
ŐSZI RADIOKÉMIAI NAPOK 2019

Balatonszárszó, 2019. október 9 – 11.

**A konferencia
programja és előadás kivonatai**

Őszi Radiokémiai Napok 2019

Balatonszárszó, 2019. október 9 – 11.

A konferencia szervezői:



az MTA Radiokémiai Tudományos Bizottság és munkabizottságai
(URL: http://mta.hu/vii_osztaly_cikkei/radiokemiai-bizottsag-120191)

és



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

A kiadványt szerkesztette és tördelte:

Kasztovszky Zsolt

ISBN 978-963-9970-80-9

TARTALOMJEGYZÉK

	Oldal
Regisztráció, szállás, étkezés és közlekedés	4
A konferencia programja	6
A konferencia előadás kivonatai – szerda	12
„Vértes Attila Ifjúsági Nívódíj” – pályázatok	21
A konferencia előadás kivonatai – csütörtök	72
A konferencia előadás kivonatai – péntek	86
Résztevők listája	97

Regisztráció

SDG Családi Hotel és Konferencia Központ
(8624 Balatonszárszó, Csárda utca 39-41.)

2019. október 9. szerda, 11:30 – 13:30

Szállás és étkezés

SDG Családi Hotel és Konferencia Központ
(8624 Balatonszárszó, Csárda utca 39-41.)

2019. október 9., szerda

Ebéd: 11:30 – 13:30

Vacsora: 19:00 –

2019. október 10., csütörtök

Reggeli: 7:30 – 8:30

Ebéd: 12:00 – 13:00

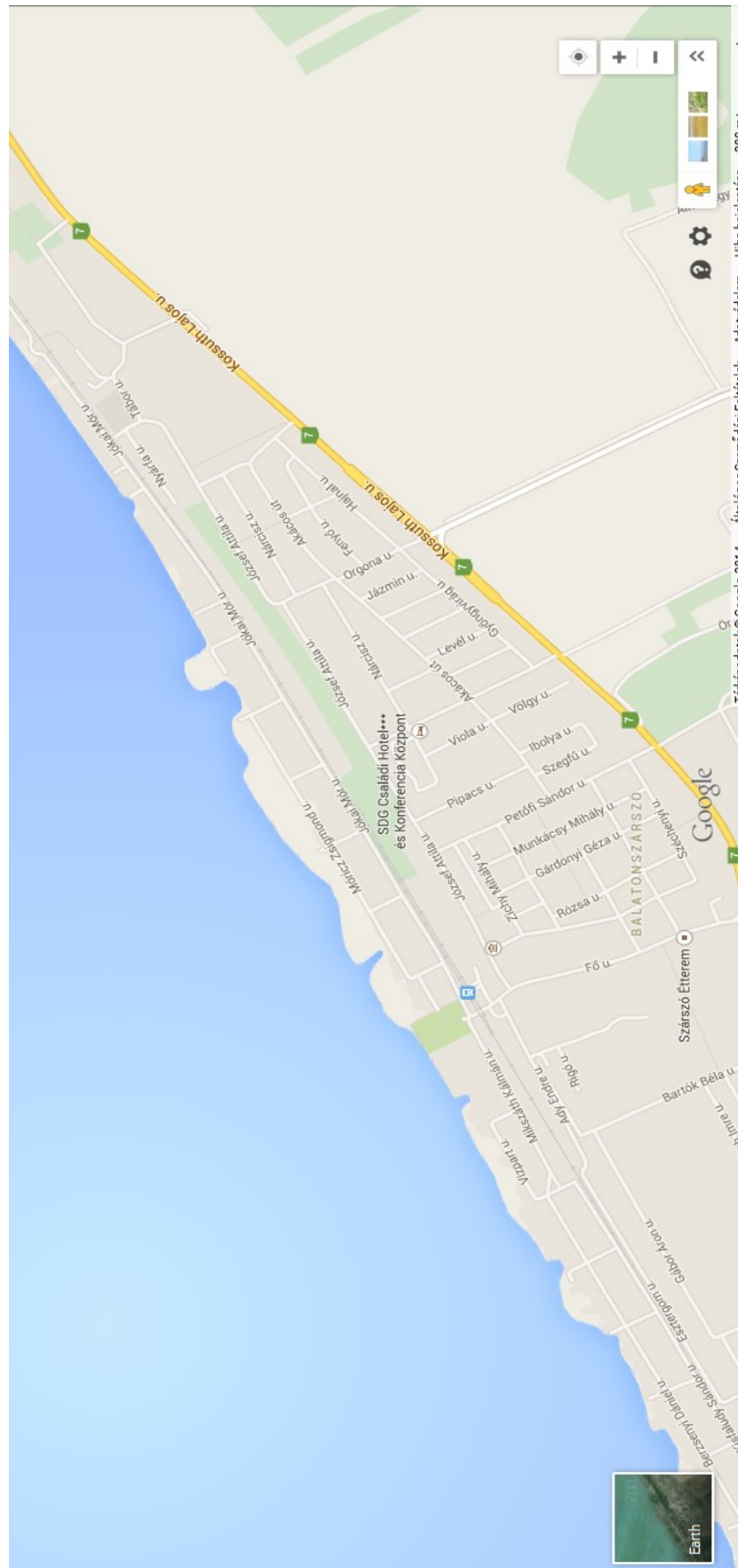
Bankett: 19:00 –

2019. október 11., péntek

Reggeli: 7:30 – 8:30

Ebéd: 12:00 –

Térkép



A konferencia

PROGRAMJA

OKTÓBER 9., SZERDA

11:30	13:30	Regisztráció, ebéd
13:30	13:40	Az Őszi Radiokémiai Napok 2019 megnyitója Takács Erzsébet (MTA RKTB), Androsits Beáta (MKE)

I.szekció**A radiokémia és az ipar kapcsolata - Meghívott előadók**

Elnök: Homonnay Zoltán

13:40	13:50	A szekció felvezetése - Homonnay Zoltán
13:50	14:20	Horváth Ákos: SUGÁRZÁSMÉRŐK FEJLESZTÉSE ÉS TESZTELÉSE: FÉLÚTON AZ IPARI ALKALMAZÁS FELÉ
14:20	14:50	C. Szabó István: A RADIOAKTÍV SUGÁRZÁS FORRÁSAI AZ ATOMERŐMŰVEKBEN
14:50	15:20	Baranyai Lajos: RADIOIZOTÓPOS NYOMJELZŐ MÓDSZEREK IPARI ALKALMAZÁSRA
15:20	15:30	Diszkusszió
15:30	15:50	Kávészünet

II.szekció**Neutronos kutatások Magyarországon - Meghívott előadók**

Elnök: Környei József

15:50	16:20	<u>Mezei Ferenc</u> , Rosta László: KORSZAKVÁLTÁS A NEUTRONKUTATÁSOKBAN – ÚJ LEHETŐSÉGEK KOMPAKT GYORSÍTÓ BÁZISÚ NEUTRON-FORRÁSOKNÁL
16:20	16:50	Rosta László: NEUTRONKUTATÁSOK A BUDAPESTI KUTATÓREAKTORNÁL – 60 ÉV EREDMÉNYEI ÉS A KÖVETKEZŐ ÉVTIZED PERSPEKTÍVÁI
16:50	17:00	Diszkusszió
17:00	17:15	Lázár Károly: TÉTÉNYI PÁL 90 ÉVES – KÖSZÖNTŐ
17:15	17:25	Szünet
17:25	18:30	AZ MTA RADIOKÉMIAI TUDOMÁNYOS BIZOTTSÁG NYÍLT ÜLÉSE
19:00	-	Vacsora

OKTÓBER 10., CSÜTÖRTÖK

III.szekció

Megjegyzés:

Vértess Attila Ifjúsági Nívódíjért versenyzők

Elnök: Kuzmann Ernő

9:00	9:10	A Vértess Attila Ifjúsági Nívódíjért folyó verseny megnyitása Homonnay Zoltán (Vértess Attila Alapítvány)
9:10	9:30	<u>Tatár Balázs</u> , Takács Erzsébet, Molnár Kolos, Mészáros László: A NAGYENERGIÁJÚ BESUGÁRZÁS ÖMLEDÉKES SZÁLKÉPZÉSEL ELŐÁLLÍTOTT POLIETILÉN SZÁLAKRA GYAKOROLT HATÁSÁNAK VIZSGÁLATA
9:30	9:50	<u>Kovács Eszter Mária</u> , Csákvári Szabolcs, Homonnay Zoltán, Kuzmann Ernő, Klencsár Zoltán, Kónya József, M. Nagy Noémi: LANTANOIDA-BENTONITOK SZERKEZETI VÁLTOZÁSA HŐKEZELÉS HATÁSÁRA
9:50	10:10	<u>Groska Judit</u> , Vajda Nóra, Molnár Zsuzsa, Bokori Edit: DGA GYANTA VIZSGÁLATA AKTINIDÁK, ILLETVE Y ELVÁLASZTÁSÁRA
10:10	10:30	<u>Hajdú Dávid</u> , Dian Eszter, Esben Klinkby, Gméling Katalin, Osán János, Zagyvai Péter: BETONOK NEUTRON AKTIVÁCIÓJÁNAK KÍSÉRLETI VIZSGÁLATA SUGÁRVÉDELMI SZIMULÁCIÓKHOZ
10:30	10:50	Kávészünet

IV.szekció

Megjegyzés:

Vértess Attila Ifjúsági Nívódíjért versenyzők

Elnök: Nagy Noémi

10:50	11:10	<u>Vörös Zoltán János</u> , Buzetzky Dóra Beáta: TALAJBAN MEGKÖTŐDÖTT FOSZFÁTIONOK KICSERÉLŐDÉSI REAKCIÓJÁNAK KINETIKÁJA KÜLÖNBÖZŐ HŐMÉR- SÉKLETEKEN
11:10	11:30	<u>Balogh Marcell</u> , Józai István: MoO ₃ NANORÉSZECSKÉK ÁLTAL KATALIZÁLT RADIOFLUOROZÁSI FOLYAMATOK TANULMÁNYOZÁSA VÍZTARTALMÚ RENDSZERBEN
11:30	11:50	<u>Gyuricza Barbara</u> , Pinkóczy Júlia, P. Szabó Judit, Kis Adrienn, Trencsényi György, Szikra Dezső, Fekete Anikó: [Al ¹⁸ F] ²⁺ -DAL TÖRTÉNŐ RADIOFLUOROZÁSI REAKCIÓ VIZSGÁLATA

11:50	12:10	<u>Béres Kende Attila</u> , Homonnay Zoltán, Kótai László: A HEXAKARBAMIDO-VAS(III)-DIKROMÁT ÉS - PERMANGANÁT SZERKEZETE ÉS TERMIKUS BOMLÁSA
12:10	13:10	Szavazás, ebédszünet
<u>V.szekció</u>		
NMR- és pozitronannihilációs spektroszkópia – Meghívott előadók		
Elnök: Lázár Károly		
13:10	13:40	<u>Domján Attila</u> : REND ÉS RENDEZETLENSÉG A SZILÁRD FÁZISBAN, AHOGY AZ NMR LÁTJA
13:40	14:10	<u>Rohonczy János</u> : KVADRUPÓLUS NUKLIDOK NMR SPEKTROSKÓPIÁS VIZSGÁLATA
14:10	14:40	<u>Süvegh Károly</u> : POZITRONANNIHILÁCIÓS SPEKTROSKÓPIÁK A GYÓGYSZERKUTATÁSBAN
14:40	14:50	Diszkusszió
14:50	15:00	Szünet
<u>VI.szekció</u>		
Elnök: Kasztovszky Zsolt		
15:00	15:20	Szilágyi Veronika, <u>Gméling Katalin</u> , Kis Zoltán, Harsányi Ildikó, Szentmiklósi László: NEUTRONOKKAL A BETON-KUTATÁSBAN
15:20	15:40	<u>Maróti Boglárka</u> , Polonkai Bálint, Szilágyi Veronika, Kis Zoltán, Kasztovszky Zsolt, Szentmiklósi László, Székely Balázs: TENGERI SÜN FOSSZÍLIÁK KOMPLEX RONCSOLÁSMENTES MORFOLÓGIAI ÉS ELEMENALITIKAI VIZSGÁLATA
15:40	16:00	<u>Szentmiklósi László</u> , Maróti Boglárka, Kis Zoltán: HÁROMDIMENZIÓBAN STRUKTÚRÁLT MINTÁK ELEMZÉSE PROMPT GAMMA AKTIVÁCIÓS ANALÍZISSEL
16:00	16:20	Kávészünet

VII.szekció

Elnök: Kónya József

16:20	16:40	<u>Homlok Renáta</u> , Szabó László, Kovács Krisztina, Kiskó Gabriella, Tóth Tünde, Takács Erzsébet, Mohácsi-Farkas Csilla, Wojnárovits László: ANTIBIOTIKUM REZISZTENCIA KIALAKULÁSÁNAK MEGELŐZÉSE SZENNYVÍZ MÁTRIXOKBAN NAGY-ENERGIÁJÚ SUGÁRZÁSSAL
16:40	17:00	<u>Kovács Krisztina</u> , Simon Ádám, Tóth Tünde, Wojnárovits László: AMODIAQUIN LEBONTÁSA VIZES OLDATBAN NAGYENERGIÁJÚ IONIZÁLÓ SUGÁRZÁSSAL: GYÖKREAKCIÓK ÉS KINETIKA
17:00	17:20	<u>Stéfianné Dénes Noémi</u> , Trencsényi György, Kis Adrienn, P. Szabó Judit, Berényi Ervin, Mező Gábor, Enyedi Kata Nóra, Hunyadi János, Kertész István: SPECIFIKUS KÖLCSÖNHATÁSOK ALAPJÁN DÚSULÓ PET RADIOFARMAKONOK TERVEZÉSE
17:20		Szavazatok számlálása
19:00	-	Bankett és a konferencia Előadói Nívódíjának kihirdetése

OKTÓBER 11., PÉNTEK**VIII.szekció**

Elnök: Zagyvai Péter

9:00	9:20	Környei József: REAKTOR ÉS NEM REAKTOR EREDETŰ NEUTRONOK AZ ORVOSI CÉLÚ IZOTÓP-ELŐÁLLÍTÁSBAN
9:20	9:40	Tömböly Csaba: NYOMJELZÉSTECHNIKAI TAPASZTALATOK
9:40	10:00	<u>Osváth Szabolcs</u> , Per Roos, Jixin Qiao, Xiaolin Hou: ^{93}Mo ELVÁLASZTÁSA BESUGÁRZOTT Nb-BÓL
10:00	10:20	<u>Kasztovszky Zsolt</u> , Szentmiklósi László, Kis Zoltán, Szilágyi Veronika, Maróti Boglárka, Harsányi Ildikó, Belgya Tamás, Gméling Katalin, Bajnok Katalin, Len Adél, Káli György, Kovács Imre, Szőkefalvi-Nagy Zoltán, Rosta László: A BUDAPESTI NEUTRON CENTRUM RÉSZVÉTELE AZ EURÓPAI ÖRÖKSÉGTUDOMÁNYI KUTATÁSOKBAN
10:20	10:40	Kávészünet

IX.szekció

Elnök: Wojnárovits László

10:40	11:00	<u>Forgács Viktória</u> , Szikra Dezső: CIKLOTRONNAL ELŐÁLLÍTOTT ^{44}Sc RADIOJELZÉSI HATÉKONYSÁGÁNAK OPTIMALIZÁLÁSA
11:00	11:20	<u>Apáti Annamária</u> , Taba Gabriella, Kári Béla, Györke Tamás: VÉDŐESZKÖZÖK TESZTELÉSE A KÉZDÓZISOK CSÖKKENTÉSE ÉRDEKÉBEN A NUKLEÁRIS MEDICINA TERÜLETÉN
11:20	11:40	Osváth Szabolcs: "ÖNÖKNÉL MEKKORA A FELEZÉSI IDŐ?"
11:40	11:50	A konferencia zárszava - Wojnárovits László
12:00	-	Ebéd, hazautazás

A konferencia

ELŐADÁS KIVONATAI

**2019. október 9.
szerda**

SUGÁRZÁSMÉRŐK FEJLESZTÉSE ÉS TESZTELÉSE: FÉLÚTON AZ IPARI ALKALMAZÁS FELÉ

Horváth Ákos

Energiatudományi Kutatóközpont, 1525 Budapest, Pf. 49.

A Kutatóreaktor üzemeltetése számos kihívással jár, amelyek közül az egyik a sugárzásmérés területén fenntartandó kompetencia. Sugárzásmérő berendezések számos gyártótól megrendelhetők, de a méréstechnika mélyebb ismeretéhez folyamatos képzés is kell. A KFKI-ban folyó kutatás-fejlesztés egyik feladata a képzés és méréstechnikai színvonal fenntartása. A méréstechnika a mindennapi munka része számos területen, de akadnak olyan alkalmazások is, ahol felmerül a fejlesztés igénye.

Az előadás egy rövid áttekintést nyújt a méréstechnikához kapcsolódó fejlesztéseinkről. Bemutatkozik a törvényszéki analitikai kutatásokhoz kapcsolódó tesztlabor, amely elnyerte a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség „Collaborating Centre” minősítését, az űrkutatási csoport, és a környezeti sugárzásmérés számára fejlesztett új eszköz a Dozinet.

A RADIOAKTÍV SUGÁRZÁS FORRÁSAI ATOMERŐMŰVÜNK BEN

C. Szabó István

MVM Paksi Atomerőmű Zrt. 7031 Paks, Pf. 71

A radioaktivitás forrásai közül az adalékanyagok és szennyezők aktivációs termékeit tekintjük át az előadásban.

A primerkörben neutron moderátorként alkalmazott bórsavból radioaktív trícium keletkezik.

A korróziós folyamatok minimalizálása érdekében a bórsav kompenzálására káliumot adagolnak. A káliumból radioaktív K-42 keletkezik, a kálium szennyezőjeként megjelenő nátriumból radioaktív Na-24.

A korróziós szempontból problémás klór megjelenését aktivációs terméként megjelenő Cl-38 mérésével, az arzén megjelenését As-76 mérésével észlelhetjük.

A primerkörbe rendszeresen bekerülő argonból Ar-41 keletkezik.

Ezen radionuklidok szerepéről, jelentőségéről szól az előadás.

SOURCES OF THE RADIATION AT OUR NUCLEAR POWER PLANT

István C. Szabó

MVM Paks Nuclear Power Plant Ltd., P.O. Box 71, H-7031 Paks

In this presentation we deal with the activation products of contaminants of the additive materials.

In the primary circuit the boron acid used as neutron absorber products tritium.

To minimize the corrosion processes potassium is added to boron acid. The potassium produces radioactive K-42. In the same time sodium is contaminant of potassium, the sodium products radioactive Na-24.

From point of view of corrosion are critical chlorine products Cl-38 and product of arsenium is As-76. Measuring the listed above activation products these elements can be detected.

Argon is a typical contaminant of the primary circuit, it products Ar-41.

In this presentation we review importance of the listed radionuclides.

RADIOIZOTÓPOS NYOMJELZŐ MÓDSZEREK IPARI ALKALMAZÁSRA

Baranyai Lajos

Az előadás az ipari nyomjelzéstechnika régi és új módszereinek **áttekintése és értékelése**.

Az ipari nyomjelzéses vizsgálatok célja: (a) ipari folyamatok működésének ellenőrzése, (b) a folyamatok paramétereinek optimalizálása, (c) teljesítményének növelése, (d) hibakeresés és hibaelhárítás, (e) anyagveszteségek minimalizálása, (f) a termék minőségének javítása,

(g) anyagmérleg készítése a technológiai veszteségek és a környezetbe kijutott anyagmennyiség meghatározása céljából.

Ipari nyomjelzésre használt radioizotópok és izotópkészítmények: Ipari nyomjelzésekre rövid felezési idejű, a berendezések falán áthatoló nagy energiájú gammasugárzó radioizotópokat használnak. A közegbe bemerülő detektor-technikáknál ugyanakkor alacsony áthatolóképeségű jelzőizotópok is használhatók. Ipari folyamatok nyomjelzéses vizsgálatánál többnyire nem a jelzőanyag kémiai azonossága, hanem a vizsgált fázissal való elegyedése az alapkövetelmény.

Vizsgálati módszerek: (a) Homogenizálási hatások meghatározása keverő-berendezésekben a jelzőanyag által adott detektorjel-ingadozás lecsengési idejének mérésével történik. (b) Zárt berendezésekben lévő anyagmennyiségek az izotóphígítás elve alapján mérhetők. (c) Kopás-vizsgálatoknál a fordított izotóphígítás elve alkalmazható. (d) Vegyipari berendezések (pl. hőcserélők) lyukadása a primer oldali közeg jelzésével és a szekunder oldali közegbe átjutott jelzőanyag detektálásával vizsgálható. (e) Csővezetékben áramló folyadék lineáris sebessége a két detektor távolságából és a jel áthaladási idejéből határozható meg. (f) Változó keresztmetszetű csatornában áramló közeg térfogatsebességének meghatározása a jelzőanyag-felhő terjedésének kvantitatív értékelésével végezhető. (g) Az áramlás jellege (dugattyú vagy kevert típus) pillanatszerű jelzőanyag-adagolással (Dirac-impulzus) és a kimenőjel alakjának analízisével állapítható meg. (h) Az áramlás vegyipari műveleti paraméterei (átlagos tartózkodási idő, tartózkodási időeloszlás, holtterek nagysága) a kimenőjel kvantitatív értékelésével határozhatók meg. (i) Áramlási rendellenességek (pl. rövidzár, csatornaképződés) a kimenőjel alakjából állapíthatók meg. (j) Talajvizek lokális áramlási sebessége a nyomjelzőanyag kimosódási sebessége alapján mérhető, áramlási iránya pedig a jelzőanyag-felhő terjedésének irányából állapítható meg. (k) Olajvezeték lyukadási helyének azonosítása a talajba kiszivárgott radioaktív jelzőanyagnak az áramlással sodort, ún. csőgörénybe beépített detektor jelének változásából és a beépített távolságmérővel történik.

Fejlesztési/fejlődési irányok:

- A nyomjelzéses ipari alkalmazások módszerei **alapvetően nem változtak**.
- **Újdonság az izotópgenerátorok használata:** gamma-emitterek: Sn-113/In-113m, W-188/Re-188 Cs-137/Ba-137m, Mo-99/Tc-99m, pozitron-emitterek: Ge-68/Ga-68, Ti-44/Sc-44, nagy béta energiájú emitter: Sr-90/Y-90
- **A fejlesztések inkább technikai jellegűek, pl.:**
 - Automatikus jelzőanyag injektálás
 - Egyedi detektorok helyett multi-detektor rendszerek
 - Sok mérési ponton történő adatrögzítés
 - Jelfeldolgozó szoftverek fejlődése
 - Folyamatok 3D láttatása (vizualizálás)

RADIOISOTOPE TRACER METHODS FOR INDUSTRIAL APPLICATION

Lajos Baranyai

The presentation is a survey and evaluation of the old and new methods of the industrial radiotracer applications.

Aim of industrial radiotracer investigations: (a) checking the operation of industrial processes, (b) optimization of their parameters, (c) enhancing performance, (d) troubleshooting and failure elimination, (e) minimization of material losses, (f) improving product quality, (g) determination of material inventories for assessing technological losses and quantities released into environment.

Radioisotopes and isotope preparations used as industrial tracers:

Short-lived radioisotopes with high gamma energy able to penetrate the wall are used for industrial tracer investigations. Parallel with these, for detectors immersed into water, tracer isotopes with low penetration can also be used. For industrial tracer investigations generally not chemical identity of the tracer but its miscibility with the investigated phase is a basic requirement.

Radiotracer testing methods: (a) For determining efficiency of homogenization, fluctuation of the detector response from the radiotracer is measured. (b) For determining material volumes or quantities in closed vessels, isotope dilution method is used. (c) For wear studies the reverse isotope dilution method can be applied. (d) Leakage of chemical vessels (e.g. heat-exchangers) can be investigated by labelling the primary side medium and detected appearance of the tracer at the the secondary side. (e) Linear velocity of liquids in a pipe can be determined from the transit time of the signal and the distance between the two detectors. (f) Flow rate of liquids in channels with changing cross-section can be determined with the quantitative evaluation of the tracer cloud. (g) Character of the flow (plug-type or mixed-type) can be determined with instantaneous tracer injection (Dirac-impulse) and evaluation of the shape of the response function. (h) Chemical engineering parameters (e.g. average residence time, residence time distribution, volume of dead spaces) of the flow can be determined by the quantitative evaluation of the response function. (i) Flow disturbances (e.g. short-cut, channel formation) can be determined from the shape of the response function. (j) Local velocity of the groundwater can be measured by the leaching rate of the tracer while direction of the flow can be visualized from the shape of the tracer cloud. (k) Leakage of oil pipes can be identified with the help of the radiotracer leaked out from the pipe with a detector and a distance counter equipped in the „pig” running with the flow.

Trends in development:

- **Methods** of the industrial radiotracer applications basically did not alter.
- Use of **isotope-generators** for labelling: gamma-emitters: Sn-113/In-113m, W-188/Re-188 Cs-137/Ba-137m, Mo-99/Tc-99m, pozitron-emitters: Ge-68/Ga-68, Ti-44/Sc-44, high beta energy emitter: Sr-90/Y-90 is one field of development.
- Developments are mostly of **technical character**:
 - Automatic tracer injection
 - Multi-detector systems instead of single-counters
 - Data collection from multi-point measurements
 - Development of the data acquisition systems
 - 3D visualization of flow patterns.

KORSZAKVÁLTÁS A NEUTRONKUTATÁSOKBAN – ÚJ LEHETŐSÉGEK KOMPAKT GYORSÍTÓ BÁZISÚ NEUTRONFORRÁSOKNÁL

Mezei Ferenc^{1,2} Rosta László²

¹*Mirrotron Kft., 1121 Budapest, Konkoly-Thege Miklós út 29-33.*

²*Wigner Fizikai Kutatóközpont, 1121 Budapest, Konkoly-Thege Miklós út 29-33.*

Neutron nyalábokkal való átvilágítás és megfigyelés eddig is lényeges szerepet játszott ipari alkalmazásokban, de a neutronforrások költségei, helyileg korlátozott hozzáférhetősége miatt ez főleg elkerülhetetlen esetekben került csak rutin felhasználásra. A neutronvizsgálati módszerek fejlődése révén ma az előállított neutronok 1000-10000-szer nagyobb hatásfokkal használhatók fel vizsgálatokban, mint a szokásos neutron-forrásoknál akár csak 20 évvel ezelőtt. Így az alacsony költségű, intenzitású és helyigényű, ún. kompakt neutronforrások a neutronos anyagvizsgálatokat ma sokkal hozzáférhetőbbé teszik ipari és egyetemi környezetben.

Jelenleg Martonvásáron folyik egy hazai kompakt neutronforrás fejlesztés, aminek célja a mindennapi alkalmazások számára hozzáférhető berendezés létrehozása. Ebben az irányban eddig Japán jár az élen. A modernebb hazai fejlesztésnek az is célja, hogy a gazdaságos kompakt neutron-források hatékonyabb, optimalizált, új generációjának prototípusát hozza létre. Ez, mint innovatív, világviszonylatban versenyképes új termék, a hazai neutron műszerexportot is kiterjesztheti. A fejlesztés a Mirrotron Kft, a MTA Energia Kutatóközpont és a Varius Kft által alkotott konzorcium, strukturális alapokból jelentősen támogatott vállalkozása.

Néhány példával illusztráljuk ennek az épülő neutronforrásnak a martonvásári helyszínén tervezett, pár év alatt kiépíthető alkalmazhatóságát. Ezek jelentős részénél fontos szerepet játszik a neutron-besugárzás roncsolásmentes mivolta. A felsorolt alkalmazások – egy kivételével – jól ismertek és megalapozottak nagyobb neutronforrásoknál, az új korszakot a költségek nagyfokú csökkentése és a hozzáférhetőség minőségi jellegű javítása jelenti a felhasználók szempontjából. Fontos alkalmazás a neutronradiográfia és tomográfia, például folyadékok, szerves anyagok követésére fém-tárgyakon belül (alkatrészek, régészeti leletek, működő gépek stb. esetében). Minőségvizsgálat neutronműszerek és mű-szeralkatrészek gyártásánál. Feszültségvizsgálat fém alkatrészek belsejében, pl. gyártási folyamatok vagy elhasználódás vizsgálatában, továbbá fázisállapotok, textúrák vizsgálata tárgyak belsejében. Új alkalmazási terület lehet a kompakt források megjelenésével daganatos betegségek terápiája. Kompakt forrásoknál lehet a paramétereket speciálisan úgy beállítani, hogy nagyenergiájú neutronok alig keletkezzenek, így kevés kellemetlen mellékhatással végezhető a kezelések. Japánban eddig 10 kompakt neutronforrás épült vagy épül rákkezelés céljára. Martonvásáron lehetőség fog nyílni ilyen klinikai kísérletekre, először az Európai térségben.

NEW PARADIGM IN NEUTRON RESEARCH – NEW OPPORTUNITIES AT COMPACT ACCELERATOR BASED NEUTRON SOURCES

Ferenc Mezei^{1,2} László Rosta²

¹*Mirrotron Kft., 1121 Budapest, Konkoly-Thege Miklós út 29-33.*

²*Wigner Research Centre for Physics, 1121 Budapest, Konkoly-Thege Miklós út 29-33.*

Radiography and other observations with the use of neutron beams have already played an important role in industrial applications. However, due to the costs and limited accessibility of neutron sources, these applications only became routine practice where their use was considered unavoidable. By the development of neutron instrumental methods the available neutrons can now be put to use with an efficiency some 1000-10000 times superior to that commonly achieved just 20 years ago. Thus the so called compact neutron sources with low costs, intensity and foot print now make neutron beam studies much more accessible in industrial and university environment.

NEUTRONKUTATÁSOK A BUDAPESTI KUTATÓREAKTORNÁL – 60 ÉV EREDMÉNYEI ÉS A KÖVETKEZŐ ÉVTIZED PERSPEKTÍVÁI

Rosta László

Wigner Fizikai Kutatóközpont, 1121 Budapest, Konkoly-Thege Miklós út 29-33.

Az MTA csillebérci kampuszán 60 éve megbízhatóan működik a Budapesti Kutatóreaktor (BKR), amely a kutatási és mérnöki feladatok széles körét szolgálja ki 15 mérőberendezésével, sugárzásos neutronbefogás, neutronszórás/diffrakció valamint képalkotási technikák alkalmazásával. Az elmúlt pár évben a BKR-nál nemzetközileg is egyedülálló műszer-együttest és szakmai kompetenciát fejlesztettünk ki elsősorban anyagvizsgálati feladatok sokrétű megoldására.

A Budapesti Kutatóreaktor – az eredetileg és alapvetően fizikai alap kutatásokra megépített nagyberendezés – egyre inkább nyitottá vált a más tudományágak felől érkező igényekre valamint az ipari felhasználás, innovációs és technológiatranszfer lehetőségeire. A reaktor hatvan éves történetét áttekintve példákat mutatunk be a legjelentősebb eredményekből, melyek jól szemléltetik az itt folyó szerteágazó innovációs tevékenységet. Radioizotópok előállítása, nukleáris műszerek fejlesztése és gyártása, neutronnyalábokkal végezhető anyagvizsgálatok, technológia fejlesztési, minőségellenőrzési alkalmazása vagy besugárzással végezhető anyagmódosítás kereskedelmi célokra – mind a reaktor komplex és multidiszciplináris hasznosításának esetei.

A nukleáris kutatási infrastruktúra és különösen az európai neutron központok száma drasztikus változáson fog keresztül menni a következő évtizedben. Az extrém nagy berendezések fogják elsősorban kielégíteni az egész kontinens neutronkutatási szükségleteit (pl. a Svédországban két milliárd eurós beruházással épülő csúcsberendezés, az ESS - European Spallation Source), ill. a besugárzott anyagok tulajdonságainak vizsgálatát és a radioizotópok előállítását. A BKR azon közepes méretű létesítmények egyike, amely a következő évtizedben tovább fog működni; egyfelől a Kormány 3.6 milliárd forint támogatásával új fűtőelem készlet beszerzése van folyamatban, ami 2025-26-ig biztosítja az üzemelést, másfelől a működési engedély 2033-ig szóló meghosszabbításának előkészítése folyamatban van. A BKR szándékában áll ebben az időszakban továbbra is magas szintű szolgáltatásokat biztosítani a hazai és régióbeli felhasználók számára, valamint megteremteni a folyamatosságot egy következő generációs, a reaktort a csillebérci kampuszon kiváltó, gyorsító bázisú neutronforrás létesítésével.

THE BUDAPEST RESEARCH REACTOR – 60 YEARS OF TRADITIONS IN NUCLEAR SCIENCE AND APPLICATIONS FUTURE TRENDS IN NEUTRON RESEARCH

László Rosta

Wigner Research Centre for Physics, 1121 Budapest, Konkoly-Thege Miklós út 29-33.

This year the Budapest Research Reactor (BRR) turned 60 – it went critical for the first time on March 25, 1959. This was a major milestone in the development of science and technology in Hungary. Since then BRR has remained the largest operating Research Infrastructure in Hungary. This new facility triggered a large number of activities in the research on various physical phenomena, especially in neutron physics, reactor physics, solid state (condensed matter) physics, health physics as well as in nuclear chemistry, radiation protection, and it has even enabled Hungary to start to design and produce new nuclear equipment and also to venture into isotope production.

BRR has always been an important base facility for applied research, innovation and technology transfer. Regarding the above type of activities the major aspects of reactor utilization with significant and direct economic/societal impact are as follows: a) application of the reactor – irradiation facilities and neutron beam techniques – for supplying products to various sectors of the society, such as industry, healthcare, commerce, education.... b) developments of scientific methods and tools to be used in the nuclear/neutron research sector. For example, isotope production as well as technical support for the nuclear energy sector have made significant contributions to the multi-billion HUF economy. Or, technology transfer and production of neutron instrumentation by spin-off SMEs resulted in significant export commercial income.

BRR is thought to be an important component of the European network of neutron facilities, thus BRR management and the Hungarian neutron user community is engaged in the continued operation of the reactor for the five years to come and seeking for solutions to extend high level neutron beam availability in the country beyond 2025 (fresh fuel procurement is underway), as well as in fostering the collaboration of the European neutron centres. In the changing world, where neutron research is going to be concentrated at very high power/capacity centres, BRR is a scarce medium size facility to remain operational for a decade and beyond, by extending the current operating licence by 2033. A modernisation of the research equipment around the reactor is also meant. In this period planned compact accelerator driven neutron sources of national/regional scale to be constructed by the middle of 20s will provide new opportunities for research, training and commercial purposes. In a longer term the upgrade of such an accelerator driven facility can eventually replace BRR. In the meantime BNC facilities should serve as research and training ground for a decade or so, until compact sources become available and go to routine operation. Transforming the reactor and its infrastructure into a compact accelerator based neutron sources will establish another 3-4 decades of operation of a modern medium flux neutron facility in Budapest.

**2019. október 10.
csütörtök**

a

„Vértes Attila Ifjúsági Nívódíj”

elnyerésére benyújtott

közlemények

PÁLYÁZATI FELHÍVÁS



A „Vértes Attila Alapítvány” nevű közhasznú szervezet (a továbbiakban: Alapítvány), együttműködésben az MTA Radiokémiai Tudományos Bizottságával, (a továbbiakban: MTA RKTB) és a Magyar Kémikusok Egyesületével (a továbbiakban: MKE), a 35 évnél fiatalabb kutatók kiemelkedő kutatási eredményeinek elismerésére ösztöndíjat alapított

„Vértes Attila Ifjúsági Nívódíj”

elnevezéssel.

A Vértess Attila Ifjúsági Nívódíj (a továbbiakban: Nívódíj) 2019-ben azoknak a 35 évnél fiatalabb kutatóknak adományozható, akik a radiokémia tudományok területén végzett kutatási témájuk kidolgozásában az utolsó két évben kimagasló eredményt értek el.

Az eredményeket saját kutatási munkájából írt, minimum 4, maximum 6 oldal terjedelmű dolgozat, valamint az MKE közös szervezésében évente zajló "Őszi Radiokémiai Napok" konferencián tartott előadás alapján a szakértői kuratórium ítéli oda. A dolgozat alapját képezheti egy, referált folyóiratban már megjelent vagy megjelenésre elfogadott cikk, de a 4-6 oldalas dolgozatot minden pályázónak meg kell írni. Ebben az esetben az eredeti cikket is mellékelni kell, és fel kell sorolni a dolgozat irodalomjegyzékében. (A dolgozat megírásához alkalmazandó sablon a felhíváshoz csatolva.)

A dolgozatot angol vagy magyar nyelven kell megírni, és tartalmazzon egy 100-400 szavas angol- és magyar nyelvű kivonatot. Amennyiben a dolgozat alapja már megjelent cikk, ügyelni kell rá, hogy ábrák, táblázatok változtatás nélküli átvételéhez meg kell kérni a cikk kiadójának engedélyét. A dolgozatban a pályázónak első szerzőnek kell lenni.

A Nívódíj két kategóriában ítélhető oda:

I. kategória: Vértess Attila Ifjúsági Nívódíj

Ezt a díjat nem kaphatja olyan személy, aki azt korábban már legalább két alkalommal elnyerte.

II. kategória: Vértess Attila Ifjúsági Nívódíj, Különdíj

Az I kategória nyertese nettó 80.000,- Ft, azaz nyolcvanezer forint összegű Vértess Attila Ösztöndíjban részesül. Az II kategória nyertese nettó 50.000,- Ft, azaz ötvenezer forint összegű Vértess Attila Ösztöndíjban részesül. A Különdíj azoknak a sikeres pályázóknak adományozható, akik második, vagy további helyezést értek el.

Oklevél illeti meg a díjazott fiatal kutatót és témavezetőjét. Az okleveleket az MKE készítteti el, és azt a MTA RKTb elnöke, az MKE képviselője és az Alapítvány képviselője írja alá. Az elismerő okleveleket az Őszi Radiokémiai Napokon az MTA RKTb elnöke vagy delegáltja, a Szakértői Kuratórium elnöke vagy delegáltja és a Vértess Attila Alapítvány képviselője adja át ünnepélyes keretek között.

Az ösztöndíjat a nyertesek részére az Alapítvány biztosítja és utalja át a díjazottaknak a Szakértői Kuratórium jegyzőkönyve, és a díjazottak által kitöltött személyi adatlap alapján. A díjazott az ösztöndíjat oktatási intézményekben folytatott tanulmányokra, kutatásra, vagy külföldi tanulmányútra köteles fordítani.

Az ösztöndíj odaítéléséről az Alapítvány által felkért Szakértői Kuratórium dönt. A Szakértői Kuratórium elnöke: az Alapítvány alapítója, vagy annak delegáltja.

Tagjai:

- Az MTA RKTb elnöke

A beérkező közleményeket bíráló szakértők:

- Wojnárovits László, a kémiai tudomány doktora,
- Kónya József, a kémiai tudomány doktora,
- Zagyvai Péter, a kémiai tudomány kandidátusa.

A bíráló szakértők helyébe azok bármilyen okból történő visszalépése esetén az Alapítvány kuratóriuma jogosult más személyt felkérni.

Tanácskozási jogú tagok:

- az MTA RKTb titkára (egyben a Szakértői Kuratórium titkára) és
- az MTA RKTb Munkabizottságok elnökei vagy delegáltjaik.

Állandó meghívottak:

- Az Alapítvány kuratóriuma.

A Szakértői Kuratórium a Nívódíjra vonatkozó tudnivalókat, továbbá ezt a pályázati felhívást a "Őszi Radiokémia Napok" konferencia felhívással együtt teszi közzé az MKE honlapján.

Az írásos pályázati munkát a konferencia honlapján lévő on-line jelentkezési rendszeren keresztül kell benyújtani, DOC vagy RTF fájlba szerkesztve. A pályázathoz tartozó további anyagokat (pályázati űrlap, társszerzői nyilatkozat, hallgatói státusz igazolása, beszkenelve (PDF vagy JPEG, esetlegesen a folyóiratcikk DOI számot is tartalmazó PDF verziója) pedig egy tömörített ZIP fájl formájában e-mail-en kérjük beküldeni (Kasztovszky Zsolt, e-mail: kasztovszky.zsolt@energia.mta.hu). Az adminisztratív melléletek egy eredeti, aláírt példányát az Őszi Radiokémiai Napok regisztrációs pultjánál kérjük a konferencia kezdetén leadni. A pályázattal kapcsolatban további felvilágosítás a konferencia szakmai szervezőjétől (Kasztovszky Zsolt, e-mail: kasztovszky.zsolt@energia.mta.hu, tel: 06-1-392-2222/3143) kérhető.

A pályázat benyújtási határideje 2019. szeptember 10. A szükséges formanyomtatványok és sablonok letölthetők a konferencia honlapjáról.

Budapest, 2019. május 24.

Dr. Androsits Beáta
az MKE igazgatója

Dr. Homonnay Zoltán
a Vértesséki Alapítvány Kuratóriumának elnöke

A NAGYENERGIÁJÚ BESUGÁRZÁS ÖMLEDÉKES SZÁLKÉPZÉssel ELŐÁLLÍTOTT POLIETILÉN SZÁLAKRA GYAKOROLT HATÁSÁNAK VIZSGÁLATA

Tatár Balázs^{*1}, Takács Erzsébet², Molnár Kolos^{1,3}, Mészáros László^{1,3}

¹*Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Polimertechnika tanszék,
1111, Budapest, Műegyetem rkp. 3.,*

²*Energiatudományi Kutatóközpont, Energia-és Környezetbiztonsági Intézet, Sugárgémiái
Laboratórium, 1121, Budapest, Konkoly-Thege Miklós út 29-33.*

³*MTA-BME Kompozittechnológiai Kutatócsoport, 1111, Budapest, Műegyetem rkp. 3.*

*- A Nívódíjra pályázó

Absztrakt

A kutatás keretein belül forró levegőárammal segített ömledékes szálképzéssel állítottunk elő szálakat, amelyeket gammasugárzásnak vetettünk alá: 50 és 200 kGy közötti dózisok hatását vizsgáltuk. A morfológiai vizsgálatok megmutatták, hogy a dózis növelésével a mind a kristályos részarány, mind a kristályolvadási hőmérséklet csökkent. A kristályolvadás feletti hőmérsékleten a besugárzott szálak megtartották alakjukat, míg a referencia minta teljesen ömledék állapotba került. A szálakon végzett szakítóvizsgálatok alapján elmondható, hogy a szálak szakadási nyúlása besugárzás hatására nagymértékben megnőtt, húzószilárdságuk kismértékben csökkent, rugalmassági modulusuknak 100 kGy elnyelt dózis környékén volt maximuma. A vizsgálatok alapján elmondható, hogy a térhálós polietilén szálak alkalmasak nagy ütésállóságú önerősített kompozitok előállítására.

Abstract

In this thesis low-density polyethylene fibres were prepared using air-assisted melt spinning and irradiated with doses ranging from 50 to 200 kGy. The morphological investigation showed, that the degree of crystallinity and the melting temperature of the materials decreased with the absorbed dose. Above the crystalline melting temperature, the irradiated fibres retained their shape, while the non-treated ones melted. The results of tensile tests showed that the maximum strain increased greatly with the absorbed dose, while the tensile strength decreased slightly. The elastic modulus reached its maximum around 100 kGy. We concluded that the irradiated fibres could be an efficient reinforcing material in self-reinforced composites.

1. BEVEZETÉS

A kompozitok felhasználásának bővülésével, fejlődésével a mérnökök új kihívások elé néznek. A kompozitok széleskörű elterjedése, és a környezettudatosság népszerűsödése az újrahasznosíthatóság előtérbe kerülését eredményezte. A kompozitok az újrafeldolgozás során bekövetkező szálrövidülés miatt, az erősítetlen polimereknél is nagyobb kihívással néznek szembe ezen a téren [1]. Számos más előnyük mellett erre a problémára is megoldást kínálnak az önerősített kompozitok, amelyek az eredendően jó kompatibilitás miatt rövidebb szálakkal is képesek funkcionálni. Ezeknek az előállítása azonban bonyolult technológiákat igényel, amelyekkel képesek elkerülni a szálak teljes megolvadását feldolgozás során, ez pedig jelentősen megnehezíti az elterjedésüket [2].

Az ömledékes szálképzés olyan ipari szálgyártó eljárás, amellyel oldószerek használata nélkül állíthatók elő néhány mikronos, vagy akár az alatti átmérőjű polimer szálak. A technológia szempontjából kritikus, hogy az alapanyag a feldolgozási körülmények között könnyen deformálható legyen. A kissűrűségű polietilén (LDPE) nem a legelterjedtebb

alapanyaga ennek a technológiának, de léteznek olyan változatok, amelyek megfelelők a gyártáshoz. Az eljárás során a polimer granulátumot extrúzió segítségével ömledék állapotba hozzák, majd, sok esetben ömledékszivattyúval megnövelt nyomáson sajtolják át a szálképző szerszám furatain. A furatokból kilépő szálakat a szerszámfejből kiáramló forró levegő ragadja magával, ömledék állapotban tartva és megnyújtva azokat. A nyújtott szálakat a kollektoron gyűjtik össze, ennek alakja lehet dob, szíj vagy rács is. Az ömledékes szálképzés egyik legnagyobb előnye, hogy az eljárás nem igényel oldószereket, ez különösen jelentős polietilén alapanyag esetében, amelyet igen nehéz oldatba vinni. [3].

A polimerekben nagyenergiájú sugárzás eredményeképpen degradáció és térhálósodás egyaránt jelentkezhet. Az, hogy melyik jelenség a domináns a kettő közül, a polimerlánc ismétlődő egységétől függ. A polietilén esetén a térhálósodás dominál, ellentétben például a polipropilénnel, amelynél a degradáció a domináns. Besugárzásos térhálósítás során a polimer átlagos molekulatömege, valamint az elágazódások száma is növekszik. Kellően nagyfokú térhálósodás során az egész anyag egyetlen molekulává kapcsolódhat össze. A molekulaszervezet megváltozása módosítja a polimer mechanikai tulajdonságait, kémiai stabilitását, valamint hő- és tűzállóságát [4, 5].

Kang és társa [6]0 kutatásukban széles tartományban vizsgálták az elnyelt dózis hatását ultranagy molekulatömegű polietilén (UHMWPE) lemezekre. Kimutatták, hogy 120 kGy és 250 kGy dózissal besugárzott minták esetén a kisebb dózissal besugárzott anyaghoz képest a nagyobb dózis nem okozott számottevő növekedést a keresztkötések számában. Továbbá 120 kGy dózis hatására jelentős szakítószilárdság növekedést figyeltek meg a referenciához képest. A besugárzás körülményeit tekintve vizsgálták az atmoszféra hatását. Az, hogy nitrogén vagy levegő volt a környező gáz, a vizsgált tulajdonságokban nem okozott nagy eltérést.

Dias és társai [7] LDPE lemezeket térhálósítottak elektronbesugárzással 10 és 100 kGy közötti dózisokkal, és ezekből készítettek polimer habot 229 °C-os kemencében. Azt tapasztalták, hogy a 60 kGy dózissal besugárzott minta még képes volt habot alkotni, de a 80 és 100 kGy-el besugárzottak már nem, 10 kGy dózis esetén szintúgy sikertelen volt a habosítás. Ezekből az eredményekből látszik, hogy 60 kGy fölött már jelentősen növelhető az anyag hőállósága.

Knack [8]0 szabadalmában térhálós polietilénből készült szűrőpapír előállításával foglalkozott. A szálakat ömledékes szálképzéssel állította elő, és β -sugárzással térhálósította. A térhálósítás hatásait 35-160 kGy dózisintervallumban vizsgálta folyóképesség (MFI) méréssel. Besugárzás hatására az anyag folyóképessége nagymértékben csökkent, az egyik minta MFI-je 100 kGy hatására 180 g/10 percről 1-2 g/10 percre esett, egy másik minta 160 kGy elnyelése után 190 °C-on pedig egyáltalán nem került ömledékállapotba.

A bemutatott eredmények alapján úgy tűnik, hogy a nagyfokú hőállóság eléréséhez nagyjából 100 kGy dózis elnyelése szükséges, de már kisebb dózisoknak is jelentős hatása lehet. A polimer húzási rugalmassági modulusa térhálósodás hatására valószínűleg nőni fog, de 150-200 kGy-es dózis után, további besugárzás hatására csökkenhet, ezt célszerű elkerülni. A szakítószilárdság változása nem volt egységes a bemutatott kutatásokban. A szakadási nyúlás minden esetben csökkent. A besugárzás során jelenlévő atmoszférának nincs jelentős hatása.

A kísérleteink célja, hogy olyan szálas szerkezetű polietilén mintát állítsunk elő, amely a polimer krisztallitok megolvadása mellett szilárd halmazállapotban marad, megtartja a szál alakját, és így az kompozitgyártásra alkalmas marad. Ehhez polietilén szálak forró levegőárammal segített ömledékes szálképzéssel történő előállítását és azok 50, 100, 150 és 200 kGy dózisokkal történő besugárzását végeztük el. A vizsgálatok során feltártuk a minták megolvaszthatóságát, és a besugárzás hatását a mechanikai, illetve morfológiai tulajdonságokra.

2. FELHASZNÁLT ANYAGOK ÉS ESZKÖZÖK

2.1 A szálak előállítása

A kísérlethez LDPE-ből állítottunk elő szálakat, a felhasznált alapanyag DOW LDPE PG 7008 (Dow Chemical Company, USA) volt. Az alapanyag gyártója által megadott mechanikai tulajdonságok a következők voltak: húzási rugalmassági modulus: 160 Mpa; húzószilárdság: 10 Mpa; szakadási nyúlás: 450%. A szálak gyártása egy lépésben, ömledékes szálképző berendezésen történt. A gép egy Labtech Scientific LE8-24C extruderből és egyedileg gyártott szálképző szerszámból, valamint forró levegő fúvó egységből állt. A szálak előállítását két különböző beállítás mellett végeztük 'A': extrúziós hőmérséklet: 240 °C; szerszám hőmérséklete: 240 °C, extrudercsiga fordulatszáma: 100 fordulat/perc, illetve 'B': extrúziós hőmérséklet: 250 °C; szerszám hőmérséklete: 250 °C, extrudercsiga fordulatszáma: 100 fordulat/perc. A morfológiai vizsgálatoknál az eredeti granulátumot is vizsgáltuk, amelyet 'G'-vel jelöltünk. Az előállított szálkötegeket az Izotóp Intézet Kft-ben sugározták be, ⁶⁰Co gamma forrással, 1 kGy/óra dózisteljesítménnyel, lezárt kémcsövekben, szobahőmérsékleten.

2.2 Vizsgálati módszerek

Az előállított szálak átlagos átmérőjét pásztázó elektronmikroszkópi (SEM, JEOL JSM 6380LA, Jeol Ltd., Japán) felvételek alapján határoztuk meg. A SEM vizsgálat előtt a mintákat vékony aranyréteggel vontuk be a feltöltődés elkerülése érdekében. Mintánként 100 szál átmérőjét mértünk meg, amelyhez az ImageJ nevű szoftvert használtunk.

A besugárzás morfológiára gyakorolt hatását egy Q2000 típusú differenciális pásztázó kaloriméterrel (DSC, TA Instruments, USA) tártuk fel. A DSC mérések során kétszeri felfűtési ciklust alkalmaztunk, a mintákat a gép készenléti hőmérsékletéről, 35 °C-ról, 10 °C/perc fűtési sebességgel fűtötte 160 °C-ra. A kísérlet szempontjából fontos kristályolvadási hőmérséklettartomány LDPE esetében 110 °C körül található, így olyan tartományt választottunk, amely ezt biztosan tartalmazza. A görbék kiértékelését a gyártó TA Universal Analysis nevű programjával végeztük, szigmoid virtuális alapvonalillesztéssel. A kristályos részarány kiszámításához a 100%-ban kristályos PE kristályolvadási entalpiáját 293 J/g-nak vettük [9].

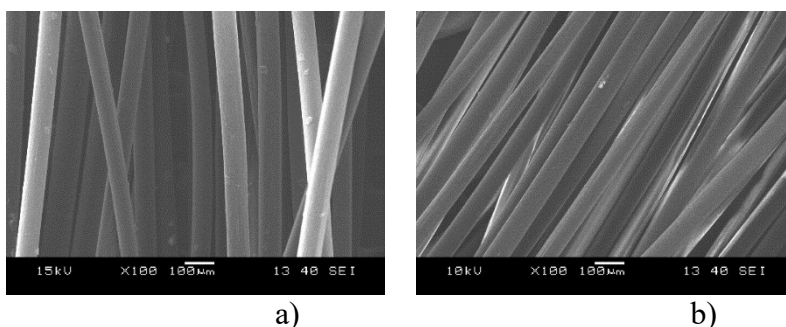
Az 'A' jelű minta esetében hősokk tesztet is elvégeztünk, amely során besugárzás nélküli, illetve 200 kGy dózist kapott mintát Q500 típusú termogravimetriai analizátorba (TA Instruments, USA) helyeztük és 50 °C/perc fűtési sebességgel 120 °C-ra fűtöttünk, amely hőmérsékleten 5 percig tartottuk a mintát. A vizsgált minták tömege ~ 5 mg volt.

A szakítóvizsgálatok előtt a szálak épségének megőrzése, valamint az egységes befogási hossz biztosításának érdekében, a szálakat egyesével mintatartó keretekbe ragasztottuk. A keretek teljes magassága 40 mm volt, belső magasságuk (a befogási hossz) pedig 25 mm, a keretek oldalán lévő papírcsíkot a vizsgálat előtt ollóval elvágtuk. A méréshez előkészített szálak átmérőit BX51M típusú fénymikroszkóp (Olympus, Japán) segítségével, a befogási hossz közepénél egyesével lemértük. A szakítóvizsgálatot egy Zwick Z005 (Zwick, Németország) típusú univerzális terhelőgéppel végeztük. A szakítás sebessége egységesen 10 mm/perc volt. A kísérlet során 10-10 jó mérést végeztünk. A húzási rugalmassági modulus kiértékelésénél húr modulust számoltunk a 0,05%-os és 0,25%-os nyúlások között.

3. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

3.1 Az előállított szálak elektronmikroszkópi vizsgálat

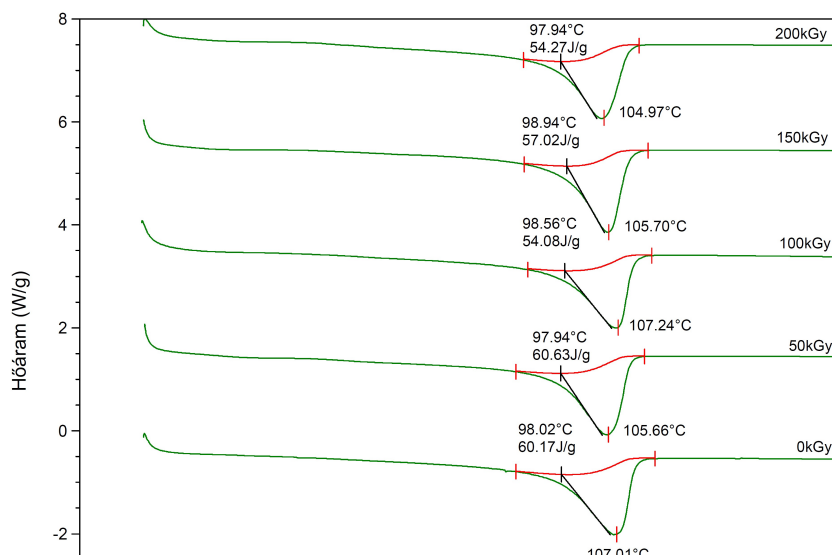
Az 1. ábra az előállított szálakról készített jellemző SEM felvételeket mutat. Jól látszik, hogy a beállítási paraméterektől függetlenül felületi hibáktól mentes szálakat sikerült előállítani. A vizsgált mintáknál a szálátmérő kis szórású, és a szál mentén sem változik számottevően. A különböző extrúziós paraméterekkel előállított szálak átmérője nem tér el egymástól jelentős mértékben. Mindezt a szálátmérő mérés is alátámasztotta, ugyanis az 'A' esetben ez $77,2 \pm 9,2 \mu\text{m}$ -re, a 'B' esetben pedig $67,4 \pm 7,6 \mu\text{m}$ -re adódott, azaz a szórások kicsinek mondhatóak. Bár ha kis mértékben is, de a magasabb hőmérsékletű előállítás csökkentette a szálak átmérőjét.



1. ábra: Különböző paraméterekkel előállított szálakról készített SEM felvételek.
a) 240 °C-os; b) 250 °C-os feldolgozási hőmérséklet

3.2 DSC vizsgálatok

A granulátumok esetében a besugárzás hatására a kristályolvadási entalpia 50 kGy fölött kis mértékben csökkent (2. ábra). Ennek az oka, hogy a besugárzás nem csak az amorf részekre hat, hanem a kristályos részekben is megjelennek ún. befagyott szabad gyökök, amelyek kristályolvadáskor keresztköteket hozhatnak létre. Azaz a kristályos részarány elnyelt dózis függvényében mutatott csökkenése a térhálósodás bekövetkeztére utaló jel.



2. ábra: Különböző dózissal besugárzott granulátumok első felfűtési görbéi

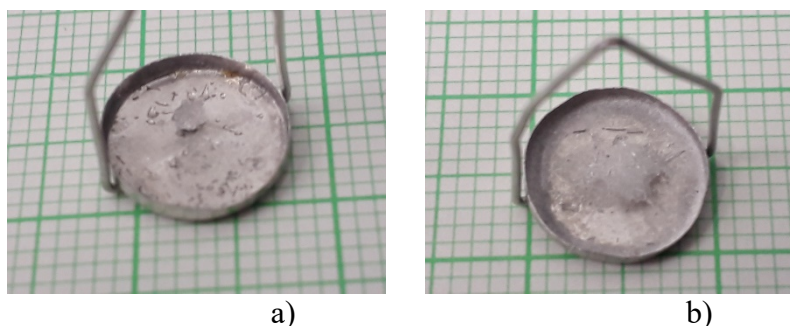
A szálminták esetében a görbék jellegre nagyon hasonlóan alakultak. A kiértékelés során kapott eredményeket az 1. táblázat tartalmazza. A szálminták esetében a kristályolvadási hőmérséklet nem változott jelentősen a granulátumokon mérthez képest, különböző dózisok esetén szintűgy csökkenő tendenciát mutatott. A kristályolvadási entalpia azonban

nagymértékben csökkent a granulátumokéhoz képest. Ez a változás a második felfűtési görbéken is jelen van, azonban kisebb mértékben, így a jelenség magyarázata a szálak nagy fajlagos felületén történő gyors hőleadás és a makroszkopikus felület torzításának együttes hatása lehet. Az 'A' minta esetén az entalpia a granulátumokon mért 55-60 J/g értékről 45-50 J/g-ra csökkent, a 'B' minta esetén 40-45 J/g-ra, ennek oka a kisebb szálátmérő lehet. A kristályolvadási entalpia, akárcsak a granulátumok esetében az elnyelt dózis növekedésével csökkent.

Minta jele	Elnyelt dózis [kGy]	Kristályolvadás hőmérséklete [°C]	Kristályolvadás entalpiája [J/g]	Kristályos részarány [%]
G	0	107,0	60,2	20,5
	50	105,7	60,6	20,7
	100	107,2	54,1	18,5
	150	105,7	57,0	19,5
	200	105,0	54,3	18,5
A	0	106,8	52,3	17,8
	50	106,5	48,7	16,6
	100	106,5	47,6	16,2
	150	106,4	42,3	14,4
	200	105,2	44,3	15,1
B	0	107,1	44,4	15,2
	50	106,5	60,0	20,5
	100	106,2	43,3	14,8
	150	105,6	42,1	14,4
	200	105,7	42,9	14,7

1. táblázat: A DSC vizsgálatok eredményei

A mintákat hősokk vizsgálatnak tettük ki, amelynél jól látható, hogy a besugárzás nélküli esetben a minta megolvadt és gömbszerűvé alakult (3. ábra a). A besugárzott minta esetén annak ellenére, hogy a kristályolvadási hőmérséklet fölött tartottuk az anyagot, megmaradt a szálak szerkezete (3. ábra b). Ezzel igazoltuk, hogy a térhálósodás valóban megtörtént.



3. ábra: A szálak 120 °C-os 5 perces hőkezelés utáni állapota
a) besugárzás nélküli 'A' minta; b) 200 kGy-t elnyelt 'A' minta

3.3 A szakítóvizsgálatok eredményei

Az alapanyaghoz képest a szálak húzószilárdsága és rugalmassági modulusa jelentősen nőtt, a szakadási nyúlásuk pedig jelentősen csökkent (2. táblázat). A szálak kisebb keresztmetszete miatt kisebb valószínűséggel fordul bennük elő olyan hibahely, amelyből a törés/szakadás kiindulhat. A besugárzás hatására a minták húzószilárdsága csökkent, szakadási nyúlásuk nőtt, rugalmassági modulusuk pedig az 'A' minta esetén az 50-100 kGy tartományban nőtt, majd csökkent, a 'B' minta modulusa pedig végig növekedett.

A húzószilárdság csökkenésének az oka az lehet, hogy az amorf részekben képződő keresztkötések és láncszakadások rontották az amorf és a kristályos fázis kapcsolatát. A húzószilárdság csökkenéséhez továbbá hozzájárulhatott, ha kis mértékben is, a kristályos

részarány csökkenése. A rugalmassági modulus növekedése egyértelműen az amorf részekben kialakuló keresztkötések okozta molekula mozgékonyság csökkenésére vezethető vissza.

Minta sorszáma	Elnyelt dózis [kGy]	Húzószilárdság [Mpa]	Szakadási nyúlás [%]	Rugalmassági modulus [Mpa]
Alapanyag	0	8,0	450	160
A	0	33,8±4,2	64±13	237±43
	50	35,2±8,3	83±27	248±56
	100	29,0±3,5	110±33	244±39
	150	25,2±3,9	131±60	222±47
	200	23,0±3,1	97±29	227±32
B	0	32,3±3,7	66±28	200±36
	50	29,8±2,7	103±45	198±22
	100	26,4±2,7	106±34	230±46
	150	22,7±2,8	100±46	217±30
	200	21,6±2,7	150±55	232±29

2. táblázat: A szakítóvizsgálatok eredményei

4. ÖSSZEFOGLALÁS, ÉRTÉKELES

A kutatás keretein belül sikeresen állítottunk elő polietilén szálakat ömledékes szálképzéssel, amelyeket 50, 100, 150 és 200 kGy γ -sugárzásnak tettünk ki. A morfológiai vizsgálatok megmutatták, hogy a dózis növelésével a kristályos részarány kissé csökkent, ami a térhálósodás közvetett jele. A szakítóvizsgálatok során megállapítottuk, hogy a szálak szakadási nyúlása besugárzás hatására nagymértékben megnőtt, húzószilárdságuk lecsökkent, rugalmassági modulusuknak 100 kGy-es dózis környékén volt a maximuma. A vizsgálatok alapján megállapítható, hogy megfelelően megválasztott dózis esetén a térhálós polietilén szálak alkalmasak lehetnek nagy ütésállóságú önerősített kompozitok vagy fokozott hőállóságú szűrők előállítására.

5. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A kutatás a Bolyai János Kutatási Ösztöndíj támogatásával valósult meg.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] K. L. Pickering et al., *Woodhead Publishing*, Cambridge, **2010**
- [2] T. Czvikovszky et al., *Műegyetemi Kiadó*, Budapest, **2000**
- [3] D. Zhang, *Woodhead Publishing*, Cambridge, **2014**
- [4] A. Charlesby, *Pergamon Press*, New York, **1960**
- [5] S. Rouif, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **2005**, 236, 68.
- [6] P. H. Kang et al., *Radiation Physics and Chemistry*, **2001**, 60, 79.
- [7] <https://www.ipen.br/biblioteca/2007/pps23/12463.pdf> [Megtekintve: 2019.09.16.]
- [8] I. Knack, WO 2014/032879 A1, Németország, **2014**
- [9] <http://www.tainstruments.com/pdf/literature/TN048.pdf> [Megtekintve: 2019.09.16.]

LANTANOIDA-BENTONITOK SZERKEZETI VÁLTOZÁSA HŐKEZELÉS HATÁSÁRA

**Kovács Eszter Mária^{*1}, Csákvári Szabolcs², Homonnay Zoltán², Kuzmann Ernő²,
Klencsár Zoltán³, Kónya József¹, M. Nagy Noémi¹**

¹Debreceni Egyetem TTK, Fizikai Kémiai Tanszék, Imre Lajos Izotóplaboratórium, Debrecen

²ELTE Kémiai Intézet, Budapest

³Energiatudományi Kutatóközpont, Budapest

*- A Nívódíjra pályázó

Absztrakt

Lantanoida (Y, La, Ce,)-perklorát oldatok alkalmazásával lantanoida-bentonitokat készítettünk, majd a mintákat 250°C, 360°C és 500°C-on hőkezeltük. Hőkezelés után vizsgáltuk a szerkezetet ⁵⁷Fe Mössbauer-spektroszkópiával, röntgendiffrakcióval (XRD) és elektromágneses rezonancia (EMR) spektroszkópiával. A lantanoida-bentonitoknak hőkezelés hatására történő szerkezeti átalakulását az Mössbauer-spektroszkópiás, XRD és EMR mérések egyöntetűen mutatják, amelyekben a szmektit spektrumjárálék relatív előfordulása a hőmérséklet növekedésével csökken, miközben a csillámé egyre csak növekszik. Tehát a lantanoidákkal módosított bentonitok 500°C-os kezeléssel csaknem teljesen átalakulnak lantanoida-csillámmá.

Abstract

Lanthanide bentonites were prepared using lanthanide (Y, La, Ce,) perchlorate solutions. After the preparation the samples were heat treated at 250 °C, 360 °C, 500 °C. The structure was examined by ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy, x-ray diffraction (XRD), and electromagnetic resonance spectroscopy (EMP). The structural transformation of lanthanide bentonites by heat treatment is uniformly demonstrated by Mössbauer-spectroscopy, XRD and EMR, where the relative occurrence of spectral contribution of smectite decreases with increasing temperature, while that of mica increases. Thus, bentonites modified with lanthanides are almost completely converted to lanthanide mica by treatment at 500 °C.

1. BEVEZETÉS

A bentonit agyagkőzet egyik alkalmazási területe a nukleáris hulladékok tárolása. A hasadványok között is előforduló valamint az aktinoidaionok (pl.: Am³⁺) kémiai analógjaként tekintett lantanoidaionok szorpciójának és migrációjának vizsgálata fontos annak megítélésében, hogy a javasolt helyek alkalmasak-e a nukleáris hulladékok geológiai elhelyezésére. Mivel a nukleáris hulladékok tárolása során jelentős mennyiségű hő fejlődik, a tároló kőzet hő hatására történő szerkezeti változásait is ismerni kell [1-2].

A bentonit fő alkotó agyagásványa, a szmektit csoportba tartozó rétegszililkát (montmorillonit) megduzzad és behatol a törésekbe, lyukakba, és ezáltal kis áteresztőképességű fizikai akadályt képez. Emellett a szmektit geológiai gátként adszorbeálja a nem kívánt kationokat az áthatoló oldatokból. A szakirodalmak szerint a szmektit alkalmazásának egyik akadálya a szmektit illit alakulása hő hatására. Ekkor a hőmérséklet növekedésével egyre kisebb lesz a kationcserélő kapacitása és duzzadóképesége. A tudományos cikkek főként ezzel a szmektit-illit átalakulással foglalkoznak K⁺-ion jelenlétében [3]. Az öregedés hatására történő szmektit csillámfázisú átalakulásáról is beszámoltak [4-6]. Tekintettel a felszíni folyamatok összetettségére, fontos megérteni azokat a mechanizmusokat, amelyek ezeket a fázisátalakulásokat befolyásolják. A közzétett adatok

gyakran különböznek egymástól, és nehéz összehasonlítani az eredményeket, és következtetéseket levonni [7-9].

Korábbi Mössbauer mérések alapján [12,14] tudjuk, hogy a lantanoida-bentonitok előállítása során oktaéderes helyen lévő Fe^{3+} -ionok kerülhetnek a rétegek közti térbe, illetve léphetnek ki a szerkezetből. Munkánk célja annak vizsgálata, hogy lantanoida-bentonitok hőkezelése során megjelenik-e a vas a rétegek közti térben, illetve történnek-e szerkezeti változások az agyagközetben. Ezért ^{57}Fe Mössbauer-spektroszkópia, XRD, EMR és XRF analízist végeztünk Ln-bentonitokon. Foglalkozunk az Y-bentonittal is, mivel az ittrium sok tekintetben a lantanoida-ionokhoz hasonló.

2. KÍSÉRLETI ELJÁRÁS

A Ca-bentonit Istenmezejéről származik. Ásványos összetétele röntgendiffrakciós meghatározás alapján: 72% montmorillonit, 6% krisztobalit+opál CT, 2% kvarc, 2% kaolinit, 2% kalcit, 3% plagioklász, 4% csillám, 2% kálicföldpát 7% amorf, mely szilikát szemcsékből áll. Elemanalízis alapján a kiindulási Ca-bentonit összetétele: 73,29% SiO_2 , 18,71% Al_2O_3 , 2,98% Fe_2O_3 , 1,54% CaO és 3,48% MgO . A légszáraz montmorillonit minta d(001) bázislaptávolsága 1,465 nm. Kalciumionokat tartalmaz kicserélhető kationként, vagyis a bázislaptávolság értéke jó egyezést mutat a kétértékű ionokra jellemző értékkel. A kationcsere-kapacitása (CEC) egyértékűionra számolva $8,1 \cdot 10^{-4}$ mol/g, kétértékű ionra nézve $4,1 \cdot 10^{-4}$ mol/g és háromértékű ionra nézve $2,7 \cdot 10^{-4}$ mol/g; amit ammónium-acetátos módszerrel határoztunk meg [10].

A lantanoida-bentonitokat Ca-bentonitból állítottuk elő. Ekvivalens mennyiségben szuszpendáltuk a Ca-bentonitot és a lantanoida (Y, La, Ce)-perklorát oldatot ($\text{pH} = 4,5-5,5$; $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) 5 órán keresztül Edmund Büchner rázatóasztalon. Az eljárást háromszor ismételtük meg, majd a végterméket háromszor desztillált vízzel mostuk. A minták hőkezelését 250°C , 360°C és 500°C -on, 4 órán keresztül végeztük.

A minták lantanoidaion és vasion koncentrációit röntgen-fluoreszcencia spektroszkópiával (XRF) határoztuk meg. A porított mintákból pasztillákat készítettünk kézi pasztillázó géppel (nyomás: 100 bar), majd XRF módszerrel vas-, és lantanoidaion tartalomra vizsgáltuk. A XRF-készülék jellemzői: SL80180 80 mm^2 felületű, 0,025 mm vastagságú berillium ablakos Si (Li) detektor, ITRP-10-es jelerősítő, 7500M-1x4 kriosztát, Oxford Industries S6000 röntgencső. A Fe^{3+} - tartalom mérését 20 kV-os gyorsítófeszültséggel, wolfrám röntgencsővel végeztük. A Ln^{3+} méréséhez $185 \text{ MBq } ^{241}\text{Am}$ forrást használtunk. A mérési idő minden esetben 1800 másodperc volt, a mérési bizonytalanság $<0,1\%$, kimutatási határ $0,001\%$.

A módosított Ln-montmorillonitok d(001) bázislap távolságát és ásványos összetételét röntgendiffrakcióval (XRD) határoztuk meg. A méréseket Philips PW1710 típusú diffraktométerrel végeztük a Magyar Földtani és Geofizikai Intézetben. A röntgenfotonokat Cu $K\alpha$ -vonalán, 30mA áramerősséggel és 40kV-on állítottuk elő, grafit monokromátorral szűrtük, a beolvasási sebessége $2^\circ 2\theta \text{ min}^{-1}$ volt. Az ásványos összetételt az egyes ásványokra jellemző reflexiók relatív intenzitása és az ún. kísérleti korund-faktorok alapján számítottuk [11].

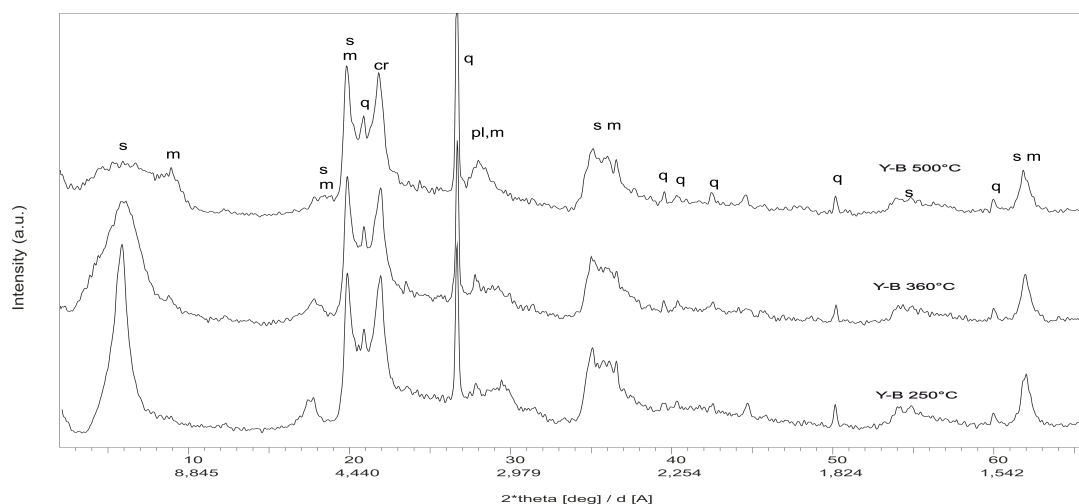
A ^{57}Fe Mössbauer spektroszkópiai méréseket az előállított kationcserélt bentonitokon és a Ca-bentonit pormintákon végeztük el. A por minták kis vastartalma miatt kb. 50 mg cm^{-2} felületi sűrűséget biztosítottunk a zárható köralakú polietilén tartókban. A Mössbauer-mérések állandó gyorsulású mozgatót alkalmazó, WISSEL típusú Mössbauer-spektrométerekkel történtek transzmissziós geometriában. A Mössbauer-spektrumokat szobahőmérsékleten és cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén (80 K) mértük. Az alacsony hőmérsékletű mérésekhez JANIS típusú hélium kriosztátot alkalmaztunk. A sugárforrás $1,85 \text{ GBq}$ aktivitású Rh mátrixba diffundált ^{57}Co volt. A sebességkalibráció az α -Fe fólia mérésének segítségével történt. Az izomereltolódásokat ehhez képest adtuk meg. A mérések akár 4 napig is eltartottak kevesebb vasat tartalmazó minták esetében. A Mössbauer-

spektrumok kiértékelése Moss Winn-program segítségével történt, a spektrumokra Lorentz-típusú görbét illesztettünk a legkisebb négyzetek módszerével.

Az elektromágneses rezonancia (EMR) spektroszkópia méréseket szobahőmérsékleten végeztük Bruker ElexSys E500 spektrométerrel, mindegyik esetben kb. 50 mg Ce-montmorillonit porral. Az EMR mérések körülményei: 100 kHz modulációs frekvencia, 5G modulációs amplitúdó, ~ 2 mW mikrohullámú teljesítmény és mikrohullám frekvencia a $f \approx 9,3$ GHz-nél. A spektrumokat 100-10900 G mágneses térerősség-tartományban pásztáztuk, ~ 84s-es seprési idővel, mindegyik esetben 4 sörést gyűjtve 2048 adatcsatornán.

3. EREDMÉNYEK ÉS DISZKUSSZIÓ

A 250°C, 360°C és 500°C-on hőkezelt Y-montmorillonit minták röntgen diffraktogramjait mutatjuk be az 1. ábrán. Az Y-bentonit XRD diffraktogramja hőkezelés előtt megegyező csúcsokat mutat a hőkezelt Y-bentonit XRD diffraktogramjával, kivéve azt, hogy a csillám csúcsa megjelenik. A muszkovit relatív előfordulása fokozatosan növekszik, a montmorillonit tartalma pedig csökken, a hőkezelés hőmérsékletének emelkedésével. Ez azt mutatja, hogy a hőkezelések hatására a montmorillonit csillámmá alakul át. A fázisátalakulás sebessége növekszik a hőkezelés hőmérsékletének emelkedésével.

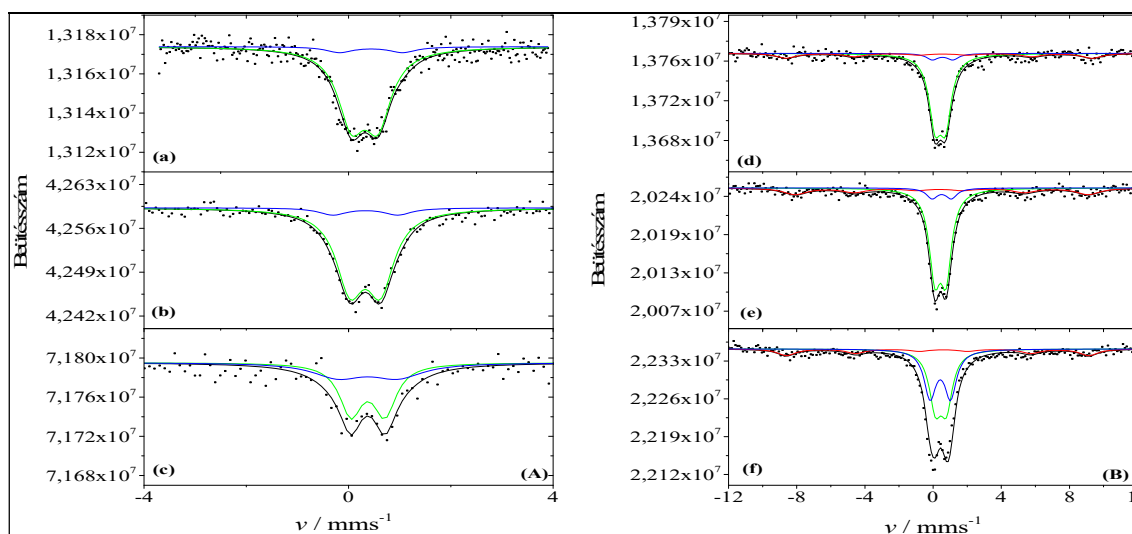


1. ábra: A 250°C (a), 360°C (b) és 500°C-on (c) hőkezelt Y-montmorillonit XRD spektrumai, (s: szmektit, m: csillám; q: kvarc, cr: krisztobalit, pl: plagioklász)

A 250°C (a), 360°C (b) és 500°C (c) hőmérsékleten kezelt montmorillonit 293 K és 80 K-en felvett ^{57}Fe Mössbauer-spektrumait a 2. ábrán mutatjuk be. A szobahőmérsékleten felvett Mössbauer-spektrumokat két dublettre bontottuk. Az 1. táblázatban foglaltuk össze a Mössbauer-spektrumok paramétereit. Az első dublett (D_1) Mössbauer-paramétereit, azaz az izoméreltolódása (δ [mm/s]) és kvadrupólus-felhasadása (Δ mm/s) megfelelnek a nagyspinű Fe(III) kísérleti paramétereinek [5, 12-13].

Ennek alapján megállapíthatjuk, hogy a D_1 Fe(III) mikrokörnyezetet mutat. Korábbi kutatások alapján tudjuk, hogy az ilyen paraméterekkel rendelkező dublettek a montmorillonitban oktaéderes helyzetben található Fe(III)-ra jellemzőek [12]. Hasonlóan, a második dublett (D_2) adatai szintén Fe(III) mikrokörnyezetet mutatnak, viszont a kvadrupólus-felhasadása kb. duplája a D_1 -nek. Ez az agyagásványoknál tipikusan megfelel a transz helyzetben levő Fe(III)-nak. Ebből következtetve azt mondhatjuk, hogy szobahőmérsékleten kettő dublettet különböztetünk meg, egy cisz Fe(III) és egy sokkal kisebb arányban előforduló transz Fe(III) mikrokörnyezetet. Ez azért meglepő, mert a montmorillonit általában nem tartalmaz transz helyzetű vasat. Ugyanakkor a Ce-, La- és Y- montmorillonitok 80K spektrumában a szobahőmérsékleten felvett spektrumokhoz hasonlóan a két dublett mellett további mágnesesen felhasadt részt is tartalmaz (S=szextett), amely a rétegeközi térben interkalálódott

vasatomok jelenlétére utal. Hasonló eredményt kaptunk hőkezelés nélkül a lantanoida-bentonitok 80K-en felvett Mössbauer-spektrumánál [12,14], vagyis az oktaéderez Fe(III) már a lantanoida-ionokkal való módosítás következtében megjelenik a rétegek között.



2. ábra: A 250°C (a,d), 360°C (b,e) és 500°C-on (c,f) hőkezelt Y-montmorillonit 293 K (bal oldal), 80 K (jobb oldal) mért ^{57}Fe Mössbauer spektrumai

Az 1. táblázat adatai alapján azt is megállapítottuk, hogy a D₂ dublettnak az előfordulása fokozatosan növekedett a hőkezelés hőmérsékletének emelkedésével, míg a szextett „S” komponens relatív hányada kissé csökkent.

Figyelembe véve az XRD eredményeit, vagyis azt, hogy a montmorillonit muszkovitá alakul át és azt a tényt, hogy a transz Fe(III) oktaéderez helyet foglal el a muszkovitban Mössbauer-spektroszkópiával követhető a montmorillonit muszkovitá való átalakulása. Az 1. táblázatban összefoglalt Mössbauer-spektrumok paraméterei azonban nem adnak pontos adatokat a transzformáció sebességéről. Azt viszont biztosan látjuk az XRD és Mössbauer-spektroszkópia által, hogy ásványtranszformáció következik be.

Hőkezelés hőmérséklete		250°C		360°C		500°C	
MS mérési hőmérsékletek		293 K	80 K	293 K	80 K	293 K	80 K
D ₁	A (%)	92,50	74,80	91,50	68,00	61,40	44,50
	δ (mm/s)	0,32($\pm$ 0,12)	0,42($\pm$ 0,01)	0,33($\pm$ 0,01)	0,43($\pm$ 0,01)	0,38($\pm$ 0,02)	0,46($\pm$ 0,01)
	Δ (mm/s)	0,52($\pm$ 0,02)	0,62($\pm$ 0,03)	0,65($\pm$ 0,01)	0,65($\pm$ 0,02)	0,66($\pm$ 0,01)	0,65($\pm$ 0,03)
D ₂	A (%)	7,50	7,10	8,50	8,60	38,60	38,70
	δ (mm/s)	0,44($\pm$ 0,11)	0,55($\pm$ 0,14)	0,33($\pm$ 0,13)	0,51($\pm$ 0,12)	0,38($\pm$ 0,10)	0,42($\pm$ 0,16)
	Δ (mm/s)	1,24($\pm$ 0,29)	1,20($\pm$ 0,22)	1,27($\pm$ 0,23)	1,13($\pm$ 0,31)	1,17($\pm$ 0,29)	1,20($\pm$ 0,27)
S	A (%)		18,10		23,40		16,80
	δ (mm/s)		0,47($\pm$ 0,15)		0,43($\pm$ 0,11)		0,43($\pm$ 0,10)
	B (T)		55,79($\pm$ 1,04)		53,44($\pm$ 0,71)		55,14($\pm$ 0,71)

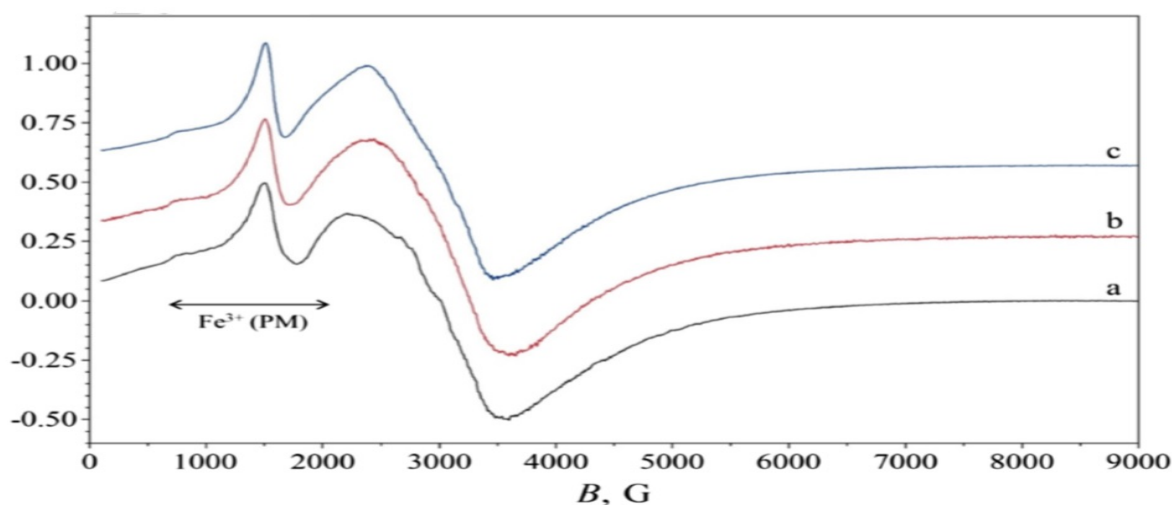
1. táblázat: 250°C, 360°C, 500°C-on hőkezelt Y-bentonit 293 K-en és 80K-en felvett Mössbauer spektrum paraméterei

A hőkezelt cérium- montmorillonit minták EMR spektrumait a 3. ábrán mutatjuk be. A spektrumot kb. a 700 G-tól 2000 G-ig terjedő tartományban vettük fel. A 3. ábrán a „Fe³⁺ (PM)” –el jelölt rész egyenlő a $g_{\text{eff}} \approx 9,5$ -3,3-mal, ami a paramágneses Fe³⁺-ionok jelenlétére utal. Ez az eredmény a korábbi eredményekkel [15] összhangban asszociálható az oktaéderez helyzetben lévő Fe³⁺-ionokkal. Az EMR jel alakja ebben a tartományban a rombicitás jelenlétére utal, amely az oktaéder Fe³⁺ ligandum környezetéhez kapcsolódik [16]. Ez

mérsékelt kvadrupólus-felhasadás eloszlást eredményez a megfelelő ^{57}Fe Mössbauer-spektrumban, ami valószínűleg a kapcsolódó kvadrupólus dublett(ek) csúcsainak további kiszélesítéseként jelentkeznek.

Az XRD diffraktogramok által kimutatott montmorillonit-muszkovit fázisátalakulása (1. ábra), valamint a cisz- és transz-oktaéderes Fe^{3+} helyek arányának változása összekapcsolható az EMR jel alakjának fokozatos változásával (szűküléssel). Ezt 1580 G körül ($g_{\text{eff}} \sim 4,2$) láthatjuk, amikor a hőkezelés hőmérséklete 250 ° C-ról (3a. ábra) 500 ° C-ra növekszik (3c. ábra). A Ce-bentonitok EMR-spektrumaiban megjelenik egy kiszélesedett csúcs, amelynek középpontja 3000 G körül van ($g_{\text{eff}} \sim 2,2$), ami a magas vaskoncentrációjú montmorillonitok jellemző tulajdonsága [15]. Ez sok apró mágneses ionokat tartalmazó részecskékből származhat, mint pl. a vas-oxidok és/vagy a rétegek közötti térben lévő vas-oxid-hidrátok [15]. Ugyanezek a részecskék felelősek a szextett komponens megjelenéséért a 80 K-en felvett ^{57}Fe Mössbauer spektrumban (1. táblázat, 2. ábra).

Összességében úgy látjuk, hogy az EMR spektrumok eredményei összhangban vannak az XRD és a Mössbauer –spektroszkópia eredményeivel.



3. ábra: A 250°C (a), 360°C (b) és 500°C-on (c) hőkezelt Ce-montmorillonit EMR spektruma

4. KÖVETKEZTETÉSEK

A lantanoida-bentonitok röntgen diffraktogramja (XRD) a montmorillonit muszkovittá való fázisátalakulását mutatja 250 ° C, 360 ° C és 500 ° C-on történő hőkezelés következtében. Ez az átalakulás fokozatos növekedést mutat a hőkezelés hőmérsékletének emelkedésével. Ezzel egyidejűleg a hőkezelt lantanoida-montmorillonitok ^{57}Fe Mössbauer-spektrumában egy új dublett jelent meg, amely a Fe^{3+} transz-oktaéderes helyéhez rendelhető. A Fe^{3+} transz-oktaéderes elhelyezkedése a muszkovitban jellemző, nem pedig a montmorillonitban. Ezenkívül egy további mágneses felhasadást figyelhetünk meg a 80K-en készült ^{57}Fe Mössbauer-spektrumban, ami a rétegek közötti vas jelenlétére utal. Az EMR spektrumok is a rétegek közötti térben interkalált vas-oxidok és/vagy vas-oxid-hidrátok jelenlétét mutatják, ezzel megerősítve a Mössbauer-spektroszkópia eredményeit. Az eredményeink alapján a montmorillonitban jelen lévő vas helyzetét tisztázni lehet. A hőkezelés során illit keletkezését nem észleltünk. A kialakuló csillám ásvány kationcsere-kapacitása és duzzadásképesége egyaránt rosszabb, mint a montmorillonité, ami a nukleáris hulladéktárolást tekintve nem kedvező.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Lundber D. J. *Radioanal. Nucl. Chem.* **2018** 316, 849-854.
- [2] Schindler M. et al. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2015** 153, 15-36.
- [3] Meunier A. *Springer-Verlag Berlin Heidelberg* **2004** 240-248.
- [4] Bala P. et al. *Bull. Mater. Sci.* **2000** 23, 61 –67.
- [5] Heller-Kállai L. et al. *Phys. Chem. Miner.* **1981** 7, 223 –238.
- [6] Keller W. D. et al. *Clay Clay Miner.* **1986** 34, 187 –197.
- [7] Slaný M. et al. *Appl. Clay Sci.* **2019** 176. 11-20.
- [8] Dinali G. S. *Envir. Intern.* **2019** 128, 279-291.
- [9] Awad A. M. et al. *Sep. Pur. Tech.* **2019** 228.
- [10] Richards L. A. *US dept. agr. handbook* **1957** 60.
- [11] Klug, H. P. et al. *Wiley, New York*, **1954** 716.
- [12] Kovács E. M. et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* **2017** 522, 287-294.
- [13] Coey J.M.D. *At. Energy Rev.* **1980** 18, 73–123.
- [14] Kuzmann E. et al. *Hyperfine Interact.* **2016** 237(1), 1–8.
- [15] Lück R. et al. *Chem. Pap.* **1993** 47, 79 –84.
- [16] Klencsár Z. et al. *Phys. Chem. A.* **2018** 122, 3190–3203.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A dolgozat a GINOP-2.3.2-15-2016-00008 számú projekt keretében, az Európai Unió támogatásával, az Európai Regionális Fejlesztési Alap társfinanszírozásával valósult meg.

A szerzők köszönettel tartoznak Dr. Kónya Péternek a XRD mérésekért és Prof. Dr. Simon Ferencnek az EMR mérésekért.

DGA GYANTA VIZSGÁLATA AKTINIDÁK, ILLETVE Y ELVÁLASZTÁSÁRA

Groska Judit*, Vajda Nóra, Molnár Zsuzsa, Bokori Edit

RadAnal Kft., 1121 Budapest Konkoly-Thege M. út 29-33.

*- A Nívódíjra pályázó

Absztrakt

A DGA extrakciós kromatográfiás gyantát vizsgáltuk egyensúlyi, redox és oszlopkísérletekben. Radiostroncium meghatározásához egy korábbi koronaéteres Sr elválasztáson alapuló módszert egészítettünk ki DGA oszlopos Y-elválasztással, így az ^{90}Y aktivitásából visszaszámoltuk a vele eredetileg szekuláris egyensúlyban lévő ^{90}Sr anyaelem aktivitását. Np generátort hoztunk létre az ^{243}Am megkötésével DGA oszlopon és a vele szekuláris egyensúlyban lévő ^{239}Np nyomjelző lemosásával. Am előkoncentráálásának lehetőségét vizsgáltuk víz- és talajmintákból. Gyors és hatékony módszert dolgoztunk ki Th, U, Np, Pu és Am szelektív elválasztására DGA oszlopon.

Abstract

The DGA extraction chromatographic resin was investigated through redox potential, batch uptake and column experiments. For radiostrontium determination an existing method (based on the separation of Sr using crown ether) was combined with the separation of Y using a DGA column. The activity of ^{90}Sr was calculated from the activity of its daughter, ^{90}Y , in case of secular equilibrium. Np generator was created: ^{243}Am was retained on a DGA column and its daughter nuclide, ^{239}Np was eluted. Preconcentration of Am was investigated from water and soil samples. A fast and efficient method was developed for the separation of Th, U, Np, Pu and Am on a DGA column.

1. BEVEZETÉS

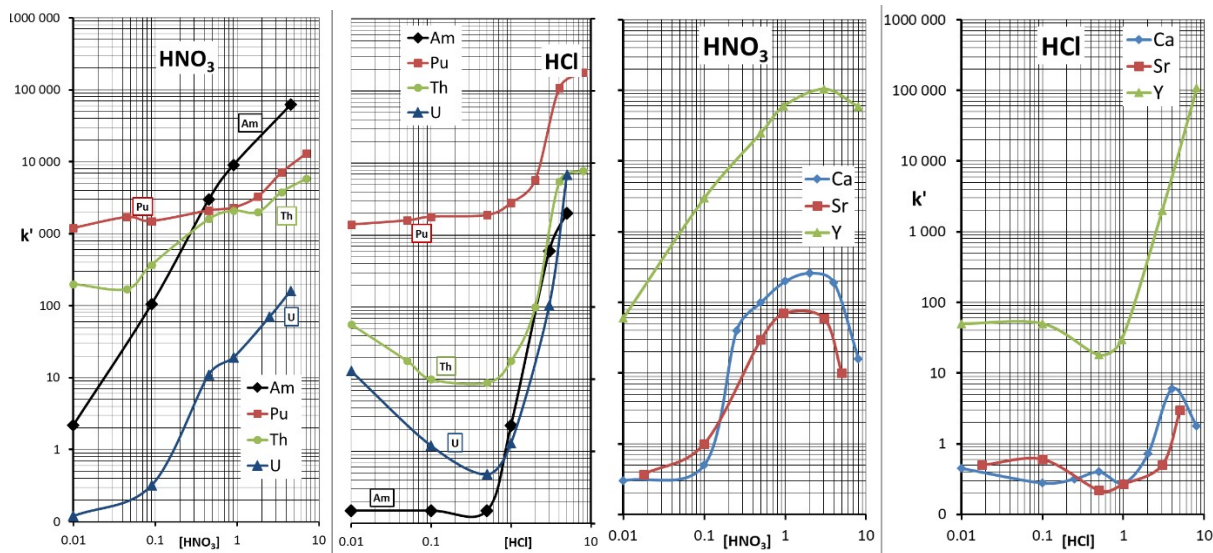
Munkám során a DGA extrakciós kromatográfiás gyantát vizsgáltuk aktinidákra és Y-ra egyensúlyi, és oszlopkísérletekben. Több alkalmazási lehetőséget is találtunk:

- Y elválasztási módszert dolgoztunk ki ^{90}Sr méréshez,
- ^{239}Np generátort hoztunk létre ^{243}Am használatával,
- Előkoncentráást dolgoztunk ki Am-ra bizonyos mintatípusok esetén,
- Legfőbb célunk pedig módszer kifejlesztése volt aktinidák elválasztására egyetlen DGA oszlopon.

2. A DGA IRODALMI ÖSSZEFOGLALÓJA

Az N,N,N',N'-tetra-n-oktil-diglikolamid, azaz a DGA molekula két karbonil és 1 éteres oxigénje segítségével ionasszociációs komplexet képez megfelelő ionsugarú +2 és afölötti oxidációs állapotú kationokkal. A molekula különlegessége, hogy a háromértékű ionokat, mint az Y^{3+} és az Am^{3+} igen erősen képes megkötni. A kötésben 3-4 DGA molekula veszi körül a központi iont, különleges térszerkezetet hozva létre. A DGA-t analitikai célokra extrakciós kromatográfiás gyantaként alkalmazzuk.

A DGA extrakciós kromatográfiás gyantát Amerikában az Eichrom [1], Európában a Triskem [2] gyártja. A gyantában DGA extrahálószer kötnek inert hordozóra. Az Eichrom megadja a gyanta fizikai adatait, melyek segítségével a kapacitás faktor (k') értéke számítható (ld. a kísérleti részben). Ez az érték megmutatja, hogy hány ml eluenssel kell az oszlopot mosni az adott species megjelenéséig az átfolyt oldatban. A DGA gyanta irodalmában rendelkezésünkre állnak az Am(III), a Pu(IV), a Th(IV) és az U(VI), illetve az alkáli földfémek és az Y kapacitás faktor értékei sósav és salétromsavkoncentráció függvényében (1. ábra). Megállapíthatjuk, hogy ezek mindegyike jól kötődik tömény salétromsavból és sósavból a DGA-n.

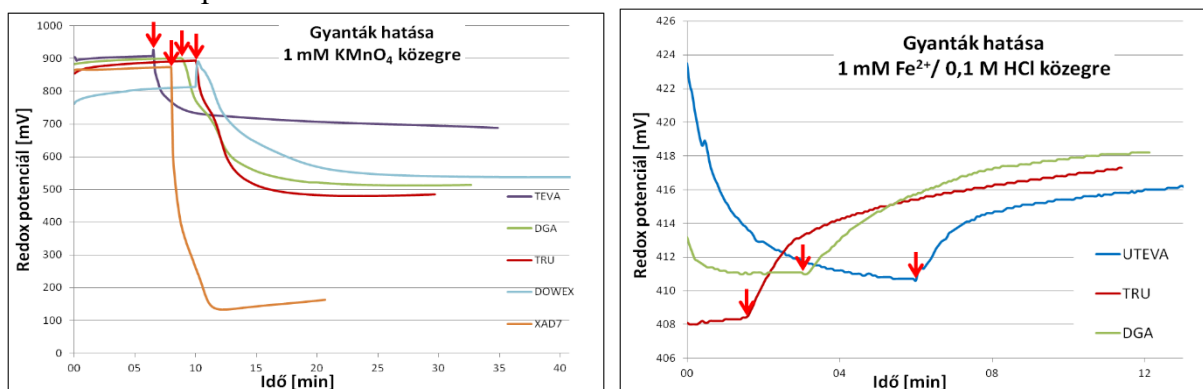


1. ábra: Az aktinidák, a Ca, Sr, és az Y k' értékei HCl- és HNO_3 koncentráció függvényében

3. A DGA TULAJDONSÁGAINAK KÍSÉRLETI VIZSGÁLATA

3.1 Redox vizsgálatok

A veszprémi Pannon Egyetemen Deák Emese segítségével redoxpotenciál méréseket végeztünk. Több különböző gyanta hatását vizsgáltuk a közeg redoxpotenciáljára, melyeket a 2. ábrán különböző színekkel jelöltem. Az első elrendezésben KMnO_4 oldat redoxpotenciálját követtük nyomon az idő függvényében. A gyanta hozzáadása a rendszerhez minden esetben azonnali redoxpotenciál csökkenést okozott.



2. ábra: Redox szerek potenciál változása gyanták hozzáadásának hatására

Ez azt jelenti, hogy a gyanta anyaga a KMnO_4 ionokat redukálja. Ennek mértéke az extrahálószer nélküli Amberlite® XAD7HP hordozó esetében a legnagyobb, a zölddel jelölt DGA gyanta közepes mértékben redukál a TRU gyantához hasonlóan. A Fe(II) ion gyakran használt, közepesen erős redukálószer, melyet a gyanták kis mértékben oxidáltak – ezt a redoxpotenciál növekedése jelzi. A gyanták tehát befolyásolják a redoxpotenciált. Emiatt az

extrakciós kromatográfiás oszlopokon nem mindegyik oxidáló, ill. redukálószerrel állítható be az aktinidák kívánt oxidációs állapota.

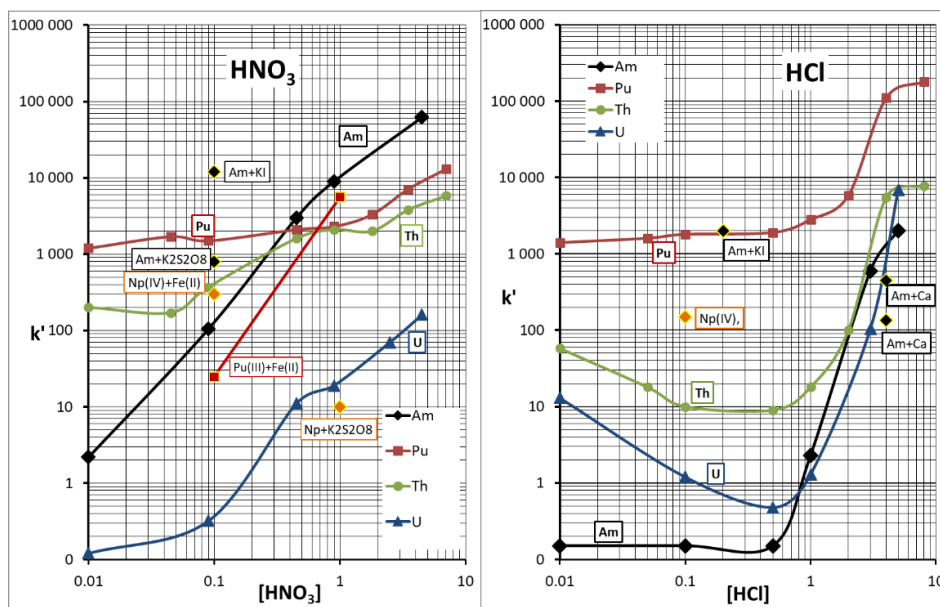
3.2 Egyensúlyi vizsgálatok

Egyensúlyi kísérleteinkben a DGA gyantát (tömege w) ismert kezdeti aktivitású (A_0) vizes oldattal (térfogata: V_{aq}) ráztuk az egyensúly beálltáig, majd mértük a vizes fázis egyensúlyi aktivitását (A_s). Ez alapján a lenti képlettel számoltuk ki a k' értékét.

$$k' = \frac{A_0 - A_s}{A_s} * \frac{V_{aq}}{V_{extr}} * \frac{V_s}{V_m} \quad V_{extr} = \frac{w * 0,4}{d_{extr}}$$

1. képlet: k' értékek számítása [3]

Kimértük az irodalomban nem szereplő egyes aktinida specieszek [Pu(III), Np(IV és VI)] értékét különböző redox reagensek (Fe^{2+} , I^- , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) segítségével. Meglepő eredményeket kaptunk: pl az Am k' értéke kevés KI jelenlétében híg HNO_3 -ban 10000 fölé nő a KI nélküli 100 alatti értékhez képest. A $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ jelenléte is jelentősen növeli az Am kötődését 0,1 M HNO_3 -ban. Így több egyensúlyi mérést is végeztünk, melyek néhány eredményét a 3. ábra mutatja, saját eredményeinket az irodalmi értékek (lsd. 1. ábra) görbéivel együtt ábrázoltuk.



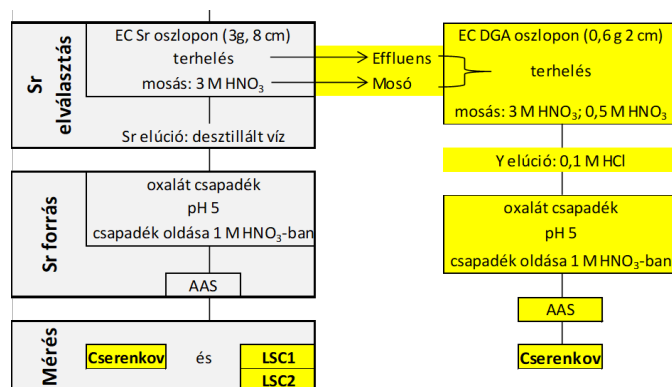
3. ábra: Az aktinidák egyes k' értékei sósav- és salétromsavkoncentráció függvényében

4. ALKALMAZÁS Sr-90 MÉRÉSHEZ

4.1. Y elválasztási módszer Sr-90 méréshez [4]

Radioaktív Sr izotópok nagy mennyiségben keletkeznek az U-235 termikus hasadása során. A bomlássorozatban 4 relatíve hosszú felezési idejű radionuklid van: ^{89}Sr , ^{90}Sr , ^{90}Y és az ^{91}Y . Ezek mindegyike tisztán béta sugárzó, ezért meghatározásukhoz kémiai elválasztás szükséges. Atomerőművi balesetek vagy nukleáris robbantások esetén a Sr és Y izotópok együtt kerülnek ki a természetbe. A radiostroncium biológiailag nagyon veszélyes, mert ha a tápláléklánccal az emberi szervezetbe kerül, beépül a csontokba és hosszú időn át károsítja a csontvelőt.

A radiostroncium (^{89}Sr és ^{90}Sr) elválasztására a 2009-es ISO 18589-5 szabvány 3 eljárást ajánl. Az első, a klasszikus eljárás, csapadékképzések sorozatán alapszik, beleértve a Sr koncentrált salétromsavas elválasztását a Ca-tól. A második eljárásban a ^{90}Sr -nel szekuláris egyensúlyban lévő ^{90}Y -et választják el folyadék-folyadék extrakcióval. A harmadik, legújabb módszer extrakciós kromatográfiás Sr elválasztás Sr szelektív koronaéterrel.



4. ábra: A Sr és Y elválasztás sematikus rajza

Laboratóriumunkban eddig az utóbbi eljárást alkalmaztuk (az ábrán szürkével jelölve), ehhez kapcsolom hozzá a második eljárásban említett Y elválasztást DGA extrakciós kromatográfiás oszloppal végezve (az ábrán sárgával kiemelve). Az Y-ot a Sr oszlop effluenséből választottuk el, majd oxalátosan tisztítottuk.

A Sr és az Y forrás aktivitását Cserenkov, illetve LSC technikával mértük közvetlenül a forrás elkészülése után, majd 2 hét után újra mértük. Ezzel a gyors módszerrel egy napon belüli eredményeket kaphatunk mind a négy lehetséges nuklidra (amennyiben a ⁹⁰Sr–⁹⁰Y egyensúly az elválasztás megkezdése előtt beáll).

5. ALKALMAZÁS AKTINIDÁK MÉRÉSÉHEZ

Az aktinidák hosszú felezési idejű, nagy radiotoxicitású izotópjai a természetbe kikerülve nagy veszélyt jelentenek. Alfa-bomló, nehezen mérhető nuklidok, ezért meghatározásukhoz radiokémiai feldolgozás szükséges. A legfőbb aktinidák: a Th, az U, a Np, a Pu és az Am. A Th, U, Np és Pu kinyeréséhez már régóta jól bevált extrahálószerket használnak, az Am-ot azonban ezek kis mértékben, vagy egyáltalán nem tudják megkötni. Ezért évtizedek óta próbálkoznak új extrahálószerke kifejlesztésével, az egyik ígéretes jelölt a DGA.

5.1. Np generátor

Np generátornak olyan módszert nevezünk, mellyel az ²⁴³Am anyaelem mellől a ²³⁹Np elválasztható. Az ²⁴³Am hosszú felezési idejű, alfa bomló izotóp, melybe leányeleme, a viszonylag rövid felezési idejű ²³⁹Np kb. 2 hét alatt belenő, a szekuláris egyensúly eléréséig. Mindkét nuklidnak van kisenergiás gamma vonala, így mennyiségüket gamma méréssel határoztuk meg. A ²³⁹Np nyomjelzőként használható az alfa bomló ²³⁷Np viselkedésének tanulmányozásához.

Kimértünk az irodalomból nem ismert egyes Np k' értékeket egyensúlyi és oszlopkísérletekkel (3. ábra). Módszerünkben 2 ml ismert aktivitású, leányelemével egyensúlyban lévő Am oldatot terheltünk DGA oszlopra 1 M HNO₃/ 0,1 M K₂S₂O₈ közegből, melyben a Np k'-je 20, az Am-é pedig 9000 körüli. Az oszlopot 8 ml 1 M HNO₃/ 0,1 M K₂S₂O₈ oldattal mostuk, és az átfolyt oldatokat Np-frakcióvá egyesítettük. Az oszlopot 1 M HNO₃ oldattal mostuk, majd lezártuk. 2 hét múlva a Np 10 ml 1 M HNO₃/ 0,1 M K₂S₂O₈ közeggel újra eluálható volt. A Np frakció a Np-ot közel 100%-ban tartalmazta.

5.2. Előkoncentráció

Az Am kapacitás faktor értékei alapján a DGA gyanta alkalmas lehet az Am előkoncentrálására nagy mennyiségű vízmintákból is. Modellkísérletet végeztünk: DGA oszlopot vizsgáltunk KI-ot tartalmazó 0,1 M HNO₃ eluens oldattal. Am-mal nyomjelzett eluenssel terheltük az oszlopot, majd inaktív eluenssel mostuk. 5,5 l eluens átfolyása a mindössze 150 mg DGA gyantát tartalmazó oszlopon az Am-ot nemhogy lemosni nem tudta,

de a szivárgás is elhanyagolható volt. Ezután az Am 97%-át 0,1 M HCl oldattal eluálni tudtuk az oszlopról. Kísérletünket úgy ismételtük meg, hogy az eluens oldat készítésénél desztillált víz helyett ásványvizet használtunk és tengeri só isadtunk hozzá. Ebben az esetben az Am 95%-a az első 100 ml oldattal lemosódott. A jelenség okát kutatva rájöttünk, hogy az ásványvíz Ca tartalma volt. Az 1000 ppm-es Ca tartalom az Am kapacitás faktorát 12000-ről 200-ra csökkentette, így ez a módszer nem alkalmazható Am előkoncentrálására tengervízből.

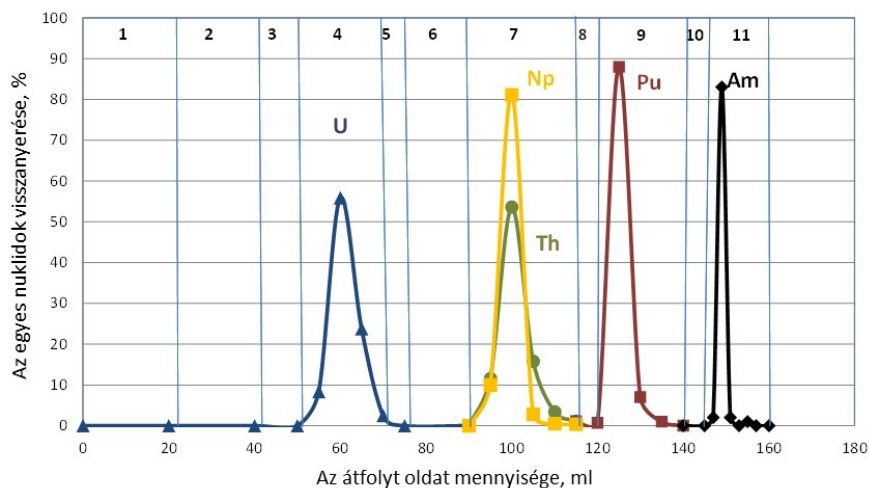
Ezután megvizsgáltuk a 4 M HCl-as közeget is 10000 ppm Ca jelenlétében. Azt tapasztaltuk, hogy az Am 90 %-a 160 ml oldattal lemosható. 40 ml oldat átfolyása azonban 3 %-nál kisebb Am veszteséget okozott. Ez 10 g 4 t%-os Ca tartalmú talajnak felel meg 4 M HCl-ben oldva. Egyensúlyi kísérletekkel kimértük, hogy a Ca koncentráció növelése csökkenti az Am k' értékét. Megállapítottuk tehát, hogy a DGA gyanta előkoncentrálásra alkalmas, de csak kis Ca tartalmú minták esetén. Nagyobb Ca tartalom esetében más, pl. vas-hidroxidos előkoncentrálás közbeiktatása is szükséges.

5.3. A főbb aktinidák szelektív elválasztása egyetlen DGA oszlopon [5]

Egyensúlyi kísérleteink alapján olyan módszer fejlesztésébe kezdtünk, mellyel az aktinidákat egyetlen DGA oszlopon tudjuk elválasztani. A Horwitz et al. által bemutatott módszerből [3] indultunk ki, és megpróbáltuk hozzáilleszteni a Th és Np elválasztását is. A Np azonban folyamatosan szivárgott, így más megközelítést tettünk.

A DGA kapacitásfaktor görbéi alapján magasabb savkoncentráció ideális az aktinidák terheléséhez, melyben az aktinidák redukált (+3 és +4 oxidációs állapotú) formái erősen kötődnek. Tesztjeink alapján a Na_2SO_3 erős redukálószerrel választottuk, mely néhány órán át stabil 4 M HCl-ban. Az ismert zavaró ionok, mint a Ca és a többi alkáli földfém, 4 M HCl-ban kevésbé kötődnek, így lemoshatók az oszlopról. A Fe^{+2} és Fe^{+3} ionok ebben a közegben kötődnek, hatásukat vizsgáltuk, 4 M HNO_3 -val lemoshatók az oszlopról. Először az elúciós közegek, majd a hőmérséklet optimalizálásával a következő elválasztási protokollt dolgoztuk ki 0,5 g DGA gyantát tartalmazó oszlopon az aktinidák elválasztására:

1)	Reduktív terhelés	20-80 ml	25 °C	4 M HCl/ 0,4 M Na_2SO_3
2)	Ca eltávolítás, mosás	20 ml	25 °C	4 M HCl
3)	Oxidáció, Fe eltávolítás	10 ml	30 °C	4 M HNO_3
4)	U(VI) elúció	20 ml	30 °C	0,5 M HNO_3
5)	U mosás	5 ml	30 °C	0,5 M HNO_3
6)	Redukció	15 ml	30 °C	4 M HCl/ 0,05 M Fe(II)
7)	Th-Np(IV) elúció	25 ml	40 °C	0,5 M HNO_3 / 0,05 M oxálsav/ 0,01 M Fe(II)
8)	Th mosás	5 ml	40 °C	0,5 M HNO_3 / 0,05 M oxálsav
9)	Pu elúció (oxidáció)	20 ml	40 °C	0,5 M HNO_3 / 0,05 M oxálsav/ 0,1 M $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$
10)	Pu mosás	5 ml	40 °C	0,5 M HNO_3 / 0,05 M oxálsav
11)	Am elúció	15 ml	40 °C	0,5 M HCl



5. ábra: Az egyes nuklidok elúciós görbéi modellkísérletekben

Az elválasztást modell kísérletekben teszteltük, egyszerre egyetlen nukliddal. A nyomjelzők az egyes kísérletekben: kb 2 Bq ^{241}Am , ^{239}Pu , ^{230}Th , ill. ^{233}U voltak (itt LSC-vel követtük nyomon az elúciót), illetve kb 50 Bq ^{239}Np (ebben az esetben pedig gamma spektrometriával), lsd. 5. ábra. A visszanyerések megfelelően magasak voltak, 85% fölöttiek, a keresztszennyezések pedig 1-2 % alattiak.

Nyomjelzett minták	Frakciók	Visszanyerés az egyes frakciókban (előkoncentrálassal, alfa forráskészítéssel)				
		U	Th	Np	Pu	Am
Teszt	U	96	-	5	15	-
	Th-Np	-	69	80	-	-
	Pu	-	-	0.7	85	-
	Am	-	-	-	-	86
H14-7: 10 ml, hulladék	U	80	-	0.2	2	-
	Th-Np	-	61	79	-	-
	Pu	-	-	-	81	-
	Am	-	-	-	-	63
H14-6: 100 ml, hulladék	U	106	-	-	-	-
	Th-Np	-	56	62	-	-
	Pu	-	-	-	66	-
	Am	-	-	-	-	53

1. táblázat: Az egyes aktinidák visszanyerése a DGA oszlopos elválasztást alkalmazó módszerben

Ezek után valódi hulladékmintákon is alkalmaztuk az eljárásunkat. A hulladékmintákat nyomjelzők (0,1 Bq ^{243}Am , ^{242}Pu , $^{228}\text{Th}/^{232}\text{U}$, 50 Bq ^{239}Np) hozzáadása után ásványi savakkal roncsoltuk, majd szűrés és hidrazinos redukció után $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -dal előkoncentráltuk. A csapadékot szűrtük, 15 ml 0,5 M HCl-ban feloldottuk, és 1 g Na_2SO_3 hozzáadásával redukáltuk. Ezután 4 M-osra állítottuk be a HCl koncentrációját, és rövid időn belül 0,5 g DGA-t tartalmazó oszlopra terheltük. Az elválasztás a már ismertetett szekvencia szerint történt, az egyes frakciók aktivitását NdF_3 -os mikrocsapadékos forráskészítést követően alfa spektrometrián mértek.

Az egyes visszanyerések megfelelően magasak voltak (50 % fölöttiek), az egyes keresztszennyezések pedig alacsonyak (általában 0,5 % alattiak, melyet a táblázatban „-” jelöl).

Új, egyszerű és hatékony módszert dolgoztunk tehát ki aktinidák szelektív elválasztására DGA oszlopon.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] <https://www.eichrom.com/eichrom/products/dga-resins/> [Megtekintve: 2019.09.10.]
- [2] <https://www.triskem-international.com/resins-and-accessories.php?currentPageation=2> [Megtekintve: 2019.09.10.]
- [3] Horwitz, E. P., et al, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2005**, 23, 319.
- [4] Groska J., et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2012**, 291, 707.
- [5] Groska J., et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2016**, 309, 1145.

BETONOK NEUTRON AKTIVÁCIÓJÁNAK KÍSÉRLETI VIZSGÁLATA SUGÁRVÉDELMI SZIMULÁCIÓKHOZ

**Hajdú Dávid^{*1,2}, Dian Eszter^{1,3,4}, Gmélíng Katalin¹, Esben Klinkby^{4,5}, Osán János^{1,6},
Zagyvai Péter^{1,3}**

¹Energiatudományi Kutatóközpont, 1121 Budapest, Konkoly-Thege M. út 29-33.

²Pannon Egyetem, Radiokémiai és Radioökológiai Intézet, 8200 Veszprém, Egyetem u. 10.

³BME Nukleáris Technikai Intézet, 1111 Budapest, Műegyetem rkp. 9.

⁴European Spallation Source – ESS ERIC, Svédország, 22592 Lund, Odarslösvagen 113.

⁵DTU Nutech Risø Campus, Dánia, 4000 Roskilde, Frederiksborgvej 399

⁶IAEA Science and Instrumentation Laboratory, Ausztria, 2444 Seibersdorf

*- A Nívódíjra pályázó

Absztrakt

Az MTA EK környezetfizikai laboratóriumának vezetésével átfogó kutatás készült az Európai Neutronkutató Központ (European Spallation Source – ESS) számára betonok neutron aktivációjának dózis következményeiről. Az újonnan fejlesztett PE-B4C beton mellett az annak alapjául szolgáló Referencia betont és egy általános Skanska betont is vizsgáltunk. Először felaktiválódási kísérleteket végeztünk a Budapesti Kutatóreaktorban. Ezt követően a betonok tényleges összetételét mértük PGAA-val, NAA-val és XRF-fel. Ezek alapján javasoltunk MCNP szimulációkban használható beton összetételeket, melyeket validáltunk is MCNPX-Cinder90 kódok segítségével. Végül egy, az ESS-nél várható besugárzási szcenárióban összehasonlítottuk egy általános beton összetétel alkalmazásával illetve az általunk javasolt beton összetétel felaktiválódása nyomán létrejövő környezeti dózisegyenértékeket, melyek rámutattak a nyomszennyezők fontosságára a felaktiválódással kapcsolatos sugárvédelmi tervezés folyamán.

Abstract

A complex work on dose consequences of neutron activation was carried out for the European Spallation Source (ESS) on three concrete samples: the newly developed PE-B4C-concrete, its Reference concrete and a general Skanska concrete. First, neutron irradiation experiments were performed in the Budapest Research Reactor. Then composition measurements were performed with different analytical techniques (PGAA, NAA, XRF), and on their basis, detailed MCNP concrete material cards were generated and validated with MCNPX-Cinder90 codes. Finally, as an application of the created recommended material cards, a realistic bunker irradiation scenario of the European Spallation Source (ESS) was simulated, the results of which confirmed the importance of accurate determination of trace elements in materials used in safety planning.

1. BEVEZETÉS

Az Európai Neutronkutató Központ (European Spallation Source – ESS ERIC), mely jelenleg is építés alatt áll, a világ legfényesebb neutronforrása lesz [1]. A létesítmény különböző területein megjelenő nagy intenzitású és egyedi spektrumú neutronfluxusok miatt kiemelt figyelmet kell fordítani a sugárvédelmi tervezésre. Ennek kapcsán vizsgáltunk meg 3 betont: az ESS számára fejlesztett PE-B4C betont [2], mely egy 'Referencia betontól' és ~10 w% B4C-ből és polietilénből áll; továbbá a Referencia betont és a 'Skanska betont' [3], melyet jelenleg is használnak az építkezésen. A kutatás során először a Budapesti Kutatóreaktorban (BKR) sugaraztunk be a mintákat, és mértük az aktivitásuk lecsengését, illetve meghatároztuk az összaktivitásban domináns radioizotópok körét. Ezt követően 3 különböző módszerrel: neutron aktivációs analízissel (NAA) [4], prompt-gamma aktivációs

analízissal (PGAA) [5], és röntgen fluoreszcens spektrometriával (XRF) [6] összetétel méréseket végeztünk. Ezen eredmények alapján olyan betonösszetételeket (anyagkártyákat) állítottunk össze, melyek a nominális (a gyártó által megadott) összetételben szereplő elemeken felül tartalmazzák a neutron aktiváció hatására gamma-sugárzóvá váló elemeket is (a későbbiekben: javasolt összetétel). A kiindulási összetétel hatását az aktivációs termékekből származó gamma-dózisra MCNPX-Cinder90 [7] [8] programok használatával vizsgáltuk meg. Továbbá vizsgáltuk, hogy a BKR-ben végzett besugárzások mérési eredményeit mennyire tudjuk reprodukálni az általunk használt szimulációs kódokkal.

2. MÉRÉSEK ÉS ÉRTÉKELESLÉSEK

2.1 Neutron aktivációs analízis

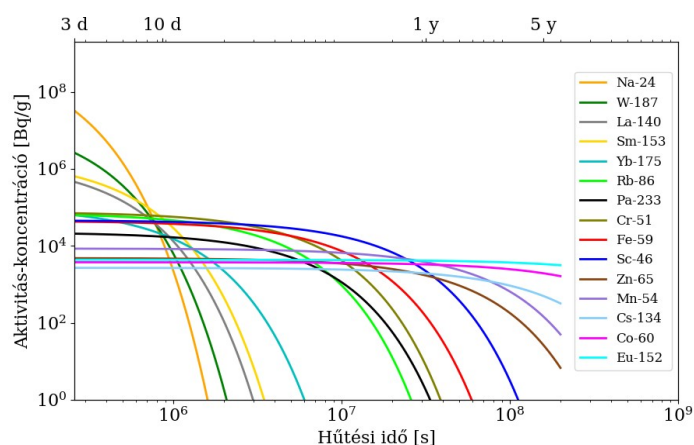
Neutron aktivációs analízishez ~0,1 g tömegű mintákat mértünk be nagy tisztaságú kvarc ampullákba. 2 sorozat mintát készítettünk mindhárom beton mintából, melyek a BKR 'Termikus-' (17-es) és 'Gyors' csatornájában (47-es) lettek besugározva 2-2 órán át. A csatornában a fluxust a Bare Triple-Monitor eljárással [9] mértük (1. táblázat).

	Termikus csatorna	Gyors csatorna
Termikus fluxus [$\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$]	2.00E+13	5.00E+13
Epitermikus fluxus [$\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$]	4.30E+11	3.80E+12
Gyors fluxus [$\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$]	1.30E+12	4.70E+13

1. táblázat: Mért neutron fluxusok a BKR vertikális csatornáiban (bizonytalanság 15-20%)

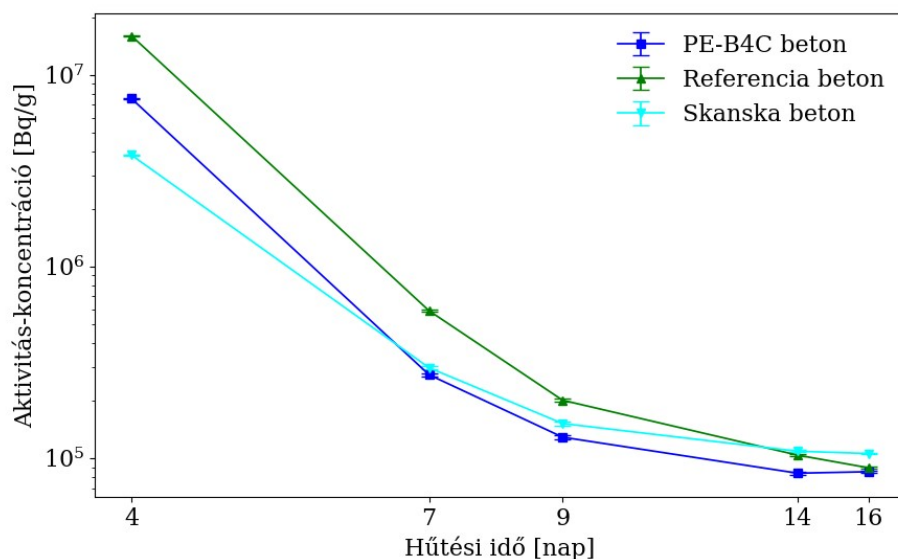
A felaktivált minták gamma-spektrumait HPGe detektorral vettük fel 5 alkalommal egy 3 hetes időszak alatt, először 4 nap hűtés után. A minták elemi összetételének meghatározása Hypermet PC [10] és KayZero for Windows 3.06 [11] programok segítségével történt.

A köztes lépésként kiértékelt gamma-spektrumokból összesen 32 radioizotópot azonosítottunk. Mivel az ESS-t 5 évvel üzemidejének vége után tervezik leszerelni [1], kiszámoltuk a bomlási egyenlet segítségével az azonosított radioizotópok aktivitás-koncentrációját 1- és 5 év hűtés után is. A 32 izotóp közül 15 'kulcsizotóp' felelt az aktivitás jelentős hányadért (legalább 83%) a teljes vizsgált időtartományon, ezek az 1. ábrán láthatók. A későbbiekben ezekre a kulcsizotópokra fókuszáltunk. A kulcsizotópok anyaelemeit is meghatároztuk, hogy azok mindenképpen részüket képezzék a szimulációkhoz javasolt beton összetételeknek. Az izotópok nagy része (n, γ) reakcióval keletkezett, azonban van néhány kivétel. ^{46}Sc például az előbb említett $^{45}\text{Sc}(n, \gamma)^{46}\text{Sc}$ reakció mellett ^{46}Ti gyors neutron aktivációjával is keletkezhet. A ^{54}Mn szintén gyors neutron-aktivációval keletkezett a beton vas tartalmából. A ^{233}Pa tórium jelenlétére utal, mivel az a rövid felezési idejű (22 perc) ^{233}Th leányeleme.



1. ábra: A 15 kulcsizotóp bomlászörféje a Gyors csatornában besugárzott PE-B4C beton esetében

A három beton aktivációs tulajdonságait is összehasonlítottuk (2. ábra). A PE-B4C beton konzisztensen kevésbé aktiválódott a Referencia betonhoz képest a hozzáadott nem aktiválódó komponenseknek köszönhetően. A Skanska beton kezdeti aktivitás-koncentrációja még a PE-B4C betonénál is kisebb volt, majd a másik kettőjéhez hasonló szintre állt be.



2. ábra: A 3 vizsgált beton összaktivitás-koncentrációjának változása a mérés során

2.2 Prompt-Gamma Aktivációs Analízis

Az NAA mintegy kiegészítő módszereként prompt-gamma aktivációs analízissel is mértünk összetételt a BKR PGAA állomásán. Itt 6 g mintával dolgoztunk. A gamma-sugarakat bizmut-germanát (BGO) szcintillátorral körülvett HPGe detektorral detektáltuk. Az elemek azonosítása ProSpeRo programmal történt Molnár és munkatársai [12] könyvtárait használva. A kapott eredményeket a PGAA-NAA alapú anyagkártyákon használtuk, leginkább a betonok főtömegét adó elemek esetében.

2.3 Röntgen fluoreszcens spektrometria

XRF méréseket a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség seibersdorfi laboratóriumában végeztünk [13] Epsilon 5 (PANalytical) integrált polarizált XRF rendszerrel [14]. XRF technikával a nátriumnál nagyobb rendszámú nyomszennyezők jelentős részét lehet mérni. A mérések célja az volt, hogy megvizsgáljunk egy NAA-nál olcsóbb és egyszerűbb megoldást a neutronaktiváció szempontjából fontos elemek mérésére. Az NAA és XRF mérési eredményeit összehasonlítva elmondható, hogy a mindkét módszerrel mért elemek esetén alapvetően hibahatáron belül volt az eltérés a két mérés között. Az XRF erőssége volt, hogy lehetővé tette a titán mérését is, így segítve a ⁴⁶Sc radioizotóp elsődleges forrásának (szkandium vagy titán) megállapítását. Nem volt azonban XRF-fel meghatározható a betonok kobalt tartalma a magas vastartalom miatt, se az európium tartalom, melyek a legfontosabb hosszú felezési idejű radioizotópok anyaelemei.

3. SZIMULÁCIÓK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

3.1 A besugárzások szimulációja

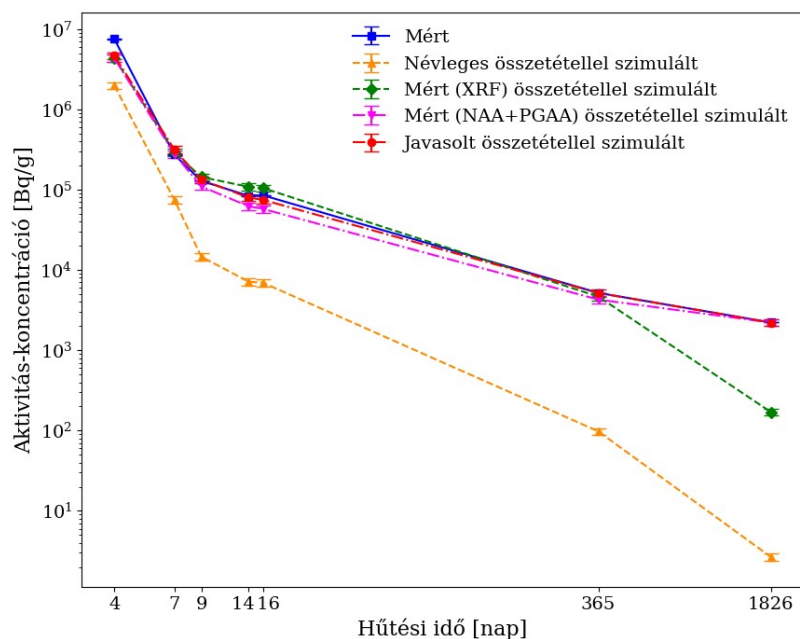
Felaktiválódás számításához MCNPX [7] kódot használtunk Cinder90-nel [8] kiegészítve. Először a BKR-ban kivitelezett besugárzásainkat reprodukáltuk, hogy megnézzük, mennyire egyeznek a szimulált adatok a mértekkel. Az összehasonlítást a 15 kulcsizotópra végeztük el (2. táblázat). Összehasonlító időpontnak t_0 , a közvetlenül besugárzás utáni, hűtés nélküli pillanatot használtuk. A mért értékekből a bomlási egyenlet segítségével számoltunk értékeket

erre az időpontra. Az izotópok felezési idő szerint növekvő sorrendben szerepelnek a táblázatban (^{24}Na 15 óra $\rightarrow$ ^{152}Eu 13,5 év). A mérés és szimuláció közötti eltérés általában 20% alatt maradt a nem nagyon rövid felezési idejű izotópokra ($T_{1/2}(^{86}\text{Rb}) = 19$ nap fölött), azonban a néhány napos felezési idejű izotópoknál nagyobb eltérések is tapasztalhatók. Ez a minták nagy aktivitása okozta magas holtidőre, és az egyes izotópok aktivitás-koncentrációja közt tapasztalható több nagyságrendnyi eltérésére vezethető vissza. A többi izotóp közül nagyobb eltérés tapasztalható egyrészt a ^{54}Mn Gyors csatornás besugárzása esetén, mely valószínűleg a gyors neutron-aktiváció pontatlanabb szimulációjának következménye. Másrészt a ^{233}Pa -nál következetesen jóval kisebb a szimulált érték. Ez arra vezethető vissza, hogy jelentős mennyiségű felaktivált, 22 perces felezési idejű tórium nem bomlott még el ^{233}Pa -ra a besugárzás szimulációjának a végére, azonban a mérésekre már igen, így a mérésből származó visszaszámolás valójában felülbecsül.

Izotóp	Termikus csatorna			Gyors csatorna		
	Aktivitás-koncentráció [Bq/g] - mérés	Aktivitás-koncentráció [Bq/g] - szimuláció	Arány	Aktivitás-koncentráció [Bq/g] - mérés	Aktivitás-koncentráció [Bq/g] - szimuláció	Arány
Na-24	2.65E+08	3.31E+08	1.25	9.15E+08	7.15E+08	0.78
W-187	4.51E+06	3.96E+06	0.88	1.80E+07	1.52E+07	0.84
La-140	3.90E+05	3.89E+05	1.00	1.46E+06	8.68E+05	0.59
Sm-153	4.13E+05	3.07E+05	0.74	1.92E+06	1.45E+06	0.76
Yb-175	3.46E+04	2.41E+04	0.70	1.08E+05	5.06E+04	0.47
Rb-86	1.28E+04	1.51E+04	1.17	7.08E+04	7.05E+04	0.99
Pa-233	4.45E+03	3.89E+03	0.87	2.24E+04	1.60E+04	0.72
Cr-51	3.16E+04	3.56E+04	1.13	7.60E+04	7.67E+04	1.01
Fe-59	1.75E+04	1.64E+04	0.94	4.47E+04	3.81E+04	0.85
Sc-46	1.71E+04	1.95E+04	1.14	4.61E+04	4.12E+04	0.89
Zn-65	1.85E+03	2.02E+03	1.09	4.83E+03	5.17E+03	1.07
Mn-54	2.69E+02	2.89E+02	1.07	8.53E+03	1.27E+04	1.49
Cs-134	6.06E+02	5.97E+02	0.99	2.69E+03	2.50E+03	0.93
Co-60	1.38E+03	1.42E+03	1.03	3.76E+03	3.50E+03	0.93
Eu-152	1.60E+03	1.68E+03	1.05	4.35E+03	3.61E+03	0.83

2. táblázat: A PE-B4C beton Termikus- és Gyors csatornában való besugárzása után mért aktivitás-koncentrációk összehasonlítása a besugárzás szimulációjának eredményeivel

A besugárzás modelljében azt is vizsgáltuk, hogy ha a különböző mérésekből származó összetétellel jellemzett betonokat tesszük be mintának a szimulációba, mennyire kapjuk vissza a mérési eredményeket (3. ábra). A legfeltűnőbb görbe a Nominális összetételhez tartozik, mely jelentősen alábecsülte az összaktivitás-koncentrációt a teljes tartományon. Ezzel szemben a PGAA-NAA alapú szimuláció végig a mérési eredmények közelében marad. Az XRF-es szimuláció csupán a vizsgált periódus végén mutat jelentős eltérést, ami a kobalt és eurórium mérésének hiányából fakad. Az általunk készített Javasolt összetételű anyagkártyával végzett szimuláció a mérési eredményekhez közel, azokat alapvetően felülbecsülve fut, ami konzervatív sugárvédelmi becslést biztosít.



3. ábra: A PE-B4C beton összaktivitás-koncentrációjának alakulása a Termikus csatornában való besugárzás után – mért és különböző kiindulási összetételű szimulációs eredmények

3.2 ESS sugárvédelmi szimuláció

Gyakorlati alkalmazásként az ESS MCNP modelljének egy szeletén (VOR berendezés előtti neutronvezetők kezdeti szakaszának beton falán) vizsgáltuk meg, hogy mekkora változást jelent a becsült dózisban, ha a Javasolt beton összetételünkre cseréljük a Nominális összetételt. A szimuláció során 10 év átlagos üzemelés után 6 hónap teljes energián történő üzemelést, majd 3 nap hűtést feltételeztünk. Ilyen feltételek mellett vizsgáltuk az aktivációs termékek gamma-sugárzásából származó környezeti dózisegyenértékét. A teljes dózistérkép elkészítése mellett 9 pontban, melyek a fal mentén egymástól 2 méter távolságban helyezkednek el, külön is összehasonlítottuk a szimulált értékeket (3. táblázat). A Javasolt összetétellel kapott környezeti dózisegyenértékek 44-122%-kal haladták meg a Nominális összetétellel szimuláltakét. Ez az eredmény alátámasztja azon várakozásunkat, mely szerint a nyomszennyezőknek jelentős szerepük van a bomlási gamma-sugárzások által okozott dózisban, így ilyen jellegű szimulációknál érdemes a más jellegű sugárvédelmi szimulációkban általánosan használt beton összetételeknél [15] pontosabbakat használni.

Szimulált pont	Dózis [$\mu\text{Sv/h}$] - Nominális összetétel	Hiba [%]	Dózis [$\mu\text{Sv/h}$] – Javasolt összetétel	Hiba [%]	Növekmény a dózisban [%]
1	1.89E+00	7.2	2.78E+00	7.3	48
2	1.79E+00	7.6	2.57E+00	7.8	44
3	9.37E-01	9.2	1.46E+00	8.8	56
4	4.99E-01	11	8.07E-01	11	62
5	2.52E-01	9.0	4.62E-01	10	83
6	1.87E-01	9.2	3.44E-01	9.3	84
7	1.24E-01	10	2.69E-01	12	117
8	7.75E-02	12	1.49E-01	13	93
9	6.07E-02	27	1.35E-01	27	122

3. táblázat: A Javasolt- és a Nominális összetétellel futtatott ESS szimulációk során kapott környezeti dózisegyenértékek összehasonlítása Referencia beton esetén

4. ÖSSZEFOGLALÁS

Három sugárvédelmi felhasználásra szánt beton minta (PE-B4C-, Referencia-, Skanska beton) összetétel vizsgálatát végeztük el különböző analitikai technikákkal: PGAA, NAA, XRF. Ezek alapján egyszerűsített, ám realisztikus eredményeket adó anyagkártyákat készítettünk szimulációkhoz. Az anyagkártyák validációjához elkészítettük a Budapesti Kutatóreaktor két besugárzó csatornájának MCNP modelljét is. A besugárzások MCNPX-Cinder90 szimulációjából származó aktivitás-koncentráció értékek és a mért aktivitás-koncentrációk között 20% alatt volt a különbség a 19 napnál hosszabb felezési idejű, (n,γ) reakcióval keletkező radioizotópok esetében. Az anyagkártyákat egy ESS scenárión tesztelve azt kaptuk, hogy a Nominális beton összetételekhez képest az általunk összeállított Javasolt összetétellel 44-122%-kal nagyobb környezeti dózisegyenérték értékeket kaptunk, ami a nyomszennyezők fontosságára hívja fel a figyelmet a különböző sugárvédelmi anyagok neutron aktivációjából származó dózisok becslése terén.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] S. Peggs, *ESS Technical Design Report*. **2013**.
- [2] D. D. DiJulio et al., *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, **2017**. 859, 41.
- [3] <https://www.skanska.se/en-us/>. [Megtekintve: 2019.09.04.]
- [4] L. Szentmiklósi et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2016**. 309, 91.
- [5] L. Szentmiklósi et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2010**. 286, 501.
- [6] A. Iida, *John Wiley & Sons*, Chichester, **2016**. 1.
- [7] G. McKinney, *MCNPX User's Manual, Version 2.7.0*. **2011**.
- [8] P. M. W. B. Wilson et al., *Los Alamos National Laboratory*, **2008**.
- [9] F. Corte et al., *J. Radioanal. Chem.*, **1979**. 52, 295.
- [10] B. Fazekas et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **1997**. 215, 271.
- [11] F. De Corte et al., *Appl. Radiat. Isot.*, **2001**. 55, 347.
- [12] Z. Révay et al., *Springer US*, Boston, **2004**. 173.
- [13] <https://www.iaea.org/about/organizational-structure/departments-of-nuclear-sciences-and-applications/seibersdorf-laboratories>. [Megtekintve: 2019.08.02.]
- [14] <http://www.speciation.net/Database/Instruments/PANalytical-BV/Epsilon-5-;i1663>. [Megtekintve: 2019.08.02.]
- [15] R. J. McConn Jr et al., *US Homeland Security*, Richlnad, **2011**. 375.

TALAJBAN MEGKÖTŐDÖTT FOSZFÁTIONOK KICSERÉLŐDÉSI REAKCIÓJÁNAK KINETIKÁJA KÜLÖNBÖZŐ HŐMÉRSÉKLETEKEN

Vörös Zoltán János^{*}, Buzetzy Dóra Beáta, M. Nagy Noémi, Kónya József

*Debreceni Egyetem Fizikai Kémia Tanszék, Imre Lajos Izotóplaboratórium, 4032 Debrecen,
Egyetem tér 1. Kémia Épület D202*

*- A Nívódíjra pályázó

Absztrakt

A növények a fejlődésük szempontjából létfontosságú foszfort foszfácionok formájában veszik fel a talajból, ezért a mezőgazdaságban utóbbit időről időre pótolni kell. A növények a talaj foszfáttartalmának csak egy részét képesek hasznosítani, így a jelenlegi kutatások a foszfát-utánpótlás hatásfokának növelésére irányulnak. Korábbi kutatások során igazolták, hogy a talajban a növények által felvehető foszfát az izotópcserére alkalmas foszfáttal egyezik meg; ezáltal lehetővé vált, hogy a foszfácionok viselkedését a talajban radioaktív ^{32}P -vel jelzett foszfácionokkal való heterogén izotópcseré útján tanulmányozhassuk. Jelen munkánk során rendzina talajok kicserélődési reakcióját vizsgáltuk steady-state állapotban 0, 20, 30 illetve 40 °C-on. A mérések során a talajoldatokból különböző időpontokban mintát vettünk, és megmértük azok radioaktivitását. Ebből a relatív aktivitások időfüggésére levezetett összefüggés alapján kiszámítottuk a steady-state reakciósebességet. Megállapítottuk, hogy utóbbiak a hőmérséklettel nem mutatnak végig növekvő tendenciát, ami anomáliás viselkedésre utal, és további vizsgálatot igényel.

Abstract

Plants take up phosphorus which is a crucial element for them in the form of phosphate ions, that's why in agricultures the latter needs to be supplied from time to time. Only a part of phosphate content of the soil can be utilized by plants, so recent research reflects on improving efficiency of phosphate fertilization. Previous studies had proved that isotopically exchangeable phosphate can be taken up by plants; so it became possible to examine the behaviour of phosphate in soil using heterogenous isotope exchange with radioactive ^{32}P -labelled phosphate ions. In this work the exchange reaction of rendzina soils is examined under steady state at 0, 20, 30 and 40 °C. During the measurements the soil solution is sampled at different times and its radioactivity is measured. After the theoretically derived relation for the time dependence of relative activities the steady state reaction rates have been calculated. The conclusion is that the rates don't always increase with temperature which refers to anomalous behaviour and needs further analysis.

1. BEVEZETÉS

A foszfor a növények fejlődése szempontjából kiemelkedő fontosságú elem. Felvétele a talajból történik, így a talaj foszfortartalmának megfelelő szinten tartása elengedhetetlen a növények fejlődéséhez; mezőgazdasági rendszerekben a növények által felvett foszfort időről időre pótolni kell. Az ezzel kapcsolatos kutatások során a következőket állapították meg [1]: 1. a növények a foszfort ortofoszfát-ionok formájában veszik fel; 2. a talaj foszfáttartalmának csak egy része az, amit a növények hasznosítani tudnak; 3. a mesterségesen (pl. műtrágyázás, szerves trágyázás) hozzáadott foszfát részben átalakul erősen kötött formába, melyet a növények nem tudnak felvenni. Ugyanakkor a felesleges foszfát a természetes vizeket szennyezi, illetve a Föld bányászható ásványi foszfátkészlete becslések szerint már csak kb. 70 évre elég [2]. Éppen ezért a kutatások arra irányulnak, hogy a növények által felvehető

foszfát pótlásának hatásfokát növeljék; ehhez viszont elengedhetetlen a foszfácionok viselkedésének, dinamikájának tanulmányozása a talaj - foszfát - növény rendszerekben.

A talaj foszfáttartalmának vizsgálatára alkalmas egyik módszer az extrakció [1, 3]. Ennek során a talajmintát megfelelő ideig (pl. 1 napig) áztatják, ráztatják a megfelelő extrahálószerrel (pl. 0,5 M NaHCO₃-oldat), majd megméri a kapott oldat foszfáttartalmát ammónium-molibdáttal való színreakció és spektrofotometria segítségével [3, 4]. Ezzel a módszerrel az a probléma, hogy a kioldható foszfát és a növények által hasznosítható foszfát sok esetben nem ugyanaz, illetve előbbi mennyisége az extrahálószerrel is függ; emellett nem kapunk információt a foszfácionok időbeli, dinamikai viselkedéséről. Ezért is váltak népszerűvé az ennél sokkal több információ kinyerésére alkalmas izotópcserés módszerek.

Izotópcserés vizsgálatoknál leggyakrabban ³²P-t alkalmaznak [5]; előnye, hogy nagy energiájú β-sugárzó (1,71 MeV), így akár az oldatban általa kiváltott Cserenkov-sugárzás szcintillációs detektálásával is mérhető a radioaktivitása, az LSC módszer hatásfoka azonban sokkal jobb, ezért kísérleteink során ezt alkalmaztuk. A ³²P Felezési ideje 14,3 nap. Fardeau és munkatársai megállapították [1], hogy a növények számára elérhető foszfát 98%-ban a talajszemcsékben (és nem a talajoldatban) található, és gyakorlatilag a növények által hasznosítható foszfát az izotópcserére alkalmas foszfáttal egyezik meg. A talajhoz kötött foszfátot különböző csoportokra osztották, aszerint, hogy mennyi idő alatt tudnak kioldódni. A foszfát talajon való megkötődésére különféle modelleket állítottak fel, ezek közül az egyik Barrow és munkatársaié volt [6], akik megállapították, hogy a foszfácionok előbb gyors reakcióban megkötődnek a felületen, majd lassabb diffúzió útján bejutnak a talajszemcse belsejébe. A foszfácionok megkötődhetnek a talajszemcsék felületén lévő hidroxilcsoportokon [3], emellett a szerves komponensekkel illetve csapadékképző kationokkal (pl. Ca²⁺, Al³⁺) is létesíthetnek kötést; a szerves kötésben és a csapadékban lévő foszfát adja az erősen kötött foszfátot [2].

Laboratóriumunkban a foszfácionok felületi megkötődését vizsgáltuk steady-state körülmények között [2]. A folyamat lényege, hogy a talajban megkötődött foszfácionok deszorpcióval a talajjal érintkező oldatba jutnak, az oldatban lévő foszfácionok pedig szorpcióval megkötődnek a talajszemcsékben. A reakció egy idő után eléri a steady-state állapotot, vagyis a szorpció és a deszorpció sebessége meg fog egyezni. Ha az oldatban levő foszfát ³²P-vel jelzett, akkor a kicserélődés a ³¹P-gyel és ³²P-vel ugyanúgy végbemegy, így az oldat ³²P-tartalma, ezáltal radioaktivitása is folyamatosan csökken. Ez lehetővé teszi, hogy az oldatból időről-időre mintát véve a radioaktivitás mérésével a kicserélődés mértékét időben követni tudjuk. Mivel a radioaktív izotóp az oldat és a talaj között oszlik meg, az oldat radioaktivitásának mérésével a talaj radioaktivitása is egyértelműen meghatározható. A talaj ³²P-szorpciójának kinetikáját a Tanszékünkön elméleti úton levezetett összefüggés alapján értékelhetjük [2]:

$$x = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \cdot \left[1 - \exp \left(-\frac{C}{m_1} \cdot \frac{m_1 + m_2}{m_2} \cdot t \right) \right] \quad (1)$$

ahol x a talaj relatív aktivitása ($x = \frac{\text{aktivitás } t \text{ időpontban}}{\text{kezdeti összes aktivitás}}$), m_1 és m_2 az oldatban illetve a talajban levő foszfát tömege, C pedig a kicserélődési reakció sebessége steady-state állapotban: $C = \frac{dm_{2 \rightarrow 1}}{dt} = \frac{dm_{1 \rightarrow 2}}{dt}$. A kicserélődési reakció kinetikájának felderítése lehetővé teheti, hogy a műtrágyák alkalmazásánál megfelelő ütemezési stratégiákat dolgozzanak ki, ezáltal csökkentve a feleslegesen a talajba juttatott foszfát mennyiségét, és kevesebb foszfát adagolásával is megfelelő terméshozamokat érhetnek el. Jelen munkánkban a foszfát kicserélődési reakcióját négy különböző hőmérsékleten tanulmányozzuk abból a célból, hogy megvizsgáljuk: a hőmérséklettől hogyan függ a kicserélődési reakció steady-state sebessége.

2. KÍSÉRLETEK

A méréseket három különböző rendszin talajmintával végeztük, melyek közül egy nem tartalmazott előzőleg hozzáadott foszfátot, egyet-egyét pedig előzőleg 3 héten keresztül 40 illetve 80 µg/g **nem** radioaktív foszforral érlelték (a foszfort KH₂PO₄ formájában adták a talajokhoz), majd 9 hétre beültették növényvel, ezt követően a növények kiszedése után kb. 2 hétig állt, így az összes érlelési idő kb. 14 hét volt. A mintákból a talaj nedvességtartalmát figyelembe véve 1,288 g-ot mértünk ki (1 g száraz talaj) és 1 óráig 210 ml desztillált vízzel kevertettük (előkevertetés). Erre azért volt szükség, hogy biztosan elérje a kicserélődési reakció a steady-state állapotot. Az 1 óra leteltével az oldatból 10 ml-t kivettünk és 0,45 µm pórusátmérőjű membránszűrőn leszűrjük a spektrofotometriás foszfát-meghatározáshoz. Ezután a talajoldatba 200 µl ³²P izotópoldatot tettünk (hordozómentes), és innentől mértük a reakcióidőt. 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 90 illetve 120 perccel a reakció elindítása után 1,80 ml mintát vettünk az oldatból, majd 0,45 µm pórusátmérőjű membránszűrőn leszűrjük. A szűrletekből 1-1 ml-t a küvetákba mértünk és 4-4 ml szcintillációs koktél adtunk hozzá. A reakció elindításával párhuzamosan 200 ml desztillált vizet is előkevertettünk 1 óráig, majd ahhoz is 200 µl ³²P izotópoldatot adtunk; később ebből is kivettünk 1 ml-t, és 4 ml szcintillációs koktél adtunk hozzá: ez volt az összehasonlító minta, ami az összes kezdeti aktivitás meghatározására szolgált. Emellett 1 ml desztillált vízhez is adtunk 4 ml koktél: ez volt a háttér. Ezután folyadékszscintillációs módszerrel megmértük a kinetikai kísérletek során kapott minták, illetve az összehasonlító minta és a háttér radioaktivitását. A kísérleteket 0, 20, 30 illetve 40 °C-on is elvégeztük, a reakcióelegyet termosztáltuk. A szcintillációs koktél a következőképpen készült: 4 g 1,5-difeniloxazolt 106 ml etanollal, 37 ml etilén-glikollal és 257 ml Triton X-100-zal elegyítettünk, majd xilollal 1000 ml-re hígítottuk. A spektrofotometriás vizsgálatot a termosztált reakcióelegyekre még nem végeztük el, így korábbi, 25 °C-on végzett kísérletek foszfátkoncentrációit használtuk.

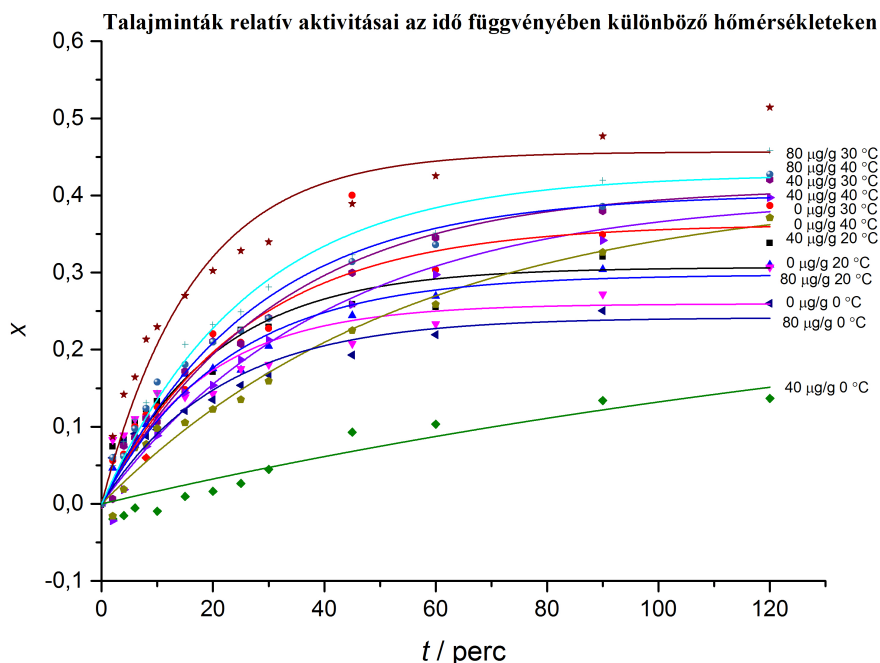
3. EREDMÉNYEK

A mért aktivitásokat korrigáltuk a háttérrel, majd elosztottuk az összehasonlító minta aktivitásával, így megkaptuk a talajoldatok relatív aktivitását (*y*) az egyes mintavételi időpontokban. Ezután az $x = 1 - y$ összefüggés alapján kiszámoltuk a talaj relatív aktivitásait (*x*), majd ábrázoltuk az idő függvényében, és az 1. egyenlet alapján Originnel illesztettük az alábbi módon:

$$x = A \cdot [1 - \exp(-B \cdot t)] \quad (2) \quad \text{ahol:}$$

$$A = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \quad (3)$$

$$B = \frac{C}{m_1} \cdot \frac{m_1 + m_2}{m_2} \quad (4)$$



1. ábra: Talajminták relatív aktivitásai az idő függvényében különböző hőmérsékleteken

Az eredményeket a következő táblázatban foglaltam össze, ahol A és B illesztési paraméterek, $\sigma(A)$ és $\sigma(B)$ pedig a paraméterek szórásai:

Hozzáadott foszfor	T / °C	A	$\sigma(A)$	B	$\sigma(B)$
0 µg/g	0	0,259	0,020	0,05515	0,012
	20	0,307	0,016	0,0503	0,0070
	30	0,400	0,020	0,0245	0,0026
	40	0,410	0,031	0,0179	0,0025
40 µg/g	0	0,324	0,278	0,0053	0,0057
	20	0,363	0,016	0,0390	0,0041
	30	0,411	0,014	0,0319	0,0025
	40	0,402	0,017	0,0367	0,0037
80 µg/g	0	0,242	0,014	0,0472	0,0072
	20	0,297	0,011	0,0450	0,0044
	30	0,457	0,020	0,0605	0,0074
	40	0,428	0,016	0,0380	0,0035

1. táblázat: Az illesztés paraméterei és azok szórása az egyes mérésekre

A spektrofotometriás mérés során meghatároztuk az m_1 értékeket a 25 °C-on előkevertetett talajok esetében; ebből az $A = \frac{m_2}{m_1 + m_2}$ és $B = \frac{C}{m_1} \cdot \frac{m_1 + m_2}{m_2}$ összefüggések felhasználásával kiszámoljuk az m_2 és C értékeket. Ennek során feltételeztük, hogy a talajokban a gyengén kötött foszfát arányát a hőmérséklet nem befolyásolja; ezt később még módosítjuk, ha a kísérleti oldatok foszfátkoncentrációit is meghatározzuk. A spektrofotometriával a talajoldatban levő foszfátnak anyagmennyiség-koncentrációját kaptuk meg mol/dm³-ben; ismerve, hogy 200 cm³ az oldat térfogata, ebből az $n = c \cdot V$ összefüggés alapján kiszámoltuk a foszfátnak anyagmennyiségét, majd a foszfor moláris tömege (30,97 g/mol) ismeretében az $m = n \cdot M$ képlet alapján kiszámoltuk a talajoldatban levő foszfor tömegét, m_1 -et. Az $A = \frac{m_2}{m_1 + m_2}$ egyenlet átrendezésével a következőt kaptuk:

$$m_2 = \frac{A \cdot m_1}{1 - A} \quad (5)$$

így meghatároztuk az m_2 értékeket. A $B = \frac{C}{m_1} \cdot \frac{m_1 + m_2}{m_2}$ egyenlet átrendezésével kaptuk az alábbi összefüggést:

$$C = B \cdot \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad \dots\dots\dots(6)$$

így meghatároztuk a kicserélődési reakció steady-state sebességeit (C) a különböző hőmérsékleteken.

Hozzáadott foszfor	$c / (\text{mol/dm}^3)$	n / mol	$m_1/\mu\text{g}$
0 $\mu\text{g/g}$	$3,89 \cdot 10^{-6}$	$7,78 \cdot 10^{-7}$	24,1
40 $\mu\text{g/g}$	$4,43 \cdot 10^{-6}$	$8,86 \cdot 10^{-7}$	27,4
80 $\mu\text{g/g}$	$2,48 \cdot 10^{-6}$	$4,96 \cdot 10^{-7}$	15,4

2. Táblázat: A 25 °C-on mért foszfátkoncentrációk és az azokból számított n és m_1 értékek

Hozzáadott foszfor	$T / ^\circ\text{C}$	A	B	$m_1/\mu\text{g}$	$m_2/\mu\text{g}$	$C/(\mu\text{g/perc})$
0 $\mu\text{g/g}$	0	0,259	0,05515	24,1	8,44	0,345
	20	0,307	0,0503	24,1	10,66	0,371
	30	0,400	0,0245	24,1	16,06	0,236
	40	0,410	0,0179	24,1	16,75	0,177
40 $\mu\text{g/g}$	0	0,324	0,0053	27,4	13,12	0,0466
	20	0,363	0,0390	27,4	15,62	0,389
	30	0,411	0,0319	27,4	19,13	0,360
	40	0,402	0,0367	27,4	18,44	0,404
80 $\mu\text{g/g}$	0	0,242	0,0472	15,4	4,90	0,175
	20	0,297	0,0450	15,4	6,50	0,205
	30	0,457	0,0605	15,4	12,91	0,424
	40	0,428	0,0380	15,4	11,48	0,250

3. táblázat: Az A és B illesztési paraméterekből valamint a mért m_1 értékekből számított steady-state reakciósebességek ($C / (\mu\text{g/perc})$)

4. DISZKUSSZIÓ

A kémiai reakciók sebessége a hőmérséklet növekedésével általában nő. Itt viszont csak a 40 $\mu\text{g/g}$ hozzáadott foszfátot tartalmazó talaj esetében tapasztalunk végig növekvő tendenciát, de ott sem a szokásos módon, hanem 20 és 30 °C között kissé csökken, gyakorlatilag stagnál a C . A másik két hőmérséklet esetében pedig egyértelműen maximum figyelhető meg, a 0 $\mu\text{g/g}$ hozzáadott foszfátot tartalmazó talaj esetében 20 °C-on a 80 $\mu\text{g/g}$ hozzáadott foszfátot tartalmazó talaj esetében pedig 30 °C-on. Ez a viselkedés eredhet mérési hibából, illetve a reakció mechanizmusából is, ennek eldöntése további vizsgálatokat igényel. A 40 $\mu\text{g/g}$ hozzáadott foszfátot tartalmazó talaj esetében a mérést 30 °C-on megismételve az jó egyezést mutatott az eredeti 30 °C-on végzett mérés eredményével, így feltehetőleg nem az aktivitásmérésekben van a hiba, de a reprodukálhatóságot mindenképpen meg kell vizsgálni oly módon, hogy az összes kísérletet újra elvégezzük a megfelelő hőmérsékleteken. Hibát okozhat pl. a talajok eltérő nedvességtartalma, vagy az, hogy követ is tartalmaznak. Ezt úgy küszöbölhetjük ki, hogy egy adott talaj esetében az összes hőmérsékletre szükséges talajmintát egyszerre mérjük ki: így biztosítva lesz, hogy a különböző hőmérsékleteken ugyanazon talaj ugyanannyi nedvességet fog tartalmazni. A másik hibaforrás az lehet, hogy a talajoldat foszfátkoncentrációjának meghatározásánál mindenütt a 25 °C-on mért adatot használtuk, azaz feltételeztük, hogy a talajból kioldható foszfát mennyisége a hőmérséklettel

nem változik, ez viszont nem feltétlenül van így. Logikusnak tűnik, hogy a hőmérséklet növekedésével nő a kioldható foszfát mennyisége: ebben az esetben pedig a 4. és 5. egyenletek alapján a kicserélődési reakció sebessége is jobban fog nőni, vagyis elképzelhető, hogy megszűnik a maximumos jelleg. Ennek eldöntésére el kell végeznünk a spektrofotometriás mérést a termosztált reakcióelegyekből vett 10-10 ml oldatra is. Ha így, az aktuális hőmérsékletekhez tartozó m_1 -gyekkel számolva is anomáliát tapasztalunk, akkor a méréseket szintén meg kell ismételni, de az eredetinel többféle hőmérsékleten (pl. 0-40 °C-ig 5 °C-onként), majd ezt követően javaslatot tehetünk olyan mechanizmusra, amely megmagyarázza a szokatlan hőmérsékletfüggést.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A kutatás a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal – NKFIH 120265. számú pályázata, valamint a GINOP-2.3.2-15-2016-00008 számú projekt keretében, az Európai Unió támogatásával, az Európai Regionális Fejlesztési Alap társfinanszírozásával valósult meg.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] J.C. Fardeau, et al., *Fertilizer Research*, **1996**, 45, 91.
- [2] J. Kónya, N. M. Nagy, *Soil & Tillage Research*, **2015**, 150, 171.
- [3] X. Shuai, et al., *Geoderma*, **2014**, 214-215, 239.
- [4] J. P. Murphy, et al., *Anal. Chim. Akta*, **1962**, 27, 31.
- [5] E. Frossard, et al., *Biol. Fertil. Soils*, **1997**, 24, 1.
- [6] N. J. Barrow, et al., *Journal of Soil Science*, **1991**, 42, 277.

MoO₃ NANORÉSZECSKÉK ÁLTAL KATALIZÁLT RADIOFLUOROZÁSI FOLYAMATOK TANULMÁNYOZÁSA VÍZTARTALMÚ RENDSZERBEN

Balogh Marcell^{*}, Jószai István

*Debreceni Egyetem KK Orvosi Képalkotó Klinika Nukleáris Medicina, 4032 Debrecen,
Nagyerdei krt. 98.*

^{*}- A Nívódíjra pályázó

Absztrakt

A pozitronemissziós tomográfia (PET) terén alkalmazott F-18 tartalmú radiogyógyszerek előállításának elsődleges szintézis útvonala az S_N2 nukleofil radiofluorizációs reakció. A jelzési folyamat sikeres végrehajtása érdekében a [¹⁸F]F⁻-ionok aktiválásához el kell távolítani a vizet a reakcióközegeből. A bepárlási lépés jelentősen megnöveli a reakcióidőt és az aktivitás egy részének elvesztéséhez vezet. Munkánk célja egy alternatív radiofluorozási eljárás kidolgozása volt, amivel csökkenthető a jelzési folyamat vízre való érzékenysége. A cél elérése érdekében MoO₃ nanorészecskéket alkalmaztunk, amely katalitikus aktivitást mutatott a tozilát csoport és a [¹⁸F]F⁻-ionok szubsztitúciójában. Figyelemreméltó, hogy a víz nemhogy gátolta, hanem elősegítette a jelzési folyamatot. Eredményeink alapján 5 V/V% víztartalom mellett 60 perc alatt akár 70% konverzió elérhető.

Abstract

Nucleophilic radiofluorination is the main synthetic route to many positron-emission tomography (PET) tracers. However removal of water to activate the cyclotron-produced [¹⁸F]fluoride has to be performed prior to reaction, which significantly increases overall radiolabeling time and causes radioactivity loss. The aim of this work was to present a new possible route of ¹⁸F-radiofluorination in highly aqueous medium utilizing MoO₃ nanoparticles. Radiolabeling was directly performed with aqueous [¹⁸F]fluoride without need for drying step in order to reduce radiosynthesis time. According to our results at water content of 5 V/V% 70% of conversion could be obtained in 60 minutes.

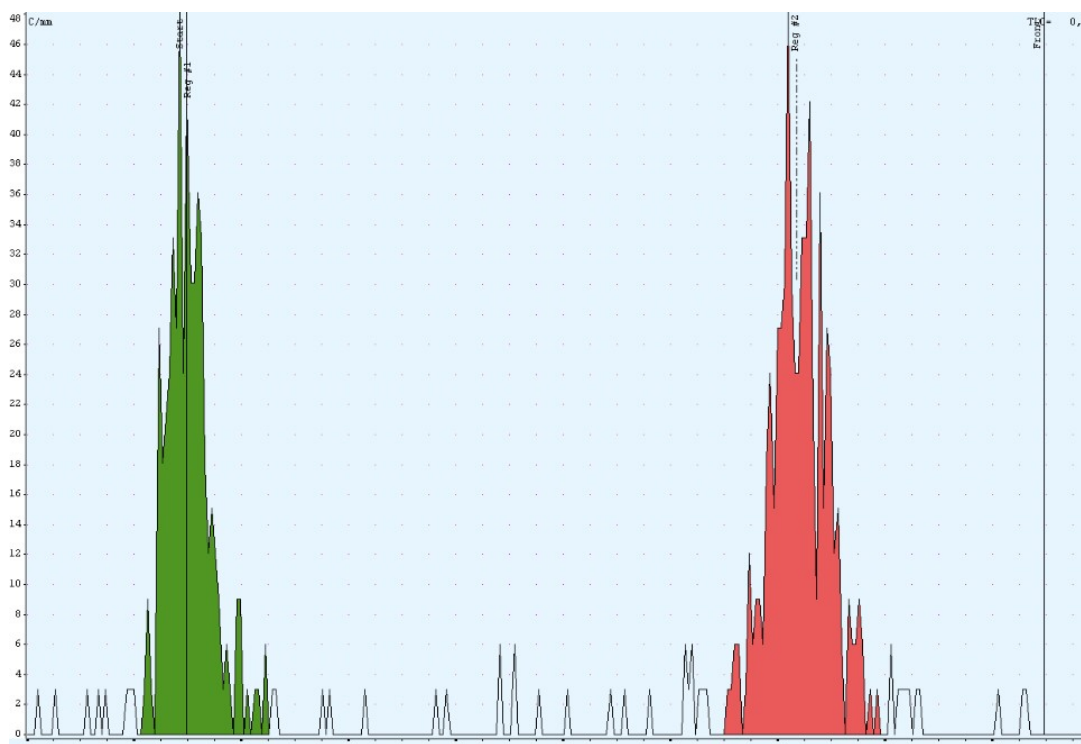
1. BEVEZETÉS

A PET az egyik legmodernebb funkcionális képalkotó eljárás. Segítségével noninvazív módon nyerhetünk háromdimenziós képet a test egy adott területéről. A komputer tomográfiával (CT) kombinált PET berendezés jelenti ma a képalkotó diagnosztika egyik legfejlettebb technikáját. A diagnosztikában a legáltalánosabban használt radiofarmakon a [¹⁸F]fluoro-2-dezoxi-D-glükóz ([¹⁸F]FDG). A [¹⁸F]FDG szintézise során nukleofil szubsztitúciós módszerrel [¹⁸F]fluor izotópot juttatunk a prekursor molekulába. A radioaktív prekursor kis koncentrációja miatt a lehetséges szintézismódszerek korlátozottak, hiszen még a GBq aktivitás tartományban is a makroszkopikus és a nyomnyi mennyiségben jelen lévő fluorid-ion különbözően viselkedik. Ebből kifolyólag sokszor nem lehetséges a szakirodalomban jól ismert szintézismódszerek alkalmazása a F-18 jelzési reakciókban. A nukleofil szubsztitúciós eljárások során elsőként egy bepárlási lépést kell alkalmaznunk, ugyanis vizes közegben a fluorid-ion nukleofil jellege nagyon gyenge a vízzel kialakuló hidrogénkötések miatt. Ezért, a szubsztitúciós reakciót megelőzően a [¹⁸F]fluoridot acetonitril hozzáadásával csökkentett nyomáson bepárolják. Az alkalmazott szárítási protokollok értelmében első lépésben a target folyadék egy aktivált ioncserélő gyantán halad át. A tölteten csapdázott [¹⁸F]fluoridot ezután acetonitril és Kryptofix222/K₂CO₃ elegyével eluálják. A Kryptofix222 (IUPAC: 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabiciklo [8.8.8] hexakozán) fázis

transzfer katalizátor szerepét tölti be, ami a kálium-ionokat komplexálja, így a $[^{18}\text{F}]\text{F}^-$ -ionok nukleofil jellege és a szerves oldószerekben való oldhatósága jelentősen megnövekszik. Az alkalmazott módszertől függően a szárítási lépések akár 20-30 percet is igénybe vehetnek és rendszerint elvész a kezdeti aktivitás egy része is [1]. Ezen hátrányok miatt egyre nagyobb figyelmet kapnak azok a módszerek, melyekkel a direkt jelzési reakciók megvalósíthatóak. Ezek közül az enzimatis [2] és átmenetifém-katalizált reakciók [3] a legjelentősebbek, azonban mindkét esetben a prekursorok csak egy szűk csoportjára alkalmazhatóak, és csak kis fluorozási hatásfokot (4-48%) sikerült elérni [5].

2. KÍSÉRLETI RÉSZ

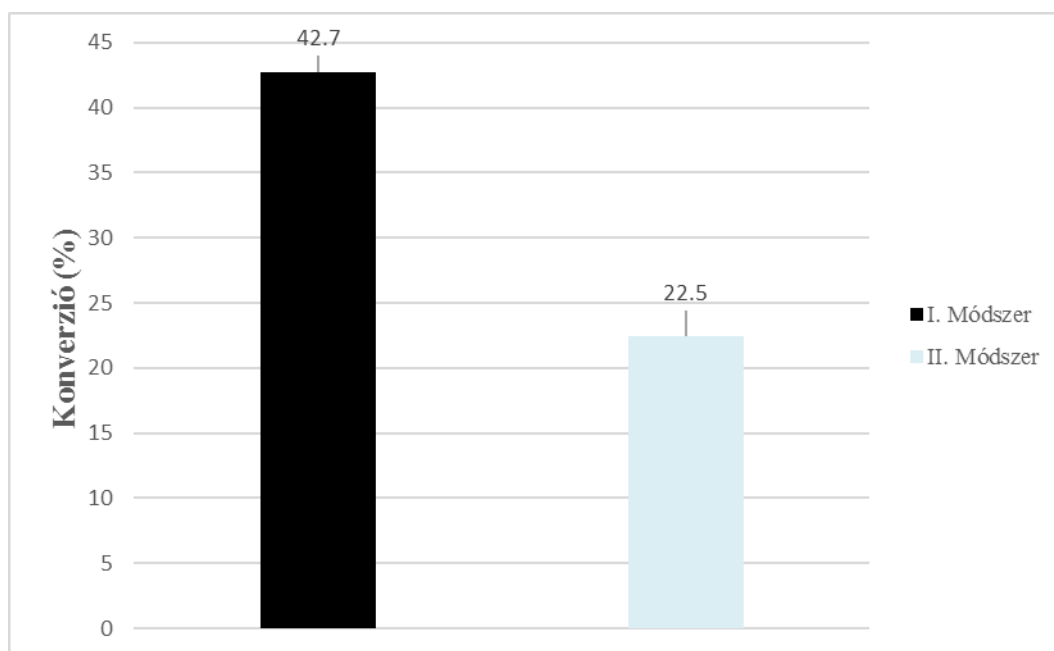
A MoO_3 nanorészecskéket (100 nm szemcseméret) a Sigma-Aldrichtól szereztük be. A jelzéseket Eppendorf csövekben végeztük 95°C -on termosztálható fűtőblokkban. A kinetikai mérésektől eltekintve a reakcióidő 30 perc volt. A mintákat a következő komponensekből állítottuk össze: 10 μl Kryptofix222 (150mg/ml) és K_2CO_3 (60 mg/ml), 15 μl $[^{18}\text{F}]\text{F}^-/\text{H}_2\text{O}$ és 475 μl acetonitrilben feloldott 20 mg EDT (etilén-glikol-ditozilát) prekursor. A konverzió nyomon követéséhez vékonyréteg kromatográfiás (VRK) méréseket végeztünk a kiindulási $[^{18}\text{F}]\text{F}^-$ -ionok és a termékként megjelenő $[^{18}\text{F}]\text{Fluoro-etilén-glikol-tozilát}$ elválasztására (1. ábra). Ebből a célból 10 cm hosszúságú VRK lemezt alkalmaztunk (Merck SilicaGel 60). Kifejlesztőszerként acetonitril/víz 95:5 V/V% arányú elegyét használtuk. A kifejlesztési távolság 8 cm volt. A vékonyréteg lemez szkennelését és a kiértékelést Raytest Minigita Star radio-TLC szkennerral és Raytest Beta Detector GMC típusú detektorral végeztük.



1. ábra: A $[^{18}\text{F}]\text{F}^-$ -ionok és a $[^{18}\text{F}]\text{Fluoro-etilén-glikol-tozilát}$ termék elválasztása

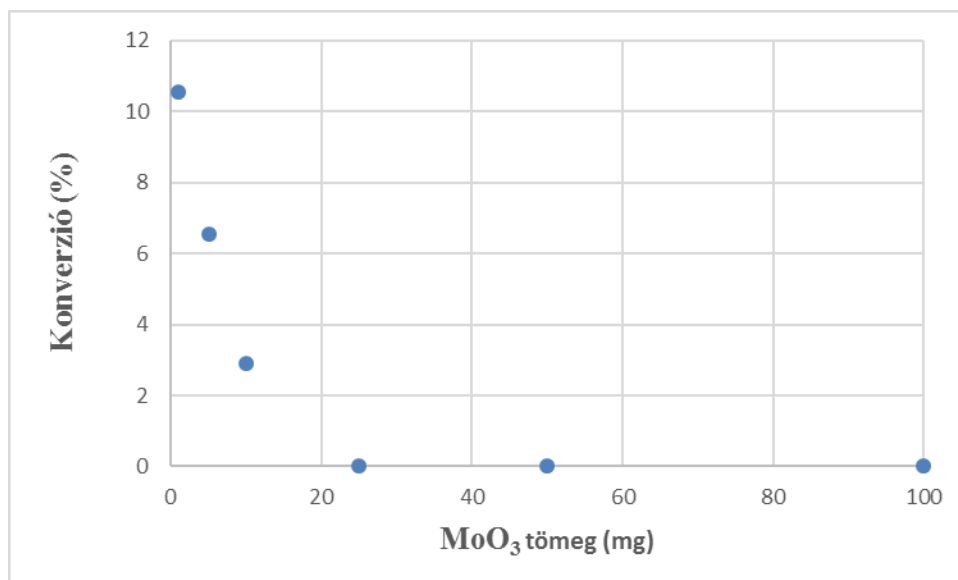
3. EREDMÉNYEK

Az átmenetifém-oxid katalizátorok esetében az oxo- és oxi csoportokat tartalmazó specieszek hidrogén kötésen keresztül koordinálódnak a TiO_2 nanorészecskékhez, amelyek így részt vehetnek a radiofluorozási folyamatok katalizálásában [4]. Munkánk során azt vizsgáltuk, hogy ez a kedvező hatás vajon a MoO_3 nanorészecskék esetében is fennáll? Elsőként azt tanulmányoztuk, hogy a reagensek sorrendjének hozzáadása a katalizátorhoz hogyan befolyásolja a jelzési hatásfokot. Az egyik módszer alapján a rendszerbe először a MoO_3 katalizátor került, majd ezt követte a ^{18}F fluorid/ H_2O radioaktív prekursor, valamint a fázistranszfer katalizátor oldat (Kryptofix222+ K_2CO_3), végül a megfelelő acetonitril mennyiségben feloldott inaktív prekursor. A másik módszer esetén a MoO_3 katalizátorhoz az acetonitrilben feloldott EDT prekuzort, majd a ^{18}F fluorid/ H_2O radioaktív prekuzort és a fázistranszfer katalizátor oldatot (Kryptofix 222+ K_2CO_3) adtuk. Eredményeink azt mutatták, hogy a MoO_3 nanorészecskék elősegítik a radiofluorozási folyamatot 5 V/V% víz jelenlétében, ami nem valósul meg a fém-oxid hiányában. Ugyanakkor az első módszer esetében közel kétszeres konverziót tapasztaltunk (2. ábra). Tehát a nagyobb jelzési hatásfok elérése érdekében előbb a radioaktív prekuzort szükséges a katalizátorhoz adni. A további kísérletek során a mintákat az első módszer szerinti sorrendben állítottuk össze.



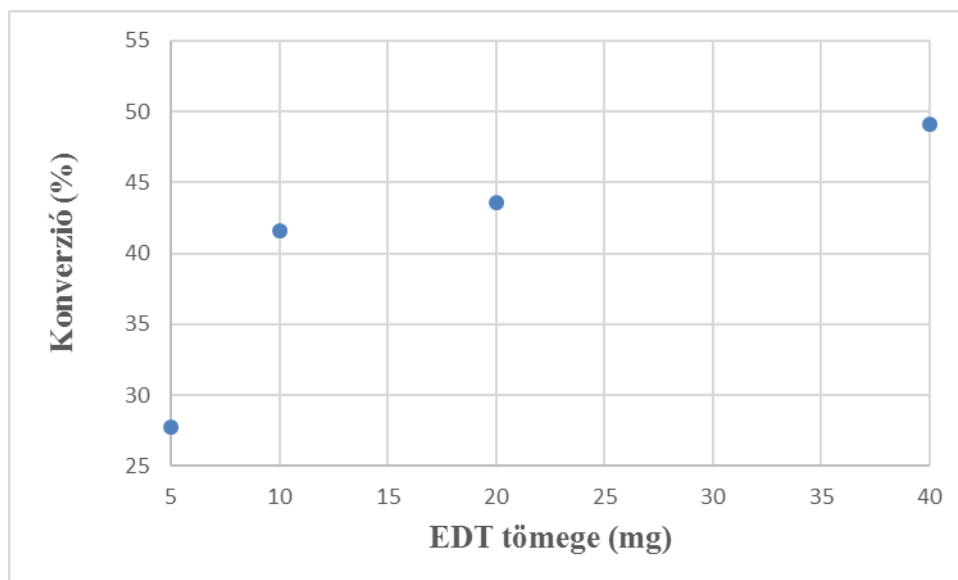
2. ábra: A prekuzorok hozzáadási sorrendjének hatása a jelzési hatásfokra

A következő lépésben a katalizátor optimális tömegét szerttük volna meghatározni a legnagyobb konverzió biztosítása érdekében. A katalizátor tömegének növelésével a 0-10 mg tartományban a reakció hatásfokának csökkenését tapasztaltuk. 25 mg MoO_3 mellett nem keletkezett termék (3. ábra). Feltételezésünk szerint ez azzal magyarázható, hogy a katalizátor tömegének növelésével a MoO_3 nanorészecskékhez erősen koordinálódtak $^{18}\text{F}\text{F}^-$ -ionok kisebb mértékben kerülnek kapcsolatba a prekuzorral. Ez a jelenség egyaránt megfigyelhető a TiO_2 tartalmú rendszereknél [4].



3. ábra: A katalizátor tömeg változásának hatása a konverzióra

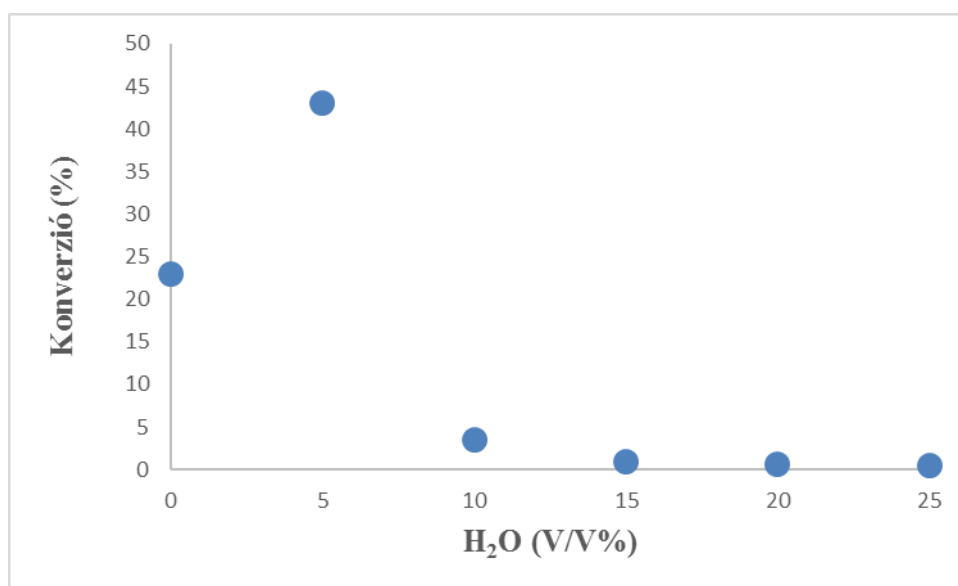
A reakció jelzési hatásfokának további javítása érdekében elvégeztük az optimális EDT prekursor tömeg meghatározását. Eredményeink alapján azt tapasztaltuk, hogy a legnagyobb konverziót 1 mg MoO₃ nanorészecske mellett 40 mg EDT hozzáadása esetén értük el (4. ábra). Amíg az 5-10 mg tartományban az EDT tömegének növelése akár kétszeres konverzió növekedést idéz elő, addig ez a tendencia megtörik 10 mg-nál. Ugyanakkor 40 mg EDT esetén a jelzési hatásfok eléri a 49%-ot. Nagyobb prekursor mennyiség azonban oldhatósági problémákból kifolyólag nem alkalmazható.



4. ábra: Az optimális EDT prekursor mennyiség meghatározása

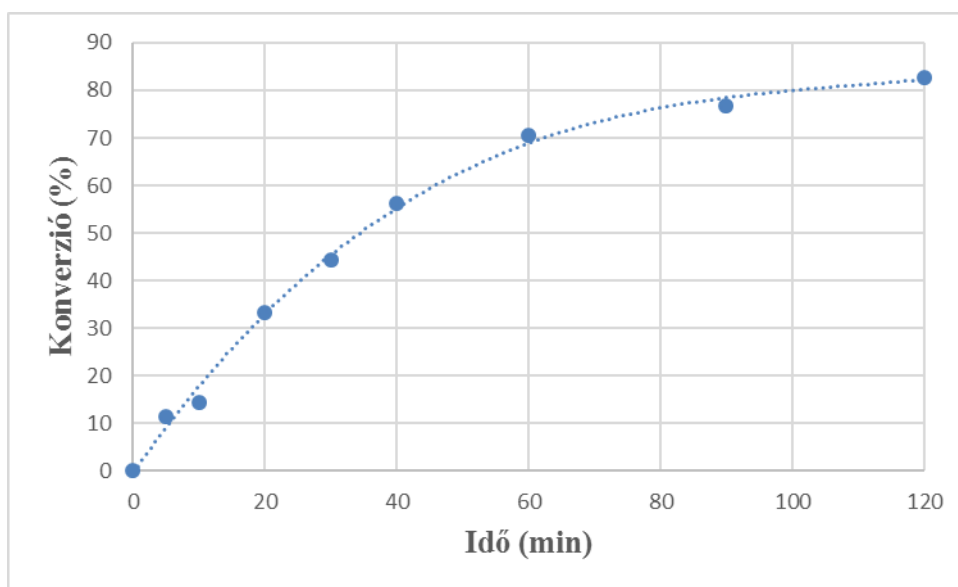
A MoO₃ nanorészecskék által katalizált radiofluorozási reakció előnye, hogy segítségükkel víz jelenlétében is végbemegy a [¹⁸F]F⁻-ionok S_N2-típusú reakciója tozilát tartalmú prekursorok mellett. A rendszer víztűrő képességének feltérképezése érdekében az 5-25 V/V% tartományban követtük nyomon a konverziót. Tapasztalatunk szerint minél kisebb a hozzáadott víz mennyisége, annál jobb a radiofluorozás hatásfoka (5. ábra). Optimális az 5 V/V% víztartalom, amelynél 43% konverzió tapasztalható. Víz hiányában 23%-ra csökken a jelzési hatásfok. A reakció konverziója maximum görbe szerint változik a reakcióközeg

víztartalmával. Ugyanakkor még 15 V/V% mellett is tapasztalható a termék megjelenése 1% konverzió mellett.



5. ábra: A reakcióközeg víztartalmának hatása a konverzióra

A 6. ábrán a keletkezett termék mennyiségét követtük nyomon az idő függvényében. Látható, hogy a telítési görbe első 60 perces szakasza lineáris. Ebben a tartományban a pontokra illesztett trendvonal $R^2=0,972$ értéket mutat. A reakció indítását követő 60. perctől a termék keletkezésének sebessége csökken. Ugyanakkor a konverzió a 120. percben átlépi a 80%-ot. A F-18 109,7 perc felezési idejét figyelembe véve az optimális reakcióidő 40 percben határozható meg.



6. ábra: A keletkező termék mennyiségének nyomon követése a reakcióidő függvényében

4. ÖSSZEFOGLALÁS

Munkánk során a MoO₃ nanorészecskék által katalizált radiofluorozási folyamatok optimalizását határoztuk meg. A MoO₃ nanorészecskék segítségével lehetőség nyílik a vizes közegben lévő [¹⁸F]fluorid-ion közvetlen, szárítási lépés nélküli felhasználására, ami lerövidítheti a szintézisekhez szükséges időt. Az elvégzett kísérletek alapján a legnagyobb

konverziót 1 mg MoO₃ mellett 40 mg EDT hozzáadása esetén értük el. A jelzési reakció 5 V/V%-os víztartalom jelenlétében közel kétszer akkora hatékonysággal ment végbe, mint vízmentes közegben. Következésképpen, ebben az esetben a víz nemhogy gátolja, hanem elősegíti a radiofluorozási folyamatot. A kinetikai vizsgálatok alapján meghatároztuk az optimális reakcióidőt, ami 40 percre adódott. Ezen paraméterek meghatározása segítségünkre lehetnek a rutinszerűen használt radiofarmakonok szintézisének akár további optimalizálásában.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] R. Schirmacher, C. Wangler, E. Schirmacher, *Pharmaceutical Radiochemistry (I), Munich Molecular Imaging Handbook Series, Volume 1*, **2010**, 5.
- [2] X. Li, J. Domarkasc, D. O'Hagan, *Chem. Commun.*, **2010**, 41, 7819.
- [3] A. S. Kamlet, C. N. Neumann, E. Lee, S. M. Carlin, C. K. Moseley, N. Stephenson, J. M. Hooker, T. Ritter, *Plos one*, **2013**, 8, e59187.
- [4] M. E. Sergeev, F. Morgia, M. Lazari, C. Wang, Jr., R. M. van Dam, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 5686.
- [5] D. W. Kim, Y. S. Choe, D. Y. Chi, *Nucl. Med.Biol.*, **2002**, 124, 10278.

[Al¹⁸F]²⁺-DAL TÖRTÉNŐ RADIOFLUOROZÁSI REAKCIÓ VIZSGÁLATA

**Gyuricza Barbara*, Pinkóczy Júlia, P. Szabó Judit, Kis Adrienn, Trencsényi György,
Szikra Dezső, Fekete Anikó¹**

¹Debreceni Egyetem, ÁOK Orvosi Képalkotó Intézet Nukleáris Medicina Nem Önálló Tanszék

*- A Nívódíjra pályázó

Absztrakt

A pozitron sugárzó ¹⁸F radioizotóp ideális tulajdonságokkal rendelkezik a PET képalkotáshoz. McBride és munkatársai kifejlesztettek egy módszert peptidek vizes közegben történő radiofluorozására. Az eljárás során az [Al¹⁸F]²⁺ kation komplexálódik triazaciklononán típusú kelátorokhoz. A kutatás célja 1,4,7-triazaciklononán-1,4-diacetsav (NODA) komplexképzőt tartalmazó prekursorok szintézise és az [Al¹⁸F]²⁺ -dal történő jelzési reakcióik optimalizálása. Két radiofarmakon előállítását valósítottuk meg, az Al¹⁸F-NODA-nitroimidazolt (Al¹⁸F-NODA-NI) tumor hipoxia, valamint Al¹⁸F-NODA-cRGD angiogenesis kimutatására PET képalkotással. Tanulmányoztuk a reakcióidő, reakcióhőmérséklet, AlCl₃ és prekursor mennyiségének, valamint az etanol hozzáadásának hatását [Al¹⁸F]²⁺-os radiofluorozás hozamára. Meghatároztuk az előállított radiofarmakonok logP értékét és stabilitás vizsgálatot végeztünk. Megvalósítottuk az Al¹⁸F-NODA-NI radiofarmakon biológiai vizsgálatát.

Abstract

¹⁸F is a positron emitting radionuclide and has ideal properties for PET imaging. McBride and *et al* have developed an aqueous method for radiofluorination of peptides. This process is based on the complexation of [Al¹⁸F]²⁺ with 1,4,7-triazacyclononane derivatives. The goal of our research was the preparation of two precursors containing 1,4,7-triaza-cyclononane-1,4-diacetic acid (NODA) and the optimization of their labelling with [Al¹⁸F]²⁺. We have achieved the synthesis of Al¹⁸F-NODA-NI for tumour hypoxia imaging, and Al¹⁸F-NODA-cRGD for detection of angiogenesis with PET. We have studied the effect of the reaction time, temperature, the presence of ethanol, the amount of precursor and AlCl₃. We determined the logP value of the radiotracers and made their stability measurements. We have realized the biological investigation of Al¹⁸F-NODA-NI.

1. BEVEZETÉS:

A pozitron emissziós tomográfia (PET) funkcionális képalkotást lehetővé tevő molekuláris képalkotó eljárás, melyet elterjedten alkalmaznak az onkológiai diagnosztikában. A daganat növekedésével az érképződés nem tud lépést tartani, ennek következtében hipoxia, azaz oxigénhiány jön létre. Ennek hatására aktiválódik a hipoxiaindukált faktor (HIF), mely különböző élettani folyamatok elindításával, többek között új érhálózat létrehozásával biztosítja a normoxia helyre állítását. Azonban az új érhálózat rendezetlen, ezért továbbra is lesznek hipoxás területek a daganaton belül. Azok a sejtek, amelyek már hozzászoktak az oxigénhiányos állapothoz, olyan genetikai változáson mennek át, melynek hatására agresszivitásuk fokozódik. [1,2] Fontos megjegyezni, hogy a hipoxiás tumorok ellenállóbbak a sugárterápiával szemben, mivel esetükben az oxigén sugárérzékenyítő hatása elmarad. Ezért a daganat hipoxiás szöveteinek detektálása segítheti a hatékonyabb terápia stratégia kidolgozását.

A hipoxia PET-tel történő vizsgálata lehetséges 2-nitroimidazol (NI) alapú radiofarmakonokkal, ugyanis ezen molekulák nitro csoportja a nitroreduktáz enzim hatására

több lépcsőben redukálódnak és végül a hipoxiás sejtekben dúsulnak, míg az egészséges sejtekben a megfelelő oxigén szint miatt visszaoxidálódnak és kiürülnek. [3] A hipoxia vizsgálatára legkorábban alkalmazott és napjainkban is a legelfogadottabb PET radiofarmakon a ^{18}F -fluormisonidazol (^{18}F -FMISO).[4] Ez a lipofil vegyület könnyen bejut a sejtekbe, viszont a normoxiás sejtekből lassan ürül ki, ami rontja a tumor/háttér arányt a PET felvételeken. A kontrasztosabb felvételek készítése érdekében kifejlesztettek még néhány fluorozott radiogyógyszert, mint például a ^{18}F -fluorazomycin arabinosid-ot (^{18}F -FAZA). [5] A ^{18}F radioizotóp optimális tulajdonságokkal ($t_{1/2} = 110$ perc, 97% β^+ -bomlás, $E(\beta^+)_{\text{max}} = 635$ keV) rendelkezik a PET vizsgálatokhoz, azonban a nukleofil szubsztitúcióval történő radiofluorozás vízmentes körülmények igényel és általában a jelzés több reakciólépésből áll.

A pozitronsugárzó fémizotópokkal történő jelzés (pl. ^{68}Ga , ^{44}Sc) a fémek komplexképzési tulajdonságain alapul. Előnye, hogy könnyen kivitelezhető, magas radiokémiai hozamú jelzés és nagy radiokémiai tisztaságú terméket eredményez. Hátránya, hogy a jelölendő molekulát mindig valamilyen komplexképzőhöz kell kapcsolni, amely befolyásolhatja a vegyület farmakológiai tulajdonságait. McBride és munkatársai által bevezetett $[\text{Al}^{18}\text{F}]^{2+}$ -os jelzési technika ötvözi a fenti két jelzési módszert, mert ^{18}F radioizotóppal történik, de komplexképzésen alapul. Először az Al^{3+} -hoz erősen kötődő $^{18}\text{F}^-$ anion hozza létre a jelzés alapjául szolgáló $[\text{Al}^{18}\text{F}]^{2+}$ kationt, majd a triaza-nonán típusú kelátorok koordinálják az alumíniumot, így létrehozva az $[\text{Al}^{18}\text{F}]^{2+}$ komplexet. [6] Ez a módszer peptidok radiofluorozását teszi lehetővé vizes közegben.

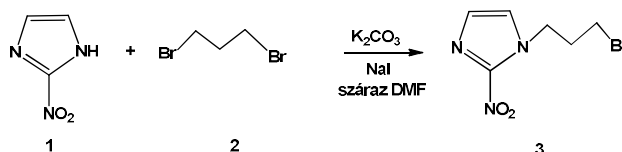
Az angiogenezis, azaz érképződés az alacsony oxigénszint hatására meginduló élettani folyamat, tehát szoros kapcsolatban áll a hipoxiával. [7,8] Az integrinek fontos szerepet játszanak a tumorangiogenezis és áttétképzés kialakulásában. Az $\alpha_v\beta_3$ az egyik legfontosabb képviselőjük, mely a daganatos sejtekben overexpresszálódik. Az arginin-glicin-aszparaginsav tripeptid szekvenciát tartalmazó RGD peptid specifikusan kötődik az $\alpha_v\beta_3$ integrin receptorhoz. Ezért pozitron sugárzó izotóppal jelzett származékaik alkalmasak a $\alpha_v\beta_3$ integrin expressziójának detektálására, illetve a rákellenes terápiák hatékonyságának monitorozására. [9] Az egyik legismertebb RGD peptid alapú radiofarmakon a ^{18}F -galacto-RGD, amelyet a klinikai vizsgálatok során is alkalmaznak. [10]

Kutató munkánk során 1,4,7-triazaciklononán-1,4-diacetsav (NODA) komplexképzőt tartalmazó prekursorok szintézisét és $[\text{Al}^{18}\text{F}]^{2+}$ -dal történő jelzési reakcióik optimalizálását tűztük ki célul. Két radiofarmakon előállítását terveztük, az Al^{18}F -NODA-nitroimidazolt (Al^{18}F -NODA-NI) tumorhipoxia, valamint Al^{18}F -NODA-cRGD-t angiogenezis kimutatására PET képalkotással.

2. EREDMÉNYEK

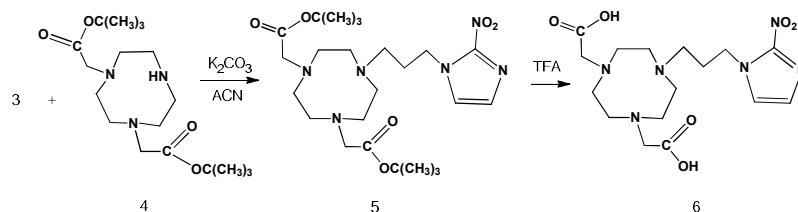
2.1. NODA-NI prekursor szintézise

A NODA-NI prekuzort az irodalomban leírt módszer [11] kismértékű változtatásával valósítottuk meg, melynek során 2-nitroimidazolt (1) reagáltattunk 1,3-dibrómpropánnal (2) kálium-karbonát és nátrium-jodid jelenlétében száraz dimetil-formamidban. A reakció eredményeként megkaptuk a **3**-as vegyületet.



1. ábra

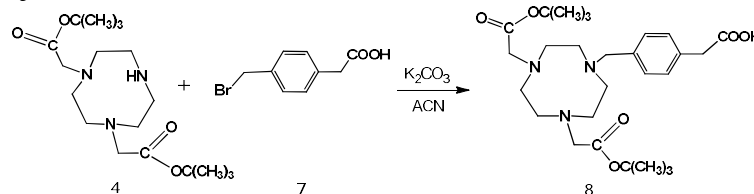
Ezután a kapott **3**-as vegyülettel *N*-alkileztük a di-*terc*-butil-(1,4,7-triazaciklononán)-1,4-diacetátot (NODA^tBu) (**4**) kálium-karbonát jelenlétében száraz acetonitrilben, majd a kapott **5**-ös vegyületet trifluor-ecetsavval hidrolizáltuk (**6**).



2. ábra

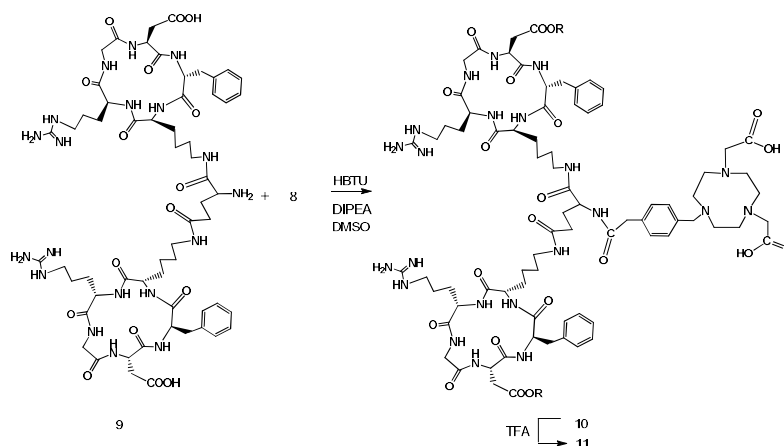
2.2 NODA-cRGDfK prekursor szintézise

Első lépésként irodalmi módszer alapján [12] karboxil funkciót alakítottunk ki a NODA kelátoron. Ennek megfelelően a 4-brómmetil-fenil-ecetsavval (7) *N*-alkileztük a NODA-*t*-Bu-t (4) kálium-karbonát jelenlétében acetonitrilben 65 °C-on.



3. ábra

Ezután savamid kötést alakítottunk ki a 8-as vegyület és a c(RGDfK) dimer peptid(9) között.



4. ábra

Kapcsolószerként HBTU-t alkalmaztunk, a reakció di-izopropil-etilamin jelenlétében dimetil-szulfidban zajlott, végül savas hidrolízissel távolítottuk el a *tert*-butil csoportokat, így kaptuk meg 11-es prekursor molekulánkat.

2.3 NODA-NI prekursor [$Al^{18}F$] $^{2+}$ -os jelzésének optimalizálása

Kísérleteinkhez ciklotronban $^{18}O(p,n)^{18}F$ magreakcióval előállított ^{18}F -izotópot használtunk, melyet aktivált QMA anioncserélő oszlopon kötöttünk meg, majd az oszlopot ultra tiszta (up) vízzel mostuk, és up vízzel készült 0.9%-os NaCl oldattal eluáltuk a ^{18}F -ionokat. Ezt a ^{18}F oldatot használtuk fel a jelzési reakciókban.

Először az irodalomban már leírt jelzési paramétereket alkalmaztuk a prekursor radiofluorozása során. [11] Ennek megfelelően 50 μ l ^{18}F oldathoz 22.5 μ l 2 mM-os $AlCl_3$ oldatot adtunk, melyet 0.1 M-os NaOAc (pH=4) pufferrel készítettünk. Ezt követően 15 percig szobahőmérsékleten inkubáltuk az elegyet, és így kaptuk meg az $[Al^{18}F]^{2+}$ komplexet. Ezután 20 μ l (50 nmol) NODA-NI prekursor vizes oldatát 980 μ l 0.1 M-os NaOAc pufferrel hígítottuk, és az elegyet hozzáadtuk a $[Al^{18}F]^{2+}$ komplex oldatához, majd ezt az elegyet 110 °C-on 10 percig melegítettük. A reakció végbemenetelét iTLC-vel ellenőriztük, eluensként 0.05 M-os Na_2CO_3 oldatot alkalmaztunk. Az iTLC eredménye alapján kiderült, hogy a

cikkben leírt hozamot nem tudtuk reprodukálni, mivel mindössze 8.21%-os jelzési hatásfokot értünk el. Ezért szükségesnek tartottuk a jelzés optimalizálását, melynek részleteit az 1. táblázat mutatja be.

Kísérlet	¹⁸ F oldat (μ l)	AlCl ₃ oldat (μ l)	prekurzor (μ l)	jégecet (2 μ l)	etanol (μ l)	hőmérséklet (°C)	idő (perc)	Jelzési hatásfok (%)
1	50	22.5	20 +980 μ l puffer	+	-	110	10	8.21
2	50	22.5	20 +980 μ l puffer	+	-	110	30	34
3	50	22.5	20	+	-	110	30	78.1
4	50	22.5	20	+	-	100	30	48.8
5	50	22.5	20	-	-	110	30	88.6
6	50	10	20	+	-	110	30	100
7	50	10	20	+	27	110	15	87.1
8	50	10	10	+	-	110	30	63.9
9	50	10	10	+	27	110	30	60.2
10	50	10	10	-	27	110	30	89.0
11	50	10	10	-	27	110	15	82.85
12	50	10	10	-	27	100	30	77.44

1. táblázat

2.4 A NODA-CH₂PhCOOH modell vegyület [Al¹⁸F]²⁺-os jelzésének vizsgálata

A peptid jelzése előtt ezt a vegyületet alkalmaztuk modell vegyületként az [Al¹⁸F]²⁺-os jelzés optimalizálásához. A jelzések során alkalmazott körülményeket a 2. táblázat mutatja be.

Kísérlet	¹⁸ F oldat (μ l)	AlCl ₃ oldat (μ l)	prekurzor (μ l)	jégecet (2 μ l)	etanol (μ l)	hőmérséklet (°C)	idő (min)	Jelzési hatásfok(%)
1	50	22,5	20	+	-	110	30	95.4
2	50	22,5	20	+	27	110	30	97.3
3	50	22,5	20	-	-	110	30	97.41
4	50	22,5	20	-	27	110	30	99,9
5	50	22.5	20	-	-	100	30	96.26
6	50	22.5	20	-	27	100	15	62.48
7	50	22.5	20	-	27	80	30	48.81
8	50	22.5	10	-	27	100	30	70.01
9	50	22.5	10	-	-	100	30	47.38
10	50	10	20	-	27	110	30	31.09
11	50	10	20	-	27	100	30	80.74

2. táblázat

A reakciók végbemenetelét RP-TLC-vel ellenőriztük, eluensként pedig acetonitril:víz 1:1 arányú keverékét alkalmaztuk.

2.5. A NODA-cRGDfK prekursor [Al¹⁸F]²⁺-os jelzésének optimalizálása

A legnagyobb kihívást a peptid radiofluorozása jelentette. Kísérleteink során a prekursor különböző koncentrációjú oldatait alkalmaztuk, és azt a következtetést vontuk le, hogy a

jelzés hatékonysága nagymértékben függ a prekuzor oldat töménységétől. A radiofluorozás során használt körülményeket a 3. táblázat mutatja be.

Kísérlet	^{18}F oldat (μl)	AlCl_3 oldat (μl)	prekuzor (μl)	jégecet (2 μl)	etanol (μl)	hőmérséklet ($^{\circ}\text{C}$)	idő (min)	Hozam (%)
1	50	22,5	20	-	27	80	30	0
2	50	22,5	20	-	27	100	30	0
3	50	10	20	-	27	110	30	35.95
4	50	10	20	-	46	110	30	38.21
5	50	10	20	-	80	110	30	38.54
6	50	5	20	-	46	110	30	43.41
7	50	10	40	-	46	110	30	51

3. táblázat

A reakciók végbemenetelét RP-TLC-vel ellenőriztük, eluensként pedig acetonnitril:víz 1:1 arányú elegyét alkalmaztuk. Az eddigi legmagasabb hozamot a 7-es számú kísérlet során tapasztaltuk, ugyanis ebben az esetben 51%-os jelzési hatékonyságot értünk el.

2.6. Al^{18}F -NODA-NI és Al^{18}F -NODA-cRGDFK radiofarmakonokkal elvégzett vizsgálatok

Az Al^{18}F -NODA-NI radiofarmakont Alumina N light oszlopon tisztítottuk, míg az Al^{18}F -NODA-cRGD-t preparatív HPLC-vel. Radiokémiai tisztaságukat pedig iTLC-vel, illetve RP-TLC-vel vizsgáltuk. Elvégeztük a tisztított radiógyógyszerek stabilitás vizsgálatát humán szérumban, 0.01 M-os EDTA és 0.01 M-os oxálsav oldatok jelenlétében. Mindhárom esetben 2 óra elteltével is stabilak maradtak a vegyületeink.

Meghatároztuk mindkét radiofarmakon oktanol:víz megoszlási hányadosát, melynek során kiszámoltuk a logP értékeket. Az Al^{18}F -NODA-NI esetében logP értéke -3.58, az Al^{18}F -NODA-cRGDFK logP értéke pedig -3.52, ezekből az értékekből arra következtethetünk, hogy általunk előállított vegyületeink hidrofíli tulajdonságokkal rendelkeznek.

Megvalósítottuk az Al^{18}F -NODA-NI biológiai vizsgálatát is. Szervi eloszlás vizsgálatot készítettünk NeDe tumoros patkányról. A vizsgálat alapján elmondható, hogy a radiofarmakon főként a vesén keresztül ürül, ami a vegyület hidrofíli jellegére utal, amely kedvező az esetleges klinikai felhasználás szempontjából. Ugyanakkor a májban is jelentősen dúsult a radiofarmakon, ennek oka még nem tisztázott.

PET felvételt készítettünk szubkután injektált NeDe tumoros patkányról 90 perccel a radiofarmakon intravénás beadását követően. Megállapítottuk a tumor/háttér arányt a tumor/izom SUVmean értéke 2.86-nak, a tumor SUVmean értéke pedig 0.2 ± 0.02 -nek adódott. Tehát a radiofarmakon a tumor hipoxiás sejtjeiben dúsult.

További terveink között szerepel az Al^{18}F NODA-cRGDFK radiógyógyszer biológiai vizsgálatainak megvalósítása.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Hunyadi J. (2015) *LAM* 25:97–106.
- [2] Vaupel P., Mayer A. (2007) *Cancer Metastasis Rev.* 26:225-239.
- [3] (a) Shetty D., Jeong J.-M., Shim H. (2012) *Int. J. Mol. Imaging* 2012: Article ID 817682, 23 pages.
- [4] Koh W., Rasey J., Evans M., et al. (1992) *Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys.* 22:199-212.
- [5] a) Reischl G., Ehrlichmann W., Bieg C., Wiebe L.I., Machulla H-J., (2002) *J. Nucl. Med.* 43(suppl): 364P.
- [6] McBride, W. J., Sharkey, R. M., Karacay, H., D’Souza, C. A., Rossi, E. A., Laverman, P., Chang, C.-H., Boerman, O. C., and Goldenberg, D. M. (2009) *J. Nucl. Med.* 50: 991–998.
- [7] Réz G. (2002) *Természet Világa* 133. évfolyam, 11.szám.
- [8] Nishida N., Yano H., Nishida T., Kamura T. and Kojiro M. (2006) *Vascular Health and Risk Management* 2: 213-219.
- [9] Cai W., Rao J., Gambhir S.S., Chen X. (2006) *Mol. Cancer Ther.* 5: 2624-33.
- [10] Haubner R., Kuhnast B., Mang C., Weber W.A., Kessler H., Wester H.J., Schwaiger M. (2004) *Bioconjug Chem.* 15: 61-9.
- [11] Hoigebazar L., Jeong J.M., Lee J.-Y., Shetty D. et al. (2012) *J. Med. Chem.* 55: 3155-3162.
- [12] D’Souza C.A., McBride W.J., Sharkey R.M., Todaro L.J., and Goldenberg D.M (2011) *Bioconjugate Chem.*, 22: 1793–1803

A HEXAKARBAMIDO-VAS(III)-DIKROMÁT ÉS -PERMANGANÁT SZERKEZETE ÉS TERMIKUS BOMLÁSA

Béres Kende^{*1,2}, Homonnay Zoltán¹, Kótai László²

¹Magkémiai Laboratórium, Kémia Intézet, Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest

²MTA TTK Anyag- és Környezetkémiai Intézet, Budapest

*- A Nívódíjra pályázó

Absztrakt

A kutatásom során két különböző oxidáló anion a dikromát ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) és a permanganát (MnO_4^-) ion hexa(karbamido- $\kappa_1\text{O}$)-vas(III) komplex kationnal alkotott sóit állítottam elő. Az előállított komplex sókat por- és egykristály-röntgendiffrakció, Mössbauer-, infravörös (analitikai- és távoli tartományú) és Raman-spektroszkópia, valamint termikus analízis módszerrel vizsgáltam. A hexa(karbamido- $\kappa_1\text{O}$)-vas(III)-dikromát esetében egykristály-röntgendiffrakcióval meghatároztuk az a komplex szerkezetét. Erős hidrogénhid kötések jelenlétét is igazoltuk az egykristály-röntgendiffrakcióval, valamint infravörös és Raman-spektroszkópia segítségével is.

Tanulmányoztam a komplex vegyületek hőkezelése során bekövetkező folyamatokat és a bomlástermékek összetételét is. A hőkezelés levegőn, valamint nitrogén atmoszférában történtek. Ennek során már alacsony hőmérsékleten ($\sim 100^\circ\text{C}$) különféle nanoméretű vas-mangán és vas-króm vegyes oxid kialakulását tapasztaltam. Az új módszerrel előállított anyagok részecskéi nem szinterelődtek össze, mint a magas hőmérsékletű oxid perkurzorokból történő szintéziseknél, így amorf, nagy felületű anyagokat sikerült előállítanom.

Abstract

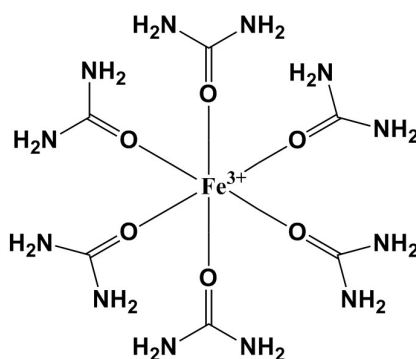
The aim of this work was preparation and structural analysis of various salts of hexakis(urea)-iron(III) complexes having oxidizing anions. Two complex salts were prepared with dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) and permanganate (MnO_4^-) anions. Structural investigations have been performed by powder XRD, single crystal XRD, Mossbauer-, IR and Raman spectroscopy and thermal analysis methods. The structure of the dichromate complex could be determined by single crystal X-ray diffraction method. The presence of strong hydrogen bonds were found in the complexes, as confirmed by IR and Raman spectroscopy as well.

Studies on thermal treatment of the complex salts have also been performed. Amorphous and nanosized, however formation of non-sintered, mixed iron-chromium and iron-manganese oxides could be observed even at moderate temperature ($\sim 100^\circ\text{C}$).

1. BEVEZETÉS

Kutatásom témája különböző hexa(karbamido- $\kappa_1\text{O}$)vas(III) komplexek oxidáló anionokkal alkotott sóinak, elsődlegesen a permanganát (MnO_4^-) és a dikromát ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) sók előállítása és szerkezetének vizsgálata. A kutatás során célkitűzésem az volt, hogy az említett két komplex szintézismódszerét optimalizáljam. Mivel alig ismert vegyületekről van szó, így a vegyületek szerkezetének és tulajdonságainak vizsgálatára a vasra specifikus Mössbauer-spektroszkópia mellett számos egyéb módszer egyidejű alkalmazása bizonyult szükségesnek. A hexa(karbamido- $\kappa_1\text{O}$)vas(III)-kation vázlatos szerkezete az 1. ábrán látható [1]. A szintetizált vegyületek redukáló ligandumot és oxidáló aniont egyidejűleg tartalmaznak, így ezek szilárd fázisú kvázi-intramolekuláris kölcsönhatása és a keletkezett termékek - vas-mangán oxid és

vas-króm oxid potenciális katalizátorok – összetételének és tulajdonságainak vizsgálata szintén a kutatásom tárgyát képezték.



1. ábra: Hexa(karbamido- $\kappa_1\text{O}$)vas(III) kation vázlatos szerkezete [1]

A szokásos vizsgálati módszerek mellett elsősorban a Mössbauer-spektroszkópiát alkalmaztam, mivel a γ -sugarak visszalökődésmentes magrezonancia-abszorpciója különlegesen érzékeny a vas körüli elektronszerkezet finom változásaira és mivel a munkám során előállított komplexek központi atomja vas, így ez kiemelt szerepet foglal el a vizsgálatok között. További szerkezeti információk érdekében röntgendiffrakciós analízist (por és egykristály) illetve rezgési spektroszkópia módszereket, ezen belül FT-IR, távoli IR és Raman-spektroszkópiát alkalmaztam. A termikus analízis segítségével tanulmányoztam a bomlási reakciókat és a vegyes vas-mangán és vas-króm oxidok kialakulásának folyamatait.

A téma irodalmi előzményéhez tartozik Sell [2,3] valamint Barbieri [4,5] több munkája is. Ezekben analóg fémmel vagy vas központi atommal rendelkező hexakarbamido komplexeket vizsgáltak (elemanalízis) és jellemezték (szín, oldhatóság).

2. KÍSÉRLETI MUNKA

2.1. Komplexek előállítása

A karbamido-vas(III) komplex sóit a Magyar Tudományos Akadémia Természettudományi Kutatóközpont laboratóriumában állítottam elő, amelyhez irodalmi tapasztalatokat használtam [2-5]. Minden vegyület szintézisének első lépése a hexakarbamido-vas(III)-nitrát oldat előállítása volt: 8,08 g (0,02 mol) vas(III)-nitrát nonahidrátot ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$) és 7,20 g (0,12 mol) karbamidot ($\text{OC}(\text{NH}_2)_2$) összemértem, majd kevertetés közben 9,5 cm³ desztillált vízben feloldottam. Ehhez az oldathoz adtam az anion nátrium sóját tartalmazó tömény oldatot. A szintézisek során az anionok nátriumsóit használtam, mivel ezek sokkal nagyobb oldhatósággal rendelkeznek, mint az analóg és könnyebben elérhető káliumsók. Ezáltal sokkal töményebb oldatokat tudtam készíteni, ezzel elősegítve az összes oldattérfogat csökkentését és a gyorsabb kristályképződést. A kapott vegyületek vagy csapadék formájában váltak le a reakció során, vagy oldatból kristályosodtak ki. Az elválasztott szilárd fázis szárítása minden esetben 5 °C hőmérsékleten, foszfor-pentoxiddal töltött exsikkátorban történt.

2.2. Spektroszkópiai módszerek

A Mössbauer-spektroszkópiás méréseket az Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kémia Intézet, Magkémiai Laboratóriumában végeztem Ranger spektrométerrel (USA), állandó gyorsulású üzemmódban, $\pm 3 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ sebességtartományban. A $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ forrás aktivitása 0.74 GBq volt. A spektrométer kalibrációja α -vas segítségével történt, amire a megadott izomereltolódások is vonatkoznak. A spektrumok kiértékelése MossWinn 4.0 program használatával történt. Az elkészült minták könnyen poríthatók voltak achát mozsárban, valamint minden mintaelőkészítés során kismennyiségű polietilén port is adtam a mintákhoz.

Ennek az a jelentősége, hogy Mössbauer-spektrumokban a textúra effektus miatt fellépő esetleges vonalintenzitás-aszimmetriákat elkerüljük.

A készített minták szilárdfázisú infravörös spektroszkópos, valamint por-röntgendiffrakciós és egykristály-röntgendiffrakciós vizsgálatát a Magyar Tudományos Akadémia Természettudományi Kutatóközpontjában végeztem.

Az infravörös spektroszkópiás méréseket Bruker Tensor 27 FT-IR szilárdfázisú infravörös spektrométerrel végeztem, 4000 – 400 cm⁻¹ tartományban, 1 cm⁻¹ felbontással. A kiértékelése OPUS 7.0 program segítségével történt.

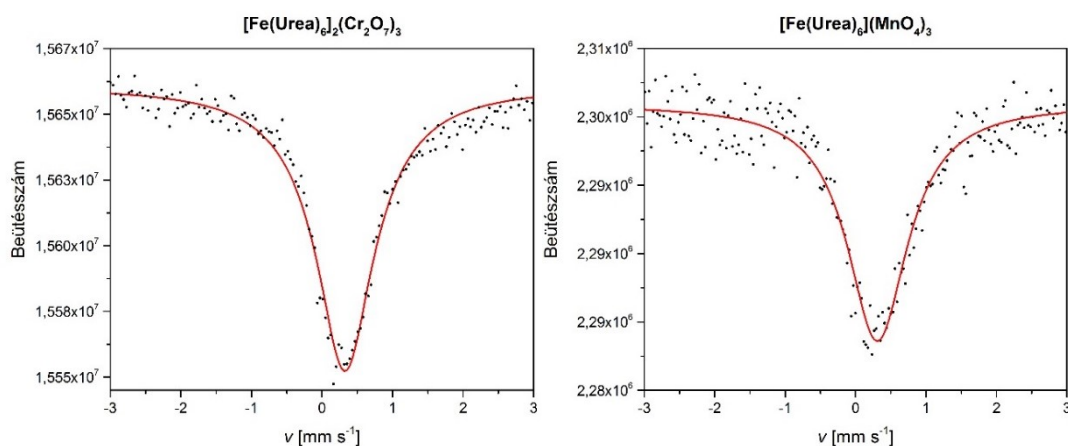
A por-röntgendiffrakció méréseket Philips PW 1050 Bragg-Brentano készüléken végeztem a Magyar Tudományos Akadémia Természettudományi Kutatóközpontjában (grafit monokromátor, 4-70°, 0,04°-os, 40 kV, 35 mA, Cu K α -forrással).

Az egykristály-röntgendiffrakció mérést RIGAKU R-AXIS RAPID II készüléken végezték (Mo K α -sugárzás, $\lambda=0,71073\text{\AA}$, -145 °C), a Magyar Tudományos Akadémia Természettudományi Kutatóközpontjában. A mérésben és az eredmények kiértékelésében Dr. Nagyné Bereczki Laura volt segítségemre.

3. EREDMÉNYEK ÉS DISZKUSSZIÓ

3.1 Hexa(karbamido- κ_1O)vas(III)-dikromát – $[\text{Fe}(\text{urea})_6]_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$

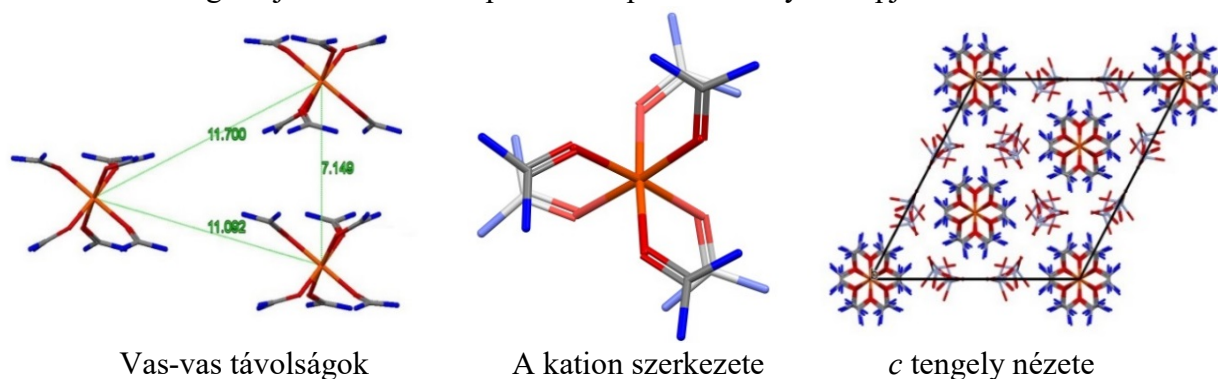
A Mössbauer-spektroszkópiai mérés során közönséges, Lorentz-görbékkel leírható vonalakkól álló dublettet vártam. Ennek ellenére ettől eltérő, kiszélesedett, mágneses relaxációt mutató vonalat tartalmazó spektrumot kaptam (2. ábra), a mérés adatait az 1. táblázatban foglaltam össze. A relaxáció megjelenése a spektrumban feltételezésünk szerint a nagy rácsbéli vas-vas távolságnak köszönhető [6], amelyet az egykristály-röntgendiffrakciós mérés is bizonyít. Az izomereltolódás értéke megfelel a nagypínű vas(III) komplexek esetén vártak. Viszont a dikromát anion a hidrogén kötésen keresztül befolyásolhatja az elektronosűrűséget a vason, esetünkben a 3d héjon csökkenti, így ebben az esetben kisebb izomereltolódás mérhető, mint a hidrogénkötést nem tartalmazó hexakarbamido-vas(III) komplexek esetén. Ez a tapasztalatunk összhangban van Russo és munkatársai eredményeivel [7].



2. ábra. A komplexek Mössbauer-spektrumai

Az egykristály-röntgendiffrakciós mérés alapján, a vártak megfelelően, a karbamid ligandumok oktaéderesen helyezkednek el a vas(III)-ion körül. A ligandumok elrendeződése hasonlít a hajócsavarhoz (3. ábra), és a ligandumok iránya azonos a komplex egy bizonyos oldalán, ez kiralitást eredményez (a ligandumok csavarodása ellentétes a molekula két oldalán, ennek köszönhetően nincs szimmetriacentruma), de a nem-királis R-3c tércsoportnak megfelelően a szerkezet mindkét enantiomert tartalmazza. Ezt a szerkezetet belső hidrogénkötések stabilizálják, a dikromát anion oxigén atomjai hidrogénkötéseken keresztül

kapcsolódnak a karbamid ligandum hidrogénjeihez. A legkisebb vas-vas távolság 7,149 Å. Ezek az adatok igazolják Mössbauer-spektroszkópia eredmények alapján tett feltételezéseket.



3. ábra. A hexa(karbamido- $\kappa_1\text{O}$)vas(III)-dikromát szerkezete és elemi cellája

3.2 Hexa(karbamido- $\kappa_1\text{O}$)vas(III)-permanganát – $[\text{Fe}(\text{urea})_6](\text{MnO}_4)_3$

A permanganát aniont tartalmazó komplex esetén szobahőmérsékleten végeztem Mössbauer-spektroszkóp mérést. A dikromát tartalmú mintával azonos módon, egy relaxált, kiszélesedett görbét kaptam (3. ábra). A mérés eredményeit az 1. táblázatban foglaltam össze. A mért izomereltolódás megfelel a nagyspínű vas(III) komplexek esetén tapasztaltnak és szintén a hidrogén kötés jelenlétét feltételezi az alacsony izomereltolódás (0,310 mm/s), hasonlóan a dikromát tartalmú komplexhez.

Az egykristály-röntgendiffrakció mérés hiányában az infravörös spektroszkópia mérések segítségével lehet a hidrogén kötések jelenlétét alátámasztani. A tetraédes molekuláknak, jelen esetben a permanganát anionnak, négy normál rezgése van, mind a négy Raman-aktív, de csak kettő infravörös aktív. A permanganát tartalmú komplex esetében mind a négy IR sáv megjelent az infravörös spektroszkópia mérés során, a két háromszorosan degenerált aszimmetrikus rezgés (ν_3 és ν_4) tripllett sávok formájában, ebből szimmetritorzulásra lehet következtetni, amelyet a hidrogén kötések okozhatnak.

Komplex anion	T	A / %	δ / mm·s ⁻¹	B / T	V_{ZZ} / 10 ²¹ V·m ⁻²	Γ / mm·s ⁻¹	Relaxációs frekvencia / s ⁻¹
Cr₂O₇²⁻	RT	100	0,326 (± 0,013)	27,1	0,017	0,715	9,32
MnO₄⁻	RT		0,310 (± 0,021)	9,5	0,113	0,988	9,22

1. táblázat. Mössbauer-paraméterek összefoglalása*

* A : relatív spektrumterület, δ : izomereltolódás, B : mágneses tér, V_{ZZ} : z irányú elektromos térgradiens abszolút értéke, Γ : félértékszélesség

3.3. A komplexek hőkezelése

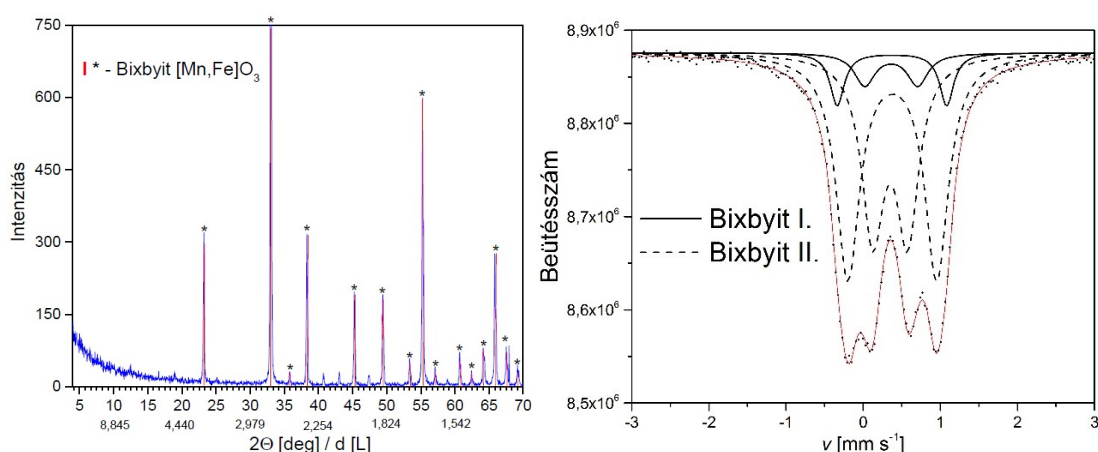
A minták hőkezelése során különböző összetételű vas-mangán és vas-króm vegyes oxid vegyületek alakulnak ki. Ezekben a fémek vegyértékét a kezelési hőmérséklet, valamint az is befolyásolja, hogy levegőn vagy nitrogén közegben történt a hőkezelés. A $[\text{Fe}(\text{urea})_6](\text{MnO}_4)_3$ hőkezelések során kapott vegyületeket a 2. táblázatban foglaltam össze. Ebből jól látható, hogy 350 °C-on a hőkezelés egy keverék terméket eredményez, viszont ez után a hőkezelés közegének segítségével szabályozható a végtermék. A permanganát tartalmú minta hőkezelése során kapott termékeket por-röntgendiffrakció és Mössbauer-spektroszkópia segítségével azonosítottam.

A Mössbauer-spektroszkópia használatának fontosságát például a levegőn, 800 °C-on hőkezelt minta támasztja alá, hiszen az is megállapítható ennek segítségével, hogy kétféle (különböző vas/mangán aránnyal jellemezhető) bixbyite összetétel alakult ki. A mért Mössbauer-paraméterek megfelelnek Kolk munkájában leírtaknak [8.]. A minta por-röntgendiffraktogramja és Mössbauer-spektruma a 4. ábrán látható.

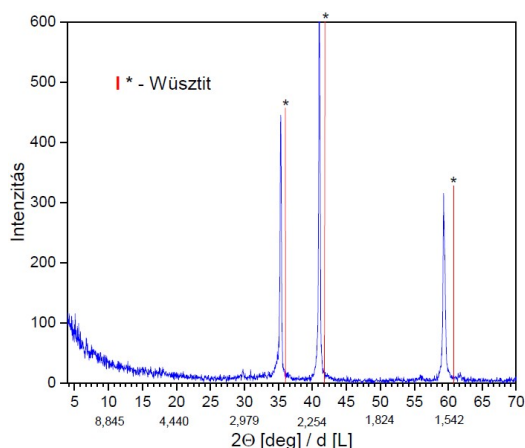
A nitrogén atmoszférában, 800 °C-ig történt hőkezelés terméke mangánnal dopolt wüsztit. Erre az 5. ábrán látható por-diffraktogrammból lehet következtetni, mert a tiszta wüsztit jeleihez képest kisebb eltolódások láthatók.

Közeg	Hőkezelési tartomány (°C)	Termék
Levegő	0-350	Hauszmannit (Mn_3O_4), Maghemit (Fe_2O_3) Bixbyit ($[\text{Mn,Fe}]\text{O}_3$)
	0-800	Bixbyit ($[\text{Mn,Fe}]\text{O}_3$)
Nitrogén	0-800	Wüsztit* (FeO , de Mn adalékolt)
Nitrogén/levegő	0-350/800	Bixbyit ($[\text{Mn,Fe}]\text{O}_3$)
Levegő/nitrogén	0-350/800	Wüsztit* (FeO , de Mn adalékolt)

2. táblázat. A $[\text{Fe}(\text{urea})_6](\text{MnO}_4)_3$ hőkezelése során kapott termékek összefoglalása



4. ábra. A levegőn, 800 °C-on hőkezelt minta por-diffraktogramja és Mössbauer-spektruma



5. ábra. A nitrogén atmoszférában, 800 °C hőkezelt minta por-diffraktogramja

4. ÖSSZEGZÉS

Kutatásomnak azzal a feltételezéssel kezdtem neki, hogy minden hexa(karbamido- κ_1 O)-vas(III) komplexek mérése esetén csekély eltéréssel szinte ugyanazt a Lorentz-típusú dubletteket tartalmazó Mössbauer-spektrumot fogom kapni. Ezzel szemben az általam vizsgált permanganát és dikromát sók esetén, kiszélesedett, relaxációt mutató vonalat tartalmazó spektrumokat kaptam. Továbbá az izomereltolódás értékek között is nagymértékű különbségeket tapasztaltam, függően attól, hogy a komplex anionja képes-e hidrogénkötés kialakítására a kationnal.

A dikromát tartalmú komplex esetén egykristály-röntgendiffrakcióval sikerült a vegyület szerkezetét meghatározni és erős hidrogénkötések jelenlétét bizonyítani. A szerkezet ismeretének köszönhetően alátámasztható az a feltételezés, hogy a relaxáció a nagy vas-vas távolságnak, míg az alacsony izomereltolódás a hidrogénkötés elektronsűrűsége gyakorolt hatásának köszönhető. A permanganát tartalmú komplexben lévő nagy vas-vas távolságot a Mössbauer-spektroszkópia, a jelenlévő hidrogénkötések jelenlétét pedig az infravörös spektroszkópia segítségével lehetett alátámasztani.

A hőkezelés hatására nanoméretű, amorf, nagyfelületű vas-mangán és vas-króm vegyes oxidok alakultak ki, viszonylag alacsony hőmérsékleten, köszönhetően a kation és az anion között lejátszódó redoxi reakciónak. A hőkezelés hőmérsékletének és közegének változtatásával a termék és annak összetétele szabályozható.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ez úton szeretnék köszönetet mondani témavezetőimnek, Prof. Dr. Homonnay Zoltánnak és Dr. Kótai Lászlónak, szakértelmük, tanácsaik és támogatásuk nagyban hozzájárult jelen munkám elkészültéhez és szakmai fejlődésemhez.

Szeretnék köszönetet mondani Prof. Dr. Kuzmann Ernőnek, aki sokat segített munkám során, továbbá a Mössbauer-spektroszkópia terén történt szakmai fejlődésemhez is nagyban hozzájárult.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] N.E.Kuzmina, K.K.Palkina, E.V.Savinkina, *Russ.J.Inorg.Chem.*, **1988**, 44, 1883.
- [2] W. J. Sell, *Proceedings of the Royal Society of London*, **1881 - 1882**, 33, 267.
- [3] W. J. Sell and W. J. Lewis, *Proc. of the Royal Society of London*, **1888 -1889**, 45, 321.
- [4] G. A. Barbieri, *Atti accad. Rend. Lincei.*, **1913**, 22, 867.
- [5] G. A. Barbieri, *Rend. Accad. Linzei*, **1915**, 24, 916.
- [6] A. J. Nozik and M. Kaplan, *J. Chem. Phys.*, **1968**, 49, 4141.
- [7] U. Russo, S. Calogero, G. Galeazzi and G. Valle, *Transition Metal Chemistry*, **1981**, 6, 325.
- [8] B. Kolk, A. Albers, I. R. Leith and M. G. Howden, *Applied Catalysis*, **1988**, 37, 57.

**2019. október 10.
csütörtök**

további előadások

REND ÉS RENDEZETLENSÉG A SZILÁRD FÁZISBAN, AHOGY AZ NMR LÁTJA

Domján Attila

Természettudományi Kutatóközpont, 1117 Budapest, Magyar Tudósok Körútja 2.

Szilárd fázisban az atomok, molekulák közti távolságok többé-kevésbé állandóak, ami alapvetően befolyásolja az NMR spektrumok szerkezetét és értelmezését. A mérések más stratégiát kívánnak, mint a híg oldatok esetében, azonban a nehézségek után új lehetőségek nyílnak meg, hiszen a molekulák, csoportok közti távolsági és dinamikai viszonyokról szerezhetünk fontos információkat. Nemcsak a kristályos és az amorf fázisok különböztethetők meg, de a makroszkopikusan amorf rendszerekben is kimutatható az esetleges lokális (pl. molekulák közti másodlagos kölcsönhatások) rendezettség is. Az előadásban gyakorlati példákon bemutatok néhány mérési technikát és eredményt.

KVADRUPÓLUS NUKLIDOK NMR SPEKTROSKÓPIÁS VIZSGÁLATA

Rohonczy János

ELTE Szervetlen Kémiai Tanszék, 1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1/A.

A kvadrupólus atommag és a környező elektromos térgradiens kölcsönhatása energiafelhasadással jár, ami mind a nagy energiájú Mössbauer, mind a kis energiájú NMR, NQR és EPR spektrumokban is detektálható. Külső mágneses térben további energiafelhasadás lép fel. Az előadás összefoglalja az említett spektroszkópiai módszerek hasonlóságait és eltéréseit.

A periódusos rendszer elemeinek közel 80 %-a rendelkezik stabil kvadrupólus nukliddal, melyek NMR-el detektálhatók. Erős külső mágneses térben a Zeeman kölcsönhatás a domináns, de a kvadrupólus kölcsönhatás is gyakran olyan erős, hogy energia-perturbáló hatása első és másodrendben is szerep játszik. Ennek következtében az NMR jelek erős, orientációfüggő felhasadást, porminták esetén erős kiszélesedést mutatnak. A jelszélesség elsőrendben jelentősen csökkenthető a porminták mágikus szög (B_0 -lal $54,74^\circ$ -ot bezáró szög) körüli forgatásával. A másodrendű kiszélesedés vagy számítógépes szimulációval, vagy kétdimenziós MQMAS méréstechnikával kezelhető. Az előadás röviden kitér ezen lehetőségek elméleti hátterére és gyakorlati alkalmazásukra.

NMR SPECTROSCOPIC MEASUREMENT OF QUADRUPOLEAR NUCLIDS

János Rohonczy

ELTE Department of Inorganic Chemistry, 1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1/A.

The interaction of a quadrupolar nucleus and surrounding electric field gradient results in energy splitting which is detectable in the high energy Mössbauer and low energy NMR NQR and EPR spectra. Applied external magnetic field results in further energy splitting. This talk summarizes the similarities and differences of the above mentioned spectroscopic methods.

About 80% of the elements of the periodic table possesses stable quadrupolar nuclides which are detectable by NMR spectroscopy. In the case of applied strong external magnetic field the Zeeman interaction is dominant, but the quadrupolar interaction is so strong that its perturbation influence plays both in first and second order of a rule. In respect to this interaction NMR signals exhibit strong, orientation dependent splitting, and broadening in the case of powder samples. It is convenient to reduce the first order line broadening by the rotation of the powder samples around the magic angle (the angle is 54.74° between B_0 and the rotation axis). Second order broadening can be treated by computer simulation or by two dimensional MQMAS methods. This talk discusses briefly the theoretical backgrounds and application examples of these methods.

POZITRONANNIHILÁCIÓS SPEKTROSKÓPIÁK A GYÓGYSZERKUTATÁSBAN

Süvegh Károly

ELTE Kémiai Intézet, Magkémiai Laboratórium, 1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1/A.

A gyógyszerkutatásnak az új hatóanyagok felfedezésén túl van egy kevésbé drága, de legalább olyan összetett területe. Ez a hatóanyag bevitel optimális módjának megtalálása, az úgynevezett formulázás. Mivel hatóanyag-molekulák a legritkább esetben kerülnek tiszta formában a szervezetbe, a hordozók szerkezete erőteljesen befolyásolhatja egy molekula hatását.

A pozitronok az anyagok szabad térfogatára, az anyagok lokális elektronsűrűségére, illetve ezek eloszlására reagálnak. Segítségükkel képet kaphatunk a hordozók és a hatóanyagok kapcsolatáról, következtethetünk az adott gyógyszerformula hatásosságára.

NEUTRONOKKAL A BETONKUTATÁSBAN

Szilágyi Veronika, Gméling Katalin, Kis Zoltán, Harsányi Ildikó, Szentmiklósi László

Energiatudományi Kutatóközpont

1121 Budapest, Konkoly-Thege M. út 29-33., e-mail: gmeling.katalin@energia.mta.hu

A neutronos elemanalízis és képalkotás számos anyagtudományi alkalmazása ismert. Egy nemzetközi (V4-Korea RADCON) projekt keretében kutatóintézetünkben komplex anyagvizsgálati módszertant alkalmazunk a betonok készítésének, felhasználásának, tartósságának vizsgálatára, különös tekintettel a nukleáris létesítmények környezetében sugárvédelmi funkciót ellátó betonszerkezetek receptúrájának fejlesztésére. A kombinált neutronos elemanalízis (műszeres, ill. prompt gamma aktivációs analízis, INAA és PGAA), valamint a neutronos képalkotás (neutron radiográfia és tomográfia, NR és NT) segítségével számos anyagi tulajdonság (fő-, mellék- és nyomelem összetétel; makroszkópikus pórus- és szemcseszerkezet; folyadékmozgás) vizsgálható. Eredményeink statisztikus, kvalitatív és kvantitatív információt szolgáltattak a betonok makroszkópikus tulajdonságainak (pl. mechanikai szilárdság, tartósság) későbbi értelmezéséhez, előrejelzéséhez és modellezéséhez. Előadásunkban a RADCON projekt keretében neutronos módszerekkel elért eredményeket foglaljuk össze.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A kutatás a 127102 számú projekt keretében, a Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból biztosított támogatással, az NN pályázati program finanszírozásában valósult meg. L.Sz. köszöni a Magyar Tudományos Akadémia Bolyai János Kutatási Ösztöndíj támogatását.

Veronika Szilágyi, Katalin Gméling, Zoltán Kis, Ildikó Harsányi, László Szentmiklósi

Centre for Energy Research

29-33 Konkoly-Thege Str., Budapest, Hungary, e-mail: gmeling.katalin@energia.mta.hu

Neutron-based elemental analysis and imaging methods are well applicable to many fields of material science. In the framework of an international project (V4-Korea RADCON), a complex methodology developed at the Centre for Energy Research is applied to fundamental research on concrete materials for radiation shielding purposes. Due to combined use of multiple analytical (instrumental neutron and prompt-gamma activation analyses, INAA and PGAA) and imaging (neutron radiography and tomography, NR and NT) techniques, the investigation of many material characteristics (major, minor and trace element composition; macro-scale pore and grain structure, moisture movement behavior) became possible. These data provide a solid basis for the understanding, prediction or modelling of macroscopic properties (e.g. mechanical strength, durability). This paper presents case study achieved during the RADCON project by neutron-based methods.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was part of Project no. 127102 and received support from the National Research, Development and Innovation Fund of Hungary, financed under the NN funding scheme. L.Sz. thanks the János Bolyai Research Fellowship of the Hungarian Academy of Sciences.

TENGERI SÜN FOSSZÍLIÁK KOMPLEX RONCSOLÁSMENTES MORFOLÓGIAI ÉS ELEMANALITIKAI VIZSGÁLATA

Maróti Boglárka¹, Polonkai Bálint², Szilágyi Veronika¹, Kis Zoltán¹, Kasztovszky Zsolt¹, Szentmiklósi László¹, Székely Balázs^{3,4}

¹Energiatudományi Kutatóközpont, 1121 Budapest, Konkoly-Thege Miklós út 29-33.

²ELTE, Őslénytani Tanszék, 1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1/C

³ELTE, Geofizikai és Űrtudományi Tanszék, 1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1/C

⁴Interdisziplinäres Ökologisches Zentrum, TU Bergakademie Freiberg, Németország

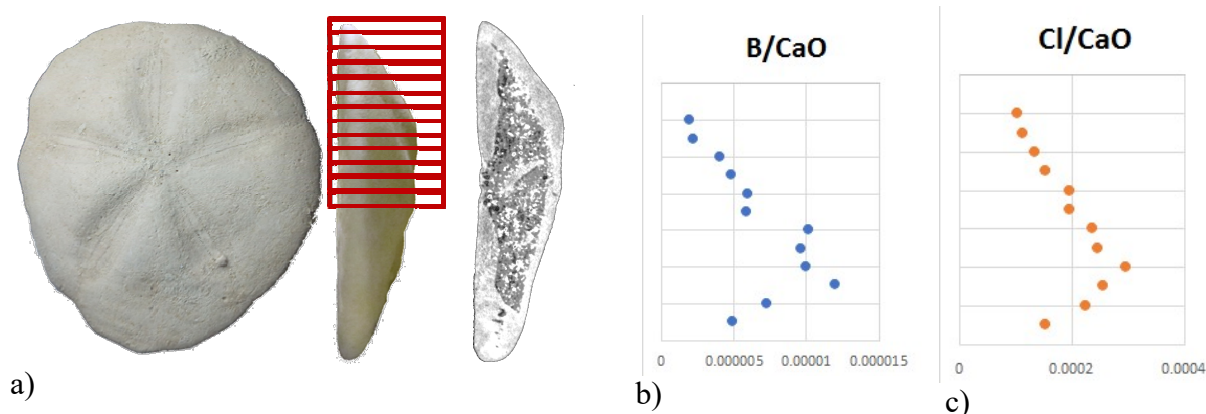
E-mail: maroti.boglarka@energia.mta.hu

Összetett tárgyak roncsolásmentes, széleskörű jellemzésére elengedhetetlen többféle elemanalitikai és képalkotó módszer kombinált alkalmazása [1,2]. Nemzetközi szinten röntgenanalitikai és röntgenes képalkotó módszereket alkalmaznak, de ha egy tárgy belsejéből is szeretnénk a képi információn kívül elemösszetételre vonatkozó információt is szerezni, akkor elengedhetetlen a neutronos technikák alkalmazása.

A földtani feltárásokból előkerült őslénytani leletek kulturális örökségünk részei. Jól megőrzött állapotuk lehetővé teszi a tengeri sün egyedek vizsgálatát, a belsejükben található üledék elemzésével pedig bizonyos ökoszervezeti feltételekre is következtetni lehet. Kísérleti tanulmányunkban két különböző magyarországi lelőhelyről vizsgáltunk fossziliákat.

Elsőként 3D LED szkennelvel a vizsgált egyedek külső felszínét határoztuk meg szubmilliméteres felbontással. Minden egyeden legalább két pontban végeztünk PGAA méréseket, a váz, illetve a vázban található üledék összetételének meghatározására. Néhány példányon függőleges tengely menti elemeloszlás méréseket is végeztünk, a belső szerkezet feltárása érdekében egy példányról neutrontomográfia is készült [3,4].

Az eredmények egyértelműen mutatják, hogy a fossziliák héja nagy tisztaságú kalcit, a kitöltésük összetételét (mely őrzi a betemetődéskori állapotot) érdemben meg lehet határozni.



a) Tengeri sün fossziliáról készült fénykép, a lokális PGAA mérések pozíciói és a leletről készült tomográfia virtuális metszete. b)-c) Bór és klór eloszlása a tengeri sün függőleges tengelye mentén CaO-hoz viszonyítva.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A kutatás a K124068 számú „Összetett minták roncsolásmentes lokális elemanalizise” c. projekt keretében, a Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból biztosított támogatással (K_17 pályázati program) valósult meg. Sz.L. az MTA Bolyai János Kutatási Ösztöndíjnak, P.B. a Tempus Közalapítványnak (MÁEÖ 2018-19) és a Hantken Alapítványnak, Sz.B. az Alexander. von Humboldt Stiftungnak (NSzK) köszöni a támogatást.

[1] Zs. Kasztovszky et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2008**, 278, 661.

[2] Z. Kis et al., *Archaeometry Workshop*, **2008**, I., 41.

[3] <https://meetingorganizer.copernicus.org/EGU2019/EGU2019-17493.pdf> [Megtekintve 2019.09.09.]

[4] <https://meetingorganizer.copernicus.org/EGU2019/EGU2019-12213.pdf> [Megtekintve 2019.09.09.]

NON-DESTRUCTIVE MORPHOLOGICAL AND ELEMENTAL ANALYSIS OF SEA URCHIN FOSSILS

**Boglárka Maróti¹, Bálint Polonkai², Veronika Szilágyi¹, Zoltán Kis¹,
Zsolt Kasztovszky¹, László Szentmiklósi¹, Balázs Székely^{3,4}**

¹Centre for Energy Research, 1121 Budapest, Konkoly-Thege Miklós str. 29-33.

²Department of Palaeontology, ELTE, Budapest, Hungary

³Department of Geophysics and Space Science, ELTE, Budapest, Hungary

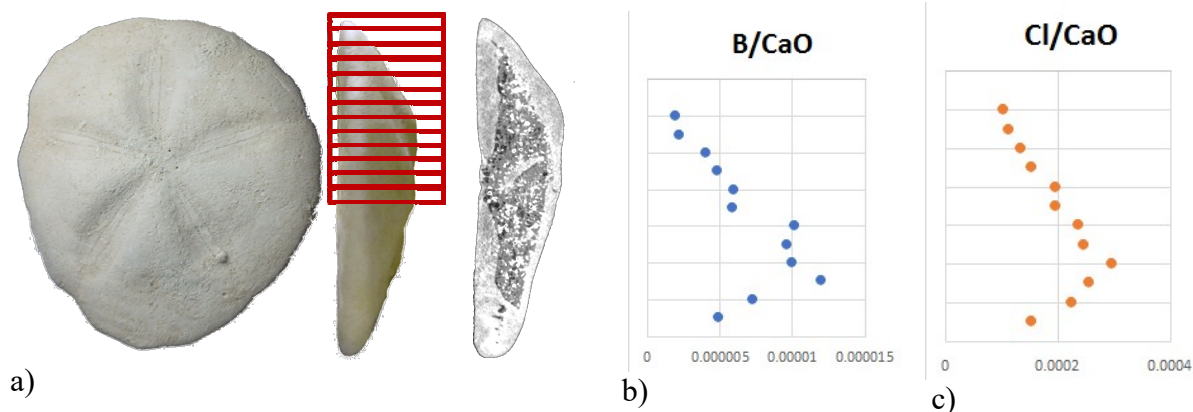
⁴Interdisziplinäres Ökologisches Zentrum, TU Bergakademie Freiberg, Germany

E-mail: maroti.boglarka@energia.mta.hu

The combined use of various analytical and imaging techniques is inevitable for the non-destructive characterization of complex objects [1,2]. X-ray based analytical and imaging methods are the most widespread worldwide, however in order to obtain elemental composition data from the inner part of the object, the use of neutron techniques is essential. Cultural heritage includes the paleontological finds from various sites. Their excellent state of preservation makes possible to study the life cycle of the individual sea urchins. The sediment material trapped inside their body cavities might provide information about the sedimentation environment.

In this pilot study fossils from two different Hungarian sites were investigated. At first, a 3D LED scanner was used to determine the external surface of the specimens with submillimeter resolution. PGAA measurements were performed on each individual at two different parts to determine the composition of the skeleton and sediment inside. Local PGAA measurements were also performed on selected fossils along the vertical axis to reveal the elemental distribution. A single specimen was subjected to neutron tomography to visualize the internal structure [3,4].

The results verify that the shells are of very pure calcite, whereas the infill (presumably conserving the contemporaneous conditions) can also be mapped using these techniques.



a) Photography of a sea urchin; parts selected for local PGAA measurements; virtual cross section of the neutron tomography. b)-c) Concentration distribution of B and Cl along the vertical axis of the fossil relative to CaO.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was part of Project no. 124068 and received support from the National Research, Development and Innovation Fund of Hungary, financed under the K_17 funding scheme. L.Sz. is grateful for the János Bolyai Research Fellowship of the HAS. B.P. was supported by Hungarian National Eötvös Scholarship 2018-19 and the Hantken Foundation. B.Sz. contributed as an Alexander von Humboldt Research Fellow.

[1] Zs. Kasztovszky et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2008**, 278, 661.

[2] Z. Kis et al., *Archaeometry Workshop*, **2008**, 1., 41.

[3] <https://meetingorganizer.copernicus.org/EGU2019/EGU2019-17493.pdf> [Accessed: 09.09.2019.]

[4] <https://meetingorganizer.copernicus.org/EGU2019/EGU2019-12213.pdf> [Accessed: 09.09.2019.]

HÁROMDIMENZIÓBAN STRUKTÚRÁLT MINTÁK ELEMZÉSE PROMPT GAMMA AKTIVÁCIÓS ANALÍZISSEL

Szentmiklósi László, Maróti Boglárka, Kis Zoltán

Energiatudományi Kutatóközpont, Nukleáris Analitikai és Radiográfiai Laboratórium

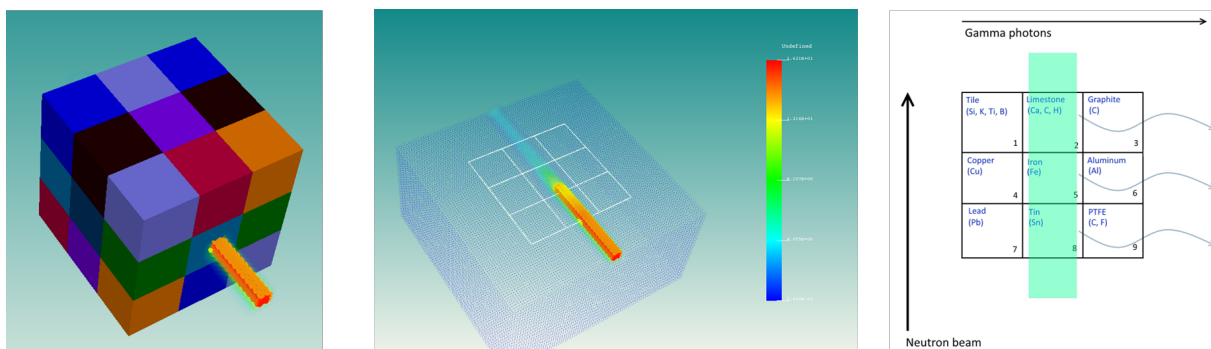
1121 Budapest, Konkoly-Thege Miklós út 29-33

E-mail: szentmiklosi.laszlo@energia.mta.hu

A prompt-gamma aktivációs analízis (PGAA) fő előnye, hogy az értékes tárgyakat mintavétel nélkül, akár mélységben is elemezni lehet. Vastag minta esetén ugyanakkor a neutron- és gamma-sugárzás már a mintában is gyengül, és ez torzíthatja a mért koncentrációkat. A neutronok önárnyékolását és a gamma-sugárzás önabszorpcióját ezért analitikus képletek segítségével rutinszerűen korrigáljuk homogén és szabályos alakú minták (például porok, fémlemezek) esetében. Strukturált minták, például különálló anyagok rétegei vagy hasábjai esetében ez az egyszerű számítás nem alkalmazható, tehát egy továbbfejlesztett korrekciós eljárást kell alkalmazni.

E számítások bemenő paraméterei a lineáris neutron-gyengítési és gamma-gyengítési együtthatók, amelyeket a saját polikromatikus termikus- vagy hidegneutron-nyalábunkra kísérletileg kell meghatározni: neutronradiográfiával, ahol a tárgyon átbocsátott sugárzás intenzitását mérjük, vagy neutrontomográfiával, ahol a pontonkénti gyengítési együttható a 3D rekonstrukció végeredménye.

Egy $3 \times 3 \times 3$ egység-kockából álló tesztobjektumot készítettünk a módszer fő alkalmazási területeit reprezentáló anyagokból, mint például Cu, Fe, PTFE, grafit, Pb, Sn, mészkő. Ezeket különféle geometriai elrendezésekben mértük, hogy a lokális PGAA és a tomográfias adatokkal validálni tudjuk a strukturált objektumok neutronnyaláb-kölcsönhatásaira vonatkozó Monte Carlo szimulációkat. Mivel a legtöbb fenti anyag több gamma-energián is bocsát ki gamma-sugarakat, ennek helyfüggését is vizsgálhattuk.



A tesztkockán áthaladó neutronnyaláb intenzitás-változása (MCNP 6.2)

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A kutatás az 124068 számú projekt keretében, a Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból biztosított támogatással, a K_17 pályázati program finanszírozásában valósult meg. L.Sz. köszöni továbbá a Magyar Tudományos Akadémia Bolyai János Kutatási Ösztöndíj támogatását.

PROMPT-GAMMA ACTIVATION ANALYSIS OF 3D-STRUCTURED SAMPLES

László Szentmiklósi, Boglárka Maróti, Zoltán Kis

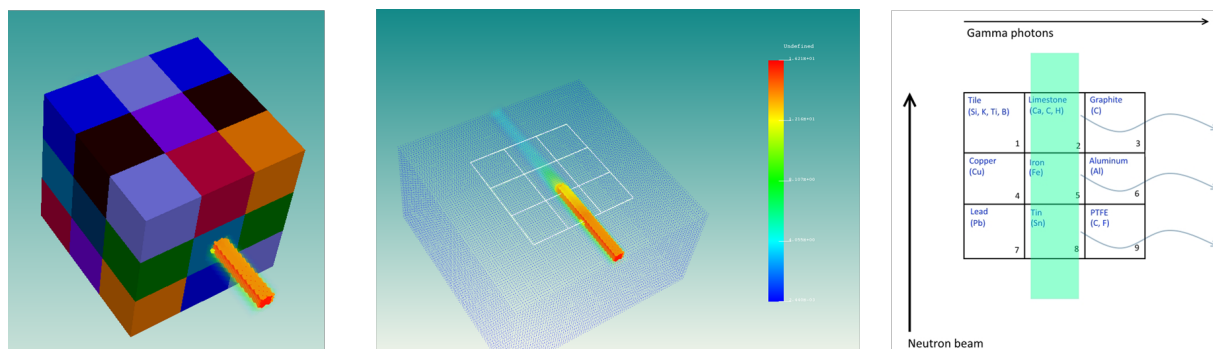
*Nuclear Analysis and Radiography Department, Centre for Energy Research,
29-33 Konkoly-Thege Miklós street, 1121 Budapest, Hungary*

E-mail: szentmiklosi.laszlo@energia.mta.hu

The main advantage of prompt gamma activation analysis (PGAA) is that valuable objects can be analyzed without sampling, even in depth. Neutron self-shielding and gamma self-absorption corrections are required to avoid the bias of the analytical results, and routinely applied in case of homogeneous and regular-shaped samples (e.g. powders, metal slabs) [1]. For structured samples, such as layers, or blocks of distinct materials, this simple analytical calculation is not directly applicable, so an extended analytical formula was derived.

The input parameters of these calculations are the neutron attenuation coefficients that have to be experimentally measured for our polychromatic thermal or cold neutron beamlines either by neutron radiography, where the transmission of the object is measured, or by neutron tomography, where the pointwise attenuation coefficient is the final result of the 3D reconstruction.

A set of benchmark objects were created comprising of $3 \times 3 \times 3$ unit cubes of typical materials, such as Cu, Fe, PTFE, graphite, Pb, Sn, limestone. These represent the major application fields of the Budapest PGAA facilities. They were measured in various geometrical arrangements to generate position-sensitive PGAA and imaging data for validating the Monte Carlo calculations of neutron-beam interactions of structured objects. As many of these materials emit gamma-rays at several energies, the effect of gamma-ray self-absorption can also be observed on the identical samples.



The change of the beam intensity as neutrons pass through the test cube (MCNP 6.2)

ACKNOWLEDGMENTS

This work was part of Project no. 124068 and received support from the National Research, Development and Innovation Fund of Hungary, financed under the K_17 funding scheme. L.Sz. thanks for the János Bolyai Research Fellowship of the Hungarian Academy of Sciences.

ANTIBIOTIKUM REZISZTENCIA KIALAKULÁSÁNAK MEGELŐZÉSE SZENNYVÍZ MÁTRIXOKBAN NAGYENERGIÁJÚ SUGÁRZÁSSAL

**Homlok Renáta¹, Szabó László¹, Kovács Krisztina¹, Kiskó Gabriella³, Tóth Tünde^{1,2},
Takács Erzsébet¹, Mohácsi-Farkas Csilla³, Wojnárovits László¹**

¹*Energiatudományi Kutatóközpont, 1121 Budapest, Konkoly-Thege Miklós út 29-33.*

²*Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, 1111 Budapest, Szent Gellért tér 4.*

³*Szent István Egyetem, 1118 Budapest, Somlói út 14-16.*

A környezetvédelem egyik fontos kihívása napjainkban a víz minőségének megőrzése, illetve javítása. Világszerte sokféle szennyező anyag kerül természetes vizeinkbe a nagy mennyiségű ipari és városi szennyvizeken keresztül. A környezeti szennyezők közül fontos kiemelni a gyógyszerek, elsősorban az antibiotikumok hatását az élő környezetre. Ennek számos következménye van: felhalmozódhatnak a növényekben, állatokban; beépülhetnek az élő szervezetbe, valamint hozzájárulnak a napjainkra világméretű problémát okozó antibiotikum rezisztencia terjedéséhez [1].

A mikroorganizmusok, fejlődésük során, az ellenük használt antibiotikumot kiismerve rezisztencia géneket kódoltak, melyek által antibiotikum rezisztens, sőt multirezisztens mikroorganizmusok jöttek létre. A mikrobák géntranszfer útján rokon, illetve nem-rokon fajoknak is képesek átadni a rezisztencia géneket, ezáltal elősegítve a rezisztencia gyors terjedését [2]. Ezen mikrobák elleni védekezés sokkal nehezebb, és emellett sokkal nagyobb veszélyt is hordoz magában.

Korábbi munkánk során vizsgáltuk, hogy ionizáló sugárzás segítségével lehetséges-e szennyvízben lévő antibiotikumok antibakteriális hatásának megszüntetése, annak megelőzésére, hogy az antibiotikummal szembeni rezisztencia kialakuljon [3-5]. Külön hangsúlyt fektettünk arra is, nagyhatékonyságú oxidációs eljárás alkalmazásakor az antibiotikumoknak lehet-e bármilyen hatása egy vegyes (rezisztens és érzékeny) mikrobiális populáció populációdinamikájára szub-inhibitor szinten [5]. Ezekből a tanulmányokból kiderült, hogy a technológiát gondosan optimalizálni kell, és még sok tennivaló van ezen a területen. Korábbi kutatásaink folytatásaként további lépéseket tettünk/tervezünk a bonyolultabb rendszerek megértése érdekében, mikrobiológiai vizsgálatok alkalmazásával modell szennyvíz mátrixokon. Az előadás ezen munkáinkba enged betekintést.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] F. Baquero et al., Curr. Opin. Biotech., **2018**, 19, 260.
- [2] G.D. Wright, Curr. Opin. Biotech., **2010**, 13, 589.
- [3] L. Szabó et al., Chem. Eng. J., **2017**, 321, 314.
- [4] Gy. Sági et al., Sci. Total Environ., **2018**, 622-623, 1009.
- [5] L. Szabó et al., Environ. Sci. Technol. Let., **2017**, 4, 251.

PREVENTING THE DEVELOPMENT OF ANTIBIOTIC RESISTANCE IN WASTEWATER MATRICES BY HIGH ENERGY IRRADIATION

**Renáta Homlok¹, László Szabó¹, Krisztina Kovács¹, Gabriella Kiskó³, Tünde Tóth^{1,2},
Erzsébet Takács¹, Csilla Mohácsi-Farkas³, László Wojnárovits¹**

¹*Centre for Energy Research, H-1121 Budapest, Konkoly-Thege Miklós út 29-33,*

²*Budapest University of Technology and Economics, H-1111 Budapest, Szent Gellért tér 4.*

³*Szent István University, H-1118 Budapest, Somlói út 14-16.*

Nowadays, one of the most important challenges of environmental protection is preservation and improvement of water quality. A wide range of pollutants are released into our natural waters all over the world. Among several pharmaceutical contaminants, antibiotics in particular have a very harmful effect on the environmental microbiota. As a result, antibiotic residues may concentrate in plants and animals; integrate into the living organisms and contribute to the spread of antibiotic resistance, which represents a serious issue worldwide [1].

During development of antibiotic resistance, several genetic processes occur in bacteria that can confer the microbes different protecting mechanisms to overcome their previous sensitivity against the antibiotic. As a result, resistant or even multi-resistant microorganisms have been created. Microbes are able to pass these resistant genes to related or even non-related species by horizontal gene-transfer that permits the rapid spread of resistance involving also pathogen microorganisms [2]. This is a major threat to public health.

In our laboratory, we have studied the applicability of electron beam irradiation in eliminating the antimicrobial activity of several groups of antibiotics [3-5]. We have also placed special emphasis to find out whether any effect can be observed on the population dynamics of a mixed resistant and sensitive microbial population during advanced oxidation of antibiotics at the sub-inhibitory level [5]. It appeared from these studies that the technology needs to be carefully optimized and there is still much to be done in this field. As a continuation of our previous studies, we take further steps to understand more complex systems by applying microbiological assays on model wastewater matrices. The presentation will give an insight into our works.

REFERENCES

- [1] F. Baquero et al., *Curr. Opin. Biotech.*, **2018**, *19*, 260.
- [2] G.D. Wright, *Curr. Opin. Biotech.*, **2010**, *13*, 589.
- [3] L. Szabó, et al., *Chem. Eng. J.*, **2017**, *321*, 314.
- [4] Gy. Sági et al., *Sci. Total Environ.*, **2018**, *622-623*, 1009.
- [5] L. Szabó et al., *Environ. Sci. Technol. Let.*, **2017**, *4*, 251.

AMODIAQUIN LEBONTÁSA VIZES OLDATBAN NAGYENERGIÁJÚ IONIZÁLÓ SUGÁRZÁSSAL: GYÖKREAKCIÓK ÉS KINETIKA

Kovács Krisztina¹, Simon Ádám^{1,2}, Tóth Tünde^{1,2}, Wojnárovits László¹

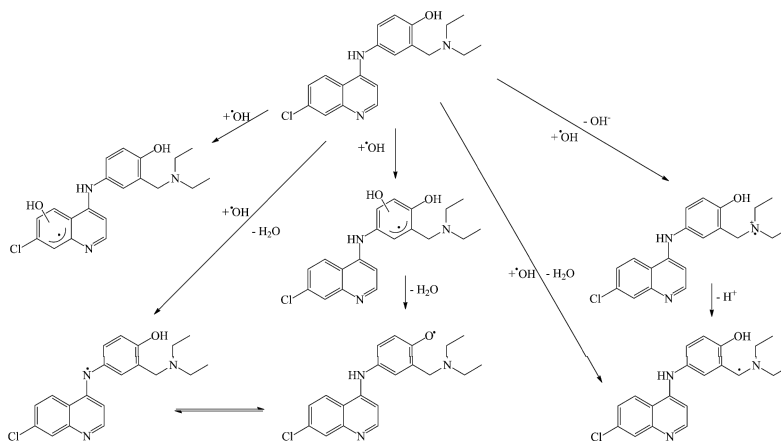
¹Energiatudományi Kutatóközpont, 1121 Budapest, Konkoly-Thege Miklós út 29-33.

²Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, 1111 Budapest, Szent Gellért tér 4.

Az amodiaquin a malária megelőzésére és kezelésére szolgáló gyógyszer [1], mely bizonyos területeken kimutatható a környezetből [2]. Szerkezetileg egy 7-klór-kinolin és egy szubsztituált 4-aminofenol egységből épül fel. A vegyület 4-aminofenol része könnyen oxidálható iminokinonná gyökös intermediereken keresztül, mely lejátszódik *in vitro* és *in vivo* enzimatisz folyamatokban egyaránt [3-4]. E reakciónak igen nagy szerepe lehet az amodiaquin bomlása során mind a felszíni vizekben, mind a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások alkalmazásakor.

E tanulmány célja az amodiaquin bomlási mechanizmusának feltérképezése (1. ábra) sugárkémiai technikák segítségével, külön hangsúlyt fektetve a vizsgált vegyület oxidációs (hidroxilgyök) és redukciós (hidratált elektron) folyamataira, valamint a gyökreakciókra.

A hidroxilgyök reakciói addícióval és hidrogén-absztrakcióval jellemezhetőek ($k = 6 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$). Az addíció a molekula kinolin (~38%) és aminofenol (~50%) részein játszódhat le hidroxiciklohexadienil típusú gyökök keletkezésén keresztül. Hidrogén-absztrakció során nitrogén központú gyökök keletkezhetnek (~12%) a molekula tercier amin részén. Az aminofenol egység oxidációjakor aminofenoxi típusú gyökök alakulnak ki a dihidroxiciklohexadienil típusú gyökök átalakulását követően. A hidratált elektron ($k = 1.6 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$) is nagymértékben hozzájárul az amodiaquin bomlásához. A bomlás hatékonyságát jellemeztük a kiindulási vegyület, a kémiai oxigénmennyiség és a teljes szerves széntartalom mennyisége alapján. Az eredmények alapján már 2,5 kGy dózis alkalmazása is elegendő a vizsgált molekula eltávolításához (kiindulási koncentráció = $0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$).



1. ábra: Az amodiaquin feltételezett bomlási mechanizmusa

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] L. Tilley et al., Springer-Science, **2001**, New York, 87.
- [2] A.C. Tella et al., Journal of Environmental Sciences, **2018**, 64, 264.
- [3] R.H. Bisby, Biochemical Pharmacology, **1990**, 39, 2051.
- [4] R.H. Bisby, Parasitology Today, **1990**, 6, 84.

HIGH ENERGY IONIZING RADIATION INDUCED DEGRADATION OF AMODIAQUINE IN DILUTE AQUEOUS SOLUTION: RADICAL REACTIONS AND KINETICS

Krisztina Kovács¹, Ádám Simon^{1,2}, Tünde Tóth^{1,2}, László Wojnárovits¹

¹Centre for Energy Research, 1121 Budapest, Konkoly-Thege M. út 29-33.

²Budapest University of Technology and Economics, 1111 Budapest, Szent Gellért tér 4.

Amodiaquine (AQ) is a widely used antimalarial drug [1] it can be detected in the environment [2]. The molecule consists of a 7-Cl-quinoline unit and a substituted 4-aminophenol part connected through the amino group. The 4-aminophenol unit can be easily oxidized through radical intermediates to iminoquinone. This reaction also takes place *in vitro* and *in vivo* enzymatic reactions [3-4]. The reaction is expected to have an important role in degradation of AQ in surface waters and also during degradation in advanced oxidation processes.

In this study the one-electron oxidation and reduction of AQ were investigated using transient kinetics, kinetics of AQ degradation, formation and decay of end-products of radical reactions (Figure 1.). The reactions of hydroxyl radical are addition on the aromatic ring and hydrogen-abstraction ($k = 6 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$). The hydroxyl radicals were shown to add to both to the quinoline (~38%) and aminophenol (~50%) parts *via* formation of hydroxycyclohexydiényl radicals, nitrogen centred radicals may form by H-abstraction or by an electron removal from the tertiary amine part of the molecule (~12%). The dihydroxycyclohexydiényl radical formed on the aminophenol part is suggested to transform to aminophenoxy radical. The hydrated electrons ($k = 1.6 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$) can also effectively contribute to AQ degradation. The efficiency of the decomposition was featured based on the decreases of amodiaquine concentration and the chemical oxygen demand and total organic carbon content values. In aerated 0.1 mmol dm^{-3} solution, at 2.5 kGy absorbed dose AQ demolished completely.

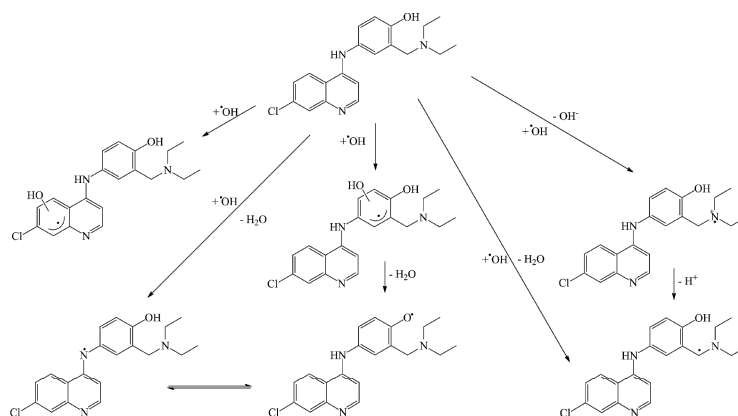


Figure 1. The suggested degradation mechanism of amodiaquine

REFERENCES

- [1] L. Tilley et al., Springer-Science, **2001**, New York, 87.
- [2] A.C. Tella et al., Journal of Environmental Sciences, **2018**, 64, 264.
- [3] R.H. Bisby, Biochemical Pharmacology, **1990a**, 39, 2051.
- [4] R.H. Bisby, Parasitology Today, **1990b**, 6, 84

**2019. október 11.
péntek**

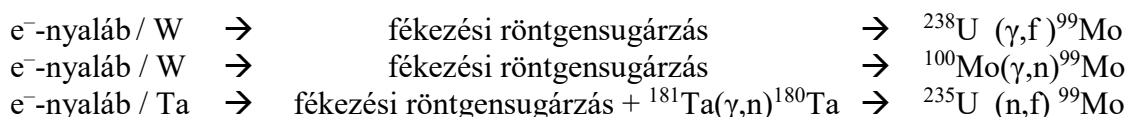
REAKTOR ÉS NEM REAKTOR EREDETŰ NEUTRONOK AZ ORVOSI CÉLÚ IZOTÓPELŐÁLLÍTÁSBAN

Környei József

Izotóp Intézet Kft., Budapest

Orvosi célú izotópok előállítása általában nukleáris kutatóreaktorban vagy ciklotronban történik. Az egész világon végzett nukleáris medicina eljárások 80 %-ában, évente mintegy 40 millió beteg esetében a ^{99m}Tc radionuklidot alkalmazzák, ami a ^{99}Mo leányeleme. Fontos tehát a folyamatos – legalább évi 50 héten át biztosított – heti ellátás, az *egész világra vonatkozóan*. A leggyakrabban használt, kromatográfiás elven működő $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ -generátorokhoz nagy fajlagos aktivitású ^{99}Mo -re van szükség ($> 370 \text{ GBq/mg Mo}$), ami legkönnyebben urán-hasadványból nyerhető ki.

Az igényekhez képest a kutatóreaktoroknak és a hasadványfeldolgozóknak jelenleg szűkös a kapacitása, emiatt előtérbe kerültek az alternatív előállítási módok. Az egyik technológia szerint lineáris elektrongyorsítóban 30-40 MeV energiájú elektronnyalábbal nagyrendszámú elemet (pl. wolframot, tantálat), az ún. konvertert sugározzák be. Ennek hatására 0,1-30 MeV energiájú fékezési röntgensugárzás keletkezik, amely alkalmas (γ, f) és (γ, n) magreakciók előidézésére. A (γ, n) magreakció magában a tantál konverterben is végbemehet, és a keletkező neutronok további magreakcióba léphetnek.



Egy másik eljárás szerint gyorsított protonokat közvetlenül az urán-fóliákba vezetnek be, melyek (p, f) magreakcióban maguk is előidéznek a ^{235}U hasadását, de emellett a (p, n) magreakcióban keletkező másodlagos neutronok (n, f) reakcióba lépve növelik a hasadás hozamát, így a megkapható ^{99}Mo -aktivitást.

Kombinált alfa+béta terápia valósítható meg a ^{225}Ac radionuklid alkalmazásával, amelynek ^{213}Bi és ^{209}Pb leányelemei is részt vesznek a kezelésben. A ^{225}Ac biztonságosan lineáris elektrongyorsítóban állítható elő: az alkalmazásból már kivont ^{226}Ra -tűkből vagy az uránérc feldolgozásakor keletkező ^{226}Ra hulladékból:



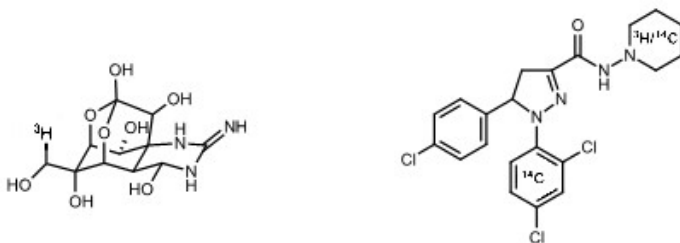
Ami a 60 éves születésnapját ünneplő Budapesti Kutatóreaktor „hazai neutronjainak” felhasználását illeti, 2019. májusától kezdve ismét rendszeressé vált a ^{131}I -gyártás tellúrdioxid célanyagból. A feldolgozásakor a desztillációra saját szűrővel is rendelkező, zárt rendszerű berendezésben kerül sor. A ^{153}Sm és ^{166}Ho béta-sugárzó terápiás izotópok előállítása továbbra is rutinszerű, ugyanakkor bővülés is várható, amennyiben a 74 %-os dúsítási fokú ^{176}Lu -célanyagból (n, γ) magreakcióban keletkező ^{177}Lu fajlagos aktivitása meghaladja az 500 GBq/mg értéket.

Tömböly Csaba

*Szegedi Biológiai Kutatóközpont, Kémiai Biológiai Laboratórium
Temesvári krt. 62., 6726 Szeged*

E-mail: tomboly@brc.hu

A receptorkutatás és hatóanyag fejlesztés során nagy jelentőséggel bírnak a H-3, C-14 és I-125 izotópokkal jelzett vegyületek. A szerves vegyületek hidrogén és szén atomjainak radioaktív izotópokkal való helyettesítésére változatos preparatív technikák állnak rendelkezésre. A detektálás érzékenységének növelésére szükség lehet rövidebb felezési idejű izotóp (pl. I-125) beépítésére is, mellyel magasabb fajlagos aktivitás érhető el. Előadásomban az utóbbi évek során a laboratóriumunkban H-3, C-14 és I-125 izotópokkal végzett nyomjelzéses kísérletek tapasztalatait foglalom össze a [³H]tetrodotoxin, [³H]rosonabant, [¹⁴C]rosonabant és [¹²⁵I]amiloid β (1-40) (1. ábra) előállításán keresztül szemléltetve.



H-Asp-Ala-Glu-Phe-Arg-His-Asp-Ser-Gly-[¹²⁵I]Tyr-Glu-Val-His-His-Gln-His-Leu-Val-Phe-Phe-Ala-Glu-Asp-Val-Gly-Ser-Asn-Lys-Gly-Ala-Ile-Ile-Gly-Leu-Met-Val-Gly-Gly-Val-Val-OH

1. ábra: Nyomjelzett tetrodotoxin, rosonabant és amyloid β(1-40).

Osváth Szabolcs^{1,2}, Per Roos¹, Jixin Qiao¹, Xiaolin Hou¹

¹*Dánia Műszaki Egyeteme, Nukleáris Technikai Központ (DTU Nutech),
DTU Risø kampusz, 4000 Roskilde, Frederiksborgvej 399., Dánia*

²*Jelenlegi munkahely: Nemzeti Népegészségügyi Központ, Sugárbiológiai és
Sugáregészségügyi Főosztály,
1221 Budapest, Anna utca 5.*

A ⁹³Mo iránt egyre nő a tudományos érdeklődés, ugyanis ez a radionuklid a nukleáris reaktorok leszereléséből származó radioaktív hulladékok egyik fontos összetevője. Ugyanakkor az irodalomban igen kevés módszer érhető el az elválasztására és a meghatározására, sőt, még a nukleáris adatai sem igazán ismertek. (Például a felezési idejére $((4,0 \pm 0,8) \times 10^3 \text{ év})$ kifejezetten nagy, 20%-os bizonytalansággal találunk értéket.) Ezért ebben a munkában egy gyors és hatékony módszert fejlesztettünk a Mo-nek a Nb-tól való elválasztására, aminek segítségével a ⁹³Mo tiszta oldatát állítottuk elő.

Az elválasztás lépései a következők: a minta feloldása, Nb₂O₅ és Fe(OH)₃ csapadék leválasztása, végül a Mo kromatográfiás tisztításából Al₂O₃ oszlopon. A módszer kidolgozása során inaktív anyagokkal végeztünk modellkísérleteket; a stabil Mo és Nb koncentrációját ICP-AES (Varian Vista AX CCD) készülékkel mértük. Megvizsgáltuk az NH₃ szerepét a csapadékképzési lépésben, a kromatográfiás elválasztás hatékonyságának növelése érdekében a mintát HNO₃-ban illetve HF-ban oldva töltöttük az oszlopra, végül a Mo-t különböző töménységű NH₃-val eluáltuk. A modellkísérletekben a Mo visszanyerése 75%-nál, a Nb dekontaminációs tényezője pedig 10⁵-nél nagyobbak bizonyult.

A módszerrel egy GE Healthcare PETtrace 800 ciklotronnak a besugárzandó mintát tartó ún. targetkamrájából vett Nb-tól választottuk el sikeresen a ⁹³Mo-t. (A ⁹³Nb-nak protonokkal történő hosszú idejű besugárzása során a ⁹³Nb(p,n)⁹³Mo reakció szerint ⁹³Mo keletkezik.) Az elválasztás után tiszta ⁹³Mo-tartalmú oldatot kaptunk, ami akár ennek a radionuklidnak a további kutatására (például felezési idejének a pontosabb meghatározására) is használható. Az elválasztott ⁹³Mo spektrumát extrém alacsony háttérű folyadékszintillációs spektrométerrel (Wallac Quantulus 1220) vettük fel.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A szerzők köszönetet mondanak Mikael Jensen-nek (Dánia Műszaki Egyeteme, Nukleáris Technikai Intézet) a besugárzott Nb-ért.

SEPARATION OF ^{93}Mo FROM IRRADIATED Nb

Szabolcs Osváth^{1,2}, Per Roos¹, Jixin Qiao¹, Xiaolin Hou¹

¹*Center for Nuclear Technologies, Technical University of Denmark (DTU Nutech),
DTU Risø Campus, Frederiksborgvej 399, 4000 Roskilde, Denmark*

²*Current workplace: Department of Radiobiology and Radiohygiene, National Public Health
Center,
Anna utca 5, 1221 Budapest, Hungary*

Scientific interest in ^{93}Mo is increasing, as it is an important radionuclide in radioactive wastes, which originate from decommissioning of nuclear reactors. However, very few methods for its separation and determination are available in literature; and even its nuclear data are not very well known (for example, its half-life is reported as $(4.0 \pm 0.8) \times 10^3$ years with rather high uncertainty (20%)). In present work, a fast and effective method for separation of Mo from Nb was developed and applied to prepare a pure solution of ^{93}Mo .

The separation method consists of dissolution of the sample, precipitation of Nb_2O_5 and $\text{Fe}(\text{OH})_3$, and chromatographic purification of Mo using alumina (Al_2O_3) column. For method development, model experiments with inactive materials were performed. Concentrations of stable Mo and Nb in the solutions from the experiments were measured using ICP-AES (Varian Vista AX CCD). The role of NH_3 in the precipitation step was investigated. To develop an effective chromatographic separation method, the sample was prepared in HNO_3 and HF for loading onto the column, and NH_3 of different concentrations were used for eluting Mo from the column. In the model experiments, recoveries of Mo were $\geq 75\%$, decontamination factors for Nb were $\geq 10^5$.

This method was successfully applied to separate ^{93}Mo from irradiated Nb, that was taken from a target chamber of a GE Healthcare PETtrace 800 cyclotron. (Long-time irradiation of ^{93}Nb with protons produces ^{93}Mo through the reaction $^{93}\text{Nb}(\text{p},\text{n})^{93}\text{Mo}$.) After the separation, a purified ^{93}Mo solution was obtained, which can be used for further research related to this radionuclide (for example for a more precise determination of its half-life). The separated ^{93}Mo was measured using ultra-low level liquid scintillation spectrometer (Wallac Quantulus 1220).

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to Mikael Jensen (Center for Nuclear Technologies, Technical University of Denmark) for providing the irradiated Nb.

A BUDAPESTI NEUTRON CENTRUM RÉSZVÉTELE AZ EURÓPAI ÖRÖKSÉGTUDOMÁNYI KUTATÁSOKBAN

**Kasztovszky Zsolt¹, Szentmiklósi László¹, Kis Zoltán¹, Szilágyi Veronika¹, Maróti Boglárka¹,
Harsányi Ildikó¹, Belgya Tamás¹, Gmélíng Katalin¹, Bajnok Katalin², Len Adél^{1,2}, Káli György²,
Kovács Imre², Szőkefalvi-Nagy Zoltán², Rosta László²**

¹Energiatudományi Kutatóközpont, 1121 Budapest, Konkoly-Thege Miklós út 29-33.

²Wigner Fizikai Kutatóközpont, 1121 Budapest, Konkoly-Thege Miklós út 29-33.

Kulturális örökségünk tárgyi emlékeinek természettudományos vizsgálata – korábbi elnevezéssel archeometria, kulturális örökség kutatás, napjainkban örökségtudomány – évtizedek óta Európa és a világ kiemelt kutatási irányai között szerepel, egyike a H2020 Grand Challenges prioritásainak.

Az Európai Közösség 2001-ben indított először örökségtudományi tárgyú tematikus projektet az 5. Keretprogramban, **LABS TECH** néven¹, amelyben 11 partner intézet vett részt. A tagországok: Franciaország, Németország, Olaszország, Portugália, Egyesült Királyság, Görögország, Amerikai Egyesült Államok. A 6. Keretprogramban, 2004-től 2009-ig futott az **EU-ARTECH** projekt², olasz, görög, brit és német partnerekkel. Mindkét projekt fő feladata volt, hogy az örökségtudomány kutatói számára hozzáférést biztosítson európai nagyberendezésekhez, ill. hordozható kutatási eszközökhöz, valamint az azokhoz kapcsolódó műszaki és természettudományos szaktudáshoz.

Eközben hazánkban a Budapesti Neutron Centrum sikeresen vett részt az 5., 6. és 7. Keretprogram **NMI3** projektjeiben, amelyek keretében változatos kutatási területeken biztosítottunk hozzáférést a neutronos berendezéseinkhez. A neutronos mérések roncsolásmentességének köszönhetően, a PGAA berendezésen többségében archeometriai témájú mérésekre érkeztek a felhasználók az NMI3-ban.

Az itt elért eredményeinknek is köszönhetően az akkori Izotópkutató Intézet PGAA laboratóriuma 2006 és 2010 között részt vett a 6. Keretprogram **ANCIENT CHARM** projektjében³, amely egy archeometriában alkalmazandó módszertani fejlesztéseket célzó kutatási projekt volt, és megalapozta az azóta rutinszerűen alkalmazott PGAI-NT mérés technikát.

2009 és 2014 között a BNC-t felkérték a 7. Keretprogramhoz tartozó **CHARISMA** projektben⁴ való részvételre, ahol mi lettünk az egyetlen „neutronos fixlab” hozzáférést nyújtó partner. A CHARISMA programban 11 ország 21 intézete vett részt. A sikeres program lényegében változatlan folytatása volt a 2015 és 2019 között a Horizon 2020 keretében az **IPERION CH** projekt⁵, amelyben a BNC hasonló feladatokat vállalt. Noha ez a projekt most zárul, közben elnyertük a 2020-ban induló **IPERION HS** projektet is. Ebben a projektben 21 európai ország és az Egyesült Államok vesz részt. Ez a projekt a korábbiaktól eltérően hálózatos felépítésű, azaz egy-egy országot képviselő intézethez (nemzeti csomópont) több más intézet is társul. Magyarországot az Atomki képviseli, hozzá társul ún. „linked third party”-ként az Energiatudományi Kutatóközpont.

2016 óta az „ESFRI Roadmap”-en szerepel az European Research Infrastructure for Heritage Science (**E-RIHS**) előkészítő projekt⁶, amelynek célja, hogy az örökségtudományi kutatók részére in-kind alapon működő, hosszútávon fenntartható, integrált hozzáférést biztosítson az európai kutatócentrumokhoz. Az E-RIHS-ben Magyarországot az Atomki képviseli, konzorciumban az EK-val, a Wigner FK-val és a Magyar Nemzeti Múzeummal. A távlati cél nemzeti kutatási központok létrehozása.

1, <https://cordis.europa.eu/project/rcn/53831/factsheet/en>

2, <https://cordis.europa.eu/project/rcn/73812/factsheet/en>

3, <https://cordis.europa.eu/project/rcn/81178/factsheet/en>

4, <https://cordis.europa.eu/project/rcn/92569/factsheet/en>

5, <https://cordis.europa.eu/project/rcn/198068/factsheet/en>

6, <https://cordis.europa.eu/project/rcn/209507/factsheet/en>

PARTICIPATION OF THE BUDAPEST NEUTRON CENTRE IN THE EUROPEAN HERITAGE SCIENCE PROJECTS

Zsolt Kasztovszky¹, László Szentmiklósi¹, Zoltán Kis¹, Veronika Szilágyi¹, Boglárka Maróti¹, Ildikó Harsányi¹, Tamás Belgya¹, Katalin Gméling¹, Katalin Bajnok², Adél Len^{1,2}, György Káli², Imre Kovács², Zoltán Szőkefalvi-Nagy², László Rosta²

¹*Centre for Energy Research, 1121 Budapest, Konkoly-Thege Miklós str. 29-33.*

²*Wigner Research Centre for Physics, 1121 Budapest, Konkoly-Thege Miklós str. 29-33.*

Scientific research of our tangible cultural heritage – earlier called archaeometry, nowadays called Heritage Science – stands in the front of the European research, also belongs to the H2020 Grand Challenge priorities.

The European Community has launched the first Heritage Science thematic project in 2001, within the 5th Framework Program, called **LABS TECH**¹. There were 11 participating institutions in it from France, Germany, Italy, Portugal, UK, Greece and the USA. In the 6th Framework Program, between 2004 and 2009, there was a continuation called **EU-ARTECH**², with Italian, Greek, British and German partners. The major task of both projects was to provide trans-national access for the European heritage scientists to large facilities and mobile instruments as well as to the associated expertise offered by the participants.

In the meantime, the Budapest Neutron Centre successfully took part in **NMI3** projects of the 5th, 6th and 7th Framework Program, where we offered access to neutron-based instruments at the BNC. Due to the non-destructive nature of the neutron techniques, most of the research proposals submitted to the PGAA instrument used to belong to the heritage science discipline.

Thanks to our previous success in the field, the PGAA laboratory of the former Institute of Isotopes was invited to take part in the **ANCIENT CHARM**³ project between 2006 and 2010. This project aimed to develop a new technique called PGAI-NT, which is already used routinely since then.

In 2009, the BNC was invited to the **CHARISMA**⁴ project, where we were the sole *fixlab* provider offering neutron methods, between 2009 and 2014. The CHARISMA project included 21 institutions of 11 countries. An almost unchanged continuation of the project, called **IPERION CH**⁵ started in 2015 and will finish this year. The latest news that we have won the 3-years-long **IPERION HS** project, which will start in 2020 with the participation of 21 European countries and the USA. Unlike the previous ones, this project is constructed in a network system, i.e. every country is represented by national hubs. Hungary is represented by the Atomki, to which the Centre of Energy Research is linked, as a “third party”.

Since 2016, the European Research Infrastructure for Heritage Science (**E-RIHS**)⁶ preparatory project takes place on the “ESFRI Roadmap”. The aim of E-RIHS is to ensure integrated, in-kind, sustainable access for heritage scientists to the leading European research centres. Hungary is represented by the Atomki at E-RIHS, with linked third parties of the EK, Wigner and the Hungarian National Museum. The final aim of these networking is to create national centres of heritage science in Europe.

1, <https://cordis.europa.eu/project/rcn/53831/factsheet/en>

2, <https://cordis.europa.eu/project/rcn/73812/factsheet/en>

3, <https://cordis.europa.eu/project/rcn/81178/factsheet/en>

4, <https://cordis.europa.eu/project/rcn/92569/factsheet/en>

5, <https://cordis.europa.eu/project/rcn/198068/factsheet/en>

6, <https://cordis.europa.eu/project/rcn/209507/factsheet/en>

CIKLOTRONNAL ELŐÁLLÍTOTT ^{44}Sc RADIOJELZÉSI HATÉKONYSÁGÁNAK OPTIMALIZÁLÁSA

Forgács Viktória, Szikra Dezső

*Debreceni Egyetem ÁOK Orvosi Képző Intézet Nukleáris Medicina Nem Önálló Tanszék
4032 Debrecen, Nagyerdei krt. 98., e-mail: forgacs.viktoria@med.unideb.hu*

A pozitronemissziós tomográfia (PET) vizsgálat során meghatározható a szervezetbe juttatott radioaktív pozitronbomló izotópok bomlásának pontos helye, mely során képet alkothatunk a pozitron-annihilációs események segítségével. Peptidek, fehérjék és antitestek esetén a fémizotópokkal való jelzés gyakran előnyösebb, mint a rövid felezési idejű ^{18}F és ^{11}C izotópok használata. A radiofémek közül kedvező tulajdonságaival kiemelkedik a ciklotronnal is előállítható szkandium-44 (^{44}Sc , $t_{1/2} = 3.97 \text{ h}$)^(a). Felhasználását az előállítás során keletkező- illetve bele kerülő szennyező fémionok nehezítik. Munkánk célja a "hideg" és a radioaktív fémszennyezők kvalitatív- és kvantitatív meghatározása, és ezek mennyiségének minimálisra csökkentése volt.

A ^{44}Sc -ot saját készítésű szilárd target rendszer segítségével állítottuk elő, természetes izotóppozícióval fém kalcium besugárzásával ($^{44}\text{Ca}(p,n)^{44}\text{Sc}$)^(b). A 10-60 perc után kapott 100-500 MBq aktivitású radiofémeket u.p. sósavban oldottuk, majd ioncserélő gyantán több lépésben tisztítottuk. A pozitronbomló izotópokat gammaspektrométerrel, míg a hideg fémionokat ionkromatográfiásan azonosítottuk, utóbbihoz kolonna utáni komplexképzéssel választottuk el és tettük detektálhatóvá a szennyező fémionokat. A radionuklid azonosítás során az átlagos összetétel a DGA ioncserélő gyantán való tisztítás után: 98,48 % ^{44}Sc és 1,52 % ^{44m}Sc . Az ionkromatográfiás mérések során komplexképzőként PAR (4-(2-piridilazo)rezorcinol) reagenst, míg eluensként PDCA (piridin-2,4-dikarboxilsav) alkalmazva jellemzően inaktív Zn^{2+} és Fe^{3+} jelenlétét tapasztaltuk, 0,05 – 0,10 ppm koncentrációtartományban Dionex IonPac CS5A oszlopon.

Ezt követően makrociklusos komplexképzőt (DOTA) használtunk modellvegyületként a jelzési reakció tesztelésére. A jelzési hatásfok meghatározására, a jelölt kelátor detektálására UPLC rendszeren dolgoztunk ki általánosan alkalmazható folyadékkromatográfiás módszert, ahol a szabad fémion jól elkülöníthető a jelölt komplextől. Kitapadás vizsgálatok során KNO_3 -ot és oxálsavat tartalmazó eluens bizonyult a leghatékonyabbnak (99,4 %).

Sikerült megvalósítani a ^{44}Sc rutinszerű előállítását ciklotronban. Módszereket dolgoztunk ki a szennyező fémek meghatározására és eltávolítására, mellyel növelhető a jelölés hatásfoka. A kidolgozott folyadékkromatográfiás elválasztás alkalmas a TLC kiváltására, gyorsítva és egyszerűsítve a sorozatméréseket, csökkentve a sugárterhelést, valamint növelve az eredmények reprodukálhatóságát.

IRODALOMJEGYÉK

^(a) N. C. Grignon et al., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, 2007, 571, 142–145.

^(b) S. Krajewski et al., *Radiochim. Acta*, 2013, 101, 333–338.

VÉDŐESZKÖZÖK TESZTELÉSE A KÉZDÓZISOK CSÖKKENTÉSE ÉRDEKÉBEN A NUKLEÁRIS MEDICINA TERÜLETÉN

Apáti Annamária, Dr. Kári Béla, Taba Gabriella, Dr. Györke Tamás

Semmelweis Egyetem

2017-es évben a Semmelweis Egyetem Nukleáris Medicina Tanszéke a PET-CT beüzemelésével egyidőben egy TLD rendszerrel bővült. Az elmúlt két évben több releváns adatot gyűjtöttünk össze ezzel a mérési metodikával elsősorban a Nukleáris Medicina Tanszék meglelaboratóriumában. Az eredményeink fényében új védőeszközök alkalmazását szorgalmaztuk a kéz védelme érdekében.

Kaptunk egy Wolfram tartalmú védőkesztyűt kipróbálásra, amit elsősorban intervenció radiológia területére terveztek. A megcélzott felhasználói kör viszont nem kívánta alkalmazni, ezért a kesztyű hatásfokát a Nukleáris Medicina Tanszék meglelaboratóriumában teszteltük.

Az eredményeink alapján a 80 kV-os röntgensugárzásra tervezett kesztyű, hasonlóan jó hatásfokú védelmet eredményezett a meglelaboratóriumi munka során. Az eredmények alapján megállapítható, hogy a kesztyű alkalmazása által Tc-99m izotópos munkáknál közel 30%-os dózis Hp(0,07) csökkenés érhető el.

„ÖNÖKNÉL MEKKORA A FELEZÉSI IDŐ?”

Osváth Szabolcs

*Nemzeti Népegészségügyi Központ (NNK), Sugárbiológiai és Sugáregészségügyi Főosztály (SSF), Orvosi, Lakossági és Munkahelyi Sugáregészségügyi Osztály (OLMSO);
1221 Budapest, Anna utca 5.*

A címben szereplő kérdést a BME NTI Oktatóraktorába látogató középiskolás csoport kísérőtanára tette fel (aki remélhetőleg nem fizika-kémia szakos). A kérdés jól mutatja, hogy a közgondolkodás a „felezési idő” fogalmát a nukleáris szakmához kapcsolja, bár a jelentésével és a tulajdonságaival nincs igazán tisztában, azokat legfeljebb felületesen ismeri.

Pedig a felezési időt a „sima” („inaktív” vagy „stabil”) kémikusok is használják a reakciókinetikában. Amíg azonban egy adott elsőrendű kémiai reakció reakciósebességi állandója függ pl. a hőmérséklettől; addig egy adott radionuklid bomlási állandója – jelenlegi tudásunk szerint – sehogyan nem változtatható meg. Ennek megfelelően a kémiai folyamatok felezési ideje változhat, míg egy adott nuklid bomlásának felezési ideje állandó.

Érdekesség, hogy az utóbbi évtizedben többen kétségbe vonták a radionuklidok bomlási állandójának állandóságát, ugyanis vizsgálataik során periodikus fluktuációkat találtak, melyeket a Nap–Föld távolság változásával hoztak összefüggésbe. (Magyarázatképpen a Naptól érkező neutrínók lehetséges hatása szolgált.) Az ellentábor véleménye szerint a tapasztalt jelenség a használt detektorok instabilitásának a következménye, ugyanis elegendően precízen megismételve a kísérleteket az ingadozás nem tapasztalható.

Jelenlegi tudásunk szerint tehát az egyes nuklidok felezési idejei állandó értékek. Ettől még azonban számos (jellemzően hosszú élettartamú) nuklid felezési idejét csak jelentős bizonytalansággal ismerjük. Ennek számos oka lehet (pl. a kevés vizsgálat, a műszerek pontatlansága és instabilitása, más radionuklidok szennyező jelenléte), de a gyökérok minden bizonnyal az érdektelenség: ha egy nuklidnak (és nukleáris adatainak) nincsen komoly gyakorlati jelentősége, akkor nem sok ember lát fantáziát a kutatásában. Ezt a helyzetet változtathatja meg az atomreaktorok leszerelésére irányuló lassan, de biztosan növekvő figyelem. A leszerelési hulladékok kezelése kapcsán ugyanis olyan hosszú élettartamú radionuklidokkal is számolni kell, melyekkel korábban nem sokan törődtek.

Ezen nuklidok felezési idejének meghatározásához két mérés szükséges: egyrészt meg kell határozni a minta aktivitását (ez történhet például koincidenciakapcsolású β - γ detektorokkal, folyadékszcintillációval, vagy TDCR LSC-vel), másrészt meg kell határozni a minta tömegét (azaz az atomok számát, leginkább tömegspektrometriával). Mindkét mérésnek előfeltétele természetesen a tiszta minta, amely mentes minden olyan szennyezőtől, ami akár a sugárzás, akár a tömeg mérését meghamisítaná; ehhez pedig hatékony radiokémiai elválasztásokra van szükség.

„AT YOUR PLACE, HOW MUCH IS THE HALF-LIFE?”

Szabolcs Osváth

Section of Medical, Public and Occupational Radiohygiene, Department of Radiobiology and Radiohygiene, National Public Health Center; Anna utca 5, 1221 Budapest, Hungary

That question in title was asked by a high school teacher, when accompanying their pupils during their visit to the Training Reactor of the Institute of Nuclear Technologies, Budapest University of Technology and Economics. This example shows, that most people connects half-life with nuclear sciences, without understanding its proper meaning.

„Half-life” is also used by „normal” chemists in reaction kinetics. However, while a reaction rate constant of a first-grade chemical reaction is depending from temperature, nuclear decay constants are really constant. As a consequence, half-lives of chemical reactions can be changed, while those of nuclear decays cannot.

In the last decade some researchers challenged that the nuclear decay constants are constant. Their oscillations in phase with Earth’s orbital distance to the Sun were reported (explained by solar neutrinos). According to other opinions, the observed seasonal modulations can be ascribed to instrumental instability, as no periodical fluctuations were observed in control experiments.

Although half-lives of radionuclides are (according to our up-to-date knowledge) constants, half-lives of many (typically long-life) nuclides are known with high uncertainty. This can be explained by the low number of experiments, instability of measurement devices, presence of contaminations, and – most important – the lack of interest. Very few researchers are interested in determination of half-lives without practical importance. But this might be changed by the increasing interest in decommissioning of nuclear reactors, as some of the „almost forgotten” long half-life radionuclides have also to be taken into account.

Two measurements are required for determination of half-life of a nuclide. First, activity of the sample has to be measured (for example by β - γ detectors in coincidence, by liquid scintillation counting or by TDCR LSC). Second, mass of the sample (the number of atoms) has to be measured (usually by mass spectrometry). But the basic of both measurements is a pure sample, being free of any contaminants. To prepare such samples, effective radiochemical separation methods are required.

RÉSZTVEVŐK LISTÁJA

LIST OF PARTICIPANTS