

FINSKA SUOMEN
KEMISTSAMFUNDETS KEMISTISEURAN
MEDDELANDEN TIEDONANTOJA

REDAKTÖR — TOIMITTAJA

Tor-Magnus Enari

INNEHÅLL — SISÄLTÖ

Walter Wahl 90 år	48
Knut Ljunggren: Användning av radioaktiva spårämnen inom den kemiska industrin	49
Jorma K. Miettinen: Radioisotooppien käyttö kemiassa	70
F. Kommonen ja J. Castrén: ATK:n käyttö merkkiaineko- keiden tulosten käsittelyssä	81
H. Simon: Untersuchung des Kohlenhydratstoffwechsels mit Wasserstoffmarkierung	88

RADIOMETER UUTUUS PHM 52

RADIOMETER on jatkanut uutuksiensa sarjaa kehittämällä digitaalisen pH-mittarin PHM 52 pH- ja mV-mittauksiin.

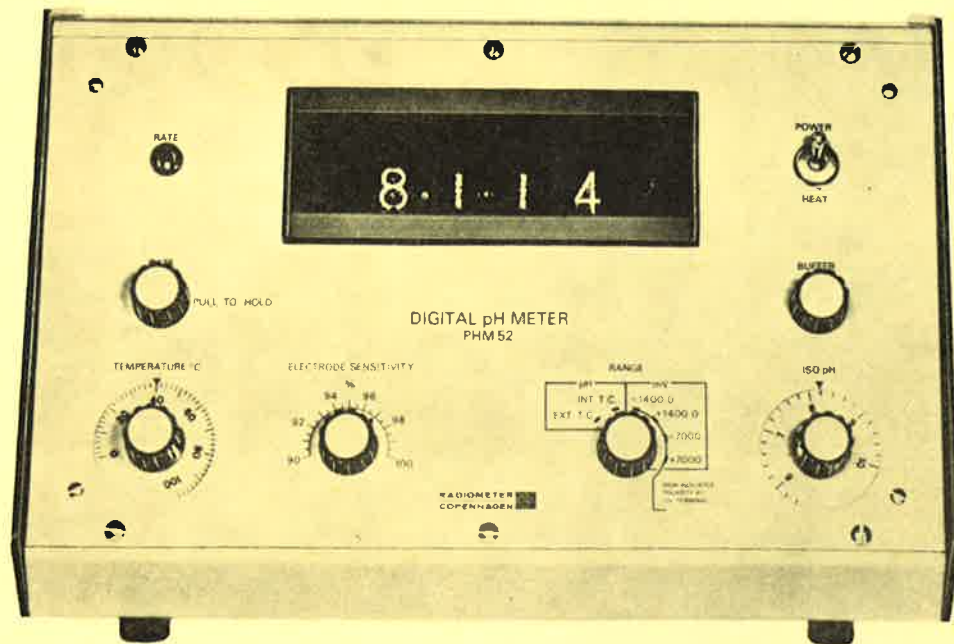
Mittausalueet

0 ... 14 pH
0 ... + ja -1400 mV
0 ... + ja -7000 mV

Luettava toistettavuus

± 0,001 pH
± 0,1 mV
± 1 mV

Laitteessa on lämpötilakompensoinnin ja puskurisäädön lisäksi kalibroitu elektrodin herkkyysäättö sekä säädettävä sähköinen nollakohta vahvistimen sovittamiseksi käytettävää elektrodia vastaavaksi. Mittariin voidaan kytkeä erillinen piirturi. Sen lisäksi siinä on BCD-ulos-tulo laskimen tai printterin liittämiseksi.



**RADIOMETER
COPENHAGEN**

HAVULINNA Oy
Myynti ja näyttely
Helsinki 10 Vuorik 16
puh 61451 telex 12-426

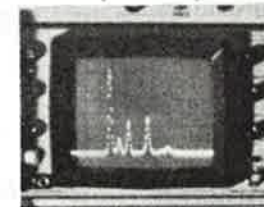
Painting: Queen Mariana of Austria by Diego Velasquez (1599-1660)
Courtesy of Maxwell Galleries, Ltd., San Francisco



Painted circa 1658 when Queen Mariana was 23 years old

Nondestructive x-ray analysis can analyze up to 81 elements with little or no sample preparation. In addition the elements present in a specimen are analyzed simultaneously and rapidly in real time without even touching the specimen. Absolute specificity, high accuracy and precision are additional advantages of this nondestructive spectrometer. Unlike conventional x-ray analyzers, the new system is compact, utilizes ordinary power outlets and is but a fraction of the investment (less than \$20,000 including a multichannel analyzer and digital readout). Software is currently being developed for computer-data reduction. We have finished the analysis of the Velasquez. Just write us for results. Kevex-ray can also be adapted to microprobes, electron scanning microscopes and goniometers. For more information contact: Kevex Corporation, Analytical Instruments Division, 898 Mahler Road, Burlingame, Ca. 94010. (415) 697-6901.

Oscilloscope display showing relative amounts of elements present in the jewelry of Queen Mariana.



KEVEXin edustaja Suomessa:

INSTRUMENTARIUM

If
you're going
to analyze a
\$1,000,000
Velasquez
painting
you
don't want
to:
pulverize it
dissolve it
volatilize it
burn it
ash it
nebulize it
or snip out
samples

Nondestructive x-ray analysis can analyze up to 81 elements with little or no sample preparation. In addition the elements present in a specimen are analyzed

keveX

Toimitamme

ydinfysikaalisia
mittalaitteita
radioaktiivisia
isotooppeja
aineenkoetus-
laitteita
röntgenanalyysi-
laitteita



SONAR OY

Salomonkatu 17 B
Helsinki 10
Puh. 64 01 23

VI LEVERERAR:

- RÄVAROR
- MINERALER
- KEMIKALIER
- FYLLNADSMEDEL
- PLAST RÄVAROR
- MEDICINSKA
KEMIKALIER
- MASKINER
- ANLÄGGNINGAR
- SPECIAL
PRODUKTER

H A R N I O K L A R A P R O B L E M ? F I L T R E R A D E M D Å M E D A K T I V T K O L F R Å N



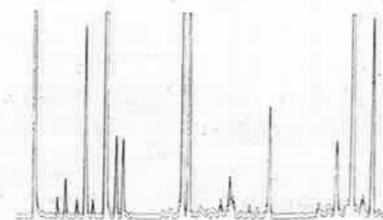
NORIT N.V.

HOLLAND



MANNERHEIMV. 14 A, HELSINGFORS 10
TEL. 64 71 31 TELEX 12-625

identiska



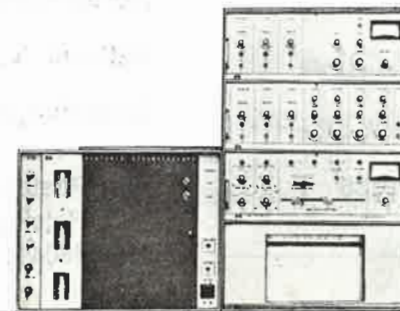
Identiska kromato- gram demonstrerar 5750-seriens höga noggrannhet!

Ovan visas två separata kromatogram reproducerade direkt från registreringspapperet. Efter en första injicering på vanligt sätt återspolades registreringspapperet till startpunkten. Baslinjen höjdes ca 6 mm och resultatet av en andra injicering regis-

trades. Som framgår är de båda kurvorna identiska. Ingen utrustning kan tävla med 5750 Gaskromatograf för forskningsbruk när det gäller att ge noggranna och reproducerbara kvalitativa och kvantitativa analyser på mycket sammansatta prov. Fullständiga informationer finns i datablad 5750. Begär Ert exemplar från närmaste HP-representant. Pris för 5750 från 19.300,—

HEWLETT-PACKARD OY Gyldensvägen 3 Helsingfors 20 tel. 673 538

HEWLETT  PACKARD





Oy KESKUSLABORATORIO CENTRALLABORATORIUM Ab

Massa- ja paperialan erikois-
tutkimuksia

Kemiallisia analyysyjä

Vesitutkimuksia

Kirjallisuuspalvelu

os. Postilokero 10136
Helsinki 10
puh. 460411

Specialundersökningar på mas-
sa- och pappersområdet

Kemiska analyser

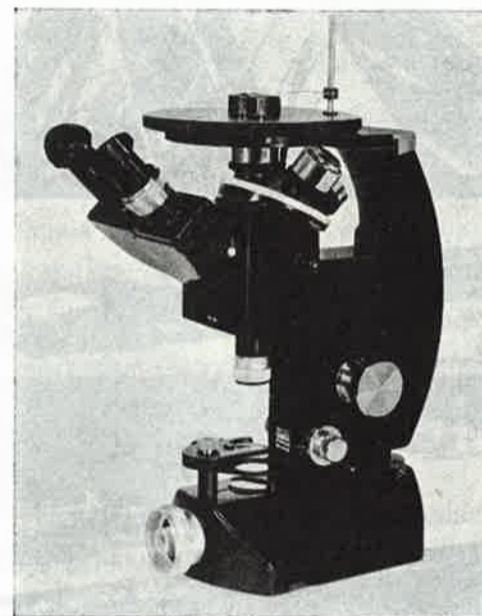
Vattenundersökningar

Litteraturtjänst

adr. Postbox 10136
Helsingfors 10
tel. 460411

Oletteko vällän unohtaneet

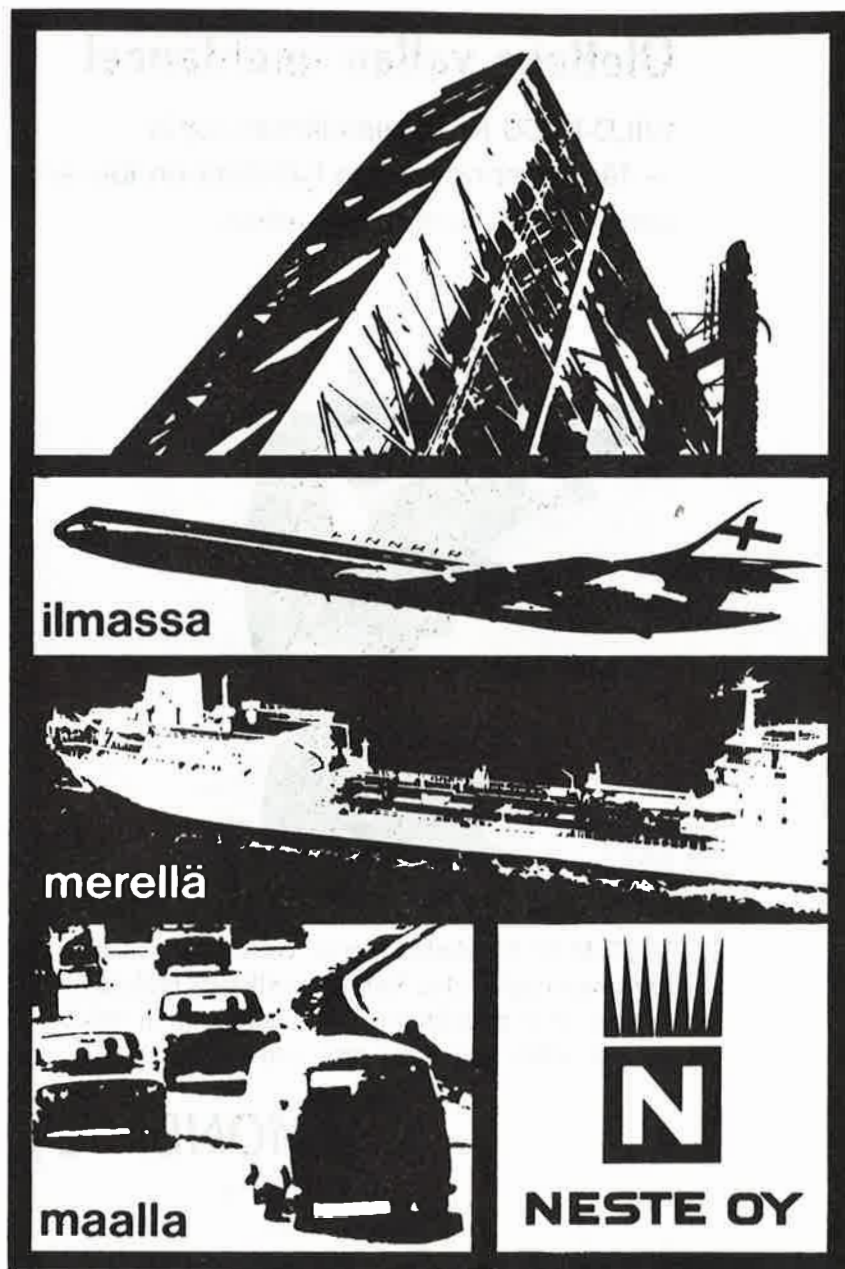
WILD-M 50 Käänteismikroskoopin
– tämän erinomaisen työvälineen kaiken-
laisia pintatutkimuksia varten!



WILD-M 50 binokulaarisena, varustettuna epi-
akromaattioptiikalla. Valaistusratkaisu mahdollistaa
kirkas- että pimeäkenttä-mikroskopoinnin sekä
työskentelyn polarisoidussa valossa.

A. ILMONEN Oy

MIKONKATU 19
HELSINKI 10
☎ 14 577



Radioaktiivisia aineita

Hoechst Toimitusohjelma

Nuklideja

C₁₄, tritiumia tai S₃₅ sisältäviä merkkiaineita tracerkokeita varten kemiallisten ja biokemiallisten reaktioiden tutkimiseksi samoin kuin menetelmätekniisiä tutkimuksia varten, erikoismerkitsemistä kuten kerrostumien (esim. hiekka, liete ja rakeiset aineet) radioaktiivista merkitsemistä varten.

Merkittyjä polymeerejä

Radioaktiivisia kaasu- ja jalokaasuseoksia

Suljettuja säteilylähteitä, kuten säteilyannoksia säteilymittareiden ja annosmittareiden tarkistuksiin sekä säteilylähteitä pinnankorkeusmittaus- ja paksuusmittauslaitteita varten.

Erikoisvalmisteita ja menetelmien kehittämistä

Teknistä neuvontaa

Tiedustelut pyydämme osoittamaan Oy HOECHST FENNICA Ab:lle. Puh. 82 37 11. Postilokero 10237, Helsinki 10.

Isotoper för medicinska ändamål tillverkas i Finland

Ett avtal har nyligen ingåtts mellan läkemedelsfabriken Medica och Tekniska Högskolan enligt vilket Medica får hand om distribution och försäljning av för medicinskt bruk avsedda isotoper som produceras vid högskolans reaktorlaboratorium.

Radioaktiva isotoper används framför allt inom diagnostiken men de har även fått en avsevärd terapeutisk användning. Hittills har man varit tvungen att importera alla isotoper som behövts på våra sjukhus och medicinska laboratorier. Emellertid är långa transporter av dylika ämnen ytterst besvärliga på grund av den radioaktiva strålningen och den ofta mycket korta halveringstiden. Det nya avtalet kommer att underlätta arbetet för de talrika kemister och läkare som använder isotoper för medicinska ändamål. Avsikten är att få de nya produkterna ut i handeln ungefär vid årsskiftet.

Medica
1911

FINSKA KEMISTSAMFUNDETS MEDDELANDEN

SUOMEN KEMISTISEURAN TIEDONANTOJA

78 årg.

1969 N:o 3

78 vuosik.

Utgiven av — Julkaisija — Publisher
Finska Kemistsamfundet — Suomen Kemistiseura — Chemical Society of Finland
Postbox 10476 Postilokero
Helsingfors — Helsinki

Styrelse — Hallitus
VERONICA SUNDMAN — LARS ANDERSEN — TOR-MAGNUS ENARI — TERJE ENKVIST —
KAJ FORSS — JARL JOHAN LINDBERG — NILS-ERIK SARIS — KARIN SANDELIN

Sekreterare — Sihteeri
ELSA EHRNROOTH, S. kajen 6 A 5 E. ranta, Helsingfors 13 Helsinki tel. 63 61 87 puh.

Kassör — Rahastonhoitaja
BJÖRN HOLM, Kaserng. 16 A 9 Kasarmink. Helsingfors 13 Helsinki, tel. 46 04 11, 63 96 70 puh.

Arkivare — Arkistonhoitaja
ANJA ANDERSEN, N. Hesperlag. 7 A P. Hesperiank. Helsingfors 26 Helsinki, tel. 49 08 78 puh.

Redaktör — Toimittaja
TOR-MAGNUS ENARI, Morsvikavägen 1 Maamonlahdentie Helsingfors 20 Helsinki,
tel. 64 75 46, 67 48 24 puh.

CONTENTS

Walter Wahl 90 years	48
Knut Ljunggren: The use of radioactive Tracers in the chemical industry	49
Jorma K. Miettinen: The use of radioisotopes in chemistry ..	70
F. Kommonen and J. Castrén: Computer methods for evaluation of tracer investigations	81
H. Simon: Studies on carbohydrate metabolism using hydrogen tracers	88

Walter Wahl 90 år.



Finska Kemistsamfundets hedersledamot, professor Walter Wahl fyller 90 år den 8 oktober 1969.

Hans framstående verksamhet i kemins och kemistsamfundets tjänst har beskrivits i denna tidskrift i samband med tidigare bemärkelsedagar. Den präglas av mångsidighet och friska initiativ. Kemiska substanser vid extremt höga tryck, den första masspektrografen in Finland, isotopsammansättningen hos koppar i havsdjurens blod, kristallformen hos frusen argon - det är en provkarta på hans forskningsområden.

Denna gång må det tillåtas att erinra om att Walter Wahl numera torde vara den enda kvarlevande av de unga studenter som efter februarimanifestet 1899 på skidor i bygderna i Finland insamlade namn på den massadress som av den stora deputationen fördes till Rysslands huvudstad för att hos tsaren protestera mot förryskningsåtgärderna. Något år senare finner vi Wahl igen i östliga sammanhang nämligen med Wilhelm Ramsay på geologiska exkursioner i Ostkarelen. Han beskrev 1908 ingående resultaten av dessa forskningar i ett arbete »Über die Gesteine der Westküste des Onega-Sees». Hans intresse under denna tid gällde särskilt pyroxener, som förekommer också i meteoriter, vilka Wahl ej minst de senaste åren särskilt intresserat sig för. Detta forskningsområde har ju nyss genom landningen på månen fått nya och särdeles aktuella aspekter. Vi hade nyligen glädjen att se Walter Wahl bland åhörarna till vår månprovsanalytiker, docent Wiiks föredrag om meteoriter. Vi gratulerar vår äldsta nulevande utforskare av Kosmos' geologi till hans bemärkelsedag och till att han fått uppleva den epokgörande vändningen i denna hans ungdoms och ålderdoms vetenskap.

Terje Enkvist

Användning av radioaktiva spårämnen inom den kemiska industrin*

Knut Ljunggren

Isotoptekniska Laboratoriet, Stockholm

Inledning

Metoden att använda lätt detekterbara substanser som spårämnen för att följa strömningsförlopp är av tidigt datum. Undersökningar av grundvattenströmning och mätningar av vattenflöden utfördes med salter och färgämnen som spårämnen redan under 1800-talet. År 1912 användes såvitt man vet radioaktivt material (i detta fall pechblände) för första gången för att spåra grundvattenrörelser. Detta är alltså praktiskt taget samtidigt som Hevesy visade att radium-D (som är en blyisotop) kunde användas som »indikator» för att bestämma lösligheten hos blysvlfid och blykromat. Det har således förflutit mer än ett halvsekel sedan radioaktiva ämnen introducerades som spårämnen. De två nämnda tillämpningarna belyser skillnaden mellan vad jag skulle vilja kalla isotop och icke-isotop spårämnes-teknik. Hevesys arbeten på bly kunde bara utföras med hjälp av en radioaktiv blyisotop, men Timeus grundvattenspåring hade kunnat utföras med vilket vattenlösligt radioaktivt spårämne som helst, förutsatt att det inte fälls ut eller försvinner ur vattnet genom adsorption på fasta materialytor.

De radioaktiva isotoperna är alltså nödvändiga som spårämnen, då man vill följa ett grundämne genom kemiska reaktioner och omvandlingar, av typen byte av aggregationstillstånd. I vissa fall kan även ovanliga stabila isotoper användas som spårämnen, men detta görs till följd av den mera komplicerade mättekniken som regel bara när lämpliga radioaktiva isotoper saknas.

Men även för problem, där uppgiften är att spåra homogena materiefaser, partiklar eller större föremål och där alltså en

* Föredrag vid kemidagarna i Helsingfors 22-23.10.1968.

kemisk identitet med det observerade materialet ingalunda krävs, har isotopspårämnen visat sig utomordentligt användbara.

Detta beror på följande förhållanden:

1. Extremt hög påvisningskänslighet: stora utspädningar kan följas, endast små spårämnesmängder erfordras.
2. Specifik påvisning och mätning: inga störningar eller »falska» signaler från andra ämnen.
3. Penetrerande strålning: mätning kan utföras utifrån på ett förlopp inne i ett slutet system.

Tack vare dessa fördelar kan undersökningar med radioaktiva spårämnen utföras under industriella driftförhållanden i full skala utan några störningar av processens normala förlopp. Naturliga system, t.ex. recipienter för vätske- eller gasformiga avfallsutsläpp, som karakteriseras av stora utspädningar, kan undersökas med framgång.

Användning av radioaktiva spårämnen

Av naturliga skäl var spårämnesteknikens utveckling långsam, innan radioaktiva isotoper fanns att tillgå i större mängd och med i viss mån valbara strålningssegenskaper och halveringstid. Vid icke-isotop spårämnesteknik är urvalet stort och räcker som regel till för att lösa de förelagda problemen på ett lämpligt sätt, medan isotop spårning ej sällan stöter på svårigheter på grund av det begränsade sortimentet i naturens »isotopkatalog». Speciellt av de lätta ämnena är det i många fall svårt att finna praktiskt användbara isotoper.

Om man ser de radioaktiva spårämnen från det kemiskt-industriella tillämpningsfältets sida, kan man säga att de fått sin hittills viktigaste användning för icke-isotop spårning, t.ex. för kontroll av hur kontinuerliga processer löper i den aktuella fabriken. Denna »tung» isotopteknik har framför allt endera av tre funktioner: studium av processer och processdynamik i förbättrings- eller optimeringssyfte, felsökning eller kartläggning av föroreningsutsläpp till miljön. Mera sällan förekommer mot de grundläggande reaktionerna inriktade spårämnesundersökningar med isotopa spårämnen.

De experimentella resurserna har på senare år ökat genom att »nya» isotoper och förbättrad strålningsmätteknik utvecklats, men minst lika viktigt är att ett inträngande arbete ägnats teori och begreppsbyggnad inom området. Genom utveckling av matematiska modeller för olika processer har informationsutbytet kunnat höjas, och kopplingen till system- och regler-teknik öppnar nya möjligheter, inte minst genom datateknikens utveckling.

Spårämnen och märkningsteknik

Från strålskyddssynpunkt är det viktigt att kunna arbeta med radioaktiva spårämnen som inte är mera långlivade än vad undersökningen ifråga just kräver. Eventuellt inträffade kontamineringar försvinner snabbt och restaktiviteten i procesströmmar och produkter går snabbt mot noll genom avklingning. Vissa »standardkärnslag» har fått en etablerad praktisk användning tack vare lämplig halveringstid (se tabell 1). För exempelvis ^{24}Na med 15 timmars halveringstid har begynnelseaktiviteten fallit till 1/1000 på en vecka, för ^{82}Br med 36 timmars halveringstid på två veckor.

Tabell 1. Kortlivade radioaktiva spårämnen för olika system.

Kärnslag	Halveringstid	γ -energi	Kemisk form	Användbar i
^{24}Na	15 h	1,37 (100 %)	Na_2CO_3	Vatten
			Naftenat	Organiska vätskor
		2,75 (100 %)	Salicylat	»
			Oleat	»
^{82}Br	36 h	0,55— (70 %)	NH_4Br	Vatten
			KBr	»
		1,48 (27 %)	p-dibrombensen	Organiska vätskor
			CH_3Br	Gaser
^{140}La	40,2 h	0,33—	La_2O_3	Fast fas
			Acetat	Vatten
		2,54	Naftenat	Organiska vätskor
			HAuCl_4	Vatten, adsorption till fast fas
^{198}Au	2,7 dygn	0,41		Organiska vätskor
^{66}Ni	2,56 h	0,37, 1,11	Stearat	Organiska vätskor
^{64}Cu	12,8 h	0,51	Naftenat	Organiska vätskor
^{131}I	8,04 dygn	0,36 (80 %)	KI	Vatten
			0,64 (9 %)	Jodbensen

Det krav, som ställs på spårämnet och dess tillförsel till ett undersökt system, ges vid isotopa undersökningar direkt av den aktuella problemställningen. Vid icke-isotopa spårämnesundersökningar finns det flera möjliga sätt att framställa spårämnet.

I båda fallen är det viktigt att notera att en meningsfull spårämnesundersökning kräver att man spårar en väldefinierad komponent i systemet. Med andra ord skall spårämnet i systemet ifråga uppföra sig identiskt med den intressanta komponenten, den må sedan föreligga i atomär eller molekylär form eller utgöras av föreningar, gas- eller vätskefaser eller fasta partiklar. Utan en sådan korrespondens mellan spårämnet och en komponent i systemet kan i princip inga exakta eller tillförlitliga slutsatser dras om systemets egenskaper. Man har även infört be-

nämningen modersubstans på den komponent i det undersökta systemet som spårämnet representerar.

Ett vanligt sätt att framställa ett spårämne för ett fast material i en industriell process är att neutronbestråla en mindre mängd av materialet och att utnyttja något lämpligt vid bestrålningen bildat radioaktivt kärnslag. Så används t.ex. bestrålat infodringsmaterial i metallurgiska enheter för att söka upphovet till icke-metalliska inneslutningar i stål. Ibland härrör den dominerande strålningen från ett lättaktiverbart ämne som förekommer i mycket låg halt i materialet. Inducerad manganaktivitet (^{56}Mn) har använts för att följa aluminiumpulvers blandning; aluminiums egenaktivitet (^{28}Al) avklingar för snabbt för att vara användbar (halveringstid 2,3 min).

Det är viktigt att den aktivitet, som mätningen baseras på, inte under processen undergår någon för modermaterialet orepresentativ omfördelning, t.ex. genom utlösning av motsvarande element. Likaså är det viktigt att den materialmängd som tas ut för bestrålning verkligen är representativ för det material man vill studera, om detta är inhomogent. Kornstorleksfördelningen kan vara av betydelse, eftersom separationsprocesser kan förekomma. Å andra sidan kan väsentliga upplysningar om systemet erhållas genom att en speciell storleksfraktion används som spårämne, snarare än ett statistiskt representativt prov.

Märkning av fast material genom utfällning av ett lämpligt radioaktivt ämne på dess yta är också vanligt förekommande. Guld (^{198}Au) har t.ex. använts för sådan märkning av cement, aluminium, kolpulver, slampartiklar etc. Med denna märkningsteknik bjuder emellertid resultatolckningen på vissa avvikande drag: strålningsintensiteten från en viss mängd av detta material är proportionell mot totala ytan snarare än mot volymen. Ett snarlikt märkningsförfarande bygger på impregnering av porösa material, t.ex. keramiska material, med spårämneslösning och en efterföljande fixering av spårämnet genom kraftig uppvärmning. På så sätt erhålles en mer eller mindre homogen märkning av ett ytskikt till någon millimeters djup.

Metallytor kan märkas genom elektrolytisk utfällning av lämpliga radioaktiva metaller.

En rent mekanisk märkning av större objekt kan ske genom att en liten strålkälla fästes vid objektet eller innesluts i det samma. Exempel på detta är märkningen av flisbitar med hjälp av inneslutna bitar av aktiv kopparråd för studium av flistransporten i kontinuerliga massakokare.

Ofta är den enklaste utvägen att framställa ett artificiellt spårämne, som liknar modermaterialet tillräckligt mycket för att undersökningen skall ge representativa resultat men som mycket lättare kan ges den önskade radioaktiviteten. Så kan

t.ex. reaktorbestrålad glasfiber, i vilken ^{24}Na bildas i avsevärda mängder, användas som spårämne för cellulosa-fibern i ej alltför utspädda suspensioner. Cellulosa-fibern själv aktiveras inte till användbar nivå vid bestrålning, däremot bryts den ned. Ett användbart alternativ är emellertid att ytmärka fibern (på både »in-» och »ut»-sidan) med t.ex. ^{198}Au . Plastbitar med inbakad lantanoxid (^{140}La) eller inneslutet natriumsalt (^{24}Na) har använts för att imitera flisbitar.

Man kan tillverka keramiska material i önskade kornstorlekar sedan man tillsatt små mängder av lättaktiverade ämnen.

I mycket stor utsträckning utgörs emellertid industriella processmedia av vätskor, vanligen vatten eller organiska vätskor. Den enklaste märkningsmetoden är, som tidigare antytts, att använda en aktiv substans som är helt löslig i vätskan ifråga. För vattensystem har man t.ex. följande kärnslag i jonform att ta till:

Kärnslag (jon)	$^{36}\text{Cl}^-$	$^{24}\text{Na}^+$	$^{82}\text{Br}^-$	$^{198}\text{Au}^{3+}$	$^{131}\text{I}^-$	$^{86}\text{Rb}^+$	$^{134}\text{Cs}^+$
Halveringstid	37 min	15 h	36 h	65 h	8 d	19 d	2 år

Dessa kat- och anjoner är alla principiellt möjliga som vatten-spårämnen (eller som spårämnen för i vatten utsläppta lösliga substanser). För vissa av dem finns det begränsningar av strål-skyddsskäl, i en del fall kan jonen vara olämplig i en viss miljö.

Lämpliga radioaktiva nuklider och deras kemiska form för spårämnesundersökningar i gasfas, fast fas och i homogena organiska faser har sammanställts i litteraturen (1).

Exempel på användningen av isotopa spårämnen

Kadmium påträffas i naturen tillsammans med olika icke-järn-metaller, speciellt i zink-bly-mineral. Kadmium framställes därför i vissa länder ur avfallsprodukterna från zinkframställningen, vilket kan göras genom destillation i karborundum-kolonner. Utgångsmaterialet utgörs av en zink-kadmiumlegering, en avfallsprodukt från zinkframställningen, som innehåller ca 20 % kadmium. Betingelserna för destillationsprocessen har i detalj undersökts med radioaktivt kadmium (^{115}Cd) och radioaktiv zink ($^{69\text{m}}\text{Zn}$) i separata men samordnade försök, varigenom det varit möjligt att finna de driftsförhållanden som är optimala för kadmiumseparationen (figur 1). Detta är ett gott exempel på de isotopa spårämnenas unika möjligheter att följa specifika element genom en tekniskt komplicerad process (2).

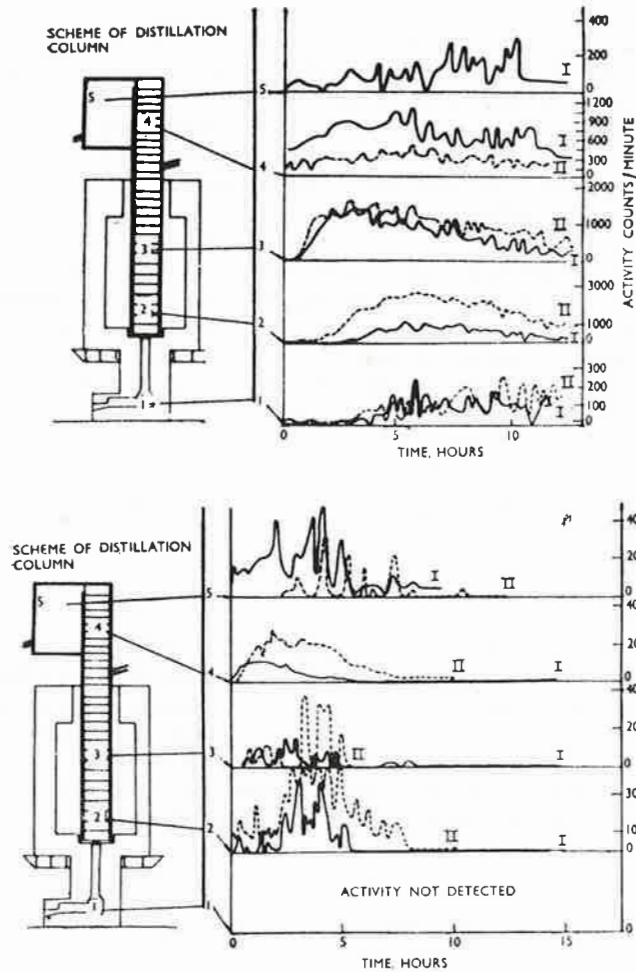


Fig. 1. Undersökning av kadmiumutvinning genom destillation av zinkmaterial med 20 % kadmium.

Upptill: ^{69m}Zn-aktivitet under destillationsprocessen.
Nedtill: ¹¹⁵Cd-aktivitet under destillationsprocessen.

Ett annat exempel är inventeringen av kvicksilvermängden i klor-alkalifabrikenas elektrolysceller. En mindre mängd aktivt metalliskt kvicksilver sättes till cellens kvicksilver. Sedan det aktiva kvicksilvret givits tid att fördela sig likformigt, uttages prov för mätning. Koncentrationen av radioaktivt kvicksilver i tillsatsen och de uttagna proven mäts i relation till varandra. Med kännedom om den tillsatta mängden kvicksilver kan cell-

innehållet enkelt beräknas. Eftersom en relativ mätning av koncentrationerna är tillräcklig, kan metoden drivas till hög precision, vilket tillsammans med att den är arbetsbesparande gör den mycket attraktiv. Kviksilverisotoperna ¹⁹⁷Hg (halveringstid 65 h) och ²⁰³Hg (47 d) har båda kommit till användning. Försök har även gjorts med guld (¹⁹⁸Au) som spårämne men har givit felaktiga resultat till följd av att guldet efter hand skiljs ut från kvicksilvret.

Flödesmätning i rörsystem

En av de viktigaste mättekniska tillämpningarna av spårämnestekniken är mätningen av vätske- och gasflöden. I industriella processsystem transporteras vatten och andra vätskor som regel i slutna rörsystem med kända innerdimensioner. Flödesbestämningar kan i sådana system göras genom mätning av ett spårämnes passagetid mellan två punkter i systemet. γ -strålade radioaktiva spårämnen kan registreras direkt genom rörväggen och är därför speciellt lämpliga för sådana mätningar. Principen framgår direkt av figur 2. Under gynnsamma förhållanden kan noggrannheter i området 0,1–0,5 % (standardavvikelse) uppnås i mätvärdena.

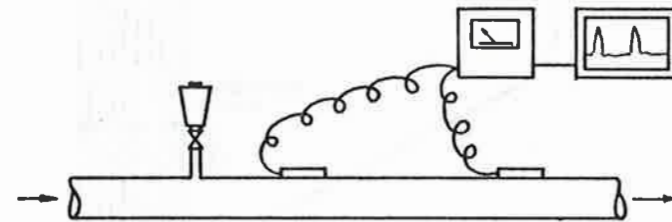


Fig. 2. Flödesmätning enligt passagetidsmetoden. Injektion av en liten mängd radioaktiv lösning sker i röret, där flödet är Q. På avståndet L från varandra har placerats två strålningsdetektorer, vilka registrerar på pulsrätmätare och skrivare när spårämnet passerar. Om tidsavståndet mellan topparna är T och rörets tvärsnittsarea S, erhålls flödet enligt sambandet

$$Q = \frac{L \cdot S}{T}$$

En kartläggning av flödena i fall- och stigtuber i en ångpanneanläggning kan utgöra exempel på passagetidsmetodens tillämpning (3). I en serie försök mättes flödet i en falltub och över ett stigtubspaket under olika driftförhållanden med hjälp av injektioner av radioaktiv ammoniumbromid (⁸²Br). Detektorplaceringen visas i figur 3 och typiska resultat i figur 4.

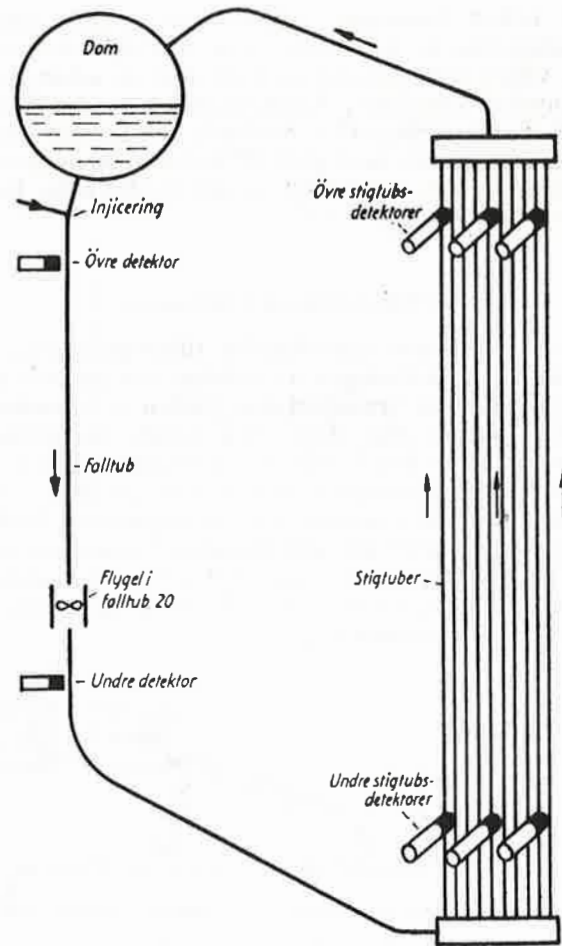


Fig. 3. Placering av mätinstrumenten vid flödesmätningar på ångpanna.

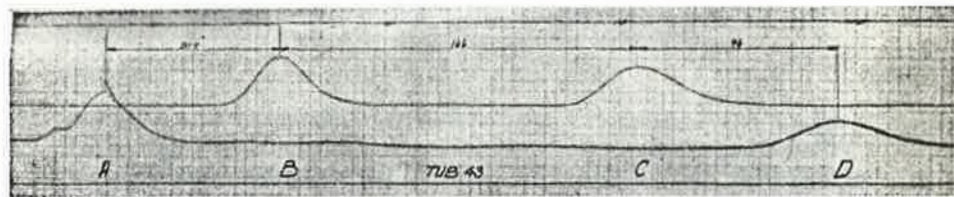


Fig. 4. Registrering från falltubsdetektorerna i figur 3; A övre detektor och spårämnet i falltuben, B undre detektor och spårämnet i falltuben, C undre detektor och spårämnet i stigtuben, D övre detektor och spårämnet i stigtuben, tid 17,1 s mellan A och D.

Processdynamiska tillämpningar

En av de viktigaste tillämpningarna av spårämnestekniken inom den kemiska industrin är studiet av de dynamiska egenskaperna hos kontinuerliga processer och processenheter. Metoden bygger allmänt sett på en spårämnestillsats i inloppet till den processenhet som skall undersökas och en analys av spårämnets tidsfördelning i utloppet. Genomförda undersökningar har huvudsakligen tagit sikte på det genomströmmande mediets fysikaliska omsättning i enheten ifråga, dvs. försök till fysikalisk processidentifiering. Om man t.ex. bestämmer uppehållstidsfördelningen i utloppet av ett spårämne, som tillsättes momentant i inloppet och som representerar en komponent i procesströmmen, vilken ej undergår kemisk omvandling i processen, erhåller man systemets impulssvar på en koncentrationsstörning för denna komponent. Impulssvaret, som räknemässigt

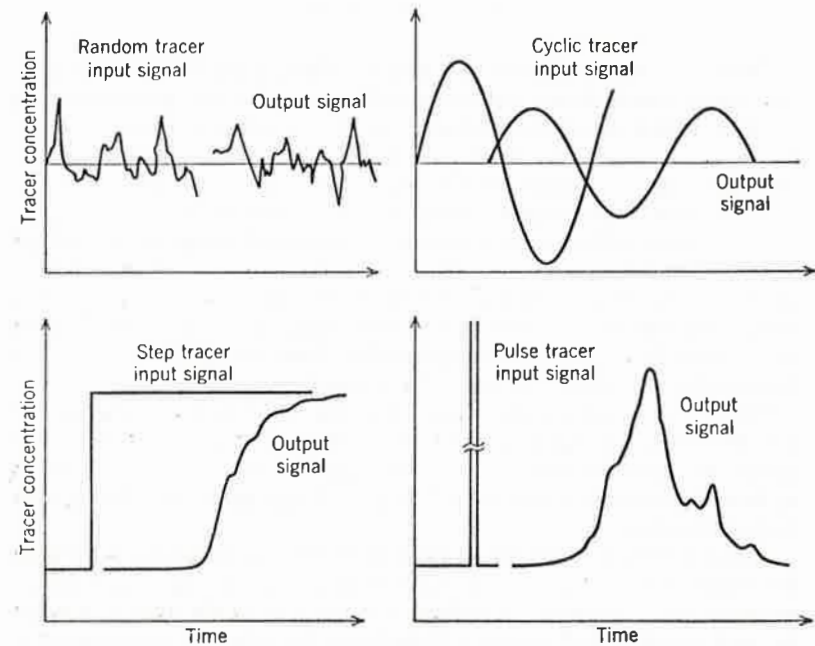
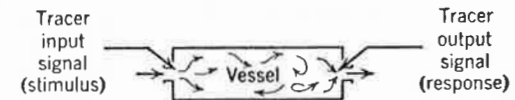


Fig. 5. Systemsvar på olika koncentrationsstörningar i inloppet.

kan överföras till en överföringsfunktion, gör det möjligt att beräkna utbytet för varje given första ordningens kemisk reaktion i systemet och att ange vissa gränser för utbytet av icke-lineära reaktioner.

Spårämnestekniken är således ett viktigt och värdefullt hjälpmedel för funktionsprovning och dimensionering av industriella processenheter med kontinuerligt genomflöde.

Hur ett system reagerar på olika störningar kan åskådliggöras med figur 5.

Figur 6 visar en generaliserad reglerteknisk representation av ett processystem.

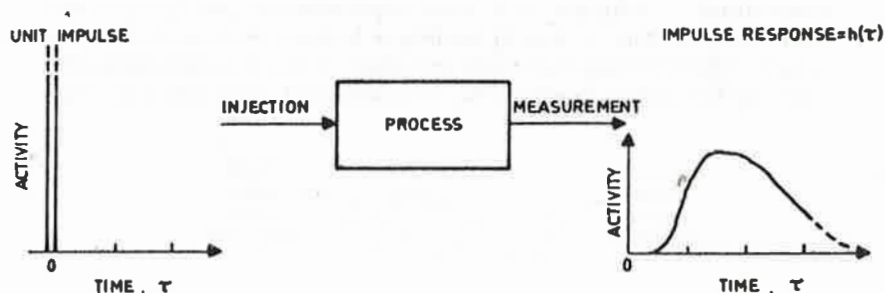


Fig. 6. Impulssvar hos en process.

Även om utvecklingen går mot en fördjupad samverkan mellan spårämnesteknisk mätning och reglerteknisk processanalys — icke minst med utnyttjande av den moderna datateknikens resurser — kan man dock, med mycket enkla medel, genom framräkning av några enkla karakteristika för uppehållstidskurvan dra väsentliga slutsatser om systemets egenskaper. Sålunda kan redan en bestämning av den verkliga genomsnittliga uppehållstiden (kurvans första moment kring nollpunkten) upplysa om den eventuella förekomsten av stagnanta, extremt långsamt omsatta zoner. En bestämning av variansen (andra momentet kring medeluppehållstiden) lämnar uppgifter om den longitudineall utblandningen i systemet osv.

Olika mer eller mindre komplicerade teoretiska modeller för genomströmningsegenskaperna kan ställas upp och testas med hjälp av mätresultaten. En summarisk beskrivning av reella system kan enklast ske med hjälp av begreppen blandning och kolvströmning.

Figur 7 framställer i idealiserad form uppehållstidsfördelningen för dessa båda typfall: vid kolvströmning rör sig alla vätskelement med samma hastighet och på parallella banor mellan in- och utlopp, vid perfekt blandning blandas en inkommande vätskemängd momentant ut i hela den innehållna volymen.

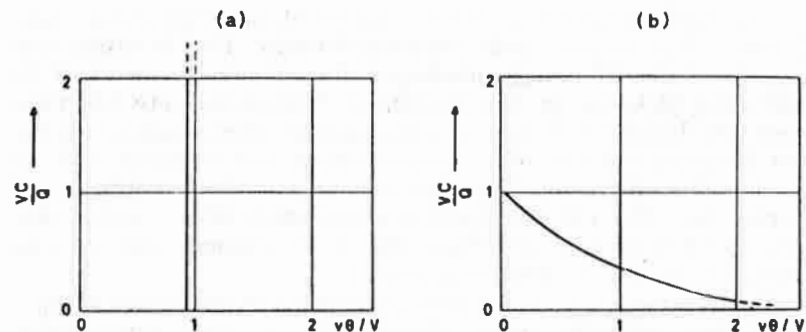


Fig. 7. Uppehållstidsfördelning för spårämne mätt i utloppet av a) system med kolvströmning; b) perfekt blandare.

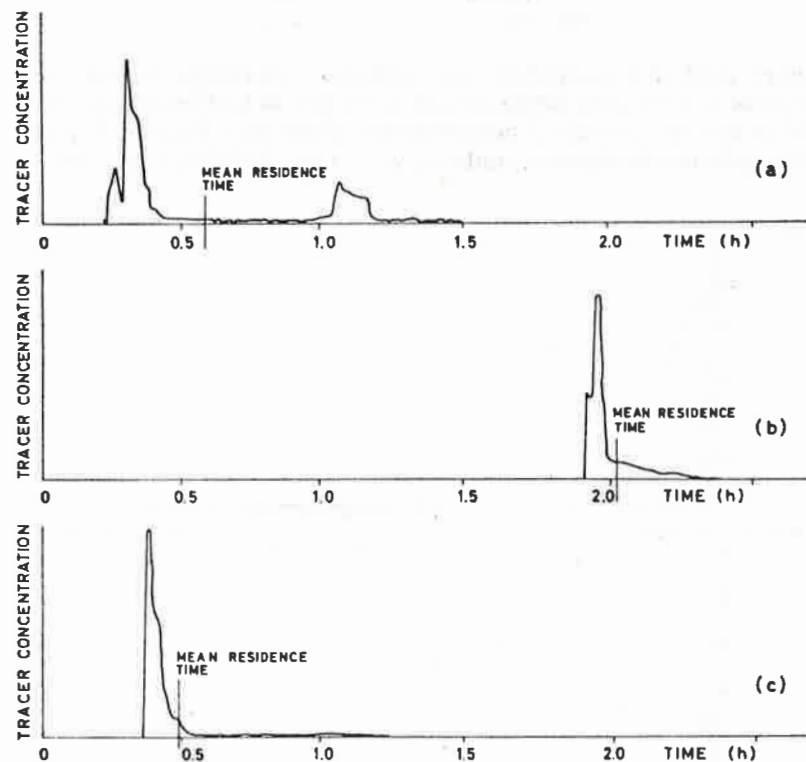


Fig. 8. Uppehållstidsfördelning för spårämne i blektorn a) vid 93°C och något reducerat genomflöde; b) vid 80°C och normalt genomflöde; c) vid 93°C och normalt genomflöde. Kortslutningen vid den högre temperaturen är tydligt iakttagbar.

Exempel på processkärn som bör ha dylika egenskaper kan hämtas från massa- och pappersindustrin. Ett blektern bör uppvisa kolvströmningsegenskaper för att all massa skall få likformig blekning, medan maskinkar, lagringstorn etc. bör vara perfekta blandare. I figur 8 visas genomströmningskurvan för ett blektern vid två olika temperaturer. Det framgår med all önskvärd tydlighet ur kurvorna att en partiell kortslutning av tornet inträffar vid den högre temperaturen (93°C) medan den genomsnittliga uppehållstiden vid 80°C stämmer väl överens med den nominella omsättningstiden.

Figur 9 visar genomströmningskurvan för ett blandningskar med den aktuella massavolymen 37 m³ och genomflödet 1,780 l/min. Ur kurvan följer att man kan redovisa karvolymen på följande sätt:

ideal blandning	90 %
kolvströmning	3 %
död volym	7 %

vilket med den osäkerhet som vidlåder siffervärdena kan betraktas som ett gott betyg åt karetets effektivitet. (Figurens undre del är den integrerade genomströmningskurvan, vilken beskriver utloppskoncentrationens ändring vid en stegändring i inloppet.)

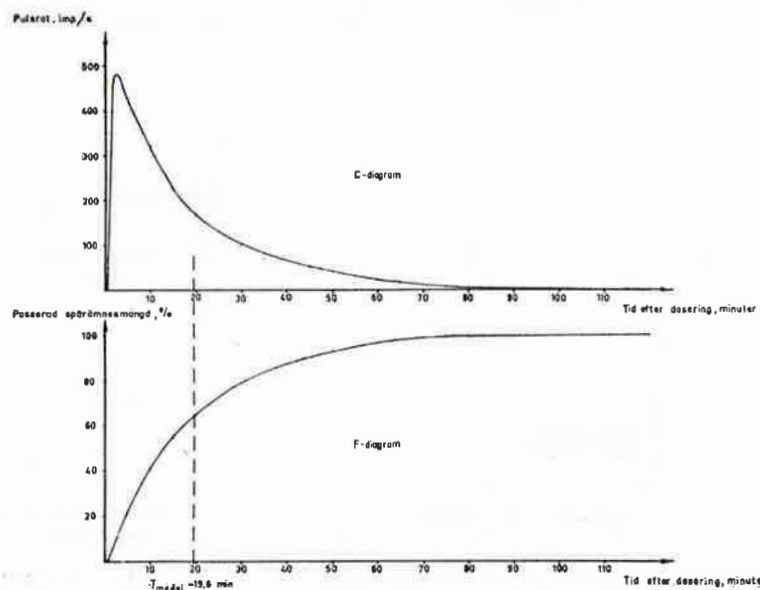


Fig. 9. Upphållstidsfördelning och passerad spårämnesmängd för ett massakar med goda blandningsegenskaper.

Strömningen genom packade bäddar, t.ex. flisbädden i en diskontinuerlig massakokare, beskrivs ofta med en diffusions- eller dispersionsmodell, i vilken den longitudinella dispersionen mäts med en dispersionskoefficient, som är relaterad till variansen för uppehållstidsfördelningen. Som ett exempel kan nämnas en jämförelse av två olika kokare för framställning av sulfitmassa. Genom upprepade bestämningar av uppehållstidsfördelningen under kokförloppet kunde det konstateras att uppehållstiderna ökade mot slutet av koket för båda kokarna till följd av gradvis större strömningmotstånd i bädden.

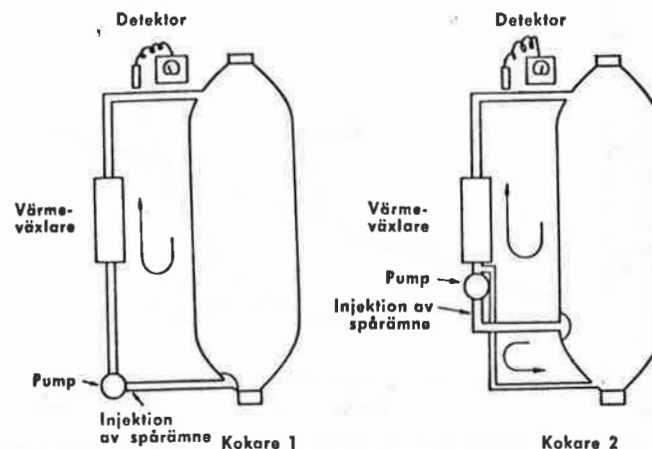


Fig. 10. Undersökning av cirkulationen i två sulfitkokare. Kokare 2 (t.h.) har ett motriktat bottencirkulationssystem.

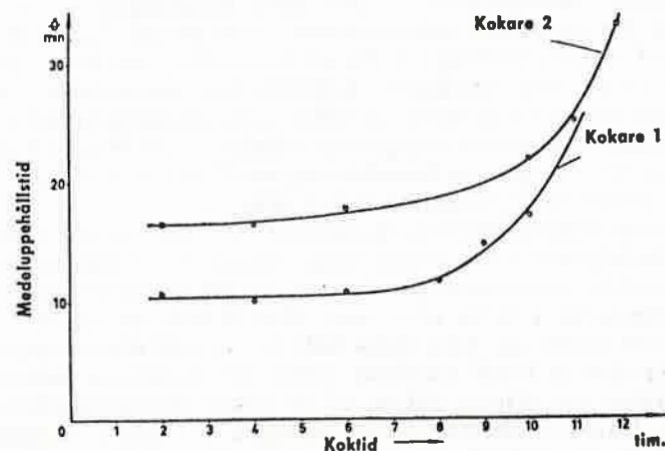


Fig. 11. Experimentellt bestämd genomsnittlig uppehållstid som funktion av koktiden i kokarna i figur 10.

Däremot skilde sig de båda kokartyperna åt när det gällde dispersionsegenskaperna: i den ena ökade variansen för uppehållstiden kraftigt mot kokets slut, medan i den andra, som var försedd med en motroterande bottencirkulation, variansen endast långsamt ökade. Den senare kokaren har de mest önskvärda egenskaperna för erhållande av jämn massakvalitet. En schematisk bild av de båda kokarkonstruktionerna återfinns i figur 10, medan medeluppehållstidens och variansens förlopp åskådliggörs av figurerna 11 respektive 12 (4).

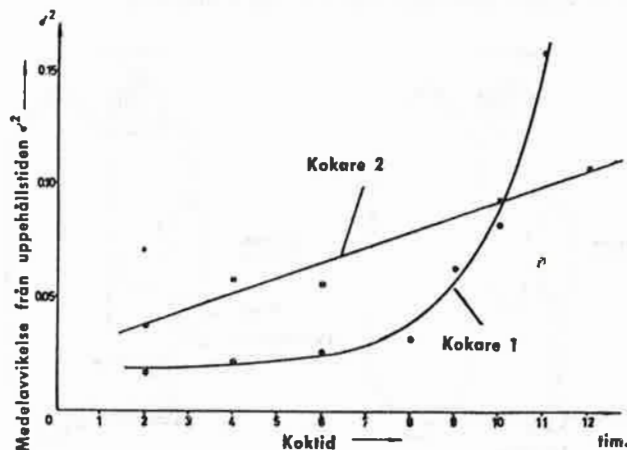


Fig. 12. Uppehållstidens varians för kokarna i figur 10 som funktion av koktiden.

Likartade studier har utförts på kokvätske-cirkulationen i kontinuerliga massakokare, i vilka även flistransporten är av väsentlig betydelse för kokresultatet. Den senare har undersökts med märkta flisbitar i syfte att kontrollera att bitar, som passerar längs olika vertikaler i kokaren, har samma hastighet. Flisbitmärkningen har skett på olika sätt: genom inneslutning av aktiverad koppartråd (5), genom inbakning av ¹⁴⁰La i hårdplastbitar (6) eller genom inneslutning av ²⁴Na i teflonbitar (7). Typiska undersökningsresultat visas i figur 13.

Likartade uppehållstidsbestämningar har utförts på cirkulerande katalysator i krackningsanläggningar för petroleum (8).

Omfattande undersökningar har utförts av materialtransporten i roteragnar i olika processer. Mest kända är kanske de studier som gjorts på flera olika håll av cementtillverkningen. En undersökning i det speciella syftet att kartlägga kalium-cirkulationen har utförts vid en av de större cementfabrikerna i Sverige. Råmaterialet har där en tämligen hög halt av kalium, och förångning av detta i ugnens hetaste del och härav förorsakade nedslag antogs vara anledningen till vissa konstaterade

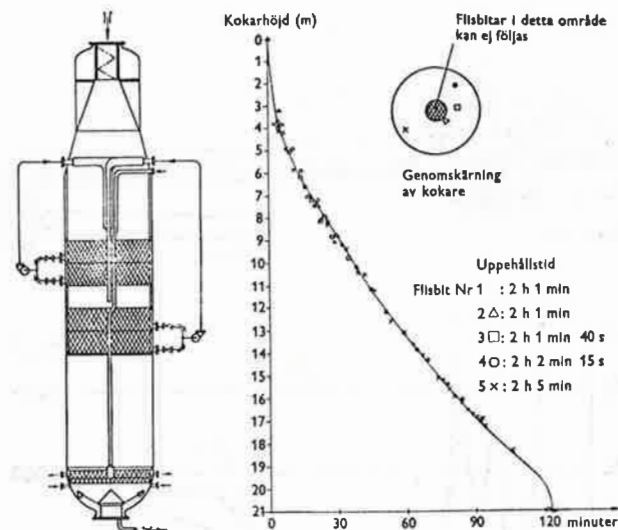


Fig. 13. Märkta flisbitars passage genom en kontinuerlig sulfatkokare.

driftsvårigheter (9). För att verifiera hypotesen och för att undersöka var i ugnen förångningen ägde rum märktes några kilo noduler genom indränkning med en lösning av ⁴²K-haltigt kaliumsalt. Dessa noduler infördes på rosten i torkkammaren före ugnen. Transporten följdes med scintillationsräknare från utsidan, varigenom också transporthastigheten för materialet genom torkkammaren och ugnen noggrant kunde bestämmas. Detektorer var också placerade vid anläggningens skorstenar. Då det märkta materialet nådde fram till en viss zon av ugnen, registrerades kraftiga utslag i hjälpskorstenen, vilket måste tolkas som resultat av kaliumsublimering (se figur 14).

Spårämnesteknikens användningsområde kan utvidgas om man använder sig av kontinuerlig eller periodiskt upprepad spårämnestillförsel. På detta sätt kan man uppnå att koncentrationen av någon i en process väsentlig komponent eller förorening kontinuerligt kan mätas, vilket öppnar möjligheter för koncentrationbaserad processtyrning. Ett exempel är avlägsnandet av föroreningar som järn vid elektrolytisk raffinering av nickel (10, figur 15).

Ett problem vid kontinuerlig spårämnesdosering utgör försörjningen med radioaktivt material, speciellt som man av strålskyddsskäl föredrar att använda kortlivade kärnslag, där detta är möjligt. Intressanta möjligheter bjuds här av de s.k. radioaktiva mjölkorna, vilka består av en tämligen långlivad nuklid, som sönderfaller till en kortlivad icke-isotop dotternuklid. Denna kan med kemiska medel vid behov separeras från moder-

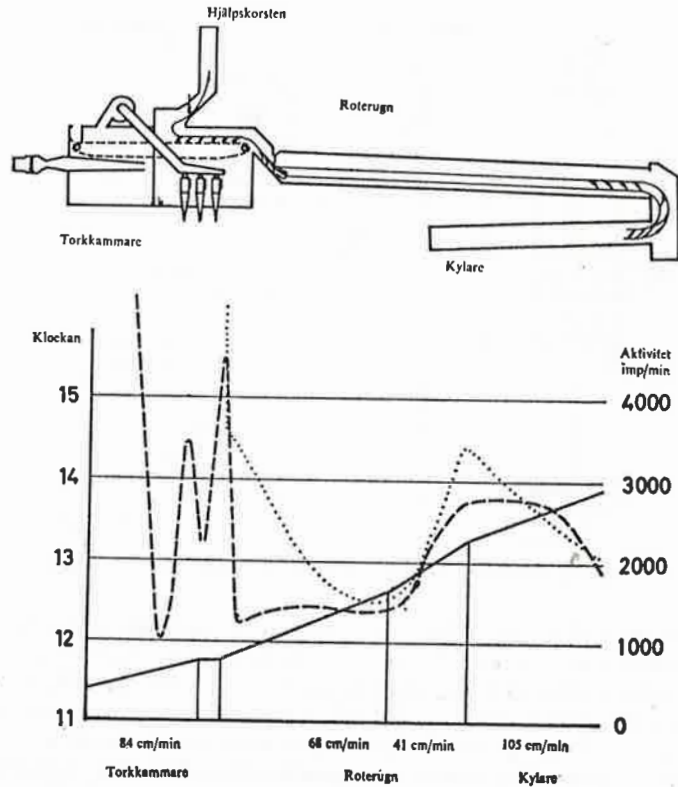


Fig. 14. Undersökning av kaliumcirkulationen i en cementugn. Överst en schematisk bild av den undersökta cementugnen. Diagrammet utvisar dels läget av det märkta materialet under försökets gång, dels aktiviteten i hjälpskorsten (streckad linje) och i torkkammaren (punkterad linje).

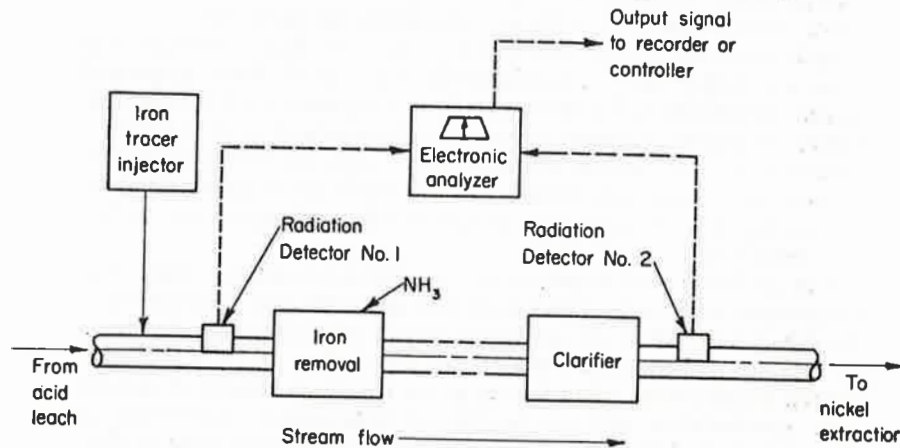


Fig. 15. Spårämneskontrollerad järnavskiljning vid nickelframställning.

aktiviteten. Proceduren kan upprepas så snart ny dotteraktivitet hunnit byggas upp, vilket endast kräver 3-4 halveringstider för denna. Exempel på dylika mjölkkor återfinnes i referens 1.

Problemen med spårämnestillförsel kan helt elimineras om spårämnet i stället skapas i procesströmmen genom t.ex. neutronaktivering med hjälp av en extern neutronkälla såsom en maskinell neutrongenerator eller en stark radioaktiv källa. Metoden har ännu inte kommit i praktisk användning bl.a. beroende på begränsningar i egenskaperna hos dagens neutronkällor.

Felsökning

En viktig roll spelar spårämnestekniken vid felsökningar av olika slag, speciellt läcksökningar, på industriella och andra system. Metodens mest betydelsefulla fördel är att den utan tidskrävande och kostsamma ingrepp i systemet i allmänhet medger en snabb lokalisering av felet. På så sätt sparas värdefull tid in och de enormt kostsamma produktionsbortfallen på grund av stillestånd kan hållas vid ett minimum.

I allmänhet tillgår läcksökningen så, att det inneslutna mediet i den enhet som befaras läcka till omgivningen märkes med radioaktivt spårämne och omgivningen kontrolleras med av-

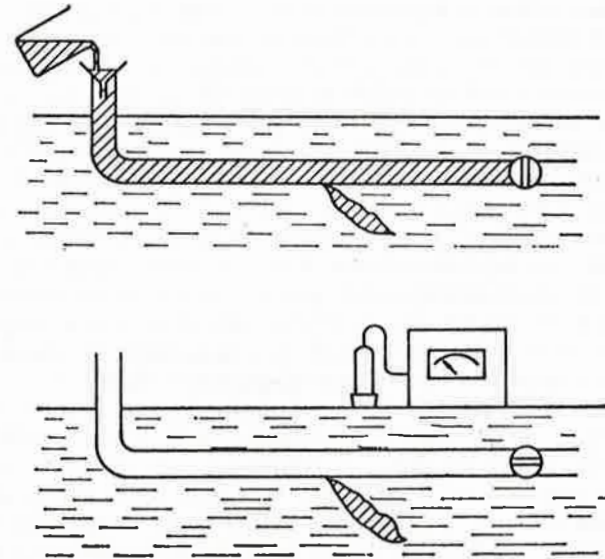


Fig. 16. Radioaktiv läcksökning med γ -strålande spårämne. En lösning av ett radioaktivt salt införs i den läckande ledningen som avstängts. Vid läckan rinner en del av lösningen ut i omgivande jord (övre bilden). Efter en tid töms ledningen och spolas ren. Kvarvarande spårämne uppletas med bärbar mätare, varigenom läckan lokaliseras.

seende på utläckt aktivitet. Beroende på det aktuella systemets utseende och förhållandena i övrigt kan olika praktiska tillvägagångssätt användas; ett ofta förekommande fall är läckage i vattenledningar eller andra rörledningar, som inte är direkt åtkomliga över hela sin längd. I detta fall fylls den läckande ledningssektionen, som stängts av, med en lösning av ett radioaktivt γ -strålände salt och ställs om möjligt under tryck.

Vid läckan pressas därvid en del av lösningen ut i omgivande medium. Efter en lämplig vänteperiod töms ledningen och spolars ren. Kvarvarande spårämne finns nu endast vid läckstället, vilket därför som regel lätt kan letas upp med ett portabelt mätinstrument (figur 16).

Industriella läcksökningar har också utförts på värmeväxlare, kylsystem samt på olika enheter i raffinaderier och petrokemiska anläggningar.

Miljömätteknik

Även inom miljömättekniken har de radioaktiva spårämnena kommit att spela en betydelsefull roll. De viktigaste tillämpningarna är mätningen av avloppsvattenflöden från industri- anläggningar och undersökningen av avloppens utbredning och utspädning i olika recipienter.

Industriernas avloppsvatten föres som regel genom rännor och kanaler till recipienten. Eftersom systemen har oregelbundna dimensioner och är öppna till atmosfären kan passagetidsmätningar endast i undantagsfall komma till användning. I stället användes en utspädningsteknik för flödesbestämningen. En spårämneslösning doseras till den ström vars flöde skall bestämmas så, att en konstant mängd spårämne per tidsenhet tillförs strömmen. I en punkt nedströms tar man ut prov, vilkas spårämneskoncentration jämförs med injektionslösningens. Med kännedom om injektionsflödet kan det sökta flödet beräknas ur koncentrationsförhållandet genom en enkel materialbalans för spårämnet under förutsättning att doseringen pågått så länge att fortvarighetstillstånd (= konstant spårämneskoncentration) uppnåtts i provtagningspunkten (figur 17).

Även utspädningstekniker med momentan spårämnestillsats kan nyttjas men synes i praktiskt bruk vara underlägsna konstantdoseringsmetoden i noggrannhet och tillförlitlighet.

Flöden upp till ca 5 m³/s har bestämts med det beskrivna förfarandet med en noggrannhet, given som standardavvikelse i enskilt värde, av 1—2 %. Inom framför allt den svenska massa- och pappersindustrin har omfattande kartläggningar av avloppsvattenmängder gjorts och man kan vänta att även andra industribranscher kommer att följa efter som ett resultat av de strängare bestämmelser om utsläpp som införts.

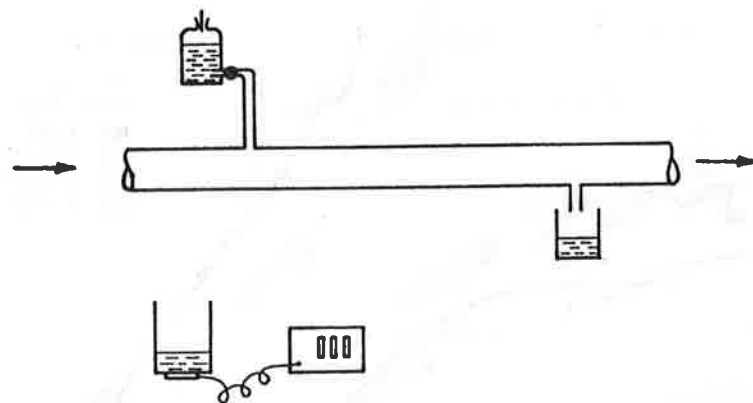


Fig. 17. Flödesmätning enligt utspädningstekniken. Injektion sker under en längre tid med flödet q och koncentrationen c_0 i strömmen, vars flöde är Q . Det förutsätts att $Q \gg q$. Koncentrationen i ett uttaget prov bestäms genom aktivitetmätning. Injektionslösningens aktivitet mäts i samma uppställning. Flödet erhålls ur sambandet

$$Q = q \cdot \frac{c_0}{c}$$

där c är koncentrationen i provet och c_0 i injektionslösningen.

Recipientundersökningar med radioaktiva spårämnen utföres numera ofta som en del av de hydrologiska och hydrografiska studier av recipientens fysikaliska karakteristika, som är förknippade med eller föregår anläggandet av ett större utsläppssystem för industriellt eller kommunalt avloppsvatten. Spårämnestekniken medger en kartläggning av de vägar avloppsvattnet söker sig i recipienten och gör det möjligt att mäta flyttider och utspädningar kvantitativt med god noggrannhet. Speciellt värdefullt är det att undersökningar kan utföras, som tämligen noggrant beskriver de följder ett planerat, ännu ej existerande utsläpp kommer att få. Detta gör det möjligt att genom jämförande undersökningar fastlägga vilken av alternativa utsläppspunkter som är den gynnsammaste (11).

Undersökningstekniken kan exemplifieras med vissa resultat från svensk-danska mätningar i Öresund, som utförts i syfte att värdera olika utsläppsalternativ för avloppsvattnet från Hålsingborg och Helsingör (figur 18). Momentanta spårämnesutsläpp gör det möjligt att fastlägga strömningsriktningar och mäta flyttider. Genom integration i tiden av koncentrationsförloppet i valda punkter kan man sedan bestämma utspädningvärden som är representativa för ett tänkt, kontinuerligt utsläpp i doseringspunkten under de rådande undersökningsbetingelserna.

Ett viktigt kommande tillämpningsfält för spårämnestekniken är studiet av luftföroreningars transport. Ett ringa antal under-

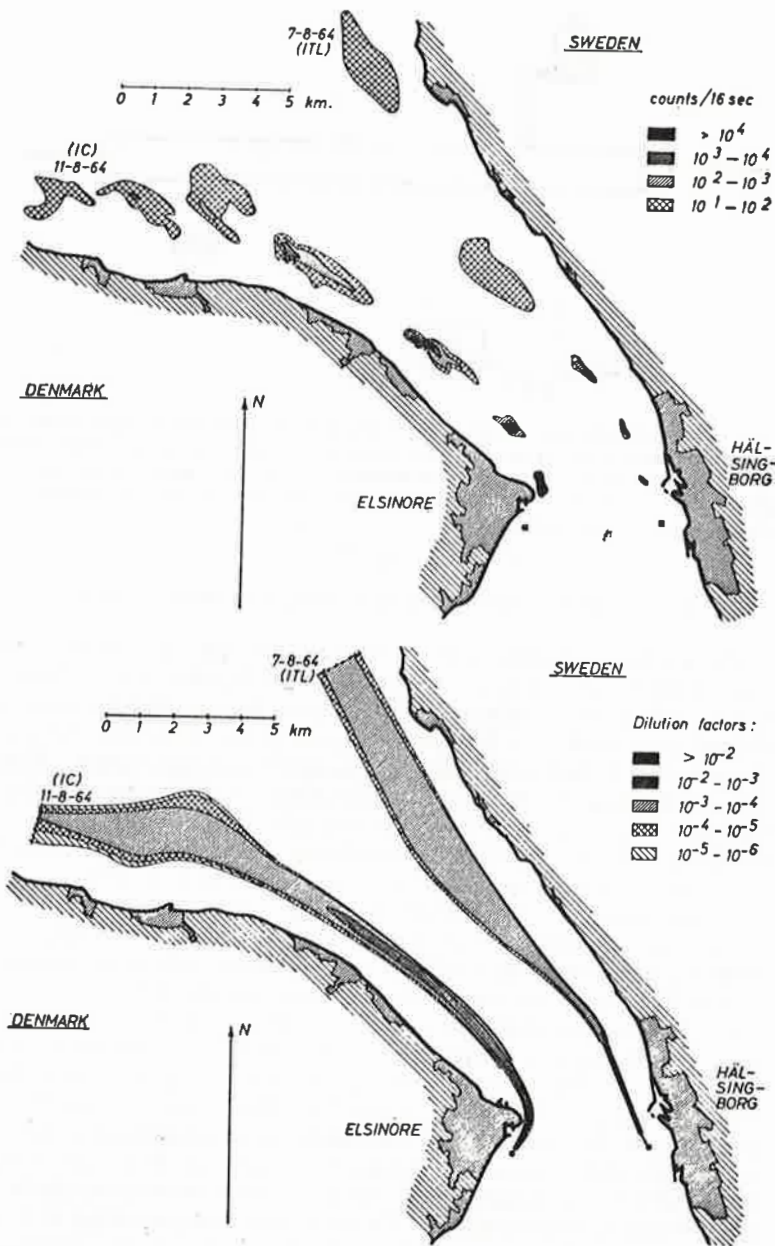


Fig. 18. Spårämnesutbredning efter momentandosering i tänkbara utsläppspunkter utanför Hälsingborg och Helsingör (upptill). Beräknad utspädning av avloppsvattnet vid tänkt kontinuerligt utsläpp i de undersökta punkterna (nedtill).

sökningar har hittills redovisats och man kan våga förutspå en ökad användning av denna teknik. Emellertid föreligger av strålskyddstekniska skäl svårigheter att bemästra längre transporter och därmed stora utspädningar utan att spårämneskoncentrationen nära utsläppet blir otillåtligen hög. I flertalet undersökningar har man därför tillgripit aktiverbara spårämnen, dvs. stabila element som normalt inte förekommer i undersökningsområdet men som efter neutronaktivering med stor känslighet kan påvisas i insamlade prov.

Litteraturreferenser

1. *Beswick, C. K.*, Routine industrial uses of radioactive tracers, pp. 21-38, *Radioisotope Tracers in Industry and Geophysics*, International Atomic Energy Agency, Wien 1967.
2. *Akerman, K. et al.*, A study by means of radioactive tracers of a fractional distillation process for refining cadmium, *J. Inst. Metals* 93 (1964/65) 106.
3. *Carlson, R., Cederberg, B., Ljunggren, K.*, Mätning av vattencirkulationen i en ångpanna, *Tekn. Tidskr.* 91 (1961) 257.
4. *Burchardt, Ö., Ljunggren, K., Stockman, L.*, Undersökning av cirkulationen i sulfittkokare med hjälp av radioaktiva spårämnen, *Svensk Papperstidn.* 62 (1959) 345.
5. *Fineman, O.*, Flisbitars vandring i Kamyrs kontinuerliga kokare, *Svensk Papperstidn.* 60 (1957) 425.
6. *Hamilton, R. P.*, Measurement of Kamyrs continuous kraft digester cooking cycle using radioactive tracers, *Tappi* 44 (1961) 647.
7. *Erwall, L. G., Forsberg, H. G., Ljunggren, K.*, Short-lived isotopes used as tracers in industry (with special reference to Swedish industry), pp. 229-245, *Production and Use of Short-lived Radioisotopes from Reactors*, vol. 1, International Atomic Energy Agency, Wien 1963.
8. *Hull, D. E., Bowles, R. R.*, Measuring catalyst flow rates in cat crackers, *Oil Gas J.* 51: 46 (1953) 295.
9. *Erwall, L. G., Ljunggren, K.*, Recent uses of radioisotopes in technological research and control in Sweden, pp. 3-12, *U.N. Peaceful Uses of Atomic Energy*, vol. 19, United Nations, Genève 1958.
10. *McFarling, J. L. et al.*, Use of intrinsic radiotracers for industrial process control, Rapport BMI-1553, Columbus, Ohio, 1961.
11. *Harremoës, P.*, Prediction of pollution from planned waste water outfalls, *J. Water Poll. Contr. Fed.* 38 (1966) 1323.

Allmän litteratur

- Broda, E., Schönfeld, T.*, *The Technical Applications of Radioactivity*, Vol. 1, Pergamon Press 1966.
- Erwall, L. G., Forsberg, H. G., Ljunggren, K.*, *Industriell isotopteknik*, Munksgaard, Köpenhamn 1962.
- Gardner, R. P., Ely, R. L., Jr.*, *Radioisotope Measurement Applications in Engineering*, Reinhold Publ. Corp. 1967.
- Kohl, J., Zentner, R. D., Lukens, H. R.*, *Radioisotope Applications Engineering*, Van Nostrand 1961.
- Industrial Radioisotope Economics*, Technical Report Series No. 40, International Atomic Energy Agency, Wien 1965.
- Radioisotope Tracers in Industry and Geophysics*, Proc. Symposium Prague 1966, International Atomic Energy Agency, Wien 1967.

Radioisotooppien käyttö kemiassa*

Jorma K. Miettinen

Helsingin Yliopiston Radiokemian laitos

Radioisotooppeja eli yleisemmin sanoen radionuklideja on ollut kaupallisesti saatavissa jo yli 20 vuoden ajan. Tänä aikana niiden käyttö on sekä kemiassa että muilla luonnontieteiden ja tekniikan aloilla tavattomasti kasvanut ja monipuolistunut. Varsin suuri osa lääketieteessä ja maataloudessakin tapahtuvasta radionuklidien käytöstä voidaan näet laskea kemian alaan kuuluvaksi, varsinkin kliinis-kemialliset ja kasvifysiologiset tutkimukset. Tämä on luonnollista, sillä radionuklidien tärkein käyttöala on merkkiaineina eli isotooppi-indikaattoreina joko analyysin apuna tai reaktiomekanismien tutkimuksissa, joissa reaktioon osallistuva molekyyli, atomiryhmä tai tietty atomi merkitään radioisotoopilla. Tällaisia tutkimuksia on julkaistu ainakin useita tuhansia. Jokapäiväisessä kielenkäytössä käytetään termejä radioisotooppi ja radionuklidi löysästi toistensa korvikkeina. Isotoopeilla tarkoitetaan kuitenkin täsmällisesti vain saman alkuaineen erilaisia atomilajeja, jotka eroavat ytimen rakenteen ja energiasisällön suhteen. Radioaktiiviset näistä ovat ko. alkuaineen radioisotooppeja. Nuklidilla tarkoitetaan yleisesti atomilajia, joka on ytimensä rakenteen ja energiasisällön suhteen tarkoin määrätty. Nuklideja tunnetaan kaikkiaan n. 1800, niistä on pysyviä 274, loput epäpysyviä 1. radionuklideja. Isotooppeja on esim. vedyllä 3, joista 2 pysyviä, elohopealla niitä tunnetaan 22, joista 7 pysyviä. On kuitenkin aivan oikein puhua radioisotooppien käytöstä kemiassa sillä kukin alkuaine voidaan kemiassa merkitä eli leimata vain sen omilla isotoopeilla, ei vierailta nuklideilla. Kun radioisotooppien käytöstä on jo ilmestynyt lukuisia oppikirjoja ja laajoja monografioita ei yhden esitelmän puitteissa voi asiasta antaa kovin yksityiskohtaista kuvaa. Koetankin tässä esitelmässä lähinnä tarkastella radioisotooppialan uusinta kehitystä yleensä ja eritoten meillä sekä radioisotooppien uusia käyttömahdollisuuksia varsinkin analyttisessä kemiassa. Meillä täällä Suomessa radioisotooppien käyttö alkoi yleistyä 1950-luvun puolivälissä. V. 1955 pidettiin ensimmäiset Suomalaisten Kemistien Seuran isotooppikurssit ja seuraavana vuonna alkoivat säännölliset radioisotooppikurssit Helsingin yliopiston biokemian laitoksessa. On mielenkiintoista verrata miten ala on kehittynyt sen jälkeen, siis viimeisten kolmentoista vuoden aikana.

V. 1955 tunnettiin kaikkiaan n. 700 radionuklidia, nyt niitä tunnetaan yli kaksinkertainen määrä, n. 1500. Vuosittain löydetään vieläkin lisää parisenkymmentä uutta radionuklidia, mutta kysymyksessä on yksinomaan puoliintumisajaltaan joko hyvin lyhyet — korkeintaan sekunteja — tai hyvin pitkät — biljoonia (10^{12}) vuoria — olevat, joilla ei ole käyttöä merkkiaineina.

Jotta radioisotooppia voitaisiin käyttää merkkiaineena muualakin kuin reaktorin tai kiihdyttimen vieressä tulee sen puoliintumisajan yleensä olla ainakin muutamia tunteja ja korkeintaan satoja tuhansia vuoria — sitä hitaammin hajoavien spesifinen aktiivisuus on niin alhainen ettei saavuteta tyydyttävää mitausherkkyyttä. Voidaan siis katsoa, että kaikki merkkiaineina kysymykseen tulevat radioisotoopit ovat jo tunnetut. Euroopan suurin radioisotooppien tuottaja, Englannin Radiochemical Centre, pystyi v. 1955 kaupallisesti tarjoamaan n. 70 eri radioisotooppia. Nyt on lukumäärä noussut 180:een ja se voi vielä hieman kasvaa, sillä puoliintumisajaltaan em. ehdot täyttäviä nuklideja on yli 200. Niillä, joita ei vielä voi ostaa, on joko liian pieni kysyntä — esim. harvinaisten alkuaineiden isotoopeilla — tai niitä on vaikea valmistaa. Jälkimmäiseen ryhmään kuuluvat mm. nuklidit, jotka on valmistettava säteilyttämällä elektromagneettisesti rikastettuja pysyviä nuklideja varatuilla partikkeleilla.

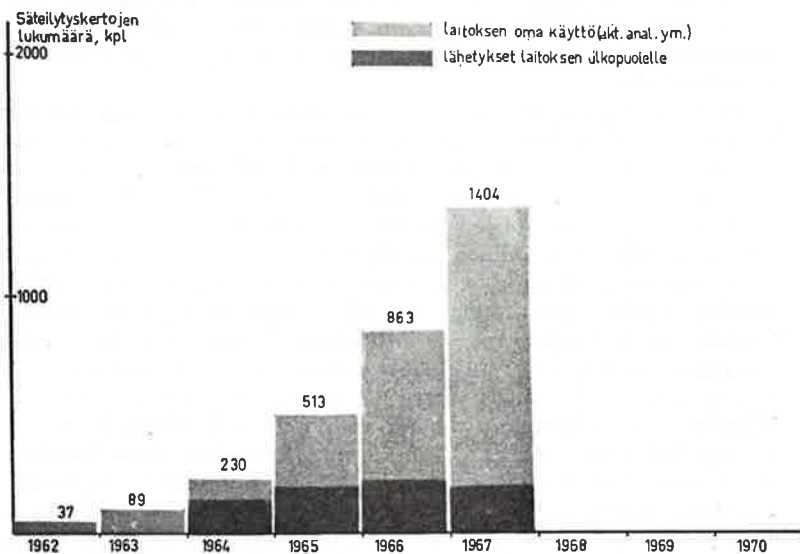
Dipl.ins. Björn Palmén on äskettäin ilmestyneessä tutkielmassaan tarkastellut radioisotooppien käytön kehitystä Suomessa (1). V. 1957 saapui Suomeen kaikkiaan n. 280 radionuklidilähetystä, v. 1966 jo n. 2300, näistä n. 1700 lääkinnälliseen käyttöön, 500 tieteelliseen ja 100 teollisuuskäyttöön. Vuosittain lisääntyy tilausten määrä n. 20 %:lla, joten sen ennustetaan saavuttavan tänä vuonna n. 3400 lähetystä. Tieteellisiin tarkoituksiin käytettyjen lähetysten jakautuminen v. 1966 ilmenee taulukosta 1. Taulukossa on kaikkiaan 37 nuklidia. Siitä, mikä osa näistä on käytetty puhtaasti kemiallisiin tutkimuksiin ei ole täyttä selvyyttä, mutta niistä 47 laitoksesta, jotka esiintyivät tilaajina, oli 12 biologian, 11 lääketieteen, 10 fysiikan, 5 kemian, 4 farmakologian, 4 tekniikan ja 1 maatalouden alaan kuuluvia (1). Tässä ei ole huomioitu isotooppien ei kemiallista teollisuuskäyttöä, kuten paksaus- ja pinnan korkeusmittauksiin sekä radiografiaan. N. 90 % yllämainituista lähetyksistä oli ulkoa, lähinnä Englannista tuotettuja. Tämän lisäksi suorittaa Ota-niemen tutkimusreaktori isotooppien valmistusta säteilyttämällä asiakkaiden näytteitä, mutta se ei toistaiseksi suorita tuotteiden

* Esitelmä Kemian Päivillä Helsingissä 22—23.10.1968.

Taulukko 1. Tieteelliseen tutkimukseen Suomessa v. 1966 käytettyjen radionuklidilähetysten lukumäärä B. Palménin mukaan.

Nuklidi	Lukumäärä	Nuklidi	Lukumäärä
Hiili 14	79	Koboltti 60	6
Tritium	64	Strontium 85	6
Fosfori 32	58	Polonium 210	5
Rikki 35	43	Rauta 59	5
Kalium 42	36	Sinkki 65	5
Jodi 131	26	Koboltti 57	4
Natrium 22	24	Kulta 198	4
Alumiini 28	21	Amerikium 241	3
Elohopea 203	19	Mangaani 54	3
Jodi 125	14	Krypton 85	3
Bromi 80-82	8	Teknetium 99	3
Strontium 90	8	Cesium 134	3
Cesium 137	8	Kalsium 47	2
Radium 226	8	Yttrium 88	2
Kromi 51	7	Strontium 89	2
Kupari 64-66	7	Tina 113	2
Jodi 128	7	Prometium 147	2
Kalsium 45	6	Lyijy 210	2

FiR-1. Säteilytystoiminta vuosittain.



Kuva 1. Otaniemen tutkimusreaktorin säteilytystoiminnan kasvu vuosittain (prof. Jauhon mukaan).

radiokemiallista puhdistusta, vaan tämä on asiakkaan itsensä yleensä tehtävä. Puhdistus pienessä mittakaavassa ei näet ole taloudellisesti kannattavaa. Reaktorilaitos tulee kuitenkin kehittämään tätäkin puolta — ensimmäisenä on prof. Jauhon ilmoituksen mukaan radiojodin valmistus suunnitteilla. Myös lyhtikäisten — puoliintumisajaltaan alle vuorokauden olevien radionuklidien — tuotto kotimaassa on kannattavaa jo pientenkin määrien ollessa kysymyksessä.* Eräiden kemiassa tärkeimpien ja käyttökelpoisimpien radionuklidien puoliintumisajat ja säteilyenergiat on esitetty taulukossa 2. Taulukko ei ole paljoa muuttunut viimeisten 10 vuoden aikana. Eräistä alkuaineista on nyt käytettävissä useampia vaihtoehtoisia isotooppeja (u-merkityt ovat uudempia) ja kaupallisten preparaattien radiokemiallinen puhtaus ja spesifiset aktiivisuudet ovat jonkin verran kasvaneet. Hinnat ovat kasvavan kysynnän ja kiristyneen kilpailun johdosta hieman laskeneet.

1. Radioisotoopit merkkiaineina kemiassa

Kuten jo edellä todettiin, tärkein radioisotooppien käyttömuoto kemiassa on merkkiaineina vastaavan pysyvän alkuaineen merkitsemiseen. Useimmiten on kysymyksessä reaktiomekanismin tutkimus, joko atomin siirtyminen alkuaineena (ionina, radikaalina) tai atomiryhmään tai molekyyliin, joka on sen avulla merkitty, kuuluvana. Suurimman ryhmän muodostavat orgaanis- ja biokemiallisten reaktioiden mekanismin tutkimukset. Tällöin edellytetään, että reaktiossa ei tapahdu isotooppien fraktioitumista eli ei esiinny ns. »isotooppiefektiä». Tämä pitääkin yleensä hyvin paikkansa kaikille alkuaineille, joiden järjestysluku on yli 10. Tätä keveämmillä alkuaineilla isotooppiefektiä esiintyy ja se voi aiheuttaa pienten massojen ollessa kyseessä muutaman prosentin eron reaktion tasapaino- tai nopeusvakiossa. Esim. malonihapon termisessä dekarboksylaatioissa on kevyen karboksyylin $^{12}\text{CO}_2$ lohkeamisnopeus n. 12 % suurempi kuin $^{14}\text{CO}_2$:n, joka on sitä n. 4 % raskaampi (2). Vedyn lohkeamisreaktioissa on keveän vedyn sekä deuteriumin ja varsinkin tritiumin välillä suuri reaktionopeusero. Isotooppiefektiä voidaan myös käyttää hyväksi, esim. erotettaessa isotooppeja toisistaan sekä tutkittaessa reaktiomekanismeja; tällöin reaktionopeuserot ilmentävät eroja aktivoitumisenergiassa. Sekä reaktion tasapainoasemaan (3) että reaktionopeuteen kohdistuvan (4) isotooppiefektin suhteen on kehitetty yksityiskohtainen teoria. Kemiassa eniten käytettyjä radioisotooppeja ovat hiili-14 sekä radioaktiivinen vety, tritium. V. 1955 Amershamin keskus tarjosi kaupallisesti 100 ^{14}C - ja ^3H -merkittyä yhdistettä, nyt on

* Kuvassa 1 on esitetty Otaniemen reaktorin säteilytystoiminnan kasvu vuosittain.

Taulukko 2. Eräitä kemiassa tärkeitä pääasiassa keveitten ja keskiraskaitten alkuaineiden radionuklideja.

Radionuklidi uusi (=u)	Puol.aika	Pääasiall. betaenergia		Pääasiall. gammat, x- energia		Spesif. akt. Max. Tav.arvo yhdisteissä	
		MeV(max)	%	MeV	%	nCi/mA	mCi/mM
Tritium	12.26 y.	0.018	100	—	—	2.92·10 ⁴	10 ² —10 ⁴
Hiili-14	5730 y.	0.159	100	—	—	64.2	1—10 ²
Natrium-22	2.6 y.	0.545	90.6 (EC 9.4)	1.245	100	1.38·10 ⁵	1
Fosfori-32	14.3 d.	1.71	100	—	—	9.2·10 ⁶	10—10 ³
Fosfori-33 (u)	25 d.	0.25	100	—	—	5.3·10 ⁶	10 ² —10 ³
Rikki-35	87.2 d.	0.167	100	—	—	1.5·10 ⁶	1—10 ²
Kloori-36	3.10 ⁵ y.	0.714	98.1	—	—	1.2·10 ⁻³	10 ⁻¹
Kalium-42	12.5 h.	3.52	100	1.524	18	2.56·10 ⁵	1
Kalsium-45	165 d.	0.252	100	—	—	8·10 ⁸	100
Kalsium-47 (u)	4.7 d.	1.98	18	1.308	74	2.8·10 ⁷	10 ³
Kromi-51	27.8 d.	(EC*)	—	0.323*	9	4.6·10 ⁶	10 ⁴
Mangaani-54	303 d.	(EC*)	—	0.835*	100	4.0·10 ⁵	"CF""**
Rauta 55 (u)	2.60 y.	(EC*)	—	0.006	27	1.39·10 ⁸	"CF""**
Rauta 59	45.6 d.	0.270	46	1.095	56	2.85·10 ⁶	10 ³
		0.475	53	1.290	43		
Koboltti-57	270 d.	(EC*)	—	0.122	87	4.83·10 ⁵	10 ³ —10 ⁶
Koboltti-58 (u)	71.3 d.	0.474	15	0.810	95	1.84·10 ⁶	10 ³ —10 ⁶
Koboltti-60	5.26 y.	0.314	99 (1.33)	1.17 100	100	1.14·10 ⁵	1.5—10 ⁴
Nikkeli-63	120 y.	0.067	100	—	—	3.03·10 ³	100
Kupari-64	12.80 h.	0.573	38	0.511	38	1.04·10 ⁷	45
Sinkki-65	245 d.	(EC*)	(98.3)	1.115	49	5.4·10 ⁵	30
Arsenikki-74	17.9 d.	1.36	32	0.511	59	7.4·10 ⁶	7·10 ²
		1.54	29	0.594	61		
Arsenikki-76	26.4 h.	2.97	100	0.559	43	1.33·10 ⁸	40
Arsenikki-77	38.7 h.	0.68	100	0.239	2.5	8.3·10 ⁷	"CF""**
Seleeni-75	120.4 d.	(EC*)	—	0.265	60	1.08·10 ⁶	10—10 ³
Bromi-82	35.3 h.	0.444	100	0.777	83	9.1·10 ⁷	25
Molybdeni-99	66.7 h.	1.23	100	0.740	12	4.8·10 ⁷	1
Jodi-125 (u)	60 d.	(EC*)	100	0.035	7	2.18·10 ⁶	10 ² —10 ⁴
Jodi-130 (u)	12.5 h.	1.02	99.6	0.669	100	2.55·10 ⁸	3—10 ³
Jodi-131	8.05 d.	0.61	90.4	0.364	82	1.62·10 ⁷	10 ² —10 ⁴
Elohopea-203	47 d.	0.21	100	0.279	81.5	1.46·10 ⁸	200

* EC = elektroninsieppaaja
** CF = carrier free-kantajaton

suoraan varaston hyllyltä saatavien luku 800 ja erikoistilauksesta saatavien luku toiset 800.

Hiili-14:n puoliintumisaika on 5730 v., mutta käytännössä ¹⁴C-leimattujen yhdisteitten varastointiaika on vain muutama kuukausi, jonka jälkeen ne on uudelleen puhdistettava, sillä usein jopa 10—20 % yhdisteestä on hajonnut oman säteilynsä hajottamana. Merkittyjen yhdisteiden stabiiliisuudesta on Amershamin keskus julkaissut Review-sarjassaan (No 7) seikkaperäisen monografian (5).

Muiden alkuaineiden, lähinnä fosforin, rikin, kloorin, bromin

ja jodin, radioisotoopeilla merkittyjä yhdisteitä pidetään jatkuvasti varastossa n. 300. Kaupallisesti on saatavissa lukuisia orgaanisen ja biokemian sekä kliinisen ja farmaseuttisen kemian keskeisiä yhdisteitä. Viime vuosina on tritiumin käyttö lisääntynyt voimakkaasti kun markkinoille on saatu useampi-kanavaisia nestetuikelaskureita, joilla tritiumin ja hiilen samanaikainenkin aktiivisuudenmittaus on mahdollista. Tämä helpottaa erityisesti kaksoisleimauksen käyttöä. Nestetuikelaskennassa radioaktiivinen yhdiste ja tukeaine liuotetaan yhteiseen liuottimeen. Radioaktiivisessa hajoamisessa vapautuva energia virittää tukeainemolekyylejä, jotka palatessaan perustilaansa luovuttavat viritysennergiansa näkyvänä valona. Tämä valo kerätään valomonistinputkeen ja vahvistetaan mitattavaksi virtaimpulsiksi. Nestetuikelaskenta on herkkä ns. sammutus- eli quenching-efektille, joka aiheutuu siitä, että fluoresoimattomat epäpuhdistukset tai yhdiste itse absorboivat viritysenenergiaa luovuttaen sen valon sijasta lämpönä. Quenching-efektin suhteen voidaan suorittaa korjaus eri keinoin, mm. suorittamalla mittaus eri laimennuksista tai käyttäen sisäistä standardia, mutta viime vuosina on myös kehitetty useita tekniikoja, joissa esim. kromatograafisesti eristetyt leimatut yhdisteet poltetaan puhtaassa hapessa hiilidioksidiksi ja vedeksi ennen nestetuikemittauksia, jolloin mittaus tapahtuu aina samana yhdisteenä (6). Näin saadaan hyvä mittaustarkkuus.

Tritium maksaa aktiivisuusyksikköä kohti yksinkertaisena molekyylinä vain 1/1000:n, ja monimutkaisenaakin leimattuna yhdisteenä vain 1/10—1/100:n siitä kuin ¹⁴C. Sitä kannattaa siis käyttää erityisesti jos suuret aktiivisuusmäärät ovat välttämättömiä, esim. työskennellessä suurilla koe-eläimillä kuten lehmällä. Erityisesti biokemian ja siihen liittyvien biologisten tieteiden alalla on radioisotooppien käyttö muodostunut laajaksi. Noin 3/4:ssa kaikista biokemian alalla ilmestyvistä originaalijulkaisuista on käytetty apuna radioisotooppeja ja on ilman muuta selvää, ettei esim. proteiinien, hiilihyaattien, nukleinihappojen ja lipidien biosynteesistä eikä väliaineenvaihdunnasta saavutettu yksityiskohtainen kuva olisi ollut mahdollista ilman merkittyjen atomien apua. En kuitenkaan tällä kertaa käsittele lähemmin biokemiallisia merkkiainetutkimuksia — tämä vaatisi jo oman esitelmän ja tältä alalta saammekin kuulla prof. Simonin esitelmöivän tänään (7) sekä perjantaina radiokemian laitoksessa (8). Seymour Rothchild'in toimittama sarja Advances in Trace Methodology, jota ilmestyy n. volyymi vuodessa, on omistettu tämän alan uusimmalle kehitykselle (9).

Sensijaan koetan lyhyestikuvata eräitä menetelmiä, joissa radioisotooppeja voidaan erittäin tehokkaasti käyttää analyysin apuvälineenä.

1) Saaliinmääritys

Elementaarianalyttisissä menetelmissä näyte ensin hajotetaan märkä- tai kuivapoltolla, haluttu yhdiste eristetään liuoksesta yhdellä tai useammalla peräkkäisellä menetelmällä ja lopuksi määritetään tavalla tai toisella. Saaliin määrittämiseksi suoritetaan tavallisesti saanti eli recovery-koe lisäämällä tunnettu määrä näytteeseen ja toteamalla paljonko lisätystä saadaan takaisin. Saaliin ja myös recoveryn on oltava vakiollinen ja sen toistettavuus ratkaisee usein analyysin tarkkuuden. Jos saalis on liian alhainen tai vaihteleva, on tavallisin menetelmin usein hyvin vaikea päästä selville missä analyysin vaiheessa virhe tapahtuu. Uskon, että melkein jokaisella kemistillä on kokemuksia siitä, että tällaisen kysymyksen selvittämiseen saattaa kuluakin viikkoja. Lisäämällä tunnettu pieni aktiivisuusmäärä saman alkuaineen radioisotooppia analysoitavaan näytteeseen ja analysoimalla jokaisen faasin radioaktiivisuus päästään tavallisesti pian selville missä vaiheessa virhe tapahtuu, esim. kuivapoltossa, johtuuko se haihtumisesta vai absorboitumisesta upokkaaseen tai muuttumisesta liukenemattomaan muotoon t.n.p.p. Jos saalis on vaihteleva, voidaan tällainen sisäinen standardi lisätä joka näytteeseen saaliin toteamiseksi.

Toisena esimerkkinä voisi mainita metallien gravimetrisen määrityksen elektrolyttisellä menetelmällä. Prosessin loppuvaiheessa, kun erotettavan metallin konsentraatio on laskenut alhaiseksi, pyrkivät myös häiritsevät metallit erottumaan. Lisäämällä elektrolyysiliuokseen tunnettu hivenmäärä häiritsevän metallin radioisotooppia ja määrittämällä elektrodin aktiiviteetti voidaan nopeasti todeta mikä murto-osa häiritsevästä metallista on erottunut.

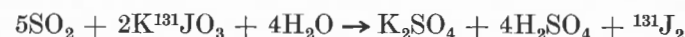
Toisaalta, lisäämällä määritettävän metallin γ -isotooppia voidaan emäliuoksen aktiiviteettia mitata elektrolyysin aikana ottamalla liuoksesta näytteitä, jotka palautetaan heti aktiivisuuden määrityksen jälkeen. Elektrolyysiä voidaan jouduttaa keskeyttämällä se vähän ennen kuin häiritsevät metallit alkaisivat erottua, sillä elektrolyysin alussa ja lopussa tehtyjen aktiivisuudenmääritysten perusteella voidaan suorittaa tarkka saalis-korjaus kun volyyymi pidetään muuttumattomana.

2) Radioaktiivisten reagenssien käyttö lisääntyy jatkuvasti ja melkein jokaisessa Analytical Chemistryn numerossa löytää jonkin uuden tämän alan metodin. Reagenssin on reagoitava tunnetussa stökiometrisessä suhteessa määritettävän yhdisteen kanssa ja reaktion tuote voitava erottaa reagenssiylimäärästä. Erotus voi tapahtua esim. saostus-, uutosto-, tislauk- tai kromatograafisella menetelmällä. Esim. sulfaatti voidaan määrittää lisäämällä tunnettu ylimäärä radioaktiivista bariumreagenssia ja määrittämällä emäliuokseen jäänyt aktiivisuus (10). Hapoista

voidaan muodostaa aktiiviset metylesterit ^{14}C -merkityllä diatso-metaanilla ja erottaa nämä kromatograafisesti ja määrittää fraktioiden aktiivisuus. Joskus on yksinkertaisempaa käyttää radioaktiivista reagenssia vasta erotuksen jälkeen. Esim. liukene-mattomia sulfideja muodostavat metallikationit voidaan erottaa paperikromatografialla mikrogrammakonsentraatioissa. Kun kromatogrammia käsitellään sitten H_2^{35}S -kaasussa ja annetaan ylimäärän reagenssia haihtua paperista, voidaan täplien aktiivisuudesta laskea metallin määrä jos H_2^{35}S :n spesifinen aktiivisuus tunnetaan (11).

Radioaktiivinen atomi voi myös vapautua reagenssista stökiometriksen reaktion johdosta. Tätä analyysin lajia kutsutaan englanniksi nimellä »radio-release» analysis.

Ross ja Lyon (12) ovat kehittäneet ilman rikkidioksidin mikromääritykseen radiometrisen menetelmän, joka perustuu reaktioon



Ilmaa puhalletaan kaasunpesupullon läpi joka sisältää alkalista jodaattiliuosta. Kun näyte on reagoanut, tehdään liuos happamaksi ja vapautunut radiojodi uutetaan eron. Uutteen aktiivisuus määritetään esim. kolokiteessä ja lasketaan sen perusteella näytteen SO_2 -pitoisuus. Herkkyys on välillä ppb—ppm.

Ross (13) on kehittänyt »radio-release»-menetelmän myös liuenneen hapen määrittämiseksi vesinäytteistä. Menetelmä on modifikaatio Winklermenetelmästä. Siinä käytetään KJ-reagenssina K^{131}J , ja jodi joka vapautuu molekyyllisen hapen kanssa tapahtuneen reaktion johdosta, uutetaan kloroformiin ja määritetään sen radioaktiivisuus kolokiteessä. Menetelmän herkkyys 4 ug/l on huomattavasti suurempi kuin herkimpien kolorimetristen menetelmien.

Nämä muutamat esimerkit radioaktiivisten reagenssien käytöstä eivät suinkaan ole mitään uutuuksia. Seikkaperäisemmin tätä aihetta käsittelee esim. v. 1964 ilmestynyt Lambien monografia (14). Radiokemialliset analyysimenetelmät ovat usein herkempiä, spesifisempiä ja nopeampia kuin klassilliset ja sentähden niiden avulla voidaan saavuttaa suuria säästöjä. Ne voidaan myös yleensä hyvin automatisoida, sillä analyysitulokset saadaan digitaalimuodossa, jossa se sellaisenaan soveltuu elektroniseen tietojenkäsittelyyn. Tämän johdosta uskoisin, että teollisuuslaboratorioiden kannattaisi kiinnittää suurta huomiota radiometristen menetelmien käyttöön.

Tässä yhteydessä haluaisin kiinnittää huomiota myös eräisiin ydinkemiallisiin analyysimenetelmiin, jotka ovat lähisukuisia merkkianetekniikalle, mutta eivät kuitenkaan kuulu samaan ryhmään, nim. säteilytyksen hyväksikäyttöön perustuviin ele-

mentaarianalyttisiin menetelmiin. Näistä tunnetuin on *aktiivointianalyysi*, jota meilläkin on suoritettu jo paljon Otaniemen reaktorilla — tunnetuimmat niistä lienevät elohopeamääritykset kuuluisista elohopeahauista. Aktiivointianalyysin suurimpia etuja on sen herkkyys, spesifisyys, ainetta särkemättömyys ja soveltuvuus sarja-analyysihin. Ellei yhtä tai mieluummin useampia näistä vaatimuksista tarvitse analyysille asettaa, voi aktiivointianalyysin kokeilu tuottaa pettymyksen. Myös monet muut instrumentaaliset analyysimenetelmät ovat viime vuosina suuresti kehittyneet — esim. atomiabsorptiospektrofotometria — ja kilpailevat aktiivointianalyysin kanssa menestyksellä tarkkuudessa ja nopeudessa. Esimerkkinä tyypillisestä aktiivointianalyysin sovellutuksesta mainittakoon yhdessä yo. T. Heikkilän kanssa suorittamamme 520:n venäläisen ns. tipparahan kulta-, hopea- ja kuparipitoisuuden analyysi. Kyseessä on osa Sortavalan pitäjältä v. 1906 tehtyä rahalöytöä, joka on Kansallismuseossa. Rahat ja niitä kooltaan ja koostumukseltaan läheisesti muistuttavat standardit suljettiin ohueen kuparikuoreen ja edelleen muovivivyyöhön ja aktivoitiin n. 1/2 t. Otaniemen reaktorissa. Vuorokauden odotusajan jälkeen suoritettiin syntyneiden kullan, hopean ja kuparin radioisotooppien gammaspektrometrinen määrittäminen monikanava-analyysaattorilla käyttäen Ge(Li)-puolijohdeilmäistä ja suorittaen tietojen käsittely tietokoneella. Kunkin metallin pitoisuus voitiin määrittää muutaman prosentin tarkkuudella Au ja Cu 1–3, Ag 3–5 %.* Tulosten tulkitseminen, joka tapahtuu Kansallismuseon rahakammion toimesta, on edelleen käynnissä, mutta ne viittaavat mm. siihen, että sota-aikana on kullattuja kirkkohopeita tai muuta normaalia kultapitoisempaa hopeaa jouduttu lyömään rahaksi, sillä kultapitoisuus nousee normaalista n. 0.06 %:sta n. 0.2–0.3 %:iin. Kuparia on rahoissa yleensä 3–5 %, hopeaa 97 ± 3 %. Tässä tapauksessa aktiivointianalyysin etuna on, että rahat eivät käsitellyssä turmellu ja että suuri lukumäärä analyysieja voidaan tehdä helposti sen jälkeen kun analyysiohjelma on laadittu. Ohjelman teko on kuitenkin suuritöinen ja tarkkojen tulosten ehdottomana edellytyksenä on mm., että kukin raha suljetaan omaan neutronivuon monitoriinsa, että rahojen koostumus on hyvin samanlainen, ja että analyysi tapahtuu vertaamalla rahojen hyvin samanlaisiin tunnettuihin standardeihin, jotka siis on pakko itse tehdä.

Toinen tyypillinen esimerkki on oikeuskemiallisten sirunäytteen alkuaineanalyysit. Tyypillisiä ovat mm. rikospaikalle jäänyt hius, multarae tai automaalin palanen, josta voidaan tehdä tavallisesti n. 10–12 alkuaineen kvantitatiivinen analyysi

* Rahat ovat kuuden tsaarin kolmessa rahapajassa (Moskova, Pihkova, Novgorod) lyöttämiä ja jakautuvat koostumuksensa nojalla lähinnä rahapajoittain.

jopa näytettä turmelematta. Vv. 1964–66 hyväksyttiin tällainen analyysi USA:ssa 17:ssä rikostapauksessa oikeudessa todistusvoimaisena (15).

Aktiivointianalyysille lähisukuinen menetelmä on röntgenspektrometria, jossa röntgensäteily indusoidaan radioisotoopin lähettämän partikkelisäteilyn avulla. Tämä menetelmä on myös näytettä turmelematon. Tekn.lis. Juhani Kuusi Reaktorilaboratoriosta on kehittänyt tällaisia laitteita mm. metallurgisia analyysiejä varten. Esim. 1–4 % Pb:tä messingissä voidaan määrittää 10 sek:n mittauksella n. ± 0.1 % Pb:tä tarkkuudella (15). On monia muitakin tämäntyyppisiä uusia menetelmiä, joilla toistaiseksi on rajoitetumpi merkitys, kuten n, γ -reaktioissa vapautuvan kaappausgamman spektrometriaan perustuva nuklidianalyysi ja Mössbauer-efektin hyväksikäyttöön perustuva teoreettisluontoisempi atomin energiatilan ja valenssivoimien analyysi, mutta ne täytyy tässä sivuuttaa.

Omalaatuisena analyttisenä tracerimenetelmän sovellutuksena haluaisin lopuksi kertoa esimerkin omasta laboratoriostamme. Suoritimme kesällä metyylielohopean otto- ja erittymiskokeita kaloilla käyttäen Hg-203-merkittyä yhdistettä, jonka spesifinen aktiivisuus oli tarkoin tunnettu, 140 μ Ci/mg Hg. Metyylielohopea on myrkyllisimpiä tunnettuja kemikaloita ja varsin helppo haihtuva. Tarkoista suojaustoimenpiteistä huolimatta saatettiin kolmessa tutkijassa todeta syksyllä ns. kokokeholaskennan avulla n. 0.1 μ Ci:n Hg-203-aktiivisuus. Tämä on vain pieni murto-osa sallitusta kokokehon Hg-203-aktiivisuudesta (80 μ Ci). Aktiivisuusarvon nojalla voitiin myös laskea saatu metyylielohopeamäärä (0.7 μ g Hg), joka niinkään on vaaraton. Työskenneltäessä kemiallisesti toksisilla aineilla lisää niiden lievä merkitseminen radioisotoopilla ja sen tuoma mahdollisuus seurata saastumista kokokeholaskennalla työturvallisuutta.

Toivon edelläesitetyn edes jossain määrin valaisseen radioisotooppien saanti- ja käyttömahdollisuuksia kemiassa eritoten täällä meillä Suomessa. Haluaisin vielä korostaa, että vaikka isotooppimenetelmien soveltamisella ei näy mitään rajaa, isotooppimenetelmä ei kuitenkaan ole mikään joka pulman patenttiratkaisu. Tarkoin harkittujen, yleensä erittäin spesifisten ongelmien ratkaisemiseen isotooppimenetelmät sensijaan voivat olla korvaamattoman arvokkaita.

Kirjallisuus

1. Palmén, B., »Användning och framställning av radionuklider i Finland» — Diplomarbete, Tekniska högskolan, avdelningen för teknisk fysik. Helsingfors 1967.
2. Yankwich, P. E. ja Calvin, M., J. Chem. Phys. 17 (1949) 109.
3. Urey, H. C. and Greiff, L. J., J. Am. Chem. Soc. 57 (1935) 321.
4. Bigeleisen, J. and Mayer, M. G., J. Chem. Phys. 15 (1947) 261.

5. Bayly, R. J. and Evans, E. A., »Storage and stability of compounds labelled with radioisotopes». Review No 7, The Radiochemical Centre, Amersham, England 1968.
6. Davidson, J. D. and Oliverio, V. T., »Tritium and carbon-14 by oxygen flask combustion», in »Atomlight» No 60, May 1967, New England Nuclear Corp., Boston, Mass., USA.
7. Simon, H., »Untersuchungen des Kohlenhydratstoffwechsels mit Wasserstoffmarkierung».
8. Simon, H., »Typische Beispiele von Isotopeneffektstudien in der organischen Chemie und Biochemie».
9. Rotchild, S., (Ed.), Advances in Tracer Methodology. Vol. 1. Plenum Press, N.Y. 1963. 332 pp.; Vol. 2 (1965), 319 pp. Vol. 3 (1966) 333 pp.
10. Mangold, H. K., Gellerman, J. L. and Schlenk, H., Federation Proc. 17 (1968) 268.
11. Erkelens, P. C. van, Nature 172 (1953) 357.
12. Ross, H. H. and Lyon, W. S., in Radiochemical Methods of Analysis, Vol. II, p. 285. IAEA, Vienna 1965.
13. Ross, W. J., in Oak Ridge National Laboratory Analytical Chemistry Division Annual Progress report. ORNL-4039, p. 72. Jan. 1967.
14. Lambie, D. A., Techniques for the use of radioisotopes in analysis. London, Spon. 1964. 135 pp.
15. Lyon, W. S. and Miller, F. J., Isotopes and Radiation Technology 4 (1967) No 4, 325.

ATK:n käyttö merkkiainekokeiden tulosten käsittelyssä *

F. Kommonen ja J. Castrén

1. Johdanto

Merkkiainekokeista suurin osa on sen tyyppisiä että tulosten tulkinta voidaan suorittaa ilman tietokoneiden apua. Laajemmissa tutkimuksissa, joissa pyritään hyvään koesuunnitteluun, tehokkaiden mittauslaitteiden käyttöön, tarkoituksenmukaiseen tulostenkäsittelyyn, koekustannusten säästöön, nopeaan lopputulokseen ja tulosten yksityiskohtaiseen analysointiin, tulee ATK:n käyttö kysymykseen.

Seuraavassa tarkastellaan eräitä menetelmiä, jotka käytännössä ovat osoittautuneet käyttökelpoisiksi.

Pääperiaatteena on tällöin useimmissa tapauksissa oivallus, joka voidaan kiteyttää seuraavasti: sekä kokeen suunnittelu että tulosten käsittely on perustettava parhaaseen käytettävissä olevaan prosessitietoon ja prosessin tuntemukseen, mieluummin prosessin matemaattiseen malliin. Merkkiainekokeen tehtäväksi jää tämän mallin joidenkin parametrien arvon määrittäminen.

Vertailuesimerkinä tarkastellaan lämmönvaihtimen laskentaa joko suunnittelun tai käytön yhteydessä. Jos meidän olisi joka kerta perustettava laskentamme kokeisiin ja löydettävä ratkaisut »trial and error» -menetelmän avulla, tähän kuluisi paljon työtä ja kustannuksia. Sen sijaan voimme käyttää jokaiselle tuttuja lämmönvaihtimen fysikaaliseen toimintaan perustuvia yhtälöitä, joihin sijoitamme kokemuseräisen parametrin k :n eli lämmönsiirtokertoimen arvon.

On ilmeistä, että myös merkkiainekokeiden kuvaamille ilmiöille ja prosessilaitteille on syytä soveltaa tarkoituksenmukaisia malleja ja yhtälöitä, kokeellisen työn määrän ja kustannusten rajoittamiseksi. Tätä asiaa koskevaa kirjallisuutta on nykyään saatavissa suomenkielisenäkin, m.m. Insinöörijärjestöjen Koulutuskeskuksen toiminnan ansiosta.

Eräs tekijä, joka myös on lisännyt prosessimalleihin suunnattua kiinnostusta on kemian tekniikan teollisuusprosessien kehitys yhä suurempiin ja monimutkaisempiin laitoksiin. Näihin laitoksiin uhratulle tutkimus- ja kehitykselle on usein ominaista, että jo pienet tarkistukset sinänsä melko hyvin tunnettuihin prosessi-

* Esitelmä Kemian Päivillä Helsingissä 22–23.10.1968.

parametreihin voivat olla taloudellisesti merkittäviä. Merkkiainekokeen avulla pyritään siis usein yhä täydellisempään prosessin hallintaan, prosessiolosuhteiden ja -parametrien hienosäätöön.

Koesuunnittelun merkityksestä voidaan lisäksi todeta, että suorittamalla merkkiainekokeen ennakkolaskenta prosessimallin avulla, voidaan tarvittavat panosaktiivisuudet tarkkaan arvioida ja minimoida sekä täten lisätä kokeen turvallisuutta. Mikäli kokeessa turvallisuussyistä ei haluta käyttää aktiivista merkkiainetta, vaan esim. aktivoitavaa ainetta, voidaan kokeen taloudellisuutta kuitenkin parantaa ennakkolaskennan avulla, jolloin näytteen otto voidaan supistaa minimiin.

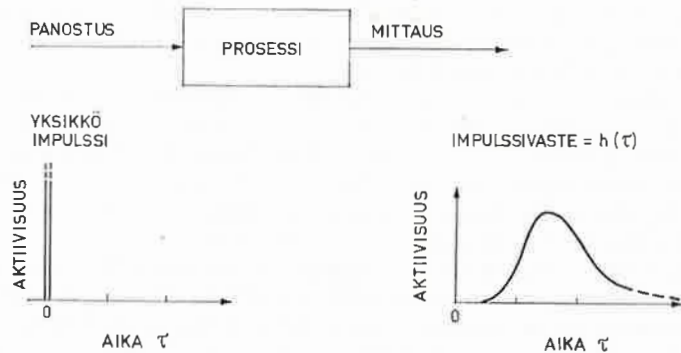
2. Merkkiainekokeissa käytetyt prosessimallit

Nopeasti kehittynyt ATK-tekniikka on antanut tutkijan kätehen uusia menetelmiä ja prosessimalleja, joita on voitu menestyksellisesti soveltaa prosessien virtaus-, viipymäaika- ja reaktio-olosuhteiden määrittämiseen merkkiainetutkimusten yhteydessä.

Käytännössä prosessimalli annetaan yleensä joko impulssivasteena eli painofunktiona tai analyttisenä aproksimaationa (esim. sekoitinsarjamalli ja sitä kuvaava differentiaaliyhtälö). Näitä malleja voidaan käyttää sellaisenaan mutta useissa tapauksissa saadaan tulokset nopeasti ja havainnollisesti esille simuloimalla.

2a Impulssivaste

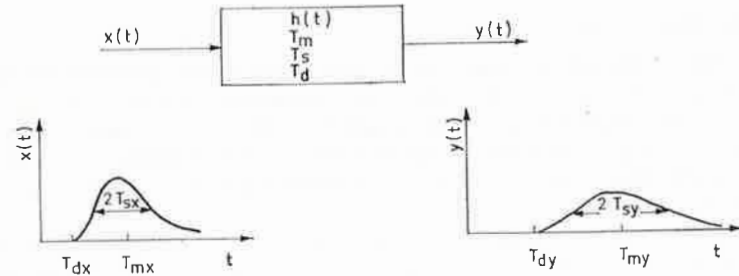
Impulssivaste eli viipymäaikajakautuma (kuva 1) on sinänsä käyttökelpoinen prosessilaitteen malli, kun tehtävänä on laskea prosessin ulostulon konsentraatiomuutokset sisääntulon konsen-



KUVA 1

IMPULSSIVASTE

$$y(t_i) = \sum_{k=0}^{\infty} h_k \cdot x(t_i - k \Delta t)$$



- h(t) = VIIPYMISAIKA JAKAUTUMA
- T_m = KESKIMÄÄRÄINEN LÄPIKULKUAIKA
- T_s = LÄPIKULKUAIKOJEN HAJONTA
- T_d = KUOLLUT AIKA

$$T_{sy}^2 = T_{sx}^2 + T_s^2$$

$$T_{my} = T_{mx} + T_m$$

KUVA 2

KONVOLUUTIO

traatiomuutosten funktiona. Tämä tapahtuu konvoluutiointegraalin avulla (kuva 2). Integraali on matemaattisesti erittäin yksinkertainen, mutta laskentamäärältään suuritöinen. Tässä tulee ATK-tekniikka oikeuksiinsa.

Impulssivaste voidaan määrätä suoraan kertapanostuskokeella. Mikäli kysymyksessä on useita peräkkäin kytkettyjä prosessin osia, voidaan tulla toimeen yhdellä panostuksella, ja konvoluution käänteisoperaatiolla laskea yksittäisten prosessiosien impulssivasteet, täten säästään koeaika ja panostuksia.

Impulssivasteen käyttöesimerkkejä ovat:

- laaduntasausjärjestelmän häiriöitä vaimentavan tehon laskeminen mielivaltaiselle häiriöfunktiolle
- laadunvaihtojan määrittäminen
- kemiallisen reaktion konversioaste (yksinkertaiselle reaktiolle)

2b Analyttinen approksimointi

Menetelmä perustuu määrättyjen, matemaattisesti yksinkertaisesti differentiaaliyhtälöillä kuvattavien prosessimallien, kuten ideaalisekoittimien, yhdistelyyn siten, että kokeellisen mittaustuloksen kanssa saavutetaan tyydyttävä yhtäpitävyys.

Menetelmän edut ovat siinä, että malli saadaan muotoon, joka kuvaa tuloksen riippuvuutta prosessimuuttujista kuten virtauk-

sesta, nestetilavuudesta, lämpötilasta jne. Varjopuolena on analyttinen laskentatyö, jota ei suoraan voida antaa tietokoneen suoritettavaksi. Tätä haittaa voidaan välttää simuloinnin avulla.

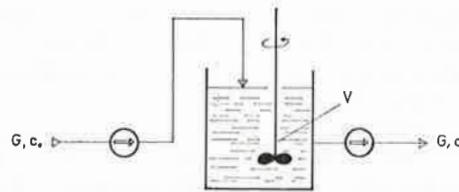
2c Simulointi

Simuloinnille on ominaista, että tutkittava prosessi jaetaan pieniin yksinkertaisiin osiin, joille saadaan ryhmän analyttiset yhtälöt. Analyttisessä tapauksessa yhtälöt pyritään ratkaisemaan eksplisiittisesti yhtälöryhmänä. Simuloinnissa yhtälöitä ei ratkaista, vaan simulointijärjestelmä hakeutuu »tasapainoon» itsetoimisesti.

Eniten käytettyjä simulaattoreita ovat sähköiset analogiakoneet. Nämä soveltuvat erinomaisesti sähkö- ja säätösystemien simulointiin, mutta kemialliset prosessisysteemit vaatisivat niin suuria analogiakoneita sekä vaikeasti fyysikaalisesti toteutettavissa olevia erikoisoperaattoreita, että on etsitty apua numero-koneilta.

Nykyään onkin tietokoneille saatavana kirjasto-ohjelmia, joilla nämä saadaan toimimaan täysin analogiakonetta vastaten. Etuna on huomattavasti suurempien tehtäväkokonaisuuksien käsittelymahdollisuudet sekä monenlaisten erikoisoperaattorien, jopa erityistä simulointia varten ohjelmoitujen osamallien käytömahdollisuus.

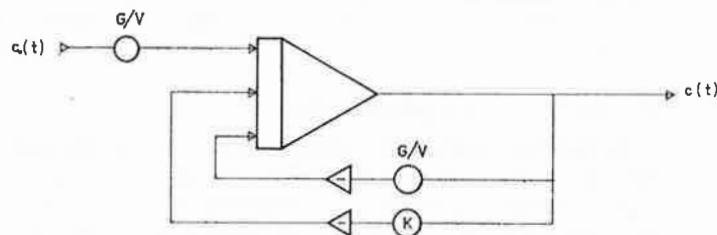
PROSESSI



$$V \cdot \frac{dc(t)}{dt} = G \cdot c_i(t) - G \cdot c(t) - K \cdot V \cdot c(t)$$

$$c(t) = \int \left[\frac{G}{V} \cdot c_i(t) - \frac{G}{V} \cdot c(t) - K \cdot c(t) \right] dt$$

SIMULOINTIMALLI



KUVA 3

SEKOITUSASTIA

Tarkastellaan seuraavassa yksinkertaistetun esimerkin valossa kuinka simulointi tällaista ohjelmaa käyttäen tapahtuu. Oletetaan että meillä on kuvan 3 mukainen sekoitusastian muodostama virtaussysteemi, jossa halutaan tutkia konsentraatiomuutoksia esim. sisääntulevan virtauksen väkevyuden muuttuessa. Lisäksi oletetaan, että säiliössä tapahtuu täydellinen sekoittuminen, mikä on todettu esim. suorittamalla merkkiainekoe, sekä yksinkertainen kemiallinen reaktio. Kuvan osoittamalla tavalla ratkaistaan implisiittisesti ulostulevan konsentraatio $c(t)$ mallia kuvaavasta differentiaaliyhtälöstä. Tätä »ratkaisua» vastaavaa simulointikytkentää eli viestikaaaviota varten tarvitaan seuraavat elementit:

- yksi integraattori
- kolme vakiokertojaa
- kaksi merkinkääntäjää

Käytettäessä tietokonetta simuloinnissa ilmoitetaan sille kuinka eri elementit, jotka numeroidaan, liittyvät toisiinsa, sekä vakiot. Tämän jälkeen muutetaan esim. sisääntuloväkevyttä ja saadaan suoraan tietokoneeseen kytketyltä piirturilta ulostuloväkevyden muutokset. Parametrien muutoksen jälkeen saadaan uusi tulos jne. Tyypillinen laskenta-aika yhdelle tapaukselle on muutamia minuutteja.

Mikäli prosessi sisältää epäjatkuvuksia ja satunnaisesti vaihtelevia suureita myös tämän tyyppiset ilmiöt saadaan kätevästi simuloimalla mukaan.

Kuten edellä kävi ilmi, edellyttää kuvatuolainen simulointi, että käytettävissä on tutkittavan systeemin matemaattinen malli. Jatkuvat toimisten prosessiyksiköiden ollessa kyseessä saadaan merkkiainekokeessa määrättyä eri yksiköiden viipymis-aikajakautuma eli impulssivasteet. Nämä saattavat eräissä tapauksissa olla lähellä täydellistä sekoittumista vastaavaa impulssivastetta eli laskevaa eksponentiaalikäyrää. Käytännössä joudutaan usein kunkin yksikönkin impulssivaste korvaamaan yhdistelemällä puhtaita viiveitä (putkistot) sekä useita, ehkä erikoisia sekoitussäiliöitä. Mallin sovitusta edellyttää käytännössä useita kokeiluja ja mallin parametrin määrittämisessä voidaan hyvällä menestyksellä käyttää pienimmän neliösumman menetelmää. Yleensä mallit ovat lisäksi epälineaarisia parametrin suhteen, mikä vie epälineaarisen regressioanalyysin käyttöön.

3. Sovellutusesimerkkejä

Menemättä yksityiskohtiin esitetään seuraavassa esimerkkejä suoritetuista kokeista, joista ATK:ta on käytetty tulosten käsittelyssä.

Ensimmäisenä esimerkkinä on mineriittilevyn valmistusprosessin tutkimus, jonka tarkoituksena oli selvittää jauhatuste-

vaikutus valkosementin kulkuun mineriittilevyjen valmistusprosessissa. Prosessille oli ominaista, että siinä oli useita palautuksia 1. takaisinkierroja. Merkkiaineita (radioaktiivinen Na 24) käyttäen määrättiin valkosementin kulku prosessissa kahdella eri jauhatustasella. Tulokset voitiin simuloida tietokoneella ja näin tarkastella prosessin käyttäytymistä olosuhteissa, joissa merkkiainetutkimuksia ei suoritettu. Täten säästettiin merkittävästi koekustannuksia (2).

Toisena esimerkkinä mainittakoon sementtitehtaan laaduntasausjärjestelmää, jossa peräkkäin kytkettyjen sekoitussäiliöiden impulssivaste mitattiin merkkiainekokeella. Tulos sovitettiin sekoitinsarjamalliin epälineaarilla regressioanalyysillä, ja tämä tulos käytettiin simuloinnissa, jossa tutkittiin järjestelmään lisättyyn takaisinkierroon vaikutusta prosessille tyypillisten häiriöiden vaimennukseen eri takaisinkiertomäärillä (3).

Kolmantena esimerkkinä on monivaihehaiduttamon vahvalipeän kuiva-ainepitoisuuden säädön tarkastelu. Jotta eri haihdutinyksiköissä tapahtuvasta sekoittumisesta eli viipymäaika-jakautumasta saataisiin tarvittava tieto suoritettiin merkkiainekoe. Tuloksiin sovitettiin sekoitinmalli, joka simuloinnissa yhdistettiin säätimien tapaan kytkettyihin elementteihin. Näin voitiin «kirjoituspyödyän» ääressä kokeilla erilaisia säätötapoja sekä eri häiriötilanteiden vaikutus säädettyyn prosessiin (1).

4. Mittaustekniikka.

ATK:n käyttö merkkiainekokeissa johtaa myös muutoksiin mittaustulosten suhteen. Kun raa'at mittaustulokset joka tapauksessa käsitellään tietokoneessa, herää ajatus suoraan reikä- tai magneettinauhalle rekisteröivästä laitteesta. Kirjoittajien kokemus rajoittuu tällä alalla yhdistelmään, jossa tavantomaiset säteilymittarit liitetään monikanavaisen automaattisen rekisteröintilaitteeseen, yleistarkoituksen suunniteltuun dataloggeriin. Kun tämän rekisteröintinopeus kuitenkin on suuri, maks. 30 mittaussarvoa sekunnissa reikänauhalla, ja kun kokeen yhteydessä usein on tarve rekisteröidä muitakin prosessisuureita säteilymittausten lisäksi, palvelee järjestelmä erinomaisesti myös merkkiainekokeisiin. Markkinoilla on myös saatavissa suoraan pulsseja rekisteröiviä digitaalisia monikanavalaitteita, jotka saattaisivat edustaa vähemmän kallista ratkaisua.

5. Yhteenveto

Edelläolevassa on pyritty tuomaan esille se seikka että merkkiainekokeen suunnittelun yhteydessä on tarkoituksenmukaista heti kiteyttää kokeen perusteet ja perusedellytykset prosessin tarkan tuntemuksen avulla mahdollisimman tiivistettyyn muotoon, s.o. prosessimalliin, joka luonteeltaan saattaa olla yhtälö,

analogiakytkenä, tai useimmin tietokoneohjelma. ATK-tekniikka on lisäksi tuonut prosessiteknilisesti orientoidun simuloitimenetelmän, jonka käyttö on erittäin vaivatonta.

Saattaa käydä niinkin kuten muutamassa tositapauksessa, että mallin avulla suoritettu ennakkolaskenta jo tyydyttävästi selvittää koko ongelman, niin että varsinaista koetta ei tarvitse suorittaaakaan.

Jos koe suoritetaan, voidaan tyytyä muutamassa kokeessa mitattuihin kiintopisteisiin, joiden väliltä mallin avulla saadaan interpoloituja arvoja. Tällainen koetekniikka, joka on yleisesti suosittelava, on erityisen arvokas merkkiainekokeissa, jotka luonteeltaan ovat hetkellisiä.

Kirjallisuus

1. *Männistö and Westerberg*: Dynamic modeling in the pulp and paper industry with the aid of tracer studies. International Symposium on Pulp & Paper Process Control, Vancouver April 21–25 1969.
2. *Rotkirch, Kommonen and Castrén*: The evaluation of results from Tracer Studies on process units, IAEA Symposium on Radioisotope Tracers in industry and Geophysics, Prague 21..25 November 1966.
3. *Castrén*: Laatusaavat systeemit ja Teollisuussovelluksia. Insinöörijärjestöjen koulutuskeskuksen julkaisu 14/65.

Untersuchung des Kohlenhydratstoffwechsels mit Wasserstoffmarkierung*

H. Simon

Chemisches Institut der Fakultät für Landwirtschaft und Gartenbau der Technischen Hochschule München, D805 Freising-Weihenstephan

In den letzten beiden Jahrzehnten sind viele Stoffwechsel- und Biogenese-Prozesse in ihren wesentlichen Grundzügen aufgeklärt worden. Die Ergebnisse wurden hierbei hauptsächlich durch Verwendung von radioaktivem Kohlenstoff erzielt und man kennt daher den Auf- bzw. Umbau des Kohlenstoffskeletts, der zu den verschiedenen Substanzklassen führt, recht gut. Soweit es sich um reduktive Syntheseschritte handelt, kennt man meist auch die Coenzyme, die als Wasserstoffüberträger fungieren.

Um jedoch das räumliche und zeitliche Zusammenspiel der zahlreichen Auf-, Um- und Abbauprozesse, die in einer Zelle ablaufen, besser übersehen zu können, braucht man auch Kenntnisse von Reaktionen, wie Isomerisierungen oder von anderen reversiblen Schritten, die sich nach aussen weder durch messbare Stoff- noch Energieumsetzungen bemerkbar machen, und bei denen das Kohlenstoffskelett der Verbindungen häufig nicht verändert wird. Gerade solche Reaktionen sind in einer Zelle jedoch schwer zu beobachten. Speziell interessieren häufig folgende Fragen: Wieweit erfolgt in einer Zelle unter gegebenen Bedingungen die thermodynamische Gleichgewichtseinstellung zwischen zwei sich im Fließgleichgewicht befindlichen Stoffwechselprodukten? Falls man dies bestimmen kann, lassen sich Aussagen über relative Enzymaktivitäten für den Ort der Zelle machen, an dem die Umsetzungen stattfinden. Diese Aktivitäten können ganz andere sein als die, die man nach Aufbrechen der Zelle bestimmt. Weiterhin ist es häufig wichtig zu wissen, ob die Moleküle eines Stoffwechselprodukts, die an verschiedenen Stellen einer Zelle in verschiedenen Reaktionswegen gebildet werden, miteinander im Austausch stehen, oder ob es dabei zu sogenannten Kompartimentierungen kommt.

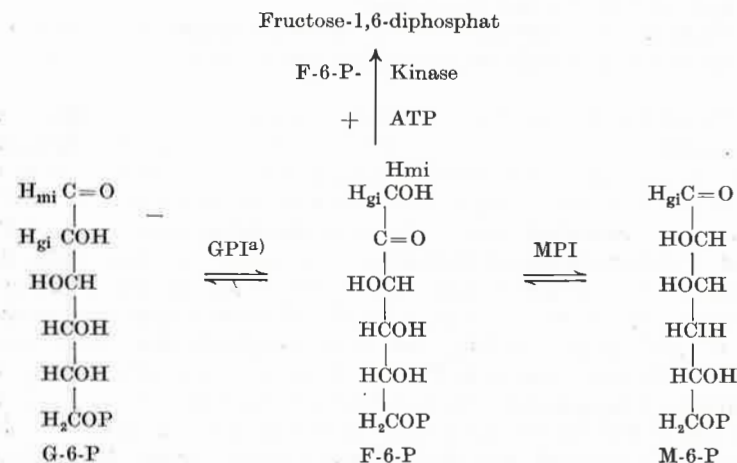
* Vortrag gehalten auf der Tagung der Chemie, Helsinki 22-23.10.1968

Der direkte Beweis solcher Kompartimentierungen ist häufig nicht, oder schwer zu erbringen. Zu Fragen der hier angeschnittenen Art und zu Detailfragen von Reaktionsmechanismen, erhält man, insbesondere beim Kohlenhydratstoffwechsel, durch Verwendung von Wasserstoffisotopen Informationen. Hierzu kann man entweder Stoffwechselprozesse in markiertem Wasser (H_2O/HOT) ablaufen lassen, oder Wasserstoff-markierte Substrate einsetzen und die Wasserstoffisotopen-Verteilung in Zwischen- und Endprodukten bestimmen.

Solche Untersuchungen führten wir z.B. bei der Photosynthese^{1,2}, der alkoholischen Gärung³⁻⁵ und anderen Fermentationen⁶ durch.

Zur Deutung der Ergebnisse musste eine Reihe von Enzymreaktionen in H_2O/HOT oder mit Wasserstoff-markierten Substraten studiert werden.^{3,-12}

Die allgemeine Problematik einer reversiblen enzymatischen Reaktion, die mit einer Wasserstoffverschiebung verbunden ist, sei an dem durch die Glucose-6-phosphat-Isomerase katalysierten Übergang Glucose-6-phosphat \rightarrow Fructose-6-phosphat bzw. Mannose-6-phosphat \rightarrow Fructose-6-phosphat beschrieben.



Schema 1: Wasserstoffübergänge bei den Reaktionen Glucose-6-phosphat \rightarrow Fructose-6-phosphat \rightarrow Mannose-6-phosphat sowie die irreversible Abzugsreaktion zu Fructose-1,6-diphosphat durch Fructose-6-phosphat-Kinase.

a) Abkürzungen: GPI = Glucose-phosphat-Isomerase, MPI = Mannose-phosphat-Isomerase, G-6-P = Glucose-6-phosphat, F-6-P = Fructose-6-phosphat, M-6-P = Mannose-6-phosphat, F-1,6-P = Fructose-1,6-diphosphat, ATP = Adenosintriphosphat, gi bzw. mi bezeichnet das Wasserstoffatom, das durch GPI bzw. MPI bewegt wird.

Falls man diese Reaktionen in Wasserstoff-markiertem Wasser, z.B. H₂O/HOT, ablaufen lässt, oder mit [2-T]-Glucose-6-phosphat bzw. [2-T]-Mannose-6-phosphat in nichtmarkiertem Wasser, so lassen sich folgende Fragen stellen und beantworten:

1. Intra- oder intermolekularer, stereospezifischer Wasserstoff-Übergang und Ausmass des evtl. intramolekularen Übergangs?
2. Hydrid- oder Protonen-Übergang? (Die unwahrscheinliche Annahme eines radikalischen Übergangs wird nicht gemacht).
3. Ist die C-H-Bindungslösung bestimmend für die Reaktionsgeschwindigkeit?
4. Prozentgehalt der T-Fixierung beim einmaligen Übergang G-6-P → F-6-P bzw. M-6-P → F-6-P in H₂O/HOT?
5. Prozentgehalt der T-Fixierung nach Gleichgewichtseinstellung in H₂O/HOT?
Für das Stoffwechselfgeschehen sind dann noch folgende Fragen von Interesse:
6. Sind die Reaktionen in einem bestimmten biologischen System unter gegebenen Bedingungen reversibel, evtl. bis zur Gleichgewichtseinstellung?
7. Tritt bei der Hefegärung ein Nebengleichgewicht von F-6-P zu M-6-P auf, falls als Substrat Glucose angeboten wird?

Nachfolgend soll kurz gezeigt werden, wie mit Hilfe von Wasserstoffisotopen diese Fragen beantwortet werden können: Die Frage nach der Intramolekularität des Übergangs G-6-P → F-6-P kann beispielsweise durch Inkubation von [2-T]-Glucose-6-phosphat mit Glucose-6-phosphat-Isomerase, ATP und Fructose-6-phosphat-Kinase festgestellt werden, falls die Enzymaktivität der Kinase viel höher ist als die der Isomerase (Schema 1). In diesem Fall wird F-6-P schnell und irreversibel in F-1,6-P umgewandelt. Aus dem Vergleich der spezifischen Radioaktivität von G-6-P und F-1,6-P lässt sich sagen, in welchem Umfang der von C-2 des G-6-P gelöste Wasserstoff an C-1 des F-6-P fixiert wird, bzw. in welchem Umfang an C-1 des F-6-P Wasserstoff aus dem Wasser fixiert wird. Methodisch einen etwas anderen Weg sind *Rose* und *O'Connel*¹³ gegangen. Von diesen Autoren wurde die Intramolekularität erstmals für GPI angegeben.

Man findet eine Intramolekularität von 40–80 %. Sie hängt von der Temperatur und der Herkunft des Enzyms ab.

Die Frage der Stereospezifität wurde bereits von *Topper*¹⁴ beantwortet, der zeigen konnte, dass G-6-P mit Glucose-6-phosphat-Isomerase in D₂O inkubiert, auch nach beliebig langen Zeiten nur 1 Atom Deuterium pro Molekül Glucose- bzw. Fructose-6-phosphat fixierte. Bei nichtstereospezifischem Wasser-

stoffübergang müssten nach längeren Zeiten zwei Atome Deuterium in die Hexosephosphate inkubiert werden.

Zur 2. Frage: Hydrid- oder Protonen-Übergang? Da bei Verwendung von Wasserstoff-markiertem Wasser Wasserstoffisotope incorporiert werden, ist anzunehmen, dass es sich um einen Protonenübergang handelt.

Die Frage, ob die C-H-Bindungslösung bei der Isomerasereaktion reaktionsgeschwindigkeitsbestimmend ist, lässt sich durch Messung von Isotopeneffekten bestimmen. Da nach unseren Untersuchungen¹² G-6-P ca. 4-6mal rascher mit Glucose-6-phosphat-Isomerase reagiert als die Moleküle, die an C-2 Tritium gebunden haben, kann man sagen, dass die C-H-Bindungslösung der langsamste Schritt bei der Reaktion ist. (Von *Rose* und *O'Connel*¹³ werden für den Isotopeneffekt Werte um 3 angegeben, allerdings handelte es sich dabei nicht um eine systematische Messung von Isotopeneffekten).

Wieviel Tritium wird in F-6-P fixiert, wenn G-6-P einmal und irreversibel in H₂O/HOT in F-6-P übergeht? Dazu kann wie bei der Bestimmung der Intramolekularität gearbeitet werden.³ Auch in diesem Fall verhindert ein grosser Überschuss an F-6-P-Kinase die Rückreaktion. Man stellt fest, dass bei einem solchen einmaligen Übergang nur 5–7 % Tritium eines Grammatoms Wasserstoff fixiert werden. Hierfür sind zwei Gründe massgebend. Erstens wird zu einem hohen Prozentsatz der Wasserstoff, der an C-2 des G-6-P fixiert ist, intramolekular auf C-1 übertragen. Zweitens tritt bei der Spaltung von H-O-T ein Isotopeneffekt auf, durch den die H-O-Spaltung rascher verläuft als die O-T-Spaltung.¹⁵

Wieviel Tritium wird fixiert, wenn die Reaktion G-6-P ⇌ F-6-P reversibel ist, d.h. wenn für die Enzymaktivitäten die Bedingungen $\frac{\text{GPI}}{\text{F-6-P-Kinase}} \cong 1$ oder $\frac{\text{GPI}}{\text{F-6-P-Kinase}} > 1$ gelten? Bei der Rückreaktion werden die bereits T tragenden F-6-P Moleküle in geringerem Umfang zurückreagieren, da die C-H-Bindungsspaltung gegenüber der C-T-Bindungsspaltung bevorzugt wird. Der molare T-Gehalt im G-6-P und F-6-P wird sich dadurch dem des Wasserstoffs im Wasser um so stärker annähern, je häufiger die Übergänge stattgefunden haben. Bedingt durch einen Gleichgewichts-Isotopeneffekt müssen die molaren T-Gehalte der Substrate auch bei sehr extremem Überschuss des Wassers nicht ganz gleich dem pro Grammatom Wasser werden. Es ist jedoch anzunehmen, dass der Gleichgewichts-Isotopeneffekt, der für die GPI-Reaktion zu $0,98 \pm 0,04$ bestimmt wurde,³ auch für die anderen hier untersuchten Reaktionen nicht weit von 1 abweicht.

Vergleicht man hiermit die T-Fixierung bei einem einmaligen Übergang G-6-P → F-6-P von 5–7 %, so ersieht man daraus,

dass der T-Gehalt in F-6-P eine Funktion des Aktivitätsverhältnisses von GPI: F-6-P-Kinase ist. Diese experimentell gefundene Abhängigkeit ist in Abb. 1 dargestellt.^{11, 12}

Falls man z.B. Hefe in H₂O/HOT Glucose anbietet, die Gärung nach einiger Zeit stoppt, und im F-6-P untersucht, wieviel Tritium an C-1 von F-6-P an der Stelle fixiert ist, die durch GPI bewegt wird, so können wir diesem Molekül ansehen, ob es schon oft die Reaktion G-6-P → F-6-P vor und zurück durchlaufen hat oder nicht. Der andere Wasserstoff an C-1 von F-6-P wird nur durch MPI bewegt, man kann daher sehen, ob F-6-P auch schon intermediär in M-6-P übergegangen war. Aufgrund des in Abb. 1 dargestellten Zusammenhangs lässt sich die relative Enzymaktivität von GPI und F-6-P-Kinase angeben.

Wir haben nunmehr die 7 gestellten Fragen beantwortet (vgl. auch Tab. 1).

Tab. 1. Eigenschaften der Glucose-6-phosphat-Isomerase und Mannose-6-phosphat-Isomerase, soweit sie beim Arbeiten mit Wasserstoff-Markierung von Interesse sind.

	GPI	MPI
Intramolekularität	50–80 % ^{a)}	8–10 %
Isotopeneffekt $\frac{k_H}{k_T}$	5,6 ^{b)}	4,5
T-Fixierung beim einmaligen Übergang	6–8 %	17–18 %
T-Fixierung nach Gleichgewichtseinstellung	100	100 %

a) Die verschiedenen Isoenzyme aus Hefe zeigen unterschiedliche Intramolekularitäten.

b) Enzym aus Kaninchenmuskel, alle anderen Werte für Enzym aus Hefe.

Es gibt jedoch im Kohlenhydratstoffwechsel eine ganze Reihe von Protonen- oder Hydridübergängen, bei denen die gleichen oder entsprechenden Fragen gestellt werden können. Wir haben für die Glykolyse diese Reaktionen systematisch studiert^{3, 7–10, 12, 16} bzw. sind noch dabei. In einigen Fällen konnten dabei Informationen aus der Literatur insbesondere von Rose et al.^{13, 18, 23} verwendet werden.

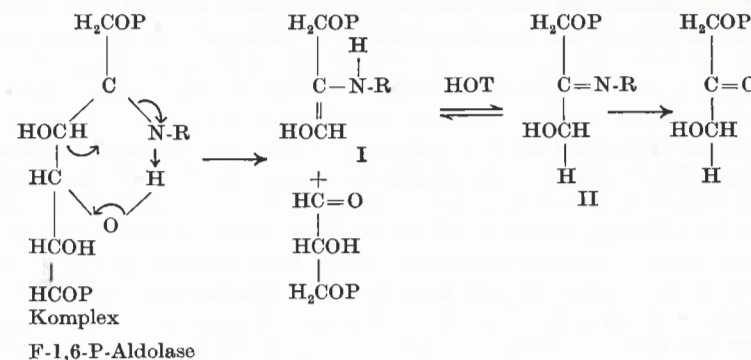
In Tab. 2 sind einige Zahlenwerte für die T-Fixierung beim einmaligen Übergang verschiedener anderer Substrate zusammengestellt.

Tab. 2. T-Fixierung bei einmaligen mit Protonenfixierung verbundenen Übergängen verschiedener Substrate in HOT.

T-Fixierung beim einmaligen Übergang von	Prozent des T-Gehalts pro Grammton H im wasser	Isotopeneffekt der Spaltung von HOT
Dihydroxyaceton-phosphat → Glycerinaldehyd-phosphat	15	6,6
Fructose-1,6-diphosphat → Dihydroxyaceton-phosphat + Glycerinaldehyd-phosphat	40	2,5
Phosphoenolpyruvat → Pyruvat	16	6,4
Pyruvat → Acetaldehyd	40	2,5

Bei dem Übergang Dihydroxyacetonphosphat → Glycerinaldehydphosphat werden 15 % Tritium fixiert. Den gleichen Wert bestimmt man für den Übergang Phosphoenolpyruvat → Pyruvat.³ Im Gegensatz dazu wird bei der Aldolasespaltung und dem Übergang Pyruvat → Acetaldehyd wesentlich mehr T fixiert.

Für die Aldolase-Spaltung könnte man sich dies aufgrund der Befunde von Horecker et al.¹⁷, wonach eine Schiffische Base Zwischenprodukt ist, und der von Rose,¹⁸ wonach Dihydroxyaceton-phosphat in Gegenwart von Aldolase auch ohne Acceptor stereospezifisch Protonen austauscht, wie folgt erklären:



Nach der C-C-Spaltung des F-1,6-P in den Komplex I ist eine Tautomerie zwischen einem Enamin (I) und einer Schiffischen Base (II) möglich, wodurch es zu einem Wasserstoffaustausch an C-3 des Dihydroxyaceton-phosphats kommt. Falls dieser reversible Vorgang einige Male stattfindet, bevor es zur Lösung der C-N-Bindung kommt, kann ein höherer T-Gehalt incorporiert werden, als es bei der irreversiblen Protonenfixierung durch

Zeit Min.	5		10		20	
	Glucose aus G-6-P	Glucose aus Stärke	Glucose aus G-6-P	Glucose aus Stärke	Glucose aus G-6-P	Glucose aus Stärke
1	14	13	12	15	15	14
2	23	1	30	1	10	1
3	12	16	10	8	8	15
4	12	23	23	19	20	19
5	15	40	11	30	8	22
6	15	25	18	25	28	26

Tab. 3. Prozentuale Tritium-Verteilung in Glucose aus Glucose-6-P und Stärke nach Photosynthese in H₂O/HOT.

ein Carbanion zu erwarten wäre. Wir sehen hierin eine gewisse Analogie zu der von uns studierten Hydrazon-Enhydrazin-tautomerie¹⁹ und der leichten Spaltung von Zuckerphenylosazonen in Dihydroxyaceton-phenylosazon und einen Aldehyd.²⁰

Bei der Dehydrierung von Glycerinaldehydphosphat tritt ein Isotopeneffekt von ca. 1,5 auf¹⁶ und bei der Hydrierung von Acetaldehyd ein solcher von 2,0—2,5.⁸

Nachfolgend sollen einige Ergebnisse aus Experimenten mit Grünalgen (*Chlorella pyrenoidosa*), Hefe (*Saccharomyces cerevisiae*) und *Leuconostoc mesenteroides* mitgeteilt werden.

Untersucht man nach Photosynthese von *Chlorella* in T-markiertem Wasser die intramolekulare T-Verteilung in Glucose aus Glucose-6-P und Glucose aus Stärke, so sieht man, dass selbst nach längeren Photosynthese-Zeiten die Glucose aus Stärke, im Gegensatz zu der Glucose aus Glucose-6-P, nur einen sehr geringen T-Gehalt an C-2 aufweist¹ (Tab. 3). Es ergeben sich einige Folgerungen, von denen die, dass das G-6-P, das sich auf dem Weg zur Stärke befindet, mengenmässig gering ist und mit dem Hauptpool an G-6-P in der Zelle nicht im Gleichgewicht steht, ohne weiteres einzusehen sind. Das Gleiche gilt für die Zuckerphosphate, die auf dem Weg zur Stärke sind, vor G-6-P liegen und ausserdem in Cytoplasma vorkommen. D.h. aber, dass wir hier eine Kompartimentierung und sehr wahrscheinlich ein Multienzymsystem vor uns haben. Weiterhin besagt das Ergebnis, wonach an C-2 der Glucose aus Stärke kaum Tritium fixiert ist, dass die Isomerisierung G-6-P \rightleftharpoons F-6-P irreversibel und der Wasserstoffübergang zu einem sehr hohen Grad intramolekular ist.^{20a)}

In Tab. 4 sind Ergebnisse der T-Verteilung in G-6-P, F-6-P, M-6-P und F-1,6-P nach anaerober Gärung in HOT aufgeführt. Die Zahlen geben den prozentualen T-Gehalt, bezogen auf

Tab. 4. T-Gehalt in Zwischenprodukten nach anaerober Gärung. Der T-Gehalt eines Grammatoms Wasserstoff im Wasser = 100 Prozent.

Position	Zuckerphosphate			
	G-6-P	F-6-P	M-6-P	F-1,6-P
GPI-Stellung ^{a)}	24,4 ± 1,1	16,7 ± 1,8	24,6 ± 2,0	22,6
GPI-Stellung	22,4	—	—	—
MPI-Stellung	17,2 ± 0,8	12,0 ± 1,3	65,5 ± 4,6	—
T an C-3 + 4 + 5	5,5	12,0 ± 1,4	7,3 ± 0,7	285
T an C-3 + 4 + 5	5,2	—	—	—

a) Wasserstoff an C-1 von G-6-P (vgl. Schema 1 und Abkürzungen).

den T-Gehalt pro Grammatom Wasserstoff des Wassers. Letzterer ist gleich 100 % gesetzt. Wie man aus dem T-Gehalt der GPI-Stellung in G-6-P bzw. F-6-P ersieht, findet der reversible Übergang G-6-P \rightleftharpoons F-6-P im stationären Fließgleichgewicht nicht sehr häufig statt, bevor F-6-P irreversibel zu F-1,6-P abreagiert. Bei häufiger Vor- und Rückreaktion müsste der T-Gehalt näher bei 100 % liegen. Dies ist überraschend, da nach Untersuchungen von Enzymaktivitäten z.B. in *Saccharomyces carlsbergensis* Typ 74 die GPI-Aktivität ca. 20—25mal höher ist als die der F-6-P-Kinase.²¹ Da G-6-P an C-1 und F-6-P in der MPI-Stellung Tritium fixiert haben, ergibt sich, dass bei Einsatz von Glucose ein Nebengleichgewicht F-6-P \rightleftharpoons M-6-P existiert. Die Aktivität der MPI ist der der GPI vergleichbar und nicht viel höher als die der F-6-P-Kinase.

An den C-Atomen 3, 4 und 5 der Monophosphate ist im Vergleich zum F-1,6-P nur ein sehr geringer T-Gehalt fixiert. Dies steht im Einklang mit der bekannten Tatsache, dass die stark exergonische F-6-P-Kinase-Reaktion unter diesen Verhältnissen nicht reversibel ist. Es ist fraglich, ob der geringe, aber signifikante T-Gehalt an C-3, 4 und 5 der Monophosphate durch eine Phosphatase-Aktivität (im Verlauf einer geringen Gluconeogenese) bedingt ist. Der hohe T-Gehalt an C-3, 4 und 5 von F-1,6-P, der dem Sättigungswert nahekommt, zeigt, dass die Aktivität der Aldolase und Triose-Isomerase in Hefe hoch ist. Es wäre jedoch zu erwarten, dass der T-Gehalt an C-1 von F-1,6-P nur noch etwa halb so hoch wäre, wie in den Monophosphaten, da durch die Wirkung der Triose-Isomerase und Aldolase ein Austausch zwischen den C-Atomen 1—3 und 4—6 eingetreten sein müsste. Durch Einsatz von [6-¹⁴C]-Glucose konnten wir jedoch zeigen, dass es trotz der hohen Aldolase- und Triose-Isomerase-Aktivität nicht zu einer völligen Gleichverteilung zwischen C-1 bis C-3 und C-4 bis C-6 der Hexose

kommt.²⁴ Dies wurde von anderen Autoren an anderen Systemen auch schon gefunden.^{22, 23}

Der hohe T-Gehalt in der MPI-Stellung des Mannose-6-phosphats kann wie folgt erklärt werden: Im Gegensatz zu G-6-P und F-6-P ist M-6-P nicht Durchgangsstation im Fließgleichgewicht der Glykolyse, falls Glucose angeboten wird. Da beim Übergang M-6-P → F-6-P ein hoher Isotopeneffekt auftritt (vgl. Tab. 1), kann sich Tritium an C-2 von M-6-P anreichern.

Die Ergebnisse nach aerober Glykolyse sind in Tab. 5 wieder gegeben.

Tab. 5. T-Gehalt in Zwischenprodukten nach aerober Gärung. Der T-Gehalt eines Grammatoms Wasserstoff im Wasser = 100 Prozent.

Position	G-6-P	F-1,6-P	M-6-P	Guanosindiphosphat-mannose
GPI-Stellung	17,5	13,9	8,7 ^p	22,6
MPI-Stellung	7,8	7,4	8,7	68,4
T an C-3 + 4 + 5	15,5	248	8,5	26,6
C-6	0,5	15,6	0,3	2,7

Die intramolekulare T-Verteilung unterscheidet sich bei G-6-P und M-6-P von den anaeroben Versuchen. In G-6-P ist an den C-Atomen 3, 4 und 5 etwa 3mal mehr T fixiert als in den anaeroben Versuchen. Das spricht für das Abfließen des Pentosecyclus. Besonders auffallend ist Mannose-6-phosphat verschieden. An C-2 von M-6-P ist nur 1/8 des T fixiert, das bei anaeroben Versuchen an dieser Stelle gefunden wird. Guanosindiphosphat-mannose dagegen hat eine T-Verteilung, die von der des M-6-P stark verschieden ist. Man muss daraus schliessen, dass es eine Kompartimentierung für das Mannosegerüst gibt. M-6-P fließt in das Kompartiment von Guanosindiphosphat-mannose, wird da unter starkem Tritiumeinbau umgesetzt und fließt nicht zurück. Eine gewisse Sonderstellung des Mannosegerüsts geht auch aus anderen Befunden hervor. Gibt man im Sauerstoffstrom verarmter Hefe [¹⁴C]-Glucose, so ist die spezifische Radioaktivität der Mannose aus Guanosindiphosphat-mannose auch noch nach beträchtlichen Umsätzen von Glucose bis zu 50 % geringer als die eingesetzte Radioaktivität der Glucose.²⁴

Schliesslich soll noch die T-Verteilung im Äthanol und einigen anderen Produkten nach anaerober und aerober Glykolyse gezeigt werden (vgl. Tab. 6): Im Äthanol können wir drei Positionen unterscheiden: Die Methylgruppe, der Wasserstoff, der bei der Decarboxylierung von Pyruvat fixiert wird und der, der von NADH auf Acetaldehyd übertragen wird („NAD-Stellung“).

Tab. 6. T-Gehalt in einigen Produkten der alkoholischen Gärung.

Anaerob		Aerob	
Substanz	Prozent a) T-Gehalt	Substanz	Prozent T-Gehalt
Pyruvat	44	Glycerin	297
Phosphoenolpyruvat	23	Glycerin-1-P	308
Äthanol	183	Äthanol	243
CH ₃ -Gruppe des Äthanols	43	CH ₃ -Gruppe des Äthanols	46
NAD-Stellung des Äthanols	79	NAD-Stellung des Äthanols	117
H Dearb ^{b)}	58	H Dearb	80

- a) Der T-Gehalt eines Grammatoms Wasserstoff in Wasser = 100 Prozent.
b) Der Wasserstoff, der beim Übergang Pyruvat Acetaldehyd fixiert wird.

Ohne Isotopeneffekte, intramolekularen Protonenübergängen bzw. bei völliger Reversibilität aller Prozesse bis zur Gleichgewichtseinstellung könnten 300 % T in Äthanol incorporiert werden. Es sind beim anaeroben Arbeiten 183 %. Bei aeroben Arbeiten ist etwa gleich viel T in der Methylgruppe von Äthanol und Pyruvat, dagegen wesentlich mehr in der „NAD-Stellung“ und 80 % in der des Decarboxylierungswasserstoffs. Der Grund ist folgender: Die Hefe veratmet in Gegenwart von Sauerstoff auch das Äthanol. Der erste Schritt ist hierbei die Dehydrierung durch die Alkoholdehydrogenase. Diese reagiert jedoch ca. 4mal rascher mit den nichtmarkierten Molekülen.⁸ Dadurch werden die zurückbleibenden an Tritium angereichert. Entsprechendes gilt für die Oxidation des Acetaldehyds.

Bietet man Hefe in normalen Wasser Hexosen an, die spezifisch T-markiert sind, so lassen sich die in H₂O/HOT erhaltenen Ergebnisse bestätigen bzw. weitere Informationen gewinnen.

Die Tabellen 7 und 8 zeigen die Ergebnisse:

Tab. 7. T-Gehalt des Äthanols bzw. der Methylgruppe nach anaerober Vergärung verschiedener positionsmarkierter Hexosen.

Eingesetzte Hexose	T-Gehalt des Äthanols %	T-Gehalt der CH ₃ -Gruppe %	% T-Verlust bzw. Intramolekularität
Glucose-1-T	35	33	30 Verlust
Glucose-6-T	38	37,5	24 Verlust
Glucose-2-T	10,5	10,0	20 ^{a)} Intramolek.
Mannose-2-T	1,6	1,6	3,2 ^{a)} Intramolek.

- a) Unter Berücksichtigung des Austauschs durch Pyruvat-Kinase ergibt sich tatsächlich ein höherer Wert der Intramolekularität.

Tab. 8. Vergärung verschiedener T-markierter Glucosen unter aeroben Bedingungen.

	Glucose-1-T-6- ¹⁴ C		Glucose-3-T	Glucose-6-T-1- ¹⁴ C	
	T	¹⁴ C		T	¹⁴ C
Spez. Isotopengehalt des Äthanolbezogen auf Glucose %	41	59	—	45	44
Spez. T-Gehalt des Acetaldehyds und der Essigsäure	36,5; 36,5		—	44	
Tritium im Wasser ^{a)}	28		72	28,5	
Tritium in Hefe ^{a)}	17		18,7	25	

a) Bezogen auf die gesamte T-Menge in der eingesetzten Glucose.

Zunächst die Resultate bei anaerober Gärung:

Bei Einsatz von [1-T]-Glucose sollte ohne jeden T-Verlust die Methylgruppe des Äthanol 50 % der molaren Aktivität der Glucose haben, da das aus C-1 und C-2 entstehende Äthanol durch das aus C-5 und C-6 entstehende 1:1 verdünnt wird. Falls das Äthanol 35 % des T-Gehalts der Glucose besitzt, gehen 30 % T verloren. Der Verlust von T an C-1 muss höher sein als an C-6, da er durch die Wirkung der Mannose-6-phosphat-Isomerase und die Pyruvatkinase auf der Stufe des Pyruvats zustandekommt. Das T an C-6 geht dagegen vermutlich nur durch die Wirkung der Pyruvat-Kinase verloren.²⁵

Aufgrund der hohen Intramolekularität der PGI-Reaktion sollte T von C-2 der Glucose in der Methylgruppe des Äthanol auftauchen. Dies ist in der Tat der Fall. Der wesentlich geringere T-Gehalt in Äthanol bei Einsatz von [2-T]-Mannose ist in Übereinstimmung mit der wesentlich geringeren Intramolekularität der Mannose-6-phosphat-Isomerase-Reaktion.⁷

In Tab. 7 sind die Ergebnisse nach aerober Vergärung von [1-T]-, [3-T]- und [6-T]-Glucose wiedergegeben. Es ergeben sich folgende Aussagen: Der T-Verlust von [1-T]-Glucose in das Wasser ist bei aeroben Versuchen nicht höher als bei anaeroben Versuchen (vgl. Tab. 6 and 7). Aus dem Prozentsatz des Tritiums, das von [3-T]-Glucose in das Wasser gelangt, kann man schließen, dass 28 % der eingesetzten Glucose zu Pentosen werden. Da im Pentosecyclus aus 3 Pentosen wieder 2 Hexosen werden, würde das einem Anteil des Pentosecyclus von 9,3 % entsprechen. Diesen Wert für den Pentosecyclus überprüften wir nach Wood, Katz und Landau²⁶ durch Einsatz von [1-¹⁴C]-Glucose und [6-¹⁴C]-Glucose. Die ¹⁴C-Aktivität des Äthanol aus [1-¹⁴C]-

Glucose betrug 44 % und die aus [6-¹⁴C]-Glucose 59 %. Daraus berechnen sich für den Anteil Pentosecyclus 9,7 %. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem aus [3-T]-Glucose erhaltenen Wert.

Die partielle Kompartimentierung von reduzierten Pyridinnukleotiden sei an einem anderen von uns untersuchten Beispiel gezeigt:

Leucomostoc mesenteroides vergärt Glucose zu je einem Mol Kohlendioxid, Äthanol und D-Lactat. Bei dieser Fermentation werden bei 12 Reaktionsschritten Wasserstoffbindungen gelöst bzw. gebildet.

Bei den Übergängen (vgl. lit.cit.)⁶:

Glucose-6-phosphat → Gluconsäure-6-phosphat
 Gluconsäure-6-phosphat → Ribulose-5-phosphat und
 Glycerinaldehyd-3-phosphat → 3-Phosphoglycerinsäure
 fallen insgesamt 3 reduzierte Pyridinnucleotide an, die bei den Schritten

Acetylphosphat → Acetaldehyd

Acetaldehyd → Äthanol

Pyruvat → Lactat

verbraucht werden.

Es erhebt sich die Frage, ob die bei den Dehydrierungsschritten gebildeten drei Moleküle von reduzierten Pyridinnucleotiden für alle drei Reduktionsschritte in gleichem Umfang herangezogen werden, oder ob das bei einem bestimmten Dehydrierungsschritt gebildete reduzierte Pyridinnucleotid bevorzugt für einen der Hydrierungsschritte verwendet wird?

Mit dieser Frage beschäftigten sich auch bereits Kemp und Rose.²⁷ Aus Tab. 9 ist zu ersehen, dass der Wasserstoff von C-1 und C-3 der Glucose von den Pyridinnucleotiden so übertragen wird, dass meist weniger als 10 % des Wasserstoffs in das Medium gelangen. Der Wasserstoff von C-4 der Glucose taucht dagegen zu weniger als 1 % in Äthanol und Lactat auf. Er geht offensichtlich beim Übergang Ribulose-5-phosphat in Xylulose-5-phosphat völlig verloren. Man ersieht daraus, dass im Gegensatz zur Reaktion der Glucose-6-phosphat-Isomerase, bei der der Protonenübergang in hohem Masse intramolekular ist, die Xylulose-5-phosphat-3-Epimerase keinen partiell intramolekularen Protonenübergang bewirkt oder eine hohe Aktivität hat. Diese Befunde zeigen, dass der T-Einbau in die von Pyridinnucleotiden übertragenen Positionen der Produkte, der bei der Fermentation in H₂O/HOT beobachtet wird, von [1-T]-Glycerinaldehyd-3-phosphat stammt. Dies entsteht aus Xylulose-5-phosphat, dessen Wasserstoff an C-3 nahezu völlig mit dem Medium äquilibriert ist. Dies spricht eindeutig für eine hohe

Aktivität der Xylulose-5-phosphat-3-Epimerase, da sonst die Äquilibrierung nicht zu verstehen ist.

Wie die Tab. 9 weiter zeigt, werden die verschiedenen Wasserstoffe der Glucose, die von Pyridinnukleotiden übertragen werden, in unterschiedlichem Masse in den Produkten fixiert. So wird der Wasserstoff von C-1 der Glucose stark bevorzugt in die Stellung des Äthanol übertragen, deren Wasserstoff beim Übergang Acetaldehyd → Äthanol fixiert wird. Bezogen auf den Wasserstoff, der bei der Reduktion von Pyruvat zu Lactat übertragen wird, 3,3 bis 4,4mal häufiger. Die entsprechenden von *Kemp* und *Rose*²⁷ gefundenen Werte sind für den Stamm ATCC 12 291 wesentlich kleiner. Zwischen den verschiedenen Stämmen ist kein wesentlicher Unterschied. Auch in dem Wasserstoff, der beim Übergang Acetat → Acetaldehyd fixiert wird, ist nach Inkubation von [1-T]-Glucose zwischen 1,4—2,1mal mehr Tritium fixiert als in der "LDH-Position". *Kemp* und *Rose*²⁷ fanden hier den Faktor 1,4.

Die hier erwähnten Arbeiten wurden dankenswerterweise vom Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung, wie der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Tab. 9. Prozentuale T-Verteilung in den von PN übertragenen Wasserstoffpositionen der Produkte.

Verwendeter Stamm ATCC-No	Markiertes Substrat bzw. Medium	Prozent T-Fixierung bezogen auf T-Gehalt der Glucosen			Verhältnis	unumgesetztes Substrat in Proz.	T in Wasser	wiedergefundenes Tritium in Prozent d)
		HADH a)	HAcR b)	HLDH c)				
12 291	1-T-Glucose	49,4	21,4	14,9	3,3 : 1,4 : 1,0	9,0	—	
12 291	»	63,9	26,0	18,2	3,5 : 1,4 : 1,0	6,4	112	
8 293	»	58,8	23,3	13,3	4,4 : 1,7 : 1,0	5,6	106	
8 293	»	60,8	22,9	13,7	4,4 : 1,7 : 1,0	12,0	106	
10 882	»	58,5	27,8	13,4	4,4 : 2,1 : 1,0	0,0	0,4	
12 291	3-T-Glucose	35,8	35,0	29,8	1,3 : 1,3 : 1,0	4,6	—	
12 291	»	24,6	26,0	24,6	1,0 : 1,1 : 1,0	1,0	86	
12 291	4-T-Glucose	29,2	18,1	0,1	—	—	—	
12 291	H ₂ O/HOT	28,8	23,9	38,2	0,76 : 0,5 : 1,0	94,8	95	
12 291	»			26,4	1,1 : 0,9 : 1,0			

- a) Wasserstoff, der von Alkoholdehydrogenase übertragen wird
- b) » » » Acylreduktase » » »
- c) » » » Lactatdehydrogenase » » »
- d) bezogen auf umgesetztes Substrat

Literatur

1. *H. Simon, H. D. Dorrer* und *A. Trebst*, *Z. Naturforschg.* **19b**, 734 (1964).
2. *A. Trebst, H. D. Dorrer* und *H. Simon*, in *T. W. Goodwin* (Editor), *Biochemistry of Chloroplasts*, Vol. 2, 191, Academic Press, London and New York (1967).
3. *H. Simon, R. Medina* und *G. Müllhofer*, *Z. Naturforschg.* **23b**, 59 (1968).
4. *K. Schmidt, G. Müllhofer* und *H. Simon*, *Z. Naturforschg.* **23b**, 64 (1968).
5. *H. Simon* und *R. Medina*, *Z. Naturforschg.* **23b**, 236 (1968).
6. *P. Rauschenbach* und *H. Simon*, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* **394**, 1330 (1968).
7. *H. Simon* und *R. Medina*, *Z. Naturforschg.* **21b**, 496 (1966).
8. *D. Palm*, *Z. Naturforschg.* **21b**, 540 (1966), **21b**, 547 (1966).
9. *D. Palm, T. Fiedler* und *D. Ruhrseitz*, *Z. Naturforschg.* **23b**, 623 (1968).
10. *D. Palm, W. Rambeck* und *H. Simon*, *Z. Naturforschg.* **23b**, 881 (1968).
11. *H. Simon* und *K. Schmidt*, unveröffentlicht.
12. *H. Simon* und *L. Gonzalez de Galdeano*, unveröffentlicht.
13. *I. A. Rose* und *E. L. O'Connell*, *J. Biol. Chem.* **236**, 3086 (1961).
14. *Y. J. Topper*, *J. Biol. Chem.* **225**, 419 (1957).
15. Übersichtsarbeit: *H. Simon* und *D. Palm*, *Angew. Chem.* **78**, 993 (1966), *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 920 (1966).
16. *W. Rambeck*, Dissertation Techn. Hochschule München 1968.
17. *E. Grazi, T. Cheng* und *B. L. Horecker*, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **7**, 250 (1962).
18. *I. A. Rose*, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 5835 (1958).
19. *H. Simon* und *W. Moldenhauer*, *Chem. Ber.* **100**, 1949 (1967).
20. *H. Simon* und *W. Moldenhauer*, *Chem. Ber.* **102**, 1191 (1969).
- 20a. *C. Fedtke*, Dissertation, Göttingen 1968.
21. *F. A. Hommes*, *Arch. Biochem. Biophys.* **113**, 324 (1966).
22. *P. Schambye, H. G. Wood* und *G. Popiak*, *J. Biol. Chem.* **206**, 875 (1954).
23. *I. A. Rose, R. Kellermeyer, R. Stjernholm* und *H. G. Wood*, *J. Biol. Chem.* **237**, 3325 (1962).
24. *H. Simon* und *H. Wacker*, unveröffentlicht.
25. *I. A. Rose*, *J. Biol. Chem.* **235**, 1170 (1960).
26. *H. G. Wood, J. Katz* und *B. R. Landau*, *Biochem. Z.* **338**, 809 (1963).
27. *R. G. Kemp* und *I. A. Rose*, *J. Biol. Chem.* **239**, 2998 (1964).

Mot värk och för lindrande av förkylningsssymtom



Ascalvit[®] analgetikum i form av brustabletter

1 brustablett innehåller: Acid. acetylsalic. 500 mg, Coffein. natr. benz. 60 mg, Acid. ascorb. 100 mg, Calc. lactobion. 150 mg, Natr. bicarb. 1745 mg.

Förpackningar: 10 brustabletter

RECEPTFRITT PÅ APOTEK

SANDOZ

Hallonnäsgatan 8, Helsingfors 21



FINSKA
KEMISTSAMFUNDETS
MEDDELANDEN

Annonsspris
på annonssidor, $\frac{1}{2}$ sida 150:—
—, — $\frac{1}{4}$ sida 80:—
på bakpärmen, hela sidan 200:—

Prenumerationspris
i Finland 15:—
till utlandet 18:—

**Annonser
och prenumerationsärenden**
Fil. mag. Björn Holm
Kaserngatan 16 A 9 a
Helsingfors 13
Telefon 46 04 11/323.

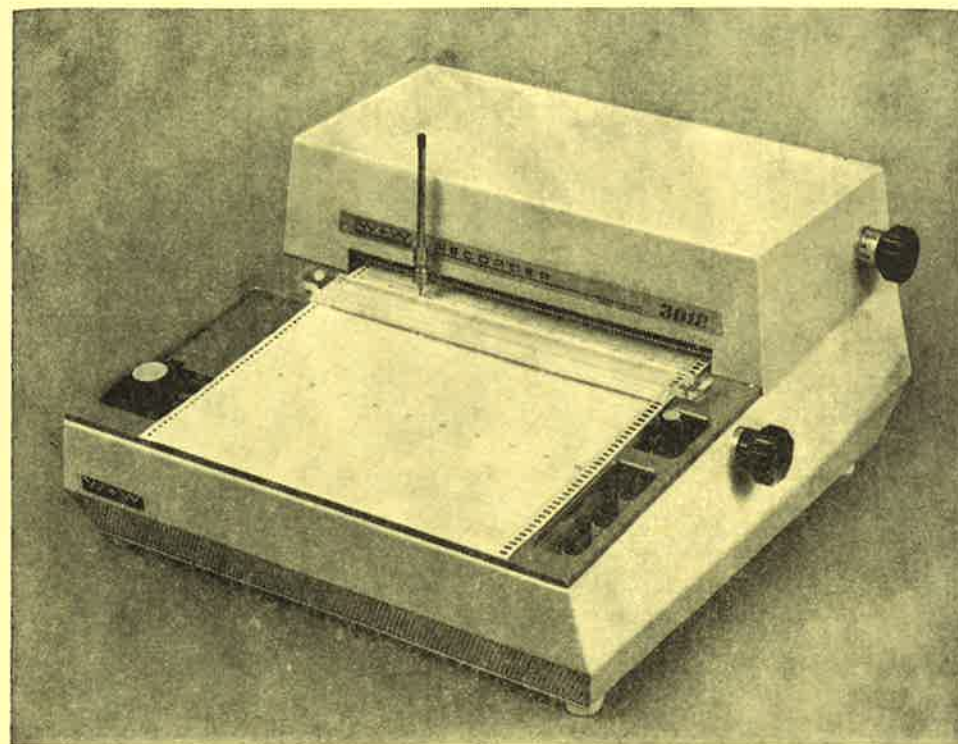
SUOMEN
KEMISTISEURAN
TIEDONANTOJA

Ilmoitushinnat
ilmoitussivulla, $\frac{1}{2}$ sivu 150:—
—, — $\frac{1}{4}$ sivu 80:—
takakannessa, koko sivu 200:—

Tilaushinta
Suomessa 15:—
Ulkomailla 18:—

Ilmoitus- ja tilausasiat
Fil. maist. Björn Holm
Kasarminkatu 16 A 9 a
Helsinki 13
Puhelin 46 04 11/323

PIIRTUREITA



W+W · ELECTRONIC · BASEL · SWITZERLAND

VERRATKAA — JA VALITKAA W+W-LAATUA

Teknisiä tietoja

- mitta-alueet 1mV ylöspäin
- tarkkuus parempi kuin 0,2 %
- toistettavuus parempi kuin 0,1 %
- paperileveys 250 mm
- paperinopeus 4 tai 12 eri nopeutta
- piirtonopeus 250 mm/0,4–0,8 s mallista riippuen
- kuulalaakeroitu kynänpidin; **Rotring** tai kuulakärkikynä

STANDARDIPIIRTURIT

- yhden tai useamman alueen Lineaariset
- yhden tai useamman alueen LIN/LOG
- yhden tai useamman alueen Integraattorilla varustetut

MONIPUOLINEN LISÄVÄLINEISTÖ

KAUKOMARKKINAT OY

KVALITETKVALITETKVALITETK

B. Braun Melsungen

Apparatebau

Thermomix II

Kontrollthermometer

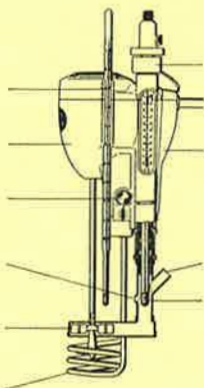
Spaltmotor, 7,5 W

Kontrollglimmlampe

Düse für Strahlrührung

Umwälzpumpe 12 l/min

Tauchheizkörper, 800 W

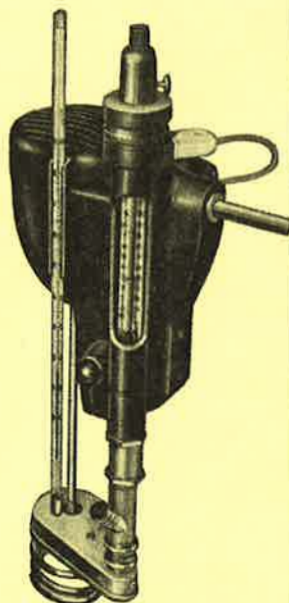


Kontaktthermometer

Thyristorrelais

Entnahmestutzen für
Thermostatwasser

Quecksilberkugel des
Kontaktthermometers
im Wasserstrom



Ni undviker

1. misslyckanden i arbetet
2. det ständiga vaktandet av arbetet
3. avbrott i arbetet
4. servicekostnaderna

då Ni skaffar Er en termostat av erkänt god kvalitet. Brauntermostaterna fungerar säkert och noggrant, de håller även i frätande atmosfär, de tar föga plats och är dessutom vackra att se på.

G.W.BERG & CO