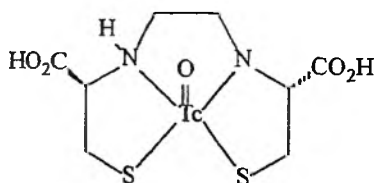
Rys. 4



Rys. 5



Rys. 6

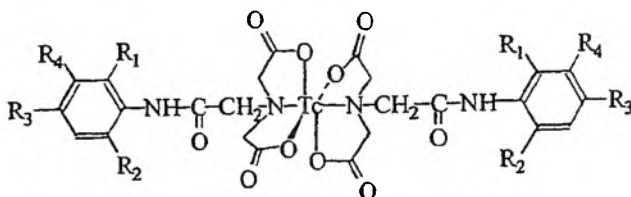


Rys. 7

W wymienionych kompleksach anionowych technet jest na +3 i +4 stopniu utlenienia. Są to radiofarmaceutyki do badania dynamicznej funkcji nerek. $^{99m}\text{Tc-MAG}_3$ jest analogiem diagnostycznym kwasu hipurowego znakowanego radionuklidem jodu.

Do obrazowania wątroby i dróg żółciowych:

- $^{99m}\text{Tc-N}$ -(alkilo-acetanilido)iminodioctowy kwas (pochodne $^{99m}\text{Tc-IDA}$) (rys. 8).

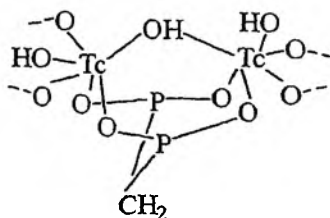


Rys. 8. $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$ – HIDA; $R_1 = R_3 = \text{CH}_3$ – HEPIDA; $R_1 = R_2 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ – DISIDA;
 $R_1 = R_3 = \text{CH}_3$, $R_4 = \text{Br}$ – MEBROFENIN

Właściwości podstawników w pierścieniu fenylowym, ich objętość i polarność mają wpływ na ekstrakcję hepatocytów, wiązanie się z białkami osocza oraz częściowe wydalanie przez nerki [6]. Struktura kompleksu jest oktaedryczna. Jeżeli zamiast reszty acetanilidu w kompleksie jest grupa metylowa, kompleks jest całkowicie wydalany przez nerki. Wprowadzenie lipofilowego pierścienia fenylowego zmienia biodystrybucję.

Do obrazowania szkieletu kostnego:

– $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -metylenodifosfonowy kwas ($^{99\text{m}}\text{Tc}$ -MDP) (rys. 9).

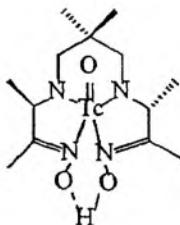


Rys. 9

Kompleksy technetu z ligandami alkilofosfonowymi stosowane są w diagnostycznym obrazowaniu szkieletu kostnego. Dokładne badania analityczne wykazują, że obecność nośnikowego technetu wpływa na pojawienie się struktur polimerycznych ze wzajemnie zastępującymi się jonami $\text{Tc}(\text{IV})$ i $\text{Sn}(\text{IV})$.

Do obrazowania mózgu:

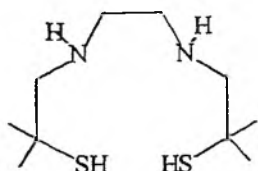
– $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -dioksym-4,8-diaza-3,6,6,9-tetrametylundekano-2,10-dion ($^{99\text{m}}\text{Tc}$ -HMPAO) (rys. 10).



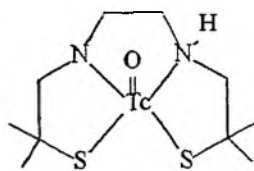
Rys. 10

W strukturze kompleksu TcO^{3+} z propylenoaminooksymem (PnAO) technet jest pięciokoordynacyjny. Kompleks nie ma ładunku i w niewielkim procencie ulega akumulacji w mózgu. Wprowadzenie podstawników metylo- wych (HMPAO) (rys. 10) powoduje zwiększenie akumulacji w mózgu, wolniejszy wypływ kompleksu. Za retencję lipofilowego ^{99m}Tc -HMPAO w mózgu odpowiedzialna jest nietrwałość kompleksu. Innym przykładem radiofarmaceutyków swobodnie przekraczających barierę krew-mózg są kompleksy technetu z pochodnymi diaminoditiolu (DADT) (rys. 11);

– ^{99m}Tc -DADT. Kompleks lipofilowy, nie zatrzymywany w mózgu (rys. 12);



Rys. 11

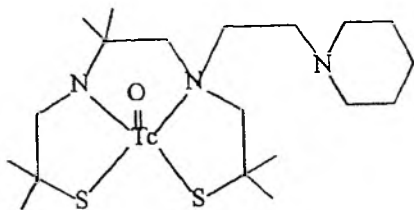


Rys. 12

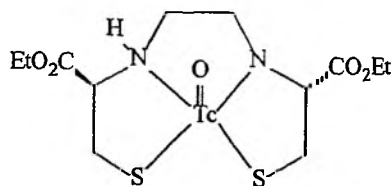
– ^{99m}Tc -syn-NEP-DADT (heksametylo-N-piperdyloetylo-DADT). Kompleks lipofilowy, zatrzymywany w mózgu przez kilkadziesiąt min ($t_{1/2}$ retencji = 20 min) (rys. 13);

– ^{99m}Tc -L,L ECD (ester dietylowy N,N'-1,2-etylenodiylobis-L-cysteiny). Kompleks lipofilowy, zatrzymywany w mózgu przez kilkanaście godzin ($t_{1/2}$ = 17 h) (rys. 14).

Różnica w retencji tych lipofilowych kompleksów w mózgu zależy od czynników stereochemicznych [7].



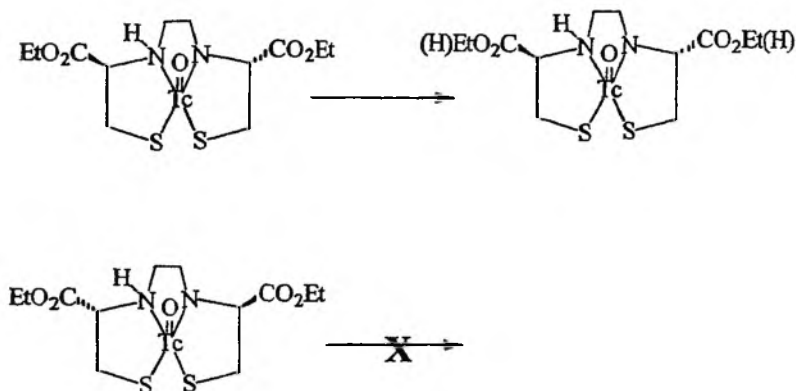
Rys. 13



Rys. 14

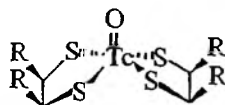
Przez wiele lat nie uwzględniano w badaniach radiofarmaceutyków czynnika stereochemicznego. Okazało się jednak, że może on odgrywać istotną rolę w biolokalizacji i może decydować o wartości kompleksu jako czynnika diagnostycznego. Przykładem jest kompleks Tc -L,L-ECD (diester etylowy 1,2-N,N'-etylenodiylobis-L-cysteiny). Wpływ stereochemii tego kompleksu na

jego retencję w mózgu tłumaczy się udziałem enzymu. $^{99m}\text{Tc-L,L-ECD}$ po dyfuzji przez barierę krew-mózg pozostaje w komórkach mózgu w wyniku przekształcenia obojętnego, lipofilowego kompleksu w hydrofilowy, obdarzony ładunkiem. Jest to wynik hydrolizy jednej grupy estrowej przez enzym (esterazę) [8]. Izomer D,D-ECD nie jest metabolizowany (schemat 3). Ścisła zależność stereochemiczna tego procesu wskazuje na specyficzne wiązanie radiofarmaceutyku z enzymem, który rozpoznaje trójwymiarową orientację łańcucha bocznego liganda.



Schemat 3

Wpływ struktury kompleksu na jego właściwości biologiczne jest również obserwowany wtedy, gdy przy tym samym ligandzie zmienia się stopień utlenienia technetu w kompleksie. Przykładem może być kompleks technetu z kwasem 2,3-dimerkaptobursztynowym (DMSA). Jeżeli jon centralny w tym kompleksie jest na +3 stopniu utlenienia, Tc^{3+} , kompleks akumuluje się w nerkach i stosowany jest do statycznego obrazowania nerek. Natomiast ten sam kompleks $^{99m}\text{Tc-DMSA}$ z jonom centralnym $^{99m}\text{TcO}^{3+}$ (rys. 15) gromadzi się w raku rdzeniastym tarczycy.

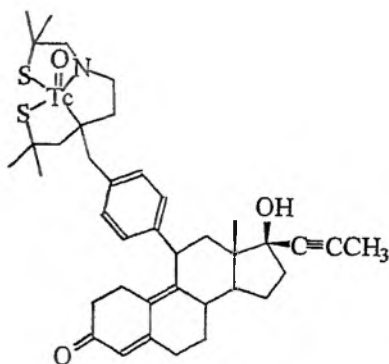


Rys. 15

1.1.2.3. Kompleksy ^{99m}Tc z dwufunkcyjnymi ligandami. Ta grupa radiofarmaceutyków jest prezentowana przez biologicznie aktywne związki, które są chemicznie modyfikowane przez addycję chelatów radiometali. Synteza adduktu jest tak planowana, aby czynnik chelatujący wraz z radiometalem nie zmienił pierwotnej biospecyficzności molekuly (np. powinowactwa do tkanek nowotworowych). Molekuła i jej znakowana pochodna powinny zachować tę samą biodystrybucję.

Obrazowanie receptorów. Dwufunkcyjny ligand ma szczególne znaczenie w projektowaniu radiofarmaceutyków drugiej generacji. Przy znakowaniu bowiem takich cząsteczek, jak receptory, hormony i przeciwciała, najważniejszym etapem jest wbudowanie trwałego kompleksu radionuklidu do bardzo czułych biomolekuł, do takich pozycji w cząsteczkach, które nie uczestniczą w wiązaniu z receptorem lub antygenem. Ostatnie osiągnięcia w znakowaniu radionuklidem technetu tej klasy związków budzą duże nadzieje.

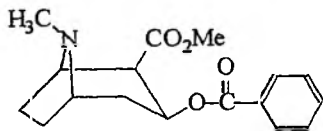
Jeżeli substancja, która wiąże się z receptorem hormonu może być znakowana radionuklidem, to może ona służyć jako wskaźnik postępu terapii lub rozwoju choroby zależnej od hormonu. Ostatnio udało się otrzymać progesteron znakowany technetem (^{99m}Tc) (rys. 16). Synteza polegała na dołączeniu w odpowiednim miejscu cząsteczki sterydu trwałego kompleksu technetu [9].



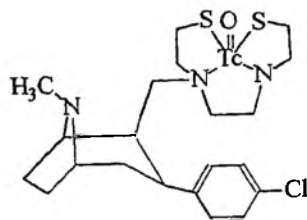
Rys. 16

Wśród otrzymanych stereoizomerów wyróżniający okazał się układ *syn*. Specyficzność jego wiązania z receptorem progesteronu wynosiła 161% w porównaniu z naturalnym, nie znakowanym progesteronem. Związek wymaga jednak udoskonalenia, ponieważ okazało się w badaniach *in vivo*, że wiązanie jest mało specyficzne.

Wiele poważnych schorzeń i stanów psychiatrycznych wiąże się ze zmianami gęstości receptorowej neurotransmiterów w mózgu. Początkowe próby obrazowania takich zmian były wykonywane techniką PET (pozytonową tomografią emisyjną) oraz związkami znakowanymi ^{123}I . Obecne próby skierowane są na obrazowanie receptorów centralnego układu nerwowego przez znakowane ^{99m}Tc -biokoniugaty. Przykładem może być zastosowanie radiofarmaceutyku ^{99m}Tc -TRODAT (rys. 18), koniugatu pochodnej kokainy (rys. 17) z chelatem technetu, obrazującym miejsca transportu dopaminy w mózgu [10].

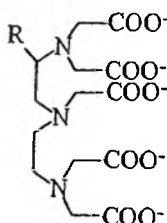
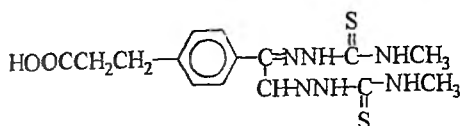


Rys. 17

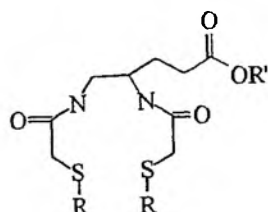


Rys. 18

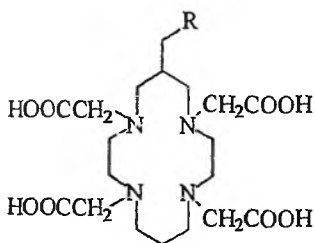
Radioimmunodiagnostyka. Do radiofarmaceutyków drugiej generacji należą również znakowane radionuklidami przeciwciała monoklonalne i ich fragmenty. Przeciwciała monoklonalne powinny być z definicji idealnymi nośnikami molekularnymi radionuklidów do antygeny. Ich specyficzna akumulacja i efekt diagnostyczny zależą od stopnia związania znakowanego przeciwciała z antygenem zlokalizowanym w nowotworze. Mechanizm inkorporacji kompleksu antygen-przeciwciała do nowotworu nie jest w pełni wyjaśniony. Minęło 50 lat od pierwszego biologicznego zastosowania przeciwciała znakowanego ¹³¹I [11], lecz możliwość degradacji wiązania C-I *in vivo* oraz daleka od idealnej charakterystyka radionuklidów jodu ograniczają tę metodę. Przeciwciała są wielkocząsteczkowymi substancjami. Skierowanie uwagi na szybciej akumulujące się *in vivo* fragmenty przeciwciał (zachowujące pełną specyfikę wiązania z antygenem) było równocześnie zachętą do ich znakowania krótkożyłowym ^{99m}Tc. Wbudowanie ^{99m}Tc do immunologicznie aktywnych biomolekuł można osiągnąć przez zastosowanie różnych strategii (reakcje pośrednie i bezpośrednie). Bezpośrednia reakcja przeciwciała ze zredukowanym ^{99m}TcO₄⁻ (po wstępnej redukcji mostków disiarczkowych) jest prosta. Jednak trwałość tak znakowanego przeciwciała nie jest duża, co powoduje duże wiązanie niespecyficzne w innych narządach. Bardziej przydatna jest natomiast metoda pośredniego wprowadzania radionuklidu do przeciwciała, przez jego chelat. Zapewnia ona większą trwałość znakowanego przeciwciała. Chelat radionuklidu włączony do cząsteczki białka przeciwciała powinien być dwufunkcyjny: trwale wiązać nuklid, a równocześnie być tak zmodyfikowany chemicznie, aby możliwe było kowalencyjne wiązanie chelatu z przeciwciałem i utworzenie immunokoniugatu. Modyfikacja chemiczna chelatu polega na aktywacji grupy funkcyjnej (np. karboksylowej) lub na dołączeniu dodatkowej grupy funkcyjnej zdolnej do reakcji z resztą aminokwasową (grupami -COOH, -NH₂, -SH) lub węglowodanową przeciwciała. Do tworzenia immunokoniugatu mogą być zastosowane jako dwufunkcyjne ligandy: pochodne DTPA (rys. 19) [12], tiosemikarbazonu (rys. 20) [13], DADT (rys. 21) [14] oraz makrocycliczne TETA (1,4,8,11-tetraazacyklotetradekano-N,N',N'',N'''-tetraoctan) (rys. 22) [15], a także DOTA (1,4,7,10-tetraazacyklododekano-N,N',N'',N'''-tetraoctan) (rys. 23) [16]. Przy-

Rys. 19. R = *p*-NO₂-Ph-CH₂-; *p*-SCN-Ph-CH₂-

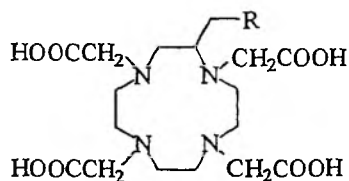
Rys. 20



Rys. 21



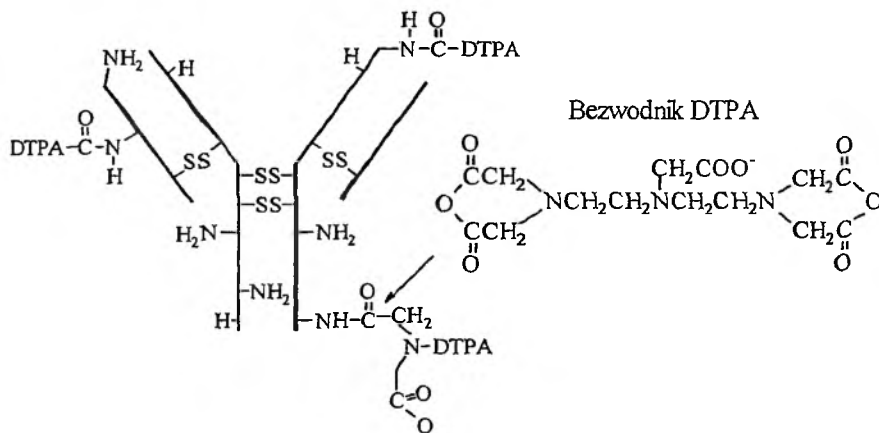
Rys. 22



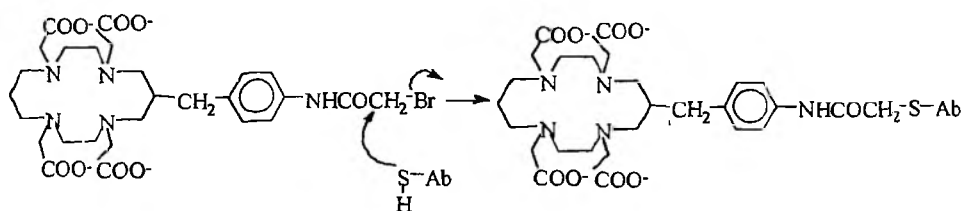
Rys. 23

kłady tworzenia immunokoniugatu ilustrują: schemat 4 (reakcja bezwodnika DTPA z grupą NH₂ przeciwciała) oraz schemat 5 (reakcja pochodnej TETA z grupą tiolową przeciwciała).

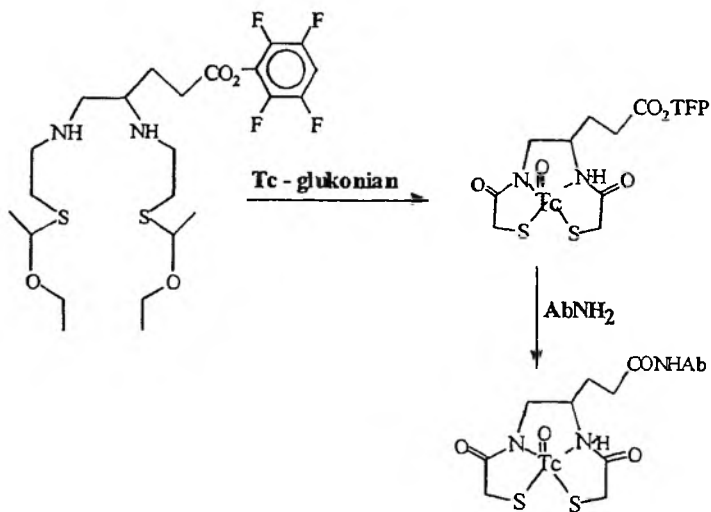
Znakowanie immunokoniugatu radionuklidem może nastąpić zarówno przed (schemat 6), jak i po utworzeniu adduktu między przeciwciałem a chelatem (schemat 7) [14, 17]. Według schematu 6 najpierw tworzy się trwały kompleks ^{99m}Tc z ligandem dwufunkcyjnym, a następnie wytwarza się kowalencyjne wiązanie z przeciwciałem. Sposobem alternatywnym (schemat 7) jest wytworzenie najpierw kowalencyjnego wiązania między przeciwciałem a potencjalnym, trwałym dwufunkcyjnym ligandem ^{99m}Tc, a następnie wprowadzenie zredukowanego technetu do utworzonego immunokoniugatu (najlepiej przez wymianę liganda z glukonianem) [18]. Obydwie metody mogą okazać się krytycznymi etapami w syntezie znakowanego przeciwciała ze względu na wystąpienie reakcji ubocznych, takich jak polimeryzacja, agregacja, transkomp-



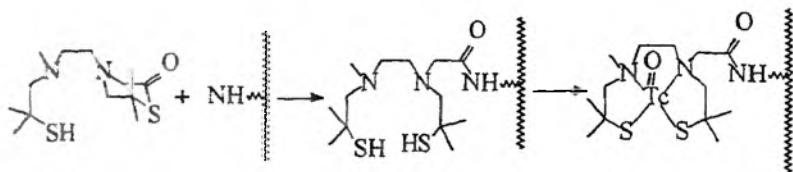
Schemat 4



Schemat 5. Ab – przeciwciało



Schemat 6. Ab – przeciwciało



Schemat 7

leksacja lub hydroliza radionuklidu. Procesy te powodują, że trudne jest zachowanie maksymalnej immunoreaktywności znakowanego przeciwciała przy dostatecznie dużej inkorporacji chelatu z radionuklidem. Ponieważ liczba miejsc wiążących białko z chelatem jest ograniczona, tylko beznośnikowe radionuklidy mogą zapewnić wysoką aktywność właściwą znakowanemu przeciwciału.

Nie bez znaczenia jest także miejsce przyłączenia chelatu do przeciwciała oraz wiązanie chemiczne wytworzone między chelatem a przeciwciałem. Białka w wyniku przyłączenia chelatów mogą ulegać degradacji. Stopień degradacji wzrasta z liczbą przyłączonych cząsteczek chelatowych. Przyłączenie chelatów do reszt węglowodanowych wydaje się ograniczać strukturalne zaburzenia przeciwciał [19].

Na podstawie dotychczasowego szybkiego rozwoju radiofarmaceutyków obrazujących, diagnostycznych, należy sądzić, że równoległe z rozwojem chemii technetu pójdzie coraz większe kliniczne zastosowanie radiofarmaceutyków technetowych.

1.2. ZASTOSOWANIE RADIONUKLIDÓW ^{67}Ga , ^{111}In ORAZ ^{201}Tl W DIAGNOSTYCE MEDYCZNEJ

Radionuklidy te są produkowane w cyklotronie. Ich dostępność i koszt są ważnymi czynnikami brany pod uwagę w klinicznym i powszechnym zastosowaniu. Charakterystykę jądrową tych radionuklidów przedstawia tab. 3.

Tabela 3. Charakterystyka jądrowa ^{67}Ga , ^{111}In , ^{201}Tl

Nuklid	^{67}Ga	^{111}In	^{201}Tl
Energia fotonów (keV)	93, 188, 300	173, 247	69–80
$\tau_{1/2}$ (h)	78	67,4	73,1
Rozpad	EC do ^{67}Zn	EC do ^{111}Cd	EC do ^{201}Hg
Metoda otrzymywania	$^{68}\text{Zn}(p,2n)$ ^{67}Ga	$^{112}\text{Cd}(p,2n)$ ^{111}In	$^{203}\text{Tl}(p,3n)$ $^{201}\text{Pb} \rightarrow ^{201}\text{Tl}$

1.2.1. ^{67}Ga -cytrynian

Cytrynian galu stosowany jako radiofarmaceutyk jest słabym kompleksem o stałej trwałości $K = 10^{10}$. Akumuluje się w nowotworach tkanek miękkich oraz ogniskach zapalnych. Uważa się, że transferyna i jej receptory na

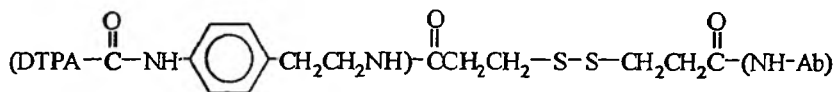
powierzchni komórek nowotworowych są odpowiedzialne za akumulację galu [20]. Do ognisk zapalnych cytrynian galu jest prawdopodobnie dostarczany już jako kompleks z transferyną, gdzie ulega następnie powtórnej transkompleksacji przez inne białka wiążące żelazo [21, 22].

1.2.2. ^{111}In -DTPA oraz związki bioaktywne znakowane ^{111}In

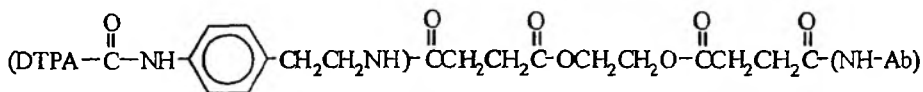
Ind tworzy bardzo trwałą chelat z DTPA ($K = 10^{28}$). Chelat ^{111}In -DTPA jest stosowany jako radiofarmaceutyk do obrazowania płynu mózgowo-rdzeniowego. Duża trwałość chelatu i mały jego rozmiar pozwalają na całkowitą absorpcję radiofarmaceutyku w płynie mózgowo-rdzeniowym, a także na wykrywanie jego wypływu przez defekty w barierze krew-mózg.

Wbudowanie chelatu ^{111}In -DTPA do bioaktywnych molekuł jest podstawową reakcją znakowania tym radionuklidem. ^{111}In -OctreoScan jest znakowanym oktapeptydem, analogiem somatostatyny. Znakowanie ^{111}In tego peptydu polega na utworzeniu wiązania amidowego między chelatem ^{111}In -DTPA a grupą aminową analogu somatostatyny [23]. Somatostatyna jest endogennym hormonem peptydowym (14-aminokwasowym) związanym z inhibicją hormonów wzrostu, insuliny, glukagonu i gastryny [22]. Wykazuje również działanie przeciwnowotworowe. Nowotwory pochodzenia neuroendokrynnego mają dużą ekspresję receptorów somatostatyny. ^{111}In -OctreoScan jest indykatorem tych receptorów [23].

Znakowanie ludzkiej immunoglobuliny IgG radionuklidem indu polega również na kowalencyjnym wiązaniu 2–3 cząsteczek DTPA z lizynowymi lub argininowymi aminokwasami białka i utworzeniu immunokoniugatu, a następnie – przez inkubację koniugatu DTPA-IgG z $^{111}\text{InCl}_3$ – utworzeniu radiofarmaceutyku obrazującego ogniska zapalne. Znakowanie przeciwciał radionuklidem indu może być realizowane także przez zastosowanie dodatkowego łącznika między chelatem a przeciwciałem, np. łącznika disiarczkowego (rys. 24) [25] lub diestrowego (rys. 25) [26]. Takie modyfikacje w tworzeniu radioimmunokoniugatu mogą mieć wpływ na biodystrybucję znakowanych przeciwciał [27].



Rys. 24



Rys. 25

Metoda wbudowania ^{111}In do białych ciałek krwi różni się od metod wymienionych wcześniej, a polega na pobraniu krwi pacjenta, izolowaniu frakcji białych ciałek, ich inkubacji z kompleksem ^{111}In -8-hydroksychinolina oraz reiniekcji znakowanej frakcji białych ciałek. Radiofarmaceutyk obrazuje ostre ogniska zapalne oraz infekcje [24].

1.2.3. ^{201}Tl -chlerek

Obrazowanie za pomocą jonów ^{201}Tl dostarcza diagnostycznych informacji o przepływie krwi w mięśniu sercowym [28], o funkcjonowaniu segmentów serca po zawale serca. Jest to radiofarmaceutyk stosowany do badań diagnostycznych choroby wieńcowej. Specyficzna akumulacja talu jest podobna do jonów potasu. Stwierdza się również akumulację ^{201}Tl w nowotworach [22, 29].

1.3. ZWIĄZKI ZNAKOWANE RADIONUKLIDAMI JODU. METODY SYNTEZY I ZASTOSOWANIE

Różne rodzaje cząsteczek chemicznych wymagają różnych strategii wbudowania radionuklidu. Wbudowanie $^{99\text{m}}\text{Tc}$ wymaga obecności atomów donorowych w celu utworzenia chelatów. Wprowadzenie radionuklidów jodu przebiega według innych reakcji. Radionuklidy jodu są dostępne jako jodki i w takiej postaci mogą być użyte bez modyfikacji w reakcjach nukleofilowych. Elektrofilowe jodowanie wymaga utlenienia. Potencjał redukcji I_2/I^- (0,535 V) wskazuje na możliwość zastosowania łagodnych utleniaczy. Zastosowanie związku znakowanego radionuklidem jodu uzależnione jest od znajomości jego struktury, miejsca znakowania w cząsteczce oraz wymagań odnośnie do aktywności właściwej.

Jod jest najczęściej obcym pierwiastkiem w cząsteczce, którą znakuje, i może wpływać na jej właściwości. Znane są przypadki pogłębienia korzystnych dla diagnostyki właściwości biologicznych związku znakowanego radionuklidem jodu w porównaniu z nie znakowanym (np. oddziaływanie z receptorem) [30–32].

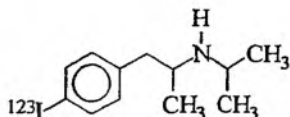
W zasadzie w procesach z diagnostycznym zastosowaniem radionuklidu jodu *in vitro* używa się ^{125}I , *in vivo* natomiast ^{123}I oraz ^{131}I . Od tej reguły są jednak wyjątki.

Syntezy związków znakowanych radionuklidami jodu są ciągle doskonalone, a prowadzone są według reakcji z punktów 1.3.1.–1.3.4.

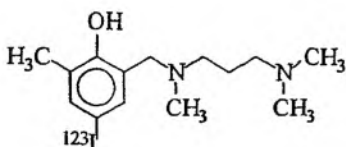
1.3.1. Wymiana izotopowa

Jest to szczególnie użyteczna metoda przy wymaganiach niezbyt wysokich aktywności właściwych produktu reakcji [33].

a) W rozpuszczalnikach, wodzie lub kwasie, otrzymuje się w reakcji między substratem zawierającym nieradioaktywny jod a radionuklidem w postaci Na^{123}I , znakowane: N-izopropyl-*p*- ^{123}I -amfetaminę (IMP) (rys. 26) oraz N,N'-trimetylo-N'(-2-hydroksy-3-metylo-5- ^{123}I)jodobenzyl)-1,3-propylo-diaminę (HIPDM) (rys. 27), lipofilowe radiofarmaceutyki stosowane do badania perfuzji mózgu [34].



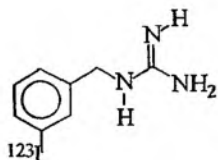
Rys. 26



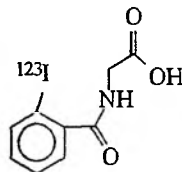
Rys. 27

b) W fazie stałej, w mieszaninie *m*-jodobenzylguanidyny i radioaktywnego jodku otrzymuje się znakowaną MIBG (rys. 28) (tab. 1) [35].

c) Z udziałem katalizatora Cu(I) otrzymuje się w roztworze wodnym znakowany kwas *o*-jodohipurowy (OIHA) (rys. 29) [36].



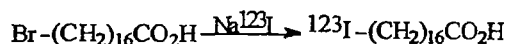
Rys. 28



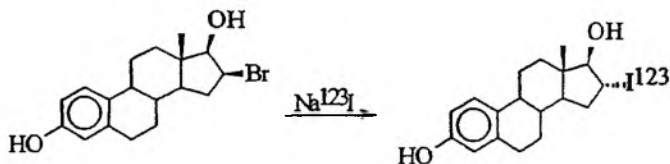
Rys. 29

1.3.2. Substytucja nukleofilowa

W reakcji wg schematu 8 tworzy się znakowany kwas jodoheptadekanowy (IHA), a wg schematu 9 znakowana pochodna estradiolu (I-E₂) [37] stosowana do badań receptora estrogenowego.



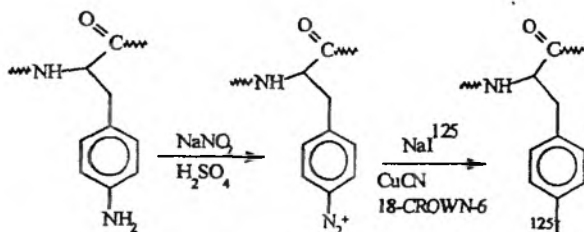
Schemat 8



Schemat 9

Reakcja przebiega w środowisku eteru koronowego z inwersją konfiguracji w I-E₂.

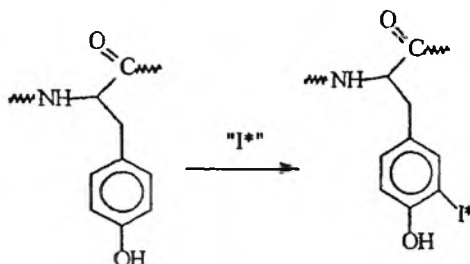
Interesującą metodą znakowania peptydów radionuklidem jodu jest modyfikacja reakcji Sandmeyera, przez sole aryldiazonioiw [38]. Reakcja przebiega według mechanizmu rodnikowego. Ilustruje ją schemat 10.



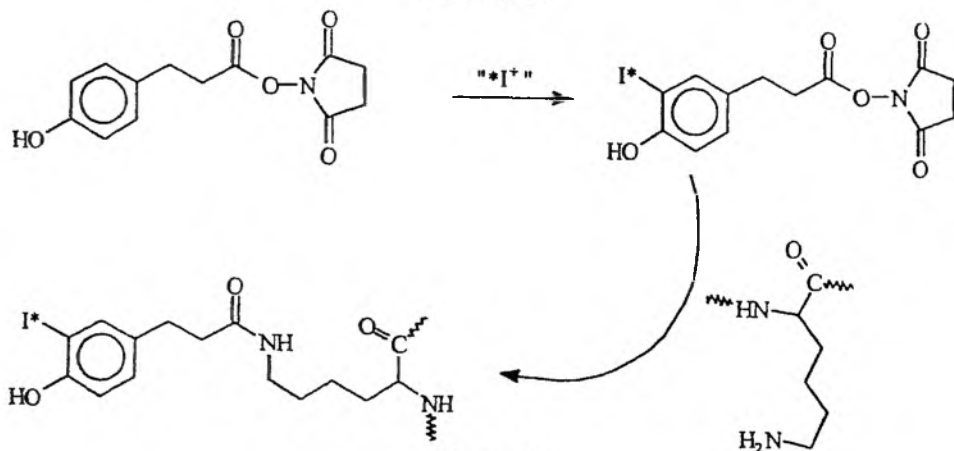
Schemat 10

1.3.3. Substytucja elektrofilowa

Przykładem może być znakowanie tyrozyny w peptydach lub białkach wg schematu 11. Generacja nukleofilowego radionuklidu jodu jest wynikiem ła-



Schemat 11



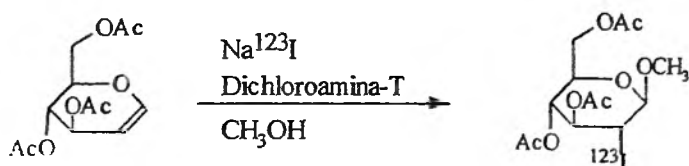
Schemat 12

godnego utlenienia. Powszechnie stosowanymi utleniaczami są: chloroamina-T, dichloroamina-T, N-chloroimid kwasu bursztynowego.

Można również zastosować jako związek przejściowy odczynnik Boltona-Huntera, tj. znakowany aktywny ester kwasu *p*-hydroksy-fenilopropionowego, który następnie sprzęga się z grupą aminową białek [40]. Reakcję ilustruje schemat 12.

1.3.4. Addycja do podwójnego wiązania

Przykładem może być synteza, znakowanych radionuklidem jodu, glukozy i mannozy [41]. Ilustruje ją schemat 13.



Schemat 13

Oto kilka zaledwie charakterystycznych przykładów inkorporacji radionuklidów jodu do związków biologicznie czynnych. Świadczą one o dużym udziale radiochemii w rozwijaniu nowych metod znakowania radiojodem. Równocześnie wzbogacają zasoby nowych radiofarmaceutyków służących diagnostyce medycznej. Dalszy postęp w rozwoju nowych metod znakowania radionuklidami jodu może stać się również użyteczny w przyszłości, jeśli radionuklidy ^{122}I i ^{124}I , emiterzy pozytonów, staną się dostępne.

1.4. ZWIĄZKI ZNAKOWANE KRÓTKOŻYCIOWYMI RADIONUKLIDAMI, EMITERAMI POZYTONÓW. PET – POSITRON EMISSION TOMOGRAPHY

Radionuklidy otrzymywane w cyklotronie różnią się od otrzymywanych w reaktorze charakterystyką jądrową. Większość z nich to radionuklidy krótkożyciowe, emiterzy β^+ . Wprowadzenie techniki PET do medycyny nuklearnej wiąże się z detekcją promieniowania γ powstającego podczas anihilacji cząstki β^+ . Dzięki temu staje się możliwy ilościowy pomiar aktywności obszaru kilku mm^3 , w którym znajduje się związek znakowany nuklidem β^+ promieniotwórczym. Najczęściej używane emiterzy pozytonów do syntezy radiofarmaceutyków stosowanych w technice PET są zestawione w tab. 4 (por. [42]).

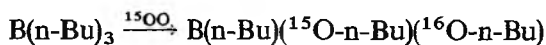
Tabela 4. Radionuklidy stosowane w technice PET

Radionuklid	$\tau_{1/2}$	Sposób rozpadu
^{11}C	20,4 min	β^+ (99,8)% EC(0,2)%
^{13}N	10,0 min	β^+ (100)%
^{15}O	2,0 min	β^+ (99,9)% EC(0,1)%
^{18}F	109,6 min	β^+ (97,0)% EC(3)%
^{68}Ga	271 dni	EC(100)%
^{68}Ga	68 min	β^+ (90)% EC(10)%
^{82}Sr	25 dni	EC(100)%
^{82}Rb	1,3 min	β^+ (96)% EC(4)%

A oto kilka przykładów syntez związków znakowanych emiterami pozytonów:

1.4.1. Synteza z udziałem ^{15}O

Radioaktywny tlen z tarczy cyklotronu przechodzi przez tri-n-butyloboran [43]. Reakcję tworzenia tributylboranu przedstawia schemat 14.



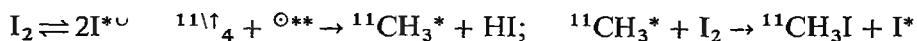
Schemat 14

Hydrolyza znakowanego tri-butyloboranu przebiega w ciągu 56 s, w wyniku której powstają: $\text{n-Bu}^{15}\text{OH} + \text{n-BuOH} + \text{B}(\text{n-Bu})$. Proces syntezy, oczyszczenia i analizy trwa około 15 min [44]. n-Butanol, znakowany ^{15}O , jest dzięki swojej lipofilowości stosowany w technice PET do badania mózgowego przepływu krwi.

1.4.2. Syntezy z udziałem radionuklidu ^{11}C

Syntezy te są bardziej złożone. W wielu przypadkach istotną rolę odgrywa nie tylko czas, lecz także wysoka aktywność właściwa. Związek znakowany ^{11}C , stosowany do badań receptorowych, wymaga aktywności właściwej większej od 18,5 TBq/mmol (500 mCi/mmol). Prekursorami w znakowaniu ^{11}C są na ogół: CO , CO_2 , HCN lub CH_3I . Jodek metylu z nuklidem ^{11}C jest najczęściej stosowany do metylowania grup funkcyjnych NH , OH , SH , demetylowanych farmaceutyków. Może być otrzymywany z $[^{11}\text{C}]\text{CH}_4$, który

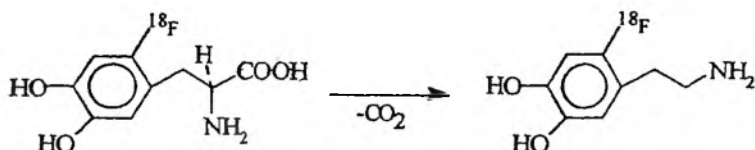
reaguje z jodem w temperaturze 725 °C według reakcji ilustrowanej schematem 15 [45].



Schemat 15

1.4.3. Syntezy z udziałem ^{18}F

Przykładem związku znakowanego ^{18}F może być aminokwas, dihydroksyfenyloalanina, 6- $[^{18}F]$ 2-DOPA [46]. Dopamina (dihydroksyfenyloetyloamina) odgrywa jako neurotransmitter ważną rolę w chorobie Parkinsona. Nie przekracza jednak bariery krew-mózg. Stosuje się więc aminokwas DOPA znakowany ^{18}F , który jest transportowany przez barierę krew-mózg i ulega w mózgu dekarboksylacji przez enzym do dopaminy wg schematu 16.

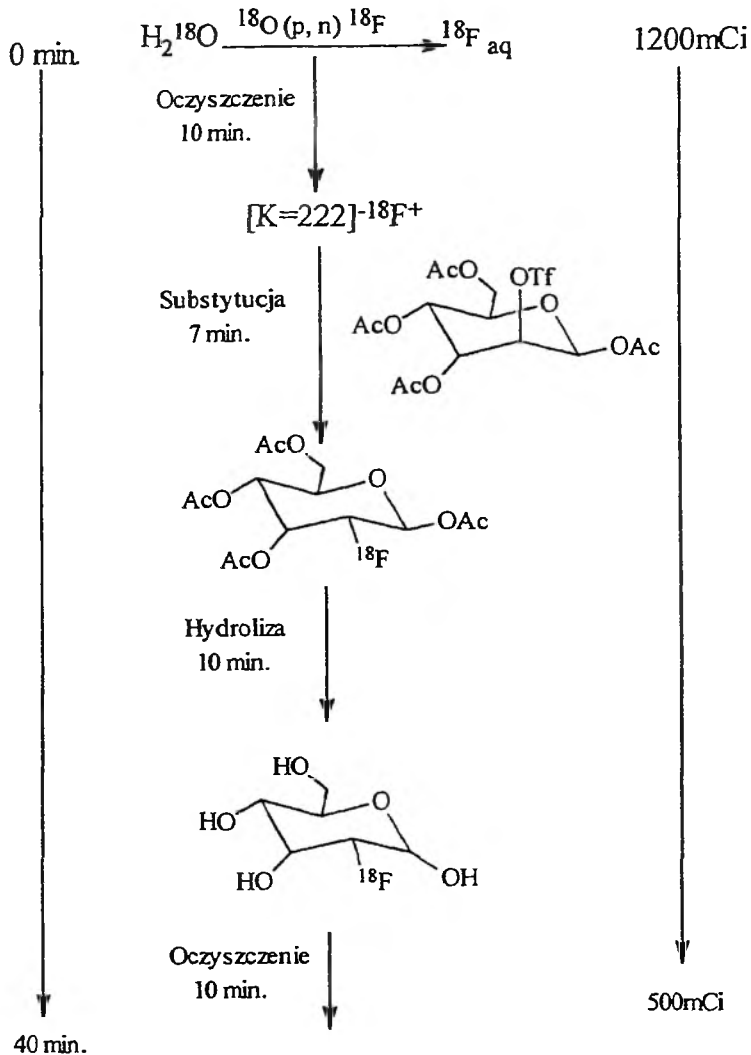


Schemat 16

$[^{18}F]$ fluoro-2-dezoksy-D-glukoza jest powszechnie stosowanym związkiem znakowanym w technice PET. Działa ona *in vivo* według mechanizmu dezoksyglukozy. Dezoksyglukoza jest transportowana do mózgu, ulega fosforylacji, lecz nie ulega metabolicznej degradacji. Ta metaboliczna pułapka pozwala ilościowo ocenić lokalny metabolizm glukozy w określonych obszarach, w zdrowym i chorym mózgu. Można również określić metabolizm nowotworu.

Synteza 2- $[^{18}F]$ FDG przebiega w ciągu 40 min od napromienienia tarczy do preparatu w postaci sterylnego roztworu do iniekcji [47]. Schemat 17 ilustruje poszczególne etapy reakcji syntezy $[^{18}F]$ -fluorodezoksyglukozy.

Bardzo szybko rozwijają się nowe, szybkie metody syntezy radiofarmaceutyków dla potrzeb techniki PET w medycynie nuklearnej. Rośnie zainteresowanie radiofarmaceutykami znakowanymi emiterami pozytonów w neurologii, onkologii i kardiologii. Kluczowym kryterium w poszukiwaniu nowych, zautomatyzowanych procesów syntezy, oczyszczania, wydzielania i analizy radiofarmaceutyków dla techniki PET pozostaje ciągle czas. Ten parametr powoduje, że metoda PET ma swoją wadę. Jej wykorzystanie ograniczone jest do klinik, które są w bezpośrednim kontakcie z cyklotronem.



Schemat 17

2. RADIOMETALE I ICH ZWIĄZKI ORAZ PRODUKTY REAKCJI WYCHWYTU NEUTRONÓW W ENDORADIOTERAPII (ERT)

2.1. CHARAKTERYSTYKA JĄDROWA RADIONUKLIDÓW STOSOWANYCH W ENDORADIOTERAPII

Od momentu odkrycia promieniotwórczości stale towarzyszy człowiekowi myśl o terapeutycznym jej wykorzystaniu. Do tego celu prowadzi kilka dróg:

1. Radioterapia to metoda wykorzystująca zewnętrzne, terapeutyczne dzia-

łanie wysokoenergetycznego promieniowania X, gamma, neutronów, protonów i ciężkich jonów.

2. Endoradioterapia (ERT) to bezpośrednio, wewnętrzne oddziaływanie radionuklidów podanych w minimalnych ilościach radiofarmaceutyków lub radioimmunofarmaceutyków.

3. Terapia przez wychwyt neutronów (*Neutron Capture Therapy* – NCT) to metoda łącząca obie wyżej wymienione.

Radionuklidy stosowane w endoradioterapii powinny charakteryzować się pewnymi podstawowymi właściwościami jądrowymi:

a) Radionuklid terapeutyczny powinien dostarczać swoje promieniowanie wyłącznie do określonego narządu lub tkanki bez oddziaływania na zdrowe otaczające tkanki. Decyduje o tym rodzaj rozpadu promieniotwórczego (α , β , elektrony Auger oraz promieniowanie γ). Stosunek nieprzenikliwego promieniowania (cząsteczkowego) do przenikliwego (γ) powinien być możliwie wysoki np. dla ^{90}Y wynosi on 1000, dla ^{67}Cu – 100, a dla ^{111}Ag – 1.

b) Czas połowicznego rozpadu radionuklidu powinien wynosić kilka godzin do kilkudziesięciu dni. Tylko te radionuklidy rokuje zastosowanie kliniczne, które można produkować z dużymi wydajnościami i można sprawnie przekazywać szpitalom. Najbardziej użyteczne wydają się generatory, niestety nieliczne, np. $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$, $^{166}\text{Dy}/^{166}\text{Ho}$ oraz $^{212}\text{Pb}/^{212}\text{Bi}$.

c) Radionuklidy terapeutyczne powinny się charakteryzować wysoką aktywnością właściwą. Większość radionuklidów produkowanych w reaktorze w reakcji (n,γ) nie jest beźnośnikowa. O ich aktywności właściwej decyduje przekrój czynny, zawartość izotopu tarczowego oraz strumień neutronów. Jeżeli głównym źródłem akumulacji radioterapeutyku jest np. oddziaływanie receptorowe na powierzchni nowotworu, to rozcieńczenie radionuklidu terapeutycznego izotopem trwałym wyklucza jego zastosowanie.

d) Produkty promieniotwórczego rozpadu radionuklidu terapeutycznego powinny być trwałe. Jeżeli natomiast radioterapeutykiem jest sam produkt rozpadu promieniotwórczego, to taki układ może być uważany za generator *in vivo*. Takie potencjalne zastosowanie mogą mieć radionuklidy terapeutyczne o względnie krótkim czasie połowicznego zaniku. Przez stały rozpad macierzystego nuklidu mogą one być w sposób ciągły generowane w tkankach. Podstawowym warunkiem potencjalnego wykorzystania generatorów *in vivo* jest trwałość struktury związku chemicznego, w jakim inkorporowany radionuklid ulega rozpadowi promieniotwórczemu. W tab. 5 przedstawiono przykłady potencjalnych par radionuklidów jako generatorów *in vivo* [48]. Najbardziej obiecująca jest para $^{166}\text{Dy}/^{166}\text{Ho}$.

Terapeutyczny wskaźnik endoradioterapii określa się stosunkiem zaabsorbowanej dawki przez komórki tkanki chorobowo zmienionej w porównaniu z normalną tkanką. Dodatkowe, niskoenergetyczne promieniowanie gamma, emitowane przez niektóre radionuklidy terapeutyczne, umożliwia obrazowanie ich biodystrybucji.

Tabela 5. Pary radionuklidów jako potencjalne generatory in vivo

Radionuklid macierzysty	$\tau_{1/2}$	Rodzaj rozpadu Energia [MeV]	Produkt rozpadu	$\tau_{1/2}$	Rodzaj rozpadu Energia [MeV]
^{166}Dy	81,6 h	$\beta^-_{\text{E}\beta\text{-max}} = 0,4$	^{166}Ho	26,8 h	$\beta^-_{\text{E}\beta\text{-max}} = 1,9$
^{212}Pb	10,6 h	$\beta^-_{\text{E}\beta\text{-max}} = 0,3$	^{212}Bi	60,6 min	$\beta^-_{\text{E}\beta\text{-max}} = 0,83$
^{66}Ni	2,52 h	$\beta^-_{\text{E}\beta\text{-max}} = 0,2$	^{66}Cu	5,1 min	$\beta^-_{\text{E}\beta\text{-max}} = 2,6$
^{112}Pd	21,64 h	$\beta^-_{\text{E}\beta\text{-max}} = 0,3$	^{112}Ag	3,13 h	$\beta^-_{\text{E}\beta\text{-max}} = 3,5$

2.2. PROSTE JONY ORAZ KOMPLEKSY RADIOMETALI JAKO RADIOFARMACEUTYKI TERAPEUTYCZNE

Specyficzność działania radiofarmaceutyków terapeutycznych polega albo na bezpośrednim wzbudowaniu radionuklidu (np. $^{131}\text{I}^-$) do komórek, albo na wiązaniu na powierzchni komórki (np. znakowanych przeciwciał monoklonalnych, indykatorów receptorów), albo też na działaniu wewnątrz „wnęki” (nowotworu lub stawu) nierozpuszczalnych molekuł z wbudowanymi radionuklidami.

W tab. 6 przedstawiono wybrane radionuklidy najczęściej stosowane w endoradioterapii [1].

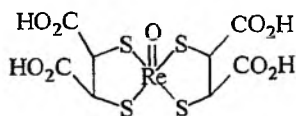
Jedynie w nielicznych przypadkach radionuklidy stosowane w terapii występują w prostej formie jonowej. Przykładem może być anion $^{131}\text{I}^-$, stosowany w leczeniu schorzeń tarczycy. Selektywne gromadzenie jodu w tarczycy jest

Tabela 6. Radionuklidy stosowane w endoradioterapii

Radionuklid	Czas połowicznego rozpadu ($\tau_{1/2}$)	Rodzaj rozpadu	E_{max} [MeV]
^{67}Cu	62,0 h	β^-	0,57
		γ	0,18
^{89}Sr	50,5 dni	β^-	1,46
^{90}Y	64,1 h	β^-	2,28
^{131}I	192,0 h	β^-	0,81
		γ	0,36
^{153}Sm	47,0 h	β^-	0,80
		γ	0,10
^{186}Re	89,0 h	β^-	1,07
		γ	0,14
^{188}Re	17,0 h	β^-	2,12
		γ	0,15
^{211}At	7,2 h	α	5,86
^{212}Pb	10,6 h	β^-	0,57
		γ	0,24
^{212}Bi	1,0	α	6,01; 8,8?
		β^-	2,25
		γ	0,72

wyborem pierwiastka dokonany przez przyrodę. Innym przykładem związku jonowego jest $^{89}\text{SrCl}_2$, stosowany jako środek przeciwbólowy przy przerzutach nowotworów złośliwych do kości [49]. Jony strontu są wbudowane do kości w podobny sposób jak jony wapnia. Stront ma podobną do wapnia strukturę kryształów i podobny metabolizm. Kompleksy radionuklidów z ligandami zawierającymi grupy fosforanowe lub alkilofosforanowe są również selektywnie gromadzone w szkielecie kostnym. Najczęściej stosowanymi radiofarmaceutykami terapeutycznymi zawierającymi wymienione ligandy są kompleksy z ^{153}Sm i ^{186}Re [50], których struktury są analogiczne do radiofarmaceutyków technetowych (por. rys. 9) o takim samym powinowactwie do szkieletu kostnego.

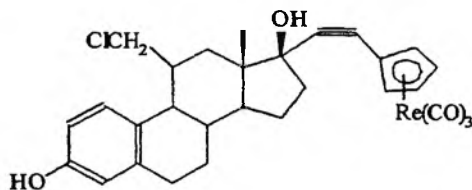
Radionuklidy ^{186}Re i ^{188}Re mają coraz szersze zastosowanie w endoradioterapii. Są one interesujące ze względu na swoje chemiczne podobieństwo do technetu. Mają wprawdzie inne od technetu potencjały redukcji oraz kinetykę transchelatowania, różnią się też warunkami syntez chemicznych, tworzą jednak identyczne struktury z chelatującymi N_2S_2 -ligandami. Podobne strukturalnie chelaty powinny mieć również podobne właściwości biologiczne. To podobieństwo wykazano na specyficznym, podobnym do technetu, działaniu chelatów renu z hydroksyetylenodifosfonianem HEDP (akumulacja w szkielecie kostnym) [51], oraz Re(V)DMSA-S_4 (rys. 30) (akumulacja w raku tarczycy) [52].



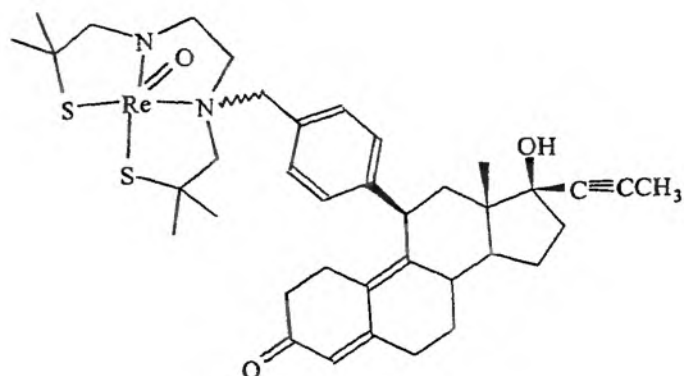
Rys. 30

2.3. BIOAKTYWNE ZWIĄZKI ZNAKOWANE RADIONUKLIDAMI TERAPEUTYCZNYMI

Duże nadzieje na terapeutyczne wykorzystanie radionuklidów renu w niszczeniu nowotworów hormonozależnych budzą udane syntezy znakowanych sterydów: estradiolu (rys. 31) [53] i progesteronu (rys. 32) [54]. Inkorporacja renu polega na przyłączeniu jego trwałego chelatu do cząsteczki hormonu



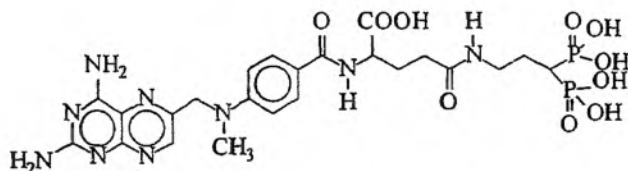
Rys. 31



Rys. 32

w takim miejscu, które nie bierze udziału w wiązaniu receptorowym. W ten sposób zmodyfikowane sterydy okazały się bardziej aktywne w wiązaniu receptorów niż cząsteczki macierzyste. Powodzeniem zakończyły się również próby znakowania oktapeptydu analogu somatostatyny radionuklidem renu. Badania biologiczne wykazały, że znakowany peptyd gromadzi się w nowotworze i powoduje jego martwicę [2].

Za bardzo ciekawą propozycję należy uznać próbę połączenia efektu farmakologicznego z efektem radioterapeutycznym. Wstępne doświadczenia wykazały możliwość połączenia znanego leku cytostatycznego, metotreksatu, z difosfonianem alkilowym (rys. 33). Difosfonian tworzy trwałe kompleksy z technetem ^{99m}Tc , który selektywnie gromadzi się w szkieletcie kostnym. Ta specy-



Rys. 33

ficzność akumulacji została zachowana również w addukcie metotreksatu z difosfonianem. Po znakowaniu ^{99m}Tc , gromadził się on selektywnie w szkieletcie kostnym [55]. Zastąpienie ^{99m}Tc w tym leku emiterym β^- , np. ^{186}Re , może prowadzić do synergicznego efektu terapeutycznego w przerzutach nowotworów do kości.

Endoradioterapia cieszy się coraz większym zainteresowaniem wśród onkologów jako uzupełniająca metoda leczenia. Stanowi również interesującą alternatywę w stosunku do chirurgicznego lub farmakologicznego leczenia artretyzmu [56]. W takich okolicznościach podaje się bezpośrednio do wnętrza

stawowej radionuklid w postaci nie dyfundującej. Nośnikami radionuklidu są wtedy koloidy, współstrącające się makroagregaty wodorotlenku żelaza oraz dysprozu, hydroksyapatyty [57], liposomy lub mikrosfery, np. kwas poli-L-mlekowy z aktywowanym neutronami radioaktywnym holmem [58]. Przy takim zastosowaniu radioendoterapii można – korzystając z zależności między maksymalną energią emitowanego promieniowania beta a jego zasięgiem – stosować do leczenia stawów kolanowych ^{90}Y o maksymalnym zasięgu 12 mm, do średnich stawów ^{186}Re o zasięgu 4,3 mm, a do stawów palców ^{169}Er o zasięgu 1 mm.

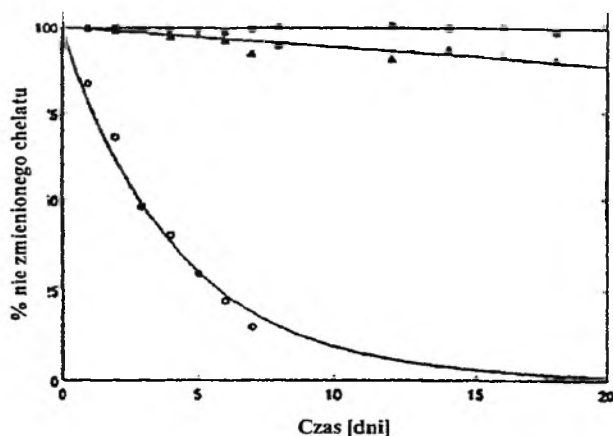
2.4. RADIOIMMUNOTERAPIA (RIT)

Znakowane przeciwciała monoklonalne są obiektem zainteresowania zarówno w obrazowaniu diagnostycznym nowotworów, jak i ich terapii. Mogą one rozpoznać i wiązać specyficzne grupy atomów, takie jak antygeny nowotworowe. Stąd ich obiecujące zastosowanie jako nośników molekularnych radionuklidów. Metody wbudowania radionuklidów renu do przeciwciał monoklonalnych są analogiczne do metod ich znakowania $^{99\text{m}}\text{Tc}$. W metodzie bezpośredniej polegającej na wstępnej redukcji mostków disiarczkowych w białku do grup tiolowych, a następnie inkorporacji zredukowanego (jonami Sn^{2+}) ReO_4^- okazało się, że radioimmunokoniugat nie był trwały *in vivo*. Zastosowanie natomiast metody pośredniej znakowania przez przyłączenie dwufunkcyjnych chelatów, np. $\text{MAG}_3\text{-Re}$, doprowadziło do obiecujących wyników biologicznych [2].

O przydatności znakowanego przeciwciała w radioimmunoterapii decyduje, oprócz zachowania immunoreaktywności, jego trwałość *in vivo*. Chelat radionuklidu zastosowany do znakowania przeciwciała powinien być kinetycznie inertny. Bardzo powolna powinna być utrata radioaktywności znakowanego przeciwciała *in vivo* na rzecz innych biomolekuł w organizmie. Surowica krwi zawiera np. o 2 rzędy większe stężenie transferyny, dobrze znanej z usuwania trójwartościowych jonów z chelatów, np. ^{111}In , a albumina jest konkurencyjna np. dla ^{67}Cu .

Ligandy poliaminopolikarboksyłowe typu EDTA, DTPA, które tworzą trwałe chelaty z radionuklidami diagnostycznymi, np. ^{111}In , i są wykorzystywane w radioimmunodiagnostyce lub znakowaniu peptydów analogów somatostatyny, nie mają zastosowania w syntezie radioimmunokoniugatów do celów terapeutycznych. Chelaty np. ^{67}Cu z tymi ligandami ulegają w środowisku biologicznym szybko transkompleksacji, tracą miedź na korzyść albuminy. Trwałe natomiast okazały się chelaty ^{67}Cu z dwufunkcyjnym makrocyclicznym ligandem typu TETA [59] (rys. 22), które są stosowane w syn-

tezie radioimmunokoniugatów terapeutycznych. Jony itru i miedzi wprawdzie tworzą z pochodnymi DOTA (rys. 23) i TETA chelaty o niższej stałej trwałości niż z pochodnymi DTPA, lecz kinetyka ich dysocjacji w środowisku biologicznym jest bardzo powolna. Pomimo niższej stałej trwałości chelatu ^{67}Cu -TETA w porównaniu z ^{67}Cu -DTPA, dysocjacja chelatu ^{67}Cu -DTPA wynosi w środowisku biologicznym w ciągu pierwszego dnia 95%, podczas gdy dysocjacja chelatu ^{67}Cu -TETA w tym samym czasie i w tych samych warunkach wynosi 1%. Ta sprzeczność świadczy o kinetycznej raczej niż o termodynamicznej nietrwałości chelatu w środowisku biologicznym. Badając kinetyczną inertność chelatów itru w osoczu stwierdzono ciekawy efekt steryczny. Ilustracją tego efektu jest rys. 34 prowadzący do wniosku, że dwu-

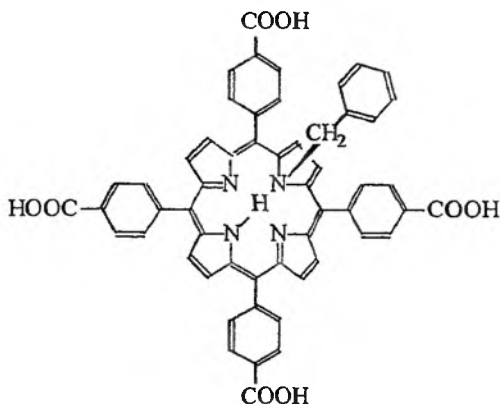


Rys. 34. ▲ — *p*-nitrobenzyl-DOTA; ■ — *p*-nitrobenzyl-DTPA; ○ — DTPA-NHBU

funkcyjne ligandy z dużymi objętościowo podstawnikami tworzą chelaty bardziej inertne w środowisku biologicznym niż nie podstawione [60]. Dlatego są próby włączenia do immunokoniugatu również biomakrocyclicznych ligandów, takich jak pochodne porfiryny (rys. 35) [61] i transferyny [62].

Trwałość radioimmunokoniugatu w warunkach fizjologicznych jest bardzo ważnym parametrem wpływającym bezpośrednio na realizację jego funkcji terapeutycznej. Uważa się, że przyczyną nietrwałości radioimmunokoniugatu *in vivo* może być:

- 1) hydroliza kowalencyjnego wiązania między radiochelatem a przeciwciałem lub
- 2) transkompleksacja chelatu z białkami osocza lub metalami endogennymi.



Rys. 35

Potrzebny jest jeszcze pewien czas, zanim wszystkie problemy zostaną rozwiązane tak, aby znakowane przeciwciała mogły służyć standardowym metodom klinicznym w badaniach radioimmunoscytograficznych i radioimmunoterapeutycznych. Postęp w podniesieniu specyfiki immunologicznej i trwałości *in vivo* radioimmunokoniugatów zależy od selekcji radionuklidów do znakowania przeciwciał, wyboru odpowiedniej metody znakowania, wyboru kinetycznie inertnych chelatów radionuklidów o wysokiej stałej trwałości (log K ok. 40) oraz metody przyłączenia chelatów do przeciwciał.

Opracowanie nowych metod znakowania substancji biologicznie i immunologicznie czynnych wymaga poznania dwojakiego „oblicza” dwufunkcyjnego chelatu radionuklidu: jednego – zwróconego ku radionuklidowi i drugiego – ku środowisku, z którym oddziałuje.

O przyszłości endoradioterapii zadecydują:

1. Dostępność radionuklidów terapeutycznych. Czołową pozycję pod tym względem mogą zająć ^{153}Sm i ^{186}Re . Radionuklidy te mogą być otrzymywane z wysoką aktywnością właściwą 10^2 GBq/mg. Konkurencyjne dla nich są jednak potencjalne generatory: $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, $^{166}\text{Dy}/^{166}\text{Ho}$ oraz $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$ o aktywności właściwej 10^4 GBq/mg.

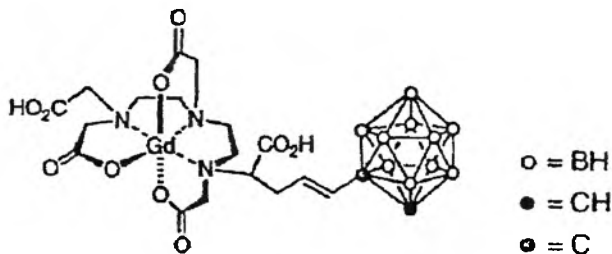
2. Synteza nowych związków znakowanych o bardzo selektywnym działaniu, co zmniejszy ryzyko obciążenia radiacyjnego zdrowych tkanek. W przypadku „czystych” emiterów β^- idealnym rozwiązaniem dla poznania tego obciążenia radiacyjnego byłoby stworzenie pomostu między ERT a PET, tj. znalezienie radionuklidu β^+ tego samego pierwiastka terapeutycznego lub jego analogu chemicznego. Próby takiego połączenia par nuklidów tego samego pierwiastka są podejmowane w stosunku do itru [$^{86/90}\text{Y}$]-cytrynian i [$^{86/90}\text{Y}$]-fosfonian [63].

2.5. METODA TERAPII PRZEZ WYCHWYT NEUTRONÓW. NEUTRON CAPTURE THERAPY (NCT)

Metoda NCT jest metodą pośrednią między radioterapią, stosującą zewnętrzne źródła promieniowania, a endoradioterapią – podaniem małych ilości radionuklidów do wnętrza organizmu [64]. Metoda NCT opiera się na biochemicznych i metabolicznych różnicach między komórkami, przede wszystkim nowotworowymi, a ich otoczeniem. Polega ona na selektywnym gromadzeniu w chorych komórkach substancji, zawierającej nuklid o dużym przekroju czynnym na wychwyt neutronów (np. ^6Li , ^{10}B , ^{157}Gd). Napromienienie neutronami termicznymi z zewnątrz wywołuje reakcję jądrową, a wysokoenergetyczne produkty reakcji przebywają drogę porównywalną z rozmiarami komórki. Zaletą tej metody jest selektywne niszczenie komórek tylko tam, gdzie ten nuklid się znajduje. Przyczyną selektywnego działania neutronów jest również fakt, że podstawowe składniki komórek, atomy C, O, N, H i S mają dużo niższe przekroje czynne na wychwyt neutronów i dlatego przy stężeniu związku boru rzędu 20–30 $\mu\text{g/g}$ tkanki około 85% dawki promieniowania pochodzi od boru.

Wyjątkowe znaczenie chemii w rozwoju tej metody terapii polega nie tylko na opracowaniu metod syntezy odpowiednich związków zawierających pierwiastek o dużym przekroju czynnym na wychwyt neutronów, lecz także na sprawdzeniu chemicznego mechanizmu ich selektywnego działania.

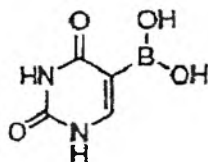
Chociaż głównym obiektem zainteresowania w dotychczasowej syntezie związków był bor, to rozważano również przydatność ^{157}Gd , którego przekrój czynny jest 66-krotnie większy od boru, lub połączenie obu nuklidów w jednym związku (rys. 36).



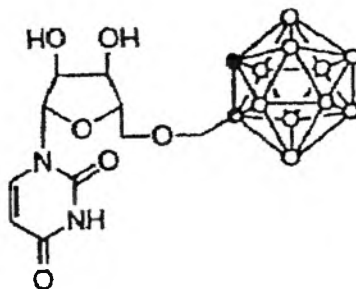
Rys. 36

W trakcie wielu prób znalezienia odpowiedniego nośnika molekularnego dla tych nuklidów zwrócono uwagę na analogi strukturalne składników biochemicznych komórki:

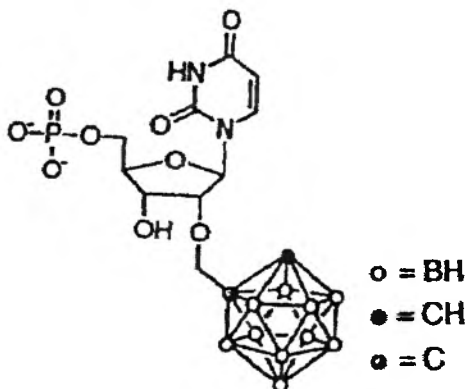
- prekursorzy kwasów nukleinowych i nukleotydów (rys. 37–39) [65–67],
- analogi aminokwasów zawierające bor (rys. 40, 41) [68, 69],
- peptydy zawierające bor, a wśród nich glutation (rys. 42) [70].



Rys. 37

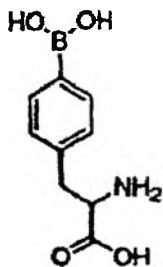


Rys. 38

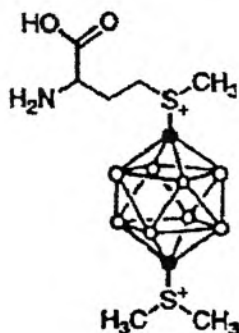


Rys. 39

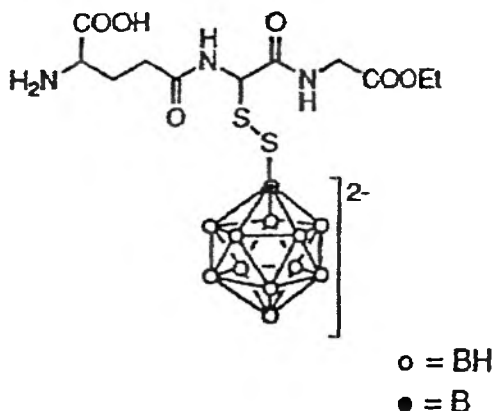
Wybór tych nośników molekularnych boru jest uzasadniony większym zapotrzebowaniem na te składniki przez szybko dzielące się komórki nowotworowe. W chemioterapii analogi takich składników mają zdolność współuczestniczenia z naturalnymi składnikami i w ten sposób interferują w replikacyjnym procesie komórki. Argumentem uzasadniającym zainteresowanie syn-



Rys. 40

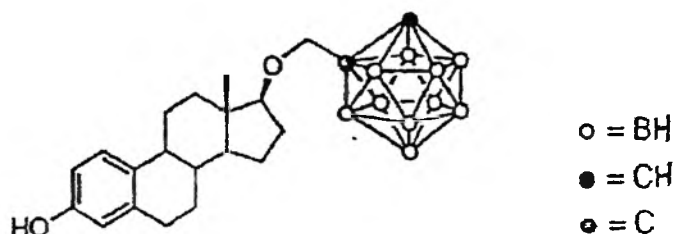


Rys. 41



teżą związków boru z aminokwasami jest stosowana już klinicznie 4-dihydroksyborofenyloalanina (rys. 40) [71].

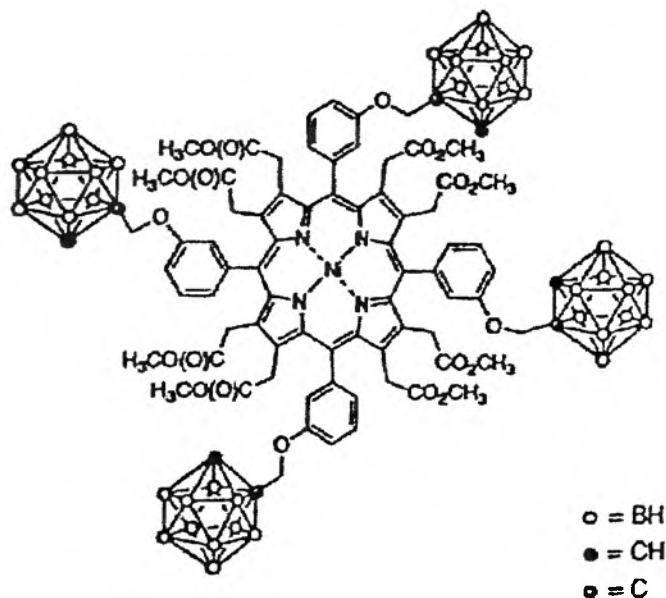
Ważna rola poliamin we wzroście komórki oraz hormonów w hormonozależnych nowotworach były motywacją do podjęcia prób syntezy tych związków z wbudowanym atomem boru (rys. 43) [72, 73].



Podjęto również próby wbudowania boru do związków uczulających komórki na promieniowanie, np. pochodne nitroimidazolu [74], oraz wielu innych związków, jak pochodne tiomocznika, barbituranów [75], tetracyklin [76], których podstawy biochemicznego i fizjologicznego zachowania nie są dokładnie wyjaśnione.

Wprowadzenie boru do układu porfiryнового wiąże się z dużą nadzieją na selektywne nagromadzenie tych związków w komórkach nowotworowych. Mało toksyczny okazał się układ porfiryновый zawierający bor oraz skompleksowany jon nikiel (rys. 44) [77].

Metoda NCT budzi zainteresowanie nie tylko w terapii nowotworowej, lecz także w leczeniu artretyzmu oraz nadczynności tarczycy. Może ona być metodą alternatywną w stosunku do stosowanych radionuklidów β^- promieniotwórczych, wprowadzanych do organizmu. Rozwój i powodzenie kliniczne metody NCT zależy od opracowania metod trwałego wbudowania pierwiastka o dużym przekroju czynnym na wychwyt neutronów do selektywnie gromadzących się związków w określonej tkance.



Rys. 44

Podziękowanie

Panu doc. dr. hab. Jerzemu Narbuttowi bardzo dziękuję na inspirację, zainteresowanie i cenne uwagi.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] H. N. Wagner, Z. Szabo, J. W. Buchanan *Principles of Nuclear Medicine*, W. B. Saunders Comp., Philadelphia, Pennsylvania 1995.
- [2] J. R. Dilworth, S. J. Parrott, *Chem. Soc. Rev.*, 1998, 27, 43.
- [3] F. Rosch, A. F. Novgorodov, S. M. Qaim, *Radiochim. Acta*, 1994, 64, 113.
- [4] M. Nicolini, G. Bandoli, F. Refosco, F. Tisato, A. Moresco, A. Duatti, [w:] *Technetium and Rhenium in Chemistry and Nuclear Medicine*, Raven Press, New York 1989, s. 40.
- [5] U. Mazzi, *Polyhedron*, 1989, 8, 1683.
- [6] A. D. Nunn, M. D. Loberg, R. A. Conly, *J. Nucl. Med.*, 1983, 24, 423.
- [7] H. F. Kung, Y.-Z. Guo, C.-C. Yu, J. Billings, V. Subramanyam, J. C. Calabrese, *J. Med. Chem.*, 1989, 32, 433.
- [8] E. H. Cheesman, M. A. Blanchette, M. V. Ganey, L. J. Maheu, S. J. Miller, A. D. Watson, *J. Nucl. Med.* 1988, 29, 788.
- [9] M. J. Welch, J. B. Downer, J. A. Katzenellenbogen, [w:] *Current Directions in Radiopharmaceutical Research and Development*, S. J. Mather (red.) Kluwer Acad. Press, Netherlands 1996, 137.
- [10] H. F. Kung, H. J. Kim, M. P. Kung, S. K. Meegda, K. Plossl, H. K. Lee, *Eur. J. Nucl. Med.*, 1996, 23, 1527.

- [11] D. Pressman, G. Keighly, *J. Immunol.*, 1948, **59**, 141.
- [12] M. W. Brechbiel, O. A. Gansow, R. W. Atcher, J. Schlom, C. J. Esteban, D. E. Simpson, D. Colcher, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 2772.
- [13] Y. Arano, A. Yokoyama, Y. Magata, H. Saji, K. Horiuchi, K. Torizuka, *Int. J. Nucl. Med. Biol.*, 1985, **12**, 425.
- [14] A. R. Fritzberg, *Nuklearmedizin*, 1987, **26**, 7.
- [15] M. K. Moi, C. F. Meares, M. J. McCall, W. C. Cole, S. J. DeNardo, *Anal. Biochem.*, 1985, **148**, 249.
- [16] M. W. Brechbiel, O. A. Gansow, *Bioconj. Chem.*, 1991, **2**, 187.
- [17] D. J. Hnatowich, W. W. Layne, R. L. Childs, *Science*, 1982, **220**, 613.
- [18] D. J. Hnatowich, G. Mardirossian, M. Ruscowski, M. Fargarasi, F. Firzi, P. Winnard, *J. Nucl. Med.*, 1993, **34**, 172.
- [19] J. D. Rodwell, V. L. Alvarez, C. Lee, A. D. Lopes, J. W. F. Goers, H. A. King, H. J. Powsner, T. J. McKearn, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1986, **83**, 2632.
- [20] R. E. Weiner, M. L. Thakur, *Radiochimica Acta*, 1995, **70**, 273.
- [21] R. E. Weiner, *Nucl. Med. Biol.*, 1996, **23**, 745.
- [22] E. K. J. Pauwels, V. R. McCready, J. H. M. Stoot, D. F. P. van Deurzen, *Eur. J. Nucl. Med.*, 1998, **25**, 277.
- [23] E. P. Krenning, D. J. Kwekkeboom, W. H. Baker, *ibid.*, 1993, **20**, 716.
- [24] M. L. Thakur, J. P. Lavender, R. N. Arnot, *J. Nucl. Med.*, 1977, **18**, 1014.
- [25] A. J. Lomant, G. Fairbanks, *J. Mol. Biol.*, 1976, **104**, 243.
- [26] P. M. Abdella, P. K. Smith, G. P. Royer, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 1979, **87**, 734.
- [27] S. M. Quadri, Ch. H. Paik, R. C. Reba, W.-P. Hong, [w:] *Cancer Imaging with Radio-labeled Antibodies*, D. M. Goldenberg (red.), Kluwer Acad. Publ. Boston, Dordrecht, London 1990, 201.
- [28] H. L. Atkins, T. F. Budinger, E. Lebowitz, *J. Nucl. Med.*, 1977, **18**, 133.
- [29] A. H. Elgazzar, M. Fernandez-Ulloa, E. B. Silberstein, *Nucl. Med. Commun.*, 1993, **14**, 96.
- [30] B. J. Hoffman, U. Scheffel, J. R. Lever, M. D. Karpa, P. R. Hartig, *J. Neurochem.*, 1987, **48**, 115.
- [31] H. F. Kung, J. J. Billings, Y.-Z. Guo, M. Blau, R. Ackerhalt, *Nucl. Med. Biol.*, 1988, **15**, 187.
- [32] N. P. G. L. Verhoeff, *Eur. J. Nucl. Med.* 1991, **18**, 482.
- [33] R. M. Baldwin, *Int. J. Appl. Rad. Isot.*, 1986, **37**, 817.
- [34] H. F. Kung, K. M. Tromposch, M. Blau, *J. Nucl. Med.*, 1983, **24**, 66.
- [35] T. J. Mangner, J. Wu, D. M. Wieland, *J. Org. Chem.*, 1982, **47**, 1484.
- [36] L. Lawkins, A. Elliot, R. Shields, *Eur. J. Nucl. Med.*, 1982, **7**, 58.
- [37] K. Scheidhauer, S. Muller, K. Smolarz, P. Brautigam, B. Briele, *Nuklearmedizin*, 1991, **30**, 84.
- [38] S. D. Sharma, F. Toth, V. J. Hruby, *J. Org. Chem.*, 1991, **56**, 4981.
- [39] D. S. Wilbur, *Bioconj. Chem.*, 1992, **3**, 433.
- [40] A. E. Bolton, W. M. Hunter, *Biochem. J.*, 1973, **133**, 529.
- [41] G. Kloster, P. Laufer, G. Stocklin, *J. Labell. Comp. Radiopharm.*, 1983, **20**, 391.
- [42] G. Stocklin, S. M. Qaim, F. Rosch, *Radiochimica Acta*, 1995, **70**, 252.
- [43] G. W. Kabalka, *Acc. Chem. Res.*, 1984, **17**, 215.
- [44] H. Herzog, R. J. Seitz, L. Tellmann, G. Schlang, A. Kleinschmidt, B. Nebeling, G. Stocklin, H. W. Muller-Gartner, *Eur. J. Nucl. Med.*, 1994, **21**, 138.
- [45] J. M. Link, J. C. Clark, P. Larsen, K. A. Krohn, *J. Labell. Comp. Radiopharm.*, 1995, **37**, 76.
- [46] E. S. Garnett, G. Firnau, C. Nahmias, *Nature*, 1983, **305**, 137.
- [47] K. Hamach, H. H. Coenen, G. Stocklin, *J. Nucl. Med.*, 1986, **27**, 235.

- [48] F. F. Knapp, Jr. S. Mirzadeh, *Eur. J. Nucl. Med.*, 1994, **21**, 1151.
- [49] V. J. Lewington, *ibid.*, 1992, **22**, 3.
- [50] R. A. Holmes, *Sem. Oncol.*, 1993, **20** (Supp. 2), 22.
- [51] W. A. Volkert, E. A. Deutsch, [w:] *Advances in Metals in Medicine*, M. J. Abrams, B. A. Murrer (red.), J. A. Press, USA 1993, 115.
- [52] P. J. Blower, J. Singh, S. E. M. Clarke, M. M. Bisundan, M. J. Went, *J. Nucl. Med.*, 1990, **31**, 768.
- [53] S. Top, M. Ehafa, A. Vessieres, J. Quiry, J. Vaissermann, D. W. Hughes, M. J. McGlinchly, J. P. Mormon, E. Thoreau, G. Jaquene, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 8372.
- [54] J. P. Dizio, R. Riashi, A. Davison, A. G. Jones, J. A. Katzenellenbogen, *Bioconj. Chem.*, 1991, **2**, 353.
- [55] F. Hosain, R. P. Spencer, H. M. Couthon, G. L. Sturtz, *J. Nucl. Med.*, 1995, **36**, 30.
- [56] E. Deutsch, J. W. Brodack, K. F. Deutsch, *Eur. J. Nucl. Med.*, 1993, **20**, 1113.
- [57] M. Chinol, S. Vallabhajoshula, S. J. Goldsmith, M. J. Klein, K. F. Deutsch, L. K. Chinen, J. W. Brodack, E. A. Deutsch, B. A. Watson, A. J. Tofe, *J. Nucl. Med.*, 1993, **34**, 1536.
- [58] R. J. Rumper, U. Y. Ryo, M. Jay, *ibid.*, 1991, **32**, 2139.
- [59] W. C. Cole, S. J. DeNardo, C. F. Meares, M. J. McCall, G. L. DeNardo, A. L. Epstein, H. A. O. Brien, M. K. Moi, *ibid.*, 1987, **28**, 83.
- [60] M. K. Moi, C. F. Meares, S. J. DeNardo, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 6266.
- [61] J. A. Mercer-Smith, S. D. Figard, D. K. Lavalle, *J. Nucl. Med.* 1985, **26**, 437.
- [62] G. L. Tolman, R. A. Hadjian, M. M. Morelock, *ibid.*, 1985, **26**, 438.
- [63] H. Herzog, F. Rosch, G. Stocklin, C. Lueders, S. M. Qaim, E. L. Feinendegen, *ibid.*, 1993, **34**, 2222.
- [64] A. H. Soloway, W. Tjarks, B. A. Barnum, F.-G. Pong, R. F. Barth, I. M. Codogni, J. G. Wilson, *Chem. Rev.*, 1988, **98**, 1515.
- [65] W. Tjarks, A. K. M. Anisuzzaman, L. Liu, A. H. Soloway, R. F. Barth, D. J. Perkins, D. M. Adams, *J. Med. Chem.*, 1992, **35**, 1628.
- [66] Z. J. Leśnikowski, R. F. Schinazi, *J. Org. Chem.*, 1993, **58**, 6531.
- [67] H. Nemoto, J. Cai, Y. Yamamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1994, 577.
- [68] S. B. Kahl, R. A. Kasar, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 1223.
- [69] P. M. Jacobs, R. L. Sneath, A. H. Soloway, A. S. Dey, *J. Pharm. Sci.*, 1976, **604**, 65.
- [70] A. Sood, C. K. Sood, B. F. Spielvogel, I. H. Hall, *Eur. J. Med. Chem.*, 1990, **25**, 301.
- [71] M. Papaspyro, L. E. Feidegen, H. W. Muller-Gartner, *Cancer Res.*, 1994, **54**, 6311.
- [72] H. Ghaneolhosseini, W. Tjarks, S. Sjoberg, *Tetrahedron* 1998, **54**, 3877.
- [73] F. Sweet, *Steroids*, 1981, **37**, 223.
- [74] P. J. Wood, M. Scobie, M. D. Threadgil, *Int. J. Radiat Biol.*, 1996, **70**, 587.
- [75] I. W. Wyzlic, W. Tjarks, A. H. Soloway, D. J. Perkins, M. Burgos, K. P. O. Reilly, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 4541.
- [76] C. W. Roscoe, J. W. Phillips, W. C. Gillchriest, *J. Pharm. Sci.*, 1977, **66**, 1505.
- [77] M. Miura, P. L. Micca, C. D. Fisher, J. C. Heinrichs, J. A. Donaldson, G. C. Finkel, D. N. Slatkin, *Int. J. Cancer*, 1996, **68**, 114.

**NATURALNE I SZTUCZNE
SKAŻENIA ATMOSFERY GLOBU**
NATURAL AND ANTHROPOGENIC POLLUTION
OF THE GLOBAL ATMOSPHERE

Zbigniew Jaworowski

*Centralne Laboratorium Ochrony Radiologicznej,
ul. Konwaliowa 7, 03-194 Warszawa*

Abstract

Wstęp

Źródła pyłowych skażeń atmosfery

Geograficzny i czasowy rozkład skażeń atmosfery

Naturalne i antropogeniczne strumienie nuklidów do atmosfery globu

Ołów-210 z wybuchów jądrowych w atmosferze

Monitoring radiacyjny przestrzeni powietrznej

Ołów w kościach ludzkich

Zakończenie

Piśmiennictwo cytowane

ABSTRACT

Results of determination of natural radionuclides, fission products and heavy metals in contemporary and pre-industrial ice from 14 glaciers in Southern and Northern Hemisphere, and in aerosols collected during three decades from seven altitudes between 0 and 15 km in the troposphere and stratosphere, were used for determinations of fluxes of man-made and natural pollutants into the global atmosphere. For these determinations ^{137}Cs from nuclear explosions and natural ^{210}Pb were used as tracers. Concentrations of natural radionuclides and heavy metals in ice deposited before industrial revolution were higher than in contemporary precipitation preserved as firn in high mountain and polar glaciers. This was due probably to volcanic activity which was higher before the first part of the 20th century. Man-made contribution to the total atmospheric flux is now 3.5% for ^{226}Ra , 12% for U, 7.4% for Pb, 0.11% for Cd, 62% for V and 5.8% for Hg. The mass of annual global wet precipitation, determined for the first time with radioactive tracers, is $5,7 \cdot 10^{17}$ kg. In Poland, the lowest concentration of stable lead in human bones is now in highly industrialized southern districts. Lead level in medieval human bones from these districts reached up to 370 $\mu\text{g/g}$. Its current average level in inhabitants of southern Poland is 3.5 $\mu\text{g/g}$, i.e. similar as 1800 years ago.

WSTĘP

Na początku lat siedemdziesiątych powszechnie zaczęto się obawiać skutków zapylenia atmosfery pyłami przemysłowymi. To one miały być przyczyną wszelkiego zła: zagrożenia zdrowia od zawartych w nich metali ciężkich i groźby katastrofalnego oziębienia klimatu. Oziębienie prorokowali ci sami twórcy modeli komputerowych, którzy obecnie ogłaszają nadejście katastrofalnego ocieplenia. Pyły przemysłowe miały wkrótce obniżyć temperaturę dolnej atmosfery o 3,5 °C, a „if sustained over a period of several years, such a temperature decrease over the whole globe is believed to be sufficient to trigger an ice age” [1]. Obawy te wzbudzały m.in. informacje o skali działalności człowieka, która zaczęła mieć wymiary porównywalne z naturalnymi procesami geologicznymi. Obrazuje to częściowo tab. 1.

Tabela 1. Globalne strumienie mas (miliony ton/rok) i energia elektryczna (moc zainstalowana w GW) [2-4]

	Naturalne	Antropogeniczne
Strumień pyłów do atmosfery globu	2065	785
Produkcja węgla i ropy naftowej		6500
Osady wprowadzane rzekami do oceanów	18000	
Moc zainstalowanej energii elektrycznej (nieporównywalna z niczym w świecie żywym)		~ 3000*

* > 0,001 energii słonecznej docierającej na lądy.

Jednak nie tylko człowiek, lecz i sama natura skaża środowisko i nasze ciała. Należało więc ustalić, ile pyłów i związanych z nimi toksycznych metali wprowadza do atmosfery człowiek, a ile natura i jak wpływa to na skażenie ludności. Podjęliśmy to zadanie w Centralnym Laboratorium Ochrony Radiologicznej przy finansowym poparciu amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska (USEPA). W 1972 r. byliśmy gotowi do jego wykonania, po wielu latach opracowywania metod analizy radiochemicznej i śladowej analizy metali w wodzie, powietrzu, glebie, skałach i materiałach biologicznych [5].

Badań skażeń atmosfery globu, a zwłaszcza pomiarów ich strumieni, nie można było wykonać przed epoką radiochemii. Dopiero rozwinięcie metod znaczników izotopowych umożliwiło precyzję oceny wielkości skażeń i ich identyfikacji, dawniej nieosiągalną. Bez metod radiochemii nie zdobylibyśmy obecnego poziomu wiedzy o strukturze oraz dynamice atmosfery i oceanu. Żle świadczy o stanie naszej kultury to, że głównym źródłem promieniotwórczych znaczników wykorzystanych do ogromnego zwiększenia wiedzy o planecie były militarne eksplozje jądrowe. Rozwój chemii organicznej i spowodowana nim łatwa dostępność jonitów, zastąpienie szkła i kwarcu przez czysty polietylen,

teflon itp. umożliwiły oznaczanie składu chemicznego śniegu z podniebnych lodowców i badanie pyłów zawieszonych w stratosferze.

W Centralnym Laboratorium Ochrony Radiologicznej postanowiliśmy ocenić, jaki jest rozkład geograficzny skażeń w skali globu i jak zmieniały się one w czasie. Jeżeli bowiem wkład człowieka do globalnej puli skażeń byłby znaczny, należało oczekiwać, że w rejonach dalekich od centrów przemysłowych zawartość substancji skażających w środowisku powinna być niższa niż np. w środkowej czy zachodniej Europie, a w próbkach pochodzących z epoki przedprzemysłowej niższa niż we współczesnych.

Jako obiekt badań wybraliśmy lodowce w dziewięciu rejonach świata między Spitsbergenem a Antarktydą, powietrze troposferyczne i stratosferyczne nad Polską oraz kości ludzi współczesnych i zmarłych w ciągu ubiegłych kilku tysięcy lat w Polsce i w innych krajach. Tak szeroki program badania skażeń globu na podstawie analizy lodu lodowcowego nie został dotąd powtórzony. Należeliśmy do tej drobnej mniejszości, która w pogoni za informacją o stanie biosfery wychodzi z komfortu laboratoriów i gabinetów. Udało nam się osiągnąć założony cel dzięki istnieniu w Polsce najlepszej wówczas w świecie kadry himalaistów, którzy zapewnili bezpieczeństwo naszych wypraw lodowcowych, dzięki pomocy polskiego lotnictwa wojskowego oraz dzięki poparciu warszawskiej kurii arcybiskupiej, które umożliwiło nam zebranie kości ludzkich z obiektów sakralnych w Polsce i za granicą. Takiego poparcia odmówiły nam mniej światłe francuskie władze kościelne. Analiza kości ludzkich umożliwia ocenę wpływu zmian poziomu ołowiu w środowisku na jego zawartość w organizmach ludzi.

ŹRÓDŁA PYŁOWYCH SKAŻEŃ ATMOSFERY

Naturalnymi źródłami pyłów atmosferycznych i związanych z nimi radionuklidów oraz metali ciężkich są: sól morską, pyły lądowe, emisje wulkaniczne, pożary lasów, metylacja metali w środowisku morskim i lądowym, pył meteorowy i wiatr słoneczny, ekshalacja radonu z gleby i skał oraz produkcja nuklidów przez reakcje promieniowania kosmicznego z atomami atmosfery.

Człowiek skaża atmosferę pyłami przemysłowymi i rolniczymi, sztucznymi pożarami lasów, wybuchami jądrowymi, militarnym i energetycznym cyklem paliwowym, pracą reaktorów jądrowych oraz wypadkami w przemyśle jądrowym i konwencjonalnym. Wzrost produkcji i zużycia metali w ciągu ubiegłego stulecia był tak znaczny, że wzbudził obawy powstania skażeń w skali globu (tab. 2).

Wzrosty produkcji trzech metali przedstawionych w tab. 2 różnią się między sobą znacznie. Wydaje się jednak, że nie znalazło to odbicia w stosunku ich stężeń we krwi do stężeń w skorupie ziemskiej. Spekulacje oparte na tym stosunku stały się podstawą błędnego założenia, że np. poziom ołowiu we współczesnej

Tabela 2. Światowa produkcja metali, średnie stężenia w skorupie ziemskiej i poziom we krwi [6]

Produkcja (kilotony/rok)	Cd	Pb	Zn
Przed 1872	0,002	40	5,4
Po 1970	18,8	4000	3168
Wzrost (razy)	.9400	100	1142
Stężenie w skorupie ziemskiej (µg/g) (A)	0,15	16	132
„Normalne” stężenie we krwi ludzkiej (µg/ml) (B)	0,007	0,24	3,8
A/B	21	66	35

populacji jest 500 razy wyższy niż w okresie przedprzemysłowym [7], co doprowadziło do zakazu sprzedaży benzyny z dodatkiem czteroeptylku ołowiu. Miało to ogromny wpływ na przemysł samochodowy i wydobywczy, gdyż do produkowania benzyny bezołowiowej trzeba zużyć o 25% więcej ropy naftowej [8].

Obawa, że populacja Polski mogła ulec znacznemu skażeniu ołowiem, powstała również w naszej grupie badawczej, gdy stwierdziliśmy, że między rokiem 1860 a 1965 zawartość ołowiu w opadach atmosferycznych, zdeponowanych w postaci rocznych warstw lodu na lodowcu w Wielkim Kotle Miękuszuwieckim (pod Przełęczą pod Chłopkiem) w Tatrach, wzrosła 25-krotnie [9]. Jak okaże się w dalszej części artykułu, obawa ta była płonna. W tym miniaturowym lodowcu stwierdziliśmy również 50-krotny wzrost stężenia radu-226 i odpowiadający mu wzrost zawartości pyłów. W dalszych badaniach przyjmowaliśmy, że zawartość radu-226 w opadach jest dobrym wskaźnikiem zawartości pyłów. Jak się później okazało, wzrost zawartości ołowiu i radu w lodowcu nad Morskim Okiem był zjawiskiem lokalnym, spowodowanym głównie przez samochody docierające na odległość 1700 metrów od lodowca oraz emisje z pobliskich czechosłowackich ośrodków przemysłowych. Jednak w początku lat siedemdziesiątych, zarówno my sami, jak i nasi amerykańscy sponsorzy, sądziliśmy, że obserwacje z Tatr można ekstrapolować na skalę planety. Z tego powodu zorganizowaliśmy dziewięć ekspedycji badawczych na lodowce półkuli północnej i południowej.

Pyły zawarte w atmosferze opadają na powierzchnię lodowców wraz z płatami śniegu lub kroplami deszczu, a także jako tzw. opad suchy, który w skali globu stanowi około 40% całkowitego opadu pyłów. Co roku powstaje na lodowcach nowa warstwa lodu, którą przykrywają kolejne warstwy z następnych lat. Na większości lodowców te roczne warstwy, wraz z zawartymi w nich pyłami, zachowują się nie zmienione przez długie okresy, sięgające setek, a niekiedy tysięcy lat. Dotyczy to stratygraficznych cech lodu i pyłów nierozpuszczalnych. Nie odnosi się to natomiast do substancji rozpuszczonych w wodzie w fazie płynnej, jaka występuje w lodowcach nawet w eutektycznej temperaturze -73°C . Substancje rozpuszczone (np. CO_2) podlegają w lodowcach daleko idącym zmianom fizykochemicznym, a także redystrybucji przestrzennej [10]. Lodowce stanowią najczystsza część powierzchni Ziemi, są więc dogodnym obiektem badania zmian pyłowych skażeń atmosfery. W ich rocznych warstwach zachowana jest znaczna część historii składu chemicznego atmosfery w poszczególnych latach.

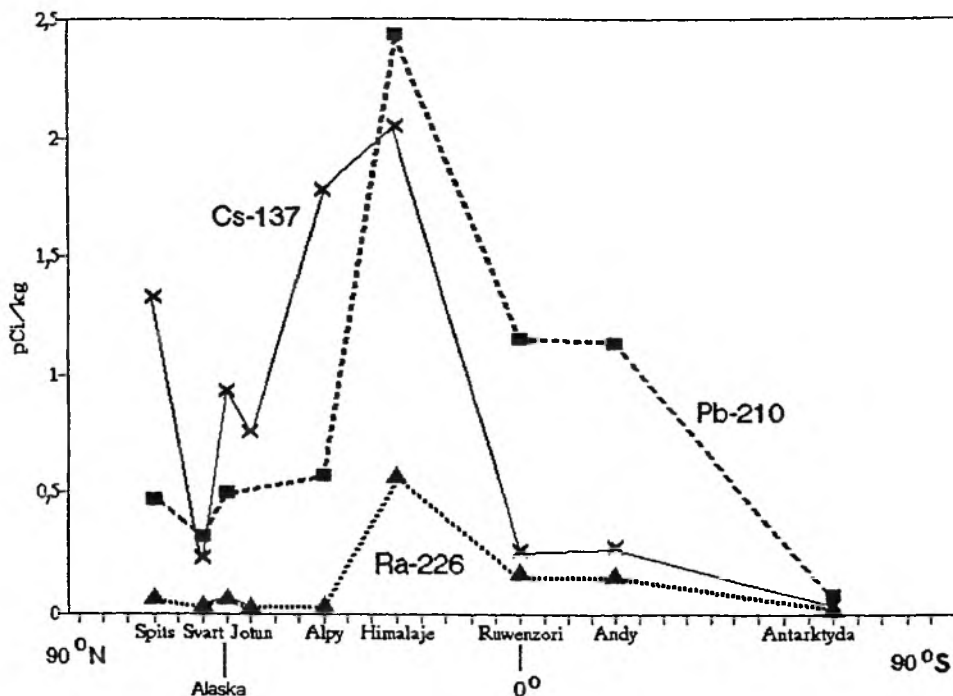
GEOGRAFICZNY I CZASOWY ROZKŁAD SKAŻEŃ ATMOSFERY

Wyprawy lodowcowe przeprowadziliśmy w latach 1972–1979 (tab. 3). Metody poboru i analiz prób lodu współczesnego i starego oraz wyniki pomiarów opisaliśmy w kilku publikacjach m.in. w pracy [11]. W rocznych warstwach lodu lodowcowego oznaczaliśmy stężenia cezu-137, ołowiu-210, radu-226, uranu, ołowiu trwałego, kadmu, wanadu i rtęci. W tym samym okresie, a także w latach następnych, badaliśmy również zmiany pionowych rozkładów stężeń wymienionych radionuklidów i niektórych innych produktów rozszczepienia oraz ołowiu trwałego w aerozolach troposferycznych i stratosferycznych. Poniżej omówię pokrótce wyniki tych oznaczeń.

Tabela 3. Pobór lodu z lodowców

Rejon wyprawy	Wysokość nad poziom morza (m)	Wiek lodu współczesnego i (starego) w latach
Spitsbergen	100–400	1951–1973 (100)
Svartisen (Norwegia Płn.)	880–1310	1952–1977 (500)
Alaska (USA)	550–2450	1950–1977 (400)
Jotunheimen (Norwegia Płd.)	1400–1750	1954–1972 (100–700)
Alpy (Austria)	2970–3180	1950–1974 (200)
Himalaje (Nepal)	4500–5350	1957–1972 (700)
Ruwenzori (Uganda)	4511–4755	1960–1974 (100)
Andy (Peru)	5050–5350	1955–1975 (250)
Wyspa Króla Jerzego (Antarktyda)	300	1958–1978

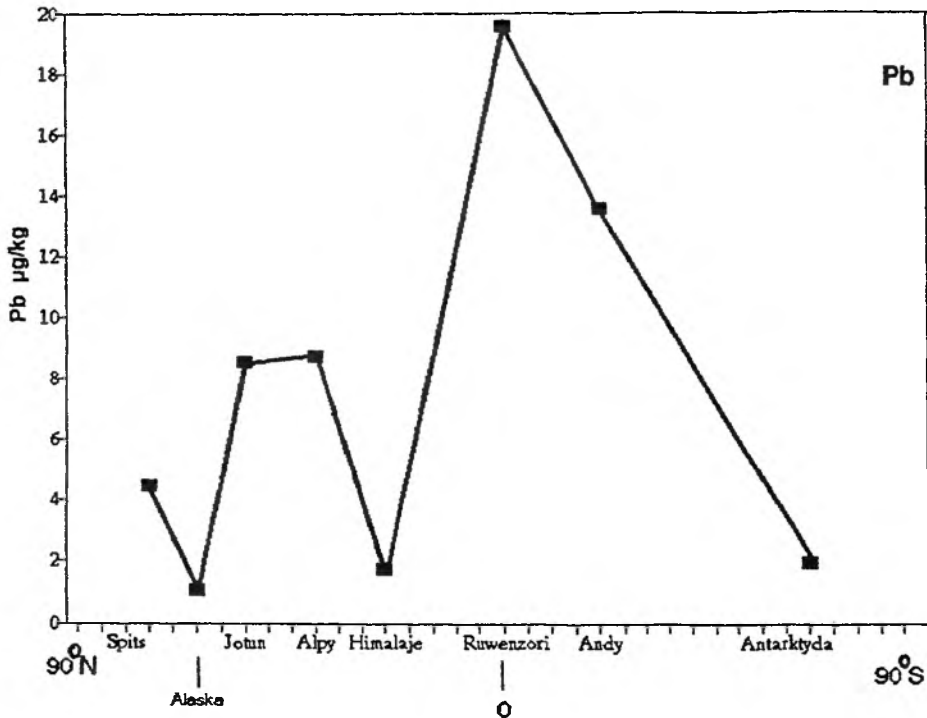
Średni rozkład geograficzny cezu-137 w lodzie współczesnym z lat 1950–1978 przedstawia rys. 1. Większość eksplozji jądrowych, które wprowadziły produkty rozszczepienia do stratosfery, dokonano na półkuli północnej. Wpłynęło to na charakter równoleżnikowej depozycji cezu-137, zgodny z krążeniem mas powietrza w komorach Hadleya [12]. Wysokie stężenie cezu-137 w lodzie ze Spitsbergenu związane jest prawdopodobnie z troposferycznym opadem po wybuchach dokonanych w odległości ok. 900 km na Nowej Ziemi.



Rys. 1. Równoleżnikowy rozkład średnich stężeń ołowiu-210, ceszu-137 i radu-226 we współczesnym lodowcu lodowcowym (Ra-226 \times 0,1) [11]

Wpływ cyrkulacji hadleyowskiej widoczny jest również w równoleżnikowym rozkładzie stężeń radu-226 i ołowiu-210. Źródłem obu tych naturalnych radionuklidów w stratosferze jest przede wszystkim powierzchnia Ziemi. Rad-226, związany głównie z pyłem mineralnym, wynoszony jest do stratosfery z powierzchni Ziemi wstępującymi prądami powietrza, a także przez iniekcje wulkaniczne. Ołów-210 powstaje w atmosferze z gazowego radonu-222 i podlega podobnemu jak rad-226 mechanizmowi wzniosu. Pewna część ołowiu-210 została również wprowadzona do stratosfery przez wybuchy jądrowe.

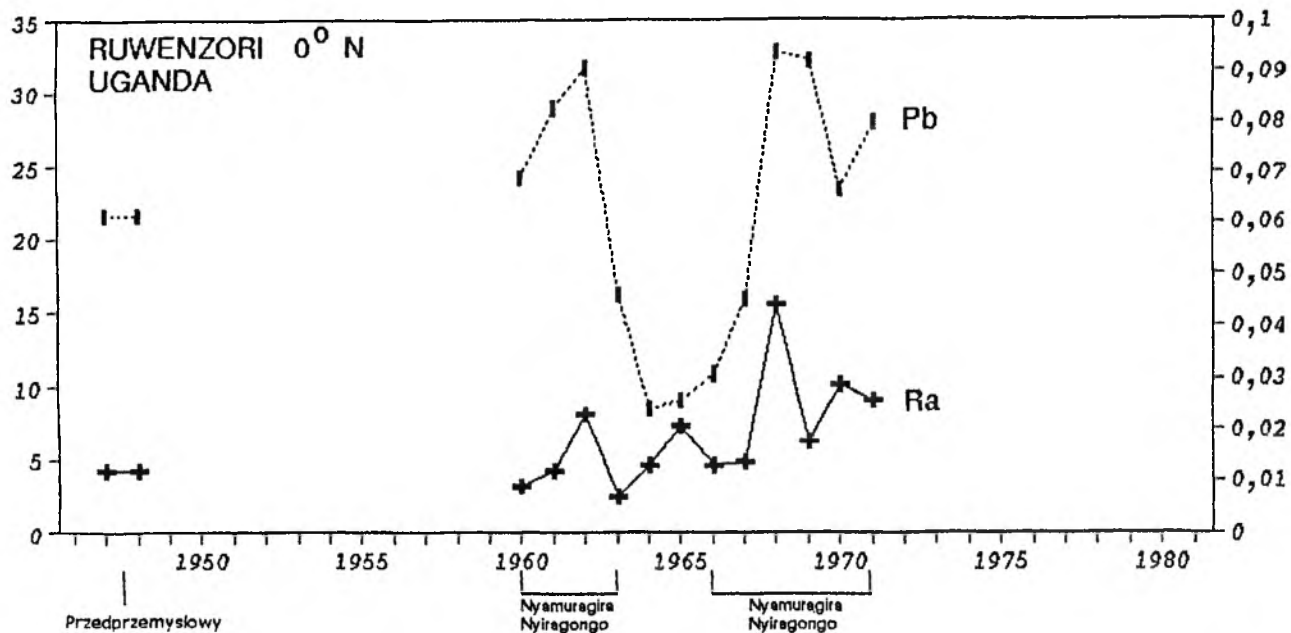
Geografia stężeń ołowiu trwałego w lodowcach jest zupełnie odmienna (rys. 2) i wskazuje na dominację źródeł lokalnych czy regionalnych. Wbrew oczekiwaniom, najwyższe stężenia ołowiu trwałego znaleźliśmy nie w lodowcach europejskich (w Górach Jotunheimen w Norwegii i w Alpach Austriackich), tj. w pobliżu największych antropogenicznych źródeł ołowiu trwałego w atmosferze, lecz w lodowcu z Gór Ruwenzori w Afryce Równikowej i z Andów Peruwiańskich, tj. z rejonów odległych od centrów przemysłowych, wielkich miast i ruchu samochodowego. Sugeruje to dominację źródeł naturalnych, na którą wskazują również zmiany stężeń ołowiu, jakie zaszły w lodowcach w poszczególnych latach okresu 1950–1978. We wszystkich lodowcach obserwowano



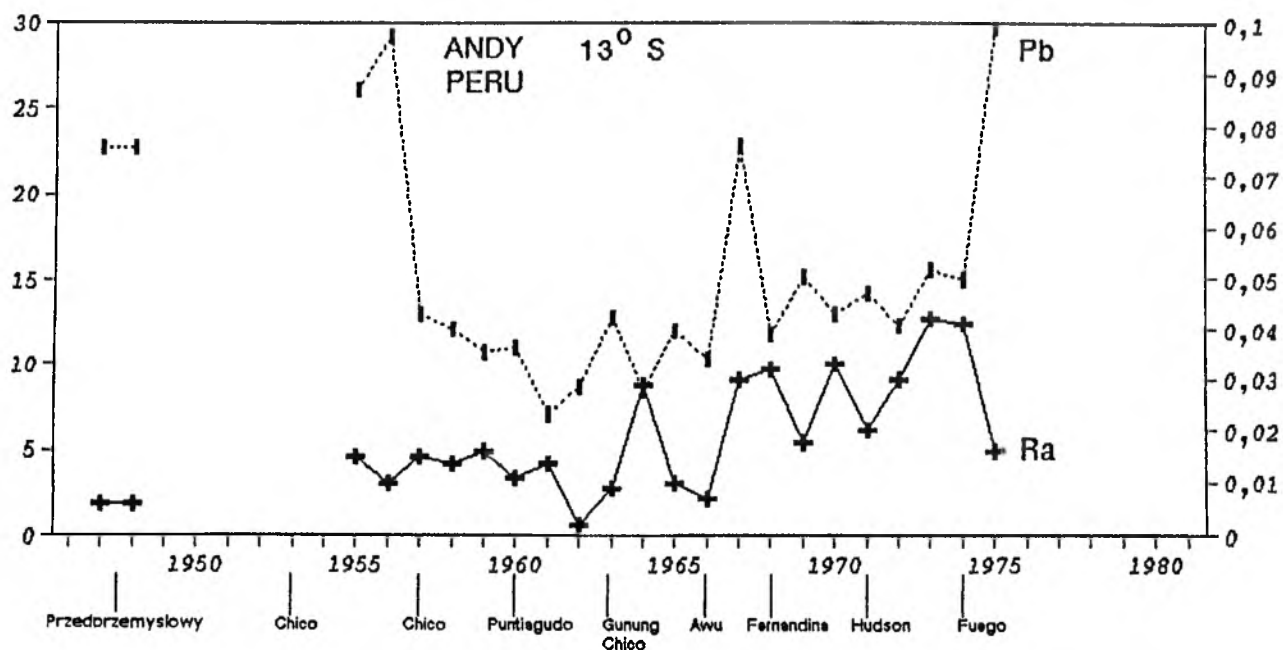
Rys. 2. Równoleżnikowy rozkład średnich stężeń ołowiu trwałego we współczesnym lodzie lodowcowym [11]

liśmy zależność stężeń ołowiu od wybuchów lokalnych wulkanów (np. rys. 3) oraz od dużych wybuchów odległych, wznoszących pył do stratosfery. Szczególny pod tym względem był wybuch wulkanu Fuego w Gwatemali w styczniu 1974 r., który skażył ołowiem większość zbadanych przez nas lodowców, a także lody Grenlandii [13] (rys. 4). Wybuch ten również silnie skażył powietrze stratosferyczne nad Polską (rys. 5).

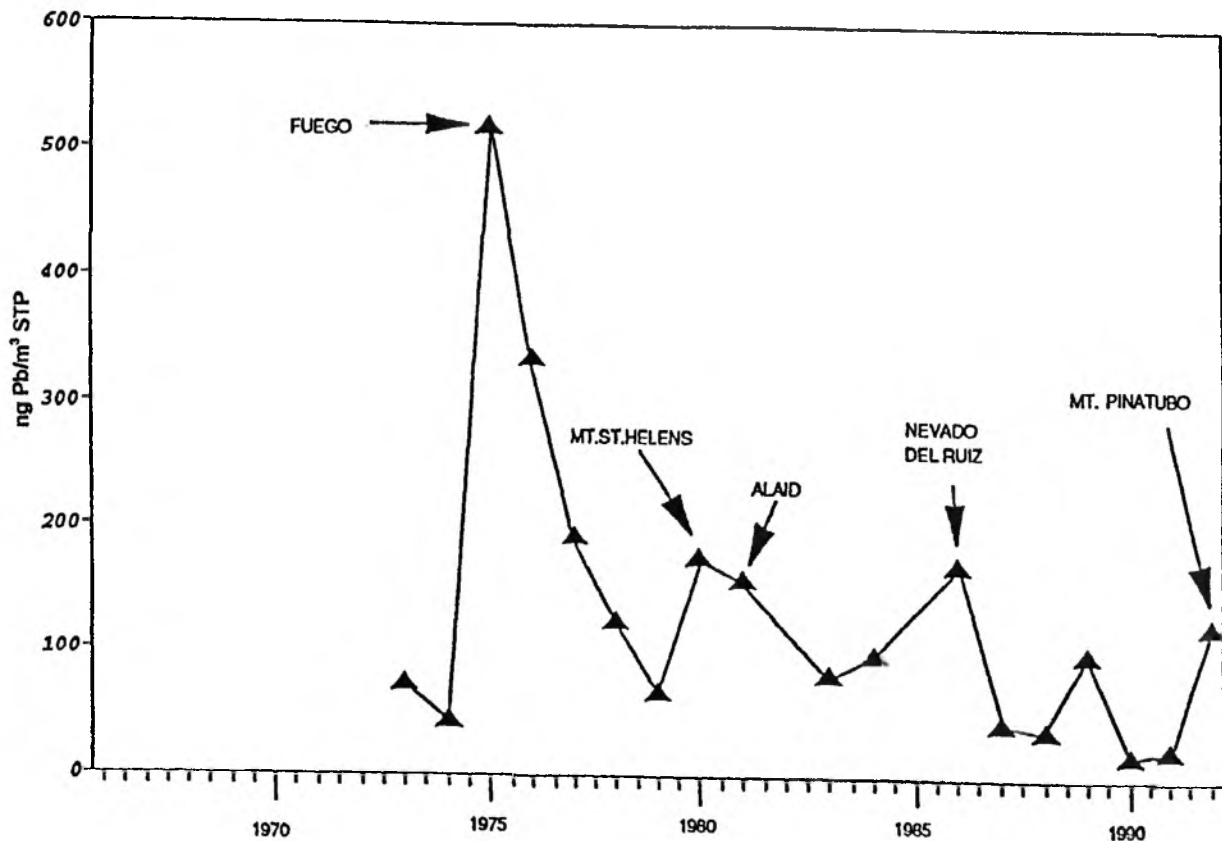
W długiej skali czasu dominacja źródeł naturalnych nad działalnością człowieka jest widoczna przy porównaniu średnich stężeń nuklidów w lodzie współczesnym z lat 1950–1978 i w lodzie z okresu przedprzemysłowego (rys. 6). Z wyjątkiem ołowiu-210 o okresie połowicznego zaniku wynoszącym 22,3 roku, stężenia wszystkich badanych nuklidów były w lodzie przedprzemysłowym wyższe niż w lodzie współczesnym. Wynika to prawdopodobnie ze zmian aktywności wulkanów. Sugeruje to wskaźnik wulkanicznego zapylenia stratosfery, który w naszym wieku był znacznie niższy niż w okresie 1750–1900. W pierwszej połowie dwudziestego wieku, aż do wybuchu w r. 1963 wulkanu Gunung Agung w Indonezji, nie było dużych wybuchów wulkanicznych, wprowadzających do stratosfery wielkie ilości pyłu [14].



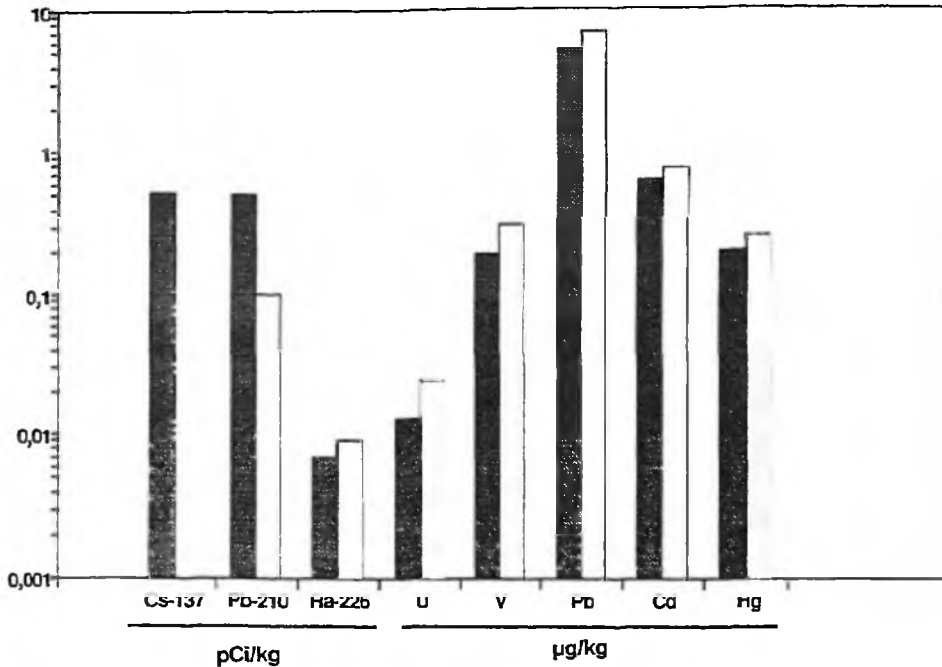
Rys. 3. Zmiany stężeń ołowiu trwałego i radu-226 w lodzie z Lodowca Stanleya, Ruwenzori, Uganda, z okresu przedprzemysłowego oraz z lat 1960–1971. Podwyższone stężenia ołowiu wystąpiły w okresie aktywności dwóch wulkanów w Górach Virunga, położonych ok. 200 km na południe od Ruwenzori [11, 25, 26]



Rys. 4. Zmiany stężeń ołowiu trwałego i radu-226 w lodzie z Lodowca Jatunjampa, Cordillera Vilcanota, Andy, Peru, z okresu przedprzemysłowego oraz lat 1955–1975 [11]



Rys. 5. Stężenie ołowiu trwałego w powietrzu dolnej stratosfery nad Polską w latach 1973–1994 [27, 28]



Rys. 6. Średnie globalne stężenia radionuklidów i metali ciężkich we współczesnym i przedprzemysłowym lodzie lodowcowym [11]. ■ – współczesny, □ – przedprzemysłowy

NATURALNE I ANTROPOGENICZNE STRUMIENIE NUKLIDÓW DO ATMOSFERY GLOBU

Strumienie atmosferyczne ocenia się zwykle na podstawie masy cząstek emitowanych z poszczególnych źródeł oraz stężeń nuklidów w skorupie ziemskiej, soli morskiej, glebie, popiele spalonych lasów, pyłe wulkanicznym, pyłe kosmicznym i w różnych pyłach przemysłowych. W wypadku oceny strumieni antropogenicznych metoda ta daje wyniki rzetelne, gdyż zarówno emitowane masy pyłów przemysłowych, jak i ich skład chemiczny są zwykle znane z pomiarów. Nie jest ona natomiast odpowiednia dla strumieni naturalnych, ponieważ zarówno masy pyłów, jak i ich skład chemiczny nie pochodzą z pomiarów, lecz są zakładane arbitralnie. Większość dotychczasowych ocen strumieni naturalnych wykonano tą właśnie metodą [11, 15], która daje znacznie zaniżone wyniki. Powodowane jest to tym, że nie uwzględnia się w niej wzbogacania metali w aerozolach atmosferycznych w porównaniu ze stężeniem klarkowym. Tzw. współczynnik wzbogacenia, EF, np. dla ołowiu oblicza się ze stosunku stężeń

$$\frac{\text{Pb/Al (w powietrzu)}}{\text{Pb/Al (w skorupie ziemskiej)}}$$

(zamiast Al metalem odniesienia może być V lub Mg). EF dla uranu wynosi 1–50, dla radu-226 1–55, dla ołowiu 50–2500, dla kadmu 200–10 000, a dla rtęci 170–53 000. Wzbogacenie to zmienia się zależnie od różnych sytuacji środowiskowych. Początkowo sądzono, że jest ono wynikiem działalności człowieka. Wkrótce jednak okazało się, że niezwykle wysokie wartości EF stwierdzano w rejonach tak dalekich od centrów przemysłowych, jak środek Oceanu Spokojnego czy wewnątrz Antarktydy. Okazało się, że przyczyną wzbogacania metali w aerozolach są procesy naturalne, z których najważniejsza jest prawdopodobnie metylacja metali przez biota morskie i lądowe (zob. np. [11]).

W naszych badaniach zastosowaliśmy metodę znaczników radioizotopowych, która umożliwiła pierwszy pomiar całkowitych (tj. naturalnych i antropogenicznych) strumieni metali do atmosfery globu. Wykorzystaliśmy w tym celu średnie stężenia nuklidów w lodzie z lat 1950–1978 oraz średni roczny strumień cezu-137 z wybuchów jądrowych dokonanych w tym samym okresie. Średni roczny strumień cezu-137 oceniono na podstawie wydajności rozszczepienia wybuchów jądrowych w poszczególnych latach oraz wielkiej liczby pomiarów depozycji produktów rozszczepienia prowadzonych na całym świecie [12]. Posłużyliśmy się również drugim znacznikiem, naturalnym ołowiem-210, którego strumień został oznaczony na podstawie pomiarów ekshalacji radonu z powierzchni lądów. Oba znaczniki dały zbliżone wartości całkowitych strumieni metali [11].

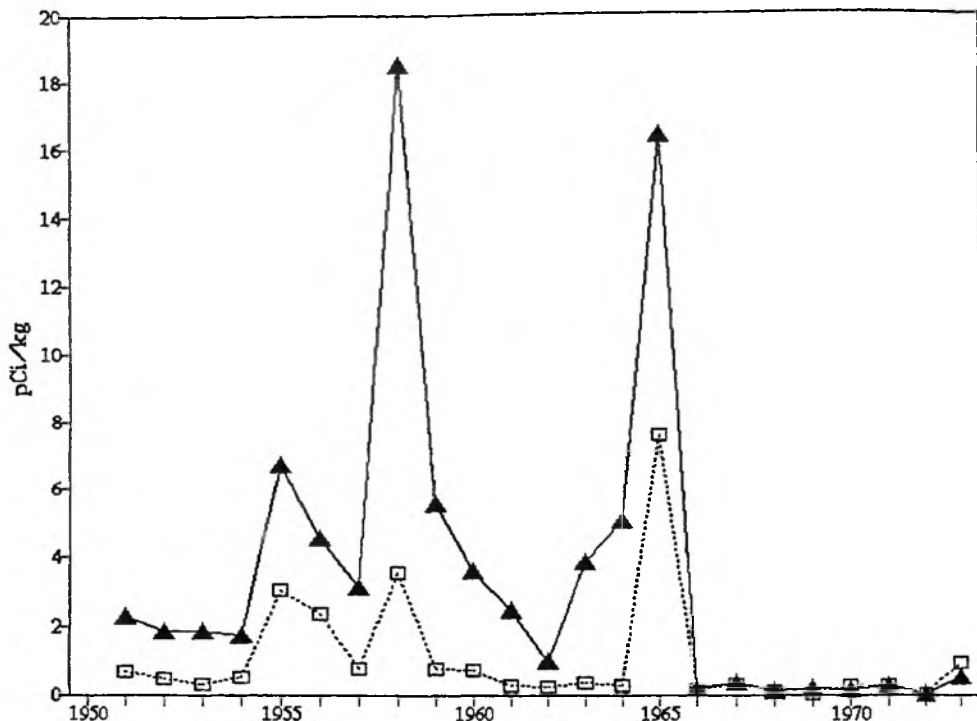
Wyniki pomiaru strumieni całkowitych w porównaniu z oceną strumieni antropogenicznych (tab. 4) nie sugerują, by człowiek w znaczący sposób skażył w skali globalnej atmosferę Ziemi toksycznymi metalami ciężkimi. Ten zaskakujący dla większości wniosek jest oczywiście „politycznie niepoprawny”.

Tabela 4. Strumienie metali do atmosfery globu [11]

Strumień	U	²²⁶ Ra	Pb	Dd	V	Hg
Całkowity (kilotony/rok) (naturalny + antropogeniczny)	12	6,6	4870	590	180	190
Antropogeniczny (% strumienia całkowitego)	12	3,5	7,4	0,11	62	5,8

OLÓW-210 Z WYBUCHÓW JĄDROWYCH W ATMOSFERZE

We wszystkich badanych lodowcach, łącznie z lodowcem tatrzańskim, podwyższone aktywności cezu-137 i ołowiu-210 występowały w tych samych warstwach rocznych (rys. 7). Skłoniło to nas do wysunięcia przypuszczenia, że ołów-210 powstaje w warunkach plazmowych wybuchu jądrowego, w wyniku reakcji $^{208}\text{Pb}(n,\gamma)(n,\gamma)^{210}\text{Pb}$, z trwałego ołowiu-208 znajdującego się w materiałach konstrukcyjnych bomb [17]. Przy bliższym przyjrzeniu się temu pro-



Rys. 7. Stężenia cezu-137 (—) i ołowiu-210 (---) w łodzie lodowca Korberbreen na Spitsbergenie w latach 1951–1973 [29]

blemowi okazało się jednak, że produkcja ołowiu-210 w wybuchach jądrowych, porównywalna do strumienia naturalnego, byłaby możliwa jedynie w zaawansowanych technicznie ładunkach nuklearnych, o bardzo wysokim stopniu sprężania, prawdopodobnie nie wprowadzonych wówczas do praktycznego użytku [18]. Rozwiązanie zagadki stało się możliwe dopiero po ujawnieniu, że w czasie awarii militarnych zakładów nuklearnych w Windscale w Anglii w 1957 r. uwolnione zostały do atmosfery ogromne ilości polonu-210. Polon-210 używany był w polono-beryliowych źródłach neutronów, pełniących w bombach nuklearnych funkcję zapalnika neutronowego, od którego zależą m.in. stopień i czas wypalania paliwa jądrowego. Krótki okres zaniku połowicznego polonu-210 (138,4 dnia) utrudniałby stosowanie w praktyce takich zapalników. Z tego powodu używano w nich tzw. *supported polonium*, tzn. polonu-210 znajdującego się w równowadze radioaktywnej ze swym macierzystym nuklidem, długo żyjącym ołowiem-210. Zatem ołów-210 nie był produkowany w wybuchach jądrowych, lecz w fabrykach broni, a tylko rozpraszano go w atmosferze w czasie jej prób. W późniejszych latach zapalniki polonowe zostały wyeliminowane przez elektroniczne źródła neutronów. Jednak w chmurze radioaktywnych pyłów, która po ostatnim chińskim wybuchu jądrowym w atmosferze dotarła na wysokości 15 km nad Polskę 25 października 1980 r. z poligo-

nu atomowego w Lob Nor, stwierdziliśmy gwałtowny wzrost stężenia ołowiu-210 [19]. Wskazywało to, że w chińskiej broni jądrowej stosowano wówczas jeszcze zapalniki starego typu.

MONITORING RADIACYJNY PRZESTRZENI POWIETRZNEJ

Program Poboru Prób Wysokościowych (PPPW), wykonywany przez CLOR przy współpracy Instytutu Technicznego Wojsk Lotniczych oraz Instytutu Lotnictwa, wykorzystuje samoloty myśliwskie typu MIG do zbierania aerozoli z wysokości 1, 3, 6, 9, 12 i 15 km. W wypadku wybuchów jądrowych, za pomocą PPPW można wykrywać radioaktywne chmury nadpływające na terytorium Polski znacznie wcześniej niż urządzeniami naziemnymi. Zależnie od odległości miejsca wybuchu, różnica ta może wynosić od kilku godzin do kilku tygodni. W wypadku awarii czarnobylskiej analiza pionowego rozkładu stężeń radionuklidów w troposferze i stratosferze umożliwiła prognozowanie rozwoju sytuacji skażeń w Polsce i Europie.

PPPW wchodzi w skład polskiej Służby Pomiarów Skażeń Promieniotwórczych (SPSP) i ma na celu przede wszystkim nadzór radiacyjny przestrzeni powietrznej państwa. Program ten, realizowany systematycznie od 1973 r., przynosi również informacje naukowe o zachowaniu się radionuklidów i aerozoli nieradioaktywnych w troposferze i dolnej stratosferze. SPSP została zorganizowana najpierw z myślą o ochronie ludności przed skutkami ataku jąd-

Tabela 5. Strumienie radionuklidów do atmosfery ziemi ze źródeł naturalnych i sztucznych (Ci/rok) [16]

Naturalne		Broń jądrowa*		Energetyka jądrowa		Spalanie węgla		Czarnobyl (10 dni w 1986 r.)**	
^{222}Rn	9 E8	^3H	2,7 E8	^3H	1,5 E6	^{222}Rn	2,3 E4	^{137}Cs	1,9 E6
^3H	2 E6	^{137}Cs	7 E5	^{222}Rn	4 E5	^{210}Pb	6,6 E2		
^{210}Pb	4,9 E5	^{14}C	1,7 E5	^{14}C	3,4 E3	^{238}U	3,3 E2		
^{14}C	3,8 E4	^{222}Rn	1,1 E4	^{210}Pb	2 E2	^{226}Ra	65		
^{226}Ra	6,6 E3	^{239}Pu	5 E3	^{238}U	3	^{235}U	16		
^{238}U	4 E3	^{210}Pb	5,4	^{137}Cs	1,7				
^{235}U	1,9 E2	^{235}U	1,7 E-1	^{226}Ra	1,4				
^{137}Cs	< G.W.	^{238}U	1,6 E-2	^{235}U	1,5 E1				
^{239}Pu	< G.W.	^{226}Ra	2,1 E-2	^{239}Pu	9,4 E3				

* Wybuchy i produkcja – średnio w latach 1945–1980; G.W. – granica wykrywalności.

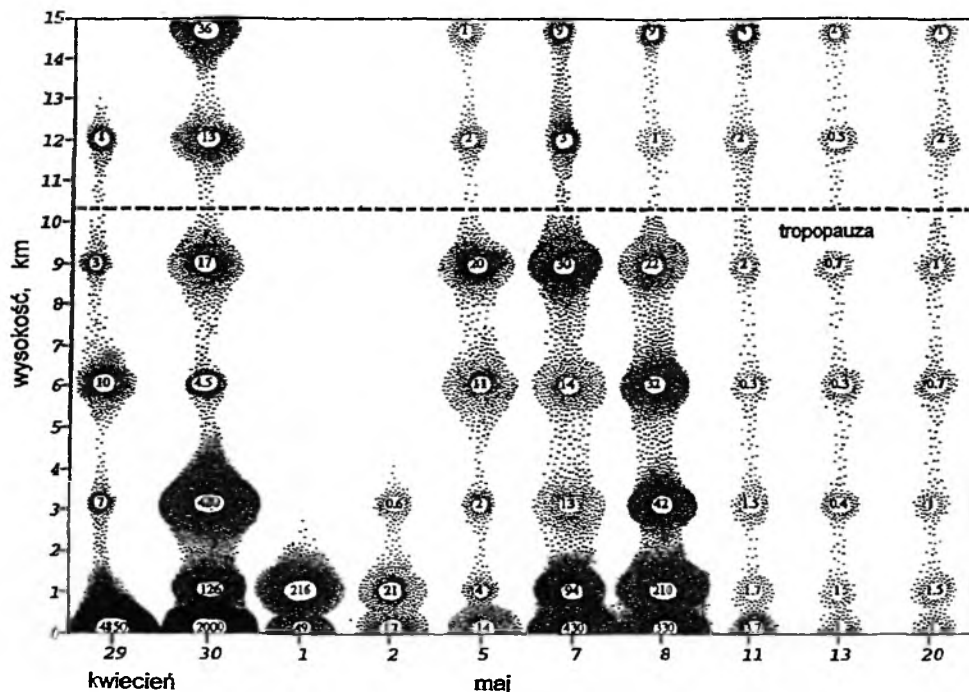
** Niniejsza praca.

rowego, a następnie dopasowano ją do działania również w wypadku wielkich awarii jądrowych. Podczas katastrofy czarnobylskiej w 1986 r. SPSP zdała bardzo dobrze najtrudniejszy jak dotąd egzamin. Jedną z jej placówek, zlokalizowana w stacji Instytutu Meteorologii w Mikołajkach, wykryła, jako pierwsza

poza granicami byłego ZSRR, radioaktywną chmurę z Czarnobyla (28 kwietnia 1986 ok. godziny 7). Spowodowało to wczesne (o godzinie 10) uruchomienie alarmowego trybu pracy SPSP, a następnie rozpoczęcie przez rząd działań ochronnych. W Polsce ochrona ludności przed skutkami awarii czarnobylskiej przeprowadzona została najszybciej i na największą skalę w Europie, poza ZSRR.

Ok. godziny 11 28 kwietnia, a więc po czterech godzinach od wykrycia podwyższonej radiacji, zgromadzono na filtrach powietrznych naziemnej stacji ASS-500 w CLOR dostateczną aktywność dla gamma-spektrograficznej analizy skażenia. Wykazała ona, że pył radioaktywny pochodzi nie z wybuchu jądrowego, lecz że jego źródłem jest paliwo reaktorowe.

Obecnie na terenie Polski pracuje dziesięć stacji ASS-500, a 30 wyeksportowano do Niemiec, Francji, Szwajcarii, Austrii, Tajlandii, na Białoruś, Ukrainę i atol Mururoa. Ich konstrukcję, umożliwiającą szybki pobór aerozoli z dużych objętości powietrza, rozwinęto w CLOR, początkowo na potrzeby PPPW. W czasie awarii czarnobylskiej program ten uruchomiono 29 kwietnia i kontynuowano, początkowo codziennie, a potem z mniejszą częstotliwością. Okazało się wtedy, że radionuklidy z płonącego reaktora w Czarnobylu już w pierwszych dniach po awarii przedostały się do powietrza stratosferycznego (rys. 8).



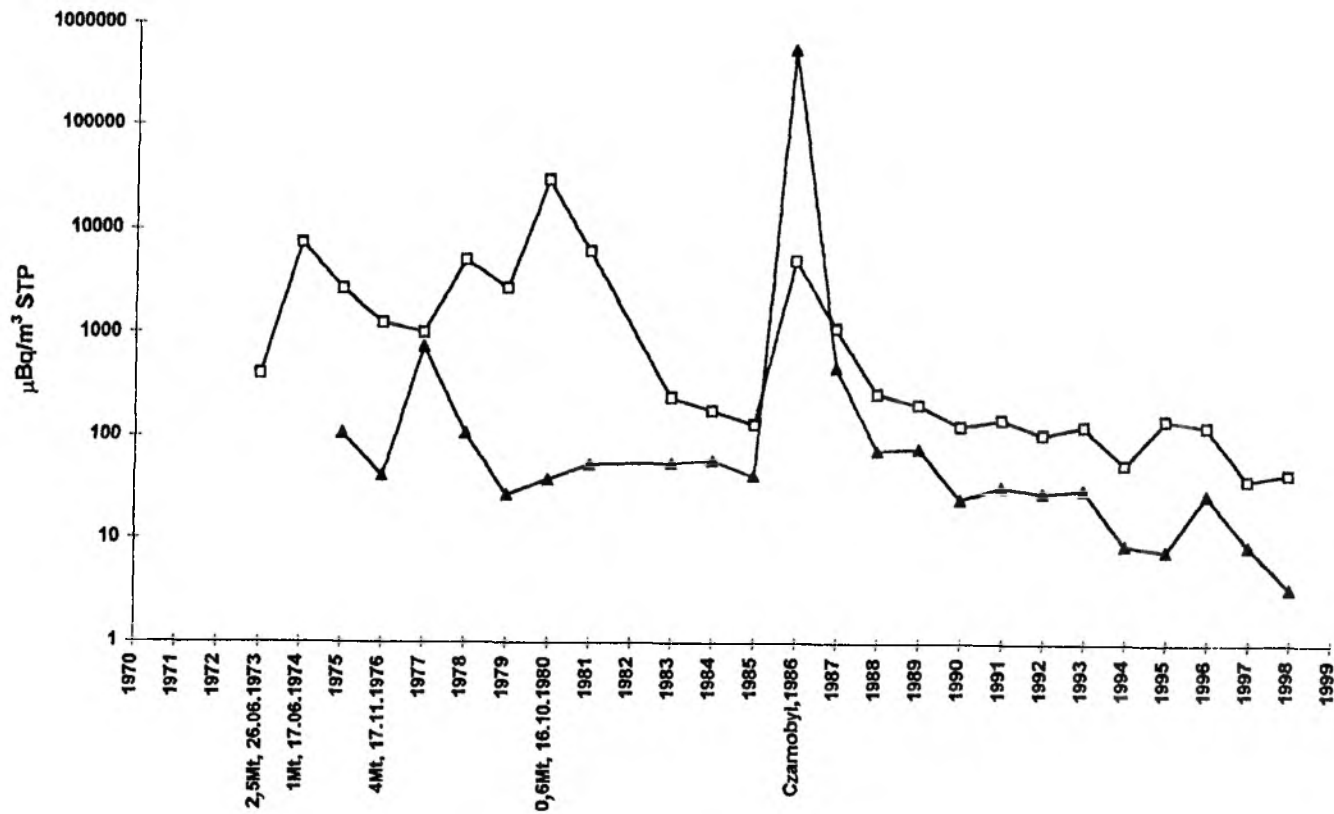
Rys. 8. Zmiany stężeń ceszu-134, 137 w troposferze i stratosferze nad Polską po wypadku w Czarnobylu (stężenie w mBq/m³ STP; dni w kwietniu i maju 1986)

Umożliwiło to odległy transport skażeń czarnobylskich, które ogarnęły całą Ziemię. Transport radioaktywnych pyłów w troposferze, z półkuli północnej na południową poprzez równik, hamowany jest w tropikach przez konwergencję prądów powietrznych na niskich wysokościach oraz przez wymywanie pyłów ulewami tropikalnymi. Mechanizmy te nie występują w stratosferze. Dzięki temu radioaktywny cez z Czarnobyla osiągnął Biegun Południowy latem 1987 r., a w styczniu 1987 r. dotarł do dwóch francuskich stacji monitoringu na półkuli południowej, na wyspach Tahiti i Reunion [20].

Pomiędzy 30 kwietnia i 8 maja 1986 r. zawartość radioaktywnego cesu w powietrzu stratosferycznym na wysokości 12 i 15 km wynosiła ok. 0,5% jego zawartości w dolnej warstwie powietrza do wysokości 3 km. Przyczyną tego wzniosu pyłów nie były ani lokalne perturbacje w atmosferze, wywołane energią wyzwoloną w czasie wybuchu i pożaru reaktora, ani pionowy transport masy powietrznej związany z chmurami burzowymi. W owym czasie w rejonie Czarnobyla ustaliła się pogoda charakteryzująca się bezchmurnym niebem, podwyższoną temperaturą powietrza, niską wilgotnością i stabilną stratyfikacją. Wydaje się, że radioaktywne pyły zostały wyniesione do stratosfery przez pionowy transport mas powietrza, który w tym okresie był w większości skierowany ku górze [20].

W następnych latach w powietrzu stratosferycznym utrzymywało się niemal stale stosunkowo wysokie stężenie radiocezu. Wyrażone w jednostkach stężeń STP (tj. przeliczonych na standardową temperaturę i ciśnienie przy powierzchni Ziemi), stężenia te są wielokrotnie wyższe niż w powietrzu przyziemnym (rys. 9). Przy uwzględnieniu rzeczywistego ciśnienia i temperatury stężenie radiocezu w stratosferze jest obecnie zbliżone do jego stężeń przy powierzchni Ziemi. Ponieważ średni czas przebywania aerozoli w dolnej stratosferze wynosi 3–24 miesiące [12], wysoka zawartość radiocezu w powietrzu stratosferycznym w latach 1989–1997 nie może być pozostałością po początkowej iniekcji z płonącego reaktora w Czarnobylu ani po dawnych wybuchach jądrowych. Źródłem tego cesu jest prawdopodobnie stała resuspensja radionuklidów z powierzchni Ziemi do powietrza w silnie skażonych rejonach byłego ZSRR. Podobne stężenia radiocezu w stratosferze i w powietrzu przyziemnym wskazują na stały intensywny transport pyłów z powierzchni Ziemi do stratosfery. Ma to poważne konsekwencje dla oceny skutków skażeń powietrza działalnością człowieka, m.in. przez emisję freonów.

Przyjmując, że tylko 0,5% pyłów zawierających chlorowce i zawieszonych w przyziemnej warstwie powietrza unosi się do stratosfery, możemy obliczyć, że naturalny strumień tych pyłów przekracza 8 milionów ton rocznie. Z całkowitej emisji freonów CFC-11, CFC-12, CFC-13 i CFC-22, wynoszącej 1,1 miliona ton, do stratosfery dociera ok. 6000 ton, tj. drobny ułamek naturalnej emisji związków chlorowcowych (tab. 6). Frakcja pyłów docierających do stratosfery z warstwy przyziemnej jest prawdopodobnie wielokrotnie większa niż przyjęta



Rys. 9. Stężenie radiocezu w powietrzu stratosferycznym i przyziemnym nad Polską w latach 1973–1998. ▲ – powierzchnia Ziemi, □ – stratosferu

w tej ocenie, ale nie wpływa to znacząco na wynikający z niej wniosek, że antropogeniczny strumień chlorowców do stratosfery stanowi znikomą część strumienia naturalnego.

Tabela 6. Strumienie związków chlorowcowych do stratosfery (miliony ton/rok) [21]

Substancje (wielkość źródła w tonach)	Strumień do powietrza przyziemnego	Strumień do stratosfery
NATURALNE		
Węglowodory łądowe	1000	5
Chlor ze spalania biomasy	8,4	0,04
Chlor soli morskiej	600	3
Węglowodory morskie (1,4 tryliona)	?	?
~400 chlorowcowych związków organicznych	?	?
Biomoforn	0,19	0,0009
Chlorek metylu	28	0,14
NATURALNE ŁĄCZNIE	> 1,636	> 8,18
ANTROPOGENICZNE		
Freony	1,1	0,006

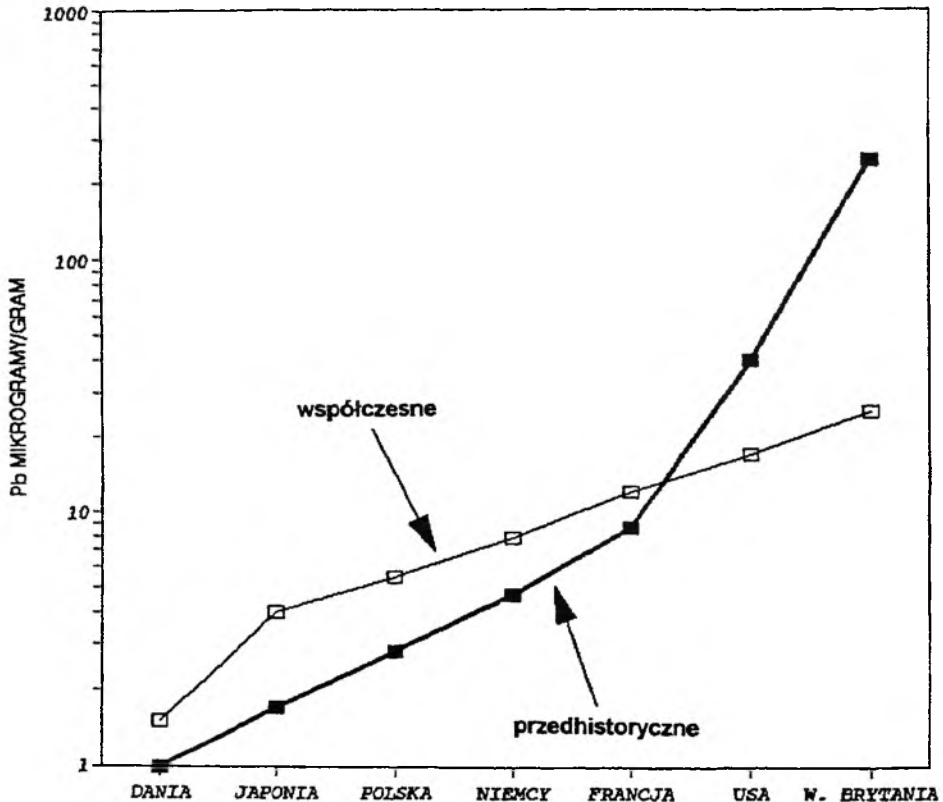
ÓŁÓW W KOŚCIACH LUDZKICH

Wbrew temu, czego spodziewaliśmy się po znalezieniu podwyższonych stężeń ołowiu w lodowcu pod Przełęczą pod Chłopkiem, zawartość tego metalu w kościach Polaków jest obecnie wielokrotnie mniejsza, niż była przez cały okres średniowiecza i aż do końca wieku XIX. Najstarsze kości ludzkie, sprzed ok. 1800 lat, znaleźliśmy w grocie koło Zawiercia, do której wejście odkopano w 1938 r. Wokół resztek ogniska leżało tam kilka szkieletów, z których część przechowano w Instytucie Archeologii Uniwersytetu Jagiellońskiego. W czasach gdy ludzie ci żyli, nie znano w Polsce ołowiu metalicznego. W kościach tych średnie stężenie ołowiu wynosiło 2,8 µg/g. W kościach pierwszego opata klasztoru w Tyńcu z XI w. stężenie to wynosiło ponad 92 µg/g, a w kościach ludzi zmarłych w Krakowie i jego okolicach między XIII a XIX w. stężenie ołowiu dochodziło do ponad 370 µg/g [9]. Obecnie natomiast średnie stężenie ołowiu w kościach mieszkańców rejonu Krakowa wynosi zaledwie 3,5 µg/g, czyli jest zbliżone do poziomu przedhistorycznego [22].

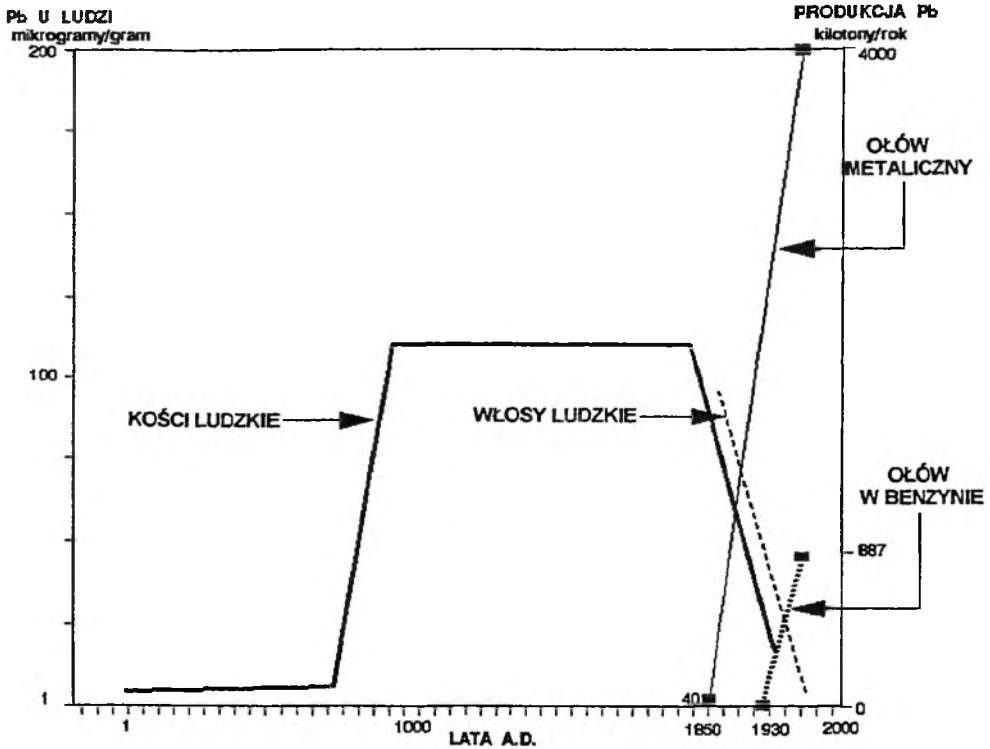
Również geografia skażeń wskazuje, że przemysł nie jest istotnym źródłem ołowiu w populacji Polski. W kościach współczesnych Polaków najniższe stężenia ołowiu znaleźliśmy w najsilniej skażonych przemysłem dawnych województwach katowickim i krakowskim: były one pięciokrotnie niższe niż we wrocławskim i gdańskim oraz 2,5 razy niższe niż białostockim. Wyniki te wskazują, że na poziom ołowiu w organizmie współczesnych Polaków w istotny sposób

wpływa nie skażenie powietrza, lecz prawdopodobnie geochemia rejonu, w którym mieszkają, i takie czynniki, jak np. stopień twardości wody pitnej [6].

Nasi przodkowie natomiast skażali się głównie przez kuchnię, w której posługiwali się naczyniami cynowymi zawierającymi ołów. Kwaśne potrawy zamieniały go w octan ołowiu (*saccharum plumbi*), o przyjemnym smaku. Nasze badania były pierwszymi, które wykazały, że poprzednie pokolenia były silniej skażone ołowiem niż ludzie współcześni. Podobny trend czasowy znaleziono u ludności Francji [23], a także w wielu innych krajach europejskich, w Ameryce i Japonii [6] (rys. 10 i 11). Przyczyną dramatycznego spadku poziomu ołowiu u ludności krajów rozwiniętych jest rewolucyjna poprawa warunków higienicznych w naszym wieku, którą spowodował rozwój nauki, techniki i przemysłu.



Rys. 10. Średnie stężenia ołowiu w kościach ludzkich współczesnych i przedhistorycznych w siedmiu krajach. Rozkład geograficzny stężeń ołowiu w okresie przedhistorycznym był podobny do współczesnego [6]



Rys. 11. Trendy historyczne produkcji ołowiu oraz stężeń ołowiu w kościach ludzkich i włosach. Od średniowiecza do końca XIX w. podostre zatrucie ołowiem osiągnęło rozmiary pandemii. Spowodowane to zostało powszechnym użyciem w gospodarstwach domowych ołowiu i jego stopów oraz stosowaniem związków ołowiu w lecznictwie. Spadek poziomu ołowiu w kościach ludzkich i włosach wystąpił w tym samym czasie, kiedy globalna produkcja metalicznego ołowiu wzrosła 100 razy, a produkcja benzyny ołowiowej od zera do 640000 ton rocznie [30]

ZAKOŃCZENIE

1 stycznia 1970 r. zostało utworzone w Stanach Zjednoczonych Ameryki pierwsze w świecie ministerstwo ochrony środowiska (US Environmental Protection Agency – USEPA). W dokumencie, który je powoływał, słowo „biosfera” zostało po raz pierwszy wprowadzone do prawodawstwa. Był to wyraz troski o przyrodę w skali lokalnej i całego globu, odzwierciedlający głęboką zmianę kulturową, jaka zaszła w drugiej połowie dwudziestego wieku. Porzuciliśmy platoński pogląd, że świat ten jest tylko odbiciem transcendencji, „smutnym szczeblem do nieba”, godnym pogardy i odrzucenia. „Doczesna” przyroda z wroga zmieniła się w obiekt opieki i uwielbienia.

Zmiana ta spowodowana jest rozwojem nauki i techniki. Dzięki niemu żyjemy w najlepszym dotąd okresie historii, świat stał się dla nas bezpieczniejszym.

szy i bardziej zrozumiały, znacznie przedłużyła się długość życia (np. kobiet francuskich z 25 lat w 1740 r. do około 80 lat w 1980 r. [24] i poprawiła jego jakość. Społeczeństwa świata stały się bogatsze i mają do dyspozycji więcej energii i innych dóbr niż w jakimkolwiek poprzednim okresie. Od 1800 r. siła nabywczą przeciętnego człowieka wzrosła około 50-krotnie [24]. Dzięki tym zmianom dopiero teraz stać nas na ochronę przyrody w wielkiej skali.

Wszystko to zmienia nasz status: z egoistycznego eksploratora lokalnych biocenoz i biernego obiektu ewolucji wyrastamy na gospodarza i obrońcę biosfery, świadomie wpływającego na jej i swój własny los. Naszym zadaniem staje się przedłużanie trwania biosfery oraz przenoszenie życia poza Ziemię i Układ Słoneczny. Ta nowa rola nie wzbudza powszechnego entuzjazmu intelektualistów, lecz raczej pesymizm i lęk, przybierający formę strachu przed zniszczeniem biosfery i negatywnej oceny ludzkości, rzekomo nadmiernie rozmnożonej i określanej jako „rak biosfery” czy „antroponemia” [31]. Czyni się ją odpowiedzialną za rzekomo katastrofalne skażenia środowiska, zmiany klimatu i niszczenie warstwy ozonowej, tak jakby nie było skażeń naturalnych, odwiecznych zmian klimatu i szybkiego naturalnego niszczenia warstwy ozonowej, stale odnawianej w stratosferze przez reakcje fotochemiczne. Bez intensywnego naturalnego niszczenia tej warstwy stężenie ozonu przy powierzchni Ziemi bardzo prędko osiągnęłoby poziom uniemożliwiający życie [32]. W tym artykule przyjrzelśmy się bliżej jednemu z tych współczesnych jeźdźców Apokalipsy: skażeniom atmosfery globu radionuklidami i metalami ciężkimi. Nie okazał się groźny.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] S. I. Rasooli, S. H. Schneider, *Science*, 1971, **173**, 138.
- [2] J. M. Mitchell Jr., [w:] S. Fred Singer (red.), *The Changing Global Environment*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht 1984, s. 149–173.
- [3] *Rocznik Statystyczny*, Główny Urząd Statystyczny, Warszawa, 1991.
- [4] E. D. Goldberg, *Man's role in the major sedimentary cycle*, [w:] S. Fred Singer (red.), *The Changing Global Environment*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht 1975, s. 275–294.
- [5] J. Bilkiewicz, M. Bysiek, E. Chrzanowski, S. Dembińska, D. Grzybowska, Z. Jaworowski, L. Kownacka, H. Lewandowski, W. Rutkowski, T. Wardaszko, S. Włodek, L. Wódkiewicz, *Procedures for Radiochemical and Chemical Analysis of Environmental and Biological Samples*, Centralne Laboratorium Ochrony Radiologicznej, Warszawa, Report No. CLOR-110/D, 1978, s. 133.
- [6] Z. Jaworowski, *A history of heavy metal contamination of human bones*, [w:] N. D. Priest & F. L. Van De Wyver (red.), *Trace Metals and Fluoride in Bones and Teeth*, CRC Press, Boca Raton 1990, s. 175–190.
- [7] C. C. Patterson, *Archives of Environmental Health*, 1965, **11**, 344.
- [8] Royal Commission, *Lead in the Environment. The Ninth Report of the Royal Commission on Environmental Pollution*, Her Majesty's Stationary Office, London 1983.
- [9] Z. Jaworowski, *Nature*, 1968, **217**, 152.
- [10] Z. Jaworowski, T. V. Segalstad, N. Ono, *The Science of the Total Environment*, 1992, **114**, 227.

- [11] Z. Jaworowski, M. Bysiek, L. Kownacka, 1981. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **45**, 2185.
- [12] UNSCEAR, *Ionizing Radiation: Sources and Biological Effects*, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, United Nations, New York 1982.
- [13] F. C. Boutron, U. Görlach, C.-P. Candelone, M. A. Bolshov, R. J. Delmas, *Nature*, 1991, **353**, 153.
- [14] H. H. Lamb, Royal Society of London: *Philosophical Transactions. Ser. A. Mathematical and Physical Sciences*, 1970, **266**(1), 425.
- [15] J. O. Nriagu, *Nature*, 1979, **279**, 409.
- [16] Z. Jaworowski, *International Atomic Energy Agency Bulletin*, 1982, **24**, 35.
- [17] Z. Jaworowski, L. Kownacka, K. Grotowski, K. Kwiatkowski, *Nuclear Technology*, 1977, **37**, 159.
- [18] K. Grotowski, K. K. Kwiatkowski, Z. Jaworowski, *Production of Lead-210 in Thermoneuclear Conditions*, Instytut Fizyki Jądrowej, Raport No. 984/PL, 1977.
- [19] L. Kownacka, Z. Jaworowski, M. Suplińska, *The Science of the Total Environment*, 1990, **91**, 199.
- [20] L. Kownacka, Z. Jaworowski, *ibid.*, 1994, **144**, 201.
- [21] Z. Jaworowski, *Fusion*, 1993, **14**(2), 46.
- [22] Z. Jaworowski, J. Bilkiewicz, Z. Pietrzak-Flis, M. Suplińska, *Archiwum Ochrony Środowiska*, 1988, 1–2, 101.
- [23] Z. Jaworowski, F. Barbalat, C. Blain, E. Peyre, *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris*, 1984, **299**, Serie III, No. 10409.
- [24] J. L. Simon, H. Kahn, *The Resourceful Earth – A Response to Global 2000*, Basil Blackwell, New York 1984.
- [25] A. Demant, P. Lestrade, R. T. Lubala, A. B. Kampunzu, J. Durieux, *Bulletin of Volcanology*, 1994, **56**, 47.
- [26] M. L. Burt, G. Wadge, W. A. Scott, *ibid.*, 1994, **56**, 87.
- [27] L. Kownacka, J. Jaworowski, *The Science of the Total Environment*, 1990, **91**, 199.
- [28] L. Kownacka, M. Suplińska, B. Zając, Z. Romicki, *Measurement of Concentrations of ^7Be , ^{90}Sr , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{210}Pb , ^{226}Ra and Stable Pb in the Tropospheric and Lower Stratospheric Air from 1993–1996*, Report CLOR No. 130/D, 1997.
- [29] Z. Jaworowski, J. Bilkiewicz, M. Bysiek, D. Grzybowska, L. Kownacka, *Influence of Industry on the Environment and Human Population with Natural Radionuclides and Heavy Metals*, Final Report to the United States Environmental Protection Agency Concerning Research Contract No. 5-536-1. Central Laboratory for Radiological Protection, Warsaw, 1979.
- [30] Z. Jaworowski, *21st Century Science and Technology*, 1994, **7**(1), 34.
- [31] J. Lovelock, *The Ages of Gaia – A Biography of Our Living Earth*, Oxford University Press, Oxford 1989.
- [32] G. M. B. Dobson, *Exploring the Atmosphere*, Oxford University Press, Oxford 1968.

Praca wpłynęła do Redakcji 19 marca 1999

**UDZIAŁ POLA JĄDROWEGO
W CHEMICZNYCH EFEKTACH IZOTOPOWYCH***
CONTRIBUTION OF THE NUCLEAR FIELD
TO THE CHEMICAL ISOTOPE EFFECTS

Wojciech Dembiński

*Instytut Chemii i Techniki Jądrowej,
ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa*

Abstract

Wprowadzenie

1. Problem jonu uranylowego i inne
2. Efekt *even odd*
3. Efekt pola jądrowego
4. Zależność efektu izotopowego od temperatury
5. Efekt izotopowy par parzystych

Zakończenie

Piśmiennictwo cytowane

* Panu Profesorowi Sławomirowi Siekierskiemu w pięćdziesięciolecie pracy naukowej wraz z podziękowaniami za krytyczne zainteresowanie tematem.

ABSTRACT

Recent discoveries in the isotope chemistry are presented and discussed. In addition to classic mass (or vibration) isotope shift, the nuclear field shift must be taken into consideration. The direction of nuclear field shift can be opposite to that of mass effect and its absolute value can be higher. The nuclear field shifts influence the values of the separation factors of the even-odd isotope pairs as well as those of even-even isotope pairs (even and odd refer to the number of neutrons in these nuclides). The impact of the new ideas to the understanding of isotope chemistry of the heavier elements is discussed from the historical perspective.

WPROWADZENIE*

Ciekawym odkryciem chemii izotopów jest znaczny udział pola jądrowego w tworzeniu efektów izotopowych obserwowanych w chemicznych reakcjach wymiany ligandów lub elektronów. Według najnowszych sugestii w teoretycznym opisie izotopowych efektów chemicznych efekt pola jądrowego powinien być brany pod uwagę na równi z efektem wibracyjnym ujętym w klasycznej teorii Bigeleisena i Mayera.

O tym, że reakcje wymiany chemicznej mają zdolność rozdzielania izotopów można przekonać się, mierząc stosunki izotopowe (A'/A) w obu fazach (X i Y) po ustaleniu się równowagi chemicznej i izotopowej w reakcji:



gdzie A' i A to izotopy cięższy i lżejszy.

Jeżeli analiza składu izotopowego zostanie wykonana z odpowiednią dokładnością, to okaże się, że

$$q = (A'/A)_Y / (A'/A)_X \neq 1, \quad (2)$$

co będzie dowodem na występowanie w układzie efektu izotopowego. Miarą tego efektu jest współczynnik q , zwany jednostkowym współczynnikiem podziału izotopowego. Efekt izotopowy można opisać również wartością jednostkowego stopnia podziału, $\varepsilon = q - 1 \cong \ln q$, jeżeli q różni się niewiele od jedności.

Pionierem prac nad separacją izotopów metodą wymiany chemicznej był H. C. Urey, który na przełomie lat trzydziestych i czterdziestych z sukcesem rozdzielał izotopy azotu [2], węgla [3] i siarki [4] oraz litu i potasu [5]. W latach czterdziestych rozpoczęto również, w ramach niejawnych programów badawczych [6], prace nad przystosowaniem metod chemicznych do wzbogacania uranu w izotop 235. Po latach prace te zaowocowały dwiema technologiami o parametrach konkurencyjnych dla klasycznych metod wzbogacania uranu, takich jak dyfuzja gazowa lub metoda wirówkowa. W pierwszej z nich, opracowanej w Japonii przez Asahi Chemical Industry Co., wykorzystano reakcję wymiany izotopowej między U(IV) w roztworze wodnym a U(VI) zaadsorbowanym na jonicie. Jednostkowy efekt rozdziału został powielony w kolumnach chromatograficznych działających jako kaskada. W drugiej, francuskiej metodzie CHEMEX, wykorzystano reakcję wymiany między U(III) zawartym w fazie wodnej a U(IV) zawartym w fazie organicznej układu ekstrakcyjnego HCl/fosforan tributylowy. Do powielania efektu jednostkowego użyto w tym wypadku ekstrakcji przeciwprądowej w kolumnach pulsacyjnych.

* Tematyka przedstawiona w tym artykule była już anonsovana w „Wiadomościach Chemicznych” [1]. Lektura obu artykułów da czytelnikowi pogląd, jak wielki postęp nastąpił w tej dziedzinie wiedzy w ciągu ostatnich pięciu lat.

Prace nad uranem wniosły wiele do chemii izotopów, a emancypację metod chemicznego wzbogacania uranu do skali przemysłowej należy uznać za jeden z większych sukcesów technologii chemicznej. W obu bowiem wypadkach twórcy technologii mieli do dyspozycji układy chemiczne o bardzo małej, nie spotykanej w innych procesach, zdolności rozdzielczej:

$${}^{235/238}q_{U(IV)/U(VI)} = 1,0013 \quad \text{oraz} \quad {}^{235/238}q_{U(III)/U(IV)} = 1,0023.$$

Teoria efektów izotopowych rozwijała się równoległe z pracami aplikacyjnymi. Za dzieło fundamentalne w tym zakresie uważa się pracę J. Bigeleisena i M. G. Mayer [7] z roku 1947. Wywód teoretyczny rozpoczyna się w tym wypadku od konstatacji, że stała równowagi K dla reakcji wymiany (1) jest równa

$$K = (Q/Q')_{AX}/(Q/Q')_{AY}, \quad (3)$$

gdzie Q oraz Q' są molekularnymi funkcjami podziału dla związków niosących cięższy i lżejszy izotop w fazie X i Y. W rozwinięciu teorii, po pewnych uproszczeniach, dochodzi się do następującego wyrażenia na jednostkowy stopień rozdziału

$$\varepsilon_0 = q - 1 \approx \ln(q) = \ln(s/s') f_{(A'X/AX)} - \ln(s/s') f_{(AY/AY)}, \quad (4)$$

gdzie $(s/s') f$ jest stosunkiem zredukowanych funkcji rozdziału izotopowego (RPF_R – *reduced partition function ratio*).

Dla reakcji wymiany w fazie X mamy

$$\ln(s/s') f_{(A'X/AX)} = (1/24)(h/kT)^2 \sum_i (v_i'^2 - v_i^2), \quad (5a)$$

gdzie w nawiasie występują kwadraty częstości drgań w kompleksach izotopu cięższego i lżejszego. Również

$$\ln(s/s') f_{(A'X/AX)} = (1/24)(h/kT)^2 \sum_i (\Delta m/m_A m_A) a_{ii} \quad (5)$$

gdzie a_{ii} to trójwymiarowa stała siłowa (w układzie kartezjańskim) i -tego atomu w jego położeniu równowagowym, Δm jest różnicą masy izotopów A' i A , h , k oraz T to stałe Plancka i Boltzmannna oraz temperatura. Taką samą zależność można napisać dla fazy Y.

Z równ. (4), (5) i (5a) wynikają dwie ważne dla chemii izotopów reguły:

(i) izotop cięższy powinien koncentrować się w fazie, która wytwarza silniejsze pole wiązań dookoła atomu centralnego,

(ii) logarytm naturalny współczynnika podziału powinien być wprost proporcjonalny do różnicy masy izotopów i odwrotnie proporcjonalny do iloczynu tych mas: $\varepsilon_0 \approx \Delta m/m_A m_A$.

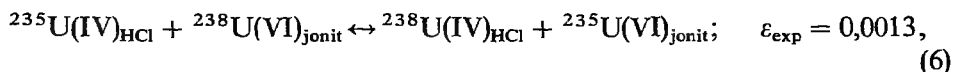
Reguły te wynikają z modelu matematycznego, który został stworzony na podstawie analizy wibracji harmonicznych w cząsteczce izotopowej; ε_0 jest nazywany efektem wibracyjnym. Nie zawsze oddaje on dokładną wartość doświadczalnie zmierzonego stopnia podziału ε_{exp} . W wypadku rozbieżności

wprowadza się poprawki na nieharmoniczność drgań (ϵ_{nh}), na specyficzny efekt masowy (ϵ_{sm}) lub spin jądrowy (ϵ_{sp}), nie zawsze z zadowalającym rezultatem. Szczególne trudności wystąpiły przy opisie efektów izotopowych pierwiastków ciężkich w fazie skondensowanej.

1. PROBLEM JONU URANYLOWEGO I INNE

Pierwsze zastosowania teorii wibracyjnej w chemii uranu nie były zbyt udane. W tajnym raporcie [6*] przedstawiono U.S. Atomic Energy Commission oszacowanie efektu izotopowego $^{235/238}\text{U}$ w reakcji redoks U(IV)/U(VI). Obliczenia zostały oparte na znanym już wtedy fakcie, że U(VI) występuje w postaci liniowej grupy uranylowej, $(\text{O}=\text{U}=\text{O})^{2+}$, w której uran jest wyjątkowo silnie związany przez dwa atomy tlenu. Wartość $\text{RPFR}_{[\text{U(VI)}]}$ wyliczono zatem, podstawiając przesunięcia izotopowe widoczne w widmach IR tej grupy: $0,71 \text{ cm}^{-1}$ dla wibracji symetrycznej rozciągającej i $0,17 \text{ cm}^{-1}$ dla wibracji zginającej. Przyjęto, że $\text{RPFR}_{[\text{U(IV)}]} = 1$, co oznacza brak wiązań. Wyliczony współczynnik podziału, $q = 1,0015$, dobrze szacował rząd wielkości efektu, błędnie natomiast określał jego zwrot, wskazując, że izotop ciężki powinien koncentrować się w fazie U(VI). W obliczeniach nie uwzględniono energii solwatacji.

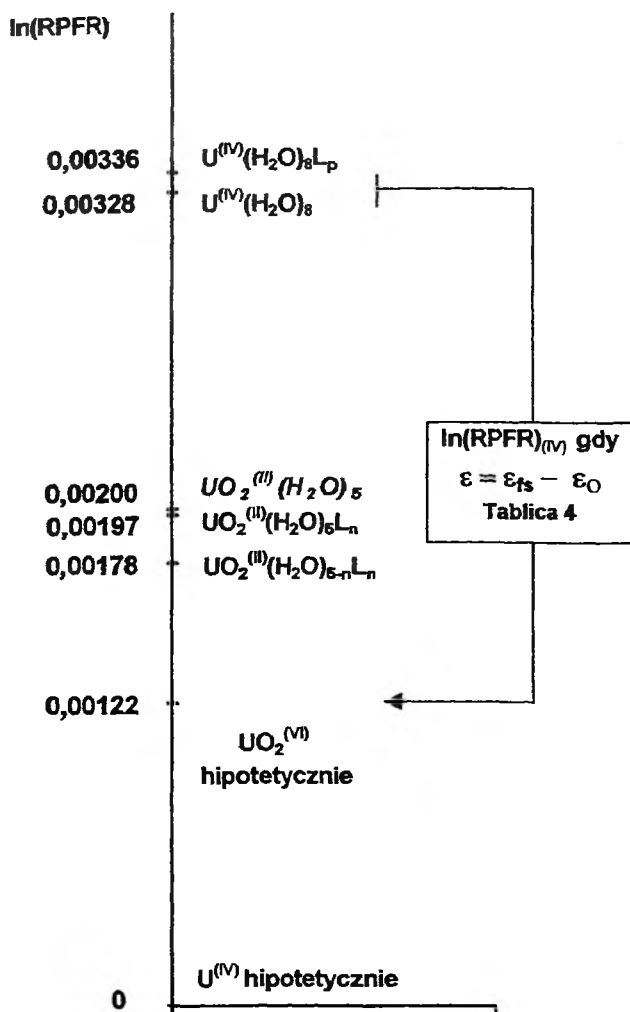
Dzisiaj z licznych prac doświadczalnych wiadomo, że w dowolnym układzie U(IV)/U(VI), np.:



izotopy ciężkie koncentrują się w fazie U(IV). Jeżeli tak jest, to według równ. (4) powinna zachodzić zależność: $^{238/235}\text{RPFR}_{[\text{U(VI)}]} < ^{238/235}\text{RPFR}_{[\text{U(IV)}]}$. Rzecz w tym, że trudno to udowodnić, bowiem naprzeciw U(VI) silnie związanego w jonie $\text{UO}_2(\text{II})$ i jeszcze dodatkowo przez cząsteczki wody w płaszczyźnie planarnej, występuje U(IV) w postaci akwajonów ewentualnie słabych kompleksów chlorkowych.

Wzajemny stosunek obu funkcji ilustruje rys. 1. Skalę osi określa wartość zredukowanej funkcji dla $\text{UO}_2^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5$ równa $1,0018-1,0022$ [8]. Jest to wartość wyliczona z danych spektroskopowych i krystalograficznych z zastosowaniem macierzy F . Wartość RPFR dla akwakompleksów U(IV) nie jest znana. Można ją wyliczyć, podstawiając doświadczalną wartość ϵ_{exp} i znaną już wartość $\ln(^{238/235}\text{RPFR}_{[\text{U(VI)}]})$ do równ. (4). Wynik, $\ln(^{238/235}\text{RPFR}_{[\text{U(IV)}]}) = 0,00336$, jest w ten sposób narzucony przez empiryczną wartość ϵ_{exp} . Otrzymaliśmy jednak relację $^{238/235}\text{RPFR}_{[\text{U(IV)}]} > ^{238/235}\text{RPFR}_{[\text{U(VI)}]}$, z której wynika, że energia solwatacji jonu U(IV) powinna być większa od energii wiązań w grupie uranylowej i energii solwatacji UO_2^{2+} razem wziętych. Nie przedstawiono na to żadnych innych dowodów.

* Raport został ujawniony w roku 1958 po konferencji w Genewie.



Rys. 1. RPFR (wib.) w układach U(IV)/U(VI)

Z zestawienia pokazanego na rys. 1 wynika również, że efekt izotopowy występujący w reakcji redoks $\text{U}(\text{IV}) \leftrightarrow \text{U}(\text{VI})$ jest znacznie większy od efektu wymiany ligandów między różnymi związkami uranu na tym samym stopniu utlenienia. Podobnie w układach redoks zachowują się izotopy innych pierwiastków. Wyniki ostatnio opublikowanych prac pokazane są w tab. 1. Widać, że izotopy cięższe wybierają fazę wodną niosącą jony metalu na niższym stopniu utlenienia: Eu(II), Ce(III), Cu(I) i słabo kompleksujący przeciwjon chlorkowy, a nie fazę organiczną, gdzie jon metalu powinien być silniej wiązany. Jedynym wyjątkiem jest układ ekstrakcyjny Ce(III)/Ce(IV), w którym chlorki zastąpiliśmy azotanami [12]. W tym wypadku izotop ciężki koncentrował się w fazie organicznej niosącej jon metalu na wyższym stopniu utlenienia Ce(IV).

Tabela 1. Separacja izotopów Eu, Ce, Cu w układach redoks. H – izotop ciężki; L – izotop lekki

Pierwiastek	Izotopy	Metoda	Układ	H/L_q	Lit.
Eu	153,151	Ekstrakcja	Eu(II), HCl/Eu(III), HDEHP*	1,0007	[9]
Eu	153,151	Wytrącanie	EuSO ₄ /Eu(III), H ₂ SO ₄	1,0005	[10]
Eu	153,151	Chromatografia	Eu(II), HCl/Eu(III), kationit	1,0003	[11]
Ce	142,140	Ekstrakcja	Ce(III), HCl/Ce(IV), TBP	1,0006	[12]
Ce	142,140	Ekstrakcja	Ce(III), HNO ₃ /Ce(IV), HDEHP	0,9992	[13]
Cu	65,63	Chromatografia	Cu(I), HCl/Cu(II), anionit	1,0003	[14]

* HDEHP – kwas di(2-etylheksyl)-fosforowy.

Objaśnienie tych faktów doświadczalnych na podstawie wiedzy o liczbach hydratacji i koordynacji kompleksów biorących udział w wymianie nie jest do końca zadowalające. Można oczywiście wskazać na relację $R_{PFR}^{[Me(m)]} > R_{PFR}^{[Me(n)]}$, jeżeli $m > n$ (m oraz n to wartościowość dodatnia). Nie ma jednak w literaturze żadnej wartości R_{PFR} wyznaczającej skalę takiej nierówności.

Sytuacja może się wszelako zmienić pod wpływem nowych faktów doświadczalnych, jakie ogłoszono w ciągu ostatnich kilku lat. Mowa tu przede wszystkim o odkryciu w 1989 r. przez Y. Fuji i in. [15] tak zwanego efektu *even-odd*. Odkrycie to pokazało, że reguła (ii) o prostej zależności $\ln(q)$ od Δm nie jest regułą wszechobowiązującą, a w opisie chemicznych efektów izotopowych należy brać pod uwagę inne czynniki na równi z efektem wibracyjnym. Czynniki te nie muszą być zależne od masy, lecz np. od specyficznych różnic w objętości i rozłożeniu ładunku w jądrach izotopowych. O znaczeniu tego odkrycia prof. Hidetake Kakihana, ojciec japońskiej technologii wzbogacania uranu, napisał w roku 1992 [16]: „A theoretically satisfactory elucidation of this phenomenon may be a breakthrough in the field of isotope effect and isotope separation study”.

Ambicją tej pracy jest przybliżenie czytelnikowi obecnego stanu wiedzy na ten temat.

2. EFEKT *EVEN-ODD*

Fujii i in. [15], badając współczynniki rozdziału izotopów uranu ($M = 234, 235, 236, 238$), stwierdzili, że w reakcji wymiany (6) para izotopowa parzysto-nieparzysta (238/235) rozdziela się bardziej efektywnie niż dwie pary parzysto-parzyste (238/236, 238/234). Odpowiednie dane rozdzielcze zestawione są w tab. 2. Znaleziona różnica w wartościach ϵ_{exp} po przeliczeniu na jednostkę masy atomowej wyniosła +0,00006, tj. +16% na korzyść pary 238/235. Podobny rezultat dały badania wieloizotopowego podziału izotopów uranu w układzie ekstrakcyjnym z fosforanem tributylowym jako ekstrahentem [17]:

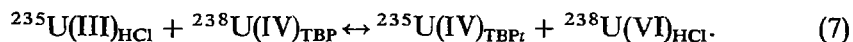
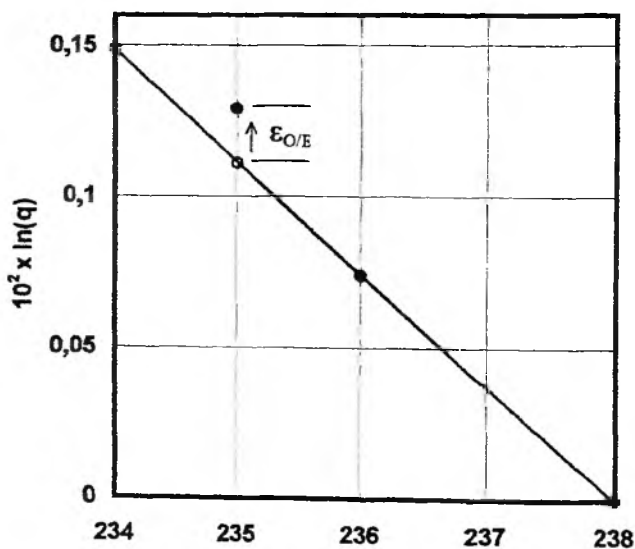


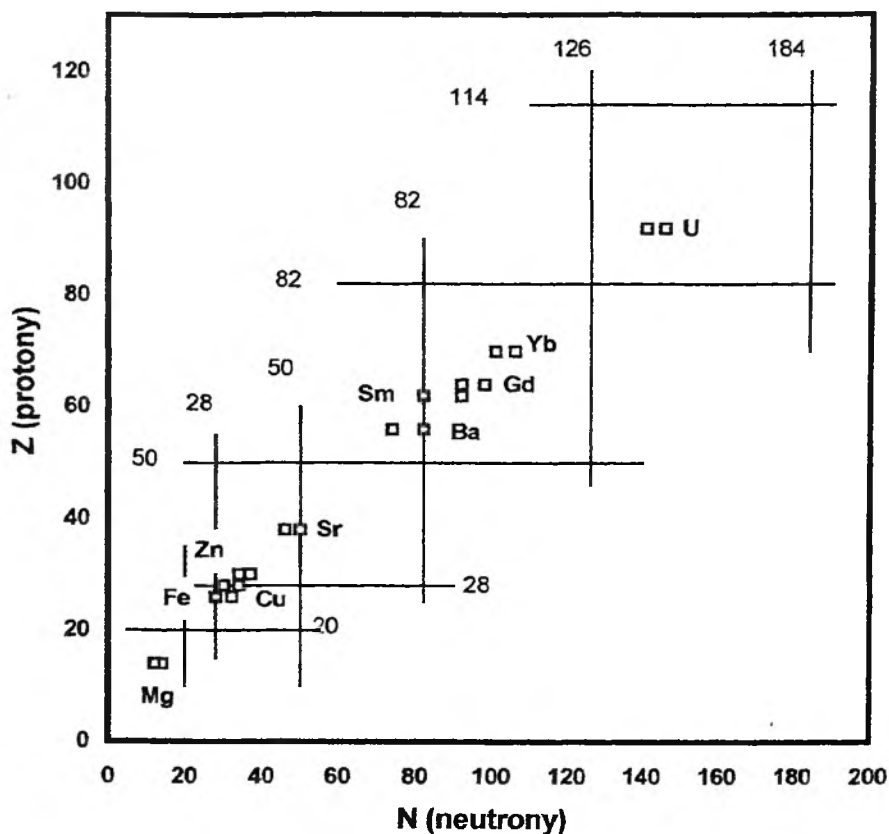
Tabela 2. Dane rozdzielcze dla serii izotopów uranu

Dane	238-234	238-235	238-236
Stopień podziału (ϵ_{exp})	0,00074	0,00129	0,00148
Stopień podziału na j.m.a. $\hat{\epsilon}_{\text{j.m.a.}} = \ln(\epsilon_{\text{exp}} \Delta m)$	0,00037	0,00043	0,00037

Dane te stały się podstawą sformułowania tezy, że oprócz klasycznego efektu wibracyjnego należy wziąć pod uwagę możliwość oddziaływania efektu izotopowego wynikającego z parzystej lub nieparzystej liczby neutronów w jądrze. Efekt ten został nazwany efektem *even-odd* ($\epsilon_{O/E}$). Efekt ten można zdefiniować jako różnicę między stopniem podziału izotopu o nieparzystej liczbie neutronów a średnią wartością stopnia podziału izotopów o parzystej liczbie neutronów. Zakłada się tutaj, że izotopy parzyste spełniają warunek prostej zależności $\ln(q)$ od Δm . Graficzne ujęcie tej definicji przedstawiono na rys. 2. Efekt $\epsilon_{O/E}$ ma w tym wypadku zwrot dodatni.

Rys. 2. Efekt *even-odd* uranu; o — $^{235}\ln(q)$ z ekstrapolacji

Warto w tym miejscu zauważyć, że przedstawienie tak małej różnicy w wartościach, małych z natury, współczynników podziału jako znaczącego faktu doświadczalnego było dużym sukcesem, choćby tylko ze względu na trudny do badania skład izotopowy uranu; ^{235}U to jedynie 0,0058% uranu naturalnego, a ^{236}U nie występuje w naturze, lecz tworzy się w trakcie kampanii paliwowej reaktorów energetycznych. Procentowały w tym wypadku zapewne wielkie nakłady położone na opracowanie wspomnianych technologii chemicznych wzbogacania uranu.



Rys. 3. Pierwiastki z efektem *even-odd*; zaznaczono skrajne izotopy i liczby magiczne

W ciągu następnych lat odstępstwo od prostej zależności między $\ln(q)$ a Δm zostało zaobserwowane również w trakcie wieloizotopowych separacji innych pierwiastków. Ich listę przedstawiono w tab. 3 i na rys. 3.

Tabela 3. Pierwiastki wykazujące odchylenia od zależności prostej $\ln(q)$ wobec Δm

Pierwiastek	Seria izotopów	Wymiana	Układ	[Lit.]
U	238, 236, 235, 234	elektronów	U(VI), jonit/UIV), HCl	[16]
U	238, 236, 235, 234	elektronów	U(IV), TBP(U(III), HCl	[17]
Yb	176, 174, 171	elektronów	Yb(III), octan/Yb(O), Hg	[19]
Ga	160, 158, 157, 155, 156	ligandów	Gd(III), DC18C6/Gd(III), HCl	[20]
Ba	138, 137, 136, 135, 134	ligandów	Ba(II), DC18C6/Ba(II), HCl*	[21]
Sr	88, 87, 86, 84	ligandów	Sr(II), DC18C6/Sr(II), HCl	[21]
Zn	68, 67, 66	ligandów	Zn(II), DC18C6/Zn(II), HCl	[22]
Zn	70, 68, 67, 66	ligandów	Zn(II), kryptand**/Zn(II), HCl	[23]
Fe	58, 57, 56, 54	ligandów	Fe(III), DC18C6/Fe(II), HCl	[24]
Mg	26, 25, 24	ligandów	Mg(II), DC18C6/Mg(II), HCl	[25]

* Dicykloheksano-18-korona-6; ** kryptand (2_B, 2, 1).

Trzeba tu dodać, że w literaturze można znaleźć również nieudane próby wyznaczenia efektu E/O. Do takich należy przedstawiona w pracy [18] separacja izotopów strontu na kolumnach chromatograficznych, w środowisku kwaśnym od kwasu solnego, octowego i mlekowego. Mimo bardzo starannej analizy składu izotopowego nie stwierdzono odchyień od prostej zależności masowej, jak to miało miejsce w układzie rozdzielczym z DC18C6/HCl.

Na podstawie zebranego do tej pory materiału doświadczalnego można podać następujące ogólne właściwości badanego zjawiska:

1) Odstępstwo od prostej zależności masowej występuje w szerokim zakresie wartości M , w obszarze pierwiastków f -, d - i nawet p -elektronowych, zarówno w reakcjach wymiany ligandów, jak i w reakcjach typu redoks.

2) Zwrot efektu *even-odd* może być dodatni lub ujemny. Efekt ujemny, tj. przeciwny do obserwowanego w serii izotopów uranu, stwierdziliśmy badając serię izotopów iterbu ($M = 171, 174, 176$) w układzie Yb(III)octan/Yb(amalgamat) [19]. W tym wypadku, stosownie do zmierzonych wartości jednostkowych stopni podziału:

$${}^{174,176}\epsilon_{j.m.a.} = 0,00069 > 0,00054 = {}^{171,176}\epsilon_{j.m.a.}, \quad (8)$$

para ${}^{174,176}\text{Yb}$ rozdzielała się o czynnik 1,27 bardziej efektywnie niż para ${}^{171,176}\text{Yb}$.

3) Pojawienie się efektu i jego zwrot zależą od właściwości chemicznych układu rozdzielczego. W pracy [25] nad separacją izotopów magnezu stwierdzono, że zwrot efektu E/O może w układzie rozdzielczym DC18C6 być dodatni lub ujemny w zależności od stężenia MgCl_2 . Dodatni zwrot obserwuje się dla dużych stężeń, kiedy w roztworze występują głównie kompleksy chlorkowe, zwrot ujemny obserwuje się dla mniejszych stężeń, kiedy w roztworze przeważają akwakompleksy.

3. EFEKT POLA JĄDROWEGO

Mniej więcej do 1995 r. prace teoretyczne nad objaśnieniem efektu *even-odd* polegały głównie na formułowaniu pytań i sugestii co do przyczyny nietypowego zachowania się izotopów o nieparzystej liczbie neutronów w chemicznych układach rozdzielczych. Pod uwagę brano niewystarczające uwzględnienie energii rotacyjnej, wpływ momentu magnetycznego jądra, spinu jądrowego lub momentu kwadrupolowego. Wszystkie te właściwości przyjmują inne wartości dla jąder o parzystej i nieparzystej liczbie neutronów.

Istotny postęp w zakresie rozważań teoretycznych nastąpił w roku 1996, kiedy prof. Jakob Bigeleisen [26] uznał, że jego własna teoria efektów izotopowych w odniesieniu do cięższych pierwiastków ($Z > 40$) powinna wziąć pod uwagę również oddziaływanie pola jądrowego (*nuclear field shift*).

Wprowadzenie do gry efektu pola jądrowego jest niczym innym jak próbą przeniesienia na teren chemicznych efektów izotopowych wiedzy o efektach izotopowych obserwowanych w widmach atomowych.

Całkowity efekt izotopowy (IS) w widmie atomowym jest sumą efektu masy (MS) i efektu pola (FS), zwanego czasami efektem objętościowym ($IS = MS + FS$). MS dominuje w widmach lżejszych pierwiastków, FS dominuje w widmach pierwiastków cięższych. Ich udział w całkowitym efekcie izotopowym można oszacować, stosując tzw. diagram Kinga, na którym odkłada się dane dla kilku linii spektralnych. MS jest proporcjonalny do $\Delta m/mm'$, a FS jest funkcją czynnika $|\Psi(0)|^2$ związanego ze stanem elektronów i czynnika C związanego z właściwościami jąder atomowych [27] według wzoru

$$\delta E_{FS} = |\Psi(0)|^2 \pi a_0^2 C/Z, \quad (9)$$

gdzie $|\Psi(0)|^2$ jest gęstością elektronów na powierzchni jądra, C jest współczynnikiem proporcjonalnym do izotopowej zmiany kwadratu średniego promienia rozkładu ładunku (*mean square radius of nuclear charge distribution*), $\delta\langle r^2 \rangle$, a_0 jest promieniem Bohra. Zmiany $\langle r^2 \rangle$ są rzędu femtometrów (10^{-15} m).

FS nie jest zatem funkcją masy, lecz pochodną objętości i rozkładu ładunku w jądrze, a dokładniej mówiąc zaburzeń w sferyczności rozkładu tego ładunku. Zaburzenia te mają wpływ na poziomy energetyczne elektronów, szczególnie elektronów s , i jest to widoczne w widmach atomowych. Można oczekiwać, że wynikające stąd efekty izotopowe będą szczególnie duże w wypadku jąder o nieparzystej liczbie neutronów. Obszerny wykład teorii efektów izotopowych w widmach atomowych można znaleźć np. w monografii [27].

Czy jest możliwe, aby efekt pola, widoczny bez wątplenia w widmach atomowych, miał swoje odbicie w izotopowych efektach chemicznych obserwowanych w reakcjach wymiany?

Nie wchodząc głębiej w rozważania teoretyczne, warto na początek zwrócić uwagę na podobieństwo obu efektów wyrażonych wartościami ε oraz $\delta\langle r^2 \rangle$.

Oto dla uranu mamy:

$$\begin{aligned} [(1/2) \delta\langle r^2 \rangle]_{238,236} &= [(1/2) \delta\langle r^2 \rangle]_{238,234} = \\ &= 0,5 < 0,56 = [(1/3) \delta\langle r^2 \rangle]_{238,235}, \quad (10) \end{aligned}$$

gdzie $\delta\langle r^2 \rangle$ jest wyliczone z przesunięcia linii 5027 nm przez Ganié i in. [28] i przedstawione przy założeniu, że $[\delta\langle r^2 \rangle]_{238,236} = 1$. Widać, że izotopowy efekt optyczny pary parzysto-nieparzystej jest większy od efektów obu par parzysto-parzystych. Sekwencja ta jest oczywistą kopią chemicznych efektów izotopowych reprezentowanych przez wartości $\varepsilon_{j.m.a.}$ z tab. 1.

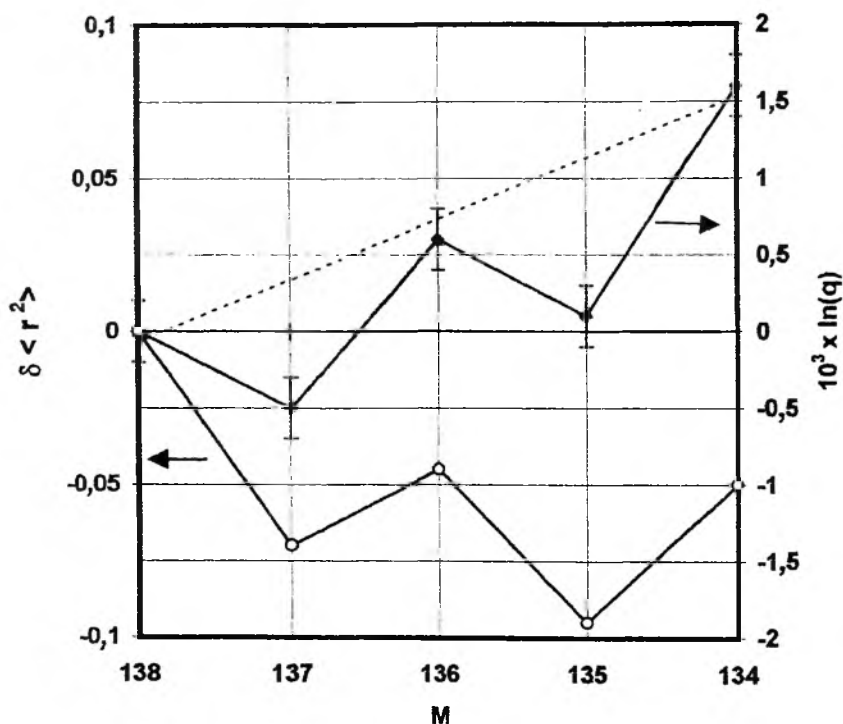
Dla iterbu, wartości $\delta\langle r^2 \rangle \text{ fm}^2$, wyliczone przez Clarka i in. [29] z przesunięcia linii λ 555,6 nm dla czystego przejścia $4f^{14} 6s^2 {}^1S_0 - 4f^{14} 6s 6p {}^3P_1$,

dają sekwencję:

$$[\langle 1/2 \delta \langle r^2 \rangle \rangle]_{176,174} = |-0,0045| > \\ > |-0,0040| = [(1/5) \Sigma \delta \langle r^2 \rangle]_{176,171}, \quad (11)$$

gdzie wartość dla 176/171 jest sumą wartości $\delta \langle r^2 \rangle$ dla trzech kolejnych par izotopowych: 176/174, 174/172, 172/171. Widać, że w tym wypadku efekt pary parzysto-nieparzystej jest mniejszy od efektu pary parzysto-parzystej, tak jak to ma miejsce w serii efektów chemicznych (8). Dane optyczne potwierdziły zatem odwrócenie efektu *even-odd* iterbu w stosunku do uranu.

Podobnie wygląda zestawienie efektów optycznych [30] i chemicznych [21] baru (rys. 4). W obu wypadkach widać wyraźnie parzysto-nieparzyste stopniowanie (*staggering*). Dodatkowo warto zwrócić uwagę na fakt, że efekt chemiczny pary $^{138,137}\text{Ba}$ ma zwrot przeciwny do zwrotu małego efektu chemicznego pary $^{138,135}\text{Ba}$. Jest to zdarzenie nie spotykane w seriach izotopowych innych pierwiastków i będzie komentowane w dalszym ciągu artykułu.



Rys. 4. Efekty izotopowe Ba: optyczny (\leftarrow) [30] i chemiczny (\rightarrow) [21]

Teoretyczny zabieg wprowadzenia efektu pola do chemii izotopów został przeprowadzony przez Bigeleisena [26, 31], a wynik przeszedł wszelkie oczekiwania. Oto okazało się, że w układzie rozdzielczym U(IV)/U(VI) efekt pola powinien być 2,5 raza większy od efektu wibracyjnego i przeciwnie do niego skiero-

wany. Rzecz nie idzie zatem o wprowadzenie kolejnej poprawki do efektu ε_0 , lecz o dodanie do niego równorzędnego partnera:

$$\varepsilon_{\text{exp}} = \varepsilon_0 + \varepsilon_{fs}, \quad (12)$$

$$\varepsilon_{fs} = kT^{-1} [(^{238}E^0 - ^LE^0)_{U(IV)}] - (^{238}E^0 - ^LE^0)_{U(VI)}, \quad (13)$$

gdzie E^0 jest minimum energii potencjalnej podstawowego stanu elektronowego.

Wartość ε_{fs} jest dodatnia, ponieważ stany podstawowe izotopów lżejszych leżą poniżej stanów podstawowych izotopów cięższych. Efekt pola będzie kierował zatem izotopy cięższe do tej fazy chemicznej, która angażuje mniej elektronów s na orbitalach wiążących i wytwarza słabsze pole wiązań dookoła atomu centralnego, tzn. w kierunku przeciwnym do efektu wibracyjnego.

W oryginalnym zapisie autora [31] złożenie obu efektów ma postać:

$$\ln q_L = (hc/kT)fs_L a + (1/24)(h/kT)^2 (\Delta m/238m_L) b \quad [433 \text{ K} > T > 308 \text{ K}], \quad (14)$$

gdzie fs jest efektem pola linii 5027 Å, kolejnego izotopu w stosunku do ^{238}U , a jest czynnikiem skalującym efekt pola, b jest ważonym Laplasjanem energii potencjalnej $U(\text{IV})$ i $U(\text{VI})$.

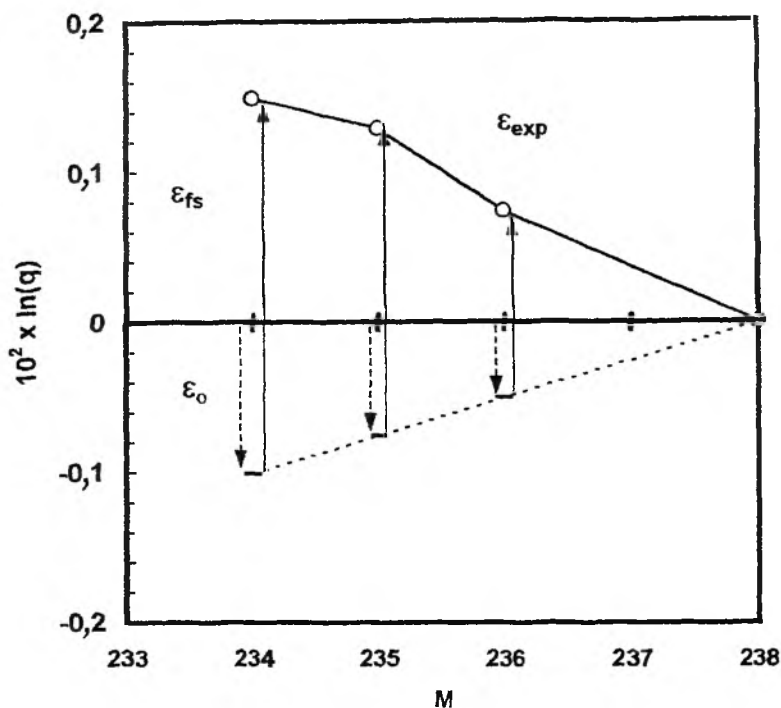
Dane liczbowe wyprowadzone z równ. 14 zestawione są w tab. 4 po normalizacji do j.m.a. Złożenie obu efektów pokazane jest na rys. 5.

Tabela 4. Efekt izotopowy doświadczalny (ε_{exp}), wibracyjny (ε_0) i efekt pola (ε_{fs}) serii izotopowej uranu

$\times 10^4$	$\varepsilon_{\text{exp}}/\Delta m$	$\varepsilon_0/\Delta m$	$\varepsilon_{fs}/\Delta m$
236-238	3,65	-2,51	6,16
235-238	4,33	-2,51	6,85
234-238	3,61	-2,52	6,13
233-238	4,49	-2,53	7,02

Widać, że wartości ε_0 są proporcjonalne do różnicy masy izotopów, a sekwenca wartości ε_{fs} odzwierciedla parzysto-nieparzyste stopniowanie. Na całkowity efekt izotopowy składa się teraz duży efekt pola i znacznie mniejszy, przeciwnie skierowany, efekt wibracyjny. Podstawiając do równ. (4) poznaną już wartość $\ln(^{238}/^{235}\text{RPFR}_{[U(VI)]}) = 0,0020$ i nową wartość $^{238}/^{235}\varepsilon_0 = -0,00075$ otrzymamy $\ln(^{238}/^{235}\text{RPFR}_{[U(IV)]}) = 0,0012$, a nie 0,0033, jak to wynikało z rozważań przedstawionych w części 3 artykułu. Oczywiście po tym zabiegu porządek na osi Y (rys. 1) zostanie zmieniony stosownie do nowej relacji $^{238}/^{235}\text{RPFR}_{[U(VI)]} > ^{238}/^{235}\text{RPFR}_{[U(IV)]}$.

Fakt, że izotop ciężki koncentruje się w fazie $U(\text{IV})$, wynika zatem z dominującego udziału efektu pola w całkowitym efekcie izotopowym. Faza ta po prostu słabiej wiąże atom centralny. Zbędne staje się szukanie dowodów na to, że energia solwatacji $U(\text{IV})$ jest większa od energii solwatacji $UO_2(\text{II})$.



Rys. 5. Udział efektu pola (ϵ_{fs}) i efektu wibracyjnego (ϵ_0) w całkowitym efekcie izotopowym (ϵ_{exp}) uranu

4. ZALEŻNOŚĆ EFEKTU IZOTOPOWEGO OD TEMPERATURY

Problem zależności chemicznego efektu izotopowego od temperatury jest złożony. Dalej przedstawimy tylko te jego aspekty, które wynikają z dodania efektu pola do efektu wibracyjnego.

Z zależności (14) wynika, że efekt pola jest proporcjonalny do $1/T$, a efekt wibracyjny do $1/T^2$. Po uproszczeniu zależność ta przyjmuje postać, którą można badać metodą dopasowania do danych doświadczalnych:

$$\ln(q) = A/T + B/T^2. \quad (15)$$

Stała A będzie tu związana z efektem pola, a stała B z efektem wibracyjnym. Według [31] dane doświadczalne dla uranu, zresztą bardzo nieliczne, dają się opisać zależnością (15), jeżeli $A = 0,63$ oraz $B = -71,7$.

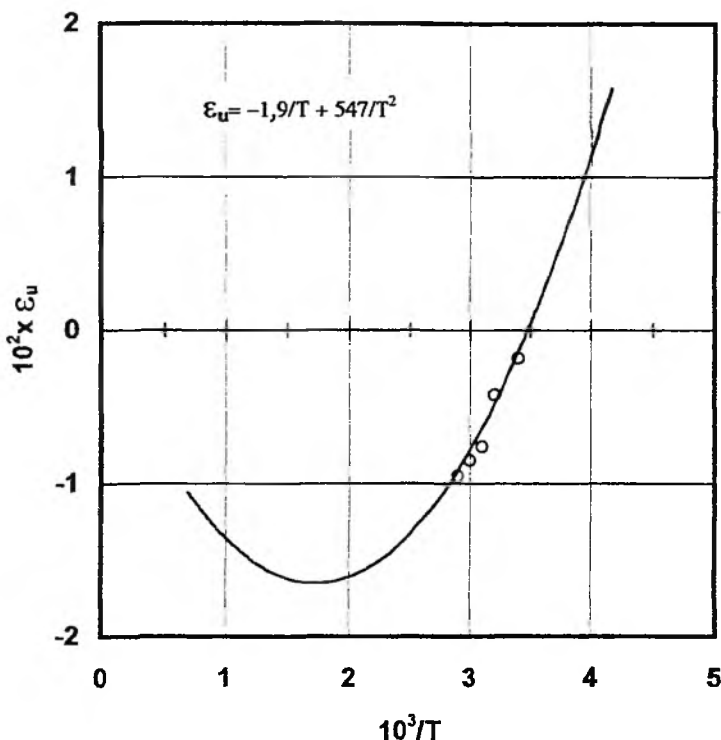
Zależnością (15) dają opisać się również dane doświadczalne uzyskane w trakcie separacji izotopów litu, $^6/7\text{Li}$, w różnych układach amalgamatowych, Li(Hg)/LiOH [32], przeprowadzonych w przedziale temperatur 20–80 °C. Stałe A oraz B dla Li to $-0,803$ i $+4755$.

Ostatnio opublikowane zostały wyniki badań separacji izotopów baru metodą redukcji elektrolitycznej w przedziale temperatur 21–76 °C [33]. Wy-

znaczono $A = -1,9$; $B = +547$. Dane te, jako specjalnie interesujące, przedstawione są na rys. 6, gdzie ε_u to średnia wartość stopnia rozdziálu dla czterech par izotopowych baru 130/138, 132/138, 134/138 i 137/138 znormalizowana do $\Delta m = 1$. Z ekstrapolacji do $\ln(q) = 0$ wynika, że w temperaturze 288 K (15°C) zmienia się zwrot efektu izotopowego. W chemii izotopów temperatura taka nazywana jest temperaturą przejścia (*crossover temperature*). Wyjątkowa pozycja baru polega na tym, że ${}^{\text{Ba}}T_{\text{cross}}$ leży w zakresie temperatur dostępnych dla eksperymentu, podczas gdy odpowiednie temperatury przejścia dla uranu i litu są dla eksperymentu niedostępne. Dla uranu mamy bowiem z bardzo daleko posuniętej ekstrapolacji ${}^{\text{U}}T_{\text{cross}} = 115$ K, a dla litu ${}^{\text{Li}}T_{\text{cross}} = 5447$ K (sic!).

Odkryta w ten sposób właściwość baru objaśnia, być może, przeciwny zwrot par izotopowych ${}^{138/137}\text{Ba}$ i ${}^{138/135}\text{Ba}$, o czym była mowa wcześniej (rys. 4). Może tak być, jeżeli przypisze się każdej parze izotopowej nieco inną parę stałych A i B . Niestety, stosunkowo duży błąd pomiarowy nie pozwolił na wykreślenie czterech niezależnych krzywych.

Obserwacja zależności efektu izotopowego od temperatury może być źródłem dodatkowych informacji o jego naturze. Pytań dotyczących choćby zwrotu efektu izotopowego nie brakuje. Oto w tym samym układzie rozdzielczym z dicykloheksano-18-korona-6 zwrot efektu izotopowego Ba jest przeciwnie skierowany do zwrotu efektu izotopowego Sr [21]). Wyjaśnienia tego faktu



Rys. 6. Efekt izotopowy Ba w funkcji temperatury [33]

doświadczalnego można szukać na trzy sposoby: (i) badając strukturę związków kompleksowych w fazie wodnej, (ii) badając dopasowanie akwajonów Sr i Ba do korony, (iii) badając odniesienie temperatury doświadczenia do temperatury przejścia (T_{cross}) Sr i Ba. Po obu stronach tej temperatury zwrot efektu jest inny. Co więcej, z zależności (15) wynika, że w różnych przedziałach temperaturowych bezwzględna wartość efektu może wraz z temperaturą rosnąć lub maleć.

Niestety, badanie zależności temperaturowej efektów izotopowych jest trudne od strony doświadczalnej. Z jednej strony wymaga powielania efektu izotopowego, z drugiej – dalszego poprawienia precyzji w oznaczeniu stosunków izotopowych spektrometrią masową.

Dodanie efektu pola do efektu wibracyjnego dokonane na podstawie danych doświadczalnych dla uranu jest niewątpliwie najciekawszą propozycją dla chemii izotopów, jaka pojawiła się w ciągu ostatnich kilku lat. Pod warunkiem oczywiście, że złożenie obu efektów jest prawdziwym opisem rzeczywistości. Autor koncepcji zakończył swoją najważniejszą pracę na ten temat [31] zdaniem: „Such phenomena will occur in the isotope chemistry when Eq. 23 [u nas (13a)] is applicable”.

Problem, gdzie i kiedy nowe koncepcje mogą być użyte do opisu danych doświadczalnych, jest otwarty na dyskusję. Z zestawienia pokazanego w tab. 3 wynika, że odchylenia od prostej zależności masowej zostały do tej pory zauważone nie tylko w trakcie separacji ciężkich izotopów uranu, iterbu i gadolinu, lecz również w trakcie separacji znacznie lżejszych izotopów cynku, niklu, żelaza i magnezu. Rzecz w tym, że w obszarze lżejszych pierwiastków udział efektu pola powinien być znacznie mniejszy.

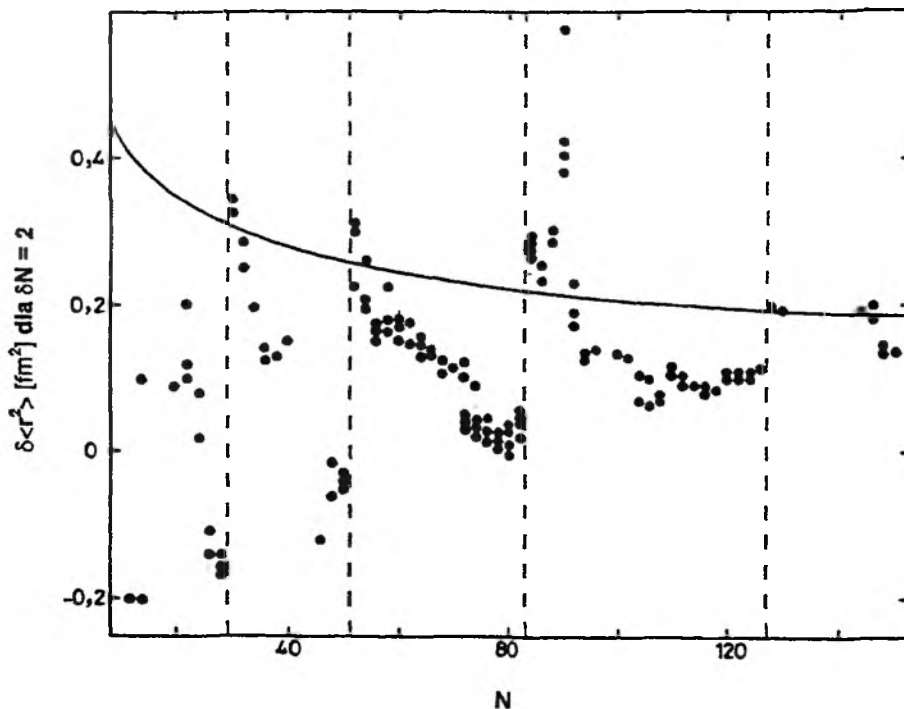
5. EFEKT IZOTOPOWY PAR PARZYSTYCH

W definicji efektu *even-odd* (rys. 2) założono, że dla izotopów o parzystej liczbie neutronów $\ln(q)/(\Delta m/m_H m_T) = \text{const}$. Założenie to jest zgodne z danymi (optycznymi i chemicznymi) dla serii izotopów uranu. Oczywiście w granicach błędu pomiarowego. Problem w tym, czy taką regułę można stosować również przy opisie efektów izotopowych pierwiastków lżejszych.

Pytanie takie jest zasadne choćby w świetle danych optycznych pokazanych na rys. 7 (rysunek został wzięty z monografii [34] za zgodą wydawcy). Punkty na tym rysunku odpowiadają różnicy średniego promienia rozkładu ładunku na jądrze, $\delta \langle r^2 \rangle$, w parzysto-parzystych parach izotopowych różniących się o dwa neutrony. Krzywa na rys. 7 to wykres teoretycznej zależności oddającej przyrost promienia spowodowany wzrostem liczby nukleonów w jądrze:

$$\delta \langle r^2 \rangle = 0,58A^{-1}/\delta A. \quad (16)$$

(Jest to uproszczona zależność wyprowadzona z kropłowego modelu jądra.)



Rys. 7. Różnice $\langle r^2 \rangle$ parzystych par izotopowych w zależności od liczby neutronów. Krzywa to wykres zależności (16) [34]

Z zależności (16) wynika, że seria parzysto-parzystych par izotopowych nie daje opisać się funkcją ciągłą. Nieregularny rozkład punktów odzwierciedla skomplikowaną wewnętrzną strukturę jąder. Nie jest to zatem właściwość charakterystyczna tylko dla jąder nieparzystych. Rzecz w tym, czy znajdzie to również swoje odbicie w wartościach chemicznych współczynników podziału izotopowego. Są już na to pierwsze dowody. Analiza [35] danych rozdzielczych dla siedmiu izotopów iterbu wykazała, że w serii par parzysto-parzystych, oprócz omówionego uprzednio efektu *even-odd* (zależności (8) i (11)), widoczne są też różnice w wartościach jednostkowych stopni podziału par parzysto-parzystych ($\epsilon \cdot 10^{-2}$): ${}^{170/172}\epsilon = 1,3 \pm 5\%$; ${}^{172/174}\epsilon = 1,0 \pm 5\%$; ${}^{174/176}\epsilon = 1,4 \pm 7\%$. W triadzie tej para środkowa, 172/174, rozdziela się mniej efektywnie od par skrajnych. Taką samą sekwencję tworzą odpowiednie wartości $\delta \langle r^2 \rangle$ wzięte z widm atomowych: 0,120, 0,034, 0,089 fm². Tu również para 172/174 jest charakteryzowana przez wartość najmniejszą w serii. W trakcie separacji izotopów cynku [22] znaleziono następujące wartości jednostkowych stopni podziału ($\epsilon \cdot 10^{-4}$): ${}^{66/68}\epsilon_{\text{exp}} = 1,846(1)$; ${}^{68/70}\epsilon_{\text{exp}} = 7,19(2)$ oraz ${}^{66/67}\epsilon_{\text{exp}} = -3,3329(3)$. Różnica efektów izotopowych par 66/68 i 68/70 jest wyraźnie widoczna.

Podobny wynik dały ostatnio opublikowane [23] badania separacji izotopów żelaza. Zmierzono ($\varepsilon \cdot 10^{-2}$): $^{54/56}\varepsilon_{\text{exp}} = 0,00 \pm 0,3$ (sic!); $^{58/56}\varepsilon_{\text{exp}} = -3,2 \pm 0,4$ oraz $^{57/56}\varepsilon_{\text{exp}} = -0,55 \pm 0,04$.

Znaczące różnice w wartościach stopni podziału par parzysto-parzystych dają się objaśnić różnym stosunkiem efektu pola do efektu wibracyjnego. Stosunek ten w wypadku pary $^{54/56}\text{Fe}$ jest w granicach błędu pomiarowego równy jeden, co oznacza, że oba efekty się znoszą. Dla innych par parzystych (również Zn) stosunek ten jest większy od jedności (1,1–1,4).

Udział efektu pola w całkowitym efekcie izotopowym Cu, Fe, a prawdopodobnie również Yb, jest zatem mniejszy niż w wypadku znacznie cięższych izotopów uranu. Jest to zgodne z przewidywaniami teoretycznymi. Pewne komplikacje pojawiły się jednak przy interpretacji efektu izotopów nieparzystych, ^{67}Zn i ^{57}Fe . W tym wypadku uzasadnione okazało się dodanie efektu spinu jądrowego (ε_{sp}) skierowanego w tym samym kierunku co efekt pola. Efekt spinu (struktury nadsubtelnej) wywodzi się ze sprzężenia spinów jądra i elektronów. Ma to miejsce tylko w wypadku jąder nieparzystych. W pracy [25] wykazano, że w wypadku uranu efekt spinu jądrowego można zaniedbać.

Z przedstawionego materiału wynika, że tzw. efekt *even-odd*, zdefiniowany tak jak na rys. 2, nie ma odniesienia do izotopów pierwiastków lżejszych. To, co nazywane jest efektem *even-odd*, jest tylko przybliżeniem, którego można używać tam, gdzie wyniki analiz nie pokazują zbyt dużych odchyłeń wartości ε par parzystych od prostej. Uwagę tę należy traktować zresztą wyłącznie jako porządkową.

Daleko ważniejsze będzie tu spostrzeżenie, że nowe koncepcje teoretyczne stanowią spójną całość z wynikami doświadczeń. Przynoszą odpowiedź na wiele pytań, które w chemii izotopów nie doczekały się wcześniej wyczerpującej odpowiedzi. Na przykład wyjaśnienia, dlaczego częstokroć efekty izotopowe pierwiastków cięższych są w reakcjach wymiany ligandów lub elektronów znacznie większe od efektów izotopowych pierwiastków lżejszych.

ZAKOŃCZENIE

Chemia izotopów znajduje się obecnie w bardzo ciekawym okresie rozwoju. Okazało się, że układy chemiczne mogą być wrażliwe na różnice w wielkości, kształcie i rozkładzie ładunku jąder izotopowych. Różnice te przenoszą się na podstawowe stany energetyczne elektronów, a te z kolei mają wpływ na stałe równowagi chemicznej w reakcjach wymiany elektronów lub ligandów.

Tym specyficznym oddziaływaniami, nazywanym tu efektem pola jądrowego, przypisuje się niespodziewanie duży udział w tworzeniu całkowitego efektu izotopowego. W wypadku jąder cięższych udział ten jest większy od tego, który można odnieść do zmian energii wibracyjnej wynikających z podstawienia izotopowego.

Nowe koncepcje teoretyczne są odpowiedzią na odkrycie nowych faktów doświadczalnych. Duża jest w tym zasługa spektrometrii masowej. To postępowanie w tej dziedzinie umożliwiło badanie różnic w wartościach współczynników podziału w seriach wieloizotopowych. Autor tego artykułu ma nawet wrażenie, że doświadczenie wyprzedza na tym etapie myśl teoretyczną.

Ilość nowych danych rośnie ostatnio niemal z miesiąca na miesiąc. Dzieje się tak głównie za sprawą zespołów japońskich działających pod kierunkiem prof. Fuji. Prace w tym zakresie prowadzone są również w Instytucie Chemii i Technologii Jądrowej w Warszawie.

Praca częściowo finansowana przez Komitet Badań Naukowych, Projekt Badawczy 3T09A 113 15

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] T. Mioduski, *Wiad. Chem.*, 1996, **50**, 701.
- [2] H. Urey, J. Huffman, H. Thode, M. Fox *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 856.
- [3] C. A. Hutchison, D. W. Steward, H. C. Urey, *ibid.*, 1940, **8**, 532.
- [4] D. W. Steward, K. P. Cohen, *ibid.*, 1940, **8**, 904.
- [5] T. I. Taylor, H. C. Urey, *ibid.*, 1938, **6**, 429.
- [6] R. Woodward, L. Twichell, J. Drury, U. S. Atomic Energy Commission Rep., Y-12 (1948).
- [7] J. Bigeleisen, M. G. Mayer *J. Chem. Phys.*, 1947, **15**, 261.
- [8] H. Kakahana, T. Oi, *Z. Naturforsch.* 1989, **44a**, 399.
- [9] W. Dembiński, T. Mioduski, *J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters*, 1995, **199**, 159.
- [10] A. Schneider, Department of Energy, Oak Ridge Operation, DOE/ET/33018-1, 1987.
- [11] I. Ismail, M. Nomura, Y. Fuji, *J. Chromatogr. A*, 1998, **808**, 185.
- [12] W. Dembiński, K. Goroncek, N. Phuc, *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 1991, **149**, 1696.
- [13] W. Dembiński, K. Goroncek, *J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters*, 1993, **175**, 437.
- [14] A. Matin, M. Nomura, Y. Fuji, *Sep. Sci. Tech.*, 1996, **33(8)**, 1075.
- [15] Y. Fuji, M. Nomura, M. Okamoto, H. Onitsuka, F. Kawakami, K. Takeda, *Z. Naturforsch.*, 1989, **44a**, 395.
- [16] H. Kakahana, T. Oi, *Proc. of International Symposium on Isotope Separation and Chemical Exchange Uranium Enrichment*, Tokyo, Japan, 1990, s. 18–24.
- [17] T. Dujardin, G. Lonchamp, *Bulletin Research for Nuclear Energy, Special Issue No 1*, Tokyo, 1992, s. 192.
- [18] T. Oi, H. Ogino, M. Hosue, H. Kakahana, *Sep. Sci. Technol.*, 1992, **27**, 631.
- [19] W. Dembiński, M. Poniński, R. Fidler, *ibid.*, 1998, **33**, 1693.
- [20] T. Fuji, K. Nishisawa, T. Yamamoto, *Assemble Annuelle de la Société Japonaise de l'Energie Atomique, Session du Printemps*, 1996.
- [21] K. Nishisawa, K. Nomura, T. Yamamoto, T. Masuda, *Solv. Extr. Ion. Exch.*, 1994, **12**, 1073.
- [22] K. Nakamura, T. Yamamoto, T. Masuda, *Solv. Extr. Ion. Exch.*, 1993, **1**, 389.
- [23] K. Nishisawa, Y. Maeda, F. Kawashiro, T. Fuji, T. Yamamoto, T. Hirata, *Sep. Sci. Technol.*, 1998, **33**, 2101.
- [24] T. Fuji, F. Kawashiro, T. Yamamoto, M. Nomura, K. Nishisawa, *Solv. Extr. Ion. Exch.*, 1999, **17**, 177.

- [25] K. Nishisawa, K. Nishida, T. Miki, T. Yamamoto, *Sep. Sci. Technol.*, 1996, **31**, 643.
[26] J. Bigeleisen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 3676.
[27] W. King, *Isotope Shifts in Atomic Spectra*, Plenum Press, New York, London, 1984, s. 35–54.
[28] *Ibid.*, s. 159.
[29] *Ibid.*, s. 142–143.
[30] E. Shera, H. Wohlfahrt, M. Hoehn, Y. Tanaka, *Phys. Lett.*, 1982, **112B**, 212.
[31] J. Bigeleisen, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1996, **93**, 9393.
[32] A. Palko, J. Drury, G. Begun, *J. Chem. Phys.*, 1976, **64**, 1828.
[33] Z. Chang, M. Nomura, K. Motomiya, Y. Fuji, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1996, **92**, 4485.
[34] W. King, *Isotope Shifts in Atomic Spectra*, Plenum Press, New York, London, 1984, s. 164.
[35] W. Dembiński, M. Poniński, R. Fidler, *INCT, Annual Report*, 1998, Warszawa 1999, s. 70.

Praca wpłynęła do Redakcji 19 marca 1999

**ELEMENTY CHEMII JĄDROWEJ
W PROGRAMACH NAUCZANIA CHEMII
W SZKOŁACH ŚREDNICH
I UCZELNIACH WYŻSZYCH.
CZY WIEDZA TA JEST POTRZEBNA?**

**ELEMENTS OF NUCLEAR CHEMISTRY
IN SECONDARY SCHOOL
AND UNIVERSITY PROGRAMMES.
IS THIS KIND OF INFORMATION NECESSARY?**

Anna Czerwińska, Andrzej Czerwiński

*Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski,
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa*

ABSTRACT

The evolution of knowledge on radioactivity and radioactive elements has led not only to the development of nuclear science, but it has also created new branches in physics and chemistry. Although Polish scientists contributed a lot into the development of nuclear chemistry and physics, these subjects are at present only facultative at our universities. As a result the low level of knowledge about radioactivity in our society will still decrease. This is not a good forecast for Polish nuclear power programme. The opposite trends can be seen in educational programmes of the European Union countries and the USA. Information about radioactivity and nuclear power engineering is of great importance for authors of schoolbooks on chemistry and physics. The EU countries have considered radioactivity and means of protection against it as one of the fundamental problems of modern sciences. The appropriate knowledge has been accepted as a standard. New school textbooks have been published both for teachers and students on all levels of advancement in the process of teaching.

The centenary of the discovery of radium and polonium by our compatriot Maria Skłodowska-Curie is the unique moment to rise interest in this discipline and to make education authorities aware of its importance. The evolving knowledge of radioactivity and nuclear power engineering should take a significant part in school and university curricula for chemistry and physics classes.

Od czasu odkrycia promieniotwórczości przez Henryka Becquerela, a następnie polonu i radu przez Marię Skłodowską i Piotra Curie, minęło 100 lat. Trudno przecenić wagę tych wydarzeń. Wielu ówczesnych badaczy uważało, że były one najbardziej rewolucyjnym odkryciem w nauce, a Paul Langevin i Albert Einstein uznali nawet, że można je porównywać jedynie do odkrycia ognia przez człowieka prehistorycznego. W następnych latach potwierdziła się słuszność tych ocen: zastosowanie radionuklidów spowodowało gwałtowny rozwój wielu dziedzin nauki, a ewolucja wiedzy o promieniotwórczości doprowadziła do powstania nowych dziedzin fizyki i chemii.

Jednak w ostatnim okresie powszechne zainteresowanie promieniotwórczością oraz problemami chemii jądrowej znacznie osłabło. Przyczyniła się do tego pewna stabilizacja sytuacji politycznej w świecie, co spowodowało odwołanie niebezpieczeństwa wojny nuklearnej. Również awarie elektrowni atomowych Three Miles Island w USA i w Czarnobylu na Ukrainie spotęgowały strach społeczeństwa przed energetyką jądrową, co pociągnęło za sobą powszechną niechęć do takich dziedzin nauki, jak fizyka czy chemia jądrowa. Brak zainteresowania tymi gałęziami wiedzy odbił się na programach studiów na polskich wyższych uczelniach. Nauka o promieniotwórczości jest ograniczana przez większość środowisk akademickich. Chemia jądrowa jest na uniwersytetach przedmiotem jedynie fakultatywnym, a więc tylko niewielka część studentów zapoznaje się z tą problematyką (np. na Wydziale Chemii UW około 30–50%). W programie minimum nauczania chemii na studiach chemicznych [1], opracowanym wg planów Rady Głównej Szkolnictwa Wyższego (na podstawie propozycji dziekanów wydziału chemii), nie znajdują się nawet podstawy wiedzy o trwałości jąder atomowych. Stało się tak mimo protestów Polskiego Towarzystwa Chemicznego. A więc krąg osób zainteresowanych radiochemią i wykształconych w tej dziedzinie ulega ciąglemu zawężaniu. Zadziwia fakt, że taka sytuacja panuje w kraju, który był ojczyzną najwybitniejszych badaczy promieniotwórczości: Marii Skłodowskiej-Curie i Kazimierza Fajansa, od którego pochodzi nazwa pierwiastka promieniotwórczego — polonu.

Jest wiele powodów, dla których sytuację tę trzeba jak najszybciej zmienić. Przede wszystkim należy sobie zdawać sprawę, że zjawisko promieniotwórczości nie jest czymś wyjątkowym, skoro około 10% pierwiastków znajdujących się w litosferze nie ma trwałych izotopów; wszystkie są radioaktywne. Jeśli weźmiemy pod uwagę wszystkie znane pierwiastki (114), to okaże się, że prawie 30% z nich to pierwiastki, których nieodłączną cechą jest promieniotwórczość. Powszechne jest również stosowanie różnego rodzaju promieniowania w diagnostyce i terapii medycznej. Niewątpliwie wiele osób przynajmniej raz w życiu było objętych badaniami i zabiegami medycznymi z zastosowaniem radionuklidów lub źródeł promieniowania jonizującego (nie mówiąc już o prześwietleniach rentgenowskich). Wydaje się, że każdy człowiek powinien mieć przynajmniej pojęcie o tym, co się z nim dzieje w trakcie takich badań. Czy możemy

mieć pełne zaufanie do osób wykonujących badania, kiedy ich przygotowanie do zawodu nie zawsze jest wystarczające? Zwłaszcza że lekarze zlecający badania radiologiczne nie mają w programie swoich studiów nauki o promieniowaniu jądrowym, jego dawkach itp.

Kolejny problem związany z omawianą tematyką to energetyka przyszłości. Studenci chemii będą uczyć się cyklu Carnota, zasady działania chemicznych źródeł energii – ogniw, a jednocześnie nie będą mieli pojęcia o energetyce jądrowej, o jej zaletach i problemach. A przecież prognozy mówią, że mimo zastosowań źródeł alternatywnych, w XXI w. podstawowym źródłem energii będą procesy jądrowe. Jest to związane z wyczerpywaniem się naturalnych surowców i rosnącym zanieczyszczeniem środowiska. Niezależnie od tego, jaką mamy opinię na temat energetyki jądrowej, jesteśmy na nią skazani i nie ma od niej odwrotu. Jest tylko kwestią czasu, kiedy podejmiemy decyzję o budowie elektrowni jądrowej w Polsce.

Ponadto we wszystkich dziedzinach nauk przyrodniczych brak znajomości właściwości promieniowania jądrowego bardzo zubaża zasób technik pomiarowych, jakimi dysponuje badacz, a przecież wiemy, że zastosowanie radionuklidów wielokrotnie przyniosło rewolucyjne rozwiązania tak ważnych zagadnień, jak np. wyjaśnienie mechanizmu reakcji fotosyntezy.

Panuje wiele mitów powodujących paraliżujący strach przed wszystkim, co ma związek z promieniotwórczością. Wiele osób sądzi, że wystarczy pracować z substancjami promieniotwórczymi, aby być niebezpiecznym dla otoczenia i samemu promieniować. Większość społeczeństwa nie jest w stanie zauważyć różnicy między napromienianiem a skażeniem substancją promieniotwórczą.

Na szczęście przy okazji reformy oświaty pojawiła się szansa na poprawę tej niekorzystnej sytuacji. Wzięła to pod uwagę Komisja MEN do spraw nowych programów nauczania chemii w szkole i elementy promieniotwórczości oraz wykorzystania energii jądrowej zostały wprowadzone do podstaw programowych nauczania chemii w szkole średniej, a pewne informacje o promieniotwórczości również do gimnazjum [2, 3].

Kierunek ten jest zgodny z tendencjami panującymi w szkolnictwie państw Europy Zachodniej. Skoro zdaniem-wytrychem w ustach polityków i decydentów stało się stwierdzenie, że musimy dążyć do standardów Unii Europejskiej, warto wiedzieć, jakie są te standardy w dziedzinie oświaty. Nas oczywiście w tej chwili interesuje program chemii na różnych etapach nauczania. Przeglądając podręczniki amerykańskie, niemieckie i włoskie [4–7], a więc z krajów stojących na wyższym poziomie nauki i techniki niż Polska, możemy stwierdzić, że znaczną część treści tych książek stanowi materiał o promieniotwórczości i jej zastosowaniu oraz o energetyce jądrowej. Szczególnie niemieckie podręczniki cechuje rozległy materiał (może aż za duży) na temat energetyki atomowej. We wszystkich tych książkach podkreślany jest wkład badaczy pochodzących z danego kraju w osiągnięcia światowe. Co więcej, po katastrofie

w Czarnobylu materiał ten uległ rozszerzeniu o problematykę związaną z odpadami promieniotwórczymi i ich utylizacją, a ponadto dokładnie omówiona została sama awaria w Czarnobylu. Przedstawione zostały efekty oddziaływania promieniowania na organizmy żywe oraz podane jednostki dawek. Okazuje się więc, że Wspólnota Europejska bardzo poważnie traktuje te problemy.

Już pięć lat temu zostały opracowane przez Komisję Wspólnoty Europejskiej szkolne materiały edukacyjne o promieniowaniu jonizującym i niejonizującym oraz ochronie przed promieniowaniem, pt. *Promieniowanie i ochrona przed promieniowaniem (Radiation & radiation protection)* [8]. Materiały te są przeznaczone dla uczniów i nauczycieli zachodnioeuropejskich szkół podstawowych i ponadpodstawowych. Zostały one opracowane przez Komisję Wspólnoty Europejskiej z myślą o przybliżeniu społeczeństwu problemów związanych z promieniotwórczością. Chodzi przede wszystkim o uświadomienie, że promieniowanie jonizujące prawidłowo wykorzystane przynosi człowiekowi nieocenione korzyści, brak wiedzy na ten temat natomiast oraz nieumiejętne korzystanie z tego zjawiska mogą prowadzić do tragicznych konsekwencji.

Zakres i poziom nauczania w szkołach państw europejskich jest zróżnicowany. Dotyczy to także nauczania o promieniotwórczości. Materiały wprowadzone do nauczania we wszystkich krajach Wspólnoty unifikują zakres pojęć i wiedzy społeczeństwa europejskiego na tematy związane z promieniowaniem jądrowym – naturalnym i sztucznym. Sprawa ta stała się bardzo aktualna ze względu na to, że w niektórych państwach europejskich nawet ponad 50% energii elektrycznej pochodzi z elektrowni jądrowych. Promotorzy i autorzy tego przedsięwzięcia zdają sobie sprawę, że rzetelne przedstawienie problemów związanych z energią jądrową pomoże pozbyć się rozpowszechnionych mitów i uprzedzeń. Obawy wielu społeczeństw, często uzasadnione, pogłębia tragiczna w skutkach awaria w elektrowni czarnobylskiej. Omawiana pozycja ma za zadanie usystematyzowanie podstawowych pojęć o promieniowaniu jądrowym i ochronie przed nim, wyjaśnienie pochodzenia promieniowania i jego roli w przyrodzie, przedstawienie różnic i podobieństw między promieniowaniem jądrowym a promieniowaniem elektromagnetycznym typu fal radiowych oraz wskazanie pozytywów i negatywów związanych z energią jądrową. Wiedza ta jest ważnym elementem edukacji pokoleń XXI w., dla których pojęcie energii jądrowej powinno być tak samo zrozumiałe i oczywiste, jak w dzisiejszej dobie jest dla nas pojęcie energii elektrycznej. Przecież obecnie korzystamy na co dzień z urządzeń elektrycznych wiedząc, że porażenie prądem może być dramatyczne w skutkach i dlatego od najmłodszych lat wpajamy dzieciom, aby nie wkładały palców do kontaktu.

Dobrze byłoby przytoczyć więcej szczegółów na temat omawianych materiałów. Opracowanie składa się z dwóch części:

1. Materiały dla uczniów.

2. Materiał dla nauczycieli z możliwością udostępnienia uczniom wybranych fragmentów w postaci kserokopii, w celu wyjaśnienia lub pogłębienia wiadomości przerabianych na zajęciach.

Ad 1. Materiały dla uczniów zostały podzielone na pięć części w zależności od wieku dziecka (6–8, 8–10, 10–12 lat – szkoła podstawowa, 12–14, 14–16 lat – szkoła ponadpodstawowa). A więc programem tym autorzy starają się objąć szeroką grupę dzieci już od początku szkoły. Przedstawione w nich historyjki połączone z rysunkami zawierają informacje powtarzające się w sposób „spiralny”, a więc są powtarzane na różnych poziomach, w coraz bardziej rozwiniętej formie. Każda z części stanowi niezależną całość i może być realizowana oddzielnie. Pierwsze trzy poziomy są przeznaczone dla szkół podstawowych. Zostały w nich przedstawione korzyści i zagrożenia, jakie niesie ze sobą zjawisko promieniotwórczości. Uczniowie poznają różnice między promieniowaniem elektromagnetycznym a falami akustycznymi. Dowiadują się, jaka jest różnica między promieniowaniem jonizującym a niejonizującym. Pozostałe dwie części są przeznaczone dla szkół ponadpodstawowych. Problematyka związana z promieniowaniem i energetyką jądrową jest już przedstawiona w sposób bardziej zaawansowany. Należy tutaj zaznaczyć, że w wielu krajach zachodnich, np. we Włoszech, szkoły podstawowe mają pięć klas (od 6. roku życia), potem jest trzyklasowa szkoła średnia (odpowiednik naszego gimnazjum), a ostatnie cztery lata edukacji młodzieży stanowi liceum.

Materiały poszczególnych poziomów zawierają następujące wiadomości:

Poziom I (6–8 lat) – 3 jednostki lekcyjne, na których dzieci:

– uczą się o promieniowaniu słonecznym (ciepło). Na podstawie własnych obserwacji wnioskuje, że dłuższe przebywanie na słońcu jest szkodliwe. Poznają sposoby ochrony przed negatywnymi skutkami promieniowania słonecznego;

– dowiadują się, do czego jest wykorzystywane promieniowanie rentgenowskie (promienie X);

– dowiadują się, że obraz telewizyjny jest przekazywany za pośrednictwem fal radiowych.

Poziom II (8–10 lat) – 4 jednostki lekcyjne, na których uczniowie:

– dowiadują się, że promieniowanie słoneczne składa się z kilku rodzajów promieniowania (światło, ciepło, UV i promienie kosmiczne) oraz że atmosfera ziemską częściowo chroni nas przed negatywnymi skutkami tego promieniowania;

– poznają budowę skóry ludzkiej i działanie słońca na jej zewnętrzne warstwy;

– dowiadują się więcej o promieniowaniu rentgenowskim na przykładzie wizyty w szpitalu i u dentysty. Zapoznają się z urządzeniem wytwarzającym niewidzialne i przenikające przez ciało ludzkie promienie X. Dowiadują się, w jaki sposób lekarze korzystają ze zdjęć rentgenowskich. Zapoznają się ze sposobem ochrony przed promieniowaniem X tych części ciała, które nie mają być prześwietlane;

– poznają różnice między falami radiowymi i akustycznymi. Dowiadują się, jak dźwięki zostają zamienione na fale radiowe i odwrotnie.

Poziom III (10–12 lat) – 6 jednostek lekcyjnych, na których uczniowie:

- poznają formy promieniowania niejonizującego, jak: dźwięki, ciepło (promieniowanie podczerwone) i światło widzialne;

- dowiadują się, w jaki sposób Becquerel odkrył zjawisko promieniotwórczości. Spotykają się z terminami: promieniowanie jonizujące i substancje promieniotwórcze. Dowiadują się, że promieniowanie emitowane przez pierwiastki promieniotwórcze dzieli się na trzy rodzaje, a każdy z nich ma inną przenikalność przez materię;

- zapoznają się z zastosowaniem promieniowania jonizującego. Bardziej dokładnie omawiane jest promieniowanie rentgenowskie;

- w sposób uproszczony zapoznają się z pozytywami i negatywami energii jądrowej. Dowiadują się o wypadku w Czarnobylu.

Poziom IV (12–14 lat) – 6 jednostek lekcyjnych, na których uczniowie:

- poznają źródła promieniowania. Dowiadują się, że promieniowanie jonizujące i niejonizujące jest wszędzie wokół nas;

- dowiadują się, że przyczyną promieniotwórczości jest nietrwałość jąder atomów. Poznają definicję aktywności i jej jednostki. Dowiadują się, że promieniowanie emitowane przez jądra atomów składa się z promieni α , β oraz γ , a jednym z detektorów promieniowania jonizującego może być np. licznik Geigera-Müllera.

- rozszerzają swoje wiadomości o skutkach oddziaływania promieniowania jonizującego na ciało ludzkie. Zapoznają się z jednostkami dawki pochłoniętej i równoważnika dawki. Dowiadują się, w jaki sposób promieniowanie jonizujące oddziałuje z organizmami żywymi, ich komórkami i genami. Poznają sposoby zabezpieczeń przed promieniowaniem jonizującym;

- poznają różne zastosowania promieniowania jonizującego. Dowiadują się, w jaki sposób wprowadza się do organizmu pacjenta znaczniki promieniotwórcze i w jaki sposób kumulują się one w poszczególnych organach lub narządach;

- rozszerzają swoje wiadomości o energii jądrowej. Dowiadują się, w jaki sposób działa elektrownia jądrowa. Poznają kilka innych zastosowań energii jądrowej, jak np. w łodziach podwodnych, czy w bateriach zasilających satelity.

Poziom V (14–16 lat) – 8 jednostek lekcyjnych, na których uczniowie:

- pogłębiają swoją wiedzę o źródłach promieniowania jonizującego. Dokładniej zapoznają się ze źródłami naturalnymi i sztucznymi promieniowania jądrowego. Poznają ważniejsze radioizotopy naturalne;

- bliżej poznają mechanizm powstawania promieniowania α , β oraz γ w jądrze atomowym. Zapoznają się z neutronami. Poznają definicję okresu półtrwania radionuklidów i jego interpretację;

- pogłębiają swoją wiedzę na temat wpływu promieniowania na organizmy i ochrony przed promieniowaniem. Poznają nowe terminy, jak np. efekt stochastyczny. Poznają sposoby pomiarów dawki otrzymanej przez osoby narażone na promieniowanie jonizujące. Otrzymują informacje o normach dopu-

szczalnych dawek pochłoniętego promieniowania. Zapoznają się z różnymi typami źródeł promieniotwórczych: źródłami zamkniętymi i otwartymi oraz ze sposobem posługiwania się nimi. W tej części materiału więcej uwagi jest poświęcone radonowi w budynkach mieszkalnych;

– ponownie poszerzają swoje wiadomości o zastosowaniu promieniotwórczości w medycynie. Zapoznają się z nowymi zastosowaniami radioizotopów w różnych dziedzinach ludzkiej działalności, jak np. w archeologii (C-14), znaczniki w przemyśle, detektory dymu, broń jądrowa;

– poznają bliżej budowę jądra atomowego i pojęcie izotopii. Zostaje im przedstawiona reakcja łańcuchowa i podstawowe typy reaktorów jądrowych. Szerzej został omówiony wpływ elektrowni atomowych na środowisko. Omówiono stopniowaną klasyfikację zagrożeń i awarii reaktorów atomowych. Dokładniej została omówiona awaria w Czarnobylu.

Opracowanie, obejmujące w sumie 28 jednostek lekcyjnych, kończy tzw. suplement techniczny, który zawiera dodatkowe informacje dla nauczycieli. Treści uzupełniające to:

- rys historyczny odkryć związanych z promieniotwórczością i ochrona przed promieniowaniem,
- budowa atomu,
- promieniowanie niejonizujące,
- radioaktywność i promieniowanie jonizujące,
- wpływ promieniowania na żywe organizmy,
- ochrona przed promieniowaniem,
- zastosowanie promieniowania oraz naturalnych i sztucznych źródeł promieniowania,
- dawki promieniowania – definicje i normy.

Należałoby teraz zadać pytanie, czy również w Polsce opracowanie to powinno być wdrażane w szkołach.

Chociaż nowy podział szkół na szkoły podstawowe, gimnazja i licea znakomicie odpowiada podziałowi młodzieży na grupy wiekowe, zaproponowanemu przez autorów tych materiałów, to jednak wydaje się mało prawdopodobne, aby przy tak małej liczbie godzin przeznaczonych w polskich szkołach na przedmioty ścisłe, rozwiązanie takie było możliwe. Jest wprawdzie po temu dobra okazja, ponieważ niedawno obchodziliśmy setną rocznicę odkrycia promieniotwórczości przez H. Becquerela, a w roku 1998 minęło 100 lat od odkrycia polonu i radu przez naszą rodaczkę Marię Skłodowską-Curie. Jest to bardzo dobry moment na pobudzenie zainteresowania społeczeństwa problemami promieniotwórczości i energii jądrowej. Ponadto w dotychczasowym programach nauczania chemii i fizyki są duże luki związane z wiedzą o energii atomowej i promieniotwórczości, a ujęcie zagadnień w sposób spiralny gwarantuje utrwalenie przez uczniów zdobytych wiadomości. Materiał ten jednak powinien być zaadaptowany do naszego systemu i programów nauczania.

Pozostaje jeszcze problem przygotowania merytorycznego nauczycieli do prowadzenia zajęć o promieniowaniu. A więc wróciliśmy do wstępu o programie nauczania chemii na uczelniach. Nauczyciele, zarówno fizyki, jak i chemii, powinni mieć wiadomości na temat:

- budowy materii, promieniowania jonizującego i niejonizującego oraz przyczyn jego powstawania,
- rodzajów promieniowania pochodzącego z naturalnych i sztucznych źródeł,
- zasad detekcji i ochrony przed promieniowaniem,
- zasad działania elektrowni atomowych i broni jądrowej.

Nauczyciel powinien umieć wykazać uczniom zarówno dobre, jak i złe strony wykorzystania promieniotwórczości.

Wszystkie te wiadomości powinien obejmować obowiązkowo uniwersytecki program nauczania chemii jądrowej, a ile z tej wiedzy powinni posiadać uczniowie, warto się nad tym zastanowić. Dla nauczycieli, którzy nie uczęszczali na zajęcia z radiochemii lub chemii jądrowej, powinien być zorganizowany przez kuratorium (przy współpracy z lokalnymi uczelniami) kurs podstaw promieniotwórczości i energetyki jądrowej.

Może to dobrze, że informacja o konieczności wprowadzenia do programów szkolnych nauczania o promieniotwórczości i energetyce jądrowej przyszła do nas ze Wspólnoty Europejskiej. Być może uczelnie wyższe, podobnie jak Uniwersytet Warszawski, w nowych programach uwzględnią chemię jądrową jako przedmiot obowiązkowy. Może uświadomienie – choćby w niewielkim stopniu – naszego społeczeństwa na temat promieniotwórczości pozwoli uniknąć wielu kłopotliwych problemów.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] Uchwała nr 237/98 Rady Głównej Szkolnictwa Wyższego, z dn. 18.06.1998, w sprawie określenia minimum wymagań programowych dla studiów magisterskich.
- [2] Podstawa programowa kształcenia ogólnego dla sześciolletnich szkół podstawowych i gimnazjów, Załącznik (nr 1) do rozporządzenia Ministra MEN z dn. 15.02.99.
- [3] Ministerstwo Edukacji Narodowej, Reforma Systemu Edukacji – Projekt, WSiP, Warszawa 1998.
- [4] W. Amann, W. Eisner, P. Gietz, J. Maier, W. Schietle, R. Stein, *Elemente Chemie II, Unterrichtswerk für die Sekundärstufe II*, Ernst Klett Schulbuchverlag, Stuttgart 1993.
- [5] *ChemCom: Chemistry in the Community, A Project of the American Chemical Society*, Kendall/Hunt Publishing Company, 1993.
- [6] A. Post Baracchi, A. Tagliabue, *Chimica per Scuole Medie Superiori*, Rome, 1992.
- [7] E. Stocchi, *Chimica*, Editrice Edisco, Torino, 1995.
- [8] J. Draijer, J. Lakey, *Radiation & Radiation Protection, A Course for Primary and Secondary Schools*, Commission of the European Communities, 1993.

Redakcja „Wiadomości Chemicznych” informuje, że są u nas do nabycia następujące pozycje „Biblioteki Wiadomości Chemicznych”:

Nomenklatura steroidów (Zalecenia 1989), tłum. J. W. Morzycki i W. J. Szczeppek, cena 3,— zł

J. Połtowicz, T. Młodnicka, *Metaloporfiryny jako katalizatory procesów utleniania*, cena 3,— zł

A. Huczko, P. Byszewski, *Fulereny i nanorurki węglowe*, cena 5,— zł

Nomenklatura chemii nieorganicznej. Zalecenia 1990, red. Z. Stasicka, cena 25,— zł

Z. Kluz, M. Późniczek, *Nomenklatura związków chemicznych. Poradnik dla nauczycieli*, cena 10,— zł

I. Z. Siemion, *Bronisław Radziszewski i lwowska szkoła chemii organicznej*, cena 18,— zł

Bibliografia „Wiadomości Chemicznych” za lata 1988–1997, cena 3,— zł

W 1999 r. ukazą się:

Nomenklatura węglowodanów. Zalecenia 1996, tłum. i red. T. Sokołowska i A. Wiśniewski

Podstawowa terminologia stereochemii oraz słownik podstawowych terminów w nauce o polimerach, red. O. Achmatowicz, B. Szechner i P. Kubisa.

Książki wysyłamy na koszt zamawiającego. Zamówienia prosimy kierować pod adresem: Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław. Opłaty należy wносить na konto: BHP SA I O/Wrocław, Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, Nr 10601679-320000400597.

Do nabycia jest również książka Z. Ruzewicza *Ludzie i dzieła. Studia nad historią chemii na ziemiach polskich*, wyd. Instytut Chemii Fizycznej i Teoretycznej Politechniki Wrocławskiej, cena 10,— zł.

REGULAMIN DLA AUTORÓW

„Wiadomości Chemiczne” publikują artykuły referatowe, nie oryginalne prace doświadczalne, dotyczące wszystkich dziedzin chemii i nie drukowane przedtem w innych czasopismach. Artykuły wydrukowane w „Wiadomościach Chemicznych” nie mogą być bez zgody Redakcji drukowane w innych czasopismach. Treść artykułów powinna odpowiadać stanowi wiedzy w chwili pisania artykułu. Piśmiennictwo cytowane powinno uwzględniać najnowsze prace krajowe i zagraniczne z dziedziny, której dotyczy artykuł.

Maszynopisy (wydruki komputerowe) należy nadsyłać do Redakcji w **dwóch egzemplarzach**: oryginał i kopia lub kserokopia pisana jednostronnie, z zachowaniem podwójnej interlinii i marginesu szerokości 5 cm z lewej strony; pierwszy wiersz akapitu należy zaznaczyć wcięciem na 5 uderzeń w klawisz.

Na pierwszej stronie pod tytułem polskim należy umieścić tytuł w języku angielskim, adres autora oraz spis rozdziałów. Praca powinna zawierać obszerne streszczenie w języku angielskim (do 2 stron maszynopisu z cytowaniem piśmiennictwa i odsyłaczkami do tabel i rysunków w tekście).

Artykuły należy opracowywać zwięźle i nie zamieszczać szczegółów, odsyłając czytelnika do piśmiennictwa oryginalnego. Maszynopis nie powinien przekraczać 25 stron wraz z tabelami i wykazem piśmiennictwa lub 100 stron, jeśli jest monografią przeznaczoną do druku w „Bibliotece Wiadomości Chemicznych”. W wypadku prac wykonywanych za pomocą komputera, proszę zwrócić szczególną uwagę na jakość wydruku i czytelność wzorów. Jeśli nie będą wyraźne, to artykuł **nie będzie przyjęty do Wydawnictwa**. Redakcja prosi o dołączenie dyskietki z tekstem pracy wraz z informacją o używanym edytorze (i jego wersji).

Rysunki (mogą być kolorowe) należy nadsyłać w dwóch egzemplarzach (oryginały i kopie lub kserokopie). Oryginały rysunków muszą mieć taką formę graficzną, by nadawały się do reprodukcji. Na odwrotnej stronie należy podać ołówkiem nazwisko autora i numer rysunku i ten sam numer zaznaczyć w odpowiednim miejscu maszynopisu. Na osobnym arkuszu dołączyć podpisy pod rysunkami. **Wzory chemiczne i schematy reakcji chemicznych, których nie można w prosty sposób napisać na maszynie lub komputerze**, powinny być wpisane ręcznie, w odpowiednich miejscach tekstu. Niezależnie od tego **do pracy należy dołączyć jeden komplet wzorów i schematów narysowanych oddzielnie w formie nadającej się do reprodukcji**.

Tabele należy ponumerować cyframi arabskimi oraz podać ich tytuł.

Piśmiennictwo zestawia się w kolejności cytowania w tekście: powinno ono zawierać kolejno inicjały imion i nazwisko, skrót tytułu czasopisma zgodny z przyjętymi normami, rok wydania, tom podkreślony i numer pierwszej strony cytowanej pracy. Wykaz skrótów ważniejszych czasopism chemicznych jest podany w „Wiadomościach Chemicznych”, 1989, 43, 979. Jeśli część piśmiennictwa zebrana jest w monografiach lub innych wydawnictwach, nie należy podawać szczegółowo wykazu tego piśmiennictwa, lecz cytować odnośne wydawnictwo.

O przyjęciu pracy do druku decyduje Komitet Redakcyjny. **Maszynopisy nie odpowiadające podanym warunkom nie będą przez Komitet rozpatrywane**. Artykuły nie zakwalifikowane do druku Redakcja zwraca, zachowując kopię maszynopisu. Autorzy przeprowadzają jedynie korektę tekstu. Po zakwalifikowaniu pracy do druku nie będą uwzględniane żadne poprawki rysunków.

Honoraria za wydrukowane prace są wypłacane wyłącznie tym Autorom, których artykuły zostały zamówione przez Redakcję. Autorzy wydrukowanych prac otrzymują bezpłatnie 20 nadtętek.

**DO CZYTELNIKÓW
„WIADOMOŚCI CHEMICZNYCH”**

Redakcja miesięcznika PTCh „Wiadomości Chemiczne” zawiadamia, że wysokość prenumeraty rocznej „Wiadomości Chemicznych” za 2000 r. ustaliliśmy na 60 zł dla instytucji i nie zrzeszonych prenumeratorów indywidualnych oraz 30 zł dla bibliotek szkół średnich i podstawowych. Należność za prenumeratę prosimy przekazywać na konto:

Bank Przemysłowo-Handlowy SA
I Oddział we Wrocławiu
pl. Powstańców Śl. 9, 53-316 Wrocław
Redakcja „Wiadomości Chemicznych”
Nr 10601679-320000400597



Prenumerata „Wiadomości Chemicznych” dla członków PTCh, połączona z opłatą składek członkowskich, jest znacznie niższa i przedstawia się następująco:

- prenumerata „Wiadomości Chemicznych” na rok 2000 wraz ze składką członkowską, w ramach której dostarczany jest „Orbital”, wynosi 60 zł (składka – 50 zł, prenumerata – 10 zł);
- emeryci oraz nauczyciele szkół średnich i podstawowych płać 25 zł (składka – 15 zł, prenumerata – 10 zł);
- dla studentów, członków PTCh, składka wraz z prenumeratą „Wiadomości Chemicznych” wynosi 18 zł (składka – 8 zł, prenumerata – 10 zł).

Członkowie PTCh, którzy zechcą zaprenumerować „Wiadomości Chemiczne” na podanych tu warunkach, proszeni są o wnoszenie opłat na konto:

PTCh Warszawa, ul. Freta 16
BIG BG SA IV O/Warszawa, Nr 11601120-6594-132

Redakcja „Wiadomości Chemicznych”

SPIS TREŚCI

Jerzy NARBUTT: Radiochemia u progu drugiego stulecia	601
Adam SOBICZEWSKI: Najcięższe pierwiastki — ich synteza i własności	615
Aleksander BILEWICZ: Własności chemiczne pierwiastków transfermowych	631
Leszek KRÓLICKI: Medycyna nuklearna. Radiofarmaceutyki	647
Krystyna SAMOCHOCKA: Radiochemia w medycynie nuklearnej. Radiofarmaceutyki	661
Zbigniew JAWOROWSKI: Naturalne i sztuczne skażenia atmosfery globu	701
Wojciech DEMBIŃSKI: Udział pola jądrowego w chemicznych efektach izotopowych	725
Anna CZERWIŃSKA, Andrzej CZERWIŃSKI: Elementy chemii jądrowej w programach nauczania chemii w szkołach średnich i uczelniach wyższych. Czy wiedza ta jest po- trzebna?	745

W NASTĘPNYM ZESZYCIE UKAŻĄ SIĘ:

- Piotr SKURSKI, Maciej GUTOWSKI: Struktura elektronowa anionów związanych dipolowo
Jerzy MELLER, Marek ZAJDLIEWICZ: Katalityczne hydroborowanie
Andrzej HUCZKO, Hubert LANGE, Ewa CAŁKO: Aktywność biochemiczna fulerenów i ich
pochodnych
Krzysztof WINKLER, Marta E. PŁOŃSKA: Elektrochemiczne własności stałych warstw z udziałem
fulerenów
Wanda RADECKA-PARYZEK: Samoorganizacja w kompleksach metali
Włodzimierz TYLUS: Katalityczne utlenianie sadzy Diesla
Tomasz GANICZ: Usieciowane polimery ciekłokrystaliczne
Antoni KOZIOŁ: Inżynieria chemiczna u progu XXI wieku. O chorobach molekularnych i ich
odkrywcę

Felieton naukowy

Ignacy Z. SIEMION: Notatki chaotyczne. XXV

Informacje

ISBN 83-229-1960-3

