ŐSZI RADIOKÉMIAI NAPOK 2011

Sopron, 2011. október 26–28

A konferencia programja és előadás kivonatai

Őszi Radiokémiai Napok 2011

Sopron, 2011. október 26–28

A konferencia szervezői:



az MTA Radiokémiai Bizottság és munkabizottságai (URL: <u>http://www.kfki.hu/~cheminfo/osztaly/bizott/radio.html</u>)

és



a Magyar Kémikusok Egyesülete Radioanalitikai Szakcsoportja (URL: <u>http://www.mke.org.hu</u>)

> A kiadványt szerkesztette: Szentmiklósi László az MTA Radiokémia Bizottság titkára E-mail: <u>szentm@iki.kfki.hu</u>

> > Tördelés: Kovácsné Tóth Zita

ISBN 978-963-9970-19-9

TARTALOM

| Regisztráció, szállás, étkezés és közlekedés | 4 |
|---|----|
| A konferencia programja | 7 |
| A konferencia előadás kivonatai - szerda | 12 |
| "Hevesy György Ifjúsági Nívódíj" - pályázatok | 21 |
| A konferencia előadás kivonatai - csütörtök | 69 |
| A konferencia előadás kivonatai - péntek | 81 |
| Résztvevők listája | 89 |

Regisztáció

Hotel Sopron, 9400, Sopron, Fövényverem u. 7.

2011. október 26., szerda, 11:00 - 14:00

Szállás és étkezés

Hotel Sopron, 9400, Sopron, Fövényverem u. 7.

2011. október 26., szerda

| Ebéd: | 12:00 - 14:00 |
|----------|---------------|
| Vacsora: | 19:00 - |

2011. október 27., csütörtök

| 07:30 - 09:00 |
|---------------|
| 12:10 - 13:45 |
| 19:30 - |
| |

| 2011. október 28., péntek | |
|---------------------------|---------------|
| Reggeli: | 07:30 - 09:00 |
| Ebéd: | 11:45 - |

<u>Közlekedés</u>

Autóbusz menetrend:

http://ujmenetrend.cdata.hu/uj_menetrend/volan/index.php

Vasúti menetrend:

http://elvira.mav-start.hu/

Autó:

GPS N: 47.689336 GPS E: 16.594149

<u>Térkép</u>



A konferencia

PROGRAMJA

SZERDA Cím 14:00 - 14:10Az Őszi Radiokémiai Napok 2011 megnyitása Homonnay Zoltán MTA RKB, Vajda Nóra/Osváth Szabolcs MKE Elnök: Wojnárovits László I. szekció 14:10 - 14:15 szekció megnyitasa Vértes Attila: MEGEMLÉKEZÉS RUDOLF LUDWIG MÖSSBAUER 14.15 - 15:00MÜNCHEN, 1929. JANUÁR 31. – MÜNCHEN-GRÜNWALD, 2011. SZEPTEMBER 14. Vincze Árpád: FUKUSHIMA: ELŐZETES TAPASZTALATOK ÉS 15:00 - 15:25KÖVETKEZMÉNYEK Homonnay Zoltán: FUKUSHIMA ACCIDENT: WHAT HAPPENED" -15:25 - 15:50 DR. M. BABA (SENDAI, JAPAN) SZEPTEMBERI BESZÁMOLÓ-JÁNAK ISMERTETÉSE 15:50 - 16:15 Szünet II.szekció Elnök: Homonnay Zoltán 16:15 - 16:35 Környei József, Baranyai Lajos, Tóth Gergely, Szemenyei Erzsébet: A VESE MORFOLÓGIAI ÉS FUNKCIONÁLIS LEKÉPEZÉSE RADIOAKTÍV NYOMJELZŐ ANYAGOKKAL 16:35 - 16:55 Osváth Szabolcs, Dóczi Rita, Oláh Zita, Czifrus Szabolcs, Pesznyák Csilla, Légrády Dávid: RADIOKÉMIAI ISMERETEK A BME ORVOSI FIZIKA MSc KÉPZÉSÉN 16:55 - 17:20szünet III.szekció

- 17:20 18:50 A RADIOKÉMIAI BIZOTTSÁG NYÍLT ÜLÉSE
- **19:00** Vacsora

CSÜTÖRTÖK

- 09:00 09:10 A konferencia Előadói Nívódíjért folyó verseny megnyitása Solymosi József / Lévay Béla
- **IV.szekció** Elnök: Környei József
- Megjegyzés: Hevesy György Előadói Nívódíjáért versenyezők

09:10 – 09:30 Nagy Gábor: HORDOZHATÓ ENERGIASZELEKTÍV SUGÁRZÁSMÉRŐ SZONDA KIFEJLESZTÉSE PIN DIÓDA ALKALMAZÁSÁVAL

- 09:30 09:50 Berkesi Kata, Varga Kálmán, Horváth Dávid, Pintér Tamás: TÖBBCÉLÚ RADIOIZOTÓPOS NYOMJELZÉSES MÓDSZER ALKALMAZÁSA KONTAMINÁCIÓS ÉS KORRÓZIÓS FOLYAMATOK VIZSGÁLATÁRA FÉM SZERKEZETI ANYAGFELÜLETEKEN
- 09:50 10:10 Horváth Dávid, Berkesi Kata, Varga Kálmán, Pintér Tamás: AZ IN-SITU RADIOIZOTÓPOS NYOMJELZÉSES ELEKTRÓDSÜLLYESZTÉSES MÓDSZER TOVÁBBFEJLESZTÉSE PORÓZUS FÉMELEKTRÓDOK VIZSGÁLATÁRA
- 10:10 10:30 Illés Erzsébet, Takács Erzsébet, Dombi András, Gajdáné Schrantz Krisztina, Gonter Katalin, Wojnárovits László: NAGYENERGIÁJÚ IONIZÁLÓ SUGÁRZÁS ALKALMAZÁSA KETOPROFEN VIZES OLDATÁNAK BONTÁSÁRA
- 10:30 10:55 szünet
- V.szekció Elnök: Kónya József
- Megjegyzés: Hevesy György Előadói Nívódíjáért versenyezők
- 10:55 11:15 Homlok Renáta, Takács Erzsébet, Wojnárovits László: KLÓRTARTALMÚ SZERVES VEGYÜLETEK SUGÁRZÁSOS LEBONTÁSA SZENNYVÍZBEN
- 11:15 11:35 Rácz Gergely, Csay Tamás, Takács Erzsébet, Wojnárovits László: BIOLÓGIAI ÚTON NEM LEBOMLÓ ANTIBIOTIKUMOK DEGRADÁCIÓJA HÍG VIZES OLDATOKBAN
- 11:35 11:55 Szabó László, Takács Erzsébet, Homlok Renáta, Tóth Tünde, Wojnárovits László: TOXICITÁS VÁLTOZÁSA GYÓGYSZERMARADVÁNYOK VIZES OLDATAIBAN SUGÁRZÁSOS LEBONTÁS SORÁN

- 11:55–12:10 Szavazás a konferencia legjobb fiatal előadójára
- 12:10-13:45 Ebédszünet
- VI.szekció Elnök: Lázár Károly
- 13:45–14:05 Kuzmann Ernő, Stichleutner Sándor, Sápi András, Varga Lajos Károly, Havancsák Károly, Skuratov Vladimir, Homonnay Zoltán, Vértes Attila: NAGYENERGIÁJÚ NEHÉZ IONOKKAL BESUGÁRZOTT FINEMET MÖSSBAUER VIZSGÁLATA
- 14:05 14:25 Szentmiklósi László, Mukherji Debashis, Mácsik Zsuzsanna: HOL VAN A BÓR Co-Re ÖTVÖZETEKBEN?
- 14:25 14:45 Stefánka Zsolt, Vincze Árpád, Horváth Kristóf: A NUKLEÁRIS BIZTOSÍTÉKI RENDSZERT TÁMOGATÓ MAGYARORSZÁGI ANALITIKAI MÓDSZEREK BEMUTATÁSA
- 14:45–15:10 szünet
- VII. szekció Elnök: Kuzmann Ernő
- 15:10 15:30 Mácsik Zsuzsanna, Vajda Nóra, Groska Judit, Széles Éva: Th, U, Np, Pu ÉS Am EGYMÁS MELLETTI ELVÁLASZTÁSA EGYETLEN EXTRAKCIÓS KROMATOGRÁFIÁS OSZLOPON
- 15:30 15:50 Groska Judit, Vajda Nóra, Molnár Zsuzsa, Bokori Edit, Horváthné Deák Emese: AKTINIDÁK MEGKÖTŐDÉSE DIGLIKOLAMID ALAPÚ (DGA) GYANTÁN
- 15:50 17:00 Hevesy-díj szavazatok összeszámolása, a bírálóbizottság ülése
- **19:30-tól** Bankett és a konferencia Előadói Nívódíjának kihirdetése

PÉNTEK

VIII.szekció Elnök: Baranyai Lajos

- 09:20 09:40 Kiss Ferenc, Alexin András, Faiglné Birkás Erzsébet: C-14-GYEL JELZETT DICLOFOP-METIL ÉS METABOLITJAINAK SZINTÉZISE
- 09:40 10:00 Fuchs Aliz, Koltai Ernő, Sebők Péter, Alexin András, Faiglné Birkás Erzsébet: C-14 JELZETT METAMIFOP SZINTÉZISE
- 10:00 10:25 szünet
- **IX. szekció** Elnök: Takács Erzsébet
- 10:25 10:45 Nagyné Szabó Andrea, Baja Bernadett, Horváthné Deák Emese, Varga Kálmán, Németh Zoltán, Schunk János, Patek Gábor: DEKONTAMINÁCIÓS TECHNOLÓGIÁK KORRÓZIÓS ÉS FELÜLETKÉMIAI HATÁSAINAK TEMATIKUS VIZSGÁLATA
- 10:45 11:05 Nagy Péter, Vajda Nóra, Sziklainé László Ibolya, Katona Róbert, Lakosi László: Cs-135 IZOTÓP MEGHATÁROZÁSA ATOMERŐMŰVI HULLADÉKOKBÓL
- 11:05 11:25 Nagy Noémi, Kónya József: KIS ÉS KÖZEPES AKTIVITÁSÚ RADIOAKTÍV HULLADÉKOK TÁROLÁSA SORÁN FELLÉPŐ GÁZFEJLŐDÉSI FOLYAMATOK
- 11:25 11:35 Az Őszi Radiokémiai Napok 2011 zárszava
- 11:45 Ebéd, hazautazás

A konferencia

ELŐADÁS KIVONATAI

2011. október 26., szerda

Megemlékezés Rudolf Ludwig Mössbauer München, 1929. január 31. – München-Grünwald, 2011. szeptember 14.

Rudolf Mössbauer 1953-57 között készítette diplomamunkáját és doktori disszertációját a Müncheni Műszaki Egyetemen illetve a Heidelbergi Orvosi Kutatások Max Planck Intézetében. Az utóbbi intézetre azért volt szükség, mert ott tudott alacsony hőmérsékletű (80 K) méréseket végezni. Témavezetője Heinz Maier-Leibnitz volt.

Többlépcsős kísérletsorozat eredménye lett a gamma-fotonok visszalökődés-mentes magrezonancia-abszropciójának felfedezése.

Mössbauer 1958-ban megjelent két németnyelvű publikációja után, a témával a kutatók százai kezdtek foglalkozni. Az eredményt az 1961-es fizikai Nobel-díjjal is elismerték. Jelenleg több ezer kolléga használja a Mössbauer-spektroszkópiát, mint anyagszerkezet vizsgálati módszert, a természettudományok szinte minden területén.

A megemlékezés igyekszik bemutatni az előzményeket (atomi rezonanaciafluoreszcencia és magrezonancia-fluoreszcencia) és a Mössbauer-effektus felfedezésének igen érdekes és izgalmas történetét. Rudolf L. Mössbauer az Eötvös Loránd Tudományegyetem Díszdoktora, a Magyar Tudományos Akadémia és az Eötvös Loránd Fizikai Társulat tiszteleti tagja volt.

Emlékét megőrizzük.

Vértes Attila

Fukushima: előzetes tapasztalatok és következmények

Vincze Árpád

Országos Atomenergia Hivatal 1036 Budapest, Fényes Adolf u. 4.

Az előadásban bemutatásra és előzetes értékelésre kerülnek a Fukushima Dai-ichi atomerőmű balesete lokális, regionális és globális rövidtávú környezeti hatásai, az alkalmazott válaszintézkedések. Az előzetesen levonható következtetések mellett az előadás kitér az eseménynek a nukleáris biztonságra valamint a nukleáris iparra gyakorolt hatásaira is.

"Fukushima accident: What happened" - Dr. M. Baba (Sendai, Japan) szeptemberi beszámolójának ismertetése

Homonnay Zoltán

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kémiai Intézet, Budapest

Dr. M. Baba (Cyclotron and Radioisotope Center, Tohoku University, Sendai, JAPAN) 2011. szeptember végén összefoglaló eloadást tartott Kobeban az ICAME-2011 Mössbauerkonferencia résztvevoinek a fukusimai baleset lefolyásáról és a jelenlegi helyzetről, annak értékeléséről. Az általa rendelkezésre bocsátott előadás ismertetésére kerül sor.

A vese morfológiai és funkcionális leképezése radioaktív nyomjelző anyagokkal

Környei József, Baranyai Lajos, Tóth Gergely, Szemenyei Erzsébet

Izotóp Intézet Kft., Budapest

A radioaktív nyomjelzés természeténél fogva funkcionális jellegű, hiszen a nyomjelző anyagok részt vesznek a vizsgálandó folyamatokban, jóllehet nem befolyásolják azok végbemenetelét. Így van ez abban az esetben is, ha a nyomjelzendő rendszer az élő szervezetben működő vese. Amennyiben a vese kiválasztó funkciójának vizsgálatáról van szó, a vérbe juttatott radioaktív nyomjelző anyagok vesében való megjelenésének, majd a húgyhólyagba történő kiürülésének kinetikája adja meg a kívánt diagnosztikai információt. Jó felbontóképessségű képet biztosítani képes radionuklidok (^{99m}Tc, ¹²³I) esetén az aktivitás – idő függvények képsorozatból generálhatók ("kamera-renogram"), ugyanakkor a képsorozat egyes időintervallumokban szummázott képei morfológiai információt is nyújtanak magáról a veséről.

A vese funkcionális szempontból glomerulusokból és tubulusokból épül fel. A poláros, hidrofil természetű fémkomplexek (⁵¹Cr-etilén-diamin-tetraacetát, ^{99m}Tc-dietilén-triaminpentaacetát) a glomerulusokon szűrődnek ki, míg a para-aminohippuráthoz hasonló geometriájú ^{99m}Tc-komplexek (^{99m}Tc-merkaptoacetil-triglicin, ^{99m}Tc-N,N'-etilén-L,L-99m Tc-N,N'-etilén-L,Ldicisztein, "EC") a vesetubulusokon keresztül választódnak ki. Utóbbi készítmény fejlesztése során meg kellett oldanunk, hogy az "EC"-ben jelenlévő intramolekuláris gyűrűk felhasadjanak, szabaddá téve a N-atomokon lévő elektronpárokat a ^{99m}Tc-monokomplex kialakulásához, mert ellenkező esetben olyan 99mTc-biszkomplex képződik, ami részben a májban is felvevődik. A pH = 12,0 - 12,3 közeg alkalmasnak bizonyult az intramolekuláris gyűrűk felhasítására. Munkánk során röntgendiffrakciós, optikai forgatóképesség, valamint radio-vékonyréteg kromatográfiás és radio-HPLC vizsgálatokkal közvetett módon azt is bizonyítottuk, hogy a 99mTc-"EC" molekulában ilyen közegben nem történik racemizáció. A klinikai vizsgálatok megmutatták, hogy egészséges veseműködés esetén az aktivitás a vesében 5 percen belül éri el a maximális értéket (T_{max}), és a kiürülési görbére illesztett monoexponenciális függvény T¹/₂ paramétere 11 percnél kisebb érték. Kóros esetekben pedig mind a T_{max} , mind a $T_{2}^{1/2}$ értékek jelentősen megnövekednek. A képsorozatból összegzett képeken a vese morfológiája is felismerhető. A vese funkcionális tömegének meghatározása is radioaktív nyomjelzéssel történik a ^{99m}Tc(III)-dimerkapto-borostyánkősav komplexxel végzett szcintigráfia során.

A funkcionális vese-rendellenességek többnyire morfológiai okokra vezethetők vissza, pl. érszűkületre. A CT és az MR kíválóan alkalmas a vesén belüli erezet, az esetleges érszűkület vagy obstrukció képi megjelenítésére, ugyanakkor az ezen módszerekkel kapott morfológiai információ PET-leképezéssel is kíválóan megjeleníthető a ⁸²Rb-klorid injekció alkalmazásával. Veserák esetében azonban a ¹⁸F-dezoxifluoro-glükózzal történő PETleképezés csak kisebb-nagyobb érzékenységgel és fajlagossággal használható a rákos sejtek elhelyezkedésének és a betegség stádiumának megállapítására. A veserák morfológiai (és funkcionális) leképezésére viszont egy újabb PET-radiofarmakon vált ismertté: a ¹²⁴I radioizotóppal jelzett chimer G250 monoklonális antitest, ami specifikusan kötődik a rákos sejtekben nagy koncentrációban jelenlévő karbo-anhidráz-IX enzimhez.

Morphological and functional renal imaging by using radioactive tracers

József Környei, Lajos Baranyai, Gergely Tóth, Erzsébet Szemenyei

Institute of Isotopes Co. Ltd., Budapest, Hungary

Radioactive tracing is considered as a funtional modality since tracers take part in the physiological, biochemical processes. If renal excretion is examined by radioactive tracing technique, the functional diagnostic information comes from the kinetics of the renal radioactivity uptake and elimination. Using ^{99m}Tc or ¹²³I radiolabelled tracers, the kinetic curves can be generated from series of pictures of the dynamic study while summarized pictures may provide also morphological information about the kidneys.

Renal excretion is based on the glomerular and tubular functions. Polar and hydrophilic metal complexes like ⁵¹Cr-ethylenediamine-tetraacetate or ^{99m}Tc-diethylenetriamine-pentaacetate are filtered glomerularly while molecules possessing similar geometry to para-aminohippurate (^{99m}Tc-mercaptoacetyltriglicine, ^{99m}Tc-N,N'-ethylene-L,L-dicysteine, "EC") are excreted tubularly. During the development of kit formulated "EC", strong alkaline media should be ensured in order to open the intramolecular rings, otherwise nitrogen atoms are not able to bind to technetium resulting in formation of liver-affine biscomplex. It was proved by using XRD, optical rotation, radio-TLC and radio-HPLC methods that pH-range of 12.0 – 12.3 did not lead to racemization of "EC". Human studies showed that normal renal kinetics of ^{99m}Tc-"EC" can be established if T_{max} and T½ values are less than 5 and 11 minutes, respectively. In case of impaired renal function these values are significantly higher. By summarizing the series of renal pictures, morphology of the kidneys can be recognized. On the other hand, determination of the functional mass of the kidneys can be carried out by scintigraphy, using ^{99m}Tc(III)-dimercaptosuccinic acid.

Renal disfunctions can often be caused by morphological alterations, e.g. renal arterial stenosis (RAS). The high quality of morphological imaging, provided by CT or MR, can also be attained by PET imaging when ⁸²Rb-chloride injection is used. In case of renal cell carcinoma, the ¹⁸F-dezoxyfluoroglucose PET tracer can be appropriate for staging of this disease, but specificity and sensitivity is variable patient by patient. At the same time a new PET tracer, ¹²⁴I-labelled chimeric G250 monoclonal antibody is known from the literature, which binds specifically to the carbonic anhydrase-IX enzyme being overexpressed in renal cell carcinoma.

Radiokémia ismeretek a BME orvosi fizika MSc képzésén

Osváth Szabolcs, Dóczi Rita, Oláh Zita, Czifrus Szabolcs, Pesznyák Csilla, Légrády Dávid

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Nukleáris Technikai Intézet

Az orvosi fizika tudománya a fizika humán alkalmazásaival és azok fejlesztésével foglalkozik, legfőképpen a diagnosztikai képalkotás és a sugárterápia területén. Orvosi fizikusokat a közelmúltig a magyar felsőoktatásban nem képeztek. Több éves előkészítő munka után 2010 őszén az NTI szervezésében indult meg a BME TTK Fizikus MSc képzésének az Orvosi fizika szakiránya. A szakirányra jellemző tantárgyak két fő témakört ölelnek fel: 1. Orvosi biológia és élettan, 2. Fizikai módszerek az orvosi diagnosztikában és terápiában. A szakirány szigorlatának tantárgyai: Funkcionális anatómia, Rendszerélettan, Orvosi képalkotó eljárások, Sugárterápia fizikai alapjai.

A szakma űzéséhez szükséges gyakorlati készségek elsajátítása szempontjából a szakirány egyik legfontosabb tantárgya a 6 kredites orvosi fizika laboratóriumi gyakorlat. Ezen a hallgatók főleg orvosi képalkotó eljárásokkal (SPECT képalkotás, Gamma-kamera, Gamma-tomográfia, Ultrahang) illetve azok sugárterápiás alkalmazásával (PTW szemiflexibilis kamra kalibrálása, CT képek alkalmazása a sugárterápiában, Röntgenfilmek alkalmazása a sugárterápiában, Terápiás besugárzás-tervezés) ismerkednek; de a mérések sorában helyet kapott egy-egy nukleáris méréstechnikai (Koincidencia), dozimetriai (Termolumineszcens dozimetria) és radiokémiai (Vékonyréteg-kromatográfia) gyakorlat is.

"A vékonyréteg-kromatográfia alkalmazása a minőségellenőrzésben és az orvosi izotópgyártásban" című gyakorlaton a fizikushallgatók a 2-dezoxi-2-[¹⁸F]fluor-D-glükóz ([¹⁸F]FDG) radionuklidos és radiokémiai tisztaságának ellenőrzésén keresztül ismerkednek meg a vékonyréteg-kromatográfiának és a radiofarmakonok minőségellenőrzésének az alapjaival. Érdekes módon egy másik laborgyakorlat igényelte az alaposabb radiokémiai előkészítést: a "Gamma-kamera kalibrálása"; ugyanis ezen a mérésen az oktató a fizikushallgatók jelenlétében feji le a ^{99m}Tc-ot a ⁹⁹Mo-izotópgenerátorról, aminek felhasználásával azután a fizikushallgatók maguk készítik el a kalibráláshoz szükséges aktív fantomokat. Az alapos tervezésnek (a felhasználható és szükséges aktivitáskoncentrációk kiszámításának, az elégséges ólomvédelem kiépítésének, a dekontaminálásra való felkészülésnek, és különösen is a nyitott radioaktív anyagokkal való munka alapos begyakorlásának) köszönhetően ezek az – Intézetünkben újszerű – tevékenységek sem eredményeztek semmilyen problémát.

2010. október 27., csütörtök

HEVESY GYÖRGY

tiszteletére alapított

"Hevesy György Ifjúsági

Nívódíj"

elnyerésére benyújtott

közlemények



A Hevesy György Előadói Nívódíj Alapító Okirata

A "Somos Alapítvány a védelmi és biztonsági oktatásért és kutatásért" (a továbbiakban: Somos Alapítvány) nevű közhasznú szervezet, együttműködésben az MTA Radiokémiai Bizottságával, (a továbbiakban: MTA RKB) és a Magyar Kémikusok Egyesületével (a továbbiakban: MKE), a 35-évnél fiatalabb kutatók kiemelkedő kutatási eredményeinek elismerésére **ösztöndíjat** alapított

"Hevesy György Ifjúsági Nívódíj"

elnevezéssel.

- A Hevesy György Ifjúsági Nívódíj (a továbbiakban: Nívódíj) azoknak a 35évnél fiatalabb kutatóknak adományozható, akik a radiokémia tudományok területén végzett kutatási témájuk kidolgozásában az utolsó két évben kimagasló eredményt értek el. Ez lehet cikk, PhD disszertáció, szakdolgozat. A Nívódíjat a munka 4-6 oldalas összefoglalója, valamint az MTA RKB és az MKE közös szervezésében évente zajló "Őszi Radiokémiai Napok" elnevezésű konferencián tartott előadás alapján a Szakértői Kuratórium ítéli oda.
- 2. A Nívódíj két kategóriában ítélhető oda:

I. kategória: Hevesy György Ifjúsági Nívódíj: 75.000,- Ft, azaz hetvenötezer forint,

II. kategória: Hevesy György Ifjúsági Nívódíj, Különdíj: 45.000,- Ft, azaz negyvenötezer forint,

A Különdíj azoknak a sikeres pályázóknak adományozható, akik második, vagy további helyezést értek el, amennyiben a különdíjjal járó pénzjutalom összege külső felajánlásból a Somos Alapítványhoz a konferencia megkezdése előtt, időben beérkezett, és amíg annak a fedezete tart.

3. Oklevél illeti meg a díjazott fiatal kutatót és témavezetőjét. Az okleveleket az MKE készítteti el, és azt a MTA RKB elnöke, az MKE képviselője és a Somos Alapítvány képviselője írja alá.

Az ösztöndíjat a nyertesek részére a Somos Alapítvány biztosítja és utalja át a díjazottaknak a Szakértői Kuratórium jegyzőkönyve, és a díjazottak által kitöltött személyi adatlap alapján.

A díjazott a díjat oktatási intézményekben folytatott tanulmányokra, kutatásra, vagy külföldi tanulmányútra köteles fordítani.

 4. Az ösztöndíj odaítéléséről a Somos Alapítvány által felkért Szakértői Kuratórium dönt. A Kuratórium elnöke:Solymosi József az MTA doktora tagjai (egyben a közlemények bírálói): Fehér István a fizikai tudományok kandidátusa, Lévay Béla az MTA doktora Vincze Árpád PhD

> Tanácskozási jogú tagok: az MTA RKB Elnöke, az MTA RKB titkára (egyben a Szakértői Kuratórium titkára) és a Munkabizottságok elnökei, valamint a Somos Alapítvány kuratóriuma tudományos titkára.

Az elbírálás módja:

A pályaműveket három független opponens értékeli és pontozza, aminek alapján kialakul három helyezési sorrend. A helyszíni előadás alapján a szakmai zsűri és a közönség szavazata is egy-egy helyezési sorrendet állít fel. Az első díjat az nyeri, aki az öt helyezési sorrendszámot összeadva a legkisebb összpontszámot éri el.

- 5. A Szakértői Kuratórium ezen Pályázati felhívást a "Őszi Radiokémia Napok" konferencia felhívással együtt teszi közzé az MKE honlapján. A pályázati adatlapot és a már említett, 4-6 oldalas, angol absztraktot is tartalmazó, magyar nyelvű összefoglalót a konferencia honlapján lévő on-line jelentkezési rendszeren keresztül kell benyújtani.
 - 6. A Nívódíj ünnepélyes átadására az MKE által szervezett Őszi Radiokémiai Napokon, ünnepélyes díjátadás keretében kerül sor. A Nívódíjat az MTA RKB elnöke, a Szakértői Kuratórium elnöke és a Somos Alapítvány képviselője adja át a Nívódíjban részesített személyeknek.

Budapest, 2011. június 24-én.

"Hevesy György Ifjúsági Nívódíj" kuratóriuma

* A pályaművek tartalma: Pályamű (a sablon szerint) Pályázati adatlap Társszerzői nyilatkozat

A Hevesy György Ifjúsági Nívódíjra pályázó fiatal kutatók az Őszi Radiokémiai Napok részvételi díjából 50% kedvezményben részesülnek.

A Hevesy Ifjúsági Nívódíj pályázat különdíját az MVM Paksi Atomerőmű Zrt. biztosította.



Hordozható energiaszelektív sugárzásmérő szonda kifejlesztése PIN dióda alkalmazásával

Nagy Gábor

SOMOS Kft., 1118 Budapest Sasadi út 70.

Kivonat

Hordozható energiaszelektív eszközök széles körben használatosak a környezet radiológiai monitorozása, a katasztrófavédelem/nukleáris-baleset elhárítás és a katonai műveletek ABV támogatása területén. Dolgozatomban elsősorban a katonai területen alkalmazott eszközökkel foglakozom és a kutatásom is ilyen alkalmazásra koncentrál.

Jelenleg a Magyar Honvédség helyszínre vonuló egységei közül, csak a HAVÁRIA laboratórium rendelkezik energiaszelektív eszközökkel, melvek azonban terepi alkalmazhatóságukat tekintve hátrányos tulajdonságokkal rendelkeznek. Ezt felismerve kezdtem bele kutatásomba, melynek középpontjába egy olyan sugárzásmérő szonda kifejlesztését helyeztem, amely tulajdonságai jobban alkalmazkodnak а terepi igénybevételhez, illetve megfelelő alapot nyújthat más, helyszínre vonuló egység számára is.

A dolgozatban az újfajta detektorrendszer kifejlesztését, a terepen történő helyszíni energiaszelektív gammasugárzás detektálási lehetőségeit, az alkalmazás nehézségeit mutatom be.

Abstract

Portable energy selective devices are widely used, such as at environmental radiological monitoring, disaster protection/ of nuclear accident and military operations in support of NBC. In my thesis primarily deals with equipments used in the military sphere and my research also highlights such applications.

At the moment, of the forces going on operations only HAVÁRIA laboratory has energy selective instruments. Regarding their field applicability, however, these devices have disadvantageous qualities. Having realized this fact, I have started a research to develop a radiation probe with a quality of a better adaptation to field strains, which can provide a good basis for other mobile units, too.

This study describes the difficulties of constructing of a new gamma detector system, the possible use in the in-situ field gamma spectrometry.

I. BEVEZETÉS

Jelenleg a Magyar Honvédség Görgei Artúr Vegyivédelmi Információs Központ, HAVÁRIA laboratóriuma rendelkezik hordozható, izotópszelektív mérőeszközzel:

- Berkeley SAM 940 NaI szcintillációs detektor;
- Canberra HPGe (nagytisztaságú germánium) detektor;
- Gamma IH-111L CsI(Na) szcintillációs detektor, élelmiszervizsgáló.

Elemezve ezek terepi tulajdonságait, hordozhatóságukat, kialakításukat és mérési eljárásaikat, arra következtetésre jutottam, hogy mindegyik eszköz rendelkezik bizonyos hátrányokkal.

A félvezető detektort és sokcsatornás analizátort alkalmazó eszközök drágák, óvatos kezelést és speciális szakértelmet igényelnek, katonai alkalmazhatóságuk gyakran nehézségekbe ütközik. A másik eszközcsoport szcintillációs detektorokat alkalmaz, ennek működéséhez azonban egy, a környezeti körülményekre (hőmérséklet, mechanikai igénybevétel, stb.) érzékeny fotoelektron-sokszorozóra van szükség [1]. A fotoelektron-sokszorozó kevésbé érzékeny komponenssel történő kiváltásával és a hozzá tartozó elektronikának a miniatürizálásával jelentős méretbeli, fogyasztásbeli és mechanikai érzékenységbeli csökkenés érhető el.

A fotoelektron-sokszorozó kiváltására ígéretes eszköz lehet egy speciális félvezető eszköz, a PIN dióda [2]. A PIN dióda a fotoelektron-sokszorozóhoz képest számos előnyös tulajdonsággal rendelkezik, melyek közül a legfontosabbak a kis fogyasztása és mérete, kvantumhatásfoka és a mágneses térrel szembeni érzéketlensége. Mivel a PIN dióda is egy egyszerű p-n átmenet, ezért, ha a rétegek nem sérülnek, gyakorlatilag tönkretehetetlen. Ha optikai csatolást létesítünk a PIN dióda és egy szcintillátor kristály között, a dióda segítségével érzékelhetjük a kristályban létrejött fény impulzusokat. Megfelelő elektronika és sokcsatornás analizátor segítségével a sugárforrás gamma-spektrumának felvételére van lehetőség, így a gyakoribb gammasugárzó izotópok azonosíthatóak lennének.

II. PIN DIÓDA

A rétegdióda egyetlen p-n átmenettel rendelkező félvezető eszköz. Olyan kétpólus, ahol az egyik kivezetés (az anód) egy félvezető kristály p-típusúra adalékolt oldalához, a másik kivezetés (a katód) az n-típusú oldalhoz csatlakozik.

Viselkedésének jellegzetességeit szerkezete adja meg, mivel olyan a felépítése, hogy a p és az n réteget egy széles és viszonylag nagy ellenállású szakasz választja el egymástól: a sajátvezetésű ("intrinsic") tartomány.



1. ábra. PIN dióda sematikus ábra

A PIN dióda működése közben adott zárófeszültségnél a kiürített réteg fajlagos ellenállása nő. A dióda felépítése olyan, hogy az intrinsic tartományhoz csatlakozó n és p típusú kristályrétegek rendkívül keskenyek, tehát a beeső fény hatására keletkező töltéshordozó párok keltése döntő többségben a kiürített réteg tartományban történik. A kiürített rétegben a rekombináció valószínűsége kicsi, tehát a keltett töltéshordozók csaknem száz százalékban hozzájárulnak a fotóáramhoz. A működési sebességet a töltéshordozók kiürített rétegben való áthaladási ideje, az úgynevezett futási idő fogja megszabni, ami nagyban térerősség függő [3].

| | РМТ | PIN dióda |
|-------------------------|----------|------------|
| Méret [cm] | Ø1 -10 | 1x1 |
| Működési feszültség [V] | ~1000 | 24 |
| Kvantum hatásfok [%] | ~25 | 90 |
| Mágneses mező hatására | érzékeny | érzéketlen |
| Elektromos zaj | érzékeny | érzékeny |
| Hőmérsékletváltozásra | érzékeny | érzékeny |
| Belső erősítés | van | nincs |

1. táblázat PMT és a PIN dióda összehasonlítása

III. ZAJ ANALÍZIS

Ahhoz, hogy minél pontosabb információt kapjuk az egyes gammasugárzó izotópokról, az érzékelőkben keltett jeleket amplitúdó szerint szét kell válogatni. A környezetben található különböző zavarforrások (elektromos, elektromágneses) nagyban nehezítik ezt.

A feladat, hogy megkülönböztessük a számunkra hasznos jelet a zavarjeltől. A feladatot megvalósító rendszer rendszertervét a 2. ábrán láthatjuk.



2. ábra A detektorrendszer terve

A 2. ábra szerint a tervezett detektorrendszert három fő egységre oszthatjuk:

- szcintillátor kristály CsI(Tl);
- PIN dióda;
- jelfeldolgozó elektronika (töltés érzékeny előerősítő és jelformáló főerősítő).

A szcintillátor kristály és a PIN dióda a zaj szempontjából adott tulajdonságokkal rendelkeznek, amiket legfeljebb konstrukciós megoldásokkal (jobb fényzárás, jobb fényillesztés, stb.) tudunk javítani. A teljes rendszer megértéséhez azonban ezeket a zaj tulajdonságokat is ismernünk kell.

A szcintillátor kristály fontos tulajdonsága a lecsengési időállandója, amit a töltés érzékeny erősítő illetve a jelfeldolgozó elektronika időállandójának meghatározásánál figyelembe kell venni. Ha valamelyik időállandót ennél kisebbre vesszük, az amplitúdó csökkenést okoz [4]. Ez az időállandó a CsI(Tl) szcintillátor kristálynál kb. 1µs. Az általunk alkalmazott töltés érzékeny előerősítő időállandója $\tau_F=R_F*C_F=50M\Omega*2pF=100\mu s$, ami lényegesen nagyobb, így elhanyagolható hibát okoz.

A detektor és az előerősítő zajanalízisét a zaj ekvivalens áramkör vizsgálatával végezhetjük.



Az egyes elemeket a zaj szempontjából modellezhetjük feszültség- illetve áramforrással, amelyek hozzájárulnak a teljes zajhoz. Attól függően, hogy feszültség vagy áram jellegű a zaj forrása, szokás soros vagy párhuzamos zajnak is hívni őket. A 4. ábrán láthatjuk a zaj szempontjából legfontosabb elemek helyettesítéseit.

- i_{nd} : a dióda sörétzaja (szivárgási áram), értéke $i_{nd}^2 = 2eI_d$
 - ahol I_d a szenzor szivárgó árama [A]
- i_{nb} : a dióda előfeszítő ellenállásának zaja, értéke $i_{nb}^2 = (4kT)/R_b$
- e_{ns} : soros ellenállás zaja, értéke $e_{ns}^2 = 4kTR_s$

 e_{na} , i_{na} : az alkalmazott erősítő elem zaj adatai, amit az eszköz adatlapja tartalmaz

Habár a zajforrások feszültség- illetve áram jellegűek, mivel a sugárzásmérő detektorok töltést mérnek, a rendszer zajszintjét szokás az un. Q_n ekvivalens zajtöltéssel kifejezni. Az ekvivalens zajtöltés nem más, mint annak a detektorból érkező jelnek a nagysága, ami egységnyi jel/zaj viszonyt eredményez. Mértékegysége a Coulomb [C].

A fenti áramkör ekvivalens zajtöltésének négyzetes hibaösszege (ENC – equivalent noise charge) [5]

$$Q_{n}^{2} = ENC_{P} + ENC_{S} + ENC_{\frac{1}{f}} = \left[\left(2eI_{d} + \frac{4kT}{R_{b}} + i_{na}^{2} \right) \cdot \tau + \left(4kTR_{S} + e_{na}^{2} \right) \cdot \frac{C_{d}^{2}}{\tau} + 4A_{f}C_{d}^{2} \right]$$
(1)

A kifejezés első tagja az áram jellegű zajok összege, az erősítő időállandójával együtt nő. A második tag a feszültség jellegű zajok összege. A kapacitás növekedésével nő, az időállandó növekedésével viszont csökken. A harmadik tag a *flicker zaj*, ami a félvezető eszközök gyártástechnológiájából adódik, a technológia fejlődése miatt, elhanyagolható a szerepe.

Az ekvivalens zajtöltés összefüggéséből látszik, hogy ha kis jelformálási időt választunk, akkor a soros (feszültség) zaj jelenetős, míg nagyobb időállandót választva a párhuzamos (áram) zaj válik meghatározóvá. A következő, 5. ábra egy optimális időállandójú illetve a megvalósított rendszer zaját ábrázolja.



5. ábra. Ekvivalens zajtöltés a jelformálási idő függvényében (elméletben, valóságban)

A valós értékekkel kiszámított ábráról leolvasható, hogy kb. 6µs körül kell keresni a legoptimálisabb időállandót, ami a legnagyobb jel-zaj viszonyt adja.

Fontos megemlíteni, hogy jelformáló főerősítőnek nem csak egy integrálási illetve differenciálási időállandóval rendelkező erősítőt szoktak alkalmazni, hanem több erősítőt kapcsolnak egymás után. Ezek feladata, az analizátor számára megfelelő jelszint és jelforma biztosítása, a jel-zaj viszony kellő szinten tartásával.

IV. SUGÁRFORRÁSOKKAL VÉGZETT MÉRÉSEK

A megvalósított rendszert egy S3590-08 PIN dióda és egy 6cm³ térfogatú CsI(Tl) szcintillátor kristály alkotja. A vizsgálatokhoz 3 sugárforrást használtunk, ¹³³Ba, ¹³⁷Cs, ⁶⁰Co.



6. ábra. Az elkészült detektorrendszer prototípus blokksémája

0,9 0,8 Normált beütésszám 0.7 0.6 0.5 Co60 0,4 Cs137 0,3 Ba133 0,2 0.1 0 1 55 1109 1163 217 217 217 217 257 541 541 541 757 703 865 5919 919 973 Csatorna

7. ábra. 6cm³-es kristály, 24V-os előfeszítésnél felvett, normált teljesenergiacsúcsok

2. táblázat A detektorrendszer paraméterei

| PIN dióda érzékeny felülete | 10mm x 10mm |
|---|-------------|
| CsI(Tl) kristály csatlakozó felülete | 10mm x 10mm |
| Előfeszítés | 24V |
| Detektor mérete [mm] | 10x10x60 |



 8. ábra. Energia kalibráció simítás illetve második derivált meghatározása után (6cm³-es kristály, 24V előfeszítés)

A spektrumok felvétele egy 1024 csatornás spektrum analizátorral történt. Fontos megemlíteni, hogy a mérés során a diszkriminációs szintet mindig a főcsúcs alá, azaz a Compton-él végére állítottuk. Valamint a kirajzolt spektrumok háttérlevonással készültek, azaz levontuk a csúcs alatti alapvonal trapézzal közelített hozzájárulását a beütésekből.

V. JELFELDOLGOZÁS

A detektorok fontos tulajdonsága a félértékszélesség, ami a detektor energia felbontóképességének mértéke. Értéke a teljesenergia-csúcs szélessége a maximális beütésszám felénél. A szcintillációs detektoroknál a teljes energiacsúcsokhoz tartozó félértékszélességek a gamma-energia függvényében változnak.

Mielőtt az egyes csúcsok félértékszélességét meghatároznánk, a spektrumokat simítani kell, hogy a nukleáris bomlás statisztikus szórásának hatását csökkentsük. A simításra kiválóan alkalmas a konvolúciós szűrés, Savitzky és Golay módszere szerint. Lényege, hogy a nyers adatsort egy megfelelő függvénnyel konvolválják [7]. A simított pontok az alábbi módon adódnak:

$$y_{s}(k) = \sum_{j=n}^{+n} c_{j}^{2n} y(k+j)$$
(3)

ahol

 $y_s(k) - a k$ -adik szűrt pont y(k) - a k-adik eredeti, mért pont $c_j^{(2n)} - a simító függvény, amely 2n+1 pontból áll$ <math>2n - a simítás ún. ablakszélessége

Különböző alakú függvényeket lehet használni, szimmetrikusakat és nem szimmetrikusakat egyaránt. Az egyik legelterjedtebben használt a Savitzky és Golay által közölt szimmetrikus simító függvény. Az algoritmus alapján egy y_k eredeti adatpont szűrésére olyan simító függvényt használnak, amellyel konvolválva az adatpont 2n környezetében lévő "zajos" adatsort, az eredmény egyenértékű azzal, mintha adott rendű polinomot illesztettek volna a kérdéses számú zajos pontra a legkisebb négyzetek módszerével. A függvényablakot tovább léptetve (mozgatva) az y_{k+1} adatpontra is lefuttatható az algoritmus, mely a többi adatpontra is hasonlóan megismételendő.

Az eredeti spektrumoknak a csúcsok tartományában (ROI, region-of-interest) végzett simításával és kétszeres deriválásával kapott adatsorok láthatók a 9-11 ábrán.



9. ábra. ¹³³Ba spektrum második deriváltja



11. ábra. ⁶⁰Co spektrum második deriváltja



10. ábra. ¹³⁷Cs spektrum második deriváltja



12. ábra. A félértékszélesség energia függése

A csúcsok félértékszélessége jellemző a detektálási folyamatok révén kialakuló vonalszélesedésre. A grafikonon kiírt félértékszélesség a maximális nettó beütésszám felét képező beütésszámok között mérhető távolság, a csúcscentrumra vonatkoztatott relatív számként kifejezve. Gauss-csúcsalakot feltételezve a félértékszélesség pontjai kb. 1,18-szor távolabb vannak a centrumtól, mint a 9.-11. ábrákon látható második deriváltak zérushelyei által is jelzett szórás pontjai. A 12. ábrán látható, hogy a PIN diódás eszköz prototípusával

kapott félértékszélesség energiafüggése hasonló az irodalomban publikált detektorokéhoz. Sajnos ezek az értékek, az irodalomban ismertetett detektorok félértékszélességénél valamivel nagyobbak, azonban véleményünk szerint további konstrukciós megoldásokkal, illetve a kristály és a dióda jobb fényillesztésével ez tovább javítható. Erre a továbbfejlesztésre szükség van a mennyiségi kiértékelés bizonytalanságának csökkentésére.

VI. ÖSSZEFOGLALÁS

Dolgozatomban felvázoltam egy terepi körülmények között is használható, energiaszelektív detektorrendszert. Az eszköz várhatóan minden olyan helyen bevethető lehet, ahol a méret, a fogyasztás, a kompakt kivitel fontosabb a vizsgálandó minta pontos, mennyiségi izotóp összetételének meghatározásánál. Ha a későbbiek folyamán a megvalósított detektorrendszert összekapcsolnánk egy kompakt, kisméretű többcsatornás analizátorral (digitális jelfeldolgozóval), kijelzővel látnánk el, és mindez a terepi körülményekhez igazodó külső borítást kapna, létre jönne egy olyan eszköz, amely robosztusságát és energiaszelektivitását tekintve felveszi a versenyt a jelenleg használatos terepi eszközökkel.

IRODALOM

[1] Nagy Lajos György – Nagyné László Krisztina: Radiokémia és izotóptechnika, Műegyetemi Kiadó, 1997

[2]<u>http://ric.uthscsa.edu/personalpages/lancaster/DI2_Projects_2003/Photodiode_vs_PMT.pdf</u>, letöltés dátuma: 2010.08.08

[3] Szentiday Klára: Félvezető fotodetektorok, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1977

[4] John Valentin, Valentin Jordanov, David Wehe ,Glen Knoll: Charge calibration of CsI(Tl)/photodiode spectroscopy systems, 1992, Nuclear Instrumetns & Methods in Physics Research, Section A, Vol A314, pp. 119-124

[5] Helmuth Spieler: Semiconductor Detector Systems, Oxford University Press, Oxford, 2005, ISBN 0-19-852784-5

[6] C. D. Motchenbacher, F. C. Fitchen: Kis-zajú elektronikus áramkörök tervezése, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1977

[7] Savitzky A., Golay M.J.E: Smoothing and differentation of data by simplified least square procedures, 1964, Analytical Chemistry, vol. 36, pp. 1627-1639

Többcélú radioizotópos nyomjelzéses módszer alkalmazása kontaminációs és korróziós folyamatok vizsgálatára fém szerkezetianyag-felületeken

Berkesi Kata*¹, Horváth Dávid¹, Varga Kálmán¹, Pintér Tamás²

¹Pannon Egyetem, Radiokémiai és Radioökológiai Intézet, 8200 Veszprém, Egyetem u. 10. ²Paksi Atomerőmű ZRt., Vegyészeti Főosztály, Paks

Absztrakt

A radioizotópos nyomjelzéses módszerek módszertani szempontból legkorszerűbb csoportját képezik az in-situ eljárások, ezen belül is az "elektród-süllyesztéses" módszer, amely lehetővé teszi az oldatba merülő jól definiált egy- és polikristályos fémelektródok felületén végbemenő töltésátlépéses és anyagtranszport folyamatok vizsgálatát. A módszer eredeti változatát azonban kompakt fémfelületek tanulmányozására dolgozták ki. Ez a tény nagymértékben korlátozza alkalmazhatóságát mind a vizsgálható jelzett specieszek, mind az ipari jelentőségű fémes szerkezeti anyagok vonatkozásában [1].

Jelen munkánkban az in-situ nyomjelzéses "elektród-süllyesztéses" módszer eredeti változatának alkalmazhatóságával (előnyök és korlátok), valamint a módszer összehasonlító vizsgálatával foglalkozunk sima (γ <2) polikristályos platina és durva (γ >10) platinázott platina felületeken, a SO₄²⁻/HSO₄ (³⁵S-tel jelzett) illetve Cl⁻ (³⁶Cl-ral jelzett) ionok kompetitív adszorpciója során 0,1 mol dm⁻³ HClO₄ alapelektrolitban (pH=1.0).

Abstract

The in-situ techniques constitute an important subdivision of radiolabeling methods, within this the "electrode-lowering" technique, which enable the continuous study of the mass transport processes on surfaces of well-defined single- and polycrystalline metals immersed in a solution. The original version of the methods was elaborated to study the smooth (or moderately rough) surfaces of compact metals. This fact implies that there are some strong limitations of the applicability of the original method considering both the labeled species and metallic constructional materials to be investigated [1].

The present work is focused on the comprehensive investigation of the applicability (advantages and limitations) of the in-situ "electrode-lowering" method in the course of the comparative studies of bisulfate/sulfate (labeled with ³⁵S) and chloride (labeled with ³⁶Cl) adsorption on smooth Pt-electrode (surface roughness< 2) and Pt-black (surface roughness > 10) in supporting electrolyte consisting of 0.1 mol dm⁻³ HClO₄ at pH value of 1.0.

I. BEVEZETÉS

A szilárd/folyadék rendszerek határfelületein feldúsuló speciesek vizsgálatában meghatározó szerepe van a radioizotópos nyomjelzéses módszereknek. A radioizotópos indikáció elvének kidolgozása Hevesy György (1913) nevéhez fűződik. Először 1930–ban F. Joliot-Curie [2] alkalmazta a módszert szilárd/folyadék határfelületek vizsgálatára, konkrétan polónium elektrokémiai úton történő leválasztásának tanulmányozására. Ebből a kísérletből származik az úgynevezett in-situ radioizotópos "fólia" módszer kialakításának alapötlete. A nyomjelzéstechnika az 1950–es években jelentős fejlődésnek indult, több kutatócsoport eszköztára is bővült ezekkel a vizsgálati módszerekkel. Napjainkban azonban világszerte kevesebb, mint 10 helyen használják az in-situ radioizotópos nyomjelzéses módszereket az elektroszorpciós kutatásokban [3].

Az in-situ radioizotópos nyomjelzéstechnika főbb előnyei közé tartozik [4], hogy:

- molekula specifikus;
- közvetlen és in-situ információt nyújt a felületen bekövetkező változásokról;

• rendkívül érzékeny;

• a legtöbb gyakorlati jelentőségű anyagfajta radioizotópos nyomjelzése megoldható; megfelelő módszert választva a vizsgált felület anyaga, valamint kristálytani orientációja sem jelent akadályt.

A szorpciós vizsgálatokra alkalmazható nyomjelzéses módszerek módszertani szempontból legkorszerűbb csoportját képezik az in-situ eljárások, melyek segítségével az adszorbeátum felületi többletkoncentrációja (radioaktivitása) folyamatosan, az oldatba merülő elektród felületén mérhető. Valamennyi idetartozó eljárás az Aniansson [5] által kidolgozott "vékonyréteg" elven alapul. A "vékonyréteg" elv lényege, hogy kis- és közepes energiájú β -részecskéket, illetve 20 keV alatti γ (röntgen)-fotonokat emittáló izotópokkal való nyomjelzés esetén, a teljes rendszer (a vizsgált felület és a vele érintkező oldat) összaktivitását határozzuk meg. Ha a szorpciós folyamat során a radioaktívan jelzett speciesz feldúsul a vizsgált felületen – ezáltal bekerül a detektor "látóterébe" – a megkötődött mennyiséggel arányos intenzitásnövekmény mérhető.

A "vékonyréteg" elven alapul az "elektród-süllyesztéses" módszer. Ezt a technikát Kazarinov és munkatársai dolgozták ki a '60-as évek végén [6], majd a '80-es évek végétől Wieckowski és munkatársait valamint Varga és munkatársai több vonatkozásban továbbfejlesztették [1, 3-4, 7]. Az "elektród-süllyesztéses" módszerrel végzett vizsgálatokra kifejlesztett mérőcellában az intenzitást a szorpciós folyamat során váltakozva, a munkaelektród két eltérő pozíciójában – lesüllyesztve a központi cellatér alját képező detektorhoz (ezzel a háttér minimalizálható), illetve eltávolítva onnan (β -sugárzó izotópok alkalmazása esetén a sugárzás hatótávolságát meghaladó távolságra) – mérik és a mért adatokból a fémfelületen megkötődő anyagmennyiséget (aktivitást) számítják.

II. KÍSÉRLETI RÉSZ

A szulfát- és kloridionok felületi többletkoncentrációjának számítása a jelzésre használt S-35 illetve Cl-36 radionuklid által emittált β -sugárzás intenzitásának mérése alapján történt. A β -részecskéket egy Li-üveg szcintillátor (vastagság=5 mm) segítségével detektáltuk, és a sugárzás spektrumának megjelenítéséhez NU 8110 típusú (Merion EP, Magyarország) 8k sokcsatornás analizátort használtunk. A szcintillátor, és a 16 dinódás fotoelektron-sokszorozó közötti fénycsatolást akril optikai egység biztosította, és a detektor működéséhez szükséges stabil nagyfeszültséget egy Thorn-EMI PM28B típusú nagyfeszültségű tápegység állította elő. A felületi többletkoncentráció értékeket Kolics által [7] továbbfejlesztett formulával számítottuk ((1) egyenlet).

$$\Gamma = \frac{I_{ads}}{I_{gap}} \frac{Cx}{\gamma} \tag{1}$$

γ : az elektródfelület érdességi tényezője [-]

C : a jelzett speciesz kémiai koncentrációja az oldatfázisban [mol cm⁻³] x: gap vastagsága [cm]

 I_{ads} : a munkaelektród felületén szorbeálódott specieszekből eredő intenzitás [cpm] I_{gap} : a résből (gap) származó intenzitás [cpm]

Az elektrokémiai mérésekhez EF435 típusú potenciosztátot (Elektroflex, Magyarország), míg a voltammogramok felvételéhez XY Regiszter szoftvert (Upgrade Bt., Magyarország) alkalmaztunk. A 99,99% tisztaságú polikristályos platina elektród 10 mm átmérőjű és kb. 3 mm vastagságú, 0,785 cm² felületű volt (Mateck GmbH, Németország). A valódi felület meghatározása a Pt(poli) elektród esetében a H adszorpciós-deszorpciós töltéstranszportból történt, figyelembe véve, hogy – az irodalmi adatok alapján - monorétegnyi H-species adszorpciója a polikristályos platina felületén 210 μ C cm⁻² [8] töltéstranszporttal jár. A polikristályos platina felületi érdességi tényezője γ =1,2-1,3 tartományban változott.

Az oldatkészítésekhez, hígításokhoz Millipore Simplicity típusú víztisztító készülékben előállított nagytisztaságú vizet, továbbá nagytisztaságú HClO₄ és H₂SO₄ (Merck, Suprapur) vegyszereket használtunk. A jelzett H₂³⁵SO₄ (Izotóp Intézet Kft., moláris aktivitása: $3,7 \times 10^{12}$ Bq mol⁻¹), és H³⁶Cl (American Radiolabeled Chemicals, Inc., moláris aktivitása: 1×10^{10} Bq mol⁻¹) koncentrációja minden esetben 2×10^{-4} mol dm⁻³ volt.

A szorpciós folyamatok vizsgálata előtt a polikristályos platina elektródot 0,1 mol dm⁻³ HClO₄-alapelektrolitban a 0,05 V-1,50 V potenciál tartományban ciklikusan polarizáltuk (25 mV s⁻¹) mindaddig, amíg stabilizált voltammogramot mértünk. Ezt követően jelzett aniont adagoltunk az oldatba, és ismét regisztráltuk a stabilizált voltammetriás görbét. Az potenciálfüggésének meghatározása "megszakításos" anionadszorpció az ún. elektródpotenciál-változtatással történt. A "megszakításos" vizsgálati metodika alkalmazása során - a két egymást követő adszorpciós mérés között - 3-5 voltammetriás ciklussal (v = 100 mV s⁻¹) kondicionáltuk (megújítottuk) az elektródfelületet, s eltávolítottuk az esetlegesen oldatszennyező komponenseket. megkötődött Ekkor szemben а folvamatos potenciálváltoztatással - valamennyi elektródpotenciál értéknél a felület kiindulási állapota reprodukálható, és a voltammetriás görbék alapján ellenőrizhető.

A mérések szobahőmérsékleten (\sim 22 °C) történtek. Az O₂ és a CO₂ gázt az oldatból úgy távolítottuk el, hogy a mérések folyamán argon gázt (99,999 v/v%) vezettünk át az oldaton.

III. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

A szulfát- és kloridionok adszorpciója a kis érdességi tényezőjű (γ <2) Pt(poli)-elektród felületén jól ismert és széleskörűen tanulmányozott jelenség ([8-10] és az ott felsorolt hivatkozások). Ebben a fejezetben bemutatjuk egyes anionok (HSO₄^{-/}SO₄²⁻, Cl⁻) adszorpciójának kis- és megnövelt érdességi tényezőjű platina elektródokon mért fontosabb eredményeit, amelyek rávilágítanak az "elektród-süllyesztéses" módszer alkalmazhatóságának előnyeire és korlátaira.

A. Szulfát/hidrogénszulfát ionok adszorpciójának vizsgálata polikristályos platina felületen

A polikristályos platinaelektród ciklikus voltammetriás görbéit – melyeket jelzett H_2SO_4 – et nem tartalmazó (fekete vonal), illetve tartalmazó (drapp vonal) 0,1 mol dm⁻³ HClO₄ oldatban mértünk – a 1. ábrán tüntettük fel. A voltammogramok jól egyeznek az irodalmi adatokkal ([3-4,7-8,9] és az ott felsorolt hivatkozások), azaz a platina/HClO₄ rendszer tisztasága megfelel az elektrokémiai gyakorlat elvárásainak. Összehasonlítva a drapp vonallal és a fekete vonallal jelölt göbéket a 1. ábrán látható, hogy a HSO₄^{-/}SO₄²⁻-ionok jelenlétében a platinafelület elektrooxidációjának kezdőpotenciálja pozitívabb értékek felé tolódik el, amely a megkötődött anionok felületi aktív-centrumokat blokkoló hatására utal.



1.ábra A Pt(poli) elektród ciklikus voltammetriás görbéi 0,1 mol dm⁻³ HClO₄ alapelektrolitban 2x10⁻⁴ mol dm⁻³ H₂SO₄ jelenlétében (drapp vonal) és hiányában (fekete vonal). A polarizáció sebessége: 25mV s⁻¹

B. A szulfát adszorpció időfüggésének vizsgálata Pt(poli) felületen

A szulfátionok adszorpciójának időfüggést mutatja E=750 mV és E=1150 mV elektródpotenciál értéknél az 2. ábra.



2. ábra A HSO₄^{-/}SO₄²⁻-ionok (jelezve ³⁵S-tel) adszorpciójának időfüggése Pt(poli)-felületen 0,1 mol dm⁻³ HClO₄ + 2x10⁻⁴ mol dm⁻³ H₂SO₄ oldatban E=750 mV és E= 1150 mV elektródpotenciál értéknél

A 2. ábra világosan szemlélteti, hogy a HSO₄^{-/}SO₄²⁻-ionok megkötődése potenciálfüggő és gyors folyamat. A telítési felületi többletkoncentráció mindkét vizsgált potenciál értéken 10 sec-nál is rövidebb idő alatt kialakul. Az idő előrehaladtával megfigyelhető felületi többletkoncentráció csökkenést E=750 mV-on az oldatfázisban nyomnyi mennyiségben jelenlévő szennyező ionok okozzák (pl. Cl⁻). Ez utóbbiak lassabban kötődnek ugyan a felületen, azonban szorpciós erősségük nagy, azaz képesek a megkötődött szulfátionokat kiszorítani.

C. A szulfát adszorpció potenciálfüggésének vizsgálata Pt(poli) felületen

A HSO_4^{-}/SO_4^{-2} -ionok adszorpciójának polikristályos platinaelektródon mért potenciálfüggés görbéi a 3.b ábrán láthatók. A görbék jól - hibahatáron belül - egyeznek a vonatkozó szakirodalomban publikált eredményekkel ([10] és az ott felsorolt hivatkozások). A 3.b ábrán 1. és 2. görbék között megfigyelhető hiszterézis feltehetően a polikristályos platinafelület elektrooxidációjában tapasztalható hiszterézissel (3.a ábra) van összefüggésben.



3. ábra (a) A Pt(poli)-elektród ciklikus voltammetriás görbéi 0.1 mol dm⁻³ HClO₄ + 2 × 10⁻⁴ mol dm⁻³ H₂SO₄ oldatban (jelezve ³⁵S-tel). Polarizáció sebessége: 25 mV s⁻¹

(b) HSO₄⁻/SO₄²⁻-ionok (jelezve ³⁵S-tel) adszorpciója polikristályos platinaelektródon megszakításos polarizációs módban (1: pozitív és 2: negatív irányú polarizálás során mért adatok). Az oldat összetétele megegyezik az (a) ábrarészleten leírtakkal

D. A megkötődött szulfátionok mobilitás vizsgálata Pt(poli) felületen

A 4. ábra a,b,c része a HSO_4^{-}/SO_4^{2-} -ionok mobilitás vizsgálatának eredményeit szemléltetik. Amint az ábrákból kitűnik, az adszorbeált HSO_4^{-}/SO_4^{2-} -ionok mobilizálhatók a felületen, azaz nagy mennyiségű inaktív szulfát (4.a), borát (4.b), illetve már kis mennyiségű klorid (4.c) oldatfázisba juttatása is leszorítja a jelzett ionokat a felületről.



4. ábra a, A jelzett adszorbeált HSO₄^{-/}/SO₄²⁻-ionok mobilitásának vizsgálata Pt(poli) felületen 2 × 10⁻² mol dm⁻³ inaktív H₂SO₄ adagolásával a 0,1 mol dm⁻³ HClO₄ alapelektrolit oldathoz
b, Az adszorbeált HSO₄^{-/}/SO₄²⁻-specieszek mobilizálhatóságának vizsgálata Pt(poli)- felületen (1) 1 × 10⁻⁴ mol dm⁻³, (2) 1 × 10⁻³ mol dm⁻³, (3) 1 × 10⁻² mol dm⁻³ inaktív H₃BO₃ adagolásával az oldatfázisba
c, Az adszorbeált HSO₄^{-/}/SO₄²⁻-speciesek mobilizálhatóságának vizsgálata Pt(poli) felületen (1) 1 × 10⁻⁶ mol dm⁻³, (2) 1 × 10⁻⁵ mol dm⁻³, (3) 1 × 10⁻⁴ mol dm⁻³ inaktív HCl adagolásával az oldatfázisba

E. Klorid ionok adszorpciójának összehasonlító vizsgálata polikristályos platina és porózus felületű platinázott platina felületeken

A jelzett ³⁶Cl-ionok adszorpciójának idő- és potenciál függése látható az 5. ábrán. Az ábra 1. görbéje világosan szemlélteti, hogy a fent említett kísérleti körülmények között a jelzett klorid ionok adszorpciója nem mérhető kis érdességi tényezőjű, sima (γ <2) polikristályos platina felületen. Ezzel szemben a méréstechnikai fejlesztésnek köszönhetően, a megnövelt érdességi tényezőjű (γ >10), porózus platina felületen a jelzett klorid ionok potenciálfüggő adszorpciója mérhetővé vált (5. ábra, 2. görbe).



5. ábra A Cl⁻ionok (jelezve ³⁶Cl-tal) adszorpciójának idő- és potenciálfüggése Pt(poli)-felületen (γ<2) (1) és platinázott platina felületen (γ>10) 0,1 mol dm⁻³ HClO₄ + 2x10⁻⁴ mol dm⁻³ HCl oldatban

IV. KÖVETKEZTETÉSEK

A kis érdességi tényezőjű (γ <2) polikristályos Pt- elektródon végzett anion adszorpciós vizsgálatok eredményei alapján az alábbi megállapításokat tehetjük:

A kis érdességi tényezőjű (y<2) platina elektród oxidmentes felületén híg ($c \le 2x10^{-4}$ mol dm⁻³) vizes oldatban az ún. "elektród-süllyesztéses" radioizotópos nyomjelzéses módszerrel kizárólag a nagy fajlagos aktivitású jelzett hidrogénszulfát/szulfátionok potenciálfüggő adszorpciója mérhető. A nyomjelzéses technika lehetőséget ad számos paraméter in-situ vizsgálatára. Így megállapítható, hogy a HSO₄^{-/}SO₄²-megkötődés az elektródon gyors, adott potenciálra jellemző telítési Γ-értékek kevesebb, mint 10 sec alatt kialakul. A HSO_4/SO_4^2 -ionok gyenge adszorpciója során ClO_4 -alapelektrolitban mérhető felületi többletkoncentráció mértékét és reprodukálhatóságát a "nyomnyi" mennyiségű oldatszennyező komponens (elsősorban Cl-ion) kompetitív megkötődése, illetve az elektródfelület kialakítása (tisztasága, érdességi tényezője) alapvetően befolyásolja. Az adszorbeált szulfátionok felületi borítottsága a felületen csekély, nem haladja meg a 0,1 monoréteget a teljes vizsgált potenciál intervallumban. Inaktív szulfát nagy feleslegben adagolva az oldatfázisba mobilizálja a felületen megkötődött jelzett szulfátionokat. Hasonlóképpen, a szulfátionok kizárólag nagy feleslegben (1 × 10⁻² mol dm⁻³) adagolt bórsav jelenlétében mobilizálhatók. A Cl-ionok kölcsönhatása a felülettel erősebb, mint a HSO4⁻/SO4²-ionoké. Már nyomnyi mennyiségű kloridion oldatfázisban szignifikánsan csökkenti szulfátionok jelenléte а felületi többletkoncentrációját. A vizsgált anionok relatív adszorpciós erősségének valószínűsíthető sorrendje a polikristályos platinaelektród felületen a következő:

 $ClO_4 < H_2BO_3 < HSO_4 / SO_4^2 < Cl^3$

- A kis érdességi tényezőjű (y<2) polikristályos platina elektród felületén a vizsgálat korábban tárgyalt körülményei mellett a ³⁶Cl-al jelzett kloridionok megkötődése nem mérhető. Tehát a nyomjelzett Cl-ionok felületi többletkoncentrációja a nyomjelzéses módszer által - adott mérési körülmények esetén, híg vizes oldatban - biztosított kimutathatósági határ alatt van!
- Mind az in-situ radioizotópos nyomjelzéses eljárás érzékenysége növelhető (azaz a kimutathatósági határ csökkenthető), mind vizsgálható rendszerek köre bővíthető, amennyiben a korábban kidolgozott méréstechnikai alapelveket továbbfejlesztjük porózus, nagy érdességi tényezőjű (y>10) kompakt fémelektródok vizsgálatára. igényként fogalmazódott meg a sima felületek Γ-Alapvető értékeinek meghatározására alkalmazott összefüggés [7] továbbfejlesztése porózus felületű fémelektródokon adszorbeálódott specieszek mennyiségi meghatározására.
- A vázolt módszertani fejlesztés révén olyan szorpciós, korróziós, kontaminációs vagy elektrokatalitikus folyamatokról nyerhetünk információt, amelyek korábban in-situ nyomjelzéstechnikai eljárásokkal nem voltak mérhetőek. Példaként említhető az urán specieszek vagy egyes agresszív anionok (pl. Cl- ionok) feldúsulása a paksi atomerőmű primer hűtőkörében alkalmazott korrózióálló acélfelületeken.

IRODALOMJEGYZÉK

[1] K. Varga et al. in: Surface and Colloid Sci. (Ed. by E. Matijevic), Plenum, New York, Vol. 16 (2001) p. 341

[2] F. Joliot-Curie: J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol. 27, 119 (1930)

[3] G. Horányi in: Interfacial Electrochemistry, Ed. A. Wieckowski, Marcel Dekker Inc., New York (1999) p. 477.

[4] Varga K.: Kémiai Közlemények 83, 77 (1996)

[5] G. Aniansson: J. Phys. Chem. 55, 1286 (1951)

[6] V. E. Kazarinov: Elektrokhimija 2, 1170 (1966)

[7] A. Kolics in: Radiotracer Studies of Interfaces, Ed. G. Horányi, Interface Science and Technology, Vol. 3. Elsevier B.V., Amsterdam (2004) p. 279.

[8] H. Argenstein-Kozlowska in: Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Eds. E.

Yeager, J. O'M. Bockris, B. E. Conway, S. Sarangapani, Volume 9, Plenum Press, New York and London (1984) p. 15

[9] A. Kolics, A. Wieckowski: J. Phys. Chem. B. 105, 2588 (2001)

[10] R. Buják, K. Varga: Electrochim. Acta 52, 332 (2006)

Az in-situ radioizotópos nyomjelzéses elektródsüllyesztéses módszer továbbfejlesztése porózus fémelektródok vizsgálatára

Horváth Dávid^{*1}, Berkesi Kata¹, Varga Kálmán¹, Pintér Tamás²

¹Pannon Egyetem, Radiokémiai és Radioökológiai Intézet, 8200 Veszprém Egyetem u. 10. ²Paksi Atomerőmű ZRt., Vegyészeti Főosztály, Paks

Absztrakt

A radioizotópos nyomjelzéses elektródsüllyesztéses módszer jelenleg alkalmazott változatával nem vizsgálhatók a kis fajlagos aktivitású jelzett specieszek szorpciós sajátságai, azaz a felületi többletkoncentrációjuk (Γ) nem határozható meg sima, kis érdességi tényezőjű felületeken. Mind az eljárás érzékenysége növelhető, mind a vizsgálható rendszerek köre kibővíthető, amennyiben a fenti módszert alkalmassá tesszük porózus fémelektródok vizsgálatára.

A kutatási-fejlesztési project keretében az alábbi feladatokat végeztük el:

- I. Porózus rétegekkel borított kompakt fémfelületek szorpciós sajátságainak in-situ radioizotópos nyomjelzéses vizsgálatához szükséges elméleti összefüggések kidolgozása.
- *II. Porózus platinakorom-rétegek leválasztása polikristályos platina felületekre a megalkotott elméleti összefüggések érvényességének kísérleti igazolásához.*

Természetesen az alapelvek kiterjesztése és általánosítása lehetővé teszi a felületi többletkoncentráció kvantitatív meghatározását más porózus kompakt fémelektródokon is.

Abstract

The present version of the "electrode-lowering" radiotracer method does not allow us to measure the sorption processes and to determine quantitatively the surface excess (Γ) values of labelled species having low specific activity on smooth surfaces. Both the sensitivity can be increased and the application field can be amplified by a further development of the original methodology of the radiotracer technique for the investigation of porous metal electrodes.

Within the frame of the R&D project the following issues have been worked out:

- I. Further development of the theoretical relationships of the so called "electrodelowering" radiotracer method for the investigations of the sorption phenomena on porous metal electrodes
- *II.* The preparation of porous Pt black deposits on smooth polycrystalline platinum electrodes for the validation of the theoretical considerations outlined above.

Naturally, with the extension of the basic principles of the radiotracer technique, the determination of surface excess can be performed on a great variety of porous metal electrodes.
I. BEVEZETÉS

Az in-situ radioizotópos nyomjelzéses elektródsüllyesztéses módszert sima, kis érdességi tényezőjű, jól definiált poli- és egykristály szerkezetű fémelektródok felületén az anyag és töltéstranszport folyamatok in-situ vizsgálatára dolgozták ki. Ezen paraméterek azonban nagyban korlátozzák a módszer alkalmazhatóságát. Mind az in-situ radioizotópos nyomjelzéses eljárás érzékenysége növelhető (azaz a kimutathatósági határ csökkenthető), mind a vizsgálható rendszerek köre bővíthető, amennyiben a korábban kidolgozott méréstechnikai alapelveket továbbfejlesztjük porózus, nagy érdességi tényezőjű (γ >10) kompakt fémelektródok vizsgálatára. A vázolt módszertani fejlesztés révén olyan - korábban in-situ nyomjelzéstechnikai eljárásokkal nem mérhető - folyamatokról nyerhetünk információt, mint például a Cl⁻-ionok feldúsulása a paksi atomerőmű primer hűtőkörében alkalmazott korrózióálló acélfelületeken.

II. AZ ELEKTRÓDSÜLLYESZTÉSES MÓDSZER

Az elektródsüllyesztéses módszer első változatát Kazarinov [1] dolgozta ki. Az eredeti elrendezésben egy gázátáramlásos detektor fóliájához szorították le a vizsgálandó felületet, mely kialakítás segítségével, a fólia és a vékonyréteg módszer előnyös tulajdonságait sikerült ötvözni. Az 1980-as évek második felében alapvető jelentőségű metodológiai fejlesztést hajtottak végre Wieckowski és munkatársai[2]. A gázátáramlásos detektort optikailag csiszolt üvegszcintillátorra cserélve - mely a cella alján a fóliát is helyettesíti - kis érdességi tényezőjű,sima fémfelületek vizsgálata esetén a rés vastagságát ~1-2 mikrométerre sikerült csökkenteni. Így az eljárás érzékenysége egy nagyságrenddel növekedett. A mennyiségi kiértékelés további pontosításához elengedhetetlen volt az összefüggések újragondolása és továbbfejlesztése, melyek Hirschberg és Varga [3], valamint Kolics [4] nevéhez fűződnek. Az elvégzett módszerfejlesztés mellett, Varga és munkatársai [3] kidolgoztak egy új mérőcella konstrukciót. A jelenleg is használt mérőcella vázlata látható az 1. ábrán.



1. ábra Az in-situ radioizotópos nyomjelzéses elektródsüllyesztéses mérésekhez használt cella vázlata

A mérés során a vizsgálandó adszorbens felületet két pozícióba állítjuk be. Az első a felemelt pozíció, mely során a detektortól a sugárzás hatótávolságánál nagyobb mértékben távolítjuk el a kristályt. Ebben a pozícióban megtörténik a jelzett specieszek adszorpciója, mialatt a detektor csak egy állandó oldat háttérből származó intenzitást detektál (I_{sol}). A másik helyzet az úgynevezett lesüllyesztett pozíció, ahol a vizsgálandó felületet leszorítjuk a szcintillátor felületéhez, köztük csak egy vékony oldatréteg (gap) marad. Így a szorpciós folyamatok befagyaszthatók, és az adszorpció mértéke (I_{ads}) detektálható egy csekély oldatháttér mellett (I_{gap}), mely a gap-ből származik. A két pozíciót szemlélteti a 2.ábra.



*: strukturált diszperz réteg (pl.: platina korom, felületi oxid réteg)

2. ábra: A felemelt, illetve a lesüllyesztett pozíció a mérés során

A felületi többletkoncentráció meghatározására sima felületek vizsgálata esetén jelenleg is használt összefüggéseket Kolics [4] dolgozta ki. Ezen összefüggések hátránya, hogy a porózus felületeken végbemenő anyagtranszport folyamatok mennyiségi kiértékelését nem teszik lehetővé, Tehát, ha a vizsgálni kívánt felületek körét bővíteni kívánjuk, az elméleti összefüggések újragondolása elkerülhetetlen.

III. A PORÓZUS RÉTEGEKKEL BORÍTOTT KOMPAKT ELEKTRÓDFELÜLETEK VIZSGÁLATÁRA KIDOLGOZOTT ÖSSZEFÜGGÉSEK

Amint azt a 2. ábra mutatja, a vizsgálatok során a vizsgált fémelektród felemelt és a lesüllyesztett állapotban vizsgáljuk a detektor által mérhető intenzitásokat. A felemelt állapotban az intenzitás mértéke független a munkaelektródtól, csak az oldatban lévő jelzett specieszek kémiai koncentrációjától függ, azaz az 1. egyenlettel írható le.

$$I_{sol} = \alpha q I_0 \frac{c}{\mu_o \rho_o} \tag{1}$$

Leszorított állapotban azonban a mért jelnek 3 forrása lehet:

• A munkaelektród és a detektor között maradt vékony résben található oldatból származó intenzitás (I_{gap})

- A porózus réteg pórusaiban található oldatból származó intenzitás (*I*_{disp})
- A munkaelektród felületén adszorbeálódott nyomjelzett specieszek által emittált intenzitás (*I_{ads}*)

Figyelembe véve a β -sugárzás jellemző kölcsönhatásait , azaz az abszorpciót és a visszaszóródást ezen intenzitások külön-külön meghatározhatók.

 I_{gap} esetén feltételezve, hogy a kiinduló részecskék visszaszóródnak a porózus rétegről (ennek telítési visszaszórási tényezőjét (f_b) azonosnak tekintve a tömb fáziséval), és abszorpciót szenvednek a d vastagságú oldatban egyszerűsítések után a 2. összefüggés érvényes.

$$I_{gap} = \alpha q I_0 c d \left[1 + (f_b - 1)(1 - \mu_o \rho_o d) \right]$$
⁽²⁾

A diszperz fázisban jelen lévő oldatból eredő intenzitás (I_{disp}) meghatározásához végezzük el az alábbi gondolatkísérletet. Tételezzük fel, hogy a diszperz fázis qdx térfogatában εqdx térfogatú oldatban $c\varepsilon qdx$ mólnyi adszorptívum van. Elfogadva, hogy a diszperz fázisban levő oldatból származó sugárzás abszorbeálódik magában a diszperz fázisban, a gap-ben, valamint visszaszóródik a tömb fázisból az I_{disp} az alábbi egyenlettel írható le.

$$I_{disp} = \alpha q I_0 c \varepsilon \frac{1}{\overline{\mu}\overline{\rho}} \left[1 - \exp(-\overline{\mu}\overline{\rho}k) \right] * \left[1 + (f_b - 1) \exp(-\overline{\mu}\overline{\rho}k) \right] \left(1 - \mu_o \rho_o d \right)$$
(3)

A porózus (diszpergált) adszorbens felületén megkötődött specieszek által emittált sugárzás a diszperz fázisban lévő oldatból kiinduló sugárzással megegyező úton juthat el a detektorba. Elfogadva, hogy a szorbeálódó specieszek Γ felületi többletkoncentrációban kötődnek a porózus (diszpergált) adszorbens felületén, akkor a vizsgált elemi térfogatban levő $(1-\varepsilon)\rho_m qdx$ mennyiségű és a_s fajlagos felületű porózus réteg $(1-\varepsilon)a_s\rho_m\Gamma qdx$ adszorptívumot hordoz. Ekkor I_{ads} mértéke az alábbi összefüggéssel becsülhető.

$$I_{ads} = \alpha q I_0 (1 - \varepsilon) a_s \rho_m \Gamma \frac{1}{\overline{\mu}\overline{\rho}} [1 - \exp(-\overline{\mu}\overline{\rho}k)] * [1 + (f_b - 1)\exp(-\overline{\mu}\overline{\rho}k)] (1 - \mu_o \rho_o d)$$
(4)

A fenti egyenletek ismeretében keressük a porózus diszperz réteg k vastagságának azon optimális értékét, amelynél a hasznos jel/háttér (zaj) arány maximális. A háttérzaj a résből (I_{gap}) és a diszperz fázisból (I_{diszp}) származik, míg a hasznos jel (I_{adsz}) a diszpergált szemcséken szorbeálódott specieszektől ered. A háttérzaj növekszik a rés (gap) d vastagságával, illetve függ a porózus réteg jellemzőitől. A hasznos jel mértékét kizárólag a porózus réteg paraméterei befolyásolják. A porózus szerkezetű diszperz rétegből származó jelek nagysága függ a réteg homogenitásától, szemcseméretétől, vastagágától és porozitásától. Emellett figyelembe kell venni a sugárzás maximális energiáját, ezen keresztül a hatótávolságát. A fentiekből adódóan k optimális értékének meghatározásához vizsgáljuk I_{ads} , I_{disp} , és I_{gap} értékét.

IV. AZ ÖSSZEFÜGGÉSEK OPTIMÁLÁSA PT/CL-36 RENDSZERRE

A paraméterek optimálásához válasszunk egy az elmúlt évtizedekben tematikusan vizsgált nemesfémet, a platinát, melynek nagyfelületű platinázott platina változata könnyen kialakítható, illetve a Cl-36 izotópot, amellyel jelzett specieszek szorpciós folyamatainak insitu vizsgálata nyomjelzéses módszerrel sima elektródfelületeken nem megoldható. Tegyük továbbá azt a megkötést, hogy a "gap" vastagsága (*d*) nem nagyobb, mint 5 µm, ekkor a vizsgált béta sugárzások esetén a "gap" végtelen vékonynak tekinthető, azaz benne a bétasugárzás abszorpciójának mértéke lineáris függvénye a megtett útnak. Ekkor a hasznos jel/háttér zaj viszony az alábbi összefüggéssel írható le, amennyiben a mérés során konstans, csak az anyagi minőségtől függő tényezőket egy-egy közös állandóba vesszük egybe:

$$\frac{I_{ads}}{I_{disp} + I_{gap}} = \frac{a_s \rho_m \Gamma}{c} * \frac{\varphi}{\psi + \omega}$$
(5)

,ahol

$$\varphi = (1 - \varepsilon) \frac{1}{\overline{\mu}\overline{\rho}} [1 - \exp(-\overline{\mu}\overline{\rho}k)] [1 + (f_b - 1)\exp(-\overline{\mu}\overline{\rho}k)] (1 - \mu_o \rho_o d)$$
(6)

$$\psi = \varepsilon \frac{1}{\overline{\mu}\overline{\rho}} \left[1 - \exp(-\overline{\mu}\overline{\rho}k) \right] \left[1 + (f_b - 1) \exp(-\overline{\mu}\overline{\rho}k) \right] \left(1 - \mu_o \rho_o d \right)$$
(7)

$$\omega = d \left[1 + (f_b - 1)(1 - \mu_o \rho_o d) \right]$$
(8)

, ahol φ , ψ , ω mértékegysége [cm]; a_s mértékeygsége [cm²g⁻¹], ρ_m mértékegysége [gcm⁻³], Γ mértékegysége [cm²mol⁻¹], míg c mértékegysége [molcm⁻³], azaz a jobb oldal dimenzió mentes számot ad. A 5. egyenletből jól látszik, hogy az $I_{ads}/(I_{disp}+I_{gap})$ hányados maximuma azon ε , és k változóknál található, ahol adott egyensúlyi Γ -értékek mellett a $\varphi/(\psi+\omega)$ függvénynek maximuma van. A továbbiakban tehát ez utóbbi hányadost vizsgáljuk. A fenti adatok ismeretében ábrázolva a $\varphi/(\psi+\omega)$ hányadost, illetve φ -t ε és k illetve csak k (ε =0,7) függvényében rendre az 5. ábrán látható diagramokat kapjuk.

Emlékeztetve arra, hogy az $I_{ads}/(I_{disp}+I_{gap})$ hányados maximuma azon ε és k változóknál található, ahol adott egyensúlyi Γ -értékek mellett a $\varphi/(\psi+\omega)$ függvénynek maximuma van (5. egyenlet), illetve az I_{ads} vs. φ függvény lineáris, az 5. jobb alsó ábra alapján 2 tartományt kell elkülönítenünk.



5. ábra A φ/(ψ+ω) hányados értéke a rétegvastagság (k) és a porozitás (ε) függvényében a bal oldali felső ábrán, illetve csak a rétegvastagság (k) függvényében az jobb oldali felső ábrán (ε=0,7-es értéknél). A φ értéke a rétegvastagság (k) és a porozitás (ε) függvényében a bal oldali alsó, illetve csak a rétegvastagság (k) függvényében a jobb oldali alsó ábrán (ε=0,7-es értéknél)

Az 1-es tartományában a porózus felületi réteg "végtelen vékony"-nak tekinthető. Ekkor a φ vs. k függvény egyenessel közelíthető, azaz lineáris összefüggést kapunk a mért intenzitás (I_{ads}) és a rétegvastagság értéke között. Az ábrából kitűnik, hogy a végtelen vékony tartomány felső határa körülbelül k=4 µm-nél található. Ez jól korrelál azzal a tapasztalati ténnyel, miszerint a végtelen vékony réteg felső határa a sugárzás adott közegben becsült hatótávolságának körülbelül század része. Ha ebben a tartományban dolgozunk, a $\overline{\mu\rho}k \ll 1$ és így $\exp(-\overline{\mu\rho}k) \approx 1 - \overline{\mu\rho}k$ helyettesítés megtehető, valamint bevezetve γ érdességi tényezőt ($\gamma = (1 - \varepsilon)\rho_m a_s k$), a 3., 4. egyenletek tovább egyszerűsíthetők.

$$I_{disp} = \alpha q I_0 c \varepsilon k \left[1 + (f_b - 1)(1 - \overline{\mu}\overline{\rho}k) \right] \left(1 - \mu_o \rho_o d \right)$$
(9)

$$I_{ads} = \alpha q I_0 \gamma \Gamma \left[1 + (f_b - 1)(1 - \overline{\mu}\overline{\rho}k) \right] (1 - \mu_o \rho_o d)$$
⁽¹⁰⁾

Az 1., 9., 10. összefüggéseket alkalmazva írható, hogy:

$$\frac{I_{ads}}{I_{dim} + I_{am}} = \frac{\gamma \Gamma}{c} \frac{\varphi'}{\psi' + \omega'}$$
(11)

,ahol

$$\varphi' = \left[1 + \left(f_b - 1\right)\left(1 - \overline{\mu}\overline{\rho}k\right)\right]\left(1 - \mu_o\rho_o d\right)$$
(12)

$$\psi' = \varepsilon k \left[1 + \left(f_b - 1 \right) \left(1 - \overline{\mu} \overline{\rho} k \right) \right] \left(1 - \mu_o \rho_o d \right)$$
(13)

$$\omega' = d \left[1 + (f_b - 1)(1 - \mu_o \rho_o d) \right]$$
(14)

A 11. egyenletet átalakítva, végtelen vékony rétegek esetén a felületi többletkoncentráció az alábbi összefüggéssel határozható meg:

$$\Gamma = \frac{I_{ads}}{I_{disp} + I_{gap}} * \frac{c}{\gamma} \frac{\psi' + \omega'}{\varphi'}$$
(15)

, ahol φ' mértékegység nélküli mennyiség, ψ' , ω' mértékegysége [cm], így $\varphi'/(\psi'+\omega')$ mértékegysége [cm], a bal oldal mértékegysége így [mol cm⁻²].

A "végtelen vékony" rétegek tartományban végzett mérések előnye, hogy a kis rétegvastagságnak köszönhetően gyorsan beáll a szorpciós egyensúly. Hátránya, hogy "nano" szemcseméret tartományban kell dolgozni, mely elsősorban laboratóriumban előállított mintafelületeket feltételez. Ugyanakkor hangsúlyoznunk kell, hogy a, végtelen vékony" rétegek tartományában már modellezhetők bonyolultabb ipari jelentőségű folyamatok is. Például a különböző agresszív ionok megkötődése a paksi atomerőmű fémes szerkezetianyagfelületein, vagy különböző elektrokatalitikus folyamatok során lejátszódó anyagtranszport porózus katalizátor felületeken.

Az 5. ábra jobb alsó részén a 2. tartománya az ún. "vastag tartomány". A tartomány felső határa a sugárzás adott közegben mérhető hatótávolságának a fele. E pont felett telítésbe megy át a görbe, azaz a további réteg vastagság növelés nem vonja maga után a mért intenzitás növekedését. A munkapontot ezen érték alatt célszerű megválasztanunk.

A vastag tartományban minél nagyobb k értéke, annál nagyobb a $\varphi/(\psi+\omega)$ hányados, azonban túl nagy rétegvastagság esetén túl hosszú idő, míg beáll az egyensúly, ami nagymértékben megnöveli a mérés időtartamát. A munkapont vastag réteg tartományban történő megválasztásának kétségkívüli előnye, hogy a néhány 10 mikron vastagságú réteget viszonylag nagyobb méretű szemcsék is alkothatják. Ezesetben már ipari minták (pl gőzfejlesztő hőátadó cső) felületi tulajdonságai is vizsgálhatóvá válnak a nyomjelzéses módszer segítségével.

Az 5. egyenletből a_s , ρ_m , c ismert. Adott kísérleti körülményekre k és ε adott, I_{ads} , illetve $I_{disp}+I_{gap}$ értéke mérhető. Így a mért és ismert adatok alapján a felületi többletkoncentráció meghatározható:

$$\Gamma = \frac{I_{ads}}{I_{disp} + I_{gap}} * \frac{c}{a_s \rho_m} * \frac{\psi + \omega}{\varphi}$$
(16)

V. ÖSSZEFOGLALÁS

Az úgynevezett "elektródsüllyesztéses" radioizotópos nyomjelzéses módszer alkalmazása egyedülálló lehetőséget kínál a kontaminációs, korróziós és elektrokatalitikus jelenségek kinetikájának és mechanizmusának megismerésére. A módszer eredeti változatát azonban polírozott kompakt fémfelületek tanulmányozására dolgozták ki. Ez a tény nagymértékben korlátozza alkalmazhatóságát mind a vizsgálható jelzett specieszek, mind az ipari jelentőségű fémes szerkezeti anyagok vonatkozásában.

Az in-situ radioizotópos nyomjelzéses elektródsüllyesztéses módszer alapelveinek továbbfejlesztése révén - a legalább 1-2 nagyságrendnyi valódi felületnövekedésnek köszönhetően - vizsgálhatóvá válik a kis fajlagos aktivitású nyomjelzett specieszek megkötődése. A módszerfejlesztés további jelentős eredménye, hogy porózus felületi réteggel rendelkező ipari fémek felületi sajátságai is tanulmányozhatók. Példaként említhetők a nanoszerkezetű strukturált rétegekkel borított nemesfém katalizátorok, vagy a paksi atomerőmű primer körében található magnetittel borított ausztenites korrózióálló acél felületeken lejátszódó radioaktivitás vagy anyagtranszport folyamatok vizsgálata. Végezetül hangsúlyozni kell, hogy az alapösszefüggések kiterjesztésével az egységnyi valódi felületre vonatkozó felületi többletkoncentráció meghatározásának bizonytalansága is lényegesen csökken. Például a Cl-36 izotóppal jelzett kloridionok adszorpciója - akár 0,001 monoréteg felületi borítottság alatt is - ± 30 % hibahatáron belül becsülhető.

VI. ALKALMAZOTT JELÖLÉSEK, FIZIKAI MENNYISÉGEK

 a_s : a strukturált diszperz réteg fajlagos felülete [cm² g⁻¹]

c : a jelzett speciesz kémiai koncentrációja az oldatfázisban [mol cm⁻³]

d : a munkaelektród és a detektor közti rés (gap) vastagsága [cm]

f_b :telítési visszaszórási tényező [-]

 I_0 : a jelzett speciesz fajlagos aktivitás [Bq mol⁻¹]

I_{ads} : a diszperz fázison szorbeálódott specieszekből eredő intenzitás [cpm]

I_{disp} : a diszperz fázisban lévő oldatból eredő intenzitás [cpm]

Idown: lesüllyesztett állapotban mérhető intenzitás [cpm]

Igap: a résből (gap) származó intenzitás [cpm]

I_{sol}: a végtelen vastag oldatfázisból származó intenzitás [cpm]

I_{up} : felemelt állapotban mérhető intenzitás [cpm]

k : a strukturált diszperz rendszer vastagsága [cm]

K : oldat fázis vastagsága felemelt állapotban (végtelen vastag) [cm]

q :a detektor geometriai felülete [cm²]

 α : a nukleáris detektálás geometriájára és hatásfokra jellemző arányossági tényező [cpm Bq⁻¹]

γ : felületi érdességi tényező [-]

 Γ : felületi többletkoncentráció [mol cm⁻²]

ε : porozitás [-]

 $\overline{\mu}$: a strukturált diszperz rendszer átlagos tömegabszorpciós együtthatója [cm² g⁻¹]

 $\overline{\mu} = \varepsilon \mu_o + (1 - \varepsilon) \mu_m \text{ [cm}^2 \text{ g}^{-1}\text{]}$ $\mu_o: \text{ a híg vizes oldat tömegabszorpciós együtthatója [cm}^2 \text{ g}^{-1}\text{]}$ $\mu_m: \text{ a diszpergált fém tömegabszorpciós együtthatója [cm}^2 \text{ g}^{-1}\text{]}$ $\overline{\rho}: \text{ a strukturált diszperz rendszer átlagos sűrűsége [g cm}^{-3}\text{]}$ $\overline{\rho} = \varepsilon \rho_o + (1 - \varepsilon) \rho_m \text{ [g cm}^{-3}\text{]}$ $\rho_o: \text{oldat sűrűsége [g cm}^{-3}\text{]}$ $\rho_m: \text{ a diszpergált fém sűrűsége [g cm}^{-3}\text{]}$

VII. IRODALOMJEGYZÉK

- V. E. Kazarinov, G. J. Tysyachnaya, and V. E. Andreev: J. Electroanal. Chem, 65, 391 (1975)
- [2] E. K. Krauskopf, K. Chan and A. Wieckowski: J. Phys. Chem, 91, 2327 (1987)
- [3] G. Hirschberg, Z. Németh, K. Varga: J. Electroanal. Chem. 456, 171 (1998)
- [4] A. Kolics in: Radiotracer Studies of Interfaces, Ed. G. Horányi, Interface Science and Technology, Vol. 3, p. 279. Elsevier B.V., Amsterdam (2004)

Nagyenergiájú ionizáló sugárzás alkalmazása ketoprofen vizes oldatának bontására

Illés Erzsébet^{*1}, Takács Erzsébet², Dombi András¹, Gajdáné Schrantz Krisztina³, Gonter Katalin², Wojnárovits László²

¹Műszaki és Anyagtudományi Intézet, Szegedi Tudományegyetem, 6720 Szeged, Tisza Lajos krt. 103
 ²Izotópkutató Intézet, Magyar Tudományos Akadémia, 1121 Budapest, Konkoly Thege M. út 29-33.
 ³Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Szegedi Tudományegyetem, 6720 Szeged, Dóm tér 7.

Absztrakt

Szennyvizeinkből a ketoprofen, a nem-szteroid típusú gyulladáscsökkentők egy jeles képviselője, a hagyományos szennyvíztisztítási eljárás során nem távolítható el teljes mértékben. Ígéretesnek bizonyult ezen módszerek [•]OH gyökök generálásán alapuló nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokkal történő kombinálása. Munkánk során kutattuk a ketoprofen vizes oldatának bontását nagyenergiájú ionizáló sugárzás alkalmazásakor.

Bontásának köztitermékeit impulzusradiolízissel vizsgáltuk, lineáris elektrongyorsítóval előállított 800 ns-os impulzusokat alkalmazva. A végtermékanalízist pedig ⁶⁰Co γ -sugárzó berendezéssel hajtottuk végre. A kezelt mintákat UV-látható spektrofotométerrel és HPLC-MS készülékkel vizsgáltuk.

A hidroxil-gyökök az aromás gyűrűkkel reagálva különböző pozíciókban hidroxilált ketoprofen molekulákat képeznek. A hidratált elektronok a ketoprofen karbonil oxigénjével reagálnak, melynek során ketil-gyök képződik.

TOC és KOI mérésekkel meghatároztuk a bomlás során bekövetkező mineralizáció mértékét. Daphnia magna zooplanktonnal vizsgáltuk a ketoprofennek és bomlástermékeinek toxicitását. Az eredmények alapján a radiolízis hatékony módszernek bizonyult a ketoprofen bontásában.

Abstract

Efficient removal of ketoprofen from wastewaters can be achieved with the combination of the conventional treatment with AOPs. These processes are based mainly on the generation of [•]OH. In this work the possibilities of ketoprofen degradation were investigated in dilute aqueous solutions using high-energy ionizing radiation.

The intermediates of degradation were studied by pulse radiolysis, for end product determination 60 Co γ -irradiation facility was used. The irradiated samples were evaluated either by taking UV-Vis spectra or by HPLC-MS.

The [•]OH radicals react with the aromatic rings forming ketoprofen molecules hydroxylated at different positions. The e_{aq} is scavenged by the carbonyl oxygen and the electron adduct is protonated to ketyl radical. COD and TOC measurements on irradiated aerated solutions showed that using irradiation technology ketoprofen can be mineralized. The toxicity during the radiolysis was followed by Daphnia magna mortality test.

I. BEVEZETÉS

Biodegradációs vizsgálatok kimutatták, hogy bizonyos antibiotikumok, rákellenes szerek és fájdalomcsillapítók nem bomlanak el, és nem is távolíthatók el a szennyvíz iszapjából, így kivonásuk a hagyományos szennyvíztisztító telepeken nem lehetséges teljes mértékben [1]. Ennek következtében egy részük még szennyvízkezelés után is változatlanul, vagy metabolitjaik formájában jut ki a felszíni vizekbe [2]. Nagymértékű felhasználása és nagy perzisztenciája miatt a ketoprofen, a nem-szteroid típusú gyulladáscsökkentők egy jeles képviselője is ezen nyomnyi szennyezőanyagok közé tartozik. Lebontásában megfelelőnek bizonyult a hagyományos szennyvíztisztító eljárások kombinálása az úgynevezett nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokkal, melyek hatékonysága főleg [•]OH gyökök generálásán alapul [3]. Ezek közé tartozik a munkánkban alkalmazott nagyenergiájú ionizáló sugárzás, melyet a ketoprofen híg vizes oldatának bontására használtunk fel. Különös figyelmet szenteltünk a bomlási mechanizmus, a köztitermékek és a végtermékek vizsgálatára.

A ketoprofen (R-(+)-2-(3-benzoilfenil) propionsav) ismert tulajdonsága, hogy fotokémiai érzékenyítő hatással van a biológiai anyagokra. Legjelentősebb káros hatásai a zsírok idő előtti oxidálásában, a vörösvérsejtek hemolízisében és a DNS tördelésében mutatkoztak meg [4].

II. KÍSÉRLETI RÉSZ

A. Felhasznált anyagok, kísérleti berendezés

A ketoprofent, illetve a pH beállításához, a KOI és a BOI mérésekhez felhasznált vegyszereket a Spectrum-3D vagy Carlo Erba gyártotta. A végtermékek vizsgálatánál ⁶⁰Co γbesugárzó berendezéssel előállított 5 kGy h⁻¹ dózisteljesítményű sugárzást alkalmaztunk. A különböző pH értékeket HCl és NaOH segítségével állítottuk be. A kísérleteket szobahőmérsékleten hajtottuk végre. A kezelt mintákat UV-látható spektrofotométerrel vagy HPLC elválasztás után UV vagy tömegspktrometriás detektálással vizsgáltuk (Agilent 1100 HPLC berendezés). Az elválasztáshoz 1%-os ecetsav-oldat és acetonitril 57:43 arányú eluenselegyét használtuk 0,9 cm³ min⁻¹-es áramlási sebességgel. A degradáció mértékét diódasoros detektorral követtük 260 nm-en, és tömegspektrométerrel pozitív ion módban. A kémiai oxigénigény méréseket ISO Standard 6060:1989 alapján végeztük HACH LANGE Hmore T 200 S KOI készüléken. A teljes szerves széntartalmat Shimadzu TOC-VCSN berendezéssel mértük. A célmolekulánk és a képződött bomlástermékek toxikus hatásának változását *Daphnia magna* zooplankton (DAPHTOXKIT FTM) toxicitási teszttel vizsgáltuk a 6341:1996 ISO standard alapján.

Az impulzusradiolízises vizsgálatokat lineáris elektrongyorsító által gyorsított elektronok 800 ns-os impulzusaival hajtottuk végre.

B. A besugárzás rendszere

A víz radiolízise során a következő (1) egyenlet alapján megoszló tranziens és stabil termékek keletkeznek [5,6].

$$H_2O \longrightarrow {}^{\bullet}OH(0,28) + e_{aq}(0,27) + H^{\bullet}(0,06) + H_2(0,05) + H_2O_2(0,07) + H_3O^+(0,027) (1)$$

Ahhoz, hogy ezeknek a reaktív köztitermékeknek ($^{\circ}$ OH, e_{aq}^{-} és H $^{\circ}$) a reakcióit külön-külön vizsgálhassuk, különböző adalékokat és technikákat kell alkalmaznunk. N₂O gázzal telített oldatokban, a hidratált elektron e gázzal történő reakciója miatt, a bontási folyamatokban résztvevő gyökök a $^{\circ}$ OH és a H $^{\circ}$. A ketoprofen hidratált elektronnal való reakcióját N₂ gázzal telített, terc-butanolt tartalmazó oldatokban vizsgálhatjuk. A hidrogén atom pH 4 felett csak kis mértékben járul hozzá a célmolekulánk bontásához, ezért hatását pH 3,5-nél vizsgáltuk.

III. EREDMÉNYEK

C. A ketoprofen bomlása, spektrofotometriás vizsgálatok

A ketoprofen UV abszorpciós spektruma alapján 260 nm körül egy jelentős elnyelési sáv van, ahol a moláris abszorpciós koefficiens 16000 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹ (1. ábra). Besugárzott oldatokban a dózis növekedésével a sáv intenzitása erőteljesen csökken. Abban az esetben, amikor a hidratált elektron a fő reakciópartner, a 0,4 mmol dm⁻³ kiindulási koncentrációjú ketoprofen oldat ezen elnyelési sávja 2 kGy dózis fölött teljes mértékben eltűnik visszamaradó abszorbancia nélkül (1B ábra).



1. ábra: A 0,1 mmol dm⁻³ kiindulási koncentrációjú ketoprofen oldat különböző dózissal történő besugárzása során felvett abszorpciós spektruma N₂O-dal (A), levegővel (D), és N₂-nel telített terc-butanolt tartalmazó vagy terc-butanol nélküli (B és C) oldatokban.

Terc-butanol nélküli N₂-nel telített oldatoknál (ahol a reakciópartnerek a [•]OH és a e_{aq}^{-} , 1C ábra), N₂O gázzal telített oldatoknál ([•]OH, 1A ábra) vagy levegővel telített oldatoknál ([•]OH + $O_2^{-\bullet}$ /HO₂[•], 1D ábra) széles abszorpciós sáv marad vissza, és az elnyelési maximum a látható hullámhossztartomány felé tolódik el. A visszamaradó abszorbancia a különböző degradációs termékek jelenlététének köszönhető.

Az 1A és az 1B ábrán látható dózisfüggés alapján a $^{\circ}$ OH és a e_{aq}^{-} is hatékonyan bontja a ketoprofen molekulát.

D. Impulzusradiolízis vizsgálatok

Impulzusradiolízis vizsgálatokat 300-550 nm hullámhossztartományban, N₂ gázzal telített terc-butanol nélküli vagy 0.5 mol dm⁻³ terc-butanolt tartalmazó, vagy N₂O gázzal telített oldatokban hajtottuk végre. Az általunk kiválasztott pH értékek a 3,5, 4,7 és 8,5 voltak. A ketoprofen protonált és deprotonált formájának a koncentrációja pH 4,7-en megegyezik (pK_a), míg pH 8,5-ön a ketoprofen deprotonált formájának reakcióit vizsgáljuk.

Hasonló vegyületek irodalmi adatai alapján a hidratált elektron két speciális helyen támadhatja meg a ketoprofent. Az egyik a karbonil oxigén atom ((2) reakció), a másik pedig a karboxil-csoport ((4) reakció).

$$e_{aq}^{-} + C_{6}H_{5}COC_{6}H_{4}CH(CH_{3})COOH \longrightarrow C_{6}H_{5}C^{\bullet}O^{-}C_{6}H_{4}CH(CH_{3})COOH \qquad (2)$$

$$C_{6}H_{5}C^{\bullet}O^{-}C_{6}H_{4}CH(CH_{3})COOH + H_{2}O \longrightarrow C_{6}H_{5}C^{\bullet}OHC_{6}H_{4}CH(CH_{3})COOH + OH^{-} \qquad (3)$$

$$e_{aq}^{-} + C_{6}H_{5}COC_{6}H_{4}CH(CH_{3})COOH \longrightarrow C_{6}H_{5}COC_{6}H_{4}CH(CH_{3})C^{\bullet}O^{-}OH \qquad (4)$$

$$C_{6}H_{5}COC_{6}H_{4}CH(CH_{3})C^{\bullet}O^{-}OH + H_{2}O \longrightarrow C_{6}H_{5}COC_{6}H_{4}CH(CH_{3})C^{\bullet}(OH)OH + OH^{-} \qquad (5)$$

A e_{aq}^{-} és a karboxil-csoport reakciójának sebességi együtthatója általában alacsony (~10⁸ mol⁻¹ dm³ s⁻¹).

Mivel a e_{aq}^{-} és ketoprofen reakciójánál nagy sebességi együtthatót határoztunk meg, 2×10^{10} mol⁻¹ dm³ s⁻¹, és ez az irodalomban megtalálható eredményekkel is nagymértékben megegyezik, $(2.61\pm0.05) \times 10^{10}$ mol⁻¹ dm³ s⁻¹ [3] a hidratált elektron a ketoprofen karbonil oxigénjénél való támadása valószínű ((2) reakció). Az anion, mely a hidratált elektron és a benzofenon reakciójakor keletkezik, gyors protonálódáson megy keresztül p K_a 9.2 ± 0.1-vel [7,8] és benzofenon-ketil-gyök keletkezik ($\lambda_{max} = 335$ nm, $\varepsilon_{max} = 27$ 000 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹, [9]). A ketoprofen esetében is hasonló p K_a értékre számítunk.



2. ábra: A köztitermékek abszorpciós spektruma, melyek a e_{aq}⁻ (A), 'OH (B) és e_{aq}⁻ + 'OH (C) reakciójában keletkeztek pH 4,7-en, 15 Gy/impulzus alkalmazásával

A 2A ábrán a hidratált elektron és a ketoprofen reakciójakor keletkező tranziens köztitermék pH 4,7-en felvett abszorpciós spektruma látható. A ketil-gyök ((3) reakció) λ_{max} értéke szintén 335 nm, de a moláris abszorpciós koefficiense (~10 000 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) jóval kisebb, mint benzofenon esetében. Benzofenon és ketoprofen esetében is található egy gyenge elnyelési sáv 380 nm körül. A szakirodalom ezt a sávot a benzofenon esetében a H[•] addíciójából származó termék elnyelési sávjának tulajdonítja [10]. Kísérleteinkben a ketoprofen pH 8,5-en felvett tranziens spektruma hasonlít a pH 4,7-en tapasztalthoz. A 380 nm-es abszorpciós elnyelési csúcs pH 3,5-ön jelentősebb volt, mint pH 4,7 és 8,5-ön. 3,5-ös pH értéknél a hidratált elektron egy jelentős mennyisége elreagál a H₃O⁺-nal, melynek során H[•] keletkezik. A pH 3,5-ön felvett spektrum megerősítette azt a feltételezést, hogy a 380 nm-en tapasztalt elnyelési csúcs a hidrogén atom addukthoz tartozik.

N₂O gázzal telített oldatokban pH 3,5, 4,7 és 8,5-ön felvett tranziens spektrumok hasonlóak, mind a három esetben 320 és 390 nm körül látható maximális elnyelés. A 2B ábrán a pH 4,7es spektrumot tüntettük fel. Mindkét elnyelési sávot a benzofenon hidroxil-gyökkel való reakciója esetén is tapasztalták [9,11]. További aromás rendszerek spektrális és kinetikai hasonlóságát figyelembe véve megállapíthatjuk, hogy a ketoprofen oldatban felvett tranziens spektrum alapvetően hidroxi-ciklohexadienil típusú gyökhöz tartozik. Ezen gyökök akkor keletkeznek, ha egy [•]OH gyök kapcsolódik egy aromás gyűrűhöz. Mivel a hidroxil-gyök számos helyhez kapcsolódhat, számos hidroxi-ciklohexadienil-gyök izomer keletkezhet. Az általunk meghatározott moláris abszorpciós koefficiens 390 nm-en 4000 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹. Benzofenon esetében ez az érték 2500 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹ körüli [9].

Hidroxil-gyök reakciója a ketoprofennel hidrogén atom elvonásával is járhat az oldalláncról. Az absztrahálás során a labilis tercier hidrogén eliminációja a kedvezményezett folyamat, mely során rezonancia stabilizált benzil-gyök keletkezik. A ketoprofen spektrumában a benzil-gyök hozzájárul a 320 nm-en jelentkező elnyeléshez.

 N_2 gázzal telített oldatban, amikor a ketoprofen reakciópartnere a e_{aq}^- és a [•]OH is lehet, felvettük a tranziens abszorpciós spektrumot, mely a 2C ábrán látható. Ahogy várható volt, a spektrumon megtalálható a 335 nm-es és a 390 nm-es csúcs, és vállként megjelenik a 320 nm körüli elnyelés.

E. Bomlástermékek meghatározása

Az egyszerű spektroszkópiai tanulmányoknak megfelelően a HPLC mérések eredményei is azt igazolták, hogy a [•]OH és a e_{aq}^- is hatékony a ketoprofen bontásában. Ugyanakkor a kezdeti bomlás hatékonysága a hidroxil-gyök esetén nagyobb, mint hidratált elektronnál. N₂nel telített oldatban, amikor a [•]OH és e_{aq}^- is reakcióba lép a ketoprofennel, a bomlás hatékonysága kisebb volt a vártnál. A kis hatékonyság arra utal, hogy az oxidáló hatású [•]OH és a redukáló hatású e_{aq}^- reakciója során keletkező adduktok reagálnak egymással, miközben a ketoprofen molekulák regenerálódnak. Levegővel telített oldatok radiolízisének hatékonysága alapján, hasonlóan egyéb aromás molekulák bomlásához, a $O_2^{-\bullet}/HO_2^{\bullet}$ kis szerepet játszanak a ketoprofen bontásában.

A HPLC-MS eredmények alapján a [•]OH és a ketoprofen reakciójában négy termék keletkezett ugyanazzal az m/z értékkel, 271-gyel, és az abszorpciós spektrumuk aromás karakterrel utal. Ezek a bomlástermékek a ketoprofen OH szubsztituált változatai. Ezek a hidroxilált termékek a szakirodalomból ismertek, és a N₂-nel telített oldatban is keletkeznek, amikor a [•]OH és a e_{aq}^{-} is reakciópartnere lehet a ketoprofennek, és a levegővel telített oldatokban is, amikor a e_{aq}^{-} O₂^{-•}/HO₂[•]-ná konvertálódik. Ugyanakkor nem keletkeznek nitrogénnel telített, tercbutanolt tartalmazó oldatban.

Amikor a kísérleteket N₂-nel telített oldatban, terc-butanol jelenlétében végeztük, hogy a e_{aq} reakcióját vizsgáljuk a ketoprofennel, a termékek között a ketoprofenből és a terc-butanolból származó gyökök kombinációjakor keletkező fragmensek és molekulák voltak észlelhetők.

Nyomon követtük a ketoprofen oldat radiolízise során változó teljes szerves széntartalmat és a kémiai oxigénigényt. Levegővel átbuborékoltatott ketoprofen oldat huzamos besugárzásakor mineralizációt tapasztaltunk. Mind a KOI, mind a TOC értékek kezdetben erőteljesen csökkentek, majd ez a folyamat lelassult. Ez a trend jellemző más aromás molekulák bontására is. A [•]OH reakciójában keletkező hidroxi-ciklohexadienil típusú gyökök könnyel elreagálnak az oldott oxigénnel. A peroxi gyökök különböző reakciókkal gyűrűfelbomlást indíthatnak. Ezekben és más reakciókban is karboxilsavak keletkezhetnek, melyek degradációja lassú lehet. Mivel a karboxilsavakban az oxigén és a szén aránya jóval nagyobb, mint a kiindulási vegyületekben, a KOI relatív csökkenése nagyobb mértékű, mint a TOC csökkenése.

Mivel a ketoprofen egy mérsékelten toxikus vegyület, azonban hosszú távú hatása a különböző élőlényekre eddig még ismeretlen, vizsgálnunk kell, hogy a bomlás során mekkora toxikus hatás csökkenést érünk el. Ehhez a másodig trófikus szinthez tartozó Daphnia magna zooplankton mortalitási tesztjét alkalmaztuk. 1 kGy dózis alkalmazása után a 0,4 mmol dm⁻³ kiindulási koncentrációjú ketoprofen oldat toxicitása jelentős mértékben csökkent. 5 kGy dózis alkalmazásával a toxikus hatás az organizmusunkra teljes mértékben megszűnt.

Az eredményeink alapján látható, hogy a ketoprofen hatékonyan megsemmisíthető a híg vizes oldatának besugárzásával, illetve oldott oxigén jelenlétében a mineralizáció bekövetkezik. A bomlás során keletkező termékek kevésbé toxikusak, mint a ketoprofen. A besugárzást javasolnám a ketoprofent tartalmazó szennyvíz tisztítására, mint egy alternatív technológiát.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A szerzők köszönetüket fejezik ki az Országos Tudományos Kutatási Alapprogramoknak (OTKA, CK 80154), valamint a Nemzetközi Atomenergia Ügynökségnek (16485 és HUN8008) a kutatásban nyújtott támogatásért.

IRODALOMJEGYZÉK

[1] Ikehata, K.; Naghashkar, N.J.; El-Din, M.: Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review, Ozone: Science and Engineering, 28, pp. 353-414, 2006

[2] Matamaros, V.; Duhec, A.; Albaigés, J.; Bayona, J.M.: Photodegradation of carbamazepine, ibuprofen, ketoprofen, and 17 α -ethinylestradiol in fresh and seawater, Water Air Soil Pollut., 196, 161–168, 2009

[3] Jones, G.K.: Applications of radiation chemistry to understand the fate and transport of emerging pollutants of concern in coastal waters. PhD dissertation, North Caroline State University, Raleigh, North Carolina, 2007

[4] Musa, K.A.K.; Matxain, J.M.; Eriksson, L.A.: Mechanism of Photoinduced Decomposition of Ketoprofen, J. Med. Chem., 50, pp. 1735-1743, 2007

[5] Buxton, G.; Greenstock, C.L.; Helman, W.P.; Ross, A.B.: Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (•OH/O⁻) in aqueous solution, J. Phys. Chem. Ref. Data 17, 513–886, 1988

[6] Spinks, J.W.T.; Woods, R.J.: An Introduction to Radiation Chemistry, Third Edition, Wiley Interscience, New York, 1990

[7] Adams, G.E.; Willson, R.L.: Ketyl radical in aqueous solution pulse radiolysis study, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I 69, 719–729, 1973

[8] Hayon, E.; Ibata, T.; Lichtin, N.N.; Simic, M.: Electron and hydrogen atom attachment to aromatic carbonyl compounds in aqueous solution. Absorption spectra and dissociation constants of ketyl radical, J. Phys. Chem., 76, 2072–2078, 1972

[9] Brede, O.; Helmstreit, W.; Mehnert, R.: Pulseradiolyse von Bezophenon in wassriger Lösung, Z. phys. Chem. (Leipzig), 256, 513–521, 1975

[10] Wu, G.; Katsumura, Y.; Lin, M.; Morioka, T.; Muroya, Y.: Temperature dependence of ketyl radical in aqueous benzophenone solution up to 400 °C: A pulse radiolysis study, Phys. Chem. Chem. Phys., 4, 3980–3988, 2002

[11] Sharma, S.B.; Mudaliar, M.; Rao, B.M.S.; Mohan, H.; Mittal, J.P.: Radiation chemical oxidation of benzaldehyde, acetophenone, and benzophenone, J. Phys. Chem. A, 101, 8402–8408, 1997

Vízben oldott diclofenac lebontása sugárzással

Homlok Renáta^{*}, Takács Erzsébet, Wojnárovits László

Magyar Tudományos Akadémia, Izotópkutató Intézet, 1525 Budapest, Pf 77

Absztrakt

A diklofenac (DCF) nem szteroid típusú gyulladáscsökkentő szer. A DCF viszonylag kis ökotoxicitású, de más gyógyszerekkel a vízben kombinálódva, a toxikus hatás jelentős mértékben növekszik. Lebomlása során az egyik melléktermék a 2,6-diklóranilin, ami mérgezőbb, mint a DCF. E két vegyület lebomlását tanulmányoztuk nagyenergiájú sugárzással. Gamma- és impulzusradiolízis kísérleteket végeztünk. A bomláshoz UV-VIS spektrofotométert, az elválasztáshoz LC/MS-t, azonosításhoz pedig diódasoros és MS-MS detektort alkalmaztunk. A méréseket elvégeztük különböző körülmények között eltérő dózisokkal, adalékanyagok hozzáadásával is. Mértük az oldatokban a kémiai oxigén igényt, az összes szerves széntartalmat, és a toxicitás változását is.

Abstract

Diclofenac (DCF), a non steroid type anti inflammatory drug, is a moderately toxic compound. During its degradation 2,6-dichloroaniline (DCA) forms which is much more toxic than the initial molecule. The radiation induced degradation of DCF and DCA were studied to eliminate these compounds from water. The intermediates were studied using pulse radiolysis, while the degradation was followed by UV-VIS spectroscopy, separation by HPLC and products identification by diode array and MS-MS detection. The effect of dose, atmosphere, and additives were investigated. The chemical oxygen demand, the total organic carbon content and the toxicity of the solutions were also studied.

I. BEVEZETÉS

Diclofenac (2-(2,6-diklórfenilamino)fenilecetsav, DCF) gyakran alkalmazott, nem szteroid gyulladáscsökkentő gyógyszer. A hatóanyag a környezetre kevéssé veszélyes, más – a vizekben megtalálható – gyógyszerek jelenlétében toxicitása megnőhet. Hosszú expozíció káros környezeti folyamatokat indíthat. A hagyományos szennyvíztisztító eljárások hatástalanok a DCF lebontásánál, a vegyület legnagyobb része a háztartásokban felhasznált vizekből szennyvíztisztító telepekre jut, ahonnan változás nélkül kerül a környezetbe [1,2].

Az utóbbi években új eljárásokat kezdtek kifejleszteni a szennyezők degradációjára vizes közegben (AOP). Az ózonos oxidáció [3,4] hatékonyan bontja a DCF-ot, elősegíteti a biológiai lebontást, azonban a teljes lebontásban meglehetősen hatástalan. A DCF átalakítását vizsgálták TiO₂ fotokatalízissel, UV/H2O2 kezeléssel, illetve ultrahangos kezeléssel is TiO₂ és SiO₂ katalizátorok jelenlétében [5]. A sugártechnológia módszer is az AOP eljárások közé tartozik.

II. KÍSÉRLETI ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

Vegyszerek és észközök: DCF-ot és a 2,6-diklór-anilin-t (DCA) a Sigma-Aldrich Kft-től vásároltuk. A besugárzást szobahőmérsékleten végeztük ⁶⁰Co γ forrással, 1,5 kGy h⁻¹ dózisteljesítménnyel. A besugárzott minták értékelése UV-Vis spektrumok alapján történt. Elválasztásra HPLC-t alkalmaztunk (15x0,4 cm-es Nucleosil 100 C18 5 µm, Technokroma oszlop) diódasoros detektorral. Az eluenst 0,05 M esetsavas víz és acetonitril - 55/45%-ban alkotta. A termékeket Agilent 6410 Triple Quad LC/MS rendszerrel azonosítottuk. A KOI

mérésénél Behrotest TRS 200 KOI, TOC vizsgálatokhoz Shimadzu TOC-VCSN berendezést használtunk. A toxicitás értékeket LANGE LUMIStox 300-as berendezés, Microtox, segítségével kaptuk a *Vibrio fischeri* baktériumok lumineszcenciája alapján.

Reakciókinetika: A híg vizes oldatok radiolízisekor a fő köztitermék a hidratált elektron (e_{aq}), és a hidroxil gyök ([•]OH), a hidrogénatom ([•]H) hozama kicsi (1) [6]. Zárójelben a köztitermékek hozam µmol J⁻¹ egységben. Az egyedi köztitermék-reakciók vizsgálata adalékok segítségével történik. A [•]OH elkülönítéséhez N₂O gázzal telítettük az oldatot, a e_{aq} 98%-a [•]OH-é alakul át (2). e_{aq} reakcióinak tanulmányozásakor a méréseket N₂-vel telített (O₂-től mentesített) oldatban, *t*-butanol jelenlétében végeztük. Ilyen körülmények között [•]OH kevéssé reakcióképes 2-hidroxi-2,2-dimetil-etil gyökké alakul (3). Méréseket N₂-vel telített (oxigénmentes) oldatban, *terc*-butanol adagolása nélkül is végeztünk, akkor mindhárom köztitermék reakcióba lép az oldott anyaggal. A legtöbb besugárzást O₂ jelenlétében végeztük. Ilyenkor [•]H és e_{aq} reakcióba lép az O₂-vel, HO₂[•]/O₂^{-•} gyökpárt eredményezve (pK_a = 4.8). Az irodalom szerint az aromás vegyületekkel HO₂[•]/O₂^{-•} gyökpárok kevésbé reagálnak [7].

 $\begin{array}{ll} H_2O \longrightarrow {}^{\bullet}OH(0.28) + e_{aq}^{-}(0.27) + H^{\bullet}(0.07) + H_2(0.05) + H_2O_2(0.07) + H_3O^{+}(0.027) \ (1) \\ e_{aq}^{-} + N_2O + H_2O \rightarrow {}^{\bullet}OH + OH^{-} + N_2 \ & (2) \\ {}^{\bullet}OH + (CH_3)_3COH \longrightarrow H_2O + {}^{\bullet}CH_2(CH_3)_2COH \ & (3) \\ e_{aq}^{-} + O_2 \rightarrow O_2^{-\bullet} \ & (4) \\ H^{\bullet} + O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} \ & (5) \end{array}$

III. Eredmények

A lebomlás vizsgálata spektrofotometriával: Az abszorbancia csökkenése [•]OH reakciója (1a. ábra) esetén kisebb mint e⁻_{aq} reakciójánál.



1. ábra. 0,1 mM-os diclofenac oldat spektrumának változása besugárzáskor (0-4 kGy). (a), °OH (b) e⁻_{aq} (c), °OH és e⁻_{aq} (d), °OH + HO₂°/O₂^{-•}reakciója.

[•]OH reakciójakor a spektrum maximuma csak kevésbé tolódik el a besugárzás során, ami arra utal, hogy a keletkezett termék szerkezete a kiinduló vegyületéhez hasonló: nagy valószínűséggel [•]OH addukt keletkezik. [•]OH és e_{aq} együttes reakciójában a lebontás egyenletesen halad előre a dózissal (1c. ábra). A [•]OH reakciója során megfigyelt elnyelési maximum eltolódása, illetve új elnyelés jelentkezése 350 nm környékén szintén megfigyelhető. A hatékonyság a levegőn besugárzott mintáknál (1d. ábra) rosszabb, mint oxigénmentes közegben A különbség azzal magyarázható, hogy a e_{aq} és a [•]H gyorsan reagál az oxigénnel $O_2^{\bullet-}/HO_2^{\bullet}$ gyökpár keletkezése közben (4. és 5. egyenlet). A gyökpár kevésbé reaktív a vízben oldott szennyeződések lebontásában, mint a e_{aq} és a [•]OH.

Termékek elválasztása: A 2. ábrán a 1 mM-os különböző körülmények között besugárzott oldat kromatogramjai láthatók a jellemző hullámhosszakon. A kis ábrákon a kromatográfiás csúcsok UV spektrumai láthatók. A DCF 9,4 percnél jelentkezik (2 ábra). [•]OH reakciójánál a két fő bomlástermék P1 és P2 4,6 és 6,7 percnél eluál, emellett még néhány kisebb abszorbanciájú termék is jelenkezik.



2. ábra. 1 kGy dózissal besugárzott 1 mM-os DCF oldatok kromatogramjai: (a),
OH reakció, 270 nm, (b), e⁻_{aq} reakció, 255 nm, (c), OH és e⁻_{aq} reakció, 250 nm, (d), OH + O⁻₂/(HO⁺₂) reakció, 237 nm.

A főbb termékek spektrumain megfigyelhető abszorbciós sáv a 250-320 nm tartományban az aromás molekulákra jellemző. [•]OH reakciójakor a fő termékek hidroxilált DCF és diklóranilin [1,3]. Triple Quad LC/MS és belső standard segítségével azonosítottuk a 2,6-diklór-anilint

(P2). A P1-es csúcsnál a LC/MS mérések alapján egy hidroxilcsoportot tartalmazó DCF termék molekula. Legnagyobb hozammal 5-hidroxidiclofenac keletkezik. e⁻_{aq} reakciójakor P1 nem jelenik meg, és P2-es csúcs abszorbanciája is kisebb. Két új csúcs jelenik meg a kromatogramon 10,8 és 19,5 perces elúciós idővel (P3 és P4). P4 abszorpciós spektrumának széles sávja van, maximum 380 nm környékén, P4 valószínűleg kinodális vegyület [3]. P3 spektruma a többihez képest nagyon eltérő, 245 nm–nél



4-chloroacridine, P3

éles csúcs látható 350 nm-nél pedig egy kisebb elnyelési sáv. P3-t LC/MS és diódasoros

detektálással 4-kórakridinkén azonosítottuk, redukcióval e_{aq} reakciójában keletkezik. [•]OH és e_{aq} együttes reakciójakor a kromatogramon P4 kivételével megjelennek a jellemző termékek, a P3 hozama nagyobb. Levegős oldatban ([•]OH és $O_2^{-\bullet}/HO_2^{\bullet}$) a hidroxi-DCF hozama nagyobb, a 2,6-diklóranilin (P2) hozama kisebb, mint [•]OH reakcióinál, P4 itt is megjelenik. Az UV spektrumok jellemzői $e_{aq}^{-} + {}^{\bullet}OH$ és ${}^{\bullet}OH + O_2^{-\bullet}/HO_2^{\bullet}$ reakciónál hasonlóak (1c. és 1d. ábrák). Mindegyik spektrumon megfigyelhető egy hosszú elnyúló sáv, ennek abszorbancia maximuma 350 nm környéken található, a kromatogramon P3-as termék levegő jelenlétében (${}^{\bullet}OH$ és $O_2^{-\bullet}/HO_2^{\bullet}$) nem tapasztalható. A 320-450 nm tartományban e_{aq} és ${}^{\bullet}OH$ vagy ${}^{\bullet}OH$ és $O_2^{-\bullet}/HO_2^{\bullet}$ reakcióinál (1c. és 1d. ábrák) az egyes termékek abszorbciós sávjai átfednek.

KOI, TOC és toxicitás mérések: A DCF 0,1-1 mM-os koncentrációinál kis dózis elegendő a kiinduló DCF teljes lebontáshoz. A gyűrűnyitási reakciók után karbonsavak keletkezése várható. 1mM-os levegőn történő besugárzás során a pH 5,8-ról 2,7-re csökkent.

A mérőberendezések érzékenységének különbözősége miatt KOI és TOC méréseknél 0,5, toxicitásnál 0,1 mM-os oldatokat használtunk (a besugárzások levegőn történtek). A KOI mérések eredményei lineárisan függenek a dózistól 20 kGy-ig, itt a KOI értéke 20%-a a kiindulási értéknek (3. ábra) TOC méréseknél a dózisfüggés hasonló a KOI-hoz.

A DCF közepesen mérgező, -log EC50 értéke (EC50, a lumineszcencia csökkenés 50%-os) 4,03 [8]. Az általunk mért érék 4,14. 0,1 mM-os oldatban a lumineszcencia csökkenés 30 perces inkubációs idővel 87%. 1 kGy hatására a toxicitás gyakorlatilag változatlan (4. ábra). A dózis növelésével csökkenő lumineszcencia-gátlás jelzi a csökkenő toxicitást. Megállapítható, hogy kis dózisnál a keletkező termékek is mérgezőek. A DCA –log EC50 éréke 4,97 [9], így nyolcszor kisebb koncentrációban okoz 50%-os lumineszcencia csökkenést, mint a DCF.



3. ábra. KOI, TOC (0,5 mM) és toxicitás (0,1 mM) értékek levegőn (°OH és O₂^{-•}/HO₂[•] reakciók). (Toxicitás: a lumineszcencia intenzitásának csökkenés %-ban.)

IV. Értékelés

A besugárzott minták UV spektrumai és HPLC kromatogramjai alapján mind a termékek, mind a lebomlási útvonalak, különbözőek a [•]OH és a e⁻_{aq} reakcióiban. Mindkét esetben hatékonyak az intermedierek a DCF lebontásában, mivel e⁻_{aq} redukáló köztitermék, alig járul hozzá az oxidatív lebomláshoz a mineralizáció során.

A hidroxilgyök reakciói: [•]OH több helyen is támadhatja a DCF molekula gyűrűit. Elektronküldő szubsztituensek, pl. -OH, -NH₂, orto- és para- helyzetben növelik az elektronsűrűséget, a gyűrű ezen helyeken reagál [•]OH-val. A DCF + [•]OH reakció nagy sebességi együtthatója [2] arra utal, hogy a gyök az aktivált pozíciókban támad.



4. ábra. OH által kiváltott degradáció

A reakció során hidroxi-ciklohexadienil-típusú gyökök keletkeznek [3]. Az 4. ábrán a 7. reakcióban [•]OH addícióját mutatjuk meg az ecetsav-részt viselő gyűrű NH-hoz képest parahelyzetébe. Oxigén távollétében ezeknek a gyököknek nagy része valószínűleg lánclezáró lépésekben 5-hidroxidiclofenacot és dimereket, illetve részleges telített gyűrűt tartalmazó termékeket eredményez. A hidroxi-származékok abszorpciós spektruma valószínűleg alig különbözik a diclofenacétól, ami egyezik a kísérleti eredményekkel (1. ábra). Hidroxilált termékek keletkezését detektálták néhány egyéb AOP-ban is, ahol [•]OH szerepet játszik a lebontásban [3,4,5]. Az 5-hidroxidiclofenac hozama jelentősen megnőtt O_2 jelenlétében.

A hidroxi-ciklohexadienil gyök O₂-vel közel diffúziókontrollált reakcióban vesz részt és a termék peroxi-hidroxi-ciklohexadienil gyök (9) [10]. Ez a gyök – más folyamatokkal versengve – HO₂[•]-t eliminál és stabilis fenolszármazék keletkezik (10) [3]. A versengő folyamatok között említendő a peroxi-hidroxi-ciklohexadienil gyök gyűrűfelnyílása dikarbonsav keletkezésével, ami mineralizációhoz vezet. Addíció az aminocsoporthoz ipsohelyzetbe (11) ugyancsak leírt folyamat [3]. Az ipso-addukt gyorsan bomlik. A 12. reakcióban keletkező fenoxi gyök gyök-gyök rekombinációkban reagál. A 2,6-diklóranilin, ami a 12. stabilis terméke, megfigyelhető volt itt, valamint Fenton, UV/H₂O₂, katalitikus és ózonizásciós kísérletekben is [3,4,5]. A [•]OH támadása a klóratomot viselő szénatomokon is bekövetkezhet (13). Ezt gyors HCl elimináció (14) követi, minek eredményeként konjugált

ciklohexadienil gyök képződését feltételezzük. Ezek a gyökök végül kinoidális szerkezetű molekulákká alakulnak.

Hidratált electron reakciói: A sebességi együttható a e_{aq} és DCF reakciójánál (1,68 ±0.05) x $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [2]. A e_{aq} reagálhat a két elektronszívó klóratomot tartalmazó aromás gyűrűvel, amit kloridion elimináció követ. Az így kapott gyökökből a már említett kinoidális szerkezetű vegyületek keletkezését feltételezzük. A 4-klórakridin képződéséhez klóratom eliminációja és dekarboxileződés szükséges. Ez a termék a Cl⁻ eliminációval keletkező gyökből jöhet létre.

A lebomlás hatékonysága: Kis dózis esetén a lebomlás hatékonysága gyakorlatilag azonos (kb. 1) [•]OH és e^{*}_{aq} reakciónál. [•]OH + e^{*}_{aq} vagy [•]OH + O₂^{-•}/HO₂ [•] reakcióinál a hatékonyság 0,5-0,7. A kisebb hatékonyság a gyök–gyök reakciókkal magyarázható (ezek részben visszaállítják a kiindulási szerkezetet) valamint O₂^{-•}/HO₂ párok kevéssé okoznak degradációt. Nagyobb dózisoknál a hatékonyság csökken a közti- és az átalakulási termékek közötti reakció miatt. A bomlástermékek aromás vagy kinoidális vegyületek. Ezek könnyen reakcióba lépnek a víz radiolízise során keletkező reaktív köztitermékekkel, különösen a [•]OH-kel.

Mint már említettünk fontos folyamat a peroxi gyök dikarbonsavat eredményező gyűrűfelnyílása. A KOI érték kezdetben lineárisan csökken az elnyelt dózis függvényében (4. ábra), a DCF oxidációja fokozatos, gyűrű felnyílás, savakká alakulás (pH csökken) és végül átalakulás szervetlen molekulákká (mineralizáció). A kis molekulatömegű karbonsavaknál ismeretes, hogy lassan bomlanak le AOP-vel.

A kísérleteket optimális mérési körülmények között végeztük, ami a DCF esetében 0,1-1 mMos koncentrációt jelent. A szennyvíztisztítás után a DCF koncentrációja ennél 3-4 nagyságrenddel kisebb. Városi szennyvizek biológiai kezelés után a KOI értéke kb. 50 mg L⁻¹ amely különböző szerves molekulának tulajdonítható, köztük a DCF-nek is. 1 kGy dózisnál a KOI értéke 50 %-kal csökken, ezen a dózison a DCF teljesen lebomlik. A szennyvíz biológiai kezelés utáni *Escherichia* és a *fecal* coli tartalma 1 kGy hatására eltűnik. Tisztított szennyvíz esetében a klóros kezelést ki lehet váltani besugárzással [11]. Elektronsugárzással kombinált hagyományos szennyvíztisztító technológiát alkalmaznak Dél - Koreába, Daeguban, naponta 10 000 m³ szennyvíz tisztítására [11].

IRODALOMJEGYZÉK

[1] Packer, J.L. et al., 2003. Aquat. Sci. 65, 342.

[2] Jones, K.G., 2007. Applications of Radiation Chemistry to Understand the Fate and Transport of Emerging Pollutants of Concern in Coastal Waters. PhD, North Carolina State University, Raleigh, North Carolina.

[3] Sein, M.M. et al., 2008. Environ. Sci. Technol. 42, 6656.

[4] Coelho, A.D. et al., 2009. Sci. Total Environ. 407, 3572.

[5] Vogna, D. et al., 2004. Water Res. 38, 414.

[6] Spinks, J.W.T., Woods, R.J., 1990. An Introduction to Radiation Chemistry, third ed. Wiley-Interscience, New York.

[7] Jovanovic, S.V. et al., 1995. J. Am. Chem. Soc. 117, 9881.

[8] Farré, M., et al., 2001. J. Chromatogr. A 95, 187.

[9] Sixt, S. et al., 1995. Chemosphere 30, 2397.

[10] von Sonntag, C., 2006. Free-Radical-Induced DNA Damage and its Repair, A

Chemical Perspective. Springer, Heidelberg.

[11] IAEA, 2007. Radiation Processing: Environmental Applications. International Atomic Energy Agency, Vienna (ISBN 92-0-100507-5).

Biológiai úton nem lebomló antibiotikumok sugárzásos degradációja híg vizes oldatokban

Rácz Gergely^{*}, Csay Tamás, Takács Erzsébet, Wojnárovits László

MTA, Izotópkutató Intézet, 1121 Budapest, Konkoly-Thege Miklós út 29-33.

Absztrakt

A klorocid (CPL), egy széles spektrumú antibiotikum radiolízisét tanulmányoztuk $0, 1-1 \text{ mmol } dm^{-3}$ koncentrációjú vizes oldatokban. Oldott oxigén jelenlétében viszonylag kis dózison bekövetkezett a teljes lebontás, a mineralizáció. A hidroxil gyök CPL-dal reagálva a gyűrűhöz vagy az oldallánchoz kapcsolódott. Híg CPL oldatban (0,1 mmol dm^{-3}) 2,5 kGy dózis fölött a CPL teljesen elbomlott, míg 7–10 kGy besugárzás után már nem maradt szerves termék kimutatható koncentrációban. Az besugárzott oldatok Microtox toxicitása először emelkedett a dózis növelésével, majd csökkent, ami összhangban van a teljes szerves széntartalom (TOC) illetve a kémiai oxigénigény (KOI) mérések eredményeivel.

Abstract

The radiolytic degradation of chloramphenicol (CPL) a broad spectrum antibiotic was investigated in 0.1-1 mmol dm⁻³ aqueous solution: effective degradation was observed. In the reactions of the hydroxyl radicals as the first stable products CPL molecules hydroxylated in the ring or in the side chain form. In the presence of dissolved oxygen, at relatively low dose mineralization was observed. At 0.1 mmol dm⁻³ concentration, above 2.5 kGy dose complete CPL transformation to organic products was found, above 7–10 kGy dose no organic products were detected. The Microtox toxicity of the solutions first increased then decreased with the dose of irradiation.

I. BEVEZETÉS

A hagyományos szennyvízkezelési technológiák kémiai fizikai és biológiai eljárásokra épülnek. Az elterjedt technológiák nem távolítanak el hatékonyan egyes úgy nevezett rosszul lebomló szennyeződéseket, például peszticideket, herbicideket, vagy gyógyszer hatóanyagokat. A szennyezett víz könnyen kijut a környezetbe és számos, nem kívánatos, néha megjósolhatatlan hatást eredményez. A szerves maradványok eltávolítása vagy lebontása a szennyvízből nagyon fontos feladat mind a kutatók, mind a mérnökök számára, hogy megóvják értékes vizeink tisztaságát [1]. Folyékony hulladékok kezelése ionizáló sugárzással egyike az úgynevezett nagyhatékonyságú oxidációs eljárásoknak (Advanced Oxidation Pocesses, AOP), mellyel vizes oldatokban lévő szerves molekulák lebontása egyszerűen és könnyen megvalósítható. Egy széles spektrumú antibiotikum, a klorocid (CPL), reakcióját korábban már tanulmányozták AOP eljárással [1, 2, 3] és impulzus-radiolízissel is [4, 5].

Jelen tanulmányban gamma-radiolízist alkalmazva követtük a CPL bomlását UV-Vis spektrofotométerrel, a bomlástermékek azonosítására LC-MS/MS spektrométert használtunk. A mineralizácó mértékét kémiai oxigén igény (KOI) és teljes szerves széntartalom (TOC) méréssel, a toxicitás változását lumineszcens baktérium teszttel (Microtox) követtük.

II. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK

A CPL-t a Sigma-Aldrich kft-től vásároltuk. Sósavat, nátrium-hidroxidot és *terc*-butanolt a VWR-től szereztük be a pH beállításához és a reakciók körülményeinek módosításához. Eluensként a Reanaltól vásárolt metanolt (LC-MS tisztaságú) használtunk, eluens pufferként a

Sigma-Aldrich kft-től rendelt ammonium-hidroxidot és hangyasavat. A besugárzást szobahőmérsékleten végeztük egy SSL-01 panoráma típusú 1,8 PBq aktivitású és 5,5 kGy h⁻¹ dózis teljesítményű 60 Co γ forrással. A minták UV-Vis spektrumait JASCO 550 UV-Vis spektrofotométerrel vettük fel 1 cm-es kvarc küvettában. A CPL és bomlástermékeinek elválasztására 5 mm × 100 mm-es Phenomenex Kinetex XB-C18 (2,6 µm részecskeméretű) kapilláris kolonnával ellátott Agilent 1200 folyadék kromatográfot használtunk. A mobil fázis gáztalanított metanol és 0,1%-os vizes ammónium-formiát puffer volt, melynek pH-ját 8,0-ra állítottuk be, a vizes puffert 0,45 µm porozitású RC-szűrővel szűrtük. Az elválasztást 40 °C-on 0,3 cm³ min⁻¹ áramlási sebességgel végeztük gradiens elúcióval (az első 15 percben 5%-ról 40%-ra vittük fel a metanol arányát, majd további öt percig 40%-on tartottuk). A komponensek azonosítása diódasoros detektorral (DAD) 240, 275 és 330 nm-en, valamint ESI ionforrással felszerelt Agilent 6410 QQQ tömegspektrométerrel történt. A KOI mérésekhez Behrotest TRS 200 KOI rendszert, míg a TOC vizsgálatok során Shimadzu TOC-VCSN készüléket használtunk. A toxicitás értékeket LANGUE LUMIStox 300-as Microtox berendezés segítségével kaptuk [6, 7, 8]. A mérés alapja, hogy a Vibrio fischeri baktériumok lumineszcenciájának csökkenése arányos a toxicitás növekedésével.

III. EREDMÉNYEK

A. Spektrofotometriai eredmények

A CPL UV spektrumában 276 nm-nél jelentkező abszorpciós maximum az aromás molekulák tipikus jellemzője, intenzitása az oldatok besugárzása során csökken. A víz radiolízisében a fő reaktív köztitermék a hidroxilgyök ($^{\circ}$ OH, 0,28 µmol J⁻¹) és a hidratált elektron (e_{aq}^{-} , 0,27 µmol J⁻¹), hidrogén atom is keletkezik kis hozammal (H $^{\circ}$, 0,055 µmol J⁻¹).





N₂O-dal telített oldatban a fő reaktív részecske a [•]OH, mivel a e_{aq}^{-} átalakul [•]OH-ké a $e_{aq}^{-} + N_2O + H_2O \rightarrow ^{•}OH + OH^{-} + N_2$ reakcióban. Ekkor a 276 nm-es abszorpciós sáv mérsékelt csökkenése tapasztalható. A besugárzott mintákban 200 – 400 nm tartományban új abszorpciós sáv jelenik meg, intenzitása kezdetben nő a dózissal, majd arányosan csökken. A 276 nm-es sáv lassan eltolódik kisebb hullámhossz felé (1. ábra).

Amikor az oldatot *t*-BuOH jelenlétében N₂ gázzal oxigén mentesítjük [•]OH reakcióba lép a *t*-BuOH-lal a [•]OH + (CH₃)₃COH \rightarrow H₂O + [•]CH₂(CH₃)₂COH reakció szerint inaktív 2-hidroxi-2,2-dimetiletilt képezve. Ezért a termékek a e_{aq}^{-} hatására alakulnak ki. Ebben az oldatban a 276 nm-es CPL sáv csökkenése mellett 240 nm-en és 330 nm-en jelennek meg új sávok. Amikor az oldatban a [•]OH és a e_{aq}^{-} egyszerre jelen van (N₂ atmoszféra) és reagál a CPL-dal a spektrumok lefutása nagyon hasonló a [•]OH reakció esetén megfigyeltekhez, de az új 330 nm-es sáv is megjelenik, ahogy azt a e_{aq}^{-} reakciójában látjuk (1. ábra).

Levegővel telített oldatban a legnagyobb hozammal [•]OH gyökök reagálnak, hozamuk fele, mint N₂O atmoszférában. A H[•] és a e_{aq}^- azonnal elreagál az oldott oxigénnel: H[•] + O₂ \rightarrow HO₂[•], e_{aq}^- + O₂ \rightarrow O₂^{•-}, pK_a (HO₂[•]/O₂^{•-})= 4,8. Ezért a [•]OH mellett a HO₂[•]/O₂^{•-} pár is jelen van, hozama 0,32 µmol J⁻¹. A spektrumok hasonlóak a [•]OH reakcióban tapasztaltakhoz, vagyis a fő reakciópartner a [•]OH gyök (1. ábra). Mindegyik oldatban található egy 330 nm körüli sáv, maximális hozam 2,5 kGy-nél. Feltételezésünk szerint néhány kinon típusú termék is hozzájárul az abszopcióhoz. Nincs jelentős különbség a pH 4 és a pH 8-as reakciók között.

B. LC-MS/MS mérések

A kromatográfiás eljárás a során a CPL 14,3 percnél eluálódott. A [•]OH reakcióban négy fő terméket azonosítottunk P1 (8,6 min), P2 (9,1 min), P3 (13,4 min), P4 (17,9 min). A negatív ion módban (M-H) mért eredmények alapján a P1 termékhez tartozó 337 Da tömeg 16 Da-nal nagyobb, mint a CPL ion tömege (321 Da). Triple kvadrupol tömegspektrométerrel végzett tördelés után nyilvánvalóvá vált, hogy a P1 molekulában az OH-csoport az aromás gyűrűhöz kapcsolódik. A P3 termékből képzett ion tömege szintén 337 Da, de a fragmentációból kiderült, hogy az OH-csoport a két aszimmetria centrum egyikéhez kapcsolódik (2. ábra).



2. ábra: [•]OH gyök reakciója a klorociddal.

A P2 termékhez két OH-csoport kapcsolódik. A P4 egy OH és egy karbonil vagy éter csoportot tartalmaz. Két kicsi, azonos 335 Da tömegű csúcs látható a kromatogrammon P5 (11,0 min) és P6 (11,7 min) jelölésekkel (3. ábra A). Ezek karbonil vagy éter típusú termékek. P1-P4 termékek keletkeznek a N₂O, N₂, és levegővel telített oldatokban is ($^{\circ}$ OH, e_{aq}^{-} + $^{\circ}$ OH és

 $^{\circ}$ OH + HO₂ $^{\circ}$ /O₂ $^{\circ}$), koncentrációjuk 0,5 – 1,0 kGy dózis esetén a legnagyobb. A *t*-BuOH-t tartalmazó (e_{ag}⁻reakció) N₂ telített oldatokban jelenlétüket nem mutattuk ki.

További két termék (P7 és P8) keletkezik e_{aq} reakcióban, maximális hozamuk 2,5 kGy dózisnál. Ezen termékek nem detektálhatók a tömegspektrométerrel, ami az kis molekulatömegnek és/vagy a rossz ionizálhatóságnak tulajdonítható. A P7 és P8 termékek UV-Vis spektrumainak abszorpciós maximuma 300 – 350 nm körül található. 3.



4. ábra: Különböző dózissal besugárzott 0,1 mmol dm⁻³ CPL oldatok termékei N₂O (A), N₂ és *t*-BuOH (B), N₂ (C), valamint levegővel telített (D) oldatban.

Valószínűleg a besugárzott minták UV-Vis spektumaiban megfigyelt ~330 nm-es abszorbancia főleg a P7 és P8 termékektől származik. Ezek minden valószínűség szerint kis móltömegű, kinon típusú molekulák, melyek nem tartalmaznak poláris részeket.

Kis dózison a e_{aq} reakcióban keletkezik a P9 bomlástermék 305 Da iontömeggel, mely valószínűleg dehidroxilált molekula. A *t*-BuOH-t tartalmazó oldatokban (e_{aq} reakció) olyan termékek keletkezése is várható, melyek a CPL és a *t*-BuOH gyök reakciójából keletkeznek. A tömegspektrumban talált 337, 391 és 393 Da-nal rendelkező ion a *t*-Bu, illetve a *t*-BuO csoportok beépülését mutatja a CPL-be (P10, P11 és P12).

A *t*-BuOH nélküli N₂ telített oldatokban (e_{aq}^{-} + [•]OH reakció) a P1 és P3 termékek [•]OH + CPL addícióból származnak, illetőleg a P9-es dehidroxilált termék a e_{aq}^{-} + CPL reakciójából. Detektáltunk továbbá egy 287 Da iontömegű bomlásterméket is, mely a CPL deklórozódásával jön létre (P13).

Levegővel telített oldatokban ($^{\circ}OH + HO_2 ^{\circ}/O_2 ^{\circ-}$ reakció) csak néhány hidroxilált termék van jelen melyek koncentrációja eltérő a N₂O telített oldatokétól (3. ábra).

Nincs különbség a pH 4 és pH 8 körülményeken keletkező termékek között.

C. KOI, TOC és Toxicitás mérések

A TOC és KOI mérésekhez 1 mmol dm⁻³, minden más méréshez 0,1 mmol dm⁻³ koncentrációjú CPL oldatokat használtunk. A degradáció dinamikája megegyezik a két koncentráción, azonban nagyobb koncentráció esetén tízszer akkora dózist kell alkalmaznunk,

hogy a degradáció mértéke megegyezzen. Ugyan azokat az eredményeket kaptuk az UV-Vis és az LC-MS mérésekből (4. ábra, beágyazott diagram). A kromatogramokat összevetve nem kaptunk új termékeket, valamint a csúcs alatti terültek is megegyeznek.



5. ábra: KOI és TOC értékek 1 mmol dm⁻³ levegővel telített CPL oldatban. Toxicitás: százakéban kifejezett lumineszcens intenzitás csökkenés. Beágyazott diagram: DAD jel integrálásából kapott 1 mmol dm⁻³ levegővel telített oldat CPL koncentrációjának csökkenése.

Kis koncentráció elméleti KOI értéke 1 mmol dm⁻³ CPL oldatban kisseb, mint az elméleti érték, 320 mg dm⁻³. Erős oxidáló körülményeken (erősen savas K₂Cr₂O₇-os kezelés 150 °C-on 2 órán keresztül) a CPL nem képeses teljesen átalakulni szervetlen molekulákká a stabil szerkezetnek köszönhetően. A besugárzott oldatokban a CPL átalakult könnyebben oxidálható termékekké ezért a KOI érték növekszik és 15 kGy-nél megközelíti az elméleti értéket, azután csökkenés tapasztalható (4. ábra). A TOC érték a számított 132 mg dm⁻³-től a kezdődően folyamatos csökkenést mutat. Nagy dózisnál teljes mineralizáció figyelhető meg.

A CPL erősen mérgező az élő szervezetre [9, 10], ezért a toxicitás méréshez az oldatokat 0,06 mmol dm⁻³-re hígítottuk. A toxicitás görbe 10 kGy-nél lévő maximum pontja mutatja, hogy néhány termék toxikusabb a CPL-nél, azonban a dózis növelésével csökken a toxicitás.

D. CPL bomlásának hatékonysága

A 4. ábrán látható egyenes vonalak a keletkező köztitermékek koncentrációját, míg a pontok az 0,1 mmol dm⁻³ CPL koncentrációtól való eltérést mutatják. Mint az ábrán látható, a degradáció aránya csökken a dózis növelésével. Körülbelül 2,5 kGy után nincs detektálható CPL. A e_{aq}^{-} reakcióban (5.C ábra) 1,5 kGy dózis elegendő a CPL teljes átalakulásához.

Nyilvánvaló, hogy a besugárzás kezdetén nem mindegyik köztitermék reagál a CPL molekulákkal. A hatékonyság kisebb, mint 1, mely részben a visszaalakulásnak is tulajdonítható, a termékek visszaalakulnak a kiindulási molekulákká. Nagy dózisnál a hatékonyság még kisebb, mivel a reaktív közti termékek nem csak a CPL-dal, hanem a termékekkel is reagálnak. A legtöbb bomlástermék aromás vagy kinon típusú vegyület. Ezen vegyületek – összhangban az irodalmi adatokkal – könnyen reakcióba lépnek a víz radiolíziséből származó közti termékekkel, főleg a [•]OH-kel.

A besugárzással a másodlagos és harmadlagos termékek is tovább bomlanak, 7–10 kGy dózisnál 0,1 mmol dm⁻³ oldatok esetén nincs kimutatható szerves termék az oldatban.



6. ábra CPL koncentráció csökkenése (∆koncentráció) 0,1 mmol dm⁻³ CPL oldatokban és a reaktív köztitermékek elméleti koncentrációja (mmol dm⁻³-ben) N₂O (A), N₂ és *t*-BuOH (B), N₂ (C), valamint levegővel telített (D) oldatban

IV. ÉRTÉKELÉS ÉS ÖSSZEFOGLALÁS

Hidratált elektron és CPL reakciója diffúzió kontrolált, sebességi állandója $2,3 \times 10^{10}$ mol⁻¹ dm³ s⁻¹ [5]. A e_{aq}⁻ nitro csoportot támadja, az anion bomlása lassú. Az anion vagy gyűrűhasadással bomlik, vagy visszaalakul a kiindulási molekulává. A hidroxil gyök és CPL reakció reakciósebességi állandója egy nagyságrenddel kisseb, mint a diffúzió kontrolált érték: $(1,8-2,5) \times 10^9$ mol⁻¹ dm³ s⁻¹ [5]. [•]OH a gyűrűhöz kapcsolódva ciklohexadienil gyököt képez, melynek abszorpciós maximuma van 350 és 420 nm-en. A ciklohexadienil gyök egy részéből képződhet az aromás gyűrűn hidroxilált CPL. A [•]OH-ök hidrogén atomot vonhatnak el az oldallánc aszimmetria centrumaitól. Amikor az aromás gyűrű mellett lévő aszimmetria centrumról történik az elvonás, benzil típusú gyök képződik. Az így kialakuló tercier gyökökből képződhet az oldal láncon hidroxilált CPL. A spektrofotometriás és kromatográfiás vizsgálatok alapján a $O_2^{\bullet/}$ HO₂[•] pár reakciójának nincs számottevő jelentősége az elsődleges bomlás során, azonban a bomlási sorban szerepük lehet a köztitermékekkel való reakcióban.

V. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Klavarioti, M., Mantzvinos, D., et al., 2009. Environ. Int. 35, 402–417.
- [2] Czatzitakis, A., Barberidou, C., et al., 2008. *Water Res.* **42**, 386–394.
- [3] Badawy, M.I., Wahaab, R.A., et al., 2009. J. Hazard. Mat. 167, 567–574.
- [4] Varshney, L., Patel, K.M., 1994. Radiat. Phys. Chem. 43, 471–480.
- [5] Kapoor, S., Varshney, L., 1997. J. Phys. Chem. 101, 7778–7782.
- [6] Sixt, S., Altschuh, J., et al., 1995. *Chemosphere* **30**, 2397–2414.
- [7] Farré, M., Ferrer, I., et al., 2001. J. Chromatogr. A 95, 187–197.
- [8] Backhaus, T., Froehner, K., et al., 1997. *Chemosphere* **35**, 2925–2938.
- [9] Backhaus, T., Grimme, L.H., 1999. *Chemosphere* **38**, 3291–3301.
- [10] Froehner, K., Meyer, W., et al., 2002. *Chemosphere* **46**, 987–997.

Toxicitás változása gyógyszermaradványok vizes oldataiban sugárzásos lebontás során

Szabó László^{*1,2}, Tóth Tünde², Homlok Renáta¹, Takács Erzsébet¹, Wojnárovits László¹

¹*MTA Izotópkutató Intézet, 1121 Budapest, Konkoly Thege Miklós út 29-33.* ²*BME Szerves Kémia és Technológia Tanszék, 1111 Budapest, Szent Gellért tér 4.*

Absztrakt

Radiolízis kísérletek során kimutatható, hogy a hidroxilgyök (mint az oxidációs eljárások fő reagense) hatékonyan bontja a paracetamol molekulát. Első lépésben a hidroxilgyök az aromás gyűrűhöz kapcsolódik, így hidroxiciklohexadienil-gyök alakul ki, mely tovább reagál paracetamol származékokká, illetve kinonná és acetamiddá. Besugárzás hatására a paracetamol oldatok toxicitása kis dózisoknál nő, majd nagyobb dózisoknál csökken, mivel a keletkezett vegyületek toxicitása nagyobb a paracetamolénál, azonban ezek is érzékenyek a sugárzásra és könnyen degradálhatók.

Abstract

Using radiolytic experiments hydroxyl radical (main reactant in advanced oxidation processes) was shown to effectively destroy paracetamol molecules. The basic reaction is attachment to the ring. The hydroxy-cyclohexadienyl radical produced in the further reactions may transform to hydroxylated paracetamol derivatives, or to quinone type molecules and acetamide. Upon irradiation the toxicity of solutions at low doses increases with the dose and then at higher doses decreases. This is due to formation of compounds with higher toxicity than paracetamol (e.g. acetamide, hidroquinone). These products, however, are highly sensitive to irradiation and degrade easily.

I. BEVEZETÉS

A természetes vizekben és szennyvizekben található gyógyszermaradványok komoly gondot jelentenek, hiszen toxikusak, így ezek a vegyületek a szennyvíztelepek mikroorganizmusait is elpusztítják. Sok gyógyszermaradványt hagyományos technológiákkal nem tudnak kiszűrni, így az ivóvizeinkben a koncentrációjuk ng/l nagyságrendű is lehet, ami felhalmozódhat a növényekben, állatokban, beépülhet az élő szervezetekbe. Ez indokolta a hatóanyagokat lebontó új technológiák alkalmazását, mint például a nagyhatékonyságú oxidatív eljárások (Advanced Oxidation Process: AOP): fotokatalízis (TiO₂+h*v), UV-peroxid, Fenton-reakció, radiolízis. Mindegyik eljárás rendkívül reakcióképes vegyületekkel, köztitermékekkel bontja le a molekulát. Ezek közül kiemelkedő jelentőségű a nagyenergiájú besugárzásos technológia, hiszen félüzemi és ipari méretű berendezések is bizonyítják az eljárás alkalmazhatóságát. Jelentős előnyük, hogy a reaktív komponensek *in situ* jönnek létre az oldatban, vegyszerfelhasználást nem igényelnek.

A különböző szerves szennyezőanyagok, széleskörűen alkalmazott gyógyszerek, színezékek, peszticidek gyakran tartalmaznak fenolos csoportot, ezért modellvegyületnek a paracetamolt választottuk. A paracetamol vagy más néven acetaminophen, ill. [*N*-(4-hidroxifenil)acetamid] nagymennyiségben használt fájdalom- és lázcsillapítószer. A vegyület bomlását korábban már több nagyhatékonyságú oxidációs eljárással vizsgálták: fotokatalitikus eljárással: TiO₂/UV rendszer [1-3], fotoindukált oxidációval: UV/H₂O₂ rendszer [4,5], elektrokémiai oxidációval [6-8], vagy ozonizációval [5]. Bisby és Tabassum a nagy enegrával iniciált reakciókat tanulmányozta impulzusradiolízis segítségével [9].

A munkánk célja a paracetamol sugárzással iniciált bomlásának vizsgálata híg vizes oldatokban. Impulzusradiolízis segítségével vizsgáltuk a közti termékeket, a gamma-

besugárzás során keletkező végtermékek (elszíntelenedés, mineralizáció) azonosítására UVlátható spektroszkópiát és HPLC-elválasztást követő MS-t használtunk. Emellett mértük a különböző koncentrációjú paracetamol oldatokban a kémiai oxigén igényt (KOI), a teljes szerves széntartalmat (TOC) és a toxicitást (*Vibrio Fischeri*) a dózis függvényében.

II. KÍSÉRLETEK

A paracetamolt a Sigma-Aldrichtól vásároltuk, a többi vegyszert a Spektrum 3D-től és a Carlo Erbától szereztük be. A besugárzásokat szobahőmérsékleten, ⁶⁰Co izotóppal (γ-sugárzás), 1,5 kGy/óra dózisteljesítménnyel végeztük. A minták kiértékelését JASCO 550 UV-Vis spetrofotométerrel, ill. HPLC (Nucleosil 100 C18 5 µm, 15x0,4 cm² oszlop, Technokroma®) elválasztást követően JASCO MD-2015Plusz diódasoros detektorral készítettük. A vegyületek azonosításához Agilent Technologies Quad 4610 HP/MS rendszert használtunk (gradiens elúció módszere: 0-5% acetonitril vízben). Az impulzusradiolizis kísérleteket egy korábban leírt módszer [10] alapján, szobahőmérsékleten végeztük.

A KOI mérését ISO Standard (6060:1989) szerint, Behrotest TRS 200 COD készüléken végeztük, a TOC-t Shimadzu TOC-VCSN készülékkel határoztuk meg. A paracetamol oldatok toxicitás értékeit a lumineszcens baktérium teszttel [11-13] állapítottuk meg LANGE LUMIStox 300 készüléket használva.

III. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉS

A. Paracetamol bomlása

A víz radiolíziséből származó két legfontosabb reaktív köztitermék a hidroxilgyök ([•]OH, 0,28 µmol J⁻¹) és a hidratált elektron (e_{aq}^{-} , 0,27 µmol J⁻¹), a vizes közegben az oldatban végbemenő változásokat ezek a köztitermékek indukálják. A dinitrogén-oxiddal telített oldatban, a hidratált elektron elreagál [•]OH-öt eredményezve (G = 0,56 µmol J⁻¹) a következő reakcióban [14]: $e_{aq}^{-} + N_2O + H_2O \rightarrow ^{\bullet}OH + OH^- + N_2$. Az abszorbciós spektrumon látható (1. ábra), hogy a paracetamol gyorsan lebomlik a [•]OH-gyök indukált reakcióban. A $\lambda_{max} \approx 245$ nm-nél az abszorbancia, és így az oldatban 1×10⁻⁴ mol/dm³ koncentrációban jelen lévő paracetamol 1 kGy abszorbeált dózisnál eltűnik.



1. ábra: Besugárzott paracetamol oldatok (c=10⁻⁴ mol/dm³) abszorpciós spektrumai N₂O-dal telített oldatban: a OH-gyök reakciója

A paracetamolra vonatkozó az irodalomban található impulzusradiolízis vizsgálatok eredményei [9], valamint az általunk végzett végtermék és impulzusradiolízis kísérletek alapján a degradáció kezdeti lépéseire vonatkozóan a következő mechanizmus feltételezhető (2. ábra).



2. ábra: Paracetamol [•]OH által előidézett bomlásának mechanizmusa (R[•]: szerves gyök)

Első lépésben a [•]OH az aromás gyűrűhöz kapcsolódik és dihidroxiciklohexadienil-gyök keletkezik. A kapcsolódás a gyűrű bármelyik szénatomjára lehetséges, így *ipszo-*, *orto-*, *meta-*

és *para*-helyzetben szubsztituált termékek jöhetnek létre, az *orto*-helyzetű addíció a kedvezményezett [3]. A köztitermékek abszorbciós spektrumán (3. ábra) a 300-400 nm közötti sáv a dihidroxiciklohexadienil gyök elnyelése (II, III és IV). Kis hullámhosszaknál az intenzitás csökken az idővel, míg nagy hullámhosszaknál az abszorbancia változatlan marad, vagy alig nő (3. ábra, felül), ez a sáv az iminokinon-szerű gyökhöz tartozik (V) [9]. Az *ipszo*-addukt általában nem stabil, és azonnal tovább is alakul iminokinon-szerű gyökké. Az *orto-*, *meta*-addukt sokkal stabilabb és dehidratálódik jellemzően 100 μs-os időskálán.



3. ábra: Paracetamol oldat (N₂O-val telített, c=5x10⁻⁴ mol/dm³, dózis/impulzus:19 kGy) átmeneti spektruma

gyökkoncentrációnál dehidratációs Nagyobb a reakció versenvez két dihidroxiciklohexadienil-gyök bimolekuláris reakciójával, amely részben telített gyűrűhöz és a gyűrűn OH-szubsztituált paracetamol molekulához vezet. Az utóbbi termék két lehetséges változatát, az N-(3,4-dihidroxifenil)acetamidot és N-(2,4-dihidroxifenil)acetamidot a fotokatalitikus kísérletek során figyelték meg [1,3,4]. Ezekben a kísérletekben a 'OH volt a fő reaktív ágens. Hasonlóan az ipszo-addukthoz (I), feltételezhetően a para-addukt (IV) sem stabil, várhatóan bomlásával dihidroxibenzollá, ha redukálódik hidrokikonná (X) [3,4,15] és egy nitrogén-centrumú gyökké (XI) alakul, ami a további reakciókban acetamidot ad (XII). Az oldott oxigént tartalmazó oldatban a Hº és a hidratált elektronok reagálnak az oxigénnel, így létrehozzák a perhidroxilgyök/szuperoxid anion $(O_2^{-\bullet}/HO_2^{\bullet})$ párt: $e_{aa} + O_2 \rightarrow O_2^{-\bullet}$ $H^{\bullet} + O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet}$ Oxigén jelenlétében a dihidroxiciklohexadienil-gyök dehidratációja és oxigénnel való reakciója között versengés van, a rekacióban peroxigyök képződik (VI és VII). Hasonló rendszereket alapul véve, a peroxigyök számos bimolekuláris és monomolekuláris reakcióban vehet részt. Utóbbiak közül a legjelentősebbek a HO2[•] eliminációja, amely a paracetamol hidroxiszármazákaihoz vezet (VIII, IX), illetve a mineralizáció kezdeti lépésének tekinthető gyűrűfelnyílás (XIII).

B. KOI, TOC és toxicitás vizsgálatok

Az oldott oxigént tartalmazó oldat ($c=10^{-3}$ mol/dm³) KOI értékei csaknem lineárisan csökkenek a dózis emelkedésével, a kezdeti TOC csökkenés kisebb (4. ábra).



4. ábra: KOI és TOC értékei az abszorbeált dózis függvényben

A mineralizáció közben az első oxidált termékek szerves molekulák, melyeknek az oxigénszén arányuk nagyobb, mint a kezdeti molekulákban. A paracetamol oldat KOI-sugárdózis diagramon látható görbe kezdeti lejtéséből a hidroxilgyök támadását követően ~0,2 O₂ molekula megkötésére következtethetünk. A kiindulási vegyület szerves bomlástermékei könnyen lebonthatók sugárzás hatására.



5. ábra: Paracetamol toxicitásának változása oldott oxigént tartalmazó oldatokban

A paracetamolnak viszonylag kicsi a toxicitása: $-\log EC50 = 2,42$ [15]. A paracetamol radiolízis termékei, többek között a hidrokinon és az acetamid sokkal toxikusabb a kiindulási anyagnál (5. ábra) [3,4,15]. A dózis növekedésével csökken a fluoreszcencia gátlás, tehát vele együtt a toxicitás is. Kisebb koncentráció esetén (1×10⁻⁴ mol/dm³) 1 kGy dózis besugárzása után a fluoreszcencia gátlás lecsökkent a besugárzatlan minta szintjére. A besugárzás kezdetén a reaktív gyökök ([•]OH) elreagálnak a paracetamollal, azonban miután ezek a termékek felhalmozódnak, a reaktív intermedierekkel reagálva fogynak. Az utóbbi reakció csökkenti az oldat toxicitását.

ÖSSZEFOGLALÁS

A széles körben elterjedten használt gyógyszerhatóanyagot, a paracetamolt a hidroxilgyökök hatásosan bontják radiokémiai sugárzás hatására. Oxigén jelenlétében a vegyület hidroxiszármazákai keletkeznek, illetve mineralizáció és szervetlen molekulákká való átalakulás figyelhető meg.

Paracetamol híg vizes oldatainak toxicitása besugárzás hatására kis dózisoknál növekedést, nagyobb dózisoknál csökkenést mutat. A keletkező vegyületek nagyobb toxicitásúak a paracetamolnál, azonban nagyon érzékenyek a sugárzásra és könnyen bomlanak.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A szerzők köszönik az OTKA (CK 80154, PD 71910), a Svájci-Magyar Kutatási Program (SH7/2/14) és a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség (16485, HUN8008) támogatását.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Dalmázio, I., Alves, T.M.A., Augusti, R. J. Braz. Chem. Soc. 2008, 19, 81-88.
- [2] Yang, L., Yu, L.E., Ray, M.B. Water Res. 2008, 42, 3480–3488.
- [3] Yang, L., Yu, L.E., Ray, M.B. Environ. Sci. Technol. 2009, 43, 460-465.
- [4] Vogna, D., Marotta, R., Napolitano, A., d'Ischia, M. J. Org. Chem. 2002, 67, 6143-6151.
- [5] Andreozzi, R., Caprio, V., Marotta, R., Vogna, D. Water Res. 2003, 37, 993-1004.
- [6] Brillas, E., Sirés, I., Arias, C., Cabot, P.L., Centellas, F., Rodríguez, R.M., Garrido, J.A. *Chemosphere* **2005**, 58, 399–406.
- [7] Sirés, I., Garrido, J.A., Rodríguez, R.M., Cabot, P.L., Centellas, F., Arias, C., Brillas, E. J. *Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, D1–D9.
- [8] Waterston, K., Wang, J.W.J., Bejan D., Bunce, N.J. J. Appl. Electrochem. 2006, 36, 227-232.
- [9] Bisby, R.H., Tabassum, N. Biochem. Pharmacol. 1988, 37, 2731–2738.
- [10] Pálfi, T., Wojnárovits, L., Takács, E. Radiat. Phys. Chem. 2010, 79, 1154-1158.
- [11] Gunatilleka, A.D., People, C.F. Anal. Chem. 1999, 36, 235-242.
- [12] Farré, M., Ferrer, I., Ginebreda, A., Figueras, M., Olivella, L., Tirapu, L., Vilanova, M., Barceló, D. J. Chromatogr. 2001, 95, 187–197.
- [13] Zona, R., Solar, S. Radiat. Phys. Chem. 2003, 66, 137-143.
- [14] Spinks, J.W.T., Woods, R.J.: An Introduction to Radiation Chemistry, Third Edition, Wiley-Interscience: New York, **1990**.
- [15] Kim, Y., Choi, K., Jung, J., Park, S., Kim, P.-G., Park, J. *Environ. Internat.* 2007, *33*, 370–375.

2010. október 27., csütörtök

további előadások

NAGYENERGIÁJÚ NEHÉZION BESUGÁRZÁS HATÁSÁNAK MÖSSBAUER VIZSGÁLATA FINEMET TIPUSÚ NANOKRISTÁLYOS ÖTVÖZETEKEN

<u>Kuzmann Ernő¹</u>, Stichleutner Sándor^{1,2}, Sápi András¹, Varga Lajos Károly³, Havancsák Károly⁴, Skuratov Vladimir⁵, Homonnay Zoltán¹, Vértes Attila¹

¹ Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kémiai Intézet, Budapest
 ²MTA Izotópkutató Intézet, Budapest
 ³MTA Szilátdtestfizikai és Optikai Kutató Intézet, Budapest
 ⁴Eötvös Loránd Tudományegyetem, Fizikai Intézet, Budapest Hungary
 ⁵Egyesített Atomkutató Intézet, Dubna, Oroszország

A Fe_{73.5}Si_{13.5}Nb₃B₉Cu₁ összetételű FINEMET ötvözetet kiváló lágymágneses tulajdonságai miatt kiterjedten tanulmányozták. FINEMET mágneses tulajdonságainak javitása elérhető a feszültségteres hőkezelés révén [1] és nagymennyiségű hiba bevitelével nagyenergiájú nehézion besugárzás [2], ami a mágneses anizotrópiában indukál változást, ami könnyen detektálható a megfelelő Mössbauer spektrum 2-es és 5-ös vonalának a relatív intenzitás mérésével. Az 593 MeV Au ionokkal történő besugárzásnál megfigyeltek már mágneses anizotrópiaváltozást gyorshűtéssel előállított FINEMET esetében [3]. A cél a különböző nagyenergiájú nehéz ion besugárzás hatásának a vizsgálata volt nemcsak gyorshűtött amorf, hanem hőkezelt, különösen feszültségtérben hőkezelt FINEMET mintákon

FINEMET szalagokat állítottunk elő gyorshűtéssel, majd ezt követő feszültségteres hőkezeléssel 550 °C –on 1 óra hosszat 0 - 124 MPa mellett. A besugárzás The 246 MeV energiájú ⁸⁶Kr⁸⁺ ionokkal (10¹⁴ ion·cm⁻²), 470 MeV energiájú ¹³²Xe³⁵⁺ ionokkal (10¹³ ion·cm⁻²) 720 MeV energiájú ²⁰⁹Bi⁵¹⁺ ionokkal (10¹³ ion·cm⁻²) történt szobahőmérsékleten 0.5 μ A·cm⁻² –al vákuumban az U-400 ciklotronnál az EAI –nál Dubnában. The Mössbauer- méréseket szobahőmérsékleten végeztük transzmissziós geometriában konvencionális (WISSEL) spektrométerrel.



1. ábra Gyorshűtéssel előállított FINEMET ⁵⁷Fe Mössbauer-spektrumai, besugárzatlan (a) és besugározva 720 MeV Bi (b) and 470 MeV Xe (c) ionokkal



2 ábra. Feszültségteres hőkezeléssel és nehézion besugárzással előállított FINEMET ⁵⁷Fe Mössbauer-spektrumai, (a) Kr, 20MPa, (b) Kr, 124 MPa, (c) Bi, 20MPa and (d) Bi, 124MPa

A Mössbauer-spektrumok (1. ábra) nagymértékű mágneses anizotrópia-változást tükröznek 2-es és 5-ös vonalának a relatív területváltozásán különböző nagyenergiájú nehézion besugárzás hatására. Ez hasonlóan az Au ionok [3] esetéhez jól magyarázható a SRIM kód segítségével.

A feszültségteres hőkezeléssel készített FINEMET minták esetében (2 ábra) a nehézion besugárzás nagymértékű változást okoz a mágneses anoizotrópiában nemcsak az amorf, de a nonokristályos Fe-Si fázisban is. Összehasonlítva a feszültségtér és a nehézion besugárzás hatását, azt találtuk, hogy a besugárzás hatása lényegesen nagyobb. A nagyenergiájú nehézion besugárzás jól alkalmazható a technológiai alkalmazások szempontjából sokkal kedvezőbb lágymágneses tulajdonságokkal rendelkező FINEMET típusú szalagok előállítására.

A kutatás támogatást kapott az OTKA K68135 and K100424 és a.EAI-2009/003-10030 projektekből.

[1] S.N. Kane, F. Alves, A. Gupta, P. Gupta, L.K. Varga, , Hyperfine Interactions, 191 (2009) 377-383.

[2] E. Kuzmann, I.N. Spirov, J. Nucl. Mater., 137 (1985) 22.

[3] M. Miglierini, A. Lancok, M. Pavlovic, Hyperfine Interactions, 189 (2009) 45-52.

MÖSSBAUER STUDY OF FINEMET TYPE NANOCRYSTALLINE RIBBON IRRADIATED WITH SWIFT HEAVY IONS

<u>E. Kuzmann¹</u>, S. Stichleutner^{1,2}, A Sápi¹, L. K. Varga³, K. Havancsák⁴, V. Skuratov⁵, Z. Homonnay¹, A. Vértes¹

¹ Institute of Chemistry, Eötvös University, Budapest, Hungary
 ²Institute of Isotopes, HAS, Budapest, Hungary
 ³Research Institute for Solid State Physics and Optics, HAS, Budapest, Hungary
 ⁴Department of Materials Physics, Eötvös University, Budapest, Hungary
 ⁵Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia

Amorphous and nanocrystalline FINEMET ribbons are systematically studied for many years due to excellent soft magnetic properties. An improvement of the magnetic properties can be achieved by changing the magnetic anisotropy via stress annealing [1]. Another excellent method to alter the magnetic anisotropy in amorphous ribbons is the introduction of a large number of defects by the help of swift heavy ion irradiation [2]. In the case of asquenched amorphous FINEMET irradiation induced changes in direction of magnetisation has already been shown due to 593 MeV Au ion irradiation [3]. The aim of our present work was to investigate the radiation effect of different heavy ions on as-quenched amorphous and stress annealed FINEMET samples.

Fe_{73.5}Si_{13.5}Nb₃B₉Cu₁ FINEMET ribbons were rapidly quenched and subsequently stress annealed at 550 °C for 1 hour under different tensile stresses between 0 - 124 MPa. The irradiation of the samples was carried out with 246 MeV energy ⁸⁶Kr⁸⁺ ions (10¹⁴ ion·cm⁻²), 470 MeV energy ¹³²Xe³⁵⁺ ions (10¹³ ion·cm⁻²) as well as 720 MeV energy ²⁰⁹Bi⁵¹⁺ ions (10¹³ ion·cm⁻²) at room temperature, at a current density of 0.5 μ A·cm⁻² and at a vacuum of about 10⁻³ Pa at the U-400 cyclotron of the Flerov Laboratory of Nuclear Reactions, JINR, Dubna, Russia. The Mössbauer spectra were taken at 295K temperature using conventional (WISSEL) spectrometer in transmission geometry.





Figure 1. ⁵⁷Fe Mössbauer spectra of asquenched FINEMET (a) and irradiated with 720 MeV Bi (b) and 470 MeV Xe (c) ions

Figure 2. ⁵⁷Fe Mössbauer spectra of stress annealed FINEMET irradiated with swift heavy ions, (a) Kr, 20MPa, (b) Kr, 124 MPa, (c) Bi, 20MPa and (d) Bi, 124MPa
The Mössbauer spectra (Fig. 1) reflect significant changes in the magnetic anisotropy via the decrease in relative areas of the 2^{nd} and 5^{th} lines due to the effect of the irradiation with various heavy ions. The observed changes are similar to those obtained in the case of Au ions [3] and can be well understood by the calculations performed with SRIM code.

In the case of the stress annealed FINEMET samples (Fig. 2) the swift heavy ion irradiation induces considerable changes of magnetic anisotropy not only in the amorphous phase but in the Fe-Si nanocrystallites as well. Comparing the effect of stress annealing and swift heavy ion irradiation on the change of orientation of magnetization we have found that effect of the irradiation is significantly higher. Thus the swift heavy ion irradiation can be applied to produce FINEMET ribbons with more favorable soft magnetic properties from the point of view of technological applications.

The research was supported by grants of the Hungarian Science Foundation (OTKA K68135 and K100424) and by the Hungarian Academy of Sciences under project no.EAI-2009/003-10030.

[1] S.N. Kane, F. Alves, A. Gupta, P. Gupta, L.K. Varga, Hyperfine Interactions, 191 (2009) 377-383.

[2] E. Kuzmann, I.N. Spirov, J. Nucl. Mater., 137 (1985) 22.

[3] M. Miglierini, A. Lancok, M. Pavlovic, Hyperfine Interactions, 189 (2009) 45-52.

HOL VAN A BÓR Co-Re ÖTVÖZETEKBEN?

Szentmiklósi László¹, Debashis Mukerji², Mácsik Zsuzsanna³

¹Nukleáris Kutatások Osztálya, ³Sugárbiztonsági Osztály ICP-MS laboratórium, MTA Izotópkutató Intézet, 1525 Budapest, Pf. 77.
²Technische Universität Braunschewig, Institute für Werkstoffe, Langer Kamp 8, 38106 Braunschweig

A Braunschweigi Műszaki Egyetemen Co-Re alapú ötvözeteket fejlesztenek magas hőmérsékletű gázturbinákban alkalmazott nikkel-alapú ötvözetek felváltására. Ezen polikristályos ötvözetek erősítésére és a hajlékonyságának növelésére bórt adagolnak az alapötvözethez, amelyről Ni ötvözetek esetén kimutatták, hogy a szemcsehatárokon dúsul fel. Hasonló effektust kerestünk a Co-Re ötvözeteknél is. Egy mintasorozat készült 100-1000 ppm közötti bórtartalommal a hozzáadott bór hatásának szisztematikus vizsgálatára. Mivel a bór illékony, a feltételezések szerint a bemért mennyiségnél kevesebb épül be az anyagba.

A kísérletek célja a bór mennyiségi meghatározása és eloszlásának vizsgálata volt, hogy felderítsük, történt e feldúsulás a szemcsehatáron. A kvantitatív analízishez a PGAA módszert használtuk, amely a ¹⁰B(n, $\alpha\gamma$)⁷Li magreakció nagy hatáskeresztmetszete révén képes a bór detektálására már néhány száz ppb esetén is. A PGAA, sőt még a közelmúltban bevezetett PGAI sem rendelkezik a szükséges, 10 µm körüli felbontással ahhoz, hogy a feldúsulást kimutassa. Ezért az eloszlás feltérképezésére szilárdtest nyomdetektorokat használtunk. Ebben a mintában az alfa-részecskék egyetlen forrása a fenti magreakció, ezért ha a minta polírozott felszínét egy nyomdetektorra fektetjük és így sugározzuk be, a kapott nyomok a bór felszín-közeli eloszlását mutatják. A nyomdetektorokat besugárzás után forró NaOH-al marattuk, majd optikai mikroszkóppal fényképeztük le. Próbálkozunk azzal is, hogy a nyomokat nagyfelbontású SEM-mel tegyük láthatóvá.

Számos besugárzást végeztünk a Budapesti Kutatóreaktor PGAA mérőhelyén. A kezdeti eredmények szerint néhány mintában kimutatható volt az inhomogén bór eloszlás. Ez az eredmény hozzásegít ellenállóbb anyagok létrehozásához az ipar számára.



Hozzáadott bórt tartalmazó (bal oldali ábra) és nem tartalmazó (jobb oldali ábra) ötvözetek képe. A baloldalon látható hosszúkás struktúrák jelzik a szemcsehatárokon feldúsuló bórt.

HOW IS THE BORON DISTRIBUTED IN Co-Re ALLOYS?

László Szentmiklósi¹, Debashis Mukerji², Zsuzsanna Mácsik³

¹Department of Nuclear Research, ³ICP-MS Laboratory, Department of Radiation Safety Institute of Isotopes, Hungarian Academy of Sciences, H- 1525 Budapest, P.O Box 77. ²Technische Universität Braunschewig, Institute für Werkstoffe, Langer Kamp 8, 38106 Braunschweig

Co-Re based alloys are being developed at the TU Braunschweig to supplement Nibase Superalloys at ultra-high temperature (>1200°C) applications in gas turbines. Grain boundaries in these polycrystalline alloys are strengthened by boron. It is known to segregate to grain boundaries in Ni-alloys and improve low temperature ductility. The mechanisms to strengthen the grain boundaries are being explored for the Co-Re alloys. To have a better understanding of the effect of Boron addition, a set of experimental alloy was manufactured with known added Boron amounts ranging from 100 to 1000 ppm. However, Boron is volatile, therefore the quantity remained in the alloy is expected to be significantly lower than added.

The aims of the present experiments were to quantify the B content, to map its distribution in the alloys and to find out if there is any segregation at the grain boundaries. We used PGAA to quantify the B content of the samples. Thanks to the high cross-section of the ${}^{10}B(n,\alpha\gamma)^{7}Li$ reaction, we could detect boron down to a few hundred ppb based on their gamma-rays. However, PGAA, or even PGAI, does not have the sufficient spatial resolution (in the order of 10 µm) to map the segregation. Therefore a complementary technique, solid state track detectors was involved. In this material, the only source of alpha particles is the above reaction, thus if we make a close contact between a polished surface of the sample and the track detector during the irradiation, the spots will represent the near-surface boron distribution. The track detectors were etched in hot NaOH, and imaged by an optical microscope. An attempt was also made to have a closer look to the boron-spots with SEM, giving far better spatial resolution than a conventional microscope.

Several test measurements have already been carried out at the PGAA beamline of the Budapest Research Reactor. There are preliminary indications that in some of the samples the segregation was detectable. This information allows the material scientists to develop better materials for the industry.



Images of boron-containing (left) and boron-free (right) samples. The elongated dark spot in the left image indicate the presence of boron at the grain boundaries.

A nukleáris biztosítéki rendszert támogató magyarországi analitikai módszerek bemutatása

Stefánka Zsolt, Vincze Árpád, Horváth Kristóf

Országos Atomenergia Hivatal 1036 Budapest, Fényes Adolf u. 4. E-mail: stefanka@haea.gov.hu

Az 1968-ban elfogadott, a nukleáris fegyverek elterjedésének megakadályozásáról szóló szerződés (az ún. Atomsorompó Szerződés) kötelezi a szerződésben részes nukleáris fegyverrel nem rendelkező államokat, hogy valamennyi nukleáris létesítményüket a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség (NAÜ) felügyelete alá helyezzék, és az ennek érdekében szükséges biztosítéki egyezményeket megkössék a NAÜ-vel. Az így létrejött biztosítéki egyezmények kiterjednek az adott országban található valamennyi nukleáris anyagra és létesítményre.

A nukleáris biztosítéki rendszer legfontosabb célja, hogy időben észleje a nukleáris anyagok és technológiák nem deklarált módon történő vagy eltitkolt felhasználását. Ez a cél csak fejlett analitikai eljárások és a környezet monitorozás alkalmazásával és – a technológiák rohamos fejlődése miatt – folyamatos fejlesztésével érhető el. A hazai nukleáris ipar és kutatóintézeti háttér aktív részvételével és támogatásával Magyarország immár 20 éve támogatja a NAÜ nukleáris biztosítéki tevékenységét (NAÜ támogató program), amely érdekében végzett kutatás-fejlesztési munkát az Országos Atomenergia Hivatal koordinálja.

Az előadás áttekinti a biztosítéki rendszer által igényelt analitikai feladatokat, az alkalmazott módszereket és technikákat, különös tekintettel a NAÜ támogató programban elért hazai eredményekre.

Th, U, Np, Pu és Am egymás melletti elválasztása egyetlen extrakciós kromatográfiás oszlopon

Mácsik Zsuzsanna¹, Vajda Nóra², Groska Judit², Széles Éva¹

¹ MTA Izotópkutató Intézet, 1121 Budapest, Konkoly-Thege M. út 29.-33., e-mail: macsikzsu@gmail.com ² RadAnal Kft., 1121 Budapest, Konkoly-Thege M. út 29.-33.

Az aktinidák vizsgálata jelentős szerepet játszik több, a nukleáris energetikához kapcsolódó területen pl. atomerőművek környezetének monitorozásában, atomerőművi hulladékok karakterizálásában, atomerőművek leszerelésének tervezésében, illetve a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség biztosítéki rendszerében is.

Számos extrakciós kromatográfián és/vagy ioncserés eljáráson alapuló radiokémiai módszer létezik az irodalomban a főbb aktinidák (Th, U, Np, Pu és Am) elválasztására különféle típusú mintákból (pl.: talaj-, víz-, talajvízminták, atomerőművi hulladékminták), melyek többsége több extrakciós kromatográfiás és/vagy ioncserélő oszlopot is alkalmaz. Nagyon kevés olyan módszer létezik, amely képes az összes aktinida egy oszlopon történő elválasztására.

A célunk egy radiokémiai eljárás kidolgozása a főbb aktinidák egymás melletti elválasztására egyetlen TRU (aktív komponens: tri-butil foszfát és oktil(fenil)-N,N-diizobutil-karbamoilmetil-foszfin-oxid) extrakciós kromatográfiás oszlopon. Ennek érdekében előzetes, átfogó modell-kísérleteket végeztünk. Megvizsgáltuk az egyes aktinidák oxidációs állapotait, azok TRU-oszlopon történő megváltozását, egy sor redukáló és oxidáló szer hatását a Th, U és Np-elúcióra.

Simultaneous separation of Th, U, Np, Pu and Am on a single extraction chromatographic column

Zsuzsanna Mácsik¹, Nóra Vajda², Judit Groska², Éva Széles¹

¹ Institute of Isotopes of the Hungarian Academy of Sciences; Konkoly-Thege M. út 29-33, H-1121 Budapest, Hungary, e-mail: macsikzsu@gmail.com ² RadAnal Ltd.; Konkoly-Thege M. út 29-33, H-1121 Budapest, Hungary

The determination of actinides is of great importance e.g. in monitoring the environment in the vicinity of nuclear power plants through the analysis of environmental samples, in characterization of nuclear wastes, decommissioning of nuclear facilities, and in safeguards, as well.

There are many radioanalytical methods based on extration chromatography and/or ion exchange available in the literature for the separation of the major actinides (Th, U, Np, Pu and Am) from different types of samples (e.g. soil, water, groundwater samples, nuclear waste samples). In these procedures usually several extraction chromatographic and/or ion exchange columns are involved. Only a few attempts have been made to perform the separation of all the actinides on a single column.

Our aim was to develop a radioanalytical method for the simultaneous separation of all the major actinides using a single TRU (active component: octylphenyl-N,N-di-isobutyl carbamoylphosphine oxide dissolved in tri-n-butyl phosphate) extraction chromatographic column. For this reason we have executed preliminary, comprehensive model experiments. We have investigated the oxidation states of the actinides and the change of the oxidation states on column besides the examination of the effect of many redox reagents on the elution of Th, U and Np.

Aktinidák megkötődése diglikolamid alapú (DGA) gyantán

Groska Judit¹, Vajda Nóra¹, Molnár Zsuzsa¹, Bokori Edit¹, Horváthné Deák Emese²

¹ RadAnal Kft., Budapest, <u>www.radanal.kfkipark.hu</u> judit.groska@gmail.com

² Pannon Egyetem, Radiokémiai és Radioökológiai Intézet

A kiégett nukleáris fűtőanyag reprocesszálása során keletkező nagy aktivitású hulladékok feldolgozásának egyik kritikus része a háromértékű aktinidák, különösen az Am elválasztása savas közegből. Több évtizednyi kutatás eredményeként fejlesztették ki a diglikolamid alapú DGA extrakciós kromatográfiás gyantát, mely az Am(III) iont kiugróan nagy, és a többi aktinidát is magas megoszlási hányadossal köti meg (1).

A DGA gyanta irodalmában csak bizonyos oxidációs állapotú aktinidák megoszlási hányadosára található adat. Munkánk során ezért – a TRISKEM által biztosított DGA gyantával – több oxidációs állapotban, különböző zavaró ionok mellett vizsgáltuk az egyes aktinidák kötődését egyensúlyi és oszlopkísérletekkel. Redox-potenciál mérésekkel vizsgáltuk a DGA gyanta oxidáló, ill. redukáló hatását az aktinidákra különböző közegekben.

Számos ígéretes analitikai alkalmazási lehetősége van a DGA gyantának. Az Y szelektív megkötésével az Y elválasztáson alapuló ⁹⁰Sr meghatározás valósítható meg (2). Az Am szelektív megkötésével az ²⁴³Am-²³⁹Np anya-leányelem párból "Np generátort" hoztunk létre, melyben a ²³⁹Np-ot V-ös oxidációs állapotban eluáljuk a ²⁴³Am mellől. Irodalmi adatok szerint a DGA gyanta alkalmas az Am előkoncentrálására vízmintákból és feltárt talajmintákból (3). Kimutattuk a Ca²⁺ ionok zavaró hatását az Am extrahálhatóságára. Megállapítottuk továbbá, hogy a I⁻ ionok kedvezően változtatják meg az Am megoszlási hányadosát híg savas oldatokban.

Irodalom:

- 1. E. P. Horwitz, D. R. McAlister, A. H. Bond, Richard E. Barrans Jr. (2005) *Solvent Extraction and Ion Exchange* 23 (3) p. 319-344
- 2. J. Groska, Z. Molnár, E. Bokori, N. Vajda (2011) Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry (Under publication)
- DGA Resin: Update on Properties and Applications; 10th Eichrom Users' Group Meeting, Bratislava, Nov. 2006.

Extraction of actinides by diglycolamide (DGA) resin

Judit Groska¹, Nóra Vajda¹, Zsuzsa Molnár¹, Edit Bokori¹, Emese Horváthné Deák²

¹ RadAnal Ltd., Budapest, <u>www.radanal.kfkipark.hu</u> <u>judit.groska@gmail.com</u>

² University of Pannonia, Institute of Radiochemistry and Radioecology

One of the most critical part in the treatment of high level liquid wastes obtained from spent nuclear fuel reprocessing is the separation process of tervalent actinides, especially that of Am in acidic solutions. After decades of investigation a new extraction chromatographic material, the DGA resin was developed with good extraction properties, moreover extremely high extractability towards Am (1).

In the literature of DGA the distribution ratios for actinides in certain oxidation states have been determined. Therefore, extraction studies were carried out in our laboratory on other oxidation states and on the effect of interferents by batch and column uptake experiments using DGA resin produced by Triskem ©. DGA was examined as oxidizing or reducing agent for actinides in different media by redox potential measurements.

DGA has several promising application fields. ⁹⁰Sr determination based on Y separation can be performed by the selective extraction of Y (2). With the selective extraction of Am from the ²⁴³Am-²³⁹Np parent-daughter isotope pair 'Np generator' is produced, where ²³⁹Np is eluted in pentavalent oxidation state. According to the literature, DGA is a good candidate for pre-concentration of actinides from water or digested soil samples (3). In the presence of Ca²⁺ ions the distribution ratio of Am is reduced, however, in the presence of I⁻ ions the extractability of Am was enhanced.

References:

- 1. E. P. Horwitz, D. R. McAlister, A. H. Bond, Richard E. Barrans Jr. (2005) *Solvent Extraction and Ion Exchange* 23 (3) p. 319-344
- 2. J. Groska, Z. Molnár, E. Bokori, N. Vajda (2011) Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry (Under publication)
- DGA Resin: Update on Properties and Applications; 10th Eichrom Users' Group Meeting, Bratislava, Nov. 2006.

2010. október 28., péntek

Szén-14 izotóppal jelzett Metamifop szintézise

Fuchs Aliz, Koltai Ernő, Sebők Péter, Alexin András, Faiglné Birkás Erzsébet

Izotóp Intézet KFT. 1121 Budapest, Konkoly-Thege Miklós út 29-33 E-mail: <u>synthesis@izotop.hu</u>

A Metamifop az ariloxi-fenoxi-propionsav származékok családjába tartozó herbicid. Ac-CoA inhibitor, elsősorban a gyomnövények növekedését lassítja le. Főként gabona- és rizsföldek gyomtalanítására használják.

A molekulát kétféle jelzéssel, racém formában állítottuk elő ADME vizsgálatok céljára. Az előadás során ezen szintézisek kerülnek bemutatásra.

[6-chloro-2-benzoxazolyl benzene ring-U-¹⁴C]Metamifop



[2-fluorophenyl ring-U-¹⁴C]Metamifop



Synthesis of ¹⁴C-labelled metamifop

Aliz Fuchs, Ernő Koltai, Péter Sebők, András Alexin, Erzsébet Faigl Birkás

Institute of Isotopes Co., Ltd., Konkoly-Thege Miklós út 29-33, Budapest, 1121 Hungary E-mail: <u>synthesis@izotop.hu</u>

Metamifop is an important Acetyl-CoA carboxylase inhibitor, causes chlorosis leading to growth retardation. This post-emergent herbicide is used for the control of a wide range of annual grass weeds in cereal crops and rice. It belongs to the groups of the aryloxyphenoxypropionic herbicides.

We synthesized [2-fluorophenyl ring-U-¹⁴C] labelled and also [6-Cl-2-benzoxazolyl benzene ring-U-¹⁴C] labelled racemic substances.

These syntheses will be presented.

[6-chloro-2-benzoxazolyl benzene ring-U-¹⁴C]Metamifop



[2-fluorophenyl ring-U-¹⁴C]Metamifop



Dekontaminációs technológiák korróziós és felületkémiai hatásainak tematikus vizsgálata

<u>Nagyné Szabó Andrea^{1, 2}</u>, Baja Bernadett¹, Horváthné Deák Emese¹, Varga Kálmán¹, Németh Zoltán¹, Schunk János³, Patek Gábor³

¹Pannon Egyetem, Radiokémiai és Radioökológiai Intézet, 8201 Veszprém, Pf. 158.
 ²Széchenyi István Egyetem, Fizika és Kémia Tanszék, 9026 Győr, Egyetem tér 1.
 ³Paksi Atomerőmű Zrt., 7031 Paks, Pf. 71.

A dekontaminációs technológiák fejlesztésének elsődleges célja, hogy alkalmazásuk révén a karbantartó személyzet kollektív dózisa csökkenjen a nukleáris létesítményekben. A dekontaminációs technológia alkalmazásakor tehát a legfontosabb célkitűzés a hatékonyság, azaz a lehető legnagyobb dekontaminációs faktor (DF) elérése a szerkezeti anyag felületek károsodása nélkül.

A Pannon Egyetem Radiokémiai és Radioökológiai Intézetében – a Paksi Atomerőmű Zrt. Támogatásával – ún. kémiai dekontaminációs bázistechnológia került kifejlesztésre a gőzfejlesztő hőátadó acélcsövek belső felületét borító oxidrétegek kezelésére. Vizsgálati eredményeink igazolják, hogy a bázistechnológia a technológiai paraméterek (hőmérséklet, oldatkoncentráció, áramlási sebesség, kontaktidő stb.) optimálása révén alkalmassá tehető a gőzfejlesztőkön kívül más kiszakaszolható vagy kiszerelhető berendezések mentesítésére, valamint az erőmű jövőbeni leszerelését (dekomisszionálását) megelőző totál dekontaminálási feladatok ellátására is.

A jelen munkánk során a bázistechnológia adaptálásával az ausztenites acélfelületek dekontaminálására kifejlesztett technológiák hatékonyságának, valamint korróziós és felületkémiai hatásainak összehasonlító elemzésével foglalkozunk. Az eljárások hatásvizsgálatát laboratóriumi dekontaminációs modellrendszerekben végeztük el. A vizsgálatokhoz y-spektroszkópia, ICP-OES, voltammetria és SEM-EDX módszereket alkalmaztunk. Megállapítást nyert, hogy a bázistechnológia továbbfejlesztett változatainak hatékonysága nagymértékben függ a kezelt acélminták felületi tulajdonságaitól, azaz a védőoxidréteg struktúrájától, valamint a lerakódott kristályok mennyiségétől, méretétől, a kristályfelület morfológiájától és kémiai összetételétől. A bázistechnológia alkalmassá tehető a kémiailag ellenálló nagy króm-tartalmú kristályokkal borított felületek, illetve a kompakt védő-oxidréteget (~10 µm vastagságig) tartalmazó acélminták dekontaminálására is.

Comprehensive investigation of the corrosion and surface chemical effects of the decontamination technologies

<u>Andrea Szabó Nagy^{1, 2}</u>, Bernadett Baja¹, Emese Deák Horváth¹, Kálmán Varga¹, Zoltán Németh¹, János Schunk³, Gábor Patek³

¹Institute of Radiochemistry and Radioecology, University of Pannonia, H-8201 Veszprém, PO. Box: 158.

²Department of Physics and Chemistry, University of István Széchenyi, H-9026 Győr, Egyetem square 1. ³Paks Nuclear Power Plant Ltd., H-7031 Paks, PO. Box: 71., Hungary

Decontamination technologies are mainly developed to reduce the collective dose of the maintenance personnel at NPPs. The highest efficiency (i.e., the highest DF values) available without detrimental modification of the treated surface of structural material is the most important goal in the course of the application of a decontamination technology.

An efficient "soft" chemical decontamination technology has been developed – supported by the Paks Nuclear Power Plant – at the Institute of Radiochemistry and Radioecology of the University of Pannonia. The developed novel base-technology can be effectively applied for the decontamination of the heat exchanger tubes of steam generators. In addition, by optimizing the main technological parameters (temperature, concentration of the liquid chemicals, flow rates, contact time, etc.) it can be improved for specific applications such as decontamination of some dismountable devices and separable equipments or the total decontamination prior to plant dismantling (decommissioning) in the future.

The aim of this work is to compare the efficiency, corrosion and surface chemical effects of some improved versions of the novel base-technology elaborated for decontamination of austenitic stainless steel surfaces. The experiments have been performed under laboratory conditions in decontamination model systems. The applied methods: γ -spectrometry, ICP-OES, voltammetry and SEM-EDX. The experimental results revealed that the efficiency of the base-technology mainly depends on the surface features of the stainless steel samples such as the chemical composition and thickness of the oxide layer, the nature (quantity, morphology and chemical composition) of the crystalline deposits. It has been documented that the improved version of the base-technology are suitable for the decontamination of both steel surfaces covered by chemically resistant large Cr-content crystals and that having compact oxide-layers (up to a thickness of 10 µm).

¹³⁵Cs izotóp meghatározása atomerőművi hulladékokból

Nagy Péter¹, Vajda Nóra², Sziklainé László Ibolya³, Katona Róbert¹, Lakosi László¹

Izotópkutató Intézet, Sugárbiztonsági Osztály Radanal Kft. KFKI Atomenergia Kutatóintézet, Neutronfizikai Kutatócsoport

A hosszú felezési idejű radioizotópok vizsgálata és ellenőrzése atomerőművekben keletkezett folyékony radioaktív hulladékokban fontos feladat, mert a hulladékok további kezeléséhez kidolgozott technológia nagyban függ a szennyezettség mértékétől és izotóp-összetételétől. Ilyen hosszú felezési idejű és radiometriás módszerekkel nehezen meghatározható izotóp a ¹³⁵Cs, melynek felezési ideje 2,3 millió év, tisztán béta bomló, nincs könnyen mérhető gamma sugárzása.

A cézium más elemektől való elválasztásához ammónium-molibdo-foszfátos (AMP) előkoncentrálást és DOWEX-50 típusú polisztirol vázas kationcserélő gyantán való kromatográfiát használtunk. Különböző töménységű savas oldatokkal mostuk a kation cserélő oszlopot, melyek segítségével sikerült olyan frakciókat kapni, amelyek csak céziumot tartalmaznak. A kémiai tisztítás során kapott mintákban a nyomjelzőként használt ¹³⁷Cs koncentrációját vaskamrába helyezett nagytisztaságú germániumdetektorral mértük. Így határoztuk meg a módszer kémiai kitermelését, amely Cs-ra 50-100 % volt.

Az így kapott cézium frakciókban a ¹³⁵Cs mennyiségét/aktivitását háromféle módszerrel próbáltuk meghatározni.

A ¹³⁵Cs-öt lineáris elektrongyorsítóval (LINAC) besugározva a ^{135m}Cs ($t_{1/2}$ =53 min.) gamma spektrometriás mérése révén nem lehetett kimutatni.

Neutron aktivációs analízissel (NAA) a 135 Cs (n,γ) 136 Cs reakció alapján a 136 Cs gammasugárzását detektáltuk, amiből kiszámoltuk a 135 Cs aktivitását/tömeget.

Induktív csatolású plazma gerjesztéses tömegspektrometriával (ICP-MS) is megmértük a frakciókat. Korrekcióba vettük ¹³⁵Ba izobár zavaró hatását a ¹³⁵Cs meghatározásában ismert koncentrációjú bárium és cézium standard oldatokkal.

A NAA és az ICP-MS módszerrel sikerült meghatározni a paksi atomerőműből származó néhány hulladékminta¹³⁵Cs koncentrációját, mely 100-300 ng/liter tartományban változott.

Measurement of ¹³⁵Cs from nuclear power plant wastes

¹Péter Nagy, ²Nóra Vajda, ³Ibolya László Sziklainé, ¹Róbert Katona, ¹László Lakosi

 Institute of Isotopes of Hungarian Academy of Sciences, Department of Radiation Safety

 Radanal Ltd.
 Hungarian Academy of Sciences KFKI Atomic Energy Research Institute Neutron Physics Research Group

Many long-lived radionuclides are produced in the nuclear fuel cycle and are often accumulated in the radioactive waste streams. Information about the radiochemical composition of the wastes is of major importance to control waste treatment technologies and to predict their long-term behavior during storage, waste disposal and possible migration in the environment of nuclear facilities. These nuclides are often produced at relatively low activities, most of them do not emit easy-to-measure radiation. They are cited in the literature as difficult-to-measure nuclides (DMN) and their accurate determination is a big analytical challenge. ¹³⁵Cs is also a long-lived and difficult to measure radionuclide. Its half life is 2.3 million years, it is a pure beta emitting nuclide that has no gamma radiation.

For the separation of cesium from other elements we used ammonium-molybdophosphate (AMP) precipitation and DOWEX-50 polystyrene based cation exchange chromatography. The cation exchange column was scrubbed with acidic solutions of different concentrations, thus several fractions containing only cesium were obtained. ¹³⁷Cs as tracer element was measured with high purity germanium detector placed in a low-background iron chamber after chemical separation. The chemical-yield of the method was about 50-100%.

The quantity and activity of the¹³⁵Cs was measured by three kinds of measurement methods.

Cesium containing samples were irradiated with electrons in a Linear Electron Accelerator (LINAC) to obtain ^{135m}Cs, but the activity concentrations were below detection limit.

In Neutron Activation Analysis (NAA), Cs was irradiated with reactor neutrons using the 135 Cs (n, γ) 136 Cs reaction and the gamma radiation of 136 Cs was detected, from where the activity/mass of 135 Cs was calculated.

The Cs containing fractions were measured by Inductive Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). The isobar interference due to ¹³⁵Ba was corrected by the use of barium and cesium standard solutions.

We could successfully measure the activity-concentration of ¹³⁵Cs by NAA and ICP-MS in a couple of waste samples of the Paks Nuclear Power Plant. Concentrations were in the range of 100-300 ng/Liter.

Kis és közepes aktivitású radioaktív hulladékok tárolása során fellépő gázfejlődési folyamatok

M. Nagy Noémi és Kónya József

Debreceni Egyetem, Kolloid- és Környezetkémiai Tanszék, Izotóp Laboratórium

A kis és közepes aktivitású radioaktív hulladékok tárolásánál különböző kémiai, biológiai folyamatok léphetnek fel, amelyek fémkorróziót és gázfejlődést eredményezhetnek. A tárolás körülményeitől és a hulladék összetételétől. jelentősen függ a keletkezett termékek mennyisége és minősége.

A radioaktív hulladékból történő gázfejlődést alapvetően az alábbi folyamatok határozzák meg:

fémek korróziós folyamatai

mikrobiológiai degradációs folyamatok

a víz radiolízise

az urán és transzuránok alfa-bomlása révén keletkező hélium, radon.

Előadásunkban elemezzük a fenti folyamatokat különböző oxigén ellátottságú környezetben, megbecsüljük az egyes folyamatok sebességét és időtartamát. Megadott feltételek mellett prognosztizáljuk a különböző gázok mennyiségét.

A szerzők köszönetet mondanak a a Paksi Atomerőmű ZRt-nek és a Golder Associates Magyarország ZRt-nek a támogatásért.

RÉSZTVEVŐK LISTÁJA LIST OF PARTICIPANTS

Bajári Miklós

MVM Paksi Atomerőmű 7031 Paks Pf 71 Tel.: (75)-507383 Fax: (75)-507871 E-mail: bajari@npp.hu

Baranyai Lajos

Izotóp Intézet Kft. 1121 Budapest Konkoly Thege M. út 29-33. Tel.: 391 - 0861 E-mail: barlajos@izotop.hu

Bardon József

Paksi Atomerőmű Zrt. Sugár- és Környezetvédelmi Főosztály Dozimetriai Osztály 7031 Paks Pf.: 71. Tel.: 20/930-9568 Fax: 75/508-400 E-mail: bardonjo@npp.hu

Berkesi Kata

Pannon Egyetem Mérnöki kar Radiokémiai és Radioökológiai Intézet 8200 Veszprém Egyetem utca 10. Tel.: 06-88-624-923 E-mail: kberkesi@gmail.com

Beszédes Tamás

Országos Atomenergia Hivatal Nukleáris Biztonsági Igazgatóság Erőműfelügyeleti Főosztály 1036 Budapest Fényes Adolf utca 4. Tel.: +3614364895 E-mail: beszedes@haea.gov.hu

Bodea Teodóra

GYEMSZI-Országos Gyógyszerészeti Intézet Radiokémiai laboratórium 1051 Budapest Zrínyi u. 3. Tel.: 8869-300/348 E-mail: bodea.theodora@gyemszi.hu

Borsányi András

Izotóp Intézet Kft. Radiogyógyszer üzletág 1121 Budapest Konkoly-Thege Miklós út 29-33. Tel.: +36 1 391 0861 Fax: +36 1 395 9070 E-mail: borsanyi@izotop.hu

Buda Csaba

Canberra-Packard Kft. 1118 Budapest Pannonhalmi út 35./A Tel.: +36 1 248 2420 E-mail: c.buda@cpce.net

Bujtás Tibor

Paksi Atomerőmű Zrt. 7031 Paks Pf. 71. Tel.: 0675508360 Fax: 0675508400 E-mail: bujtast@npp.hu

Csurgai József

ZMNE ABV védelmi Tanszék Vegyi-, radiológiai laboratórium 1101 Budapest Hungária krt. 9-11. E-mail: jcsurgai@t-online.hu

Deák-Sala Hunor

Canberra-Packard Kft. 1118 Budapest Pannonhalmi út 35./A Tel.: +36309341657 E-mail: hdeak@cpce.net

Dombovári Péter

Paksi Atomerőmű Sugár- és Környezetvédelmi Főosztály Környezetvédelmi Osztály 7031 Paks Pf.: 71. Tel.: 06-75-50-8515 Fax: 06-75-50-8400 E-mail: dombovari@npp.hu

Eigemann Gábor

Paksi Atomerőmű Zrt. 7031 Paks Pf. 71. Tel.: +36-20-9422-315 Fax: +36-75-507-935 E-mail: eigemann@npp.hu

Faiglné Birkás Erzsébet

Izotóp Intézet Kft. Szintézis üzletág 1121 Budapest Konkoly Thege Miklós út 29-33. Tel.: 06-1-3910-843 Fax: 06-1-3959-247 E-mail: synthesis@izotop.hu

Fehér István

KFKI AEKI 1525 Budapest Pf. 49. E-mail: feheri@aeki.kfki.hu

Fuchs Aliz

Izotóp Intézet Kft. Szintézis Üzletág 1121 Budapest Konkoly Thege Miklós út 29-33. E-mail: fuchs@izotop.hu

Gimesi Ottó

Somos Kft. 1118 Budapest Sasadi út 70. E-mail: otto.gimesi@somos.hu

Groska Judit

Radanal Kft. 1121 Budapest Konkoly-Thege M. út 29-33. XXI/125. Tel.: 1/3922619 Fax: 1/3922619 E-mail: judit.groska@gmail.com

Homlok Renáta

MTA IKI 1121 Budapest Konkoly-Thege Miklós út 29-33. E-mail: homlok.renata@wigner.bme.hu

Homonnay Zoltán

ELTE TTK Kémiai Intézet 1117 Budapest Pázmány P. s. 1/A E-mail: homonnay@ludens.elte.hu

Horváth Dávid

Pannon Egyetem Mérnöki Kar Radiokémiai és Radioökológiai Intézet 8200 Veszprém Egyetem utca 10. Tel.: 06-88-624923 E-mail: namthar@gmail.com

Illés Erzsébet

SZTE TTIK Műszaki és Anyagtudományi Intézet 6720 Szeged Tisza Lajos krt. 103. E-mail: erzsebet.illes@chem.u-szeged.hu

Kádár László Péter

Izotóp Intézet Kft. 1121 Budapest Konkoly Thege Miklós út 29-33. Tel.: 0613910891 E-mail: kadarp79@gmail.com

Kalló Kálmán

Magyar Honvédség Görgei Artúr Vegyivédelmi Információs Központ HAVÁRIA Laboratórium 1106 Budapest Jászberényi út 39-45. E-mail: kkajman@freemail.hu

Kiss Ferenc

Izotóp Intézet KFT. Szintézis Üzletág 1121 Budapest Konkoly-Thege Miklós út 29-33. E-mail: kiss.f1984@vipmail.hu

Koltai Ernő

Izotóp Intézet Kft. 1121 Budapest Konkoly Thege Miklós út 29-33. E-mail: koltaie@t-online.hu

Kónya József

Debreceni Egyetem 4032 Debrecen Egyetem tér 1. E-mail: konya.jozsef@science.unideb.hu

Környei József

Izotóp Intézet Kft. Radiogyógyszer Üzletág 1535 Budapest Pf 851 Tel.: 39-10-859 Fax: 39-59-070 E-mail: kornyei@izotop.hu

Kuzmann Ernő

Eötvös Loránd Tudományegyetem Kémiai Intézet, Analitikai Kémiai Tanszék 1117 Budapest Pázmány P- s. 1/A Tel.: 36 1 3722500/1152 Fax: 36 1 3722592 E-mail: kuzmann@ludens.elte.hu

Lázár Károly

MTA Izotópkutató Intézet Izotópalkalmazási Osztály 1121 Budapest Konkoly Thege Miklós út 29-33. Tel.: 1-392-2537 E-mail: lazar@iki.kfki.hu

Lévay Béla

ELTE TTK Kémiai Intézet 2457 Adony Ventus Salina 17. Tel.: 20/803-8061 E-mail: levaybela@invitel.hu

Mácsik Zsuzsanna

MTA Izotópkutató Intézet Sugárbiztonsági Osztály 1121 Budapest Konkoly-Thege Miklós út 29-33. E-mail: macsikzsu@gmail.com

Manga László

MVM ZRT. / PAKSI ATOMERŐMŰ Környezetvédelmi Osztály 7031 Paks Pf. 71. Tel.: 20/3551609 Fax: 75/510-063 E-mail: mangal@npp.hu

Marton András

MH GAVIK 1106 Budapest Jászberényi ú. 39-45. Tel.: +0614012315 Fax: +0614012349 E-mail: istvanuveges@tvn.hu

Mell Péter

Nemzetbiztonsági Szakszolgálat Szakértői Intézet Kémiai Osztály 1399 Budapest-62 Pf. 710/3 Tel.: 06-1-325-7672 / 27-196 mell. Fax: 06-1-391-1804 E-mail: szakertoi.intezet@nbsz.gov.hu

Metzger István

Paksi Atomerőmű Zrt. BIG SKVFO DO 7031 Paks Pf. 71. E-mail: metzger@npp.hu

Mikecz Pál

Debreceni Egyetem Orvos és Egészségtudományi Centrum Nukleáris Medicina Intézet 4032 Debrecen Nagyerdei krt. 98. Tel.: 003652411717/56194 E-mail: pal@pet.dote.hu

Nagy Gábor

Somos Kft. 1118 Budapest Sasadi út 70. E-mail: gabor.nagy@somos.hu

Nagy Noémi

Debreceni Egyetem 4032 Debrecen Egyetem tér 1. Tel.: 6303169791 E-mail: nagy.noemi@science.unideb.hu

Nagy Péter

MTA Izotópkutató Intézet Sugárbiztonsági Osztály Nukleáris Csoport 1121 Budapest Konkoly-Thege Miklós 29-33. Tel.: 392-2222/3119 E-mail: nagyp@iki.kfki.hu

Nagyné Szabó Andrea

Széchenyi István Egyetem Műszaki Tudományi Kar Fizika és Kémia Tanszék 9026 Győr Egyetem tér 1. E-mail: nszaboa@sze.hu

Nényei Árpád

Paksi Atomerőmű 7031 Paks Pf. 71. E-mail: nenyeia@npp.hu

Osváth Szabolcs

BME TTK NTI AET 1111 Budapest Műegyetem rakpart 9. Tel.: +36-1-463-1230 Fax: +36-1-463-1954 E-mail: osvath@reak.bme.hu

Pálfi Tamás

Izotóp Intézet Kft. Sugártechnika 1121 Budapest Konkoly Th. M. 29-33. E-mail: palfi@izotop.hu

Pintér István

Somos Alapítvány 1118 Budapest Sasadi út 70. Tel.: +3617872477 Fax: +3617872477 E-mail: istvan.pinter@somos.hu

Pintér Tamás

Paksi Atomerőmű Zrt. Üzemviteli Igazgatóság/Vegyészeti Főosztály Vegyészeti Ellenőrzési Osztály 7031 Paks Pf. 71. Tel.: +36209309546 E-mail: pinter@npp.hu

Rácz Gergely

MTA, Izotópkutató Intézet 1121 Budapest Budapest, Konkoly-Thege Miklós út 29-33. E-mail: gergelyracz85@gmail.com

Ranga Tibor

MVM Paksi Atomerőmű Zrt. Biztonsági igazgatóság Sugár- és Környezetvédelmi Főosztály 7031 Paks Pf.: 71. Tel.: 75/505594 Fax: 75/507195 E-mail: ranga@npp.hu

Schunk János

Paksi Atomerőmű Zrt. Kapacitásbővítési Igazgatóság Műszaki és Engedélyezési Főosztály 7031 Paks Pf. 71. Tel.: +36 20 9422228 Fax: +36 75 508289 E-mail: schunkj@npp.hu

Solymosi József

ZMNE Hadtudományi Kar Katasztrófavédelmi Tsz. 1101 Budapest Hungária krt. 9-11. Tel.: 432-9062 Fax: 432-9040 E-mail: solymosi.jozsef@zmne.hu

Stefánka Zsolt

Országos Atomenergia Hivatal 1036 Budapest Fényes Adolf utca 4. E-mail: stefanka@haea.gov.hu

Szabó László

MTA IKI 1121 Budapest Konkoly-Thege Miklós út 29-33. Tel.: 06202490218 E-mail: lasz.szabo89@gmail.com

Szél Szilveszter

Magyar Honvédség Görgei Artúr Vegyivédelmi Információs Központ Vegyi-, Nukleáris Balesetelhárítási Operatív O. 1106 Budapest Jászberényi út 39-45. Tel.: +3614012315 Fax: +3614012346 E-mail: szel.szilveszter@gmail.com

Szentmiklósi László

Magyar Tudományos Akadémia Izotópkutató Intézet Nukleáris Kutatások Osztálya 1121 Budapest Konkoly-Thege Miklós út 29-33. Tel.: 392-2222 / 3153 mellék Fax: 392-2533 E-mail: szentm@iki.kfki.hu

Takács Erzsébet

MTA Izotópkutató Intézet Sugárkémia Osztály 1121 Budapest Konkoly-Thege u. 29-33. Tel.: 36 1 392 2612 E-mail: takacs@iki.kfki.hu

Tóth Tünde

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Vegyész- és Biomérnöki Kar Szerves Kémia és Technológia Tanszék 1111 Budapest Szent Gellért tér 4. Tel.: 4632111 Fax: 4633297 E-mail: ttoth@mail.bme.hu

Vágföldi Zoltán

MH Görgei Artúr Vegyivédelmi Információs Központ MH Radiológiai Laboratórium 1106 Budapest Jászberényi út 39-45. E-mail: vagfoldi@hotmail.com

Varga Kálmán

Pannon Egyetem Mérnöki Kar Radiokémiai és Radoökológiai Intézet 8200 Veszprém Egyetem út 10. Tel.: 88-624178 Fax: 88-624178 E-mail: vargakl@almos.vein.hu

Vass Péter

ATOMIX KFT. 7030 Paks Gesztenyés utca 2. Tel.: 75-50-57-71 E-mail: vasspe@npp.hu

Vértes Attila

ELTE TTK Magkémiai Laboratórium 1025 Budapest Mandula u. 26/a Tel.: 30 8550391 E-mail: vertesa@chem.elte.hu

Vincze Árpád

Országos Atomenergia Hivatal Nukleáris és Radioaktív Anyagok Főosztálya 1036 Budapest Fényes Adolf u.4. E-mail: vincze@haea.gov.hu

Wojnárovits László

MTA Izotópkutató Intézet Sugárhatáskémia 1121 Budapest Konkoly-Thege u. 29-33. E-mail: wojn@iki.kfki.hu

Zsille Ottó

Somos Kft. 1118 Budapest Sasadi út 70. Tel.: 7853154 Fax: 7872477 E-mail: otto.zsille@somos.hu