
ŐSZI RADIOKÉMIAI NAPOK 2012

Siófok, 2012. október 8–10.

**A konferencia
programja és előadás kivonatai**

Őszi Radiokémiai Napok 2012

Siófok, 2012. október 8–10.

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:

Szentmiklósi László

az MTA Radiokémiai Tudományos Bizottságának titkára

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

ISBN

TARTALOMJEGYZÉK

	Oldal
Regisztráció, szállás, étkezés és közlekedés	4
A konferencia programja	7
A konferencia előadás kivonatai - hétfő	12
„Vértes Attila Ifjúsági Nívódíj” - pályázatok	23
A konferencia előadás kivonatai - kedd	65
A konferencia előadás kivonatai - szerda	83
Résztevők listája	92

Regisztráció

Hotel Magistern (8600 Siófok, Beszédes sétány 72.)
2012. október 8., hétfő, 11:00 – 14:00

Szállás és étkezés

Hotel Magistern (8600 Siófok, Beszédes sétány 72.)

2012. október 8., hétfő

Ebéd: 11:00 – 13:00
Vacsora: 20:00 –

2012. október 9., kedd

Reggeli: 07:30 – 08:30
Ebéd: 13:10 – 14:30
Bankett: 19:30 –

2012. október 10., szerda

Reggeli: 07:30 – 08:30
Ebéd: 12:00 –

Közlekedés

Autóbusz menetrend:

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

Vasúti menetrend:

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

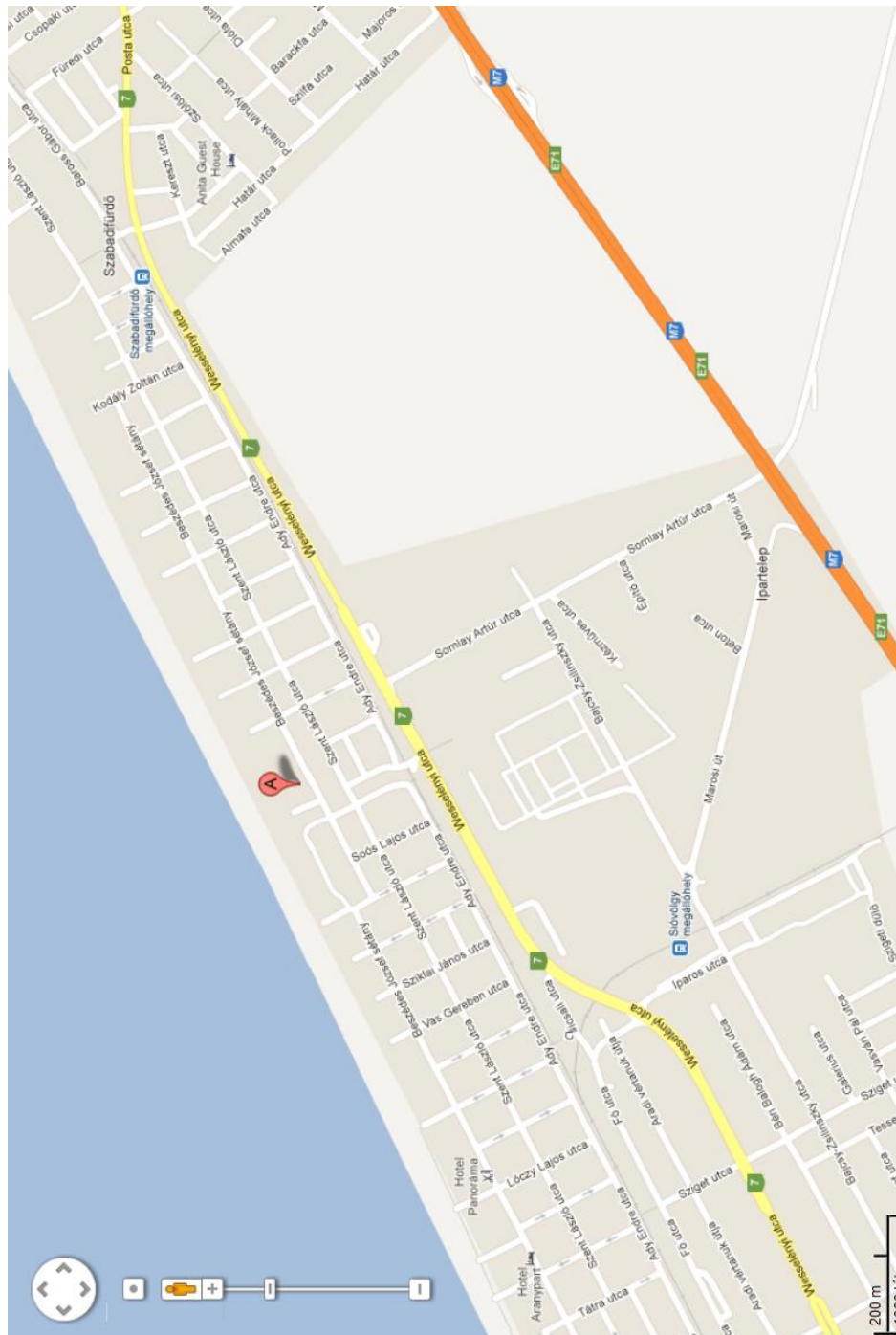
Vonattal Siófok központig célszerű menni és onnan taxival vissza.

Gépkocsi:

GPS koordináták: É 46.91957 fok, K 18.08010 fok

Budapest felől, az M7 autópályán: Hajtson ki a 98. Siófok-Kelet kijáraton, majd csatlakozzon a 7-es útra. Menjen ezen 4,9 km-t a Darnay Kálmán térig és ott forduljon jobbra. A tér közepén fehér templom, ezt jobbról kerülve a Szent László utcán forduljon balra, majd rögtön jobbra, ezután megint rögtön jobbra a Beszédes József sétányra. Itt 110 m után balra található a Hotel Magistern a Balaton partján, az út mindkét oldalán gépkocsi parkolókkal.

Térkép



A konferencia

PROGRAMJA

HÉTFŐ

12:00 **13:00** Regisztráció, ebéd

13:00 **13:20** Az Őszi Radiokémiai Napok 2012 megnyitása
Homonnay Zoltán (MTA RKB), Sarkadi Livia (MKE) és az American Chemical Society elnöke

I. szekció Elnök: Lévay Béla

13:20 **13:50** Kuzmann Ernő, Vértés Attila, Bohus G, Hornok V, Oszkó A, Dékány Imre: LUMINESZCENS $Y_2O_3:Eu^{3+}$ MAG-HÉJ NANORÉSZECSEKÉK ^{151}Eu MÖSSBAUER-VIZSGÁLATA EMLÉKEZÉS VÉRTES ATTILÁRA

13:50 **14:10** Homonnay Zoltán: MÖSSBAUER-SPEKTROSKÓPIA MEGFAGYASZTOTT OLDATOKBAN

14:10 **14:30** Kovács Krisztina, Lucena Juan, Hernandez-Apaolaza Lourdes, Carrasco Jaime, Fodor Ferenc, Czech Viktória, Vértés Attila: VASHIÁNY MEGSZÜNTETÉSÉRE ALKALMAZOTT TERMÉSZETES EREDETŰ $Fe(II)$ ÉS $Fe(III)$ -KOMPLEXEK VIZSGÁLATA MÖSSBAUER-SPEKTROSKÓPIÁVAL

14:30 **14:50** Kónya József, Nagy Noémi: 75 ÉVE HALT MEG ERNST RUTHERFORD – VÉRTES ATTILA EMLÉKEZETÉRE

14:50 **15:10** Szünet

II. szekció Elnök: Homonnay Zoltán

15:10 **15:20** Baranyai Lajos: EMLÉKEZÉS VARGA KÁLMÁNRA

15:20 **15:40** Horváth Dávid, Kerner Zsolt, Kovács Tibor, Varga Kálmán, Pintér Tamás: A RADIOIZOTÓPOS NYOMJELZÉSTECHNIKA ALKALMAZÁSA AGRESSZÍV ANIONOK MEGKÖTŐDÉSÉNEK VIZSGÁLATÁRA MAGNETITTEL BORÍTOTT AUSZTENITES KORRÓZIÓÁLLÓ ACÉLFELÜLETEKEN

15:40 **16:00** Bihari Árpád, Szűcs Zoltán, Takács Sándor, Mogyorósi Magdolna, Kovács Béla, Andrási Dávid: ^{79}Se RADIOKÉMIAI ELVÁLASZTÁSA KIS- ÉS KÖZEPES AKTIVITÁSÚ FOLYÉKONY HULLADÉKBÓL (L/ILW) ^{75}Se NYOMJELZŐ ÉS ICP-MS TECHNIKA ALKALMAZÁSÁVAL

16:00 **16:20** Osváth Szabolcs, Mácsik Zsuzsanna, Groska Judit, Vajda Nóra: AZ AKTINOIDÁK REDOXIREAKCIÓI

16:20 **16:40** Groska Judit, Vajda Nóra, Molnár Zsuzsa, Bokori Edit: ÚJ ANALITIKAI MÓDSZER FEJLESZTÉSE AKTINIDÁK (U, Am, Pu, Th) MEGHATÁROZÁSÁRA DIGLIKOLAMID ALAPÚ (DGA) GYANTA SEGÍTSÉGÉVEL

16:40 **17:00** szünet

<u>III.szekció</u>	Elnök: Wojnárovits László
17:00	17:20 <u>Nagy Noémi</u> , Kónya József: KLORIDIONOK MIGRÁCIÓJA TERMÉSZETES KÖZETEK BEN
17:20	17:40 <u>Kovács Tibor</u> , Somlai János: KÖRNYEZETI RADIOLOGIAI MÉRÉSEK FUKUSHIMAI KÖRNYEZETÉBEN
17:40	18:00 Vincze Árpád: FUKUSHIMA SUGÁRVÉDELMI TANULSÁGAI
18:00	18:20 szünet
18:20	19:50 A RADIOKÉMIAI BIZOTTSÁG NYÍLT ÜLÉSE
20:00	- Vacsora

KEDD

8:30	8:50	A konferencia Előadói Nívódíjért folyó verseny megnyitása Dr. Vértés Attiláné, Homonnay Zoltán, Környei József, Lázár Károly
-------------	-------------	---

IV.szekció

Elnök: Lázár Károly

Megjegyzés: Vértés Attila Ifjúsági Nívódíjért versenyzők

8:50	9:10	<u>Illés Erzsébet</u> , Takács Erzsébet, Dombi András, Gajdáné Schrantz Krisztina, Rácz Gergely, Gonter Katalin, Wojnárovits László: IBUPROFEN VIZES OLDATÁNAK RADIOLÍZISE SORÁN KELETKEZŐ KÖZTITERMÉKEK ÉS VÉGTERMÉKEK VIZSGÁLATA
9:10	9:30	<u>Homlok Renáta</u> , Takács Erzsébet, Wojnárovits László: SZERVES MOLEKULÁK OXIDATÍV LEBONTÁSA NAGYHATÉKONYSÁGÚ OXIDÁCIÓS ELJÁRÁSOKKAL: ÖSSZEFÜGGÉS A KÉMIA SZERKEZET ÉS A LEBONTHATÓSÁG KÖZÖTT
9:30	9:50	<u>Szabó László</u> , Tóth Tünde, Homlok Renáta, Takács Erzsébet, Wojnárovits László: ACETILSZALICILSAV ÉS SZALICILSAV LEBONTÁSA VIZES OLDATBAN IONIZÁLÓ SUGÁRZÁSSAL
9:50	10:10	szünet

V.szekció

Elnök: Baranyai Lajos

Megjegyzés: Vértés Attila Ifjúsági Nívódíjért versenyzők

10:10	10:30	<u>Fekete Tamás</u> , Takács Erzsébet, Wojnárovits László, Koczogné Horváth Éva, Borsa Judit: CELLULÓZ SUGÁRZÁSOS MÓDOSÍTÁSA GLICIDIL-METAKRILÁT OJTÁSÁVAL
10:30	10:50	Mallareddy Jayapal Reddy: PHARMACOLOGICAL CHARACTERIZATION OF NOVEL ENDOMORPHIN ANALOGUES USING RADIOLOGANDS

10:50	11:10	<u>Lengyel Attila</u> , Kuzmann Ernő, Homonnay Zoltán, Ifj. Várhelyi Csaba, Szalay Roland, Klencsár Zoltán, Várhelyi Csaba: VAS(II)-GLIOXIM KOMPLEX VEGYÜLETEK MÖSSBAUER-VIZSGÁLATA
11:10	11:30	<u>Máté Borbála</u> , Horváth Mária, Somlai János, Kovács Tibor: A MECSEKI URÁNBÁNYA REKULTIVÁCIÓJÁNAK ELLENŐRZÉSE BIO-INDIKÁCIÓS MÓDSZERREL
11:30	11:50	Szünet, szavazás a konferencia legjobb fiatal előadójára

VI.szekció

Elnök: Kuzmann Ernő

11:50	12:10	<u>Belgya Tamás</u> , Kis Zoltán: DÚSÍTOTT IZOTÓPOK ÖSZETÉTELENEK MEGHATÁROZÁSA PGAA MÓSZERREL
12:10	12:30	<u>Maróti Boglárka</u> , Belgya Tamás: FÉMMINTÁK VIZSGÁLATA PGAA-VAL ÉS KÉZI XRF KÉSZÜLÉKKEL
12:30	12:50	<u>Szentmiklósi László</u> , Teschner Detre, Ramzi Farra, Robert Schlögl: IN-BEAM PGAA: LEGÚJABB EREDMÉNYEK
12:50	13:10	<u>Somlai János</u> , Kovács Tibor: RADIOIZOTÓPOK POLITIKAI CÉLÚ ALKALMAZÁSAI
13:10	14:30	Ebédészünet

VII.szekció

Elnök: Nagy Noémi

14:30	14:50	<u>Kozmér Zsuzsanna</u> , Alapi Tünde, Arany Eszter, Dombi András, Takács Erzsébet, Wojnárovits László: A REAKTÍV INTERMEDIEREK SZEREPE FENOL VIZES OLDATÁNAK RADIOLÍZISÉBEN
14:50	15:10	<u>Csay Tamás</u> , Rácz Gergely, Takács Erzsébet, Wojnárovits László: KOLESZTERINSZINT SZABÁLYOZÓK LEBONTÁSA IONIZÁLÓ SUGÁRZÁSSAL VIZES KÖZEGBEN: KLOFIBRINSAV
15:10	15:30	<u>Zagyvai Péter</u> , Pázmándi Tamás, Juhász László: RADIOANALITIKAI ELJÁRÁSOK FELSZABADÍTANDÓ ANYAGOK RADIOAKTÍV SZENNYEZETTSÉGÉNEK MEGHATÁROZÁSÁHOZ – OAH-ÚTMUTATÓ SEGÉDLETE
15:30	15:50	Janovics Róbert, Molnár Anita, Orsovszki Judit, Rinyu László, Veres Mihály, <u>Molnár Mihály</u> : REJTŐZKÖDŐ RADIOKARBON: EGY RADIOAKTÍV HULLADÉKTÁROZÓ TALAJVÍZ-MONITORING-JÁNAK SPECIÁLIS ESETE
15:50	16:10	szünet

VIII.szekció

Elnök: Schiller Róbert

16:10	17:10	Mácsik Zsuzsanna: AKTINIDÁK ELEMZÉSE BIZTOSÍTÉKI CÉLBÓLVETT DÖRZSMINTÁKBAN NUKLEÁRIS ÉS TÖMEG-SPEKTROMETRIAI MÓDSZEREKKEL című Ph.D. disszertációjának műhelyvitája
-------	-------	---

17:10 17:30 szünet

IX.szekció Elnök: Takács Erzsébet

17:30 18:30 Nemes Zoltán: RADIOAKTÍV FÉMIONOK MEGKÖTŐDÉSE FÖLDTANI KÉPZŐDMÉNYEKEN című Ph.D. disszertációjának műhelyvitája

18:30 - Vértés Attila Nívódíj szavazatok összeszámolása, a bírálóbizottság ülése

19:30 - Bankett és a konferencia Előadói Nívódíjának eredményhirdetése

SZERDA

X.szekció Elnök: Zagyvai Péter

8:30 8:50 Mikecz Pál, Németh Enikő, Miklovicz Tünde, Pótári Norbert, Szikra Dezső, Jósza István: PET RADIOGYÓGYSZEREK ELŐÁLLÍTÁSÁNAK ÉS ALKALMAZÁSÁNAK PERSPEKTÍVÁI

8:50 9:10 Kárpáti Levente, Kertész István: FLUOR-18-AL JELZETT RODAMIN B MÓDOSÍTOTT SZINTÉZISE: EGY LEHETSÉGES SZÍVIZOM PERFÚZIÓS PET KÉPALKOTÓ ÁGENS

9:10 9:30 Máté Gábor, Kertész István, Jakub Simecek, Hans-Jürgen Wester: NAGY HATÉKONYSÁGÚ ⁶⁸GA-KELÁTOROK VIZSGÁLATA RADIOGYÓGYSZERÉSZETI FELHASZNÁLÁSRA

9:30 9:50 Kertész István, Máté Gábor, Trencsényi György, Márián Terézia: SZIDEROFÓROK RADIOJELÖLÉSE ⁶⁸GA-MAL AZ ASZPERGILLÓZIS KIMUTATÁSÁRA PET TECHNIKÁVAL

9:50 10:10 szünet

XI.szekció Elnök: Tóth Géza

10:10 10:30 Szikra Dezső: MIKROFLUIDIKAI SZINTÉZISRENDSZER FEJLESZTÉSE ¹¹C JELZETT PET RADIOFARMAKONOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

10:30 10:50 Orha László, Koltai Ernő, Farkas Norbert, Alexin András, Faiglné Birkás Erzsébet: ¹⁴C-IZOTÓPPAL JELZETT AFBM SZINTÉZISE

10:50 11:10 Farkas Norbert, Alexin András, Faiglné Birkás Erzsébet: C-14 IZOTÓPPAL JELZETT TEBUCONAZOL ELŐÁLLÍTÁSA

11:10 11:30 Környei József, Baranyai Lajos, Borsányi András: RADIOHALOGÉNEZETT NYOMJELZŐ ANYAGOK A NUKLEÁRIS MEDICINÁBAN

11:30 11:50 A konferencia zárszava – Környei József

12:00 - Ebéd, Hazautazás

A konferencia

ELŐADÁS KIVONATAI

**2012. október 8.,
hétfő**

Vértés Attila emlékére Lumineszcens $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ mag-héj nanorészecskék ^{151}Eu Mössbauer-vizsgálata

Kuzmann¹ E., Vértés¹ A., Bohus² G., Hornok³ V., Oszkó¹ A., Dékány^{3,4} I.

¹ELTE Kémiai Intézet, Budapest

²Szegedi Egyetem Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék, Szeged

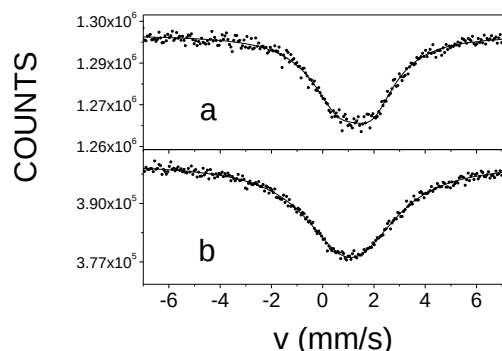
³MTA Szupramolekuláris és Nanoszerkezet Kutató Csoport, Szeged

⁴Szegedi Egyetem, Orvosi Kémiai Tanszék, Szeged

Egyre fokozódó ipari érdeklődés mutatkozik a félvezető alapú fényemittáló diódákra, a (LED-ekre) vonatkozóan. Előállításuknál a fényporok nagyon fontos szerepet játszanak. A fényporok közül az Eu adalékolt Y_2O_3 fényporok a legjobb foszforok a vörös fény kibocsátás hatékonyságát illetően. A sík-panel kijelzőket előállító ipar részére szükségessé vált reguláris morfológiájú és szűk méreteloszlású nanorészecskék előállítása.

Munkánkban különböző monodiszperz gömbalakú $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ és mag-héj $\text{Y}_2\text{O}_3\text{@Eu}^{3+}$ nanorészecskéket szintetizáltunk homogén precipitáció révén. TEM vizsgálatok megerősítették, hogy gömbalakú részecskéket sikerült előállítani. A minták fotolumineszcenciás emissziós spektrumait 550-650 nm tartományban figyeltük meg. ^{151}Eu Mössbauer-paraméterek (1. táblázat) kétséget kizáróan bizonyítják, hogy az Eu atom kizárólag Eu^{3+} vegyértékű valamennyi gömbszerű $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ és $\text{Y}_2\text{O}_3\text{@Eu}^{3+}$ mag-héj nanorészecskében. Kicsi, de szignifikáns változásokat találtunk a ^{151}Eu Mössbauer spektrumok (Fig. 1 (a) és (b)) és a megfelelő Mössbauer-paraméterek között (1. táblázat), amelyek a gömbalakú $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ és a $\text{Y}_2\text{O}_3\text{@Eu}^{3+}$ mag-héj nanorészecskékhez tartoznak. Nagyobb izomereltolódás és V_{zz} valamint kisebb vonalszélesség jellemzi a gömbalakú $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ mintákat mint azokat, amelyek a $\text{Y}_2\text{O}_3\text{@Eu}^{3+}$ mag-héj mintákhoz tartoznak. Ez jól magyarázható a nanoszemcsék szerkezete közötti különbségekkel. A 2.5% Eu^{3+} tartalmú gömbalakú $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ minta esetén az izomereltolódás közel azonos azzal, amit az Eu-nak az Y_2O_3 -ba történő helyettesítése esetén közöltek [1]. A viszonylag keskeny vonalszélesség is azt jelzi, hogy az Eu egy jól definiált helyen van a rácson. Az Eu_2O_3 -éhoz képes nagy V_{zz} valószínűleg a rácstorzulásnak megfelelő töltéseloszlás változásból eredhet, ami az Eu-nak az Y helyre való beépülése következtében lép fel. Minden paraméter azt mutatja, hogy az Eu az Y helyet foglalja el az Y_2O_3 -ban a gömbalakú $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ nanoszemcsékben.

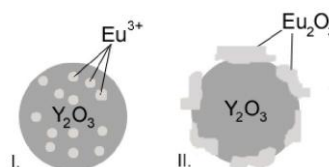
A mért izomereltolódások (1. táblázat) valamennyi $\text{Y}_2\text{O}_3\text{@Eu}^{3+}$ mag-héj mintára vonatkozóan rezonánsan egyeznek azzal, amit korábban az Eu_2O_3 -ra találtak [2]. Ez azt tükrözi, hogy az Eu az Eu_2O_3 -ban van a mag-héj mintákban (Fig. 2). A nagyon széles vonalszélesség azzal kapcsolatos, hogy nagyon hibás Eu_2O_3 fordul elő ezen nanoszemcsék héjában.



1. ábra. Tipikus szobahőmérsékleti Mössbauer spektrumok
(a) $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ 10% Eu (b) $\text{Y}_2\text{O}_3\text{@Eu}^{3+}$ 75:25 of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}_2\text{O}_3$

1. táblázat: $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ and $\text{Y}_2\text{O}_3\text{@Eu}^{3+}$ nanorészecskék ^{151}Eu Mössbauer parametei

	$\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ 2.5% Eu^{3+}	$\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ 10% Eu^{3+}	$\text{Y}_2\text{O}_3\text{@Eu}^{3+}$ 75:25 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3\text{@Eu}^{3+}$ 10% Eu^{3+}
δ (mm/s)	1.28 (0.05)	1.19 (0.02)	1.03 (0.02)	1.02 (0.03)
V_{zz} (10^{21}V/m^2)	4.78 (0.52)	4.77 (0.16)	2.89 (0.81)	3.53 (0.95)
η	0.98 (0.21)	0.98 (0.07)	0.99 (0.38)	0.98 (0.34)
W (mm/s)	2.10 (0.22)	2.10 (0.08)	3.70 (0.27)	3.02 (0.40)



2. ábra. A nanorészecskék szerkezeti modellje

[1] H.T. Hintzen, H.M.van Noort, Phys. Chem. Sol. 49, (1988) 873-881

[2] E. Bauminger, G.M. Kalvius, I. Novik, In: Mössbauer Isomer Shifts (Eds. G. Shenoy, F. Wagner), North Holland, Amsterdam, New York, Oxford, 1978, pp.663-758.

Mössbauer-spektroszkópia megfagyasztott oldatokban

Homonnay Zoltán

*ELTE TTK Kémiai Intézet, Magkémiai Laboratórium
1117 Budapest Pázmány P. s. 1/A*

Oldatok vizsgálata Mössbauer-spektroszkópiával csak megfagyasztás után lehetséges, mivel ezzel biztosítható a visszalökődés-mentes magrezonancia-abszorpció feltétele.

Ezáltal kitárul Mössbauer-spektroszkópiával vizsgálható rendszerek köre, és ebben Vértess Attila a múlt század 60-as és 70-es éveiben úttörő szerepet játszott. Az előadásban a neki való tisztelgés mellett bemutatom a Magkémiai Laboratóriumban a közelmúltban folytatott fagyasztott oldatos kutatásokat. Ezek vas-kelátok különböző átalakulásainak illetve hidrogén-peroxiddal vagy nátrium-peroxinitrittel való reakcióinak követését jelentik azzal a céllal, hogy a reakciómechanizmusról a detektálható intermediereken keresztül minél többet megtudhassunk. Külön kiemelem, hogy hogyan lehet a paramágneses spinrelaxáció jelenségén keresztül a különböző vas speciációk azonosítását még megbízhatóbbá tenni, illetve ezen keresztül milyen szerkezeti információkhoz juthatunk. Ezen jelenségek vizsgálata ugyancsak szorosan kötődik Vértess Attila úttörő munkásságához.

Vashiány megszüntetésére alkalmazott természetes eredetű Fe(II) és Fe(III)-komplexek vizsgálata Mössbauer-spektroszkópiával

Kovács K.¹, Lucena J. J.², Lourdes H-A.², Carrasco J.², Fodor F.³, Czech V.³, Vértés A.¹

¹*Magkémiai Laboratórium, Kémiai Intézet, ELTE, Budapest*

²*Agricultural Chemistry Department, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid*

³*Növényélettani és Molekuláris Növénybiológiai Tanszék, ELTE, Budapest*

A vasklorózis meszes/lúgos talajok esetén általános növekedési probléma, mely számos területen lévő ültetvényt befolyásol világszerte. A vashiány megszüntetésére jelenleg a leghatásosabb módszer szintetikus Fe-kelátok alkalmazása a leveleken vagy a talajon keresztül, jóllehet ez igen magas költségeket jelent és emellett - a legtöbb esetben - a talajba juttatott vegyületek lassan bomlanak le. Természetes komplexképzők (lignoszulfonátok, huminsav- és aminosav-származékok) alkalmazása jelenleg kidolgozás alatt áll, mivel ezek olcsóbb alternatívát jelentenek, és a környezetben hamarabb lebomlanak.

Jelen munkában Fe(II) és Fe(III) sók lignoszulfonátokkal, Na-glukonáttal, illetve leonardittal alkotott komplexeinek Mössbauer-spektroszkópiás vizsgálatát mutatom be, és az előállítás során alkalmazott pH, illetve vas:ligandum arány hatásait tárgyalom.

A különböző Fe-komplexek Mössbauer-spektrumai mind +2, mind +3 oxidációs állapotban lévő vas együttes jelenlétét mutatják. Az egyes Fe-komponensek Mössbauer-paraméterei az alkalmazott ligandumok szerkezetétől és az előállítás során alkalmazott kémhatástól is függenek. Az Fe(II) sók alkalmazása esetén megfigyelt nagy mennyiségű Fe(III) jelenléte az oxidációra való érzékenységre utal. A megjelenő Fe(III)-komponensek egyrészt a ligandummal alkotott Fe(III)-komplex, illetve részben amorf vas(III)-oxid-hidroxid jelenlétét mutatják. A lignoszulfonátok és a Na-glukonát esetén a komplexképzők redukzív hatását is megfigyeltük.

A munka során kapott eredmények olyan új, hatékony vasvegyületek kifejlesztését segítik, melyeket a mezőgazdaságban a vashiány megszüntetésére nagy mennyiségben lehet alkalmazni.

Az anyagi támogatásért köszönet illeti az ERA Chemistry-OTKA-át (NN 84307).

75 éve halt meg Ernst Rutherford – Vértés Attila emlékezetére

Kónya József

Debreceni Egyetem, Kolloid- és Környezetkémiai Tanszék, Izotóp Laboratórium

Megemlékezés a 75 éve elhunyt Ernst Rutherfordról Otto Hahn nekrológia alapján.

A radioizotópos nyomjelzés technika alkalmazása agresszív anionok megkötődésének vizsgálatára magnetittel borított ausztenites korrózióálló acélfelületeken

Horváth D.¹, Kerner Zs.², Kovács T.¹, Varga K.^{1,†}, Pintér T.²

¹*Pannon Egyetem, Radiokémiai és Radioökológiai Intézet,
8200 Veszprém, Egyetem utca 10*

²*MTA Energiatudományi Kutatóközpont
1121 Budapest, Konkoly Thege Miklós út 29-33.*

³*Paksi Atomerőmű Zrt. 7031 Paks, Pf.: 71*

A kombinált radioizotópos nyomjelzéses és elektrokémiai, úgynevezett elektródsüllyesztéses módszer kiválóan alkalmazható kis érdességi tényezőjű, kompakt egy- és poli-kristály felületeken végbemenő töltés- és anyagtranszport folyamatok in-situ vizsgálatára. Intézetünkben az elmúlt két évben történt módszerfejlesztésnek köszönhetően az alkalmazási terület jelentősen bővült. Igazoltuk, hogy a módszer alkalmazható porózus felületű szilárd anyagokon lejátszódó anyag- és töltéstranszport folyamatok vizsgálatára. A módszertani fejlesztésnek köszönhetően vizsgálhatóvá váltak mind a kis fajlagos aktivitású izotópok, mind az iparilag is fontos nagy érdességi tényezőjű ($\gamma > 10$) kompakt fémfelületek.

A paksi atomerőmű primer körű hőhordozójában mind a mai napig nem tisztázott okok miatt a kampányok elején magas kloridion koncentrációt mérnek. Jelen munka célja tisztázni, hogy a magnetittel borított acél felületeken reverzibilisen megkötődött kloridionok mennyisége a felületről az oldatba jutva mekkora mértékben járul hozzá a jelenséghez.

Jelen előadás az alábbi főbb témakörökkel foglalkozik:

- 1) A továbbfejlesztett módszer alapösszefüggéseinek alapján a mérési paraméterek optimalizálása Cl⁻ 36-tal jelzett klorid ionok szorpciós vizsgálatához magnetittel borított ausztenites korrózióálló acélfelületeken
- 2) Az összefüggések segítségével a felületi többlet, ezen keresztül az adszorpció-deszorpció mennyiségi összefüggéseinek meghatározása a fent említett rendszerben

A mérések segítségével, a primerkörű felületek méretének és átlagos felületi minőségének ismeretében jó becslés adható az összes megkötődött klorid ion mennyiségére, azaz a mérések segítségével közelebb jutunk a klorid forrás meghatározásához.

⁷⁹Se radiokémiai elválasztása kis- és közepes aktivitású folyékony hulladékból (L/ILW) ⁷⁵Se nyomjelző és ICP-MS technika alkalmazásával

Bihari Á¹, Szűcs Z¹, Takács S¹, Mogyorósi M¹, Kovács B², András Dávid²

¹MTA ATOMKI, H-4026 Debrecen, Bem tér 18/c, bihari@atomki.hu

²DE AGTC, Élelmiszertudományi, Minőségbiztosítási és Mikrobiológiai Intézet

Kulcsszavak: ⁷⁹Se, L/ILW, ⁷⁵Se nyomjelző, ICP-MS

A ⁷⁹Se egy hosszú ($T_{1/2}$: $2.95 \cdot 10^5$ év) felezési idejű, tisztán béta-sugárzó hasadási termék (²³⁵U-ből), mely alacsony hozama (0.045%) miatt nagyon kis mennyiségben termelődik az atomerőművek működése során. Ugyanakkor nagy migrációs potenciálja miatt a hosszútávú radioaktív hulladéktárolás szempontjából mennyiségi meghatározása nagyon fontos bár nagyon bonyolult feladat. Mivel ismert aktivitású ⁷⁹Se standard kereskedelmi forgalomban nem áll rendelkezésre, ezért módszerfejlesztéshez ⁷⁵Se gamma-sugárzó nyomjelzőt alkalmaztunk, melyet ⁷⁵As(p,n)⁷⁵Se magreakcióval, 4-13 MeV protonenergiával állítottunk elő az ATOMKI Ciklotron Laboratóriumában. Ahhoz, hogy a 10^5 - 10^7 Bq/l aktivitáskoncentrációjú gamma-sugárzó izotópokat tartalmazó bepárlási maradék mintákból el tudjuk választani a $\leq 10^0$ Bq/l fajlagos aktivitású ⁷⁹Se-et, szelektíven, inaktív szelén hordozó és ⁷⁵Se nyomjelző segítségével kvantitatív módon ki kell nyernünk a mintában található szelént. Az alkalmazott elválasztási technika kulcslépése Se-S komplex képzése kénhidrogénnel sósavas közegből, amelyből szelénsavat képeztünk. A keletkező termékek ⁷⁹Se tartalmát ICP-MS technikával határoztuk meg, míg a folyamatok hatásfokát a hozzáadott ⁷⁵Se nyomjelzővel mértük. Átlagosan 200 ml mintákból kiindulva eddig átlagosan 85%-os kémiai hatásfokot, 17-szeres dúsítási tényezőt és 17 Bq ⁷⁹Se per liter eredeti minta elvi kimutatási határt tudtunk elérni. A dúsítási tényező növelésére és az ICP-MS mérés háttérének csökkentésére vonatkozó kísérletek folyamatban vannak.

Az aktinoidák redoxireakciói

Osváth Szabolcs¹, Mácsik Zsuzsanna², Groska Judit², Vajda Nóra²

¹Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Nukleáris Technikai Intézet

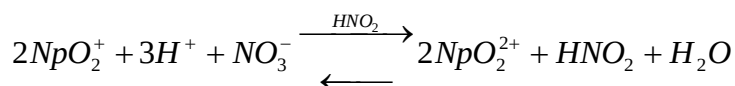
²Radanal Kft.

Az aktinoidák kémiai viselkedése elsősorban oxidációs számuktól függ, és csak másodsorban attól, hogy melyik elemről van szó. Az U legjellemzőbb oxidációs állapota a +6-os, a Np-é a +5-ös, a Pu-é pedig a +4-es; de mindhárom említett aktinoidának gyakoriak más oxidációs állapotú formái is. Vizes oldatban gyakran együtt fordulnak elő ugyanazon elem különböző oxidációs állapotú specieszei; ezzel szemben az Am szinte kizárólag, a Cm pedig kizárólag +3-as, a Th viszont kizárólag +4-es oxidációs állapotban fordul elő.

A páros oxidációs állapotú aktinoidák stabilabb komplexeket képeznek, mint a páratlan oxidációs állapotúak, ezért komplexképzésen alapuló elválasztási technika (pl. folyadék-folyadék extrakció, extrakciós kromatográfia) alkalmazása előtt általában a +4-es illetve a +6-os oxidációs állapot kialakítása a cél.

A Pu^{III} oxidálására és a Pu^{VI} redukálására számos reagens képes, azonban csak két redoxi-amfoter reagens (a H₂O₂ illetve NO₂⁻) alkalmazása esetén „áll meg” a reakció Pu^{IV}-nél.

A Np elvileg bármely erős redukálószerrel Np^{IV}-gyé konvertálható. A NO₂⁻ – az alábbi reakcióegyenlet szerint – bonyolult hatással van a különböző oxidációs állapotú Np-specieszek között, HNO₃-as közegben fennálló egyensúlyra:



Másrészt megjegyzendő, hogy oxidálószer (pl. Fe³⁺) jelenlétében a NO₂⁻ nem képes a Np^V-öt Np^{IV}-gyé redukálni, továbbá NO₂⁻-es közegben a Np^{IV} részben visszaoxidálódik Np^V-té. Az egyensúlyi összetétel természetesen a reaktánsok arányától is függ.

Különösen nehéz feladat több aktinoidát egyszerre +4-es oxidációs állapotúvá konvertálni; a Np és a Pu esetében ezt két lépésben (pl.: Mohr-sóval redukálva, majd NaNO₂-tel részben oxidálva) szokás elvégezni.

Bizonyos esetekben célszerűbb az U-t, a Np-ot és a Pu-ot +6-os oxidációs állapotba hozni (pl. KBrO₃, KMnO₄, AgO, O₃ vagy K₂S₂O₈ segítségével). Nagyon erősen oxidatív körülmények között (híg HNO₃-ban (NH₄)₂S₂O₈-tal) még Am^{VI} is előállítható, azonban a reakció lassúsága miatt forralásra és AgNO₃ katalizátorra van szükség.

Végül érdemes megemlíteni, hogy kromatográfiás elválasztás során maga az oszloptöltet (pl. ioncserélő gyanta, extrakciós kromatográfiás gyanta) is megváltoztathatja az aktinoidák oxidációs állapotát.

Az előadásban a téma irodalmának rövid áttekintése után a szerzők saját tapasztalataikat is ismertetik.

Irodalom:

- Guérin, N., Langevin, M-A., Nadeau, K., Labrecque, C., Gagné, A., Lariviere, D. (2010); Applied Radiation and Isotopes 68, 2132–2139
Perna, L., Betti, M., Moreno, J. M. B., Fuoco, R. (2001); J. Anal. At. Spectrom. 16, 26-31
Precek, M., Paulenova, A. (2010); J. Radioanal. Nucl. Chem. 286, 771–776

Új analitikai módszer fejlesztése aktinidák (U, Am, Pu, Th) meghatározására diglikolamid alapú (DGA) gyanta segítségével

Groska Judit, Vajda Nóra, Molnár Zsuzsa, Bokori Edit

RadAnal Kft., www.radanal.kfkipark.hu

A radioaktív hulladékok radiotoxicitását hosszú távon az aktinidák (Ac) határozzák meg. Ezért igen fontos ismernünk ezen hulladékok aktinidakoncentrációját. A DGA gyanta, melyben az extrahálószer N,N,N',N'-tetra-n-octildiglikolamid, ígéretes jelölt az aktinidák koncentrálására és elválasztására. Az irodalmi adatok szerint ugyanis a DGA gyantán az aktinidák +III, +IV és +VI oxidációs állapotban sósavas, illetve salétromsavas közegben egyaránt jól megköthetők, az Ac(VI) és Ac(III) pedig a savkoncentráció változtatásával könnyen lemoshatók.

Laboratóriumunkban új analitikai módszert dolgoztunk ki aktinidák (U, Am, Pu, Th) meghatározására DGA gyanta segítségével folyékony atomerőművi hulladékokból. A módszer lépései: a minta roncsolása, előkoncentrálás, extrakciós kromatográfiás elválasztás DGA-n, forráskészítés és α -spektrometriás elemzés. A módszerfejlesztés során vizsgáltuk a gyanta retenciós értékeit különböző körülmények között, majd modellkísérletek segítségével optimalizáltuk az elválasztást. A validáláshoz ismert aktivitáskoncentrációjú valódi hulladékok vizsgálatával teszteltük a módszer megbízhatóságát.

Előadásomban betekintést nyújtok a módszerfejlesztés lépéseibe, majd a valódi minták elemzése során kapott adatokat összehasonlítom a modellkísérletek kitermeléseivel, illetve a várt aktivitáskoncentráció adatokkal.

Kloridionok migrációja természetes kőzetekben

M. Nagy Noémi és Kónya József

Debreceni Egyetem, Kolloid- és Környezetkémiai Tanszék, Izotóp Laboratórium

A radioaktív hulladékok föld alatti tárolásához mérnöki gátak építése szükséges. A bentonit agyagkőzetet gyakran használják mérnöki, illetve természetes földtani gátként egyaránt. A természetes bentonit kőzetet összepréselt (kompaktált) bentonitként foghatjuk fel, ha látszólagos sűrűsége meghaladja az $1,2 \text{ g/cm}^3$ -t.

Előadásunkban bemutatjuk, hogy milyen kockázatokat rejt magában a mérnöki gátak tervezéséhez lefolytatott laboratóriumi kísérletek terepi méretekre történő extrapolációja, amely a természetes minták összetételének változatosságából ered. Bemutatjuk továbbá, hogy milyen ellentmondások jelentkeznek a duzzadó agyagásvány- (montmorillonit) tartalomnak és a bentonit sűrűségének az ionok migrációjára gyakorolt hatásában. Az ellentmondó hatások oka, hogy a kloridion migrációjának sebességét a bentonitban levő vízformák (a montmorillonit rétegvize és a bentonit pórusvize) aránya határozza meg.

A prezentáció elkészítését a TÁMOP 4.2.1/B-09/1/KONV-2010-0007 számú projekt támogatta. A projekt az Új Magyarország Fejlesztési Terven keresztül az Európai Unió támogatásával, az Európai Regionális Fejlesztési Alap és az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

Környezeti radiológiai mérések fukushimai környezetében

Kovács Tibor, Somlai János

Pannon Egyetem, Radiokémiai és Radioökológiai Intézet, Veszprém

A 2011 március 11-i földrengést és cunamit követő Fukushimai reaktorbaleset során jelentős mennyiségű radioaktív szennyezőanyag jutott a környezetbe. A balesetet követően a Hirosaki Egyetem és Nemzeti Radiológiai Intézet megkezdte a lakosság sugárterhelésének a mérését. A Hirosaki Egyetem és a Nemzeti Radiológiai Intézet munkatársaival több környezeti radiológiai mérésben vettünk részt. A környezeti gamma dózismérések mellett a különböző minták (növény, víz, talaj) meghatározása történt meg. A Hirosaki-Tokyo autópálya vonalán rendszeresen végzett autós gamma dózismérések során meghatározásra került az autópályán utazók dolgozók sugárterhelése.

A 2011 márciusi-májusi lakott területen történt mérések alapján a legnagyobb gamma dózisteljesítmény érték $36\mu\text{Sv/h}$ volt Namie városban.

A 2012 márciusában végzett mérések alapján dózisteljesítmény értékek jelentősen csökkentek $0,7-2,7\ \mu\text{Sv/h}$ értékre. A legutóbbi 2012 augusztus-szeptemberi mérések során további szignifikáns gamma dózis csökkenés nem volt kimutatható

Fukushima sugárvédelmi tanulságai

Vincze Árpád

Országos Atomenergia Hivatal

A Fukushima Dai-ichi atomerőmű balesete összetettség és időbeli lefolyás szempontjából egyedinek tekinthető, amely nem csak a nukleáris biztonság területén okozott jelentős hatást (lásd „stressz teszt”), hanem a sugárvédelem területén is fontos tanulságokkal járt. A baleset kiterjedtsége és összetettsége egyrészt a baleset korai szakaszában a baleset-elhárítási képességeket és lehetőségeket nagyban limitálta, másrészt egyedi kihívást jelent a következmények hosszú távú kezelése szempontjából is.

Az „International Commission on Radiological Protection” (ICRP) 2007-ben jelentette meg a legújabb ajánlásait (ICRP 103), amely többek között a sugárterhelési veszélyhelyzetek (balesetek) során alkalmazandó védelmi intézkedésekre is kiterjednek. A baleset elhárítása során számos sugárvédelmi probléma vetődött fel, többek között az egyes sugárvédelmi mennyiségek félreérthetősége és az ebből származó kommunikációs nehézségek; a kockázatok értékelése és kommunikálása; a belső sugárterhelés korlátozása problémái; az elhárító erők sugárvédelme; az ICRP új ajánlásaiban szerepelő referencia szintek értelmezése; az egyes fogyasztási termékekben megengedett radioaktivitás szintekre vonatkozó nemzetközi megállapodások és a szennyeződött területek kezelésére vonatkozó nemzetközi útmutatók hiánya, stb. Az előadás a legfontosabb problémák hátterét igyekszik megvilágítani és javaslattal élni a tanulságok hazai kezelése tekintetében.

**2012. október 9.,
kedd**

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 alapít

„Vértes Attila Ifjúsági Nívódíj”

elnevezéssel.

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

2. A Nívódíj két kategóriában ítélhető oda:

I. kategória: Vértes Attila Ifjúsági Nívódíj: 75.000,- Ft, azaz hetvenötezer forint,

II. kategória: Vértes Attila Ifjúsági Nívódíj, Különdíj: 45.000,- Ft, azaz negyvenötezer forint, A Különdíj azoknak a sikeres pályázóknak adományozható, akik második, vagy további helyezést értek el, amennyiben a különdíjjal járó pénzjutalom összege külső felajánlásból az Alapítványhoz a konferencia megkezdése előtt, időben beérkezett, és amíg annak a fedezete tart.

3. Oklevél illeti meg a helyezést elért 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 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 a díjat oktatási intézményekben folytatott tanulmányokra, kutatásra, vagy külföldi tanulmányútra köteles fordítani.

4. 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:

- Fehér István a fizikai tudományok kandidátusa,
- Lévy Béla az MTA Doktora,
- Vincze Árpád PhD (kémia).

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.

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

A 4-6 oldalas, a megadott sablon felhasználásával készült, angol absztraktot is tartalmazó magyar nyelvű összefoglalót a konferencia honlapján lévő on-line jelentkezési rendszeren keresztül kell benyújtani. Az érvényes pályázathoz le kell adni továbbá a pályázati adatlapot és az aláírt társszerzői nyilatkozatokat. Ezek a formanyomtatványok szintén letölthetők a konferencia honlapjáról. A pályázati adatlapot és az aláírt társszerzői nyilatkozatokat elektronikusan, továbbá postai úton egy eredeti példányban kell eljuttatni a konferencia szakmai szervezőjének.

6. A Nívódíj ünnepélyes átadására az MKE által szervezett Őszi Radiokémiai Napokon, ünnepélyes díjátadás keretében kerül sor. A Nívódíjat az MTA RKTB elnöke vagy delegáltja, a Szakértői Kuratórium elnöke vagy delegáltja és a Vértess Attila Alapítvány képviselője adja át a Nívódíjban részesített személyeknek.

7. Jelen ösztöndíj az 1995. évi CXVII. törvény 1. számú melléklet 3.1. pontja alapján adómentes.

Dr. Vértess Attiláné
a Vértess Attila Alapítvány alapítója

A Vértess Attila Ifjúsági Nívódíjra pályázó fiatal kutatók az Őszi Radiokémiai Napok részvételi díjából kedvezményben részesülnek.

Az idei Vértess Attila Ifjúsági Nívódíj pályázat különdíjait Szirtess László emlékének adózva a Szirtess család ajánlotta fel.

Ibuprofen vizes oldatának radiolízise során keletkező köztitermékek és végtermékek vizsgálata

Illés Erzsébet^{*1}, Takács Erzsébet², Dombi András¹, Gajdáné Schrantz Krisztina¹, Rácz Gergely², Gonter Katalin², Wojnárovits László²

¹ SZTE TTIK Kémiai Tanszékcsoport Környezetkémiai Kutatócsoport, 6720 Szeged, Rerrich Béla tér 1.

² MTA Energiatudományi Kutatóközpont Izotópkutató Intézet, 1121 Budapest, Konkoly Thege M. út 29.-33.

Absztrakt

Impulzusradiolízis és gamma-radiolízis vizsgálatokat végeztünk, hogy megvizsgáljuk a 0,1 mmol dm⁻³ kiindulási koncentrációjú ibuprofen oldat bomlása során keletkező köztitermékeket és végtermékeket. A minták besugárzására ⁶⁰Co γ -sugárzó berendezést alkalmaztunk és a végtermékeket UV-látható spektrumuk alapján vagy HPLC-MS mérések segítségével elválasztva UV, vagy MS detektálással vizsgáltuk. Az ibuprofen reakciója $\bullet$ OH gyökökkel hidroxí-ciklohexadienil típusú gyököket eredményez, melyek további reakciókkal hidroxilált ibuprofen származékokká, mint végtermékek alakulnak. A hidratált elektron a karboxil csoportot támadja meg. Az ibuprofen degradációja jóval hatékonyabb oxidatív körülmények közt, mint redukcióknál. A kezelt oldat ökotoxicitását *Daphnia magna* zooplankton és *Vibrio fischeri* lumineszcens baktérium tesztekkel vizsgáltuk. Az oldat ökotoxikus hatása kezdetben az elnyelt dózissal nőtt, majd csökkent, mely azt mutatja, hogy az ibuprofen bomlástermékei toxikusabbak a kiindulási vegyületnél.

Abstract

Pulse radiolysis and gamma radiolysis experiments were executed to characterize the intermediates and final products of ibuprofen formed during the degradation in 0.1 mmol dm⁻³ solution. For end product experiments ⁶⁰Co γ -irradiation facility was used and the irradiated samples were evaluated either by taking UV-Vis spectra or by HPLC with UV or MS detection. The reactions of $\bullet$ OH lead to hydroxycyclohexadienyl type radical intermediates, in their further reactions hydroxylated derivatives of ibuprofen form as final products. The hydrated electron attacks the carboxyl group. Ibuprofen degradation is more efficient under oxidative conditions than under reductive conditions. The ecotoxicity of the solution was monitored by *Daphnia magna* standard microbioassay and *Vibrio fischeri* luminescent bacteria. The toxic effect of the treated aerated ibuprofen solution first increased then decreased with the absorbed dose, indicating higher toxicity of the degradation products.

I. BEVEZETÉS

Szennyvizeinkből az ibuprofen (IBP) a nem-szteroid típusú gyulladáscsökkentők egy jeles képviselője, részben nagy perzisztenciája miatt, a hagyományos szennyvíztisztítási eljárás során nem távolítható el teljes mértékben [1]. Így a természetes befogadó közegekben (folyókban, tavakban) is gyakran detektálható. Hogy elkerüljük az esetleges problémákat az ökoszisztémára gyakorolt hosszú távú hatásuk miatt, célszerű az említett hagyományos szennyvíztisztítási módszerek kombinálása különböző nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokkal. Ezen módszerek hatékonysága reaktív gyökök, főleg hidroxilgyökök képződésén alapul, melyek támadó köztitermékként vesznek részt a lebontási folyamatokban [1]. Egyik ilyen módszer, a nagyenergiájú ionizáló sugárzással történő bontás lehetőségeit kutattuk ibuprofen híg vizes oldataiban. Kutatómunkánk célja az ibuprofen ionizáló sugárzással

történő bontásának lehetőségeit feltárni a bomlás során képződő köztitermékek és végtermékek vizsgálatával és a bomlási mechanizmus tanulmányozásával.

II. FELHASZNÁLT ANYAGOK, KÍSÉRLETI BERENDEZÉS

Az ibuprofent, illetve a toxicitás vizsgálatoknál alkalmazott tesztorganizmusainknak megfelelő pH beállításához felhasznált vegyszereket a Spectrum-3D vagy Carlo Erba gyártotta. Impulzusradiolízist alkalmaztunk az ibuprofen oldat kezelése során képződő köztitermékek vizsgálatára, 800 ns-os impulzusokat létrehozva, és tranziens abszorpciós spektrumuk felvételével. A végtermékek analízisekor ^{60}Co γ -sugárzó berendezéssel folyamatos besugárzást hajtottunk végre (5 kGy h^{-1} dózisteljesítmény), majd a kezelt mintákat spektrofotométer és UV vagy MS detektorral felszerelt nagyhatékonyságú folyadékkromatográf segítségével vizsgáltuk. Az elválasztáshoz híg ecetsav-oldat és acetonitril különböző arányú eluenselegyét használtuk. A kísérleteket szobahőmérsékleten hajtottuk végre.

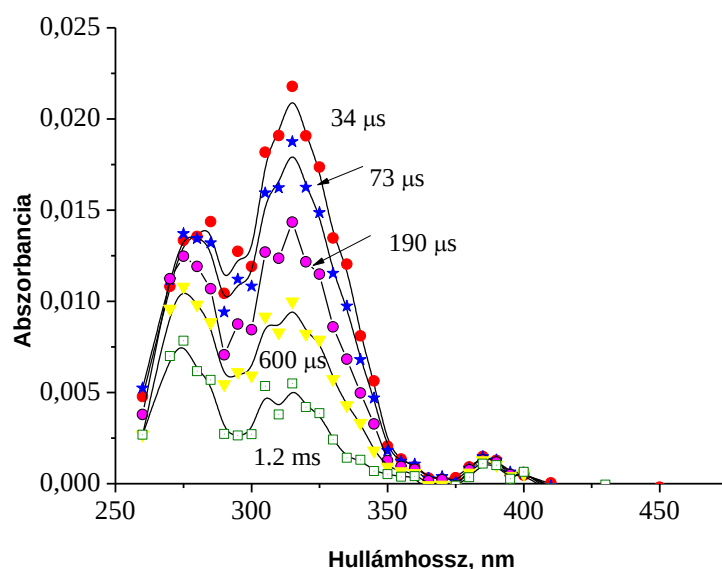
Az ibuprofen tömegspektrometriás méréseit negatív ion módban végeztük. A célmolekulánk és a képződött bomlástermékek toxikus hatásának változását két tesztorganizmus, *Daphnia magna* zooplankton és *Vibrio fischeri* lumineszcens baktérium standard toxicitási tesztjeivel vizsgáltuk.

III. EREDMÉNYEK

A. A ketoprofen bomlása, impulzusradiolízis és gammaradiolízis vizsgálatok

Kísérleteinkben a $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ kiindulási koncentrációjú ibuprofen oldatunkat különböző dózisok alkalmazásával kezeltük. Gammaradiolízisnél a besugárzott mintákat analizáltuk, melynek során a célmolekulánk bomlásának hatékonyságáról szereztünk információt, és a radiolízis során keletkezett végtermékeink valószínűsített szerkezetét határoztuk meg tömegspektrométerrel. Nagyenergiájú ionizáló sugárzással történő kezeléskor a víz radiolízise során tranziens és stabil termékek keletkeznek [2]. Reaktív köztitermékeként, a hidroxilgyökök, a hidratált elektronok és a hidrogén-atomok ($\bullet\text{OH}$, e_{aq}^- és $\text{H}\bullet$) vesznek részt a lebontási folyamatokban.

Az ibuprofen molekulát a szerkezete alapján három speciális helyen támadhatja meg a hidroxil-gyök: kapcsolódhat az aromás gyűrűhöz, ezzel első lépésben hidroxí-ciklohexadienil gyök jön létre (két izomer), hidrogén atom elvonással a karboxil-csoportot tartalmazó oldallánc terciér szénatomjától, vagy a másik oldallánc szekunder szénatomjától. Az utóbbi két esetben benzil típusú gyök várható. Mivel 285 nm környékén a fényelnyelés intenzitása relatívan kicsi, így azt tételeztük fel, hogy a hidroxí-ciklohexadienil típusú gyök dominál (1. ábra). A feltevésünk összhangban az irodalomban megtalálható impulzusradiolízis vizsgálatok eredményeivel, melyeket más alkil-szubsztituált benzol származékokon hajtottak végre. A $\bullet\text{OH}$ gyököknek kevesebb, mint 20%-a reagál el az alkilbenzollal hidrogén absztrahálással, a nagyrészüket pedig a gyűrűhöz addicionálódik hidroxí-ciklohexadienil gyök köztiterméket létrehozva [3].



1. ábra: A köztitermékek tranziens abszorpciós spektruma, mely a $\cdot\text{OH}$ reakciójában keletkezett pH 4,4-en ($1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ N}_2\text{O}$ telített IBP oldat) 16 Gy/impulzus alkalmazásával

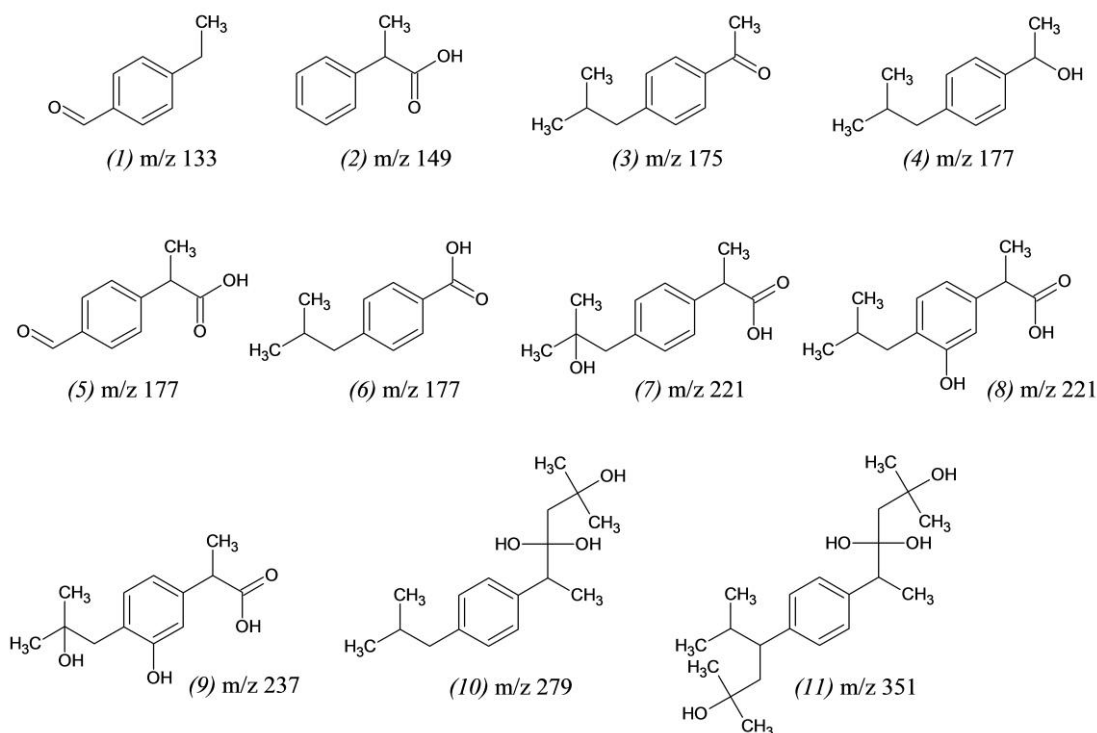
Az abszorpciós spektrumok és az IBP integrált kromatográfiás csúcsai alapján nyilvánvaló, hogy a célmolekulánk bomlása hatékonyabb oxidatív körülmények közt, N_2O vagy levegővel telített oldatok esetén, mint redukzív körülmények közt.

Ketoprofen esetében a hidratált elektron a karbonil oxigénnél támad [4], míg IBP esetében a karboxil-csoportnál. Impulzusradiolízis vizsgálatoknál a e_{aq}^- reakciója esetén készített tranziens abszorpciós spektrumokon látható, hogy a maximális elnyelés 340 nm körül található. Ez a viszonylag jellegtelen tranziens spektrum feltehetően a karboxil-csoportnál létrejövő gyöknek tulajdonítható. A hidratált elektron reakciója ibuprofennel $8.5 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ sebességi együtthatóval megy végbe, mely nagyon közel van az irodalomban található, $8.9 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ értékhez [1].

B. Végtermékek és az ökototoxicitás meghatározása

A HPLC kromatogramokon az ibuprofen egyszerű szerkezete ellenére nagy számú elsődleges és másodlagos, stb. bomlástermék csúcsa figyelhető meg kis területjelintenzitással, mely az azonosítást és a bomlásmechanizmus meghatározását meglehetősen megnehezítette.

A legalacsonyabb elnyelt dózisok esetén a fő termékeink hidroxilált termékek voltak. N_2O gázzal vagy levegővel telített besugárzott ibuprofen oldat esetén készített kromatogramokon 6 csúcs figyelhető meg 221-es m/z értékkel. A 2. ábrán feltüntettem a számos bomlástermék néhány jeles képviselőjének szerkezetét.

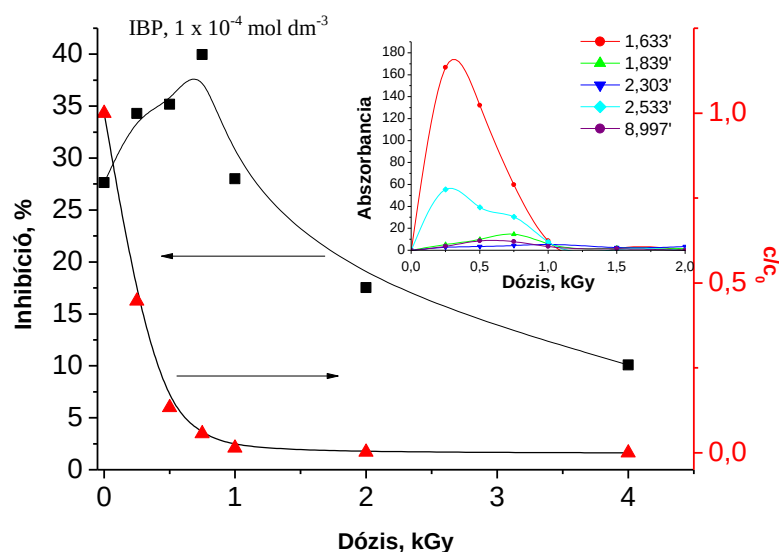


2. ábra: Az ibuprofen radiolízise során keletkező bomlástermékek

Az ibuprofen mérsékelten toxikus vegyület, azonban hosszú távú hatása a különböző élőlényekre eddig még ismeretlen, vizsgálnunk kell, hogy a bomlás során mekkora toxikus hatás csökkenést érünk el. Ehhez két trófikus szinthez tartozó élőlények közül választottunk ki egy-egy jeles képviselőt, mint tesztorganizmust. Az akut toxicitást első lépésben *Vibrio fischeri* lumineszcens baktériummal vizsgáltuk, ahol a kezelt ibuprofen oldatunk fluoreszcencia gátló hatását mértük (3. ábra). Az oldat ökotoxikus hatása kezdetben az elnyelt dózissal nőtt, majd csökkent, mely azt jelzi, hogy az ibuprofen bomlástermékei toxikusabbak a kiindulási vegyületnél.

A második tesztorganizmusunk a *Daphnia magna* zooplankton volt. Az ibuprofen az alkalmazott koncentrációban nem mutatott toxikus hatást, míg a bomlástermékek okoztak némi mortalitást.

A toxikus degradációs termékek keletkezése miatt kijelentjük, hogy ahhoz, hogy az oldatunk toxikus hatása megszűnjön, az elnyelt dózissal nagyobbak kell lennie, mint amennyit a kiindulási molekulánk elbontására felhasználnánk. Nagyobb dózisok hatására a toxikus hatás csökkenthető. Az eredmények alapján a radiolízis hatékony módszernek bizonyult az ibuprofen bontásában.



3. ábra: Fluoreszcencia gátlás változása *Vibrio fischeri* toxicitás teszttel vizsgálva és az át nem alakult IBP molekula relatív koncentrációja az elnyelt dózis függvényében, $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ kiindulási koncentrációjú levegővel telített IBP oldatnál vizsgálva ($\text{O}_2^-/\text{HO}_2^\cdot$ reakciók). A beillesztett grafikonon a bomlástermékek abszorbanciájának változása látható, diódasoros detektorral vizsgálva kromatográfiás elválasztás után.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A szerzők köszönetüket fejezik ki az Országos Tudományos Kutatási Alapprogramoknak (OTKA, CK 80154 és NK 105802), a Svájci-Magyar projektnek (No SH7/2/14), valamint a Nemzetközi Atomenergia Ügynökségnek (16485 és HUN8008) a kutatásban nyújtott támogatásért.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Jones, G.K: Applications of radiation chemistry to understand the fate and transport of emerging pollutants of concern in coastal waters, Ph.D. dissertation, North Carolina State University, Raleigh, North Carolina, 2007.
- [2] Spinks, J.W.T; Woods, R.J.: Introduction to Radiation Chemistry, 3rd ed., New York: Wiley-Interscience, 1990.
- [3] Sehested, K.; Corfitzen, H.; Christensen, H.C.; Hart, E.J.: Rates of reaction of O^- , OH and H with methylated benzenes in aqueous solution. Optical spectra of radicals, J. Phys. Chem., 79, 310-315, 1975
- [4] Illés, E.; Takács, E.; Dombi, A.; Gajda-Schranz, K.; Gonter, K.; Wojnárovits, L.: Radiation induced degradation of ketoprofen in dilute aqueous solution, Radiat. Phys. Chem., 81, 1479-1483, 2012

A 2,6-diklóranlin reakciói híg vizes oldatban ionizáló sugárzás hatására

Homlok Renáta*, Takács Erzsébet, Wojnárovits László

Magyar Tudományos Akadémia, EK IKI 1525 Budapest, Pf 77

Absztrakt

A víz radiolízise során hidroxil gyök képződik és reagál a 2,6-diklóranilinnel, a gyök addicionál a gyűrűre, hidroxí-ciklohexadienil típusú gyök, az amicsoportból hidrogén elvonás után pedig anilino gyök keletkezik. A hidroxí-ciklohexadienil gyök egy része anilino gyökké, oldott oxigén jelenlétében peroxi gyökké alakul. A kémiai oxigénigény mérések szerint egy hidroxil gyök hatására 0,6 O₂ épül be a termékbe. Ez az érték jellemző a klóratomot tartalmazó aromás molekulákra.

Kulcsszavak: 2,6-diklóranilin, radiolízis, hidroxil gyök, degradáció, nagyhatékonyságú oxidációs folyamatok

Abstract

In pulse radiolysis investigations the hydroxyl radical formed in water radiolysis reacts with 2,6-dichloroaniline in addition to the ring forming hydroxy-cyclohexadienyl radical and also in H-atom abstraction from the amino group resulting in anilino radical. The hydroxy-cyclohexadienyl radical in the absence of dissolved O₂ partly transforms to anilino radical, when dissolved oxygen is present the radical transforms to peroxy radical. According to chemical oxygen demand measurements the reaction of one •OH induces the incorporation of 0.6 O₂ into the products. It is a typical value for chlorine atom substituted aromatic molecules.

Keywords: 2,6-dichloroaniline, Radiolysis, Hydroxyl radical, Degradation, Advanced Oxidation Processes

1. BEVEZETÉS

A szennyvizekben mono-és dichloroanilint veszélyes szennyező anyagoknak kell tekinteni. Ezeket a vegyületeket a vegyipar előszeretettel használja festékek illetve mezőgazdasági szerek gyártására [1], de különböző gyógyszerek bomlása során is keletkeznek (pl. diclofenac) [2]. Lassú biodegradációjuk miatt a felszíni vizekben is kimutathatók. A biológiailag ellenálló szerves szennyező anyagok lebontására nagyhatékonyságú oxidációs eljárások (AOP), mint új technológiák javasoltak.

Víz radiolízise során a reaktív intermedierek a hidroxil gyök (•OH, 0,28 μmol J⁻¹) a hidratált elektron (e⁻_{aq}, 0,27 μmol J⁻¹) és a hidrogénatom (•H, 0,055 μmol J⁻¹) keletkezik. Híg vizes oldatokban a e⁻_{aq} és a •OH klóranilinnel történő reakcióit már vizsgálták [3, 4, 5], a mérés során felvett tranziens abszorpciós spektrumokból határozták meg a sebességi együtthatókat.

A jelen munkában a 2,6-diklóranilin (2,6-DCA) ionizáló sugárzással indukált bomlását vizsgáltuk híg vizes oldatokban, tanulmányoztuk a e⁻_{aq} és a •OH reakcióit 2,6-DCA-val.

2. KÍSÉRLETI RÉSZ

A 2,6-DCA-t a Sigma-Aldrich Kft.-től, pH állításnál (HCl vagy NaOH,) a kémia oxigén igény (KOI, 1 dm³ oldat által redukált oxidálószerrel egyenértékű oxigén tömege) illetve a teljes szerves szén (TOC, kötött szerves szén tömege) meghatározásnál használt vegyszereket a Spektrum 3D-től vagy a Carlo Erba-tól vásároltuk.

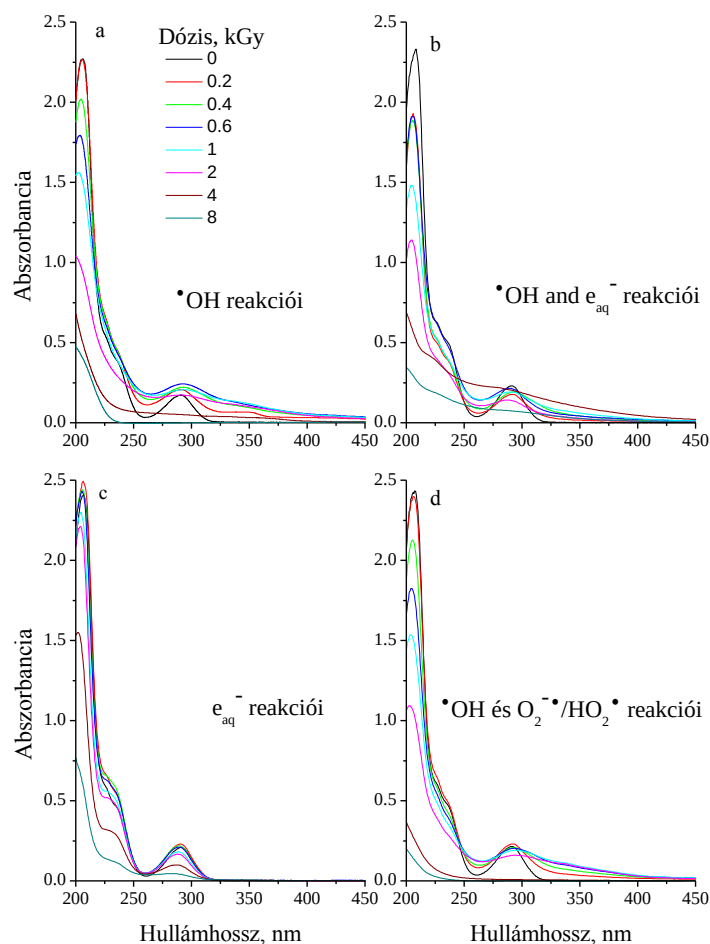
A besugárzást szobahőmérsékleten végeztük ^{60}Co γ -besugárzóval, dózisteljesítmény $1,5 \text{ kGy h}^{-1}$. A mérőberendezések érzékenységének különbözősége miatt 10^{-4} és $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú oldatokat használtunk. A minták értékelése UV-Vis spektrumok alapján történt, ezeket Jasco 550 spektrofotométerrel vettük fel.

Az impulzusradiolízis vizsgálatoknál a gyorsított elektronok rövid impulzusát használtuk. A berendezés μs -os időfelbontású, impulzushossz 800 ns , cella hossza 2 cm . A KOI mérésénél Behrotest TRS 200 KOI, TOC vizsgálatokhoz Shimadzu TOC-VCSN berendezést alkalmaztunk.

3. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

3.1. Lebomlás vizsgálat spektrofotometriával

Az 1. ábrán $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú besugárzatlan és besugárzott 2,6-DCA oldat spektrumai láthatók különböző körülmények között. Az egyedi köztitermék-reakciók vizsgálata adalékok segítségével történik.



1. ábra. $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú 2,6-DCA oldat abszorpciós spektrumának változása 0-8 kGy dózis hatására (cella hossza 1 cm).

A e_{aq}^- reakcióinak tanulmányozásakor a méréseket N_2 -nel telített (O_2 -től mentesített) oldatban, t -butanol jelenlétében végeztük. Ilyen körülmények között $\bullet\text{OH}$ kevésbé reakcióképes 2-hidroxi-2,2-dimetil-etil gyökké alakul. $\bullet\text{OH} + (\text{CH}_3)_3\text{COH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} +$

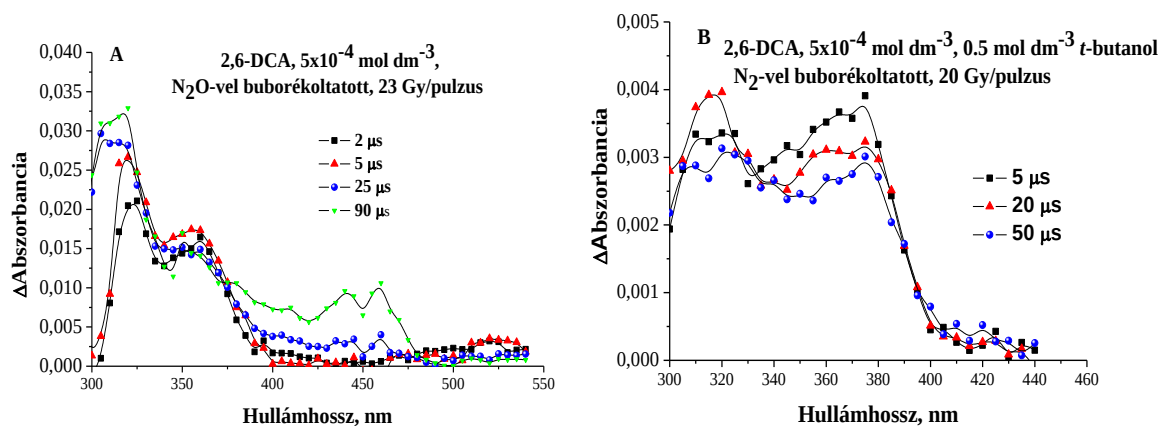
$\bullet\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{COH}$. A legtöbb oldott anyagban az e_{aq}^- reakciója a kedvezményezett reakció. Az 1.c ábrán látható, hogy besugárzás hatására az abszorbancia csökken, lebomlás során a spektrum jellege csak kis mértékben változik. Az aromásokra jellemző, 290-284 nm hullámhossz tartományban megfigyelhető kisebb abszorbancia maximum eltolódás.

A $\bullet\text{OH}$ reakcióinak tanulmányozásához az oldatokat N_2O gázzal telítettük. Ebben az esetben a e_{aq}^- 98%-a $\bullet\text{OH}$ -é alakul át: $e_{\text{aq}}^- + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \bullet\text{OH} + e_{\text{aq}}^- + \text{N}_2$. Levegővel telített oldatok esetében a $\bullet\text{OH}$ hozam a N_2O -val telített oldathoz képest csak fele. A másik két intermedier, a $\text{H}^\bullet$ és e_{aq}^- reakcióba lép az O_2 -vel, $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ gyökpárt eredményezve ($\text{pK}_a = 4.8$): $e_{\text{aq}}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^{\bullet-}$, $\text{H}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet$. Ezért a $\bullet\text{OH}$ mellett a $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ gyökpár is jelen van az oldatban, a gyökpár hozama $0,32 \mu\text{mol J}^{-1}$. N_2 -nel buborékolgatott oldatban mind a $\bullet\text{OH}$ mind pedig a e_{aq}^- (a $\text{H}^\bullet$ atom hozama kicsi) hozzájárul a lebomláshoz.

Amikor $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{OH} + e_{\text{aq}}^-$ vagy $\bullet\text{OH}$ $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ reaktív gyökök találhatók N_2O -val, levegővel vagy N_2 -vel telített oldatokban (1.a, 1.b, 1.c ábra), az abszorbancia gyorsan csökken. A besugárzást követően strukturálatlan abszorpciós sáv jelenik meg, melynek intenzitása a látható tartomány felé csökken. Valószínű, hogy ez a sáv számos termék abszorpciójának az eredője miatt keletkezik.

3.2. Tranziens intermedierek

A tranziens spektrumban $\bullet\text{OH}$ és 2,6-DCA (sebességi együttható $3,5 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$) [4], reakciója esetében 2 abszorpciós sáv figyelhető meg, 320 és körülbelül a 360 nm-nél (2. ábra). 320 nm-nél a sáv intenzitás a 2-90 μs időtartományban nő, míg 360 nm-nél először az abszorbancia növekedése majd enyhe csökkenése figyelhető meg.

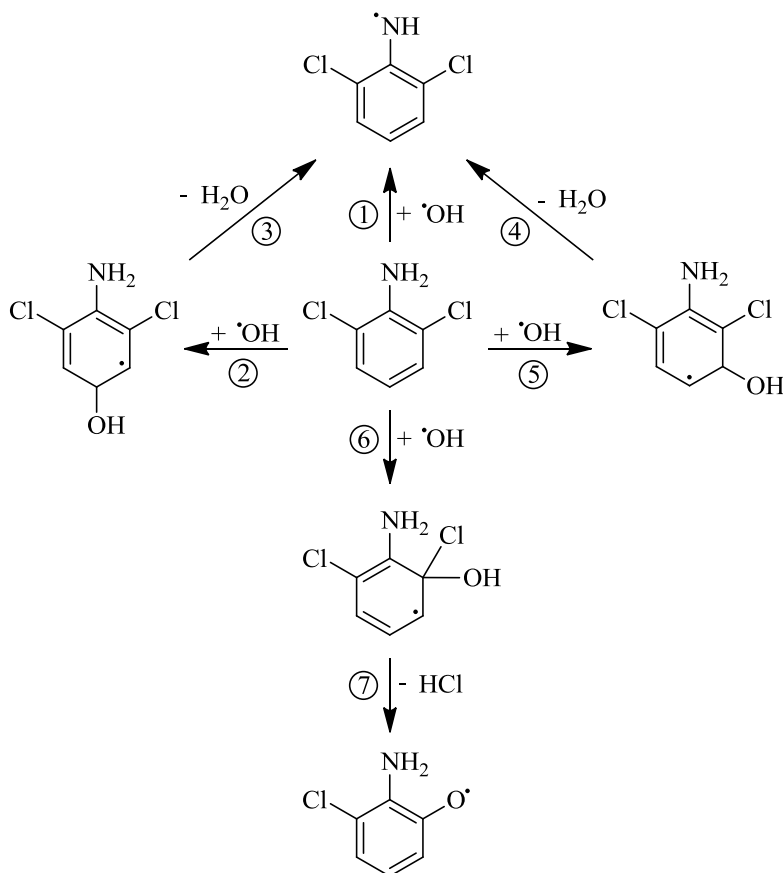


2. ábra. 2,6-DCA tranziens abszorpciós spektrumai (A) $\bullet\text{OH}$ gyök és (B) e_{aq}^- reakciói esetében

Irodalmi adatok szerint 320 nm környékén lévő sáv az anilino gyöknek tulajdonítható [4, 6]. A 360 nm-nél megfigyelhető sávhoz a hidrox ciklohexadienil gyök tartozik. Az anilino gyökök egy része képződhet közvetlenül az amin csoportból H elvonással (3. ábra 1. reakció).

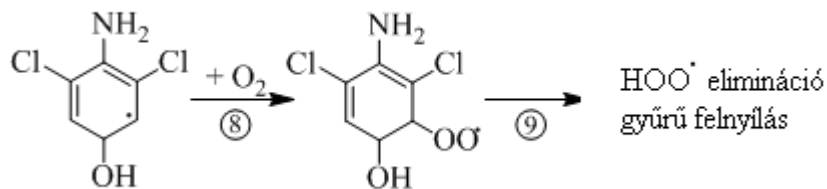
A 320 nm-nél a növekvő abszorbancia azt mutatja, hogy az átalakulás másik formája hidrox ciklohexadienil gyök, keletkezése 2-es és az 5-ös reakció, majd átalakulás anilino gyökké a 3-as és a 4-es reakcióban. 20-50 μs -mal az impulzus után egy új abszorpciós sáv jelenik meg 450 nm környékén kettős csúccsal. A sáv intenzitása 100 μs -ig fokozatosan növekszik, majd ezután egy lassú csökkenés figyelhető meg. Irodalmi adatok alapján [4, 7] megállapítható, hogy ezt a sávot a fenoxil gyök eredményezi. Fenoxil gyök keletkezhet ha

klór atomot tartalmazó szénatomra $\cdot\text{OH}$ addíciójánál (6. reakció) és HCl elimináció következik be (7. reakció) [8].



3. ábra A 2,6-DCA és a $\cdot\text{OH}$ reakciójának kezdeti lépései

Az anilino és a fenoxi gyök eléggé érzéketlen az oldott oxigénre. Ugyanakkor a hidroxikiklohexadienil gyök könnyen reakcióba lép peroxi gyököt eredményezve. A 4. ábrán a para-hidroxikiklohexadienil gyök reakciója látható O_2 -vel. A gyök kialakulása visszafordítható folyamat (8. reakció). A versengő folyamatok közül az utolsóban $\text{HO}_2\cdot$ elimináció és gyűrűfelnyílás következhet be. Ez a mineralizáció fontos lépése.



4. ábra A hidroxikiklohexadienil gyök reakciója oxigénnel

A e_{aq}^- a klóratomhoz kapcsolódik [3, 5]. A 2-, 3-, illetve 4-klóranilin estén a reakciósebességi együttható értéke $(5,2-5,4) \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ -nak bizonyult. Az addukt valószínűleg kloridionra és fenilgyökre esik szét. A rendkívül reakcióképes fenilgyök hidrogénatomot hasít ki a terc-butanolból 2-hidroxi-2,2-dimetilgyököt eredményezve, ami 300 nm-nél rövidebb hullámhosszú fotonokat abszorbeál. A fenilgyökök gyökaddíciós reakcióban 2,6-DCA-val reagálva ciklohexadienil gyököket eredményeznek. Valószínűleg a

e_{aq}^- reakcióinak esetén az UV abszorbanciában megfigyelhető gyenge és lassú csökkenés oka az említett ciklohexadienil gyökök képződésének kis hatékonyságában keresendő (2B ábra).

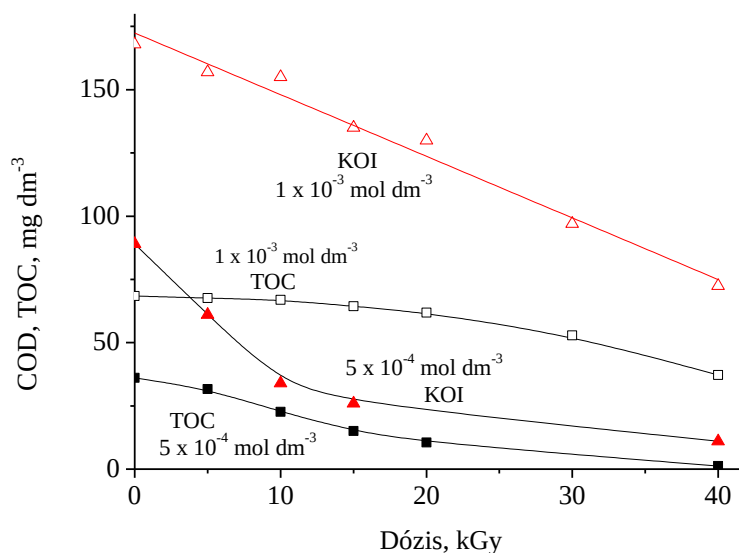
3.3 TOC és KOI mérések

Ezeket a méréseket levegővel telített 2,6-DCA-s oldatokkal végeztük. Az 5×10^{-4} és az 1×10^{-3} mol dm⁻³ oldatok kiindulási KOI-értékei, 170 és 89 mg dm⁻³. Kezdetekben a dózis növelésével a KOI értéke lineárisan csökken. Megfigyelhető, hogy az 5×10^{-4} mol dm⁻³ oldat KOI értékének csökkenése kisebb mértékű.

Az 5×10^{-4} és az 1×10^{-3} mol dm⁻³ oldatokon végeztünk TOC meghatározást is, kiinduló értékek 38 és 68 mg dm⁻³. A TOC értékek kezdetben lassan csökkennek, majd 10 és 20 kGy-nél a csökkenés mértéke felgyorsul.

A KOI – dózis görbe kezdeti meredeksége ~ 6 mg dm⁻³/kGy. Feltételezve, hogy a 2,6-DCA lebomlását a $\bullet OH$ (a hozam $0,28$ mmol J⁻¹) indukálja a termékbe egy $\bullet OH$ hatására $0,6$ O₂ molekula épül be. Ezt az értéket más klóratomot tartalmazó molekulák, mint például a 2,4 diklórfenoxi-ecetsav és a diclofenac esetében 0,5-nek találták [2, 8, 9].

Klóratom nélküli vegyületek (pl. fenol, azoszínezékek) esetében ez az érték 1-2 [10, 11]. Megállapítható, hogy a Cl atomvalamelyest késlelteti a szerves molekula lebontását.



5. ábra 2,6-DCA KOI és TOC értékei levegőn

A KOI és TOC méréseknél a dóziszfüggések különbözőek. A mineralizáció során elsősorban hidroxilált molekula képződik, majd gyűrű felnyílást követően különböző karbonsavak keletkezése várható. Ezekben a molekulákban oxigén-szén arány nagyobb, mint a kiindulókéban, így csökken a KOI értéke az oldatban. Ugyanakkor az első termékek még szerves szén-tartalmúak, ezért kis dózisonál a TOC lassabban csökken, mint a KOI. A karbonsavak a $\bullet OH$ által indukált reakcióban bomlanak [12].

A 2,6 DCA-val végzett kísérletek mutatják, hogy a klóranilinek híg vizes oldatokban besugárzás során könnyen bomlanak mind oxidatív mind redukzív körülmények között.

Ezek a vegyületek jelen lehetnek kezelt szennyvizekben és felszíni vizekben. A mmol dm⁻³-es tartományban elvégzett kísérleteket extrapolálva a μ mol dm⁻³-es tartományra megállapítható, hogy 1 kGy-nél kisebb mértékű besugárzás elegendő a teljes lebontáshoz.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetet mondanak a Magyar Tudományos Alapítvány (OTKA CK 80154 és NK 105802) a Svájci-Magyar projekt (No SH7/2/14) és a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség (No. 16485) támogatásáért.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Othmen, K., Boule, P., 1999. Phototransformation of 2,6-dichloroaniline in aqueous solution. *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* 121, 119-123.
- [2] Homlok, R., Takács, E., Wojnárovits, L., 2011. Elimination of diclofenac from water using irradiation technology. *Chemosphere* 85, 603-608.
- [3] Lichtscheidt, J., Getoff, N., 1976. Radiolysis of halogenated aromatic compounds in aqueous solutions-I. Conductometric pulse radiolysis and steady-state studies of the reactions of e_{aq}^- . *Int. J. Radiat. Phys. Chem.* 8, 661-665.
- [4] Singh, T.S., Gejji, S.P., Rao, B.S.M., Mohan, H., Mittal, J. P., 2001. Radiation chemical oxidation of aniline derivatives. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1205-1211
- [5] Sánchez, M., Wolfger, H., Getoff, N., 2002. Radiation-induced degradation of 4-chloroaniline in aqueous solution. *Radiat. Phys. Chem.* 65, 611-620.
- [6] Solar, S., Solar, W., Getoff, N., 1986. Resolved multisite OH-attack on aqueous aniline studied by pulse radiolysis. *Radiat. Phys. Chem.* 28, 229-234.
- [7] Zona, R., Solar, S., 2003. Oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by radiation: degradation, detoxification and mineralization. *Radiat. Phys. Chem.* 66, 137-143.
- [8] Sein, M.M., Zedda, M., Tuerk, J., Schmidt, T.C., Gollach, A., von Sonntag, C., 2008. Oxidation of diclofenac with ozone in aqueous solution. *Environ. Sci. Technol.* 42, 6656–6662.
- [9] Homlok, R., Takács, E., Wojnárovits, L., 2010. Radiolytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in dilute aqueous solution: pH dependence. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 284, 415–419.
- [10] Földváry, Cs.M., Wojnárovits, L., 2009. Role of reactive intermediates in the radiolytic degradation of Acid Red 1 in aqueous solution. *Radiat. Phys. Chem.* 78, 13–18.
- [11] Chamam, M., Földváry, Cs.M., Hosseini, A.M., Tungler, Takács, E., Wojnárovits, L., 2012. Mineralization of aqueous phenolate solutions: a combination of irradiation treatment and wet oxidation. *Radiat. Phys. Chem.* 81, 1484-1488.
- [12] Shende, R.V., Mahajani, V.V., 1994. Kinetics of WET air oxidation of glyoxalic acid and oxalic acid. *Ind. Eng. Chem. Res.* 33, 3125-3130.

Paracetamol bomlása híg vizes oldatokban radioaktív sugárzás hatására

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

¹MTA Izotópkutató Intézet, 1121 Budapest, Konkoly Thege Miklós út 29-33.

²BME Szerves Kémia és Technológia Tanszék, 1111 Budapest, Szent Gellért tér 4.

Absztrakt

A dolgozat témája a paracetamol sugárzással iniciált bomlásának vizsgálata híg vizes oldatokban. Impulzusradiolízis segítségével vizsgáltam a közti termékeket, a gamma-besugárzás során keletkező végtermékek (elszintelenedés, mineralizáció) azonosítására UV-Vis spektroszkópiát és HPLC-elválasztást követő MS-t használtam. A mérések eredményei alapján mechanizmust javaslok a víz radiolízis közttermékei és a paracetamol molekula között lejátszódó kezdeti reakciókra. A paracetamolt a hidroxilgyökök hatásosan bontják, oxigén jelenlétében a vegyület hidroxí-származékai keletkeznek, illetve mineralizáció és szervesetlen molekulákká való átalakulás figyelhető meg.

Abstract

The radiation induced degradation of paracetamol was studied in dilute aqueous solution. The transient products were investigated with pulse radiolysis experiments and the end-products were identified using UV-Vis spectrophotometry and HPLC separation with diode array or MS detection. For the initial steps of $\bullet\text{OH}$ induced degradation a mechanism was suggested. $\bullet\text{OH}$ was shown to destroy effectively the paracetamol molecules. In the presence of dissolved oxygen hydroxylated derivatives form and the further reactions result in inorganic compound (mineralization).

I. BEVEZETÉS

A gyógyszerfelhasználás világszerte növekvő tendenciát mutat. A beteg által beszedett gyógyszerek egy része felszívódik az emberi szervezetben, jelentős része azonban kiválasztódik és a szennyvízbe, majd a szennyvíz tisztító telepekre kerül. Ezen vegyületek jelentős része azonban a hagyományos módszerekkel nem bontható le, ezért a szennyvíz tisztító telepeken áthaladva, a tisztított szennyvízzel az élővizekbe (folyókba, tavakba) kerülhet. Gyakran ezek az élővizek egyben ivóvíz források is. Fontos lenne ezért az eltávozó szennyvízben minél kisebbre csökkenteni a toxikus anyagok, gyógyszer maradványok koncentrációját. A toxikus anyagok lebontására alkalmazhatók a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások (Advanced Oxidation Processes [AOP]), amelyek közé az ionizáló sugárzás is tartozik. A nagyhatékonyságú oxidatív eljárások olyan kémiai, fotokémiai, fotokatalitikus, elektrokémiai és sugárkémiai módszerek melyek közös jellemzője hogy a lebontást főleg az in situ képződő $\bullet\text{OH}$ végzik. A $\bullet\text{OH}$ nagyon reaktív oxidáló ágens, a szerves molekulákkal 10^6 - $10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}$ sebességi állandóval reagálhat. Tehát jellemzően alacsony szelektivitással támad a szennyezőkre, ezáltal nagy az eljárás hatékonysága [1,2].

A gyógyszervegyületek gyakran tartalmaznak különböző csoportokkal szubsztituált aromás gyűrűt, a szubsztituensek határozzák meg a molekula hatását és viselkedését az élő szervezetben. Modell vegyületnek a paracetamolt [*N*-(4-hidroxifenil)acetamid] választottuk, mely sok más fenol típusú vegyülettel együtt, széles körben, nagy mennyiségben alkalmazzák fájdalom, illetve lázcsillapítóként (pl. Coldrex, Neo Citran, Saridon, Rubophen). Megtalálható a szennyvízben is és onnan kijutva a folyamatos kibocsátás következményeként hatást gyakorolhat nemcsak környezetünkre, hanem az emberi szervezetre is. A vegyület bomlását korábban már több nagyhatékonyságú oxidációs eljárással vizsgálták pl. fotokatalitikus eljárással (TiO_2/UV rendszer) [3,4], fotoindukált oxidációval ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ rendszer) [5,6],

elektrokémiai oxidációval [7-9], vagy ozonizációval [6]. Bisby és Tabassum a nagy energiájú sugárzással iniciált reakciókat tanulmányozta impulzusradiolízis segítségével [10].

A munkám célja egy általánosan használt gyógyszermolekula, a paracetamol sugárzással indukált lebontása, illetve a bomlás kinetikájának tanulmányozása sugárkémiai módszereket alkalmazva.

II. KÍSÉRLETEK

A paracetamolt a Sigma-Aldrichtől vásároltuk, a többi vegyszert a Spektrum 3D-től és a Carlo Erbától szereztük be. A besugárzásokat szobahőmérsékleten, ^{60}Co izotóppal (γ -sugárzás), 1,5 kGy/óra dózisteljesítménnyel végeztük. A minták vizsgálatára JASCO 550 UV-Vis spektrofotométert, ill. HPLC (Nucleosil 100 C18 5 μm , 15x0,4 cm^2 oszlop, Technokroma®) elválasztást követően JASCO MD-2015Plusz diódasoros detektort alkalmaztunk. A vegyületeket Agilent Technologies Quad 4610 HP/MS rendszerrel azonosítottuk (gradiens elúció módszere: 0-5% acetonitril vízben). Az impulzusradiolízis kísérleteket egy korábban leírt módszer [11] alapján, szobahőmérsékleten végeztük.

III. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉS

Híg vizes oldat besugárzása során az energiának gyakorlatilag 100%-át a vízmolekulák veszik át reaktív köztitermékeket képezve. A víz radiolíziséből származó két fő reaktív intermedier a hidroxilgyök ($\bullet\text{OH}$, 0,28 $\mu\text{mol/J}$) és a hidratált elektron (e_{aq}^- , 0,27 $\mu\text{mol/J}$), a hidrogén atom hozama nagyon kicsi ($\text{H}^\bullet$, 0,055 $\mu\text{mol/J}$) [12]. Az oldatban végbemenő kémiai változások ezen köztitermékek és a vizsgált molekulánk interakciójának eredménye. A két köztitermék közül is általában a $\bullet\text{OH}$ a meghatározó a szerves vegyületek lebontása során, hiszen igen erős elektrofil tulajdonságának köszönhetően gyorsan és szelektivitás nélkül támad a molekula nagyobb elektronsűrűséggel rendelkező helyeire. A fenolokkal, fenolátokkal kétlépcsős folyamatban reagál, elsőként addicionálódik a benzolgyűrű aromás elektronrendszerére és részlegesen telíti az egyik kettőskötést, ciklohexadienil típusú gyököt eredményezve, majd sav/bázis katalizált $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ eliminációval alakul át fenoxilgyökké, ahol a párosítatlan elektron az oxigénatomon van.

A $\bullet\text{OH}$ reakcióinak vizsgálata során a sugárkémia gyakorlatának megfelelően az oldatot dinitrogén-oxiddal telítettem, mellyel a hidratált elektron elreagál és $\bullet\text{OH}$ -öt eredményez ($G = 0,56 \mu\text{mol/J}$) a következő reakcióban: $e_{\text{aq}}^- + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \bullet\text{OH} + \text{OH}^- + \text{N}_2$ [12].

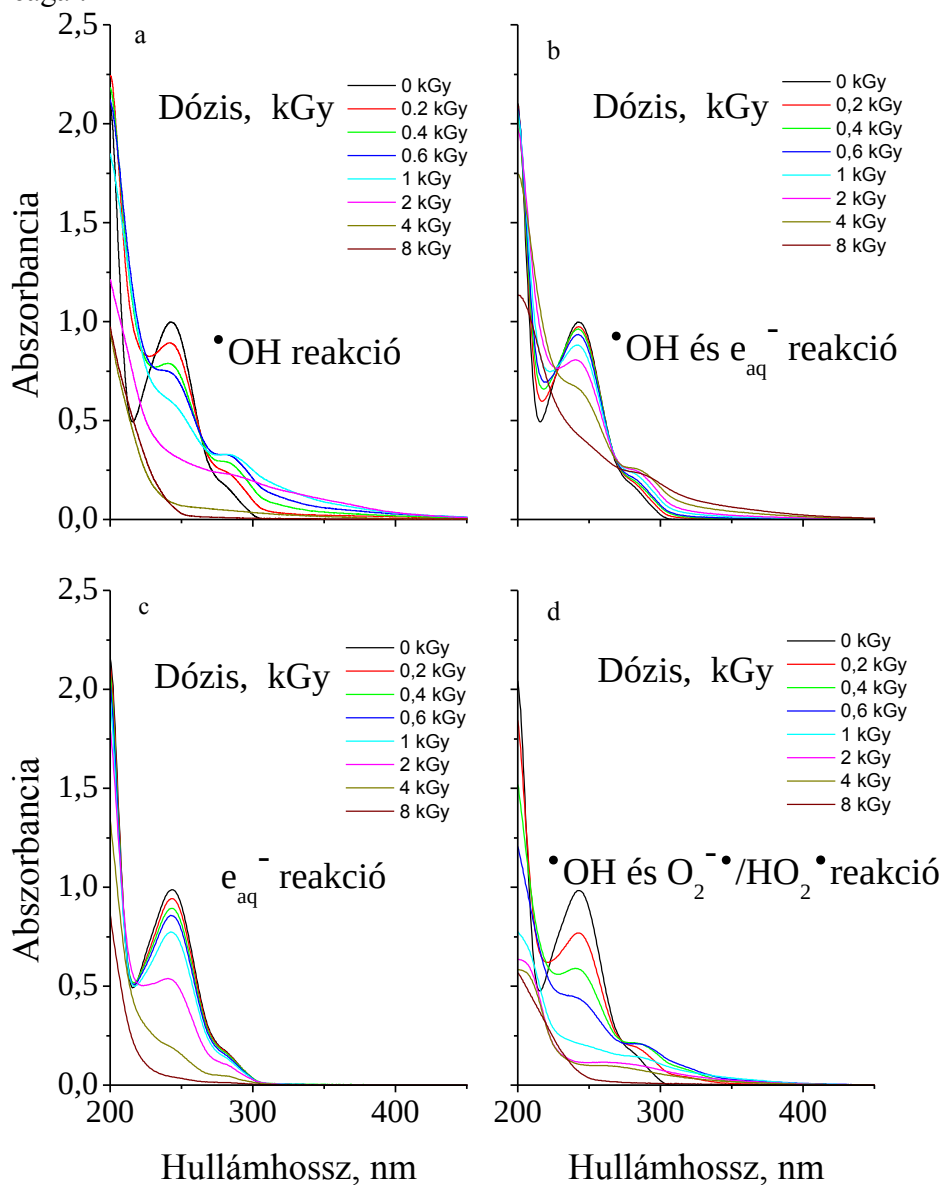
Az abszorpciós spektrumon látható (1.a ábra), hogy a paracetamol gyorsan lebomlik a $\bullet\text{OH}$ indukált reakcióban. A $\lambda_{\text{max}} \approx 245 \text{ nm}$ -nél az abszorbancia, és így az oldatban $1 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ koncentrációban jelen lévő paracetamol 8 kGy abszorbeált dózissal eltűnik. Kis dózisoknál új csúcs figyelhető meg 290 nm körül, de nagyobb dózissal ez is eltűnik.

A levegőn vizsgált oldatokban (1.d ábra), melyekben a rendszer oldott oxigént is tartalmaz, a fő reaktív ágensek a $\bullet\text{OH}$ és az $\text{O}_2^{\bullet-}/\text{HO}_2^\bullet$ szuperoxid-anion/perhidroxilgyök pár. Ez utóbbi a hidratált elektron és a hidrogénatom, valamint az O_2 reakciójában képződik. $\text{p}K_{\text{a}}(\text{O}_2^{\bullet-}/\text{HO}_2^\bullet) = 4,8$). A $\bullet\text{OH}$ -ön kívül tehát a $\text{O}_2^{\bullet-}/\text{HO}_2^\bullet$ pár is 0,32 $\mu\text{mol/J}$ hozammal jelen van az oldatban [12]. A $\bullet\text{OH}$ gyökök kisebb hozama (és a pár várható kis reaktivitása) ellenére az oxigén jelenlétében mért oldatokban a 245 nm-nél az abszorbancia sokkal gyorsabban csökken (1.d ábra), mint a N_2O -dal telített oldatok (1.a ábra) esetén. A $\bullet\text{OH}$ többsége nem okoz közvetlenül abszorbancia csökkenést, az aromás gyűrű átalakulását és nem közvetlenül a lebontását okozza.

A hidratált elektron reakcióinak tanulmányozásához az oldathoz *terc*-butanolt adtam, és N_2 -nel telítettem az oldott oxigén eltávolítására. A $\bullet\text{OH}$ reagálva a *terc*-butanollal meglehetősen inaktív gyököt képez [12]. A paracetamol lebontásakor az e_{aq}^- kevésbé hatásos, mint a $\bullet\text{OH}$; a

245 nm-es csúcs intenzitásának lecsökkenéséhez nagyobb dózis szükséges a hidratált elektron reakciója esetén (1. c ábra), mint azt a másik esetben láthatjuk. Az e_{aq}^- reakciója során képződött új termékeknek nincs elnyelése nagyobb hullámhossznál. A reakció valószínűleg közvetlenül az aromás gyűrű átalakulását idézi elő.

A nitrogénnel telített oldatban mind a három intermedier ($\bullet OH$, e_{aq}^- és $H\bullet$) reagál a paracetammal (1.b ábra). A lebontás hatékonysága együtt kisebb, mint amikor a $\bullet OH$ és e_{aq}^- külön-külön reagál.

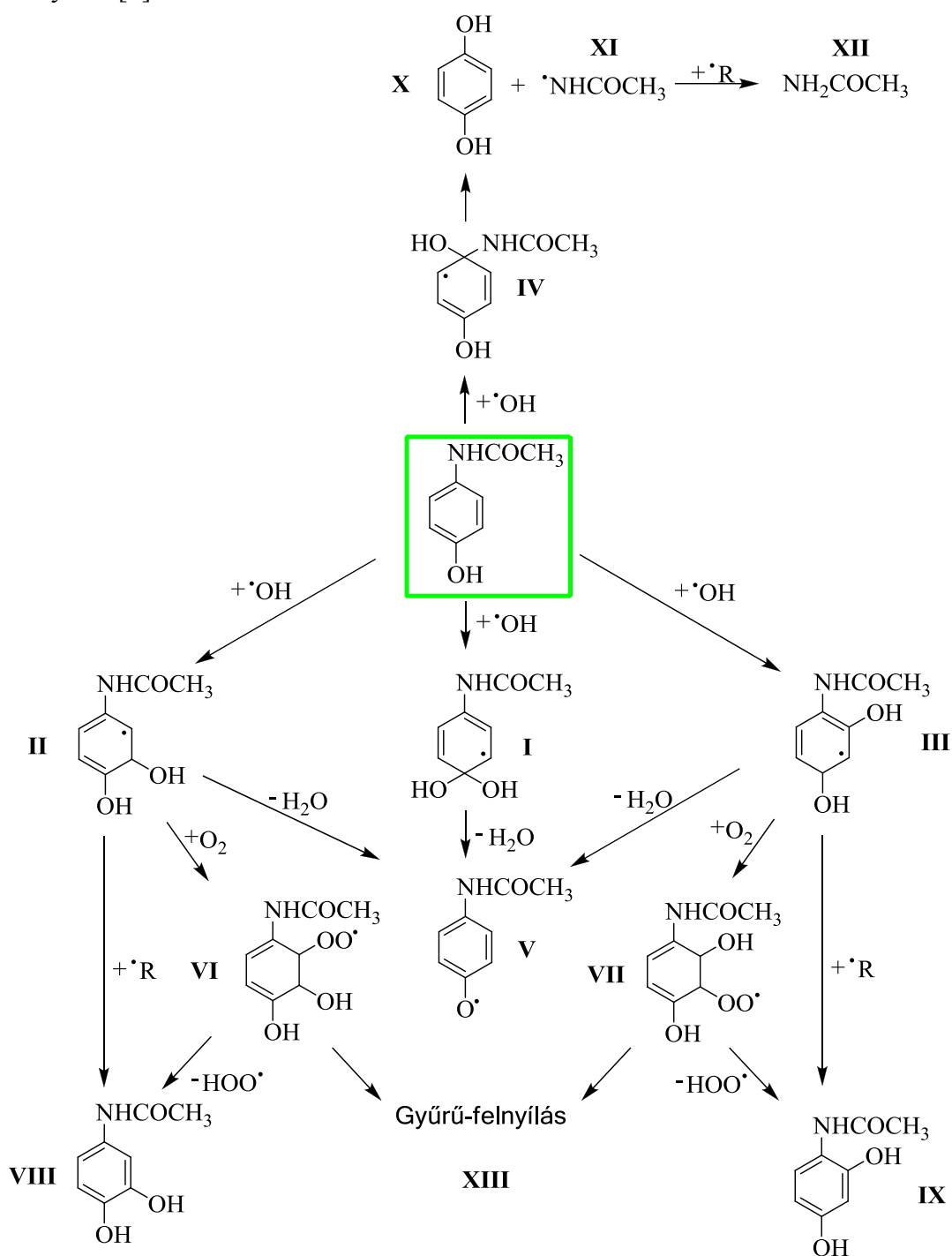


1. ábra: Besugárzott paracetamol oldatok ($c=10^{-4}$ mol/dm³) abszorpciós spektrumai eltérő reakciókörülményekkel: N₂O-dal telített oldat (a), N₂-nel telített oldat 0,5 mol/dm³ koncentrációjú *tert*-butanollal (b), *tert*-butanol nélkül (c) és oxigén jelenlétében mért oldat (d)

Az irodalmi adatok és mérési eredményeim alapján a következő mechanizmust javasoljuk (2. ábra) a degradáció kezdeti lépéseire.

Első lépésként a $\bullet OH$ az aromás gyűrűhöz kapcsolódik és dihidroxiciklohexadienil-gyök keletkezik. Bár a kapcsolódás a gyűrű bármelyik szénatomjára lehetséges, így *ipszo*-, *orto*-,

meta- és *para* helyzetben szubsztituált termékek jöhetnek létre, az *orto*-helyzetű addíció a kedvezményezett[9].

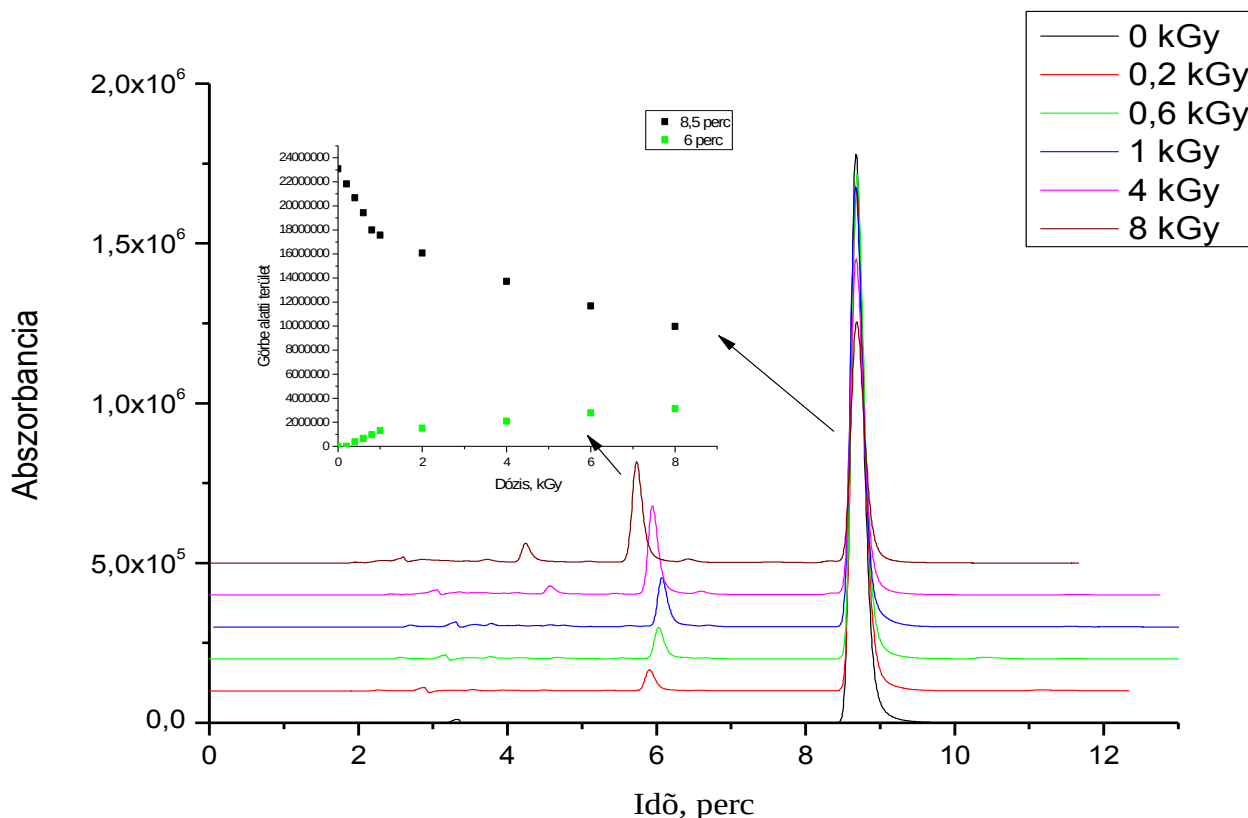


2. ábra: Paracetamol bomlása $\cdot\text{OH}$ indukált reakciókban ($\text{R}\cdot$: szerves gyök)

Az *ipszo*-addukt általában nem stabil, és azonnal tovább is alakul iminokinon-szerű gyökké. Az *orto*-, *meta*-addukt sokkal stabilabb, átalakulásaik során kialakuló későbbi termék két lehetséges változatát, az *N*-(3,4-dihidroxifenil)acetamidot és *N*-(2,4-dihidroxifenil)acetamidot a fotokatalitikus kísérletek során figyelték meg [3,5,9]. Hasonlóan az *ipszo*-addukthoz (I), a *para*-addukt (V) is feltételezhetően kevésbé stabil. Várhatóan bomlásával dihidroxibenzollá,

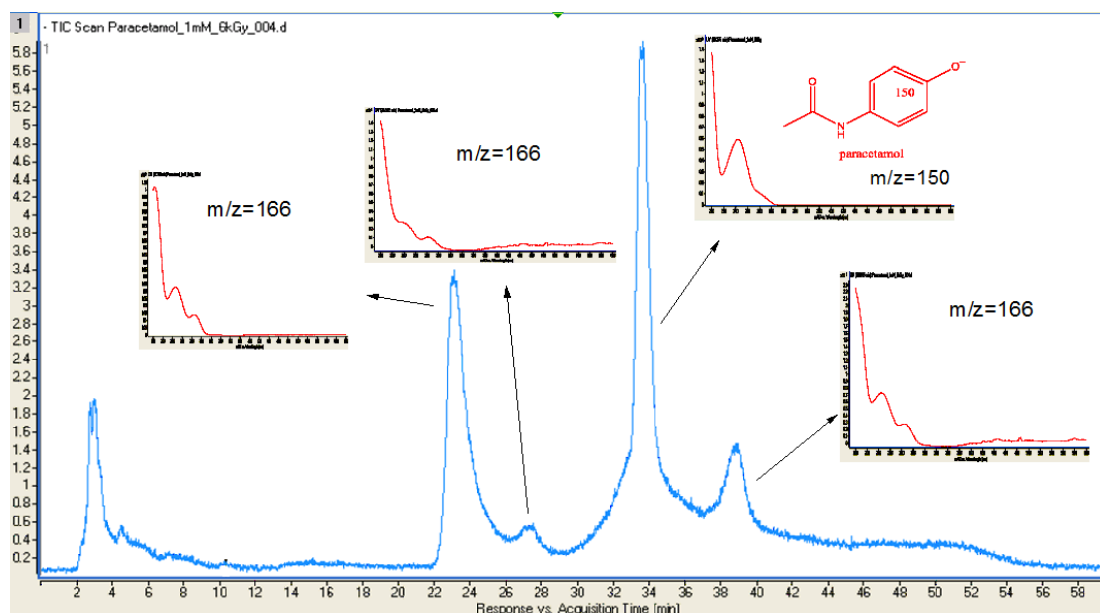
ha redukálódik hidrokinonná (X, AOP-nál figyelték meg, [3,5,9]), és egy nitrogén-központú gyökké (XI) alakul, ami a további reakciókban acetamidot ad (XII, szintén detektált).

A levegőn besugárzott oldatok termékeit HPLC elválasztás utáni diódasoros illetve MS-detektálással azonosítottam. Az elegy összetevői közül a paracetamol haladt át a kolonnán a legnagyobb retenciós idővel (8,5 perc). A besugárzás dózisának növelésével a koncentrációja folyamatosan csökkent, míg a termékek koncentrációja folyamatosan nőtt (3. ábra). A második legintenzívebb csúcs valószínűleg a legkedvezőbb reakcióúton keletkezett termékhez rendelhető, mellette 2 kisebb csúcs jelenik meg, melyek csak nagyobb felbontásnál láthatók, s az elsőhöz képest lényegesen kisebb koncentrációban vannak jelen.



3. ábra: A HPLC mérés eredményeként a különböző dózisokkal besugárzott minták kromatogramja. A két legnagyobb csúcs esetén a csúcsok görbe alatti területének csökkenése, illetve növekedése látható a bal felső sarokban

Az MS detektálás esetén gradiens elúciót alkalmaztunk és a felvett kromatogramon is jellemzően 3 csúcs esetén ugyanazt a tömeget figyelhettük meg. A tömegspektrométer által detektált 166 m/z érték az eltérő helyen hidroxil-csoporttal szubsztituált paracetamol molekulákhoz rendelhető. A csúcs alatti területek jellemezték ezen módosulatok keletkezésének eltérő valószínűségét. Feltehetően 2 közülük, a stabilabb *orto*- és *meta*-addukthoz rendelhető. A két fő termék tehát, amit viszonylag kismértékű degradációnál figyeltünk meg, a két eltérő helyen szubsztituált hidroxi-paracetamol molekula (4. ábra).



4. ábra HPLC-MS kromatogram, kiemelve a jellemző tömegeket a hozzá tartozó UV-Vis spektrummal és a lehetséges szerkezettel

IV. ÖSSZEFOGLALÁS

Célunk az ionizáló sugárzás, mint szennyvízkezelési technológiák alkalmazhatóságának tanulmányozása volt, mely során fontosnak tartottam a modellemolekula lebontásának pontos ismertetését. A keletkező vegyületek nagyobb toxicitásúak a paracetamolnál, azonban nagyon érzékenyek a sugárzásra és könnyen bomlanak. Az eredmények alapján megállapíthatom, hogy a besugárzásos technika alkalmas paracetamolt tartalmazó szennyvizek ártalmatlanítására.

V. KÖSZÖNETNYÍLVÁNÍTÁS

A szerzők köszönik az OTKA (CK 80154, PD 71910, NK 105802), a Svájci-Magyar Kutatási Program (SH7/2/14) és a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség (16485) támogatását.

VI. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Takács, E., Wojnárovits, L. *Rad. Phys. Chem.* **2008**, 77, 225-244.
- [2] Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R. *Catal. Today* **1999**, 53, 51-59.
- [3] Dalmázio, I., Alves, T.M.A., Augusti, R. *J. Braz. Chem. Soc.* **2008**, 19, 81-88.
- [4] Yang, L., Yu, L.E., Ray, M.B. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, 43, 460-465.
- [5] Vogna, D., Marotta, R., Napolitano, A., d'Ischia, M. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 6143-6151.
- [6] Andreozzi, R., Caprio, V., Marotta, R., Vogna, D. *Water Res.* **2003**, 37, 993-1004.
- [7] Brillas, E., Sirés, I., Arias, C., Cabot, P.L., Centellas, F., Rodríguez, R.M., Garrido, J.A. *Chemosphere* **2005**, 58, 399-406.
- [8] Sirés, I., Garrido, J.A., Rodríguez, R.M., Cabot, P.L., Centellas, F., Arias, C., Brillas, E. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153, D1-D9.
- [9] Waterston, K., Wang, J.W.J., Bejan D., Bunce, N.J. *J. Appl. Electrochem.* **2006**, 36, 227-232.
- [10] Bisby, R.H., Tabassum, N. *Biochem. Pharmacol.* **1988**, 37, 2731-2738.
- [11] Pálfi, T., Wojnárovits, L., Takács, E. *Radiat. Phys. Chem.* **2010**, 79, 1154-1158.
- [12] Spinks, J.W.T., Woods, R.J.: *An Introduction to Radiation Chemistry*, Third Edition, Wiley-Interscience: New York, **1990**.

Cellulóz sugárzásos módosítása glicidil-metakrilát ojtásával

Fekete Tamás^{1,2*}, Takács Erzsébet^{1,3}, Wojnárovits László¹, Koczogné Horváth Éva¹, Borsa Judit^{2,3}

¹ MTA Energiatudományi Kutatóközpont, Izotópkutató Intézet, H-1525 Budapest

² Budapesti Műszaki és Közgazdaságtudományi Egyetem, H-1521 Budapest

³ Óbuda Egyetem, H-1034 Budapest

Absztrakt

A cellulózból mint megújuló nyersanyagból a szennyvízkezelés során alkalmazható adszorbenst állítottunk elő szerves szennyezők eltávolítására. Glicidil-metakrilát (GMA) egyidejű, nagyenergiájú sugárzással inicált ojtásával hidrofób felületet alakítottunk ki a cellulóz szöveten. A felületre ojtott GMA mennyisége a dózissal nőtt. A gravimetrikusan meghatározott ojtási százalék és a FTIR spektrumon a C=O kötés rezgéséhez köthető csúcs (1728 cm^{-1}) intenzitása arányos volt. GMA homopolimer képződését sztirol adagolása sem gátolta meg teljesen. A kezelés hatására a vízfelvétel jelentősen csökkent, míg a 2,4-diklorofenoxi-ecetsav és a fenol adszorpciója javult. Mindkét szerves anyag esetén az egyensúlyi értékekre Freundlich izoterma volt illeszthető.

Abstract

Cellulose as a renewable raw material was used for preparation of adsorbent of organic impurities in wastewater treatment. Hydrophobic surface of cellulose substrate was developed by grafting glycidyl methacrylate (GMA) in simultaneous grafting using gamma irradiation initiation. The degree of grafting increased with the dose. Little ‘flakes’ on the sample surface indicated the presence of GMA homopolymer. Adding styrene as homopolymer suppressor did not fully prevent its formation. The intensity of the peak at 1728 cm^{-1} (assigned to the C=O group of GMA) in FTIR spectra and the grafting yield measured by gravimetry were proportional. Water uptake of cellulose significantly decreased while adsorption of phenol and a pesticide molecule (2,4-dichlorophenoxyacetic acid: 2,4-D) increased upon grafting. Adsorption equilibrium data fitted the Freundlich isotherm for both solutes.

I. BEVEZETÉS

Az ipari szennyvíz nagy mennyiségű, egészségre káros szennyeződést tartalmaz, melynek egy része az ivóvízben is előfordul [1]. A toxikus anyagok eltávolítására használt hagyományos adszorbensek általában nem megújuló alapanyagból készülnek és általában nem bonthatók le bidegradációval. A természetes anyagok (pl. cellulóz, kitozán) nagy mennyiségben állnak rendelkezésre és a két fenti szempontnak is megfelelnek. Ennek köszönhetően intenzív kutatás folyik ezen anyagok alkalmazásával kapcsolatban a szennyvíz-tisztítás területén [2].

A szennyezők nagy része apoláros csoportokkal rendelkező szerves anyag. A cellulóz hidrofil jellege folytán alkalmatlan adszorpciójukra. A felület jellegének megváltoztatásával azonban már képesek lennének betölteni ezt a szerepet. Az ojtás ígéretes módszernek tűnik a felületmódosításra. A felületre ojtott polimer minősége szintén fontos szempont. A glicidil-metakriláttal nagy reaktivitású epoxi csoportja miatt már sok kutatás foglalkozott [3-8], pl. a hidrofób jellegű naftol adszorpciójával kapcsolatban [7].

Korábbi munkánkban az egyidejű (SG) és az előzetes besugárzásos (PIG) ojtási módszert egyaránt részletesen megvizsgáltuk [9]. A dózis, monomer koncentráció és a elegyösszetétel ojtási százalékra (DG – degree of grafting) gyakorolt hatását és vízfelvételét határoztuk meg. A poli-GMA hidrofil jellege miatt a vízfelvétel az ojtási százalékkal közel lineárisan

csökkent. $DG \approx 40\%$ esetén a két módszer között nem volt tapasztalható eltérés, de nagyobb DG értékeknél az SG módszer erősebb hidrofób jelleget eredményezett. Ennek oka az ojtás mechanizmusának eltérő jellegében keresendő.

Jelen munkánkban egyidejű ojtással készített mintákat használtunk a szennyező anyagok adszorpciójára. A fenol és a 2,4-diklorofenoxi-ecetsav (2,4-D) adszorpciójának kinetikáját és egyensúlyi értékeit határoztuk meg.

II. KÍSÉRLETEK

A. Felhasznált anyagok

A kísérletekhez fehérített pamutszövetet használtunk (ISO 105-F02 - Testfabrics, Inc., USA (No. 405)), amelyet 3 órás metanolos extrakcióval tisztítottunk, majd szobahőmérsékleten szárítottunk. A szövetre glicidil-metakrilátot (GMA; Fluka Analytical) ojtottunk, amelynek homopolimerizációját sztirol (Fluka Analytical) adagolásával gátoltuk. Az adszorpciós mérések során 2,4-D-t (Sigma Aldrich) és fenolt (Sigma Aldrich) alkalmaztunk szennyezőként.

B. GMA ojtása egyidejű besugárással

Az ojtási módszert az előző munkában részletesen bemutattuk [9]. A GMA-t 4:1 arányú víz-metanol elegyben oldottuk fel ($0,18\text{--}1,50 \text{ mol dm}^{-3}$). GMA homopolimer képződésének megakadályozására $0,6 \text{ mol.dm}^{-3}$ sztirolt adagoltunk az elegyhez [10]. Üvegampullába helyeztük a mintát és beletöltöttük az oldatot (L:M = 50:1 folyadékarány), majd 5 perc N_2 buborékolatás után leforrasztottuk. A besugárzás dózisa $2,5\text{--}40 \text{ kGy}$. A nem kötődött monomert 3 órás metanolos extrakcióval távolítottuk el.

C. Minták jellemzése

A minták jellemzésére az ojtási százalékot használtuk, amely:

$DG(\%) = (w_g - w_0)/w_0 \cdot 100$, ahol w_0 a minta ojtás előtti, míg w_g az ojtás utáni tömege.

FTIR spektroszkópia (ATI Mattson Research Series 1 FTIR spektroszkóp) alkalmazásával is jellemeztük az ojtás hatékonyságát. A 1728 cm^{-1} -nél jelentkező csúcs a GMA C=O kötésének rezgéséhez köthető. A csúcs intenzitásának változását a gravimetrikusan meghatározott ojtási százalékkal vetettük össze.

A SEM felvételeket arannyal bevont mintákról készítettük (JSM 5600LV Scanning Electron Microscope, JEOL Ltd.).

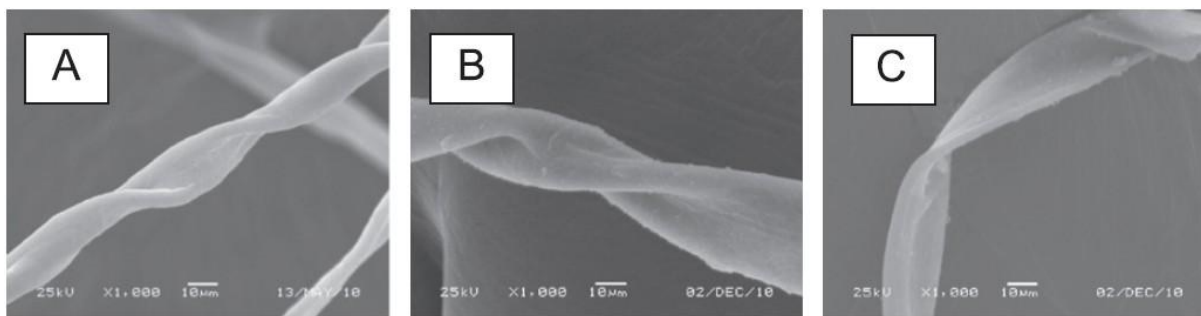
D. Adszorpciós mérések

Az adszorpciós méréseket nem ojtott és 70%-os ojtási százaléku mintákon végeztük. Ez utóbbiak fajlagos vízfelvétele a nem ojtott mintáknál mért érték közel fele [9]. A szöveteket 2,4-D és fenol ($0,2\text{--}1,5 \text{ mmol dm}^{-3}$) oldatokba helyeztük, majd az oldat szennyező koncentrációját mértük UV-VIS spektroszkópiával (JASCO U-550 UV/VIS) 30 órán keresztül. 100:1 folyadékarány mellett 5 párhuzamos mérést végeztünk.

III. EREDMÉNYEK

A. Morfológia

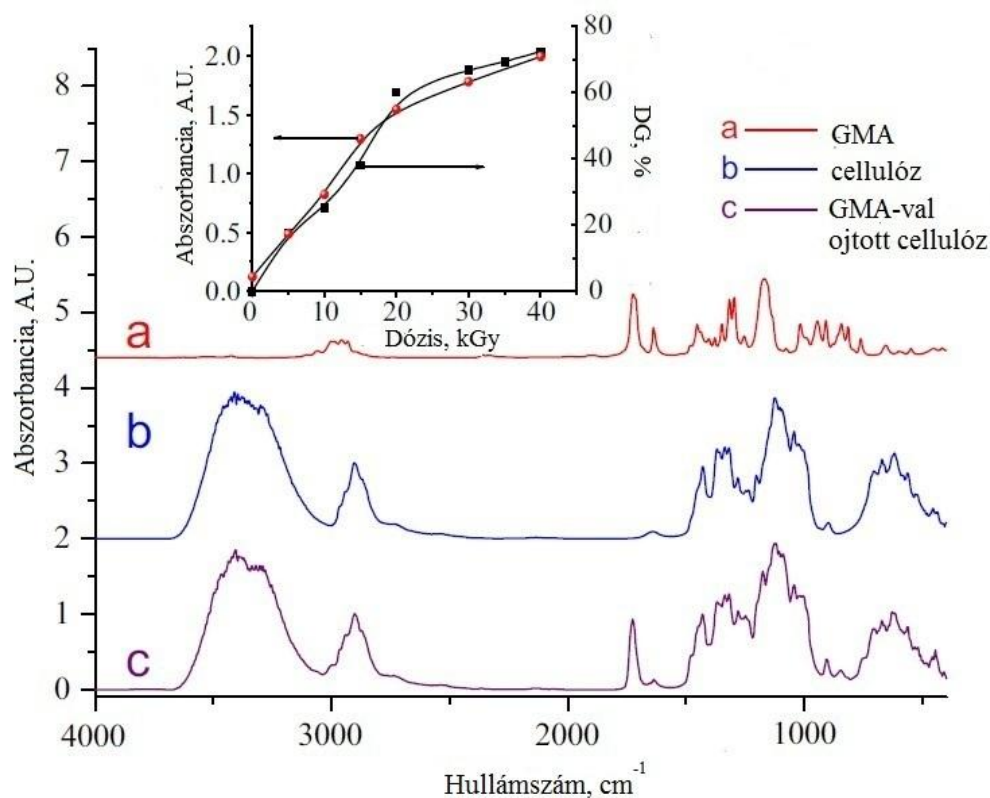
Az ojtott pamutszálak megőrizték eredeti csavart alakjukat (1. Ábra). A felületen megjelenő kis fehér pettyek a GMA homopolimer jelenlétét jelzik. Gyakoriságuk nem függött az ojtási foktól. Képződésüket a sztirol adagolása sem gátolta meg teljes mértékben. 70%-os ojtási százalék felett már szinte teljesen egybefüggő réteg képződött a felületen, a szálszerkezetet részben elfedve.



1. Ábra: SEM felvétel kezeletlen (A), illetve DG $\approx$ 32% (B) és DG = 70% (C) ojtott cellulóz szálról

B. Ojtási százalék

Meghatározása gravimetrikusan történt, de a FTIR spektroszkópia is alkalmas módszernek bizonyult. Az 1728 cm^{-1} -nél jelentkező csúcs a GMA C=O csoportjához köthető, intenzitása pedig a gravimetrikusan meghatározott ojtási százalékkal volt arányos (2. ábra). Az ojtási százalék a dózissal közel lineárisan nőtt 20 kGy-ig (DG $\approx$ 70%). A dózis további növelése (40 kGy-ig) már csak kis változást idézett elő. Ennek oka valószínűleg az, hogy a létrejövő ojtott felület megakadályozza a monomer molekulák diffúzióját szabad gyökökhöz.



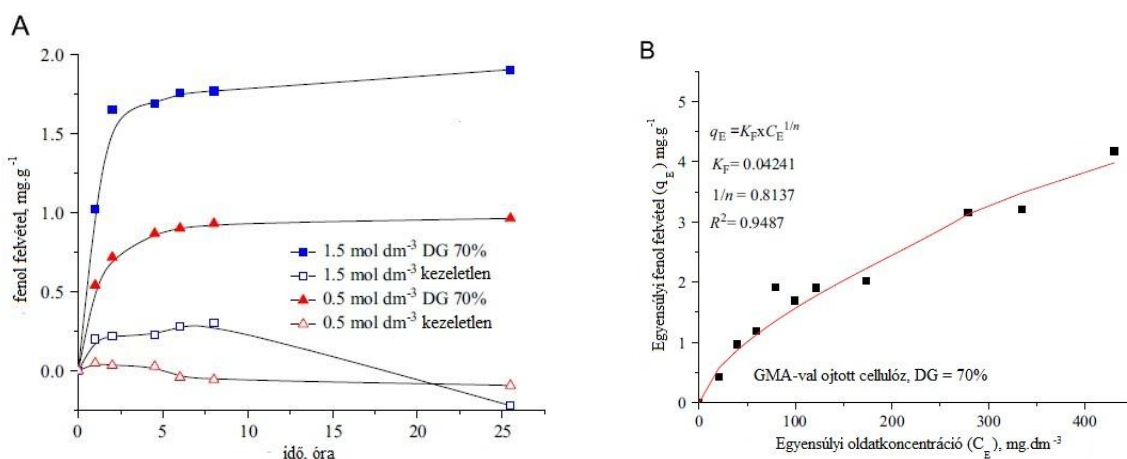
2. Ábra: GMA monomer, cellulóz és GMA-val ojtott cellulóz FTIR spektruma; Beillesztett ábra: a 1728 cm^{-1} -nél megjelenő csúcs intenzitása és a gravimetrikusan meghatározott ojtási százalék az elnyelt dózis függvényében

C. Adszorpció

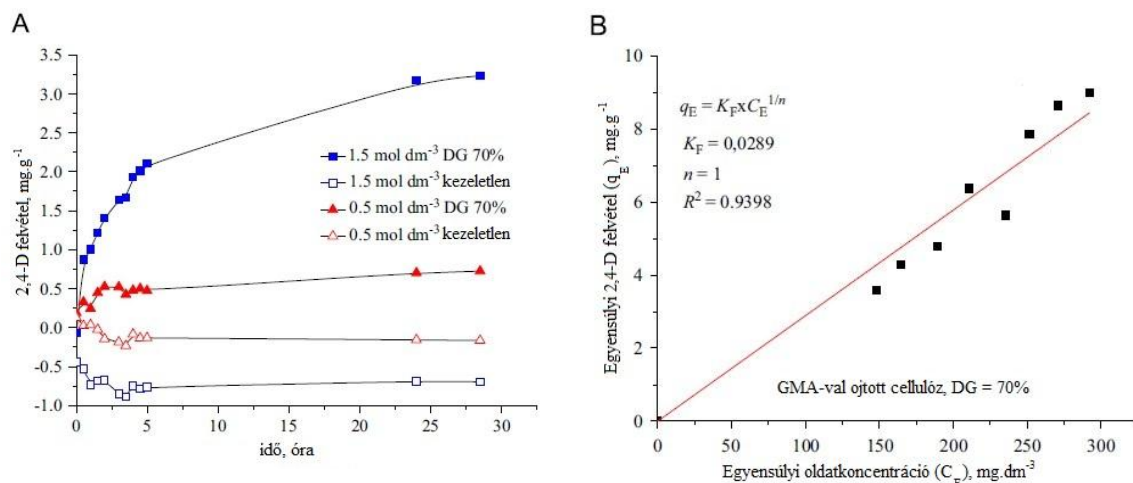
Az adszorpciós tulajdonságokat olyan módon határoztuk meg, hogy a szöveteket a két szennyező anyag vizes oldatába helyeztük. Az ojtott cellulóz jelenlétében a szennyező anyag megoszlik a polimer és a folyadékfázis között [11]. A nem ojtott szövet esetén nem volt

mérhető adszorpció, sőt, kis negatív értékeket kaptunk (3.A és 4.A ábra). Ez a cellulóz hidrofil jellegének tulajdonítható. A szennyező koncentrációja megnőtt a folyadékfázisban a preferált vízadszorpció miatt. 2,4-D és fenol adszorpcióját követtük az idő függvényében, az egyensúlyi értékeket és a kinetikát is meghatározva. Az adszorbeált mennyiség az első órákban gyorsan nőtt minkét anyag esetében, majd ezt követően lelassult. A fenol adszorpciója gyorsabb volt, már 5-6 óra után elérte az egyensúlyt, 2,4-D esetén a vizsgált időintervallumban (30 h) még nem állt be az egyensúly (4.A ábra).

Az adszorpció egyensúlyát 0,2-1,5 mmol dm⁻³ koncentráció-tartományban vizsgáltuk. Az egyensúlyi adatokból meghatározható volt az adszorpciós izoterma (3.B és 4.B ábra). Az értékek a Freundlich összefüggéssel leírhatók: $q_E = K_F \cdot C_E^{1/n}$, ahol q_E az egyensúlyi felvétel (mg g⁻¹), C_E az oldat egyensúlyi koncentrációja (mg dm⁻³), míg K_F és n konstansok.



3. Ábra: A fenol adszorpciójának kinetikája kezeletlen és ojtott cellulóz szöveten (A) és az adszorpciós izoterma (B)



4. ábra: A 2,4-D adszorpciójának kinetikája kezeletlen és ojtott cellulóz szöveten (A) és az adszorpciós izoterma (B)

A Freundlich modell szerint nincs egyértelmű adszorpciós telítettség ezen rendszerekben. Ez a modell érvényesnek bizonyult még a bentonit és a tőzeg fenol [12], illetve az eleveniszapos rendszerek fenol és klór-fenol adszorpciója esetén is [13].

A modellben szereplő konstansok alkalmasak a szennyező viselkedésének leírására. Kis koncentrációk (<8 mg dm⁻³) esetén a fenol adszorpciója a jelentősebb a két anyag közül. 8

mg.dm⁻³ koncentrációnál és 0,223 mg g⁻¹ adszorbeált anyagnál a viselkedésük azonos, míg nagyobb koncentrációk esetén a 2,4-D adszorpciója a nagyobb. Fontos azonban megjegyezni, hogy a moláris adszorbeált mennyiség a fenol esetén jóval nagyobb (a móltömegek aránya 2,35).

Az ojtott mintákon az adszorpciós kapacitás relatíve kicsi (4-8 mg.g⁻¹). A 200 mg g⁻¹ egyensúlyi koncentrációnál mért adszorbeált mennyiség jól közelíti a bioszorpciónál tapasztalt értékeket [13]. Megemlítendő, hogy az alacsony költségű adszorbensek esetén a megkötött fenolmennyiség 0,002 mg g⁻¹ és 322,5 mg g⁻¹ között változik az irodalom szerint [14].

IV. ÖSSZEFOGLALÁS

A GMA-t egyidejű besugárzással ojtottuk a pamutszövet felületére. Az FTIR spektrum felvételével meghatározott ojtási százalékos arányos volt a gravimetrikus mérésekkel kapott eredményekkel.

A cellulóz felület hidrophil jellege miatt nem adszorbeálta a vizsgált szerves molekulákat, sőt, kis mértékű preferált vízadszorpciót tapasztaltunk. Az ojtott cellulóz esetén a hidrophób jelleg miatt már a szerves szennyezők megkötődését mértük. A Freundlich izoterma jól leírja mindkét anyag viselkedését.

V. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A szerzők köszönik az OTKA (CK 80154 és NK 105802) és az NKTH (FRUITRIP) támogatását.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Daughton, C.G., 2010. Pharmaceutical ingredients in drinking water: Overview of occurrence and significance of human exposure. In: Contaminants of Emerging Concern in the Environment: Ecological and Human Health Considerations; Halden, R.; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 2010, /http://pubs.acs.orgS Publication Date(Web): November 2, 2010, doi:10.1021/bk-2010-1048.ch002.
- [2] Wojnárovits, L., Földváry, Cs.M., Takács, E., 2010. Radiation-induced grafting of cellulose for adsorption of hazardous water pollutants: a review. Radiat. Phys. Chem. 79, 848–862.
- [3] Reddy, P.R.S., Agathian, G., Kumar, A., 2005. Ionizing radiation graft polymerized and modified flame retardant cotton fabric. Radiat. Phys. Chem. 72, 511–516.
- [4] Hirotsu, T., 2006. Plasma graft polymerisation of glycidyl methacrylate and cyclodextrin immobilization. Thin Solid Films 506–507, 173–175.
- [5] Nyström, D., Lindquist, J. Östmark, E., Hult, A., Malmström, E., 2006. Super-hydrophobic bio-fibre surfaces via tailored grafting architecture. Chem. Commun. 34, 3594–3596.
- [6] Sokker, H.H., Badawy, S.M., Zayed, E.M., Nour Eldien, F.A., Farag, A.M., 2009. Radiation-induced grafting of glycidyl methacrylate onto cotton fabric waste and its modification for anchoring hazardous wastes from their solutions. J. Hazard. Mater. 168, 137–144.
- [7] Vismara, E., Melone, L., Gastaldi, G., Cosentino, C., Torri, G., 2009. Surface functionalization of cotton cellulose with glycidyl methacrylate and its application for the adsorption of aromatic pollutants from wastewaters. J. Hazard. Mater. 170, 798–808.
- [8] Sekine, A., Seko, N., Tamada, M., Suzuki, Y., 2010. Biodegradable metal adsorbent synthesized by graft polymerization onto nonwoven cotton fabric. Radiat. Phys. Chem. 79, 16–21.

-
- [9] Desmet, G., Takács, E., Wojnárovits, L., Borsa, J., 2011. Cellulose functionalization via high-energy irradiation-initiated grafting of glycidyl methacrylate and cyclodextrin immobilization. *Radiat. Phys. Chem.* 80, 1358–1362.
- [10] Badawy, S.M., Dessouki, A.M., Nizam El-Din, H.M., 2001. Direct pyrolysis mass spectrometry of acrylonitrile-cellulose graft copolymer prepared by radiation-induced graft polymerization in presence of styrene as homopolymer suppressor. *Radiat. Phys. Chem.* 61, 143–148.
- [11] Chauhan, G.S., Mahajan, S., Guleria, L.K., 2000. Polymers from renewable resources: sorption of Cu^{+2} ions by cellulose graft copolymers. *Desalination* 130, 85–88.
- [12] Viraraghavan, T., de Maria Alfaro, F., 1998. Adsorption of phenol from wastewater by peat, fly ash and bentonite. *J. Hazard. Mater.* 57, 59–70.
- [13] Antizar-Ladislao, B., Galil, N.I., 2004. Biosorption of phenol and chlorophenols by acclimated residential biomass under bioremediation conditions in a sandy aquifer. *Water Res.* 38, 267–276.
- [14] Ahmaruzzaman, M., 2008. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: a review. *Adv. Colloid. Interface Sci.* 143, 48–67.

Többszörösen módosított szerkezetű új endomorfín analógok tervezése, szintézise és farmakológiai jellemzése – Ph.D. értekezés tézisei

Jayapal Reddy Mallareddy

Témavezető
Dr. Tóth Géza

Kémiai Doktori Iskola

Magyar Tudományos Akadémia, Szegedi Biológiai Kutatóközpont, Biokémiai Intézet

Szeged
2012

1. Bevezetés

Az opioidok kutatásának fő célja hatékony fájdalomcsillapítók kifejlesztése, amelyek az opiátok káros mellékhatásait (fizikai függőség, tolerancia és légzés depresszió) kiküszöbölhetik és hatékonyan helyettesíthetik a morfint. Marha agyból majd később humán agyból izolált két endogén peptid, endomorfín-1 és -2 (EM-1, H-Tyr-Pro-Trp-Phe-NH₂; EM-2, H-Tyr-Pro-Phe-Phe-NH₂) nagy affinitással és szelektivitással kötődik a μ -opioid receptorokhoz. Mivel az endomorfínok nagy affinitással kötődnek a μ -opioid receptorokhoz, és ezen receptorok felelősek a fájdalomérzékelésért és modulációjáért, ezen tetrapeptidek fontos modellek lettek a fájdalomcsillapítók kifejlesztésének kutatásában. Az endomorfínok használatát számos tényező befolyásolja, pl. rövid hatástartam, hatástalan ok *per os* adagolás esetén, a kötőhelyen való átjutás és a proteolitikus enzimekkel szemben metabolikus stabilitásuk gyenge. A korlátozó tényezők leküzdése érdekében több nem természetes aminosavval (Dmt¹, *cisz*-(1S,2R)Achc²/*cisz*-(1R,2S)Achc², *cisz*- Δ (1S,2R)Acpc², *cisz*- Δ (1S,2R)Achc², Hyp², β Pro², (2R,3R) β MePhe⁴/(2S,3S) β MePhe⁴) szubsztituált endomorfín analógot szintetizáltunk. Az így szubsztituált endomorfín analógok a proteolitikus stabilitás növekedéséhez vezettek, miközben megtartották vagy növelték azok biológiai aktivitását.

2. Céltűzés

Kutatásunk fő célja olyan endomorfín analógok kifejlesztése, ahol a proteolitikus enzimekkel szemben ellenállóbb, és az eredeti endomorfínokhoz hasonló, vagy hatékonyabb biológiai aktivitással rendelkező analógokhoz jutunk.

Célunk volt:

Dmt¹, Achc², Δ Achc²/ Δ Acpc², β Pro², Hyp², β MePhe⁴ és pFPhe⁴ nem természetes aminosavakat tartalmazó endomorfín származékok előállítása. Meghatározni az új analógok biológiai affinitását és szelektivitását radioreceptor kötési vizsgálatokkal

Megvizsgálni az új analógok funkcionális tulajdonságait [³⁵S]GTP γ S kötési vizsgálatokkal. A receptor kötési és funkcionális vizsgálatok alapján kiválasztott analógok közül. A leghatékonyabb peptidek stabilitását vizsgálni proteolitikus enzimekkel (dipeptidyl peptidase IV, carboxypeptidase Y, Amino peptidases etc) szemben. Triciált endomorfín származékokat alkalmaztunk vér-agy gáton való átjutás vizsgálatokhoz. A leghatékonyabb endomorfín-2 analógokat *in vivo* krónikus izületi fájdalom modelben spinális szinten vizsgálni az anti-allodinikus hatások felderítésére.

3. Alkalmazott módszerek

3.1. Peptid szintézis, tisztítás és azonosítás

A peptid szintézist Boc védőcsoporttal ellátott aminosavakkal 4-Metil-benzhidrilamin gyantán, szilárd fázisú peptidszintézis módszerével valósítottuk meg. A nyers peptideket RP-HPLC kromatográfiával tisztítottuk. A vegyületek azonosítása tömegspekroszkópiával, HRMS/ESI-MS módszerrel történt.

3.2. Radioligandum kötési vizsgálatok

[³H]DAMGO (1 nM, 25°C, 1 h, GF/C filter, üvegcső), and [³H]Ile^{5,6}-deltorhin-2 (2 nM, 35°C, 45 min., GF/B filter, plastic cső) radioligandumokat alkalmaztunk μ és δ opioid receptor affinitások méréséhez..

3.3. Ligandum-stimulálta [³⁵S]GTP γ S kötési teszt

Az új analógok agonista or antagonistá tulajdonságait vizsgáltuk ezzel a módszerrel.

3.4. Stabilitási vizsgálatok

Az új peptidek stabilitását proteolitikus enzimekkel (dipeptidil peptidáz IV, karboxipeptidáz Y, amino peptidáz etc.) szemben patkány agy homogenátumon vizsgáltuk.

Minden biológiai assay-t (módszer 3.2 - 3.4) patkány agy preparátumon mértük. .

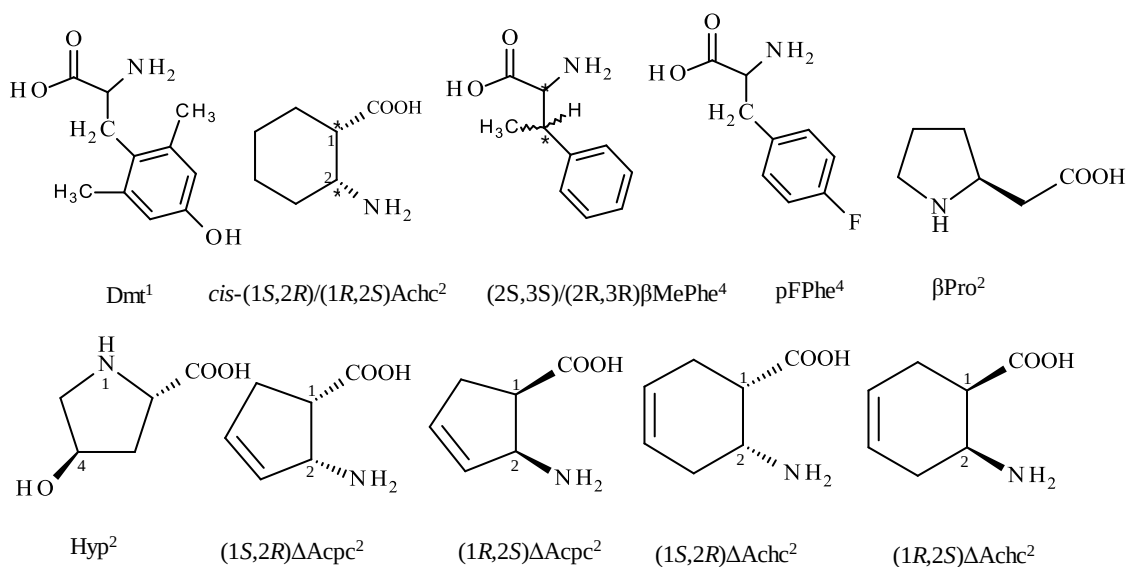
3.5. n-Octanol/víz megoszlási hányados

Az új analógok hidrofobicitását vizsgáltuk HPLC kromatográfiával így meghatároztuk a peptid koncentrációt a két fázisban.

4. Eredmények

A peptid szintézist Boc védőcsoporttal ellátott aminosavakkal 4-metil-benzhidrilamin gyantán, szilárd fázisú peptidszintézis módszerével valósítottuk meg. Az új endomorfín analógok hatékonyságának és szelektivitásának elemzése patkány agyi membránpreparátumon radioligand-kötési teszttel történt. A μ -receptor affinitás méréshez [³H]DAMGO-t, míg a δ -receptor affinitás méréshez [³H]Ile^{5,6}-deltorhin II-t használtunk. Az új vegyületek koncentráció-függő módon versengtek a radiojelzett μ - és δ -receptor ligandumokkal a receptor kötési helyekért. [³⁵S]GTP γ S mérésekkel határoztuk meg a ligandumok funkcionális tulajdonságait.

A receptor kötési vizsgálatok analízise kimutatta, hogy mindkét endomorfín esetében a (1S,2R)Achc² és a (2S,3S) β MePhe⁴ együttes használata az eredeti peptidekhez képest hasonlóan potens analógokhoz vezetett. A kapott eredmények alátámasztották, hogy a Dmt¹ szubsztitúció fokozza a μ -opioid receptor affinitást, miközben csökkenti a ligandumok szelektivitását. A (2R,3R) β MePhe⁴-al szubsztituált analóg kisebb affinitást mutatott, mint a másik izomer a (2S,3S) β MePhe⁴ tartalmú peptid. Az Achc² és a pFPhe⁴ együttes szubsztitúciója olyan analógokat eredményezett, melyek bioaktivitása az aliciklikus β -aminosavak kiralitásától függött. Az összes analóg közül a Dmt¹, (1S,2R)Achc², pFPhe⁴-endomorfín-2 rendelkezett a legnagyobb μ -opioid receptor affinitással (K_i = 0.13 nM).



Hyp² szubsztitúció csökkentette μ -opioid receptor affinitást ($K_i = 44$ nM), A βPro^2 tartalmú analóg alacsonyabb affinitáshoz vezetett ($K_i = 27$ nM) az eredeti endomorfín-2 -höz képest ($K_i = 1.35$ nM). A peptidgerinc CH₂-csoporttal való meghosszabbítása (βPro), a Pro terciér amid molekularész megőrzése mellett, nem előnyös az endomorfín-2 μ -receptor aktivitására. A βPro^2 szubsztitúció esetében észlelt hatás nem biztos hogy általánosan alkalmazható minden μ -receptor ligandumra, mivel egy korábbi vizsgálat során a βPro -endomorfín-1 a DAMGO-hoz és az endomorfín-1-hez hasonló μ -receptor affinitást, "efficacy" profilt és agonista karaktert mutatott. A -CH₂-csoport beillesztése a pirrolidin gyűrű és a káboxil csoport közé (βPro) az endomorfínban, másképpen befolyásolja a receptor-ligandum kölcsönhatást, ha a következő aminosav Trp vagy Phe. A $\text{cis-}(1S,2R)\Delta\text{Acp}^2/\text{cis-}(1S,2R)\Delta\text{Achc}^2$ tartalmú analógok az eredeti endomorfín-2-höz hasonló affinitást mutattak. A telítetlen aliciklikus β -aminosav tartalmú endomorfín analógok kötési affinitása összehasonlítható a telített β -aminosav tartalmú endomorfín analógokéval. A $\text{cis-}(1S,2R)\Delta\text{Acp}^2$ -endomorfín-2 azonos affinitást ($K_i = 1.3$ nM) és nagyobb μ -opioid receptor szelektivitást mutatott az eredeti peptidhez képest.

A heterológ leszorítási kísérletek eredményei alapján választottuk ki a legpotensebb analógokat a [³⁵S]GTP γ S mérésekhez. A potencia (EC₅₀) és a hatásfok (efficacy, E_{max}) értékeket a tiszta agonista DAMGO értékeihez hasonlítottuk. A vegyületek dózis függő módon stimulálták a funkcionális [³⁵S]GTP γ S kötést. Az endomorfín-1 és az endomorfín-2 a DAMGO-hoz hasonló EC₅₀ értéket, de alacsonyabb hatásfokot mutat, mely alátámasztja hogy az endomorfínok parciális agonisták. A $\text{cis-}(1S,2R)\Delta\text{Acp}^2$, $\text{cis-}(1S,2R)\Delta\text{Achc}^2$, $(1S,2R)\text{Achc}^2$, és $(2S,3S)\beta\text{MePhe}^4$ tartalmú analógok nagyobb hatásfokot mutattak, tiszta agonistaként viselkednek. Hyp² szubsztitúció az endomorfín-2-ben alacsonyabb hatásfokot eredményezett, mely mérsékelt agonista hatást sugall. A βPro^2 tartalmú analóg szolgáltatja a legalacsonyabb hatásfokot, gyenge agonistaként viselkedik. A naloxon jelenlétében elvégzett [³⁵S]GTP γ S mérések eredménye kimutatta, hogy a ligandumok opioid receptorokon keresztül aktiválják a G-proteineket.

A biológiai aktivitási eredmények alapján a hatékony analógokon stabilitási vizsgálatokat végeztünk patkányagyi membrán preparatumon. Az $(1S,2R)\text{Achc}^2$ tartalmú analógok felezési ideje (>20 óra) jelentősen emelkedett az eredeti endomorfínok felezési idejéhez ($t_{1/2} = 5-7$ perc) képest, mely az új analógok enzim rezisztenciáját bizonyítja. Az endomorfín-2 esetében a Hyp² szubsztitúció 3x-os, a βPro^2 beépítése 6x-os növekedést eredményezett a proteolitikus stabilitásban az eredeti vegyülethez képest. Ezen eredmények

alátámasztják, hogy az aliciklikus β -aminosavak beépítése proteolitikusan stabil analógokhoz vezet.

Laboratóriumunkban számos trícíált endomorfín-, és neuropeptid analógot állítottunk elő, különböző biokémiai vizsgálatokhoz. A tríciummal jelzett radioaktív peptidek előnye, hogy a radioaktív anyag szerkezete megegyezik az eredeti peptidével, így a biológiai aktivitásuk is hasonló. A trícíált ligandumokat felhasználtuk prekursor proteinek bioszintetikus útvonalának keresésére és homológ vagy heterológ leszorítási kísérletekben az új analógok biológiai jellemzésére.

A leghatékonyabb endomorfín-2 analógokat *in vivo* krónikus izületi fájdalom modelben spinális szinten vizsgáltuk az anti-allodinikus hatások felderítésére. Az allodynia egy olyan állapot, amelyben egy rendszeren nem fájdalmas inger, fájdalmat vált ki. Morfint használtunk kontrollnak. Az összes analóg koncentráció-függő módon váltott ki antinociceptív hatást. Ezen eredmények azt sugallják, hogy a Dmt, az aliciklikus β -aminosavak, a β MePhe, és a pFPhe aminosavak beépítése az endomorfín-2-ben egy ígéretes stratégia lehet a peptidek biohasznosíthatóságának növelésére, és szerepet játszhat új endomorfín analógok kifejlesztésében, melyek fokozott terápiás lehetőséggel bírnak. Mindamellet további vizsgálatok szükségesek ezen ligandumok lehetséges mellékhatásainak felderítésére.

Korábbi eredmények alapján ismert, hogy az endomorfínok hatékony, nagy szelektivitású μ -opioid receptor agonisták. A gyenge metabolikus stabilitás és a korlátozott vér-agy gáton való átjutás, mind eimitálja a fájdalom klinikai kezelését endomorfínok szisztémás adásával. Az endomorfín-1-ben és endomorfín-2-ben végrehajtott számos ígéretes szerkezeti módosítás megnövekedett antinocicepcióhoz vezetett, melyet a peptid perifériás beadása után észleltek, ez a hatás a jobb vér-agy gát permeabilitásnak vagy a megnövekedett degradáció elleni rezisztenciának vagy mindkettőnek tulajdonítható. A vizsgált endomorfín-2 analógok [Dmt-Pro-Phe-Phe-NH₂, Tyr-(1S,2R)Acpc-Phe-Phe-NH₂, Tyr-(1S,2R)Achc-Phe-Phe-NH₂] viszonylag alacsony, de jobb vér-agy-gát permeabilitást mutattak az eredeti peptidhez képest. Az agyi endotél sejtek életképességére egyik vizsgált peptid sem hatott citotoxikusan. A jobb vér-agy gát permeabilitás, az antinociceptív hatás és a megnövekedett enzimatisz rezisztencia mind azt bizonyítja, hogy ezen peptidek prekursoroként szolgálhatnak opioid gyógyszerek fejlesztésében.

Vas(II)-glioxim komplex vegyületek Mössbauer-vizsgálata

Lengyel Attila, Kuzmann Ernő, Homonnay Zoltán, Ifj. Várhelyi Csaba*, Szalay Roland, Klencsár Zoltán**, Várhelyi Csaba*

Eötvös Lóránd Tudományegyetem, Kémiai Intézet, Magkémiai Laboratórium, Budapest

** Babes-Bolyai Tudományegyetem, Kolozsvár*

*** MTA Természettudományi Kutatóintézet, Budapest*

Kivonat

Schlenk-technikával állítottunk elő számos $[\text{Fe}(\text{R1-R2-DioxH})_2\text{L}_2]$ összegképlettel megadható vas-dioxim komplexet, ahol R1, R2 metil és izopropil, L pedig mintaként eltérő szerves ligandum. A vas-dioxim komplexeket ^{57}Fe Mössbauer-spektroszkópiával vizsgáltuk. A vegyületek Mössbauer-spektrumaiból meghatároztuk az ezekre a komplexekre jellemző Mössbauer-paramétereket. A Mössbauer-spektroszkópiai mérések eredményeinek alapján a $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{Diox})_3(\text{BOH})_2]$, $[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(2\text{-imidazolidon})_2]$ és $[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(2\text{-amino-pirimidin})_2]$ komplexeket sikerült egyfázisú terméként előállítanunk. Megállapítottuk, hogy $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{Diox})_3(\text{BOH})_2]$ esetében a vas kisspínű Fe(II) oxidációs állapotban van, míg $[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(2\text{-imidazolidon})_2]$ és $[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(2\text{-amino-pirimidin})_2]$ esetében nagyspínű Fe(II) oxidációs állapotban van. Bebizonyítottuk, hogy a $[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(2\text{-imidazolidon})_2]$ kvadrupólus vonalparájának asszimetriája a komplex textúráltságának a következménye.

Abstract

We prepared many various iron-dioximato complexes with Schlenk-technique. The generic formula for these compounds is $[\text{Fe}(\text{R1-R2-DioxH})_2\text{L}_2]$ where R1 and R2 is either metil or izopropil, and L is variuos orgnic ligands. We studied these complexes with the help of ^{57}Fe Mössbauer-spectroscopy. We succeeded to prepare phase pure, uncontaminated $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{Diox})_3(\text{BOH})_2]$; $[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(2\text{-imidazolidon})_2]$ and $[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(2\text{-amino-pirimidin})_2]$ complexes. We found that the iron is in lowspin Fe(II) state in the case of $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{Diox})_3(\text{BOH})_2]$, while within $[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(2\text{-imidazolidon})_2]$ and $[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(2\text{-amino-pirimidin})_2]$ the iron is in highspin Fe(II) state. We also confirmed that the assimetry in $[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(2\text{-imidazolidon})_2]$ spectra is caused by texture effect.

I. BEVEZETÉS

Az iparban köztes terméként előforduló dioximok és a belőlük képzett komplexek napjainkban egyre nagyobb figyelmet kapnak a biokémiai kutatások között. Ugyanis ezek a vegyületek képesek egyes aminosavak működését aktiválni, vagy gátolni, így például a virológia területén lehetséges lehet oltóanyagként történő felhasználásuk [1]. Problémát jelent azonban, hogy amíg például a réz központi atommal rendelkező komplexek gond nélkül előállíthatóak, addig a biológiailag fontosabb vas-komplexek esetében az előállítás során problémák léphetnek fel a fázistisztasággal sok ligandum esetében. A vas-dioxim komplexek biológiai hatása a központi vázhoz kapcsolt ligandumok, és ezek helyzetének függvénye. Ezért különösen fontos meghatároznunk, a milyen ligandumokkal képezhető vas-dioxim komplex, valamint milyen ezeknek a vegyülteknek a térszerkezete. A komplexek közül egyet sem sikerült egykristályként előállítanunk, így szerkezetük röntgendiffrakciós módszerrel történő kutatása problémákba ütközött. Megoldást kínál a problémára a Mössbauer-spektroszkópia, amely segítségével többfázisú mintákból is közvetlenül nyerhetünk információkat a központi vas-atom elektronpályáinak sajátosságaira. Németh és munkatársai

(2008) [2] Mössbauer-mérések és DFT számítások alapján megállapították, hogy a vas Fe(II) oxidációs állapotban van bizonyos vas-dioxim komplexekben; és az axiális helyzetű ligandum jelentősen befolyásolhatja az izoméreltolódást és a kvadrupólus felhasadást. Kuzmann és munkatársai (2012) [3] kimutatták, hogy a vas-dioxim komplexekben a vas axiális helyzetű ligandumok hiányában nagyspínű állapotban van, míg a kisspínű állapot csak az axiális helyzetű ligandum esetén lép fel. Kutatásunk célja volt, hogy meghatározzuk újonnan előállított vas-glioxim komplexekre jellemző Mössbauer-paramétereket; meghatározzuk a minták fázistisztaságát és lehetséges szennyeződéseit valamint meghatározzuk a vas-dioxim komplexekben a vas-atom spín és oxidációs állapotát.

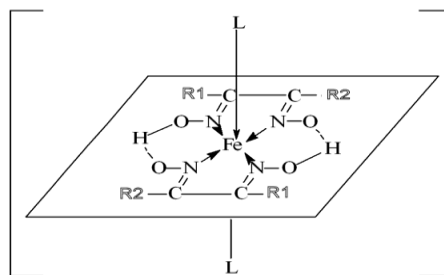
II. KÍSÉRLETI ELJÁRÁS

A. Mintaelőállítás

A minták előállítása az Eötvös Lóránd Tudományegyetemen, illetve a Babes-Bolyai Tudományegyetemen történt. A BOH axiális ligandummal rendelkező minták előállítása során először az alapanyagokat: 3 mmol $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ -t, 9 mmol dioximot és 9 mmol H_3BO_3 -t 100ml $\text{H}_2\text{NOH} \cdot \text{HCl}$ -os vízben oldottunk fel. Majd az elegyet 60 °C-on főztük 30 percig, majd hozzáadtunk 5mmol boraxot. Ezután újabb 2 óra főzés következett. Az elkészült mintákat szűrtük, majd jéghideg vízzel, esetenként etil-alkohollal mostuk, végül szárítottuk. Az Eötvös Lóránd Tudományegyetemen készült preparációk nitrogén atmoszféra alatt Schlenk-technikával készültek, a Kolozsvári minták esetében az előállítás és szárítás levegőben történt.

1. táblázat A vizsgált komplexek listája

1201	$[\text{Fe}(\text{Metil-i-butyl-szemikarbazon})_2\text{Py}_2]$	1218	$[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(3\text{-metil-piridin})_2]$
1201	$[\text{Fe}(\text{Metil-i-butyl-szemikarbazon})_2\text{Py}_2]$	1219	$[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(4\text{-diMe-amino-piridin})_2]$
1202	$[\text{Fe}(\text{Metil-i-butyl-szemikarbazon})_2(3\text{-Me-Py})_2]$	1220	$[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(2\text{-Br-piridin})_2]$
1203	$[\text{Fe}(\text{Metil-i-butyl-szemikarbazon})_2(3,5\text{-diMe-Py})_2]$	1221	$[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(4\text{-HO-difenil-amin})_2]$
1204	$[\text{Fe}(\text{Metil-i-butyl-szemikarbazon})_2(\text{lepidin})_2]$	1222	$[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(2\text{-amino-pirimidin})_2]$
1205	$[\text{Fe}(\text{Metil-i-butyl-tioszemikarbazon})_2\text{Py}_2]$	1223	$[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(\text{imidazol})_2]$
1206	$[\text{Fe}(\text{Metil-i-butyl-tioszemikarbazon})_2(\text{lepidin})_2]$	1224	$[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(4\text{-Cl-anilin})_2]$
1207	$[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2\text{Py}_2]$	1225	$[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(\text{diizopropil-amin})_2]$
1208	$[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(\text{lepidin})_2]$	1226	$[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(3\text{-Cl-anilin})_2]$
1209	$[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(\text{lutidin})_2]$	1227	$[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(3,5\text{-dimetil-piridin})_2]$
1210	$[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(3\text{-HO-anilin})_2]$	1228	$[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(\text{o-toluidin})_2]$
1211	$[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(\text{difenil-amin})_2]$	1229	$[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(\text{m-toluidin})_2]$
1212	$[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(2\text{-naftil-amin})_2]$	1230	$[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(2\text{-amino-5-pikolin})_2]$
1213	$[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(4\text{-(4-nitrobenzil)-Py})_2]$	1231	$[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(\text{benzimidazol})_2]$
1214	$[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(2\text{-amino-piridin})_2]$	1232	$[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(\text{tetrametil-pirazin})_2]$
1215	$[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(2\text{-imidazolidon})_2]$	1233	$[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(\text{o-tolidin})_2]$
1216	$[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(3,4\text{-dimetil-piridin})_2]$	SZR	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{Diox})_3(\text{BOH})_2]$



1. ábra. A glioximok általános szerkezete

Az 1. ábra az előállított komplexek általános szerkezetét mutatja, ahol: R1: metil; R2: i-propil, metil; L: piridin, 3-metil-piridin, lepidin, lutidin, difenil-amin, 2-imidazolidon, 2-metil-piridin, 2-amino-pirimidin, tetrametil-pirazin, illetve BOH. A mintákból 30mg/cm² felületi sűrűségű lapokat állítottunk elő, a Mössbauer-mérésekhez. Az 1. táblázatban található az összes vizsgált komplex felsorolása.

B. Mössbauer-spektroszkópia

Az kutatás egyik alapvető kérdése a vas-dioxim komplexekben jelenlévő vas, oxidációs és spin állapota. A Mössbauer-spektroszkópia rendkívül jól alkalmazható a probléma megoldására, mivel segítségével jól meghatározható vas oxidációs és spin állapota [4,5]. A Mössbauer-spektroszkópia – az atommagok gamma sugárzásának a visszalökődésmentes fluoreszcenciarezonancián alapuló anyagvizsgálati módszer –, ami nem követeli meg, hogy a minta feltétlenül kristályos állapotú legyen és a minta roncsolása nélkül, minimális minta előkészítés mellett is elvégezhető. A technika további előnye, hogy az 57-es tömegszámú vas izotóp (ami a leggyakrabban használt Mössbauer-aktív atommag) mintegy 3 m/m/%-ban megtalálható a természetes vasban is. A Mössbauer-paramétereket összevetve a mintákra vonatkozó előzetes elvárásokkal, valamint a szakirodalomban [4] megadott értékekkel meghatározhatjuk a vas spin és oxidációs állapotát. A Mössbauer-paraméterek közül az a kémiai alkalmazások esetén az egyik legfontosabb az izomereltolódás (1), amely a vas atommagjának helyén mérhető elektronsűrűséggel arányos

$$\delta_c = C\Delta\rho_e(0)\frac{\Delta R}{R} \quad (1)$$

ahol, δ az izomereltolódás, $\Delta\rho_e(0)$ azelektronsűrűség megváltozása az atommag helyén, $\Delta R/R$ az atommagsgarának megváltozása, és C az átmentre jellemző konstans. A másik Mössbauer-paraméter a kvadrupólus felhasadás (2), ami a Mössbauer-aktív mag környezetében lévő töltés eloszlás mértékével arányos

$$\Delta E_Q = \frac{eQV_{zz}}{2}\sqrt{1+\eta^2/3} \quad (2)$$

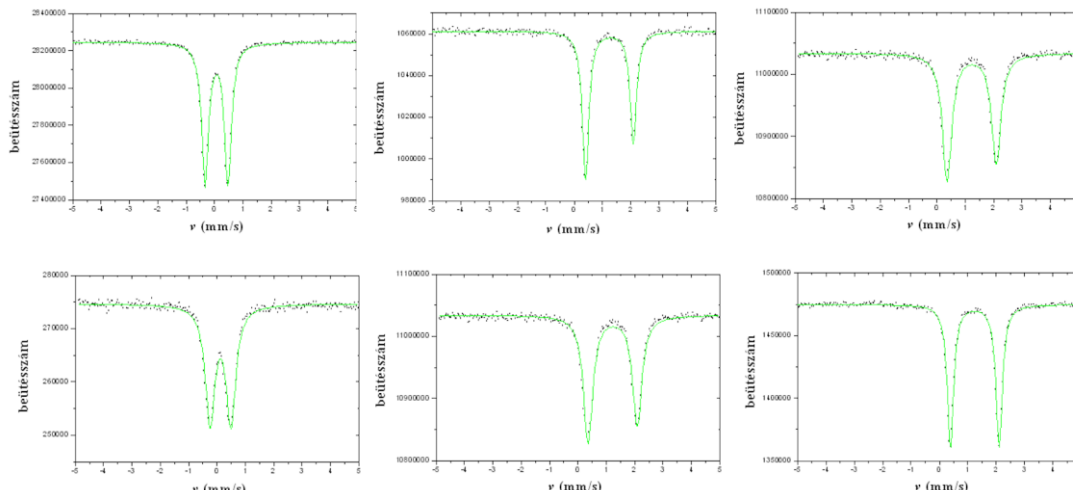
ahol ΔE_Q a kvadrupólus felhasadás (energia egységben kifejezve), e az elektromos töltésegység, Q a kvadrupólus momentum, V_{zz} az elektromos térgradienst jellemző vektor legnagyobb főtengetely komponense, η pedig az asszimetria paraméter.

A kutatás során Wissel és Ranger típusú Mössbauer-spektrométereket használtunk. Állandó gyorsulási forrásmozgatást, transzmissziós geometriát alkalmaztunk. A por állagú mintákból 30mg/cm² lapokat készítettünk a mérésekhez. A mérések egy-egy napig tartottak. A Mössbauer-spektrumokat szobahőmérsékleten, illetve cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén vettük fel, utóbbit Leybond típusú átfolyós kriosztáttal biztosítottuk. Sugárforrásunk 50 mCi aktivitású, ⁵⁷Co/Rh sugárforrás volt. A Mössbauer-spektrumokat a Mosswin kóddal [6]

értékeltük ki, a görbéket a legkisebb négyzetek elve alapján illesztettük. Az izoméreltolódásokat az α -vasra vonatkoztatva adjuk meg.

III. EREDMÉNYEK

A 2. ábrán láthatóak a fontosabb Mössbauer-spektrumaink.



2. ábra Mössbauer-spektrumok (fentről lefelé és jobbról balra: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{Diox})_3(\text{BOH})_2]$ szobahőmérsékleten, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{Diox})_3(\text{BOH})_2]$ cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén, $[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(2\text{-imidazolidon})_2]$ szobahőmérsékleten, $[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(2\text{-amino-pirimidin})_2]$ szobahőmérsékleten, $[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(2\text{-imidazolidon})_2]$ cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén, $[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(2\text{-imidazolidon})_2]$ szobahőmérsékleten 54,7°-ban)

A $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{Diox})_3(\text{BOH})_2]$ szobahőmérsékleten és cseppfolyósnitrogén hőmérsékletén felvett spektrumára egy kvadrupólus vonalpár illeszthető. A $[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(2\text{-imidazolidon})_2]$ és $[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(2\text{-amino-pirimidin})_2]$ szobahőmérsékleten felvett spektrumaira, valamint a $[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(2\text{-imidazolidon})_2]$ 78 Kelvinen felvett spektrumára egy aszimmetrikus dublett illeszthető. A $[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(2\text{-imidazolidon})_2]$ 54.7 fokban szobahőmérsékleten felvett spektrumára egy szimmetrikus dublett illeszthető. A 2. táblázatban láthatóak a Mössbauer-spektrumok Mössbauer-paraméterei.

2. táblázat Mössbauer-paraméterek

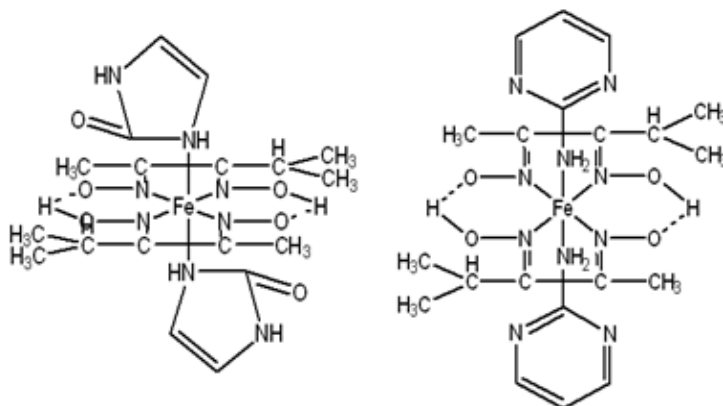
minta	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	W (mm/s)
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{Diox})_3(\text{BOH})_2]$ szobahőmérsékleten	$0,072 \pm 0,000$	$0,803 \pm 0,001$	$0,292 \pm 0,001$
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{Diox})_3(\text{BOH})_2]$ 78 Kelvinen	$0,122 \pm 0,001$	$0,726 \pm 0,002$	$0,378 \pm 0,003$
$\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(2\text{-imidazolidon})_2]$ 25 °C	$1,245 \pm 0,001$	$1,682 \pm 0,002$	$0,277 \pm 0,003$
$[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(2\text{-amino-pirimidin})_2]$ 25 °C	$1,225 \pm 0,001$	$1,734 \pm 0,002$	$0,395 \pm 0,003$
$[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(2\text{-imidazolidon})_2]$ 78 K	$1,321 \pm 0,000$	$2,623 \pm 0,001$	$0,295 \pm 0,001$
$[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(2\text{-imidazolidon})_2]$ 54,7°; 25°C	$1,247 \pm 0,001$	$1,720 \pm 0,002$	$0,274 \pm 0,002$

IV. DISSZKUSZIÓ

A $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{Diox})_3(\text{BOH})_2]$ esetében egyértelmű a spektrum felbontása, azonban a $[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(2\text{-imidazolidon})_2]$ és $[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(2\text{-amino-pirimidin})_2]$ komplexek spektrumaiban látható nagymértékű asszimetria magyarázatra szorul. Az asszimetria oka lehet: Goldanski-Karyagin effektus, texturáltság és több vonalpár szuperpozíciója, utóbbi esetben a fázis tisztaság nem teljesül. A $[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(2\text{-imidazolidon})_2]$ cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén felvett Mössbauer-spektruma szintén tartalmazza az asszimetriát, így a rácsrezgés sajátoságaiból fakadó Goldanski-Karyagin effektus kizárható. A $[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(2\text{-imidazolidon})_2]$ 54,7 fokban [5] felvett Mössbauer-spektrumában nem található meg az asszimetria, így biztosra vehető, hogy nincs szó a vonalpárok szuperpozíciójáról, hanem a minta texturáltsága volt a vonalpár asszimetriájának oka.

A Mössbauer-mérések alapján a fentebb említett vegyületekben a vas egyetlen mikrokörnyezetben van, tehát fázistiszta termékeket kaptunk. A porröntgen diffraktometriai mérések ezt a tényt megerősítik. Az előzetes kutatások eredményeivel megegyezően [2], [3] azt állapítottuk meg (az izoméreltolódás és kvadrupólus felhasadás értékeinek, az irodalmi adatokkal [4] történő összevetése alapján), hogy a vas $\text{Fe}(\text{II})$ oxidációs állapotban található mindegyik komplexben. A kutatás során vizsgált többi vas-dioxim komplexben és szemikarbazon, illetve tioszemikarbazon származékban jelentős mennyiségű $\text{Fe}(\text{III})$ szennyeződést találtunk. Meglepő módon a szennyező fázisok közt mágneses komponensek is előfordultak, amelyeket Mössbauer-paramétereik hőmérséklet függése alapján gőtitnek azonosítottunk.

A $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{Diox})_3(\text{BOH})_2]$ esetében az előző kutatásoknak megfelelően, azt találtuk, hogy a vas kispínű állapotban van. A vas meglepő módon azonban nagypínű a $[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(2\text{-imidazolidon})_2]$ és $[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(2\text{-amino-pirimidin})_2]$ komplexekben, ami axiális ligandumok hiányában jellemző állapot. Az axiális helyzetű ligandumok létezésére a $[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(2\text{-imidazolidon})_2]$ és $[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(2\text{-amino-pirimidin})_2]$ komplexekben két bizonyíték adható: egyrészt a Mössbauer-paramétereikben jelentős eltérés tapasztalható, ami másképp nem lenne magyarázható (mivel a planáris váz mindkét komplexben egyforma). Másodrészt, ha elemezzük a molekulák feltételezett szerkezetét (3. ábra), az axiális helyzetű ligandumok elektrondonor erősségeivel magyarázhatóvá válnak a Mössbauer-paraméterek eltérései.



3. ábra A $[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(2\text{-imidazolidon})_2]$ és $[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(2\text{-amino-pirimidin})_2]$ komplexek feltételezett szerkezete

A $[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(2\text{-imidazolidon})_2]$ esetében a vashoz kapcsolódó nitrogén egy aromásgyűrű tagja, amíg a $[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(2\text{-amino-pirimidin})_2]$ komplexben egy aminocsoport tagja. Az várható, hogy az erősebb elektrondonor aromásgyűrű miatt, a $[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(2\text{-imidazolidon})_2]$ molekulában a vas 3d pályáin nagyobb elektronsűrűséget tapasztalunk, mint az aminocsoport által kordinált vas esetében a $[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(2\text{-amino-pirimidin})_2]$ komplexben. Ezekben a komplexekben a nitrogén atomok π -vizsontkoordinációja a vas 3d pályáin növeli az elektronsűrűséget, ami árnyékoló hatása révén csökkenti a vas helyén mérhető s elektronsűrűséget. Az (1) egyenlet alapján a mag helyén a csökkenő s elektronsűrűség, az izoméreltolódás növekedését okozza. Összegezve a nagyobb izoméreltolódás, nagyobb elektronsűrűséget jelent a 3d pályákon. Ez a feltételezés megegyezik a mért értékekkel.

V. ÖSSZEFOGLALÁS

Kijelenthetjük, hogy a $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{Diox})_3(\text{BOH})_2]$, $[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(2\text{-imidazolidon})_2]$ és $[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(2\text{-amino-pirimidin})_2]$ komplexek előállíthatók egyfázisú termékként. Ezekben a vegyületekben a vas minden esetben Fe(II) oxidációs állapotban van. A vas a $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{Diox})_3(\text{BOH})_2]$ komplexben kispínű, amíg a $[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(2\text{-imidazolidon})_2]$ és $[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(2\text{-amino-pirimidin})_2]$ komplexben nagyspínű állapotban van. Ennek a spinváltásnak az oka, az axiális helyzetű ligandumok által okozott torzulás a vas 3d pályáiban. A $[\text{Fe}(\text{Me-i-propil-DioxH})_2(2\text{-imidazolidon})_2]$ komplex esetében számolnunk kell a kvadrupólus vonalpár asszimetriájával, melynek oka a minta texturáltsága.

Köszönetnyilvánítás: A kutatást a T68135 számú OTKA projekt részben támogatta.

Hivatkozások

- [1] T. Komai, R. Yagi, H. Suzuki-Sunagawa, Y. Ishikawa, A. Kasuya, S. Miyamoto, H. Handa, T. Nishigaki, Inhibition of HIV-1 Protease by Oxim Derivates, Biochemical and Biophysical Research Communications 230, 557-561,1997
- [2] Z. Németh, E. Kuzmann, A. Vértes, A. Kovács, Cs. Várhelyi Jr., Cs. Várhelyi, Mössbauer study of $[\text{Fe}(\text{Dioximato})_n\text{L}_2]$ mixed coordination compounds, Hyperfine Interactions 185 159-165, 2008
- [3] E. Kuzmann, Z. Homonnay, Z. Németh, A. Vértes, Z. Klencsár, Cs. Várhelyi Jr., Cs. Várhelyi, Mössbauer Study of Novel Iron(II) Complexes with Oximes in Low Spin and High Spin States, Radiation Physics and Chemistry, 1 (2012) 632-634
- [4] N. Greenwood, T. Gibb, *Mössbauer-spectroscopy*, Chapman and Hall, London, 1972
- [5] E. Kuzmann, Z. Homonnay, S. Nagy, K. Nomura, *Mössbauer Spectroscopy*, in: A. Vértes, S. Nagy & Z. Klencsár (eds.), Handbook of Nuclear Chemistry, DOI 10.1007/978-0-387-30682-7_3, Springer Science+Business Media B.V. 2010, pp 3-65.
- [6] Z. Klencsár, E. Kuzmann, A. Vértes, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles 210, No.1 105, 1996

A mecseki uránbánya rekultivációjának ellenőrzése bioindikációs módszerrel

Máté Borbála*¹, Horváth Mária¹, Somlai János¹, Kovács Tibor¹

¹*Pannon Egyetem, Radiokémiai és Radioökológiai Intézet, Veszprém*

Absztrakt

A mecseki rekultivált uránbánya területén végzett monitoring tevékenységek alapján az izotóp koncentrációk szignifikáns Pb-210 izotóp többletet mutatnak. 2001 óta termesztettünk dohánynövényt a rekultivált területeken, és a környező településeken. Ebben a munkában a 2011. év eredményeit foglaljuk össze. A dohányminták analízise alapján kijelenthető, hogy a Po-210 és Pb-210 már a frissen gyűjtött minták esetében is egyensúlyban van, ezáltal a gamma-spektrometriai Pb-210 mérés kiváltható a kisebb anyagszükségletű alfa-spektrometriai méréssel. 20 dohány- és talajminta Pb-210 izotóp aktivitásának meghatározása alapján megállapítható, hogy a dohánynövény alsólevelei és a talaj Pb-210 aktivitáskoncentrációja között a kisebb (20-100 Bq/kg) tartományban az összefüggés kvázi lineáris.

Abstract

Following the monitoring activities at the remedied uranium mine sites in Mecsek Mountains the isotopic equilibrium shows significant Pb-210 surplus. Tobaccos were grown at the remedied sites and nearby areas. In this study results measured in 2011 are concluded. The Po-210 and Pb-210 isotopes are in equilibrium in freshly collected samples, thus the gamma-spectrometry can be replaced by alpha-spectrometry with lower sample requirement. From the determination of Pb-210 in 20 tobacco and soil samples it can be concluded that between the Pb-210 concentration of lower leaves and soil the function is quasi linear in the lower range (20-100 Bq/kg).

BEVEZETÉS

A természetes eredetű radionuklidok számos természetes, nem megújuló erőforrásban is jelen vannak [1]. Az emberi tevékenység során, amikor is az adott közet feldolgozásra, hasznosításra kerül, a keletkező termékben, melléktermékben, hulladékban koncentráltan megjelenhetnek a természetes eredetű radioizotópok. Ezeket az anyagokat a szakirodalom a NORM/TENORM [2] mozaikszóval szokta említeni, ami az angol rövidítéséből ered (Naturally Occurring Radioactive Materials/Technologically Enhanced NORM).

Magyarországon az egyik legnagyobb kiterjedésű NORM lerakó a mecseki uránbánya területe, lerakói [3]. Az uránbánya bezárását (1996) követően a rekultiváció 2008-ban befejeződött. A területen elhelyezett meddő és zagy urántartalma a feldolgozási eljárásoknak köszönhetően nem jelentős. A Ra-226 izotóptól kezdve a láányelemek, a Pb-210 és a Po-210 izotópok migrációja már gyengén savas közegben is jelentős, melynek oka a fizikai migráció (a radon láányelemeként, a radonemanációt követő gázdifúzió révén való mobilizáció) [1]. Így ezen izotópok vizsgálata javasolt, mint indikátor elemek.

A lerakók környékére kijutó radionuklidok beépülhetnek a táplálékláncba közvetlenül a talaj-növény-állat felvételi úton, vagy közvetetten a szennyezett talajvízzel vagy felszíni vízzel történő öntözés vagy vízfogyasztás során. Így a táplálékláncba, az élő szervezetekbe történő bejutás nyomon követésével, az emberi expozíció is előre jelezhető, de mindehhez a környezeti paraméterek radionuklidok mobilitására gyakorolt hatásának és a felvételi útvonalaknak a pontos ismerete elengedhetetlen [4].

Ezen okok miatt a monitoring eszközök nélkülözhetetlenek, mind a szennyezett területek, mind pedig a puffer területek környékén [5]. S bár a környezeti elemek vizsgálata (talaj,

üledék, talajvíz) nyomon követi a változásokat, számos radioaktív izotópot magasabb koncentrációban tartalmazó lerakó esetén a kismértékű migrációt a környezet elemeibe (melyek később jelentősek lehetnek) nem, vagy csak rendkívül nehezen, magas költségek mellett lehet vizsgálni. Megoldást ezen területek monitorozása esetén az érzékeny biomonitoring rendszerek jelenthetik, melyek megfelelő bioindikátorokkal időben jelezik a radionuklidok kismértékű migrációját is. [6].

A dohánynövény előszeretettel, széles körben alkalmazott bioindikátor [7], korábban is sok tanulmány született a nehézfém-felvételének vizsgálatáról a talajtípus és egyéb termesztési körülmények függvényében [8]. A Po-210 és Pb-210 koncentráció vizsgálatáról a dohánynövényben csak az elmúlt 10 évben több mint 100 publikáció jelent meg. A dohányt több szempontból is szívesen alkalmazzák, mint polónium és ólom bioindikátor, már a 60-70-es években számos cikk jelent meg a cigaretta füst polónium-tartalmáról [9] [10]. A Po-210 izotóp megkötése történhet a növény levelén keresztül [11] és a gyökéren keresztül [12], habár az egzakt felvételi útvonal még nem meghatározott.

Munkánk célja a dohánynövény bioindikátorként való alkalmazásának vizsgálta NORM területeken, a mecseki rekultivált uránbánya és környékének, mint modell terület vizsgálatával.

ANYAG ÉS MÓDSZEREK

A vizsgált terület

2001 óta folyamatosan termesztünk dohánynövényt a rekultivált uránbánya területein, valamint a környező településeken. A kiválasztott területek és környékbeli települések dohánytermesztési pontjait mutatja az 1. ábra. A jelen tanulmány a 2011-es év eredményeit mutatja be.



1. ábra: Dohánytermesztési területek

Két növény termesztése és begyűjtése történt meg termesztési területenként, kivéve Pécs-Szabolcsot és Pellérd I.-et, ahol is csak egy növény begyűjtésére volt lehetőségünk.

Dohánynövény ültetése és a minták begyűjtése

A dohánynövények május-június hónapban kerültek kiültetése, a begyűjtést augusztus-szeptember hónapokban végeztük. A mintavétel során az egész növény begyűjtésre került, valamint a gyökérszónából 2-3 kg talajmintát is vettünk. A talaj és a növény különböző részeinek (gyökér, alsó levél, szár, felső levél) Po-210 koncentrációját vizsgáltuk.

A válogatott növényi részeket szobahőmérsékleten szárítottuk (a polónium elillanásának minimalizálása érdekében) és őröltük, a talajminták szintén szárítás után dörzsmozsárral voltak finom szemcsékre aprítva.

Mintaelőkészítés

Mintaelőkészítéshez 2 g légszáraz dohány és talajmintát mértünk be analitikai mérleg segítségével, majd ismert mennyiségű Po-209 nyomjelző izotópot adtunk minden mintához. A feltárás klasszikus kombinált savas eljárással, cc HNO₃, cc. HCl és desztillált vizes bepárlással történt [13]. A mintaelőkészítés utolsó lépéseként 100 ml 0,5 M-os törzsoldatot készítettünk a mintákból.

A forráskészítést spontándeponizációs eljárás jelentette 8 órán keresztül 80°C-on. 100 mg aszkorbinsavat adtunk a deponizáció kezdetekor a mintákhoz a Fe³⁺ redukálása érdekében. A deponizációt magas nikkeltartalmú saválló acéllemezre végeztük (WNR. 1.4539, DIN 17740, 25% Ni). A leválasztási hatásfok 85–90% közé esett.

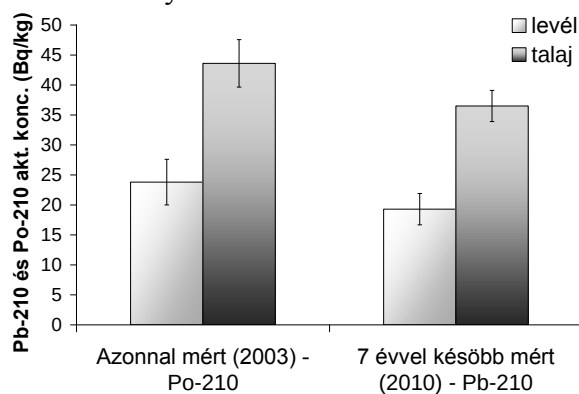
Alfa-spektrometria

Detektáláshoz "Ortec Soloist alpha-spectrometer" félvezető (PIPS) detektort használtunk. A forrást vákuumban mértük. A mérési idő 80 000 s volt [13]. A kimutatási határ – 95 %-os konfidencia szint mellett – 0,5·10⁻³ és 2,1·10⁻³ Bq között változott [14].

EREDMÉNYEK

Melyik izotóp mérése a legoptimálisabb a dohánynövényben?

Munkánk során az első, alapvető kérdés, amely tisztázást igényelt, hogy mely izotóp vizsgálata adja a legrepresentatívabb eredményeket. A válasz megtalálása érdekében vizsgáltuk ugyanazon talaj és növényminták ólom és polónium koncentrációját. A 2. ábrán példaként egy kővágószőlősi növényminta eredményeit tüntettük fel.



	Po-210 akt. konc. (Bq/kg)	Pb-210 akt. konc. (Bq/kg)
levél	23,8±3,8	19,3±2,6
talaj	43,6±4,0	36,5±2,6

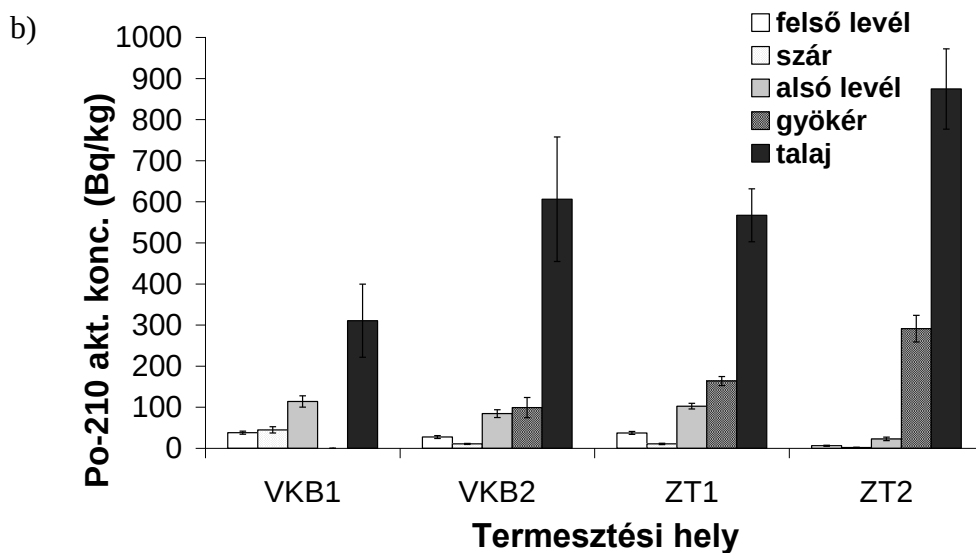
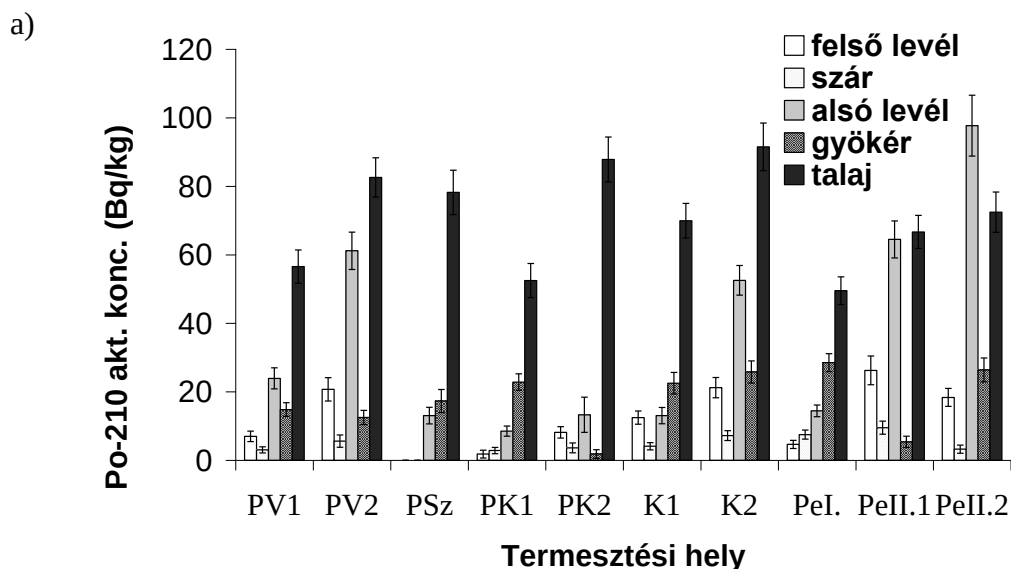
2. ábra: Pb-210 és Po-210 izotópok koncentrációjának vizsgálata ugyanazon mintában

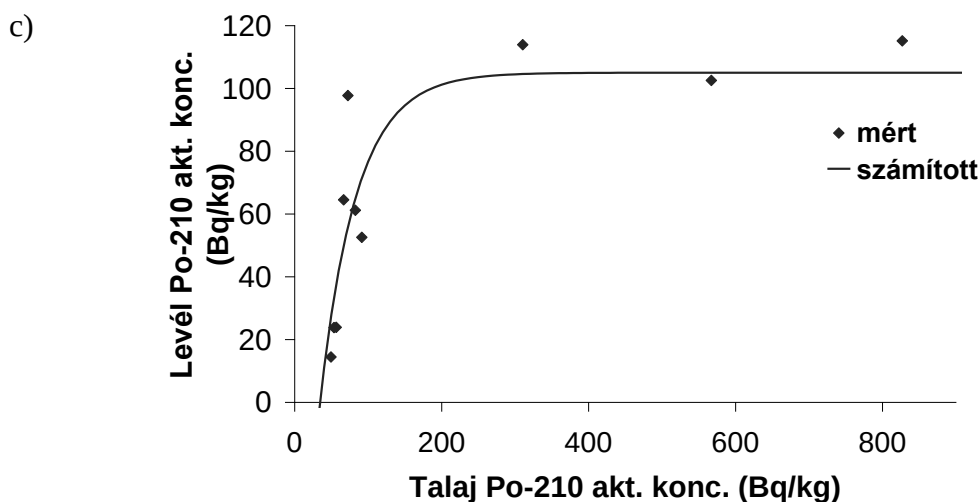
Az ábra alapján látható, hogy a növény és talaj-minták izotóp koncentrációja minden esetben a mérési hibahatáron belül összemérhető, egyensúlyi képet mutat, mely arra enged következtetni, hogy lényegében mindegy, hogy mely izotóp vizsgálatát végezzük el a növényben, ha a mintavételt követően azonnal van lehetőségünk az összes mintát feldolgozni, akkor célszerű a Po-210 izotóp koncentrációját meghatározni. Viszont, ha nincs lehetőség azonnali mérésre, célszerű a szekuláris egyensúlyt megvárni, és inkább a Pb-210-re vonatkozó adatokat megadni, hiszen a bomláskorrektíós faktor nagyobb bizonytalansággal terhelt az idő előrehaladtával ($T_{1/2}$ Po-210: 138,4 nap, $T_{1/2}$ Pb-210: 22,4 év).

A dohánynövény mely részének vizsgálata a legcélszerűbb?

A rekultiváció állapotának pontos feltérképezéséhez meg kell állapítani, hogy a dohány növény mely részét kell vizsgálni, hol akumulálnak a legnagyobb mennyiségben az izotópok.

A 4. ábra mutatja a kis radionuklid koncentrációjú területeken (a) rész) és nagy radionuklid koncentrációjú területeken (b) rész) termesztett növények részeinek és a talajnak Po-210 aktivitáskonzentrációját. Az ábra c) része ábrázolja az összefüggést a növény alsó levele és a talaj Po-210 aktivitáskonzentrációja között.





3. ábra: a) Po-210 aktivitáskonzentrációjának vizsgálata kis radionuklid koncentrációjú talajon termesztett dohánynövények esetén [P-Pécs (V: Vasas, Sz: Szabolcs, K: Kovácslelep), K-Kővágószőlős, Pe-Pellérd]; b) a rekultivált területeken termesztett növények és a talaj vizsgálatának eredményei (VKB: bányavíz kezelő bázis, ZT: zagytározó); c) Po-210 koncentráció a talajban és a dohány alsó levelében (A_{lmax} : 105 Bq/kg, k : 0.02; A_{t0} : 34 Bq/kg)

Az ábrán látható eredmények alapján elmondható, hogy a dohánynövény alsó levele és gyökere tartalmaz a legmagasabb mennyiségben Po-210-et.

A c) rész alapján elmondható, hogy telítési görbének megfelelő összefüggés áll fent a növény alsó levelének és a talaj Po-210 koncentrációja között, mely a kis (200 Bq/kg alatti) tartományban kvázi lineáris képet mutat. Ez a tartomány pedig a terület radiológiai sajátosságai alapján az indikációs koncentráció tartomány.

A telítési görbe elméleti egyenlete:

$$A_l = A_{lmax} \cdot (1 - e^{-k \cdot (A_t - A_{t0})}) \quad (1)$$

Ahol:

A_l : a levél Pb-210 aktivitás-koncentrációja (Bq/kg)

A_{lmax} : a becsült telítési érték a levélben (105 Bq/kg)

k : paraméter, a görbe meredeksége (0,02)

A_t : a talaj Pb-210 aktivitás koncentrációja (Bq/kg)

A_{t0} : a talajban feltételezett legalacsonyabb Pb-210 aktivitás koncentráció (34 Bq/kg)

Fontos megjegyezni, hogy sok esetben ellenőrzés céljára is legegyszerűbb az alsó levelet leszakítani még mielőtt a teljes növényt begyűjtenénk, így több minta vizsgálatára van lehetőség ugyanazon évben, a mérési hibákat csökkentve.

ÖSSZEFOGLALÁS

A mecseki uránbánya rekultivációjának kezdetétől fogva vizsgáljuk a rekultiváció hatékonyságát és ennek a hatékonyságnak a legszignifikánsabb indikátorait. A területen élő növénytársulások monitorozása jó megoldásnak látszik, azonban a vegetáció inhomogenitása könnyen megtévesztő és nehezen összehasonlítható eredményeket adhat. Munkánk során 10 éve kezdtünk dohánynövény termesztésbe a rekultivált területen. A növény eddigi tapasztalataink szerint ideális bioindikátornak: élettani szempontból ellenálló, élettartama optimális és nem utolsó sorban nagy levélfelülete és Pb/Po akkumulációs képessége miatt is megfelelő. A vizsgálataink során bizonyítottuk, hogy a dohánynövény érzékeny választ ad a

talaj Po/Pb koncentrációjának változására. Az eddigi mérések alapján megállapítható hogy nincs szükség a Pb-210 mérésére, elegendő a Po-210 azonnali alfa-spektrometriai meghatározása is, amely szintén alkalmazható a talaj Pb koncentrációjának kismértékű kimutatására is a dohánynövényen keresztül. A vizsgálataink alapján az alsó levelek mérésén keresztül pontosabb eredményeket kaphatunk, ezért azok mérését javasoljuk. A rekultivált terület 15 km sugarú körében elhelyezkedő településein termesztett dohánynövényekben Po/Pb növekedést nem tapasztaltunk.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ez a kutatás a Magyar Kutatási Alap támogatásával (OTKA No. K 81975 and K 81933) és a TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0. projekt keretein belül jöhetett létre.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Vandenhove H, Gil-Garcia C, Rigol A and Vidal M 2009 New best estimates for radionuclide solid-liquid distribution coefficients in soils. Part 2. Naturally occurring radionuclides *J. Environ. Radioact.* **100** 697–703
- [2] Kathren R L 1998 Norm sources and their origins *Appl. Radiat. Isot.* **49** 149–168
- [3] Juhász L, Szerbin P and Czoch I 2005 Evaluation of the technologically enhanced naturally occurring radioactive material in Hungary *Int. Congr. Ser.* **1276** 367–368
- [4] Maity S, Mishra S, Bhalke S, Pandit G G, Puranik V D and Kushwaha H S 2011 Estimation of distribution coefficient of polonium in geological matrices around uranium mining site *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **290** 75–79
- [5] Vaupotič J and Kobal I 1999 Release of radium from an abandoned uranium mine site : Žirovski Vrh uranium mine, Slovenia *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **241** 107–111
- [6] Burger J 2007 A model for selecting bioindicators to monitor radionuclide concentrations using Amchitka Island in the Aleutians as a case study *Environ. Res.* **105** 316–323
- [7] Gombert S, Asta J and Seaward M R D 2006 Lichens and tobacco plants as complementary biomonitors of air pollution in the Grenoble area (Isère, southeast France) *Ecol. Indic.* **6** 429–443
- [8] Fuhrmann M and Lanzirotti A 2005 ²⁴¹Am, ¹³⁷Cs, Sr and Pb uptake by tobacco as influenced by application of Fe chelators to soil *J. Environ. Radioact.* **82** 3–50
- [9] Radford E P and Hunt V R 1964 Polonium-210: a volatile radioelement in cigarettes *Science* **143** 247–249
- [10] Khater A E M 2004 Polonium-210 budget in cigarettes *J. Environ. Radioact.* **71** 33–41
- [11] Martell E A 1974 Radioactivity of tobacco trichomes and insoluble cigarette smoke particles *Nature.* **249** 215–217
- [12] Skwarzec B, Strumińska D I, Ulatowski J. and Golebiowski M 2001 Determination and distribution of ²¹⁰Po in tobacco plants from Poland *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **250** 319–322
- [13] Kovács T, Nagy K, Somlai J and Szeiler G 2007 Po-210 and Pb-210 concentration of cigarettes traded in Hungary and their estimated dose contribution due to smoking *Radiat. Meas.* **42** 1737–1741
- [14] Currie L A 1968 Limits for qualitative detection and quantitative determination *Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **40** 586–59

**2012. október 9.,
kedd**

további előadások

Dúsított izotópok összetételének meghatározása PGAA módszerrel

Belgya Tamás, Kis Zoltán

MTA Energiatudományi Kutatóközpont, Nukleáris Analitikai és Radiográfiai Laboratórium

A Prompt Gamma Aktivációs Analitika egy roncsolásmentes elem- és izotópanalitikai módszer. Ez különösen fontos olyan esetekben, amikor a vizsgálandó tárgy olyan értéket képvisel, amely lehetetlenné teszi a mintavételezést. Ilyen eset az előzetesen betokozott, nagy értékű dúsított minta, melynek az összetételével vagy tisztaságával kapcsolatosan kétségek merülnek fel. A nukleáris adatok mérésénél, például a neutronbefogási rezonanciák energiaspektrumának a meghatározásánál, elengedhetetlen a minta összetételének, tisztaságának az ismerete, mert ez jelentősen befolyásolja a mérési eredményt.

Nemrég, Bulgáriából származó közepesen dúsított mintákat kaptak az EU JRC IRMM (Geel, Belgium) kutatói, abból a célból, hogy újra mérjék a hafnium izotópok rezonenciabefogási hatáskeresztmetszetét. Felmerült a lehetősége annak, hogy a minták összetétele nem felel meg a mintákra meghatározott adatoknak. Ezért méréseket végeztünk a $^{176,177,178,179}\text{HfO}_2$ dúsított és egy természetes hafnium-oxid mintán, amelyeket alumíniumtokba zártak.

Az előadásban a minták izotóp-összetételének meghatározásra kidolgozott módszert mutatjuk be.

Fém minták vizsgálata PGAA-val és kézi XRF készülékkel

Maróti Boglárka, Belgya Tamás

MTA Energiatudományi Kutatóközpont, Nukleáris Analitikai és Radiográfiai Laboratórium

A PGAA roncsolásmentes, tömbfázis analízisre alkalmas nukleáris analitikai módszer, melyet évek óta alkalmazunk régészeti és anyagtudományi tárgyak, köztük fémek összetételének meghatározására. A módszer alkalmazhatóságának azonban korlátot szab, hogy a fémek esetében a mellékalkotók (pl. Sn, Zn, Pb, As, Sb) analitikai érzékenysége sokszor összemérhető, vagy kisebb, mint a főkomponenseké (pl. Fe, Cu), ezért a detektálás dinamika tartománya nem teszi lehetővé már a százalékos koncentrációnál sem a mellékalkotók kimutatását.

A 2011-ben vásárolt Olympus gyártású Delta típusú kézi XRF készülékkel módunkban áll olyan elemek meghatározása is, melyek PGAA-val nem, vagy csak nehezen mérhetők. A PGAA esetében az analitikai érzékenység a neutronbefogási hatáskeresztmetszettől függ, amely izotópról-izotópra rendszertelenül változik. A kézi XRF a magnéziumnál kisebb rendszámú elemek kimutatására nem alkalmas, a gerjesztési hatáskeresztmetszet viszont a rendszámmal nő és a röntgensugárzás hatására keletkező emissziós spektrum az adott elemre jellemző. Ez a különbség bizonyos körülmények között segítségünkre lehet a PGAA-val meghatározott tömbi összetétel adatok kiegészítésére. Célunk azoknak a körülményeknek meghatározása, amelyeknél a kiegészítés megbízható tömbi értékeket szolgáltat.

Az előadásban bemutatom a problémát és ismertetem az új XRF-készülék tulajdonságait.

In-beam PGAA: legújabb eredmények

László Szentmiklósi¹, Teschner Detre², Ramzi Farra², Robert Schlögl²

¹*Magyar Tudományos Akadémia Energiatudományi Kutatóközpont, Nukleáris Analitikai és Radiográfiai Laboratórium, 1525 Budapest, Pf. 49.*

²*Abteilung Anorganische Chemie, Fritz-Haber-Institut der Max Planck Gesellschaft, Faradayweg 4-6 D-14195 Berlin, Németország*

Az elmúlt években a PGAA módszert alkalmassá tettük arra, hogy katalitikus kémiai reakciók in-situ tanulmányozásával [1] hozzájáruljon heterogén katalitikus folyamatok mechanizmusának értelmezéséhez. A szokványos PGAA berendezés mintakamrájának helyére egy reaktort helyeztünk, amely egy kvarc cső, körülötte termosztát és hőszigetelés. Ezen vékony alumínium fóliával fedett ablakok találhatók a neutronok és a gamma fotonok számára. A minta aktív térfogatából származó gamma fotonokat Compton-elnyomásos HPGe detektorral mértük.

Eddig két kémiai reakciót vizsgáltunk részletesen, az alkinek parciális hidrogénezését és az ún. Deacon-reakciót, amely az elektrolízis környezettudatos alternatívájaként sósavgázból elemi klór előállítását teszi lehetővé heterogén fázisú oxidációval.

Az első esetben mennyiségileg mértük a katalizátorok (palládium, palládium-alapú intermetallikus vegyületek (pl. PdGa, Pd₃Ga₇) és komplex fémötvözetek) hidrogén felvételét [2]. A palládium-alapú intermetallikus vegyületek esetében az elektronszerkezet *d*-héja betöltötté válik, ennek következtében csökken a felületi hidrogén adszorpció és megszűnik a tömbfázis abszorpciója. Ezáltal előtérbe kerül a szelektív hidrogénezés. Hasonló viselkedést figyeltünk meg a vegyes fémötvözet minták esetében is, amelyek a Pd-nál lényegesen olcsóbb alternatívát jelentenek.

A Deacon reakciót ruténium oxid, réz alapú és cérium oxid katalizátorokkal vizsgáltuk [3-4]. A keletkező Cl₂ mennyiségét jodometriás titrálással határoztuk meg. Mivel a betáplált anyagáramban lévő oxigén felesleg növeli a reakciósebességet, a HCl/O₂ arány változtatásával összefüggésbe hozhatjuk a reakciósebességet a felület klórozottságával. Az eredmények szerint a felületen lévő klór mérgezi a katalizátort. A felület reakciókörülmények között csaknem telített klórral és ez csak kis részben távolítható el az oxigén részarányának az anyagáramban történő növelésével. A felületnek csak egy kis hányada vesz részt a katalitikus folyamatban.

Hivatkozások:

- [1] Zs. Révay, T. Belgya, L. Szentmiklósi, Z. Kis, A. Wootsch, D. Teschner, M. Swoboda, R. Schlögl, J. Borsodi, R. Zepernick, Anal. Chem. **80** (15) 6066-6071
- [2] M. Armbrüster, K. Kovnir, M. Friedrich, D. Teschner, G. Wowsnick, M. Hahne, P. Gille, L. Szentmiklósi, M. Feuerbacher, M. Heggen, F. Girgsdies, D. Rosenthal, R. Schlögl, Yu. Grin, Nature Materials **11** (2012) 690
- [3] D. Teschner, R. Farra, L. Yao, R. Schlögl, H. Soerijanto, R. Schomäcker, T. Schmidt, L. Szentmiklósi, A. P. Amrute, C. Mondelli, J. Pérez-Ramírez, G. Novell-Leruth, N. López, J. Catalysis, **285** (2012) 273–284
- [4] D. Teschner, G. Novell-Leruth, R. Farra, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, L. Szentmiklósi, M. González Hevia, H. Soerijanto, R. Schomäcker, J. Pérez-Ramírez, and Núria López, Nature Chemistry **4** (2012) 739

Radioizotópok politikai célú alkalmazásai

Somlai János, Kovács Tibor

Pannon Egyetem, Radiokémiai és Radioökológiai Intézet, Veszprém

A normál rendőrségi gyakorlatban is gyakran használják a tárgyak, személyek valamilyen módon történő megjelölését. Így felmerült a radioaktív anyagok ilyen jellegű alkalmazása is. A Stazi titkos dokumentumai egyértelműen bizonyítják, hogy ők a radioizotópokkal történő jelzés technikát a kriminalisztikai gyakorlatból adaptálták.

Sajnálatos módon politikai, gazdaságpolitikai, esetleg egyéni szempontból előfordul, hogy egy személy „útban van”. A világban számos módszert használtak az ilyen nézeteltérések megoldására, így természetesen az ionizáló sugárzások sem maradhattak ki a repertoárból. A radioizotópok ilyen célú alkalmazásának különösen nagy „előnye”, hogy általában kissé megkésve fejt ki hatását (nincs hangjelzés, nincs vér, nincs azonnali áldozat), így az elkövetők könnyen eltávozhatnak a helyszínről, illetve utólag sokszor nehezen azonosítható be pontosan az elkövetés helye, a végrehajtó személye.

A cél általában az, hogy lehetőleg ne derüljön ki, mi okozta a megbetegedést, illetve a halált. Ezért igyekeztek úgy megtervezni a besugárzást, hogy a kiszemelt áldozat kb. a félhalálos dózissal megfelelő mennyiséget kapja csak meg. Így viszont nem 100%-os biztonságú az eredmény. Sok esetben nehéz a várható dózis pontos becslése. A nagyfokú biológiai variabilitás, azaz az emberek jelentősen eltérő sugárérzékenysége tovább növeli a bizonytalanságot.

Komoly rizikót jelent az elkövető szempontjából, hogy a radioizotópokhoz nehezebb hozzáférni, mint a hagyományos eszközökhöz, és ha kiderül, mi történt, a sugárforrás útvonalának nyomon követése elvezethet az elkövetőkhöz, megbízókhöz, ami akár komoly politikai bonyodalmakat is kiválthat.

A reaktív intermedierek szerepe fenol vizes oldatának radiolízisében

Kozmér Zsuzsanna¹, Alapi Tünde^{1,2}, Arany Eszter¹, Dombi András¹, Takács Erzsébet³,
Wojnárovits László³

¹SZTE TTIK Kémiai Tanszékcsoport, Környezetkémiai Kutatócsoport, SZEGED

²SZTE TTIK Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, SZEGED

³MTA Energiatudományi Kutatóközpont, Izotópkutató Intézet,
Sugárhatáskémiai Laboratórium, BUDAPEST

A szennyvizek szerves szennyezőinek eltávolítására egy lehetséges technológia az ionizáló sugárzással történő bontás, amely során a különböző szerves szennyezők hatékonyan és adalékanyagok hozzáadása nélkül lebonthatók. Ezen eljárást alkalmazva a célvegyület mineralizációja szabad gyökös ($\cdot\text{OH}$, e_{aq}^- , $\cdot\text{H}$, $\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2\cdot^-$) folyamatokon keresztül megy végbe. A bontási folyamatok optimalizálásához szükséges a mechanizmusok pontos ismerete, így a kevésbé tanulmányozott, kisebb reaktivitású gyökök szerepének megismerése. Kutatásaink ezért arra irányultak, hogy változtatva a reakciókörülményeket befolyásoljuk a bomlás gyökkészletét, és megfigyeljük annak hatását egy egyszerű szerkezetű modellvegyület, a fenol radiolízisére.

Kísérleteink során 10^{-4} mol dm^{-3} koncentrációjú vizes fenololdatokat sugároztunk be ^{60}Co γ -besugárázoberendezéssel, különböző oldott gázok (N_2 , O_2 , levegő és N_2O) jelenlétében, illetve 0,5 mol dm^{-3} terc-butanol, mint hidroxilgyökfogó ($\cdot\text{OH}$ -fogó) vagy 0,05 mol dm^{-3} Na-formiát, mint $\cdot\text{OH}$ -transzfer anyagok hozzáadásával. A képződő reaktív oxigéntartalmú gyökök (ROS) reakcióiból származó H_2O_2 koncentrációjából is következtethetünk a ROS koncentrációjára, ezért annak képződését a Cu^{II} -dimetilfenantrolin redukcióján alapuló módszerrel spektrofotometriásan mértük. A fenol bomlását HPLC-s elválasztással követtük nyomon, MS detektálással.

N_2 gáz jelenlétében a fenol bomlásáért a vízből képződő $\cdot\text{OH}$ -k, hidratált elektronok (e_{aq}^-) és a kisebb koncentrációban jelenlevő hidrogén gyökök ($\cdot\text{H}$ -ok) felelősek. A fenol bomlási sebessége (r) O_2 , levegő és N_2O alkalmazása esetén volt a legnagyobb, közel megegyező mértékben. Oldott oxigén hatására az $\cdot\text{OH}$ reakcióiban keletkező ciklohexadienil gyökök peroxi gyökké alakulnak, megakadályozva ezzel az esetleges visszaalakulást. A N_2O esetén az $\cdot\text{OH}$ -ké konvertált e_{aq}^- -ok járulhatnak hozzá a nagy r -hez.

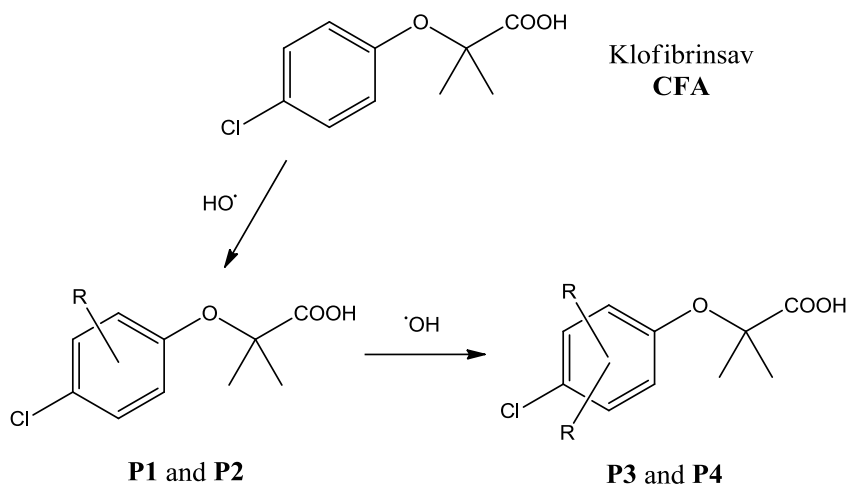
Adalékanyagok jelenlétében az r lecsökkent. Oxigénmentes mintákban a túlsúlyban levő e_{aq}^- -ok járulhatnak hozzá a bomláshoz, mérsékelt módon. Az oxigén jelenlétében képződő hidroperoxilgyökök/szuperoxid gyökionok ($\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2\cdot^-$) szintén kis reaktivitást mutatnak a fenollal szemben.

Koleszterinszint szabályozók lebontása ionizáló sugárzással, vizes közegben: klobibrinsav

Csáy Tamás, Rácz Gergely, Takács Erzsébet, Wojnárovits László

MTA Energiatudományi Kutatóközpont, Budapest

Manapság egyre nagyobb érdeklődés övezi a szennyvízkezelés után visszamaradó, nyomnyi mennyiségű, toxikus szennyezőket (1). Ezek az anyagok -, mint például egyes gyógyszermolekulák, illetve metabolitjaik sokszor hosszú távú, káros hatással vannak a folyókban, tavakban található élőlényekre (2). Emellett, egyre gyakrabban találunk gyógyszermaradványokat az ivóvízben is. A legtöbb toxikus anyag lebontásában sikerrel használhatónak bizonyultak a nagyhatékonyságú oxidatív eljárásokon (AOP) alapuló módszerek, köztük a nagyenergiájú ionizáló sugárzás (3).



A klobibrinsav (CFA) több koleszterinszint szabályozó, mint a klobibrát, etofibrát és az etofillinklobibrát aktív metabolitja, mely világszerte gyakran és viszonylag nagy koncentrációban kimutatható az élővizekből (2). A CFA lebontására vizes közegből γ -sugárzást (Co-60 forrás) használtunk, ekkor a degradáció a víz radiolízis közttermékeinek ($\cdot\text{OH}$, e_{aq}^- , $\cdot\text{H}$) reakciójában megy végbe. Azt találtuk, hogy az $\cdot\text{OH}$ még alacsony dózisok esetén is hatékonyan képes a CFA lebontására. Levegőn 0,1 mM koncentrációban 0,7 kGy dózis elegendőnek bizonyult a CFA termékekké történő teljes átalakítására. Ezzel szemben, a e_{aq}^- még 5,0 kGy-nél sem volt képes az összes CFA molekula megbontására. Bizonyítottuk, hogy a $\text{O}_2^{\cdot-}/\text{HO}_2^{\cdot}$ -pár nem reagál említést érdemlően a CFA-val. A MS-mérések alapján elmondható, hogy a CFA és a $\cdot\text{OH}$ reakciója számos reakciótermékhez vezet, mint például egyes hidroxilált molekulák (ld. ábra). A toxicitás tesztek szerint az elsődleges (és másodlagos) termékek toxikusabbak, mint a kiindulási molekula.

- (1) P. Verlicchi, M. Al Aukidy, E. Zambello, *Sci. Total Environ.*, 2012, **429**, 123-155.
- (2) M. D. Hernando, A. Agüera, A. R. Fernández Alba, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2007, **387**, 1269-1285.
- (3) L. Wojnárovits, E. Takács, *Radiat. Phys. Chem.* 2008, **77**, 225-244.

Radioanalitikai eljárások felszabadítandó anyagok radioaktív szennyezettségének meghatározásához - OAH-útmutató segédlete

Zagyvai, Péter¹; Pázmándi, Tamás¹; Juhász, László²:

¹Energiatudományi Kutatóközpont, Budapest

²Országos „Frederic Joliot-Curie” Sugárbiológiai és Sugár-egészségügyi Kutatóintézet, Budapest

A felszabadítási eljárás célja, hogy korábban sugárvédelmi ellenőrzés alatt álló létesítmények leszereléséből származó anyagokat, illetve sugárveszélyes tevékenység keretében használt eszközöket ne radioaktív hulladékként kelljen kezelni. Jelentős gazdasági előnyt jelent, ha ezek az anyagok újrahasznosíthatók, vagy olcsón, egyszerűen elhelyezhetők. A felszabadításra a sugáregészségügyi hatóság eseti engedélyt ad, ha igazolható, hogy a felszabadított anyagok újrafelhasználásából, újrahasznosításából vagy nem-radioaktív hulladékként való kezeléséből származó egyéni sugárterhelés nem haladja meg a 30 µSv/év effektív dózist.

Az Energiatudományi Kutatóközpont, az OSSKI és a BME Nukleáris Technikai Intézete több éves közös kutatási projektet hajt végre az Országos Atomenergia Hivatal támogatásával. A négy éves, idén záruló feladat tárgya „Nukleáris létesítmények leszerelése során keletkező nagy mennyiségű, kisaktivitású hulladék felszabadításához szükséges jogi háttér műszaki megalapozása”. Az eddigi egyeztetett, de külön készített jelentések kutatási anyagából ebben az évben összeállítjuk egy leszerelési útmutató tervezetét. Az útmutatóhoz két segédlet készül:

* Dózisszámítási foratókönyvek a felszabadítandó anyagoktól származó sugárterhelés modellezésére

* Radioanalitikai módszerek a felszabadítandó anyagok radioaktív szennyezettségének meghatározásához

Előadásunkban az utóbbi segédlet tervezett tartalmát ismertetjük. A felszabadítás alapkategóriája a veszélyességi index:

$$S = \sum_i \frac{c_{A,i}}{RL_i}$$
, ahol $c_{A,i}$ a felszabadítandó anyagban jelenlévő i -edik radionuklid koncentrációja

(Bq/kg vagy Bq/m²), RL_i pedig erre a radionuklidra vonatkozó referenciaszint. A felszabadíthatóság feltétele $S < 1$. Azok az analitikai módszerek javasolhatók a vizsgálatokhoz, amelyek

- legalább a referenciaszint 5%-ának megfelelő kimutatási érzékenységgel alkalmazhatók az adott mátrix esetén;
- alkalmasak igen nagy mennyiségű felszabadítandó anyag (pl. építési törmelék) reprezentatív, gyors analízisére;
- könnyen telepíthetőek, például mobil vizsgáló állomásra is.

Nagy mennyiségű, ismert eredetű („szennyezéstörténetű”) anyagok esetében előnyös lehet a kulcsnuklid-módszer alkalmazása. Előadásunkban példákkal illusztráljuk a fentieket.

Rejtőzködő radiokarbon: talajvízben oldott és szerves?!

Janovics Róbert¹, Molnár Anita^{1,2}, Orsovski Judit², Rinyu László¹,
Veres Mihály³, Bodnár Ildikó², Molnár Mihály¹

¹*Hertelendi Ede Környezetanalitikai Laboratórium, MTA ATOMKI – Isotoptech Zrt.*

²*Környezet- és Vegyészmérnöki Tanszék, Debreceni Egyetem*

Talajvízfigyelő monitoring rendszerek üzemeltetése esetén általában az oldott szervesetlen frakció mintázás és mérése megoldható a C-14 vizsgálatok céljára. Egy véletlen megfigyelés arra utalt, hogy radioaktív hulladéktározók esetén érdemes lehet vizsgálni az oldott szerves fázisban jelenlévő radiokarbon tartalmát is. Ennek legfőbb akadálya az, hogy általában rendkívül kis anyagmennyiségek C-14 vizsgálatát kell megoldani. Ennek kiküszöbölésére nagyérzékenységű módszert fejlesztettünk a víz teljes (szerves és szervesetlen együtt) oldott széntartalmának együttes mérésre, a gyorsító tömegspektrométeres (AMS) mérés technika alkalmazása mellett. A tanulmányban a módszer első laboratóriumi tesztjeit mutatjuk be, illetve az első valódi eredményeit a Püspökszilágyi RHFT Telephely talajvízkutaiból nyert minták esetén.

**AKTINIDÁK ELEMZÉSE BIZTOSÍTÉKI CÉLBÓL VETT
DÖRZSMINTÁKBAN NUKLEÁRIS ÉS
TÖMEGSPEKTROMETRIAI MÓDSZEREKKEL**

A doktori értekezés tézisei

Mácsik Zsuzsanna

Témavezető: Dr. Vajda Nóra

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kémia Doktori Iskola

Iskolavezető: Dr. Inzelt György

Analitikai, kolloid- és környezetkémiai, elektrokémiai program

Programvezető: Dr. Záray Gyula

RadAnal Kft.

MTA Energiatudományi Kutatóközpont

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Nukleáris Technikai Intézet

Budapest, 2012.

Bevezetés

A Nemzetközi Atomenergia Ügynökség (NAÜ) biztosítéki (safeguards) rendszerének legfőbb célja békés célból felhasznált nukleáris anyag nukleáris fegyverekhez történő átirányításának megelőzése, megakadályozása. A dörzsmintavételt mint a környezeti mintavételezés egyik leghatékonyabb eszközét 1996 óta alkalmazzák a NAÜ safeguards ellenőrei rutinszerű biztosítéki intézkedésként. A dörzsmintavétel célja egyrészt igazolni azt, hogy az adott nukleáris létesítményben csak bejelentett nukleáris anyag található, másrészt feltárni esetleges eltitkolt nukleáris tevékenységet és/vagy anyagot a dörzsminták U- és Pu-tartalmának tömbi, illetve részecske-analitikai elemzésével.

Míg a tömbi analízis az aktinidák radiokémiai módszerekkel történő elválasztását követően az U- és Pu-tartalom teljes mintában való meghatározását foglalja magába, addig a részecske-analízis safeguards dörzsmintákból származó egyedi részecskék U- és Pu-tartalmának meghatározását jelenti. Mindkét analízis esetében az U- és Pu-tartalom meghatározása többnyire tömegspektrometriai módszerekkel (pl.: induktív csatolású plazma tömegspektrometria (ICP-MS), másodlagos ion tömegspektrometria (SIMS), termikus ionizációs tömegspektrometria (TIMS)) történik.

Az vizsgálatok eredményei (U- és Pu-tartalom, izotóparányok, izotópösszetétel) ún. safeguards következtetésként feltárhatnak eltitkolt nukleáris tevékenységet vagy igazolhatják, hogy a nukleáris fegyverrel nem rendelkező részes ország bejelentett nukleáris tevékenységet folytat.

Célkitűzések

Doktori munkám célja olyan érzékeny tömbi és részecske-analitikai módszerek fejlesztése volt, melyek alkalmasak dörzsminták aktinida-tartalmának (U, Th, Np, Pu, Am és Cm) meghatározására nukleáris és/vagy tömegspektrometriai módszerekkel, valamint dörzsmintákból származó egyedi részecskék U-izotópösszetételének mérésére lézer ablációs ICP-MS (LA-ICP-MS) módszerrel.

Az U és Pu mellett egyéb aktinidák, mint Th, Np, Am és Cm meghatározása lehetőséget nyújt ugyanazon mintáról még több információ gyűjtésére, mellyel a dörzsminták elemzésének eredménye alapján levont következtetések (ún. safeguards konklúziók) megbízhatósága növelhető.

A safeguards dörzsminták elemzése során többnyire tömegspektrometriai módszereket alkalmaznak, ugyanakkor aktinidák nukleáris módszerekkel, mint például az alfa-spektrometriával is meghatározhatók. A nukleáris és tömegspektrometriai módszerek kombinálása ritkán alkalmazott, pedig ezáltal nemcsak az eredmények megbízhatósága növelhető (azon izotópok eredményeinek összehasonlításával, melyek mindkét technikával elemezhetők), hanem egyetlen mintáról bővebb információhoz is juthatunk (számos izotóp csak az egyik módszerrel elemezhető).

A tömbi analízis a dörzsminta egészére, átlagos hasadóanyag tartalmára vonatkozóan szolgáltat információt, a környezetbe kikerült hasadóanyag azonban többnyire szilárd radioaktív részecskék formájában található meg. Alfa-sugárzó és/vagy hasadóanyagot tartalmazó részecskék azonosíthatók, lokalizálhatók és szükség szerint mikromanipulálhatók. Ezen részecskék U-izotópösszetétele nagy érzékenységgel vizsgálható, mivel az analízist nem zavarja a minta természetes radioaktív háttere. Az egyedi részecskék vizsgálatával kapott eredmények nagy lehetőséget rejtenek. Az eredmények alapján ugyanazon dörzsmintáról származó, de különböző eredetű részecskék is azonosíthatók, amivel akár eltitkolt tevékenység is feltárható ún. elfedési tevékenységek (pl.: nagy mennyiségű bejelentett

nukleáris anyag létesítményen belüli kibocsátása) alkalmazása esetén is. Továbbá a NAÜ safeguards rendszerének hatékonysága növelhető a megbízhatóbb és szélesebb körű információk birtokában.

Eredmények

A doktori értekezés irodalmi összefoglalója csak röviden foglalkozik az elméleti alapokkal (kémiai elválasztási eljárások, mérés technikák) és inkább azon speciális részekre összpontosít, melyek szorosan kapcsolódnak a témához. Elsőként a NAÜ safeguards rendszerét, mint jelen disszertáció alapját mutatom be a safeguards dörzsminták elemzése szempontjából. Ezután rövid összefoglalót adok az aktinidák - elválasztásuk szempontjából - fontos tulajdonságairól. Az aktinidák tömbi analízisét bemutató fejezetben az aktinidák elválasztási módszereit foglalom össze, majd az irodalomban fellelhető olyan radiokémiai módszereket mutatok be, melyek alkalmasak az aktinidák egymás melletti elválasztására, valamint a kísérleti munka során alkalmazott mérési módszereket (alfa-, béta- (folyadék szcintillációs számlálás), gamma- és tömegspektrometria) is röviden összefoglalom. Az irodalmi összefoglalót végül az aktinidák részecske-analízisének tárgyalásával zárom.

A doktori értekezés kísérleti része két fő témát ölel fel: radioanalitikai módszerek fejlesztése aktinidák meghatározására alfa-spektrometriával és/vagy ICP-MS-sel, valamint módszerfejlesztés safeguards dörzsmintákból származó egyedi részecskék U-izotópösszetételének meghatározására LA-ICP-MS-sel.

Radiokémiai elválasztási módszer adaptálása aktinidák (Th, U, Pu és Am) meghatározására safeguards dörzsmintákban alfa-spektrometriával

Kismennyiségű környezeti minták analízisére kidolgozott radioanalitikai módszert adaptáltam sikeresen safeguards dörzsmintákban előforduló aktinidák (Th, U, Pu és Am) alfa-spektrometriával történő meghatározására.

Elsőként több különböző minta-előkészítési eljárást (égetés, hamvasztás, savas és mikrohullámú roncsolás) tanulmányoztam a dörzsminták számára leghatékonyabb eljárás kiválasztása érdekében. A dörzsminták egyszerű minta-mátrixának köszönhetően az előkoncentráció lépése elhagyható, ezzel azonban a Pu +IV oxidációs állapotba történő beállítása bonyolultabbá vált. A módosított eljárásban a redukciós lépés során a Mohr-só mellett hidrazin adagolása is szükségessé vált a minél teljesebb redukció eléréséhez, mely rodanid-próbával ellenőrizhető. Ez a módosítás a terhelő oldatban hidrazin-felesleg jelenlétét eredményezte, ezért a Pu(IV) beállításához a hidrazin mennyiség függvényében feleslegben kellett adagolni a NaNO_2 -t.

Az adaptált radiokémiai módszerrel a következő izotópok határozhatók meg: ^{228}Th , ^{230}Th , ^{232}Th , ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U , ^{238}Pu , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{241}Am , ^{242}Cm és $^{243,244}\text{Cm}$. Meghatároztam az elérhető kimutatási határokat (0,2-7,2 mBq/minta a mérési körülményektől függően), valamint a jellemző kémiai visszanyeréseket: $77\% \pm 5\%$ (Am), $67\% \pm 12\%$ (Pu), $51\% \pm 16\%$ (Th) és $73\% \pm 7\%$ (U).

Nukleáris létesítményekben végzett hazai safeguards ellenőrzések során vett dörzsminták elemzésével demonstráltam a módszer hatékonyságát, valamint safeguards célokra való alkalmazhatóságát. Néhány létesítmény esetében sikerült azok nukleáris tevékenységének nyomait azonosítani, pl.: természetes összetételű U-t mutattam ki dörzsmintákban, melyeket U_3O_8 koncentrátumot (ún. yellow cake-et) is előállító üzemben vettek.

Módszerfejlesztés Th, U, Np, Pu és Am(Cm) elválasztására egyetlen extrakciós kromatográfiás oszlopon

A fenti radiokémiai módszert továbbfejlesztettem, mely ezáltal képessé vált a Th, U, Np, Pu és Am(Cm) elválasztására egyetlen extrakciós kromatográfiás oszlopon, míg az irodalomban közzétett módszerek jelentős hányadában ezt a feladatot több extrakciós kromatográfiás és/vagy ioncserélő oszlop alkalmazásával tudják csak megoldani. A módszer az aktinidák oszlopon történő oxidációs állapotainak szelektív beállítása mellett az alfa-spektrometria és az ICP-MS technikák kombinációján alapul, így nemcsak a meghatározható izotópok köre bővült jelentősen (^{228}Th , ^{230}Th , ^{232}Th , ^{234}U , ^{235}U , ^{236}U , ^{238}U , ^{237}Np , ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu , ^{241}Am , ^{242}Cm és $^{243,244}\text{Cm}$), hanem az eredmények megbízhatósága is javult a független mérési módszerekkel ugyanarra az izotópra kapott eredmények összehasonlíthatósága révén.

Meghatároztam a módszerrel elérhető kimutatási határokat (pl.: $0,001 \text{ mBq g}^{-1} \text{ }^{235}\text{U}$ (ICP-MS), $0,004 \text{ mBq g}^{-1} \text{ }^{238}\text{U}$ (ICP-MS), $0,6 \text{ mBq g}^{-1} \text{ }^{238}\text{Pu}$ (alfa-spektrometria), $0,4 \text{ mBq g}^{-1} \text{ }^{239}\text{Pu}$ (ICP-MS) és $0,5 \text{ mBq g}^{-1} \text{ }^{241}\text{Am}$ (alfa-spektrometria) esetében), valamint a jellemző kémiai visszanyeréseket, melyek az összes vizsgálandó aktinida esetében 50% felettinek bizonyultak, ami összetett radioanalitikai módszer esetében elfogadhatónak tekinthetők. Elvégeztem a módszer validálását hiteles referenciaanyag, valamint a NAÜ standard dörzsmintáinak elemzésével.

A kísérletek során a TRU extrakciós kromatográfiás gyanta néhány érdekes tulajdonságára is fény derült. Bebizonyítottam, hogy a Np TRU oszlopon történő oxidációs állapot beállítása csak bizonyos oxidációs állapotok esetén lehetséges: viszonylag magas Ti-koncentráció ($>0.05 \text{ mol l}^{-1}$) mellett a Np(IV) oxidálható Np(VI)-tá Ti(IV) segítségével és a Np(VI) redukálható Np(IV)-gyé Ti(III) segítségével, de a TRU oszlopon nem állíthatók be a Np(III) és a Np(V) oxidációs állapotok egyik vizsgált redoxi reagenssel ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$, NaSO_3 , TiCl_3 ; KMnO_4 , NaNO_2 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ and TiCl_4) sem. Továbbá megmutattam, hogy a Ti mint Th analóg elősegíti a (+IV)-es oxidációs állapotú aktinidák elúcióját.

A safeguards mintákban előforduló U és Pu meghatározására a NAÜ-nél alkalmazott módszer továbbfejlesztése

A NAÜ környezeti mintákban U és Pu meghatározására szolgáló módszerét módosítottam annak érdekében, hogy a mintákban ^{238}Pu is meghatározható legyen. A módszer az alfa-spektrometria és az ICP-MS technikák kombinálásán alapul. A ^{238}Pu mennyisége az alfa-spektrometriával meghatározott ^{238}Pu / $^{239,240}\text{Pu}$ izotóparányból számítható a ^{239}Pu és ^{240}Pu mennyiségének ismeretében, melyeket az ICP-MS mérés szolgáltat. Az értekezésben a számolási módszer ismertetése mellett a hibaszámítást részletesen tárgyalom, mivel a végeredmény két független mérési eredmény kombinálásából adódik, ami bonyolítja a mérési eredmény szórásának becslését. A mérési és számítási módszereket minősített referenciaanyagok, illetve valódi safeguards ellenőrzésből származó minták elemzésével teszteltem. Megállapítottam, hogy a módszerrel kevesebb, mint $10 \text{ fg-nyi } ^{238}\text{Pu}$ is meghatározható hozzávetőleg 6%-os teljes bizonytalansággal.

Az alfa-spektrometria és az ICP-MS kombinációja lehetővé tette a ^{238}Pu meghatározását is, ezáltal javulhat az ún. safeguards konklúziók megbízhatósága, melyek a safeguards dörzsminták elemzésének eredményein alapulnak. A módszer gyakorlati alkalmazásra került a NAÜ Tiszta Laboratóriumában.

Módszerfejlesztés safeguards dörzsmintákról származó egyedi részecskék U-izotópösszetételének meghatározására LA-ICP-MS módszerrel

Összetett, független eljárásokból álló módszert fejlesztettem, mely alkalmas safeguards dörzsmintákról származó egyedi részecskék U-izotópösszetételének meghatározására LA-ICP-MS módszerrel.

A részecskéket a dörzsmintákról impaktorról távolítottam el, és ezáltal közvetlenül egy megfelelő membránszűrőre juttattam. Ez a membránszűrő képezte a mintatartó alapját, melyet kifejezetten úgy alakítottam ki, hogy megfeleljen a módszer egyes eljárásai által támasztott összes követelménynek.

Alfa-sugárzó anyagot tartalmazó részecskék azonosítására szilárdtest nyomdetektorokat (továbbiakban nyomdetektor) alkalmaztam. Az azonosítás eljárásának minden egyes lépését (expozíció, maratás, optikai mikroszkópos vizsgálat) teszteltem és optimalizáltam.

A nyomdetektorok alkalmazása lehetővé tette számomra, hogy a részecskéket az ún. 6-pontos algoritmus segítségével lokalizáljam, valamint az ún. 3-pontos algoritmus segítségével relokalizáljam. Ezzel a módszerrel pontos koordináta-meghatározást értem el. A használt algoritmusok matematikai alapját részletesen bemutatam a disszertációban. A lokalizációs és relokalizációs módszereket teszteltem és optimalizáltam. Tesztminták vizsgálatával meghatároztam a módszerekkel elérhető legnagyobb pontosságot: $10 \pm 7 \mu\text{m}$ a 6-pontos algoritmussal történő lokalizáció és $7 \pm 6 \mu\text{m}$ a 3-pontos algoritmussal történő relokalizáció esetében.

Részecskék mikromanipulálására alkalmas eljárásokat is fejlesztettem, melyeket szintén teszteltem és optimalizáltam. Az eljárásokat a gyakorlatban is alkalmaztam a paksi atomerőmű primer és szekunderköri hűtővizéből származó részecskék vizsgálatára.

Az azonosított és lokalizált részecskék U-izotópösszetételét LA-ICP-MS módszerrel határoztam meg és két számítási módszert is javasoltam az izotóparányok és atom- vagy tömegszázalékban megadott eredmények kiszámítására. A mérési, illetve a számítási módszereket teszteltem és optimalizáltam.

Végül a teljes módszert az eljárások különböző kombinációjával is teszteltem annak érdekében, hogy bizonyítást nyerjen a módszer rugalmassága és safeguards célokra való alkalmazhatósága. Elvégeztem a módszer validálását - szintén különböző kombinációkban - különböző U-összetételű lefoglalt nukleáris üzemanyag pasztillákról származó részecskék elemzésével.

Tézispontok

1. Kismennyiségű környezeti minták analízisére kidolgozott radioanalitikai módszert adaptáltam sikeresen safeguards dörzsmintákban aktinidák meghatározására. A következő izotópok határozhatók meg az alfa-spektrometrián alapuló módszerrel: ^{228}Th , ^{230}Th , ^{232}Th , ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U , ^{238}Pu , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{241}Am , ^{242}Cm és $^{243,244}\text{Cm}$. Meghatároztam az elérhető kimutatási határokat ($0.2\text{-}7.2 \text{ mBq/minta}$ a mérési körülmények függvényében), valamint a jellemző kémiai visszanyeréseket: $77\% \pm 5\%$ (Am), $67\% \pm 12\%$ (Pu), $51\% \pm 16\%$ (Th) és $73\% \pm 7\%$ (U). Nukleáris létesítményekben zajlott hazai safeguards ellenőrzések során vett dörzsminták elemzésével demonstráltam a módszer hatékonyságát, valamint safeguards célokra való alkalmazhatóságát.
2. A fenti radiokémiai módszert továbbfejlesztettem, melynek eredményeként képessé vált a Th, U, Np, Pu és Am(Cm) elválasztására egyetlen extrakciós kromatográfiás oszlopon az aktinidák oszlopon történő oxidációs állapotainak szelektív beállítása révén. A módszer az

alfa-spektrometria és az ICP-MS technikák kombinációján alapul, így nemcsak a meghatározható izotópok köre bővült (^{228}Th , ^{230}Th , ^{232}Th , ^{234}U , ^{235}U , (^{236}U), ^{238}U , ^{237}Np , ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu , ^{241}Am , ^{242}Cm és $^{243,244}\text{Cm}$), hanem az eredmények megbízhatósága is javult. Meghatároztam a módszerrel elérhető kimutatási határokat (0,001 mBq g⁻¹ ^{235}U (ICP-MS), 0,004 mBq g⁻¹ ^{238}U (ICP-MS), 0,6 mBq g⁻¹ ^{238}Pu (alfa-spektrometria), 0,4 mBq g⁻¹ ^{239}Pu (ICP-MS) és 0,5 mBq g⁻¹ ^{241}Am (alfa-spektrometria) esetében), valamint a jellemző kémiai visszanyeréseket is, melyek az összes vizsgálandó aktinida esetében 50% felettinek bizonyultak, ami elfogadhatónak tekinthető összetett radioanalitikai módszer esetében.

3. Bebizonyítottam, hogy a Np TRU oszlopon történő oxidációs állapot beállítása csak bizonyos oxidációs állapotok esetén lehetséges: viszonylag magas Ti-koncentráció (>0.05 mol l⁻¹) mellett a Np(IV) oxidálható Np(VI)-tá Ti(IV) segítségével és a Np(VI) redukálható Np(IV)-gyé Ti(III) segítségével, de a TRU oszlopon nem állíthatók be a Np(III) és a Np(V) oxidációs állapotok egyik vizsgált redoxi reagenssel (K₂S₂O₅, NaSO₃, TiCl₃; KMnO₄, NaNO₂, K₂S₂O₈, K₂Cr₂O₇ and TiCl₄) sem. Továbbá megmutattam, hogy a Ti - feltételezhetően mint Th analóg - elősegíti a (+IV)-es oxidációs állapotú aktinidák elúcióját.
4. A Nemzetközi Atomenergia Ügynökség (NAÜ) környezeti mintákban U és Pu meghatározására szolgáló módszerét módosítottam annak érdekében, hogy a mintákban ^{238}Pu is meghatározható legyen. A módszer az alfa-spektrometria és az ICP-MS technikák kombinálásán alapul. A ^{238}Pu mennyisége az alfa-spektrometriával meghatározott ^{238}Pu / $^{239,240}\text{Pu}$ izotóparányból számítható a ^{239}Pu és ^{240}Pu mennyiségének ismeretében, melyek eredményét az ICP-MS mérés szolgáltatja. Megállapítottam, hogy a módszerrel 10 fg-nyi ^{238}Pu is meghatározható hozzávetőleg 6%-os teljes bizonytalansággal. Az alfa-spektrometria és az ICP-MS kombinációja lehetővé tette a ^{238}Pu meghatározását is, ezáltal javulhat a safeguards dörzsminták elemzésének eredményein alapuló, ún. safeguards konklúziók megbízhatósága. A módszer gyakorlati alkalmazásra került a NAÜ Tiszta Laboratóriumában.
5. Összetett részecske-analitikai módszert fejlesztettem, mely alkalmas safeguards dörzsmintákról származó, egyedi részecskék U-izotópösszetételének meghatározására LA-ICP-MS módszerrel. A módszer több független eljárásból épül fel: (1) vákuum-impaktorral történő részecske-eltávolítás, (2) alfa-sugárzó anyagot tartalmazó részecskék azonosítása szilárdtest nyomdetektorokkal, (3) a részecskék bázistranszformáción alapuló lokalizálása és re-lokalizálása, (4) mikromanipuláció és (5) az egyedi részecskék (>10 μm) LA-ICP-MS technikával történő elemzése. Az egyes eljárások tetszés szerint kombinálhatók. A módszert különböző U-összetételű lefoglalt nukleáris üzemanyag pasztillákról származó részecskék elemzésére alkalmaztam.

Az értekezés alapjául szolgáló közlemények

Referált tudományos folyóiratban megjelent publikációk

1. Mácsik, Z., Groska, J., Vajda, N., Vogt, S., Kis-Benedek, G., Kim, C.S., Maddison, A., Donohue D. (2012) *Improved radioanalytical method for the simultaneous determination of Th, U, Np, Pu and Am(Cm) on a single TRU column by alpha spectrometry and ICP-MS.* **Radiochimica Acta**, Publikálásra beküldve: 2012. 06. 05.
2. Mácsik, Z., Shinonaga, T. (2010) *Accuracy and precision of ^{238}Pu determination at fg level by alpha spectrometry using ^{239}Pu and ^{240}Pu amount analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry.* **Applied Radiation and Isotopes**, 68 2147-2152
3. Vajda, N., Törvényi, A., Kis-Benedek, G., Kim, C.K., Bene, B., Mácsik, Zs. (2009) *Rapid method for the determination of actinides in soil and sediment samples by alpha spectrometry.* **Radiochimica Acta**, 97 395-401
4. Mácsik Zs., Vajda N., Bene B., Varga Zs. (2009) *Radioanalitikai módszer fejlesztése dörzsmintákban található aktinidák elemzésére.* **Sugárvédelem on-line folyóirat**, II. évf. 1. szám 14-18

Konferenci cikkek

5. Mácsik Z., Széles É., Stefánka Zs., Vajda N. *Method development for analysis of single particles for safeguards purposes* – konferenciakik és előadás; **33rd ESARDA Annual Meeting – Symposium on safeguards and nuclear material management**, 2011. május 16.-20. Budapest
6. Mácsik Z., Vajda, N., Széles, É., Katona, R. *Method development for analysis of single hot particles in Safeguards swipe samples* – konferenciakik és poszter; **Symposium on International Safeguards: Preparing for Future Verification Challenges**, 2010. november 1.-5., Bécs, Ausztria
7. Mácsik Zs., Vajda N., Széles É., Katona R. *Módszerfejlesztés nukleáris biztosítéki célú dörzsmintákban található egyedi forró részecskék analízisére* – Hevesy különdíjas konferenciakik és előadás; **Őszi Radiokémiai Napok 2010**, 2010. október 20.-22., Keszthely
8. Vajda, N., Molnár, Zs., Mácsik, Z., Széles, É., Hargittai, P., Tóth Pintér Csordás, A., Pintér, T. *Corrosion particles in the primary coolant of VVER-440 reactors* – konferenciakik és előadás; **Nuclear Plant Chemistry Conference**, 2010. október 3.-7., Quebec City, Kanada
9. Mácsik Zs., Shinonaga, T. *Környezeti minták Pu tartalmának nagy pontosságú meghatározása biztosítéki ellenőrzések céljából* – Hevesy-díjas (2. helyezett) konferenciakik és előadás; **Őszi Radiokémiai Napok 2009**, , 2009. október 14.-16., Pécs
10. Mácsik Zs., Vajda N., Bene B., Varga Zs. *Radioanalitikai és mikroanalitikai módszerek fejlesztése dörzsmintákban található aktinidák elemzésére* – konferenciakik és előadás; **Őszi Radiokémiai Napok 2008**, 2008. október 28.-30., Hajdúszoboszló
11. Mácsik Z., Vajda, N., Bene, B., Varga, Zs. *Development of Radioanalytical and Microanalytical Procedures for the Determination of Actinides in Environmental Samples* – ENEN díjas konferenciakik és előadás; **International Youth Nuclear Congress 2008 (IYNC 2008)**, 2008. szeptember 20.-26., Interlaken, Svájc

Konferencia és szeminárium előadások és poszterek

12. Mácsik Zs., Vajda N., Groska J., Széles É. *Th, U, Np, Pu és Am egymás melletti elválasztása egyetlen extrakciós kromatográfiás oszlopon* – előadás; **Őszi Radiokémiai Napok 2011**, 2011. október 26.-28., Sopron
13. Mácsik Z., Széles É., Stefánka Z., Vajda N. *Localization and analysis of single uranium particles by LA-ICP-SFMS* – poszter; **European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry**, 2011. január 30. február 4., Zaragoza, Spanyolország
14. Mácsik Zs., Széles É. *Módszer fejlesztése forró részecskék azonosítására és lokalizálására biztosítéki részecske-analízis céljára* – előadás; **XXXV. Sugárvédelmi Továbbképző Tanfolyam**, 2010- április 27.-29., Hajdúszoboszló
15. Mácsik, Z. *IAEA Fellowship at the Clean Laboratory, SAL - 10/11/08–08/05/09* – előadás; **Seminar in the Safeguards Analytical Laboratories (SAL), International Atomic Energy Agency (IAEA)**, 2009. május 15., Seibersdorf, Ausztria
16. Mácsik, Z. *Experiences on environmental sampling and analysis for safeguards purposes in Hungary* – előadás; **International Training Course on Implementation of State Systems of Accounting for and Control of Nuclear Material**, 2008. június 23. - július 4., Moscow, Oroszország
17. Vajda, N., Törvényi, A., Kis-Benedek, G., Kim, C.K., Mácsik, Z., Bene, B. *Method development for the simultaneous determination of actinides using mass spectrometric and LSC techniques* – előadás; **LSC 2008 – Advances in Liquid Scintillation Spectrometry**, 2008 május 25.-30., Davos, Svájc
18. Mácsik Zs., Bene B., Vajda N.: *Környezeti minták elemzése biztosítéki (safeguards) célból* – előadás; **XXXIII. Sugárvédelmi Továbbképző Tanfolyam**, 2008. május 6.-8., Hajdúszoboszló
19. Mácsik, Z., Vajda, N., Surányi, G.: *Method development for the determination of actinides and studies on actinide speciation in coolant* – poszter; **ACTINET Plenary Meeting**, 2008. március 18.-20., Avignon, Franciaország

Radioaktív fémionok megkötődése földtani képződményeken

Sorption of radioactive metal ions on natural clay samples

Nemes Zoltán, Nagy Noémi

A nukleáris erőművek biztonságos működtetésének sarkalatos problémája a keletkező radioaktív hulladék biztonságos tárolása, amely olyan geológiai képződményekben oldható meg, amelyek évezredekig változatlanok maradtak és várhatóan maradnak is. Az agyagrétegeket vízzáró tulajdonságuk teszi alkalmassá a veszélyes anyagok biztonságos tárolására. Az agyagok fő komponensként a rétegrácsos agyagásványok, amelyek rétegek közötti térben kicserélhető fémionok és víz kötődhet meg. Ez az ionmegkötő és ioncsere tulajdonság a rétegrácsos agyagásványok legfontosabb tulajdonsága. Ezen a tulajdonság vizsgálatán keresztül információt nyerhetünk a rétegrácsos szilikátok felületi-kémiai viselkedésére.

Munkám első részében a stroncium(II)-ion kicserélődésének kinetikáját vizsgáltam különböző agyagásvány tartalmú természetes mintákon, hogy meghatározzam a kicserélődés sebességét és az egyensúly beállásához szükséges időt a szilárd és a folyadék fázis között.

Munkám második részében egyensúlyi feltételek között különböző agyagásvány tartalmú természetes mintákon vizsgáltam a stroncium(II)-ion ioncserejének függését a koncentrációtól, amiből az agyagásványok ioncsere kapacitását lehet meghatározni. Ezen egyensúlyi eredményeken vizsgáltam továbbá az egyértékű ioncsere felállított lineáris modell helyességét, amely az egyes ásványos összetevők hozzájárulását írja le az ioncsere teljes folyamatához.

Munkám harmadik részében a cézium megkötődésének szemcseméret és hőmérséklet függését vizsgáltam kvarcon, mivel a felhasznált természetes szorbensek egy része tartalmazott kvarcot különböző módosulatokban.

Munkám negyedik részében az agyagásvány rétegek közötti terében megkötött stroncium(II)-ion eltávolíthatóságának kinetikáját vizsgáltam különböző deszorbeáló oldatok segítségével.

Z. Nemes, N. M. Nagy and J. Kónya, *Kinetics of strontium ion adsorption on natural clay samples*. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* Vol. 266, No. 2 (2005) 289–293

J. Kónya, N. M. Nagy and Z. Nemes, *The effect of mineral composition on the sorption of caesium ion on geological formations*. *J. Colloid Interface Sci.* 290(2005) 350–356

Z. Nemes, N. M. Nagy, A. Komlósi and J. Kónya, *The effect of mineral composition on the interaction of strontium ions with geological formations*. *Appl. Clay Sci.* Vol. 32, Iss. 3–4, (2006) 172–178

**2012. október 10.,
szerda**

PET radiógyógyszerek előállításának és alkalmazásának perspektívái

Mikecz Pál, Németh Enikő, Miklovicz Tünde, Pótári Norbert, Szikra Dezső, Jósai István

Debreceni Egyetem, Orvos és Egészségtudományi Centrum, Nukleáris Medicina Intézet

A molekuláris képalkotó eljárásokban a pozitron emissziós tomográfia speciális szerepet játszik, annak az egyedi tulajdonságának köszönhetően, hogy speciális molekulák sorsa nyomon követhető az élő szervezetben. A rutin betegellátás céljára néhány tucat, míg kutatási célokra több száz molekula előállítása valósult meg világszerte. Jelzési célokra az izotópok széles választéka áll rendelkezésre:

- a "klasszikus" rövid felezési idejű O-15, N-13, C-11 and F-18;
- halogén izotópok mint Br-75, Br-76 I-121, I-125;
- valamint fémek Sc-44, Ga-68, Cu-62, Cu-64, Zr-89.

Ezen izotópok közül a C-11 és a F-18 legfontosabbak. Bár a C-11 felezési ideje igen rövid, de bármely endogén molekulába beépíthető, hála az elmúlt években kifejlesztett sokrétű kémiai módszereknek. A C-11 izotóp használatával endogénnek megfelelő molekulák, gyógyszerek sorsa követhető nyomon a az élő szervezetekben. A fluor-18 izotóp bevitele a molekulákba némiképp megváltoztatja azok tulajdonságait, ezért használhatóságuk korlátozottabb. Azonban hosszabb felezési ideje és kedvezőbb nukleáris tulajdonságuk miatt gyakrabban kerülnek alkalmazásra. Az egyéb pozitron sugárzó halogén és fém izotópok felhasználása jelenleg szűk körű, főként peptidek illetve antitestek jelzése szorítkozik, amikor is lassú folyamatok nyomon követése a cél.

A fenti és egyéb specifikus radiógyógyszerekre a hazai klinikai gyakorlatban is szükség lenne, amint az a közelmúltban lezajlott interdiszciplináris konferenciákon is több oldalról elhangzott. Azonban a humán felhasználás palettájának szélesítése a jelenlegi törvényi szabályozás mellett csak úgy lenne biztosítható, ha minden újonnan bevezetendő anyagra forgalomba hozatali engedélyt szerezne az előállító. Ez éles ellentétben áll a legtöbb fejlett országban létező gyakorlattal. Ezekben az országokban számos kipróbált pozitron emittáló diagnosztikum is a vizsgáló orvosok rendelkezésére áll. Európában bár több cég és kutatólaboratórium rendelkezik FDG forgalombahozatali engedéllyel, azonban további fluor-18 izotóppal jelölt (fluorid, FDOPA, F-kolin) vegyületet csak egy radiógyógyszer előállító/forgalmazó cég regisztrált. A PET vizsgálóhelyek ennek ellenére rutin vizsgálatokban használják a diagnosztikumok széles spektrumát különböző helyi szabályozások alapján.

A Debreceni Egyetem OEC NMI Radiokémiai Centrumában összeállítottunk egy „radiógyógyszerpolc”-ot, ahol sejtes és kisállat kísérletek céljára számos jelzett vegyület elérhető. Tumorok kutatásához fejlesztettük ki a sejt proliferáció mértékének jellemzésére alkalmazható 3'-deoxi-3'-[¹⁸F]-fluorotimidin (FLT), a kóros csontelváltozásokat kimutató nátrium[¹⁸F]fluorid és az oxigénhiányos szövetek kimutatására szolgáló [¹⁸F]1-(5-fluoro-5-deoxi-a-D-arabinofuranozil)-2-nitroimidazol (FAZA) vegyületeket. A rákos daganatok kezelését megnehezítő multidrog rezisztenciát a segítségével tanulmányozhatjuk. Idegrendszeri elváltozások, szenvedély betegségek kísérleti diagnosztikuma a D2/D3 antagonistá ¹⁸F-fallypride ((S)-N-((1-Allyl-2-pyrrolidinil)metil)-5-(3-[¹⁸F]fluoropropil)-2,3-dimetoxibenzamid) illetve a ¹⁸F-desmetoxifallypride. Ezen molekulák előállítására és teljes körű analitikai vizsgálatára megfelelő módszereket dolgoztunk ki. Lehetővé tettük, hogy bármilyen kísérleti igény esetén, rövid időn belül rendelkezésre álljanak, s mintegy virtuális polcra lehetők legyenek, akár humán kísérleti alkalmazásokra is.

Fluor-18-al jelzett rodamin B módosított szintézise: Egy lehetséges szívizom perfúziós PET képalkotó ágens

Kárpáti Levente, Kertész István

Nukleáris Medicina Intézet, Orvos- és Egészségtudományi Centrum, Debreceni Egyetem

Bevezetés

Nagy erőfeszítéseket tesznek egy lehetséges fluor-18-al jelzett szívizom perfúziós PET képalkotó ágens kifejlesztésére. A rodamin festékek több közös tulajdonsággal rendelkeznek a ^{99m}Tc -MIBI-vel, a jelenleg leggyakrabban használt egy-fotonos szívizom perfúziós ágenssel, ami azt sugallja, hogy a fluor-18-al jelzett rodamin festék használható ágens lehet ehhez az orvosi alkalmazáshoz. Ráadásul a rodamin lipofil kation jellegének köszönhetően (hasonlóan a ^{99m}Tc -MIBI-hez), a rodamin festékek köztudottan a szívizomban halmozódnak fel és szubsztátjai a Pgp-nek, annak a fehérjének, amelyik részt vesz a multidrog rezisztencia kialakulásában (MDR1).

Célkitűzés

A fluor-18-al jelzett rodamin B szintézisének a kifejlesztése, mint lehetséges PET tracer a szívizom perfúzió becslésére.

Módszerek

A rodamin vegyületek családjából a rodamin B-t választottuk ki a szintézishez, mivel a rodamin B amino csoportjainak az etil szubsztituált származékai védelmet nyújtanak a mellékreakciókkal szemben, így nincs szükség védőcsoportokra.

A rodamin B 2'-[^{18}F] fluoroetilészterét rodamin B lakton és [^{18}F] fluoroetiltozilát ionos folyadékban - 1-butil-3-metilimidazolium tetrafluoroborátban - ($165\text{ }^{\circ}\text{C}$, 15 perc) történő reakciójával állítjuk elő. A [^{18}F] fluoroetiltozilátot etilén-glikol-ditozilát Kryptofix 2.2.2-el, K_2CO_3 -al és [^{18}F]-al történő szintézisével kapjuk meg (acetonitril, $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 perc). Mind a közti-, mind a végterméket félpreparatív HPLC-n tisztítjuk.

Eredmények

A végtermék $>98\%$ radiokémiai tisztaságú 2'-[^{18}F] fluoretilészter. A szintézis időtartama 2,5 óra.

Következtetés

Az előállított fluor-18-al jelzett rodamin egy ígéretes, szélesebb körben alkalmazható PET tracer jelölt szívizom perfúzió esetében.

Nagy hatékonyságú ^{68}Ga -kelátorok vizsgálata radiógyógyszerészeti felhasználásra

Máté Gábor ^a, Kertész István ^a, Jakub Simecek ^b, Hans-Jürgen Wester ^b

^a *Debreceni Egyetem, Nukleáris Medicina Intézet*

^b *Müncheni Technikai Egyetem, Gyógyszerészeti Radiokémiai Tanszék*

Bevezetés: A gallium 68-as tömegszámú radionuklidját, illetve a hozzá kapcsolódó kémiát számos nukleáris medicina tárgyú kutatás célozta az elmúlt években. Habár szinte minden PET diagnosztikát igénylő indikációban ^{11}C - és ^{18}F -jelölt radiógyógyszerek használatosak, ezen radionuklidokkal szemben a ^{68}Ga egy nagy előnnyel rendelkezik: előállítható $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ -generátor termékeként. Mivel a ^{68}Ga -jelölt molekulák szintézise nem igényel a PET-kamerától elérhető távolságban telepített ciklotront, ez lehetővé teszi kit alapú PET radiógyógyszerek fejlesztését, melyek hosszabb távon a PET-vizsgálatok költségének csökkenéséhez és a betegek számára könnyebben elérhető PET diagnosztikához vezethetnek. Ezenkívül a ^{68}Ga 67,7 perces felezési idejével és az elhanyagolható kísérő γ -sugárzással rendkívül közel áll az orvosi felhasználásra (természetesen csak elméletben létező) „ideálisnak” tekintett radionuklidhoz.

A ^{68}Ga jelölések általában komplexálási reakcióval végezhetőek el, amely során egy fémion-kelátor addukt képződik. Ideális esetben ezen jelölések gyorsan és egyszerűen, a termék további tisztítása nélkül végezhetőek, de elengedhetetlenné teszik egy nagy hatékonyságú, kötési sajátságokkal rendelkező struktúra konjugálását a jelölendő molekulához. Jelenleg a klinikumban is használatos prekurzorok (pl. DOTA-Toc) a kevésbé specifikus, heterociklikus DOTA-kelátort tartalmazzák. Mivel az irodalomban az elmúlt években egy új foszfin-csoport tartalmú, heterociklikus, specifikus Ga-kötő sajátságokkal rendelkező kelátorcsaládot (TRAP-kelátorok) közöltek, kutatási célul tűztük ki a foszfin-csoportok hatásának vizsgálatát ezen heterociklikus kelátorok Ga-komplexálására.

Módszerek: A vizsgálatainkhoz használatos kelátorokat kooperációs partnereink szintetizálták és tisztították meg a Müncheni Technikai Egyetemen (kivéve a kereskedelmi forgalomban is elérhető NOTA-kelátort). A szükséges aktivitást $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ generátor ultratiszta (rendkívül kis fémtartalmú) sósavas elúciójával nyertük. Minden reakcióhoz ultratiszta oldószereket és standard körülményeket (szobahőmérséklet vagy 95 °C, 100 μl reakciótérfogatok koncentrált HEPES-oldattal pH 3,0-ra pufferelve) alkalmaztunk. A ^{68}Ga -kötődés hatékonyságát papírkromatográfiás módszerrel, TLC-szkennert használatával állapítottuk meg.

Eredmények: Vizsgálatainkhoz standard kelátorokként NOTA-t, TRAPH-t és TRAP-Pr-t alkalmaztunk, mivel ezen molekulák gallium-kötési sajátságai az irodalomból már ismertek. Szerkezetileg hasonló, alternatív kelátorok vizsgálatával összefüggés fedezhető fel a foszfin-csoportok száma, illetve a molekulák jelölési hatékonysága között. Ezenfelül, majdnem 100%-os radiokémiai tisztaság érhető el már a 0,3 μM koncentrációtartományban is. További vizsgálataink még folyamatban vannak.

Következtetés: Mérési eredményeink alátámasztják, hogy az új generációs TRAP-kelátorok, amelyek a maximális három foszfin funkciós csoportot tartalmazzák, a legjobb ismert kelátorok lehetnek innovatív ^{68}Ga -jelölt radiógyógyszerek előállításához.

Sziderofórok radiojelölése ^{68}Ga -mal az aszpergillózis kimutatására PET technikával

Kertész István, Máté Gábor, Trencsényi György, Márián Teréz

Debreceni Egyetem, Nukleáris Medicina Intézet

Bevezetés: A molekuláris képalkotó technikák fejlődése az elmúlt két évtizedben lehetővé tette azok egyre szélesebb körű alkalmazását mind a rutin klinikai gyakorlatban, mind kutatási célú projektekben. Ennek következtében a pozitron-emissziós tomográfia új felhasználási területe lehet a tüdőt érintő invazív aszpergillózis vizsgálata is. E betegség kórokozója, az *Aspergillus fumigatus* egy nagy gyakorisággal előforduló penészgomba, amely azonban az immunhiányos emberek számának növekedésével életveszélyes fertőzéseket okozhat ebben a populációban. A betegség kimutatása nehézkes a jelenleg használt diagnosztikus stratégiák hiányosságai miatt.

Az *A. fumigatus* fertőzőképessége szempontjából a sziderofórok termelődése létfontosságú, mivel a gazdaszervezetből ezek segítségével gyűjti be a fejlődéséhez szükséges vas ionokat. A penészgomba általa termelt egyik kelátor a triacetilfuzarinin C (TAFC), mely rendkívül nagy stabilitással köti meg a Fe(III) ionokat. Azonban számos strukturálisan hasonló sziderofór létezik még, ezek közül kötési tulajdonságai révén kiemelkedik a ferrioxamin E (FOX E).

A ^{68}Ga egy generátor izotóp 68 perces felezési idővel. Különös jelentősége abban rejlik, hogy hosszú távon megoldást jelenthet a biomolekulák jelölésére ciklotronnal nem rendelkező centrumok számára is. Mivel a Ga(III) és a Fe(III) ion hasonló komplexálódási tulajdonságokat mutat számos kelátor esetében, ezért a TAFC illetve a FOX E radiojelölése ^{68}Ga -mal hasznos eszközt eredményezhet az *Aspergillus fumigatus* fertőzés nem invazív kimutatására PET-tel.

Anyagok és módszerek: A sziderofórok vasmentesített változatait (desferri TAFC és desferri OXE) a Genaxxon Bioscience GmbH-től szereztük be. Ultratiszta vízben törzsoldatot készítettünk belőlük, amelyet $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on tároltunk. A ^{68}Ga -ot 1 M-os ultratiszta HCl oldatban nyertük a generátorról (iThemba). A jelöléshez a megfelelő pH-t tömény HEPES oldattal állítottuk be. A keverékeket inkubáltuk, és vizsgáltuk a jelölési hatásfokot – amelyet papírkromatográfiával és HPLC-vel követtünk - az idő függvényében. A komplexálási reakció befejeződése után a készítmény formulázásához és a radioaktív koncentráció növeléséhez a radiojelölt sziderofórokat fordított fázison kikötöttük, vízzel mostuk és etanollal eluáltuk le. A szerves fázist nitrogén áramban bepároltuk, majd a sziderofórokat izotóniás sóoldatban újra oldottuk.

Eredmények és következtetés: Sikeresen megvalósítottuk a ^{68}Ga -TAFC és ^{68}Ga -FOX E szintézisét. A készítmények izotóniás sóoldatban, 95%-nál nagyobb radiokémiai tisztaságban és magas specifikus aktivitással állnak rendelkezésre. Az eddigi irodalmi információk alapján ezek a vegyületek hasznos eszközök lehetnek az *A. fumigatus* fertőzés, illetve a kezelés hatékonyságának kimutatására PET-tel. A két sziderofór gallium-kötési tulajdonságai vetekednek a jelenleg elérhető legjobb kelátorokéval, ezért ezen struktúrákra alapozott kelátor-fejlesztés is szép jövő előtt állhat.

Mikrofluidikai szintézisrendszer fejlesztése ^{11}C jelzett PET radiofarmakonok előállítására

Dr. Szikra Dezső

DE OEC Nukleáris Medicina Intézet, Debrecen
szikrad@gmail.com

A hordozómentes izotópokkal végzett munka nagyon kis anyagmennyiségek kezelését igényli. A mikrofluidika egészen kis folyadéktérfogatok kezelésére alkalmas technika, ezért indokolt használata a PET izotópokkal végzett jelölési reakciók optimalizálása során. Az izotópok rövid felezési ideje miatt az egyes reakciólépéseket gyorsan végre kell hajtani, ami kiemelten fontossá teszi a optimális reakciókörülmények alkalmazását a lehető legmagasabb hozam- és terméktisztaság elérésére. A klasszikus, milliliter fölötti térfogatú reakcióedényeket alkalmazó szintézisrendszerek nem alkalmasak nagy számú kísérlet rövid idő alatt történő elvégzésére. Ezzel szemben a mikrofluidikai rendszereken akár néhány percenként hajthatók végre újabb szintézisek, és a mikroliteres térfogatban való munkavégzés miatt csökken a gyakran soklépéses szintézissel előállítható, igen drága prekursorok felhasználása. Ezen kívül a termék tisztítása is egyszerűsödik, mert kevesebb kiindulási anyagtól és oldószertől kell elválasztani.

A [^{11}C]metilezési reakciók optimális körülményeinek meghatározására HPLC-vel on-line csatolt mikrofluidikai rendszert építettem PEEK kapillárisok és pneumatikus forgatókhoz kapcsolt injektorszelepek felhasználásával. A rendszer nem csak a hőmérséklet és a reakcióidő hatásának vizsgálatára alkalmas, hanem segítségével egy kísérletsorozaton belül többféle oldatösszetételt is tesztelhetünk. Néhány GBq/ml kezdeti aktivitás-koncentrációjú [^{11}C]metil-jodid oldat felhasználásával 20-30 optimalizációs kísérlet is végrehajtható.

A fenti előnyök kiaknázását – állatkísérletekre, vagy humándiagnosztikai célra elegendő aktivitású termék előállítását – elsősorban az gátolja, hogy jelenleg nem megoldott a veszteségmentes makro/mikro átmenet biztosítása a ^{11}C jelölések során. A gáztargetben előállított $^{11}\text{CO}_2$ nagy térfogatú (70ml, 10bar-on) gázelegyben áll rendelkezésre, amelyet a lehető legkisebb veszteséggel kell átalakítani néhány mikroliter térfogatú [^{11}C]metil-jodid oldattá. Ennek megvalósítására jó kiindulási alap lehet a Suzuki és munkatársai [Suzuki K., Yoshida Y., Ogawa M., Kovács Z., Szelecsényi F.: Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals. Suppl. 46 (2003) S241] által kifejlesztett oldatfázisú eljárás, amelynek során a targetgáz $^{11}\text{CO}_2$ tartalmát LiAlH_4 -el és hidrogén-jodiddal reagáltatva kis térfogatban kaptak [^{11}C]metil-jodidot. Munkám célja ezen eljárás alkalmassá tétele mikrofluidikai módszerrel végzett [^{11}C]metilezések végrehajtására.

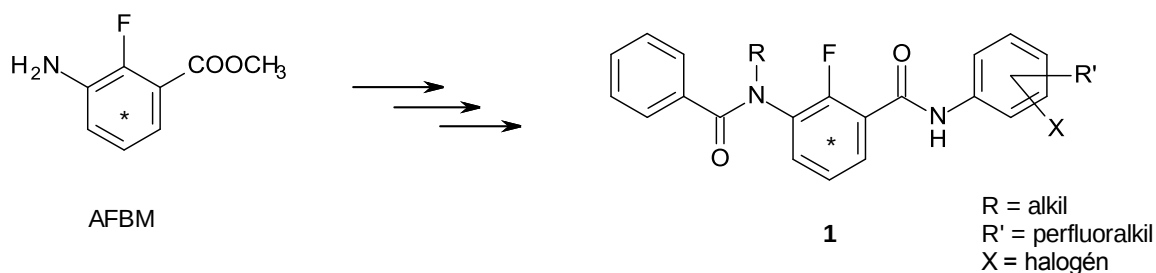
¹⁴C-izotóppal jelzett AFBM szintézise

Orha László, Koltai Ernő, Farkas Norbert, Alexin András, Faigléné Birkás Erzsébet

Izotóp Intézet Kft.
1121 Budapest, Konkoly-Thege Miklós út 29-33.
E-mail: synthesis@izotop.hu

Egy új típusú növényvédőszer-család (1) egyik kulcsintermedierje a 3-amino-2-fluorbenzoészter (AFBM). A jelzett vegyület előállítását inaktív módszerfejlesztés előzte meg. Optimalizált reakcióúton kezdtük meg a radioaktív szintézist. Az egyik lépés során azonban egy mellékreakció miatt nem várt termék keletkezett, ezért új módszer kidolgozása vált szükségessé, mely végül sikeresnek bizonyult. Az így előállított AFBM-ből néhány lépéssel jutottunk a célvegyülethez.

Az előadás során ezen kulcsintermedier előállítása kerül bemutatásra.



¹⁴C-izotóppal jelzett Tebuconazole szintézise

Farkas Norbert, Koltai Ernő, Alexin András, Faiglné Birkás Erzsébet

Izotóp Intézet Kft.

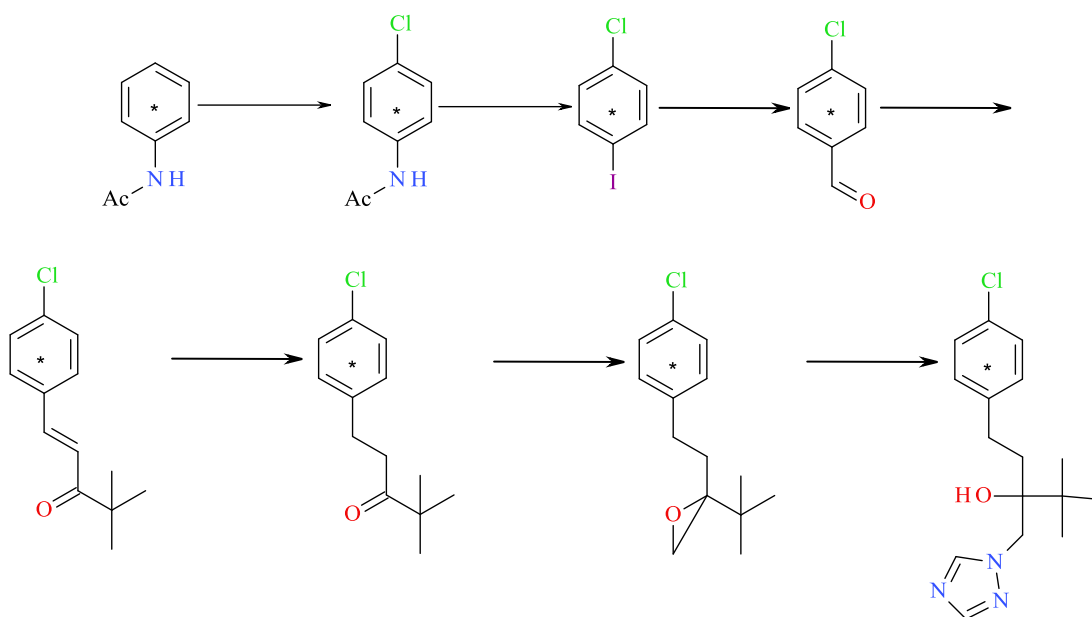
1121 Budapest, Konkoly-Thege Miklós út 29-33

E-mail: synthesis@izotop.hu

A Tebuconazole a triazol származékok családjába tartozó fungicid. Fungicid hatása a sejtmembrán számára nélkülözhetetlen ergoszterol (gombasejtekben az emberi sejtek membránjában megtalálható koleszterin helyettesítésére szolgál) képződésének akadályozása révén biztosított. Felszívódó, protektív, kuratív és eradikatív hatású fungicid. A molekulát fenil-gyűrű jelzéssel, ADME vizsgálatok céljára állítottuk elő.

Az előadás során ezen szintézis kerül bemutatásra.

[phenyl ring-U-¹⁴C]Tebuconazole



Radiohalogénezett nyomjelző anyagok a nukleáris medicinában

Környei József, Baranyai Lajos, Borsányi András

Izotóp Intézet Kft., Budapest

Radioaktív nyomjelző anyagok előállításakor az esetek többségében nem kerülhető el heteroatom bevétele a jelzendő molekulába. Radioaktív heteroatomként halogén-izotópok, vagy fémizotópok jöhetnek szóba; előbbiek kolligációs kémiai kötéssel, utóbbiak komplexképző centrumokon keresztül kapcsolódnak a kívánt szerv- vagy szövetspecifikusságot biztosító molekularészekhez. A halogén-izotópokat, többnyire ^{18}F , ^{75}Br , ^{76}Br , ^{77}Br , ^{123}I , ^{124}I , ^{125}I , ^{131}I radionuklidokat tartalmazó jelzett vegyületek felhasználhatók a nukleáris medicinában az agy, a szívizom és a tumorsejtek metabolizmusának és receptor-aktivitásának képi megjelenítésére, míg éppen e két fiziológiai mechanizmus tanulmányozására a fémkomplexek csak korlátozottan alkalmasak. Tumorsejtek esetén radioaktív halogénatomot tartalmazó vegyületekkel az angiogenezis, a proliferáció, a hipoxiás területek kiterjedtsége és a programozott sejthalál (apoptózis) is vizsgálható. Jelentős továbbá a halogénvegyületek szerepe a többnyire autoimmun eredetű (ún. „steril”) gyulladások fiziológiájának kutatásában is.

Az Izotóp Intézet Kft.-ben hagyománya van a radiojódozott készítmények előállításának, többféle jelzési reakciómechanizmus esetén is. Az előadás során bemutatjuk a sztöchiometriai viszonyokat és a reakciókörülményeket nem radioaktív jód-hordozót tartalmazó („CA”), ill. hozzáadott hordozót nem tartalmazó („NCA”) jelzéseknel, az alábbi példákon keresztül:

- alifás C-atom, jód/jód izotópcseré, „CA”: ^{131}I -6- β -jodometil-norkoleszterol injekció,
- alifás C-atom, bróm/jód halogéncseré, „NCA”: ^{123}I -heptadekánsav injekció,
- izotópcseré aromás C-atomon, „NCA” jelzés,
 - $-\text{I}$, $-\text{M}$ effektusú szubsztituens esetén: ^{123}I -orto-jód-hippurát injekció,
 - $+\text{I}$, $+\text{M}$ effektusú szubsztituens esetén: ^{131}I -meta-jód-benzil-guanidin injekció,
- proton közvetlen elektrofil szubsztitúciója, „CA”: ^{125}I -humán szérum albumin injekció.

Ezeket a készítményeket rendre a mellékvesekéreg specifikus képalkotó vizsgálatában, a szívizom metabolizmus és a vese tubuláris kiválasztásának tanulmányozásában, a mellékvesevelő eredetű (neuroendokrin receptorokat tartalmazó) tumorok és áttétjeik leképezésében, valamint kezelésében, ill. vérkeringési vizsgálatokban használja a nukleáris medicina.

RÉSZTVEVŐK LISTÁJA
LIST OF PARTICIPANTS
