
ŐSZI RADIOKÉMIAI NAPOK 2013

Eger, 2013. október 16 – 18.

**A konferencia
programja és előadás kivonatai**

Őszi Radiokémiai Napok 2013

Eger, 2013. október 16 – 18.

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

Tördelés:

Kovácsné Tóth Zita

ISBN

TARTALOMJEGYZÉK

	Oldal
Regisztráció, szállás, étkezés és közlekedés	4
A konferencia programja	7
A konferencia előadás kivonatai - szerda	12
„Vértes Attila Ifjúsági Nívódíj” - pályázatok	41
A konferencia előadás kivonatai - csütörtök	108
A konferencia előadás kivonatai - péntek	119
Részrtvevők listája	131

Regisztráció

Szent János Továbbképző Központ (3300 Eger, Foglár út 6.)

2013. október 16., szerda, 11:00 – 14:00

Szállás és étkezés

Szent János Továbbképző Központ (3300 Eger, Foglár út 6.)

2013. október 16., szerda

Ebéd: 11:00 – 13:00

Vacsora: 20:00 –

2013. október 17., csütörtök

Reggeli: 07:30 – 08:30

Ebéd: 13:10 – 14:30

Bankett: 19:30 –

2013. október 18., péntek

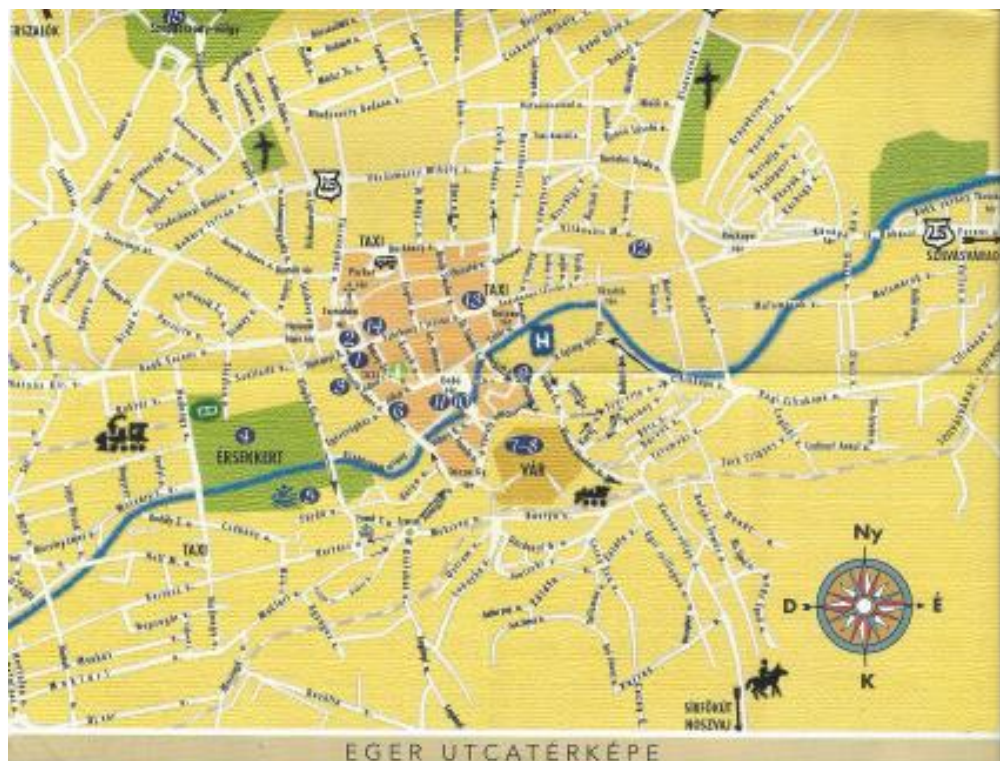
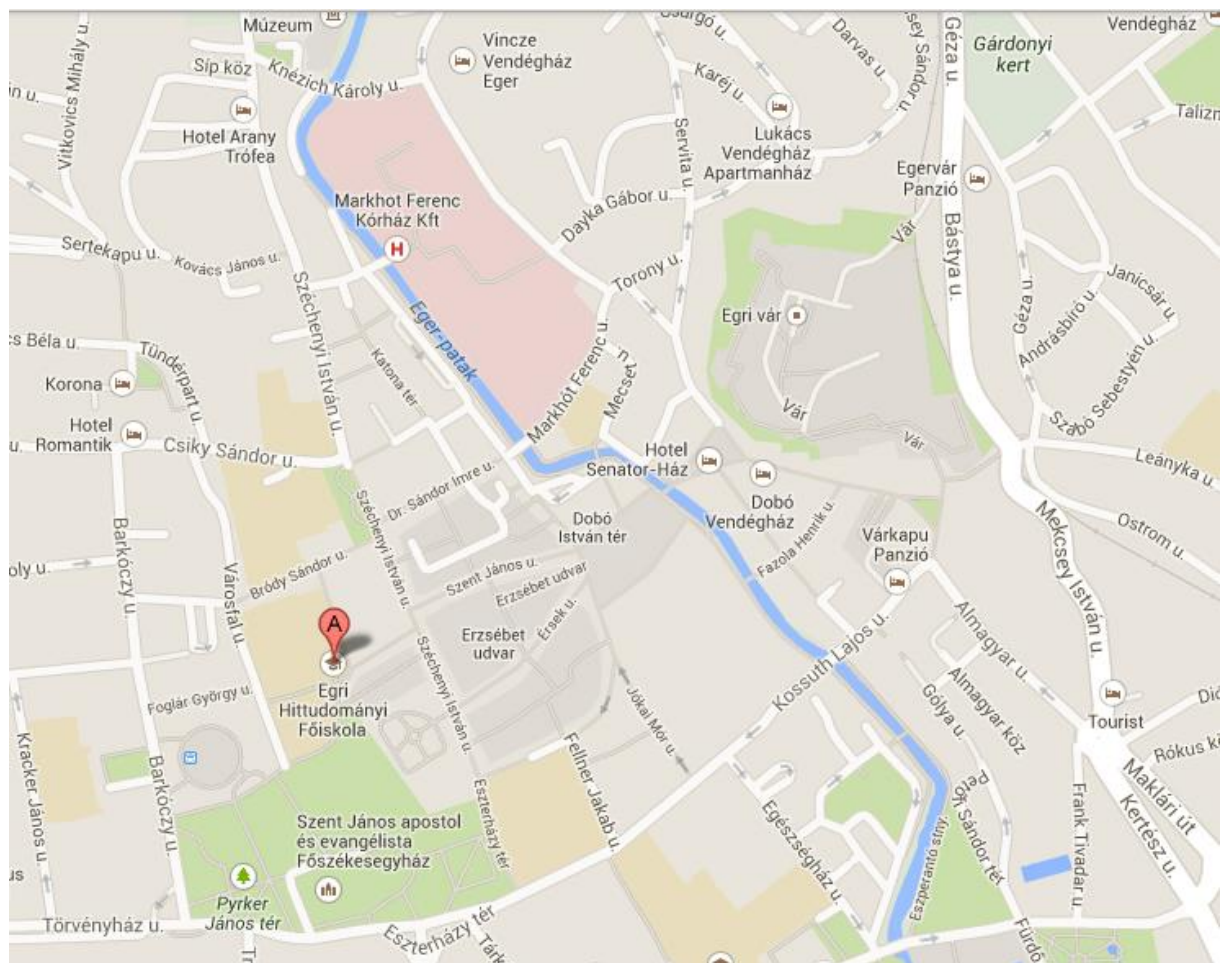
Reggeli: 07:30 – 08:30

Ebéd: 12:00 –

Közlekedés

- **vonattal:** majd a vasútállomástól a 11-es és 12-es helyijáratú autóbusszal a Domus megállóig, a belvárosba vezető lépcsősoron.
<http://elvira.mavinformatika.hu/>
- **távolsági autóbusszal:** a buszpályaudvartól a fent említett lépcsősoron
<http://www.menetrendek.hu/cgi-bin/menetrend/html.cgi>
- **személygépkocsival:** Hajtson ki az M3 autópálya 114. számú kijáratnál, csatlakozzon rá a 33. útra, Füzesabony/Eger felé, majd a 3. sz. főútra. Kercsendnél jobbra kanyarodva folytassa útját a 25 úton Egerig. Egerben a Deák Ferenc és a Barkóczy utca érintésével érheti el a konferencia helyszínét. Parkolási lehetőséget az Intézmény belső zárt udvarán biztosítunk.

Térkép



A konferencia

PROGRAMJA

SZERDA		Cím
12:00	13:00	Regisztráció, ebéd
13:00	13:20	Az Őszi Radiokémiai Napok 2013 megnyitása Homonnay Zoltán (MTA RKB), Vajda Nóra/Osváth Szabolcs (MKE)
<u>I. szekció</u>		20 éves az Izotóp intézet Kft. Elnök Wojnárovits László
13:20	13:40	Tóth Géza: RADIOAKTÍV NYOMJELZŐ RENDSZEREK EGY RADIOKÉMIKUS SZEMSZÖGÉBŐL
13:40	14:00	Környei József, Antalffy Mária, Baranyai Lajos: RADIOAKTÍV NYOMJELZÉS AZ ÉLŐ SZERVEZETBEN – A 20 ÉVES IZOTÓP INTÉZET KFT. FEJLESZTÉSEINEK TÜKRÉBEN
14:00	14:20	Sebők Péter, Farkas Norbert, Alexin András, Faiglné Birkás Erzsébet: ¹⁴ C-IZOTÓPPAL JELZETT METAZACHLOR ÉS METABOLITJAINAK SZINTÉZISE
14:20	14:40	Vargadi Tamás, Koltai Ernő, Alexin András, Faiglné Birkás Erzsébet: SZÉN-14 IZOTÓPPAL JELZETT TRIBENURON-METHYL SZINTÉZISE
14:40	15:00	Szünet
<u>II. szekció</u>		20 éves az Izotóp intézet Kft. Elnök Takács Erzsébet
15:00	15:20	Buday Zsolt, Gyenes Anna Rosa: RADIOIMMUNANALITIKAI MÓDSZEREK FEJLESZTÉSE AZ IZOTÓP INTÉZET KFT-BEN.
15:20	15:40	Baranyai Lajos, Környei József: RADIONUKLID GENERÁTOROK FEJLŐDÉSÉNEK TENDENCIÁI
15:40	16:00	Szemenyei Erzsébet, Antalffy Mária: RADIOGYÓGYSZEREK HATÓANYAGAINAK SZINTÉZISE
16:00	16:20	Pálfi Tamás, Kádár Péter: RADIOAKTÍV IZOTÓPOK MODERN ALKALMAZÁSA AZ IPARBAN
16:20	16:40	szünet

<u>III.szekció</u>		Elnök Zagyvai Péter
16:40	17:00	Vincze Árpád: NEPTÚNIUM ÉS AMERÍCIUM: ELFELEJTETT SPECIÁLIS HASADÓANYAGOK?
17:00	17:20	<u>Krajkó Judit</u> , Varga Zsolt, Yalcintas Ezgi, Wallenius Maria, Mayer Klaus: MÓDSZERKIDOLGOZÁS NUKLEÁRIS MINTÁK RITKAFÖLDFÉM-MINTÁZATÁNAK ÉS NEODÍMIUM IZOTÓPARÁNYÁNAK MÉRÉSÉRE EREDET MEGHATÁROZÁS CÉLJÁBÓL
17:20	17:40	<u>Osváth Szabolcs</u> , Szalóki Imre, Dóczi Rita, Gerényi Anita, Oláh Zita, Czifrus Szabolcs, Aszódi Attila: VIETNAMEI SZAKEMBEREK NUKLEÁRIS KÉPZÉSE MAGYARORSZÁGON
17:40	18:00	<u>Bodnár Róbert</u> , Kiss István: VIETNAMEI SZAKEMBEREK KÉPZÉSE A PAKSI ATOMERŐMŰBEN
18:00	18:20	Manga László: NUKLEÁRIS KÖRNYEZETELLENŐRZÉS A PAKSI ATOMERŐMŰBEN
18:20	18:40	szünet
18:40	20:00	A RADIOKÉMIAI BIZOTTSÁG NYÍLT ÜLÉSE
20:00	-	Vacsora

CSÜTÖRTÖK

9:00	9:10	A konferencia Nívódíjáért folyó verseny megnyitása Homonnay Zoltán Kovács Krisztina Vértés Attiláné (Vértés Attila Alapítvány)
-------------	-------------	--

IV.szekció

Megjegyzés:

Vértés Attila Ifjúsági Nívódíjért versenyzők

9:10	9:30	<u>Berkesi Kata</u> , Horváth Dávid, Varga Kálmán, Németh Zoltán, Péter László, Pintér Tamás: A TOVÁBBFEJLESZTETT VÉKONYRÉS NYOMJELZÉSES MÓDSZER VALIDÁLÁSA ÉS ALKALMAZHATÓSÁGÁNAK ÖSSZEHASONLÍTÓ VIZSGÁLATA SIMA ÉS MEGNÖVELT FELÜLETŰ NEMESFÉM ELEKTRÓDOKON
9:30	9:50	<u>Maróti Boglárka</u> , Szentmiklósi László, Belgya Tamás: A PROMPT-GAMMA AKTIVÁCIÓS ANALÍZIS OPTIMALIZÁLÁSA FÉMMINTÁKRA

9:50	10:10	<u>Máté Gábor</u> , Szikra Dezső, Kertész István, Galuska László: ^{68}GA -KELÁTOROK KOMPLEXKÉPZÉSI REAKCIÓINAK MIKROFLUIDIKAI OPTIMALIZÁLÁSA
10:10	10:30	<u>Pápai Mátyás</u> , Vankó György: ^{57}FE MÖSSBAUER PARAMÉTEREK SZÁMÍTÁSA SÚRÚSÉGFUNKCIONÁL MÓDSZEREKKEL
10:30	10:50	szünet
<u>V.szekció</u>		Elnök Osán János
Megjegyzés:		Vértess Attila Ifjúsági Nívódíjért versenyzők
10:50	11:10	<u>Molnár Ákos Máté</u> , Kónya József, M. Nagy Noémi: KÖRNYEZETSZENNYEZŐ RADIOAKTÍV IZOTÓPOK MIGRÁCIÓJA VAS(III)-IONNAL MÓDOSÍTOTT BENTONITBAN
11:10	11:30	<u>Kovács Eszter Mária</u> , Kónya József, M. Nagy Noémi: RITKAFÖLDFÉM MONTMORILLONITOK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS SZERKEZETÜK VIZSGÁLATA
11:30	11:50	<u>Sas Zoltán</u> , Somlai János, Szeiler Gábor, Kovács Tibor: MAGYARORSZÁGI VÖRÖSISZAPOK RADIOLOGIAI JELLEMZŐI RADONEMANÁCIÓT ÉS RADONEXHALÁCIÓT BEFOLYÁSOLÓ FŐBB PARAMÉTEREK MEGHATÁROZÁSA
11:50	12:10	<u>Gerényi Anita</u> , Szalóki Imre: HORDOZHATÓ RÖNTGENFLUORESZCENS SPEKTROMÉTER FEJLESZTÉSE NUKLEÁRIS HULLADÉKOK KVANTITATÍV ELEMZÉSÉRE
12:10	13:30	Ebédészünet
<u>VI.szekció</u>		Elnök Szentmiklósi László
Megjegyzés:		Vértess Attila Ifjúsági Nívódíjért versenyzők
13:30	13:50	<u>Fekete Tamás</u> , Takács Erzsébet, Wojnárovits László, Borsa Judit: CELLULÓZ ALAPÚ HIDROGÉLEK ELŐÁLLÍTÁSA NAGYENERGIÁJÚ SUGÁRZÁSSAL
13:50	14:10	<u>Kovács Krisztina</u> , Mile Viktória, Takács Erzsébet, Wojnárovits László: FENURON LEBONTÁSA VIZES OLDATBAN NAGYENERGIÁJÚ SUGÁRZÁSSAL
14:10	14:30	<u>Sági Gyuri</u> , Csay Tamás, Wojnárovits László, Takács Erzsébet: SZULFAMETOXAZOL OXIDATÍV ÉS REDUKTÍV LEBONTÁSA VIZES OLDATOKBAN

14:10	14:30	<u>Homlok Renáta</u> , Szabó László, Illés Erzsébet, Takács Erzsébet, Wojnárovits László: A TOXICITÁS VÁLTOZÁSA SZERVES SZENNYEZŐK IONIZÁLÓ SUGÁRZÁSOS LEBONTÁSAKOR
14:30	14:50	<u>Szabó László</u> , Tóth Tünde, Homlok Renáta, Rácz Gergely, Takács Erzsébet, Wojnárovits László: SZALICILSAV SZÁRMAZÉKOK SUGÁRZÁSOS DEGRADÁCIÓJÁNAK ÖSSZEHASONLÍTÁSA
14:50	15:10	szünet, szavazás

VII.szekció

Elnök Homonnay Zoltán

15:10	15:30	<u>Kuzmann Ernő</u> , Jiri Pechousek, Jiri Tucek, Machala Libor, Klencsár Zoltán, Homonnay Zoltán, J. Cuda, Szalay Roland, Pápai Mátyás, Giorgio Zopellaro, Radek Zboril: SZOKATLANUL NAGY HIPERFIMOM TÉR MEGFIGYELÉSE $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiPh}_2\text{Me})_2]_2$ MOLEKULÁRIS MÁGNESBEN MÖSSBAUER-SPEKTROSKÓPIA SEGÍTSÉGÉVEL
15:30	15:50	Lázár Károly: VASIONOK KOORDINÁCIÓS ÉS OXIDÁCIÓS ÁLLAPOTAINAK KÖVETÉSE PORÓZUS FERRISZILIKÁTOKBAN IN SITU MÖSSBAUER SPEKTROSKÓPIÁVAL
15:50	16:10	<u>Németh Zoltán</u> , Szabó András, Bogdán Csilla, Nagy Dénes Lajos, Vankó György: MIKROSKÓPIKUS ÉS MAKROSKÓPIKUS FÁZISSZÉTVÁLÁSOK VERSENGÉSE HELYETTESÍTETT KOBALTÁTOKBAN
16:10	16:30	<u>Kovács Krisztina</u> , Fodor Ferenc, Czech Viktória, Juan Jose Lucena, Shantos-Rosell Sheila, Hernández-Apaolaza Lourdes: VAS-LEONARDIT KOMPLEXEK VIZSGÁLATA MÖSSBAUER SPEKTROSKÓPIÁVAL
16:30	16:50	Süvegh Károly: POZITRONOK A GYÓGYSZERKUTATÁSBAN
16:50	17:10	szünet

VIII.szekció

Elnök Nagy Noémi

17:10	17:30	Osán János, Török Szabina, <u>Zagyvai Péter</u> , Kéri Annamária, Fábián Margit, Gergely Felicián: A BODAI AGYAGKŐ FORMÁCIÓ RADIONUKLID-MEGKÖTÉSÉNEK MIKROSKÁLÁJÚ JELLEMZÉSE SZINKROTRONSUGÁRZÁSSAL VÉGZETT VIZSGÁLATOKKAL
-------	-------	--

17:30	17:50	<u>Fábián Ferenc</u> , Csordás Anita, Hegedűs Miklós, Kovács Tibor, Somlai János: TORONFORRÁSOK KÉSZÍTÉSE TORON KALIBRÁCIÓS KAMRÁHOZ
17:50	18:10	<u>Kardos Richárd</u> , Bátor Gergő, Kovács Tibor, Kádár L. Péter, Pálfi Tamás: IMMOBILIZÁLT CÉZIUM TARTALMÚ ZÁRT SUGÁRFORRÁSOK GYÁRTÁSA HASZNÁLT FORRÁSOK ÚJRAHASZNOSÍTÁSÁVAL
18:10	18:30	szünet
18:30	-	Vértess Attila Nívódíj szavazatok összeszámolása a bírálóbizottság ülése
19:30	-	Bankett és a konferencia Előadói Nívódíjának kihirdetése

PÉNTEK

<u>X.szekció</u>	Elnök Környei József	
9:00	9:20	<u>Jónás Jácint</u> , Somlai János, Kovács Tibor, Sas Zoltán, Várhegyi András, Gorjanác Zorán: MECSEKI URÁNBÁNYA REKULTIVÁLT ZAGYTÁROZÓJÁNAK FEDŐRÉTEGÉBEN A RN-222 RA-226 ÉS PB-210 RADIONUKLIDOK VERTIKÁLIS ELOSZLÁSÁNAK MEGHATÁROZÁSA
9:20	9:40	Begy Róbert Csaba, <u>Simon Hedvig</u> : SOIL AND SEDIMENT ²¹⁰ PO DATING - IZBANDIS CAVE BIHOR COUNTY ROMANIA
9:40	10:00	<u>Zagyvai Márton</u> , Földi Anikó, Vajda Nóra, Molnár Zsuzsa, Bokori Edit: ALFA-SUGÁRZÓ IZOTÓPOK ELEMZÉSE RADIOKÉMIAI MÓDSZEREKKEL KÖRNYEZETI MINTÁKBAN
10:00	10:20	<u>Horváth Dávid</u> , Kovács Tibor: URÁN ADSZORPCIÓ MECHANIZMUSÁNAK VIZSGÁLATA RADIOIZOTÓPOS NYOMJELZÉSSSEL
10:20	10:40	szünet
<u>XI.szekció</u>	Elnök Kuzmann Ernő	
10:40	11:00	<u>Leelőssy Ádám</u> , Lagzi István, Mészáros Róbert, Kovács Tibor, Tyukodi Lajos, Bátor Gergely: AZ IZOTÓP INTÉZET KFT. TELEPHELYÉRŐL 2011-BEN TÖRTÉNT JÓDIZOTÓP KIBOCSÁTÁS LÉGKÖRI TERJEDÉSÉNEK SZIMULÁCIÓJA

11:00	11:20	<u>Szentmiklósi László</u> , Belgya Tamás, Maróti Boglárka, Kis Zoltán: HPGe DETEKTOROK JELLEMZÉSE GEANT4 ÉS MCNP-CP MONTE CARLO SZIMULÁCIÓKKAL
11:20	11:40	Thilo Rehren, Belgya Tamás, Albert Jambon, <u>Kasztovszky Zsolt</u> , Káli György, Kis Zoltán, Kovács Imre, Maróti Boglárka, Marcos Martinon-Torres, Gianluca Miniaci, Vincent Pigott, Miljana Radivojevi, Rosta László, Szentmiklósi László, Szőkefalvi-Nagy Zoltán: AZ EMBER KÉSZÍTETTE LEGRÉGIBB VASTÁRGY – VALÓBAN METEORVASBÓL KÉSZÜLT?
11:40	12:00	A konferencia zárszava - Kónya József
12:00	-	Ebéd, hazautazás

A konferencia

ELŐADÁS KIVONATAI

**2013. október 16.,
szerda**

Radioaktív nyomjelző rendszerek egy radiokémikus szemszögéből

Tóth Géza

Biokémiai Intézet, MTA Szegedi Biológiai Kutatóközpont

Aradioaktivitás felfedezése (1896) után röviddel Hevesy György felfedezte a nyomjelzési elvet, megalkotta nyomjelzéstechnikát (1912), amely a fizikai, kémiai és élettudomány területén jelentős eszköz a radioaktivitás alkalmazásában. A módszer jelentőségét nagyban segítette a mesterséges radioaktivitás felfedezése (1935, Frederic Joliot Curie és Irene Curie). A nyomjelzés felfedezéséért Hevesy 1944-ben Nobel díjat kapott. Ez az úttörő felfedezés tette lehetővé az élő szervezetben a biokémiai és fiziológiai folyamatok dinamikai vizsgálatát és a nukleáris medicina kifejlesztését.

Ha kutatók a kutatási problémáik megoldáshoz radioaktív izotópot használnak, akkor az első lépés mindig a radioizotóp kiválasztása a megfelelő feladathoz. A biológiai rendszerekben elsősorban H, C, N, O, P, S, és I radioaktív izotópokat használnak. A kiválasztásnál fontos szempontok: a felezési idő, a moláris aktivitás, a sugárzás fajtája, a sugárzás energiája és a radioaktív jel helyzete a molekulában.

Laboratóriumunkban elsősorban tríciumot használunk radioaktív jelöléshez, de használunk ^{14}C és ^{125}I izotópokat is. A trícium ideális radionuklid biológiailag jelentős molekulák jelöléséhez. A trícium 12, 37 év felezési ideje miatt készíthetők vele viszonylag nagy moláris aktivitású vegyületek. A maximális energiája 18,6 keV, így a legkevésbé toxikus radioaktív izotópnak tekinthető, és kicsi a biológiai felezési ideje (12 nap) is. A trícium mérési határfoka kicsi, legjobb folyadék szcintillációs módszerrel mérni. A trícium atomtömege 3-szor nagyobb, mint a hidrogéné, így az izotóp effektus jelentős, és az izotóp kicserélődés is jelentős lehet a környezettel. A trícium jelölésnél a jel stabilitása a molekulában a legfontosabb. A legstabilabb a trícium, ha szénhez kötődik, labilis a jel, ha heteroatomhoz kötődik (O, N, S).

Néhány példát szeretnék bemutatni a radioaktív jelölési munkánkból a továbbiakban. Csoportunk opioid receptor rendszerekkel foglalkozik. Az opioid receptorok jelenlétét 1973-ban triciált morfin, naloxon és etorfin felhasználásával radioreceptor kötési vizsgálatokkal bizonyították, majd azok endogén peptidjeit (enkefalinok, dinorfinok, endomorfink) is felfedezték. Laboratóriumunk a peptidszintézisben is otthonos, a példákat az opioid peptidekből merítem. A triciált opioid ligandumjaink egy része kereskedelmi termék lett, az Izotóp Intézet Kft forgalmazásával.

Radiotracer systems from the point of view of a radiochemist

Géza Tóth

*Institute of Biochemistry, Biological Research Centre, Hungarian Academy of Sciences,
Szeged,*

The discovery of the radioactivity (1896) was followed the discovery of the tracer method by Hevesy (1912). If the researchers use radioisotopes for their research, the first step is the choice of the radionuclide. The following radioisotopes H, C, O, P, S, I, Tc are important in the biological sciences. The most important factors in the choice: half life, specific radioactivity, radiation energy, labelling position and so on. Isotope labelling is an essential tool for determining the fate of any given organic compound in a chemical or biochemical system. Since almost all organic compounds contain hydrogen and carbon, these radioisotopes are by far the most important in chemical and biological tracer studies. Tritium has become more important for several reasons: the half life of tritium (12.37 year) is relatively high and the compounds with high specific radioactivity are useful for many biological investigations. Tritium labelling chemistry is often simple and the labelling can be usually accomplished very late in the overall synthesis, thus minimizing the radiochemistry handling required. Tritium is a beta emitter with low energy and low toxicity. The most advantageous property of tritiated compounds as tracers is due to high stability of the tritium label under experimental condition, especially the most stable label is the tritium attached C atom.

In our laboratory we use ^3H , ^{14}C or ^{125}I isotopes. I show some examples, labelling procedures in this lecture. Our group deal with opioid receptor system, so I chose examples from opioid alkaloids and peptides. Some of these tritiated ligands became commercial products with the help of the Isotope Institute Kft.

Radioaktív nyomjelzés az élő szervezetben – a 20 éves Izotóp Intézet Kft. fejlesztéseinek tükrében

Környei József, Antalffy Mária, Baranyai Lajos

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

Az orvosi izotópalkalmazás lényegében az élő szervezetben végrehajtott radioaktív nyomjelzés, amely két szinten valósulhat meg. Az egyik szint a *halmazokban végbemenő folyamatok* nyomjelzése, ide tartozik például a vér- és liquorkeringés vizsgálata, a nyelőcső – gyomor – bél anyagtranszport nyomon követése, továbbá az ízületi üregben lévő gyulladás kezelésére beadott radiogyógyszer elvándorlásának ellenőrzése. A másik szint a *molekuláris, vagy szupramolekuláris kölcsönhatások szintje*, melyen egyszerű kémiai reakciók, vagy geometriafüggő biokémiai folyamatok mennek végbe, lehetővé téve a specifikus képalkotó diagnosztikát és radionuklid terápiát.

A nyomjelzendő rendszer szintjét figyelembe kell venni a nyomjelző ágensek tervezésénél, kiválasztásánál. Az előadásban az olyan, érdekesebb nyomjelzési - radiokémiai szempontok kerülnek bemutatásra, melyek az Izotóp Intézet Kft. 15 törzskönyvezett radiogyógyszerének fejlesztésekor merültek fel.

Példák: Fitát ligandumot tartalmazó radioaktív készítmények (^{99m}Tc -Ca/-fitát, ^{166}Ho -fitát) esetében diszperz rendszerek keletkeznek, melyeknek az *in vivo* körülmények közötti viselkedése a ligandum/fém molaránnyal befolyásolható szemcsemérettől függ.

A foszfonát-csoportokat tartalmazó radioaktív készítmények (^{99m}Tc -metilén-difoszfonát, ^{90}Y -etilén-diamin-tetrafoszfonát) a vérből kiválasztódva ioncserés és kemisorpciók folyamatokban a csont szervesen mátrixának képződési sebessége szerint kötődnek meg. A folyamatokban nem csak a radioaktív komplexek, hanem a feleslegben lévő szabad ligandumok is részt vesznek: a kísérleti tapasztalatok szerint a túl kis ligandum-koncentráció csak esetleges lokalizációhoz vezet. Emiatt e készítmények egy ampullájának tartalma csak meghatározott számú betegre osztható szét, még abban az esetben is, ha a bevitt aktivitásmennyiség és a komplexek stabilitása további betegek vizsgálatát, kezelését tennék lehetővé.

A ^{99m}Tc izotóppal jelzett hidrofíl komplexek kémiai szerkezetüknek vagy szupramolekuláris tulajdonságaiknak megfelelően a vesében megkötődnek (^{99m}Tc -dimerkapto-borostyánkősav), kiszűrődnek (^{99m}Tc -dietilén-triamin-pentaacetát), vagy a tubulusokig eljutva ott választódnak ki (^{99m}Tc -N,N'-etilén-L,L-dicisztein).

Receptorhoz kötődő készítményünk (^{131}I -meta-jód-benzil guanidin) vagy enzimreakcióba lépő metabolikus radiofarmakonunk (^{14}C -karbamid) esetében a fajlagos aktivitás a kulcsparaméter az optimális felhasználhatósághoz.

**Radioactive tracing 'in vivo' -
in the mirror of the developments of Institute of Isotopes Co.Ltd.
on the 20th anniversary of the company**

József Környei, Maria Antalffy, Lajos Baranyai

*Institute of Isotopes Co. Ltd.
H-1121 Budapest, Konkoly Thege M. street 29-33*

Medical application of radioactive isotopes can be considered as radioactive tracing 'in vivo' which can be performed on two levels. The first level means *macroscopic tracing* including examinations of blood and liquor circulation, investigations of the transport in the gastrointestinal tract, control of the leakage of the radiopharmaceuticals injected in the joint cavity for treatment of rheumatoid arthritis. The second level is *molecular imaging*, tracing processes occurring by chemical – biochemical reactions of molecules under in vivo conditions. Specific diagnostic imaging and radionuclide therapy is based on these molecular or supramolecular interactions.

When radioactive traces were developed, the question whether macroscopic or molecular tracing were aimed had to be taken into consideration. In the presentation some interesting examples will be shown regarding the 15 registered radiopharmaceuticals developed in the 20 years old Institute of Isotopes Co. Ltd.

Examples: Radiopharmaceuticals containing phytate ligand like ^{99m}Tc -/ Ca /-phytate, ^{166}Ho -phytate form disperse systems („colloids”) when used and their behaviours under in vivo conditions depend on the particle sizes influenced strongly by the ligand/metal molar ratios.

Phosphonates such as ^{99m}Tc -methylene-diphosphonate, ^{90}Y -ethylene-diamine-tetramethylene-phosphonate, when injected, are taken up by the inorganic matrix of the bone, according to the production rate of hydroxyapatite. It was observed that beside the complexes, the cold ligands also play role in the process since very low ligand concentration leads to insufficient uptake in the bone lesions. In this manner the content of one vial of phosphonate radiopharmaceuticals can be dispensed only to limited number of patients even in case of excess of radioactivity.

Hydrophylic ^{99m}Tc complexes are generally excreted by the urinary tract. Depending on the structure and supramolecular properties of the complexes, different mechanisms occur. ^{99m}Tc -dimercaptosuccinic acid is localized in the kidneys, ^{99m}Tc -diethylene-triamine-pentaacetate is filtered glomerularly while ^{99m}Tc -ethylene-dicysteine is secreted tubularly to the bladder.

Finally, a receptor ligand like ^{131}I -metaiodo-benzylguanidine and a metabolic agent such as ^{14}C -urea were also developed in the company. In case of these tracers, the specific activity is the key parameter for their optimal usability.

¹⁴C-izotóppal jelzett Metazachlor és metabolitjainak szintézise

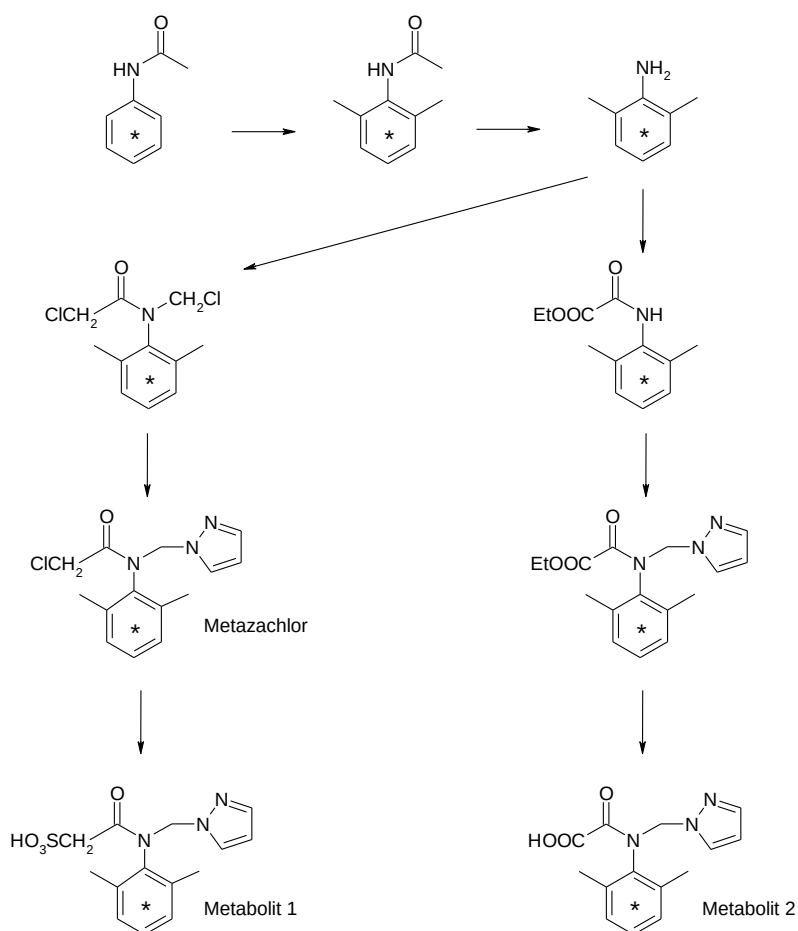
Sebők Péter, Farkas Norbert, Alexin András, Faiglné Birkás Erzsébet

Izotóp Intézet KFT.

1121 Budapest, Konkoly-Thege Miklós út 29-33

E-mail: synthesis@izotop.hu

A Metazachlor a klóracetamid származékok családjába tartozó preemergens herbicid. Önmagában vagy más gyomirtó szerekkel (pl. Clomazone, Quinmerac) kombinálva alkalmazzák élő gyomok ellen főként repce kultúrákban. A hatóanyag a gyomnövények gyökerein keresztül szívódik fel, gátolja a hosszúláncú zsírsavak szintézisét és ezzel a sejtosztódást. A Metazachlort és két metabolitját fenil-gyűrű jelzéssel, ADMET vizsgálatok céljára állítottuk elő. Az előadás során e vegyületek szintézisét mutatjuk be.

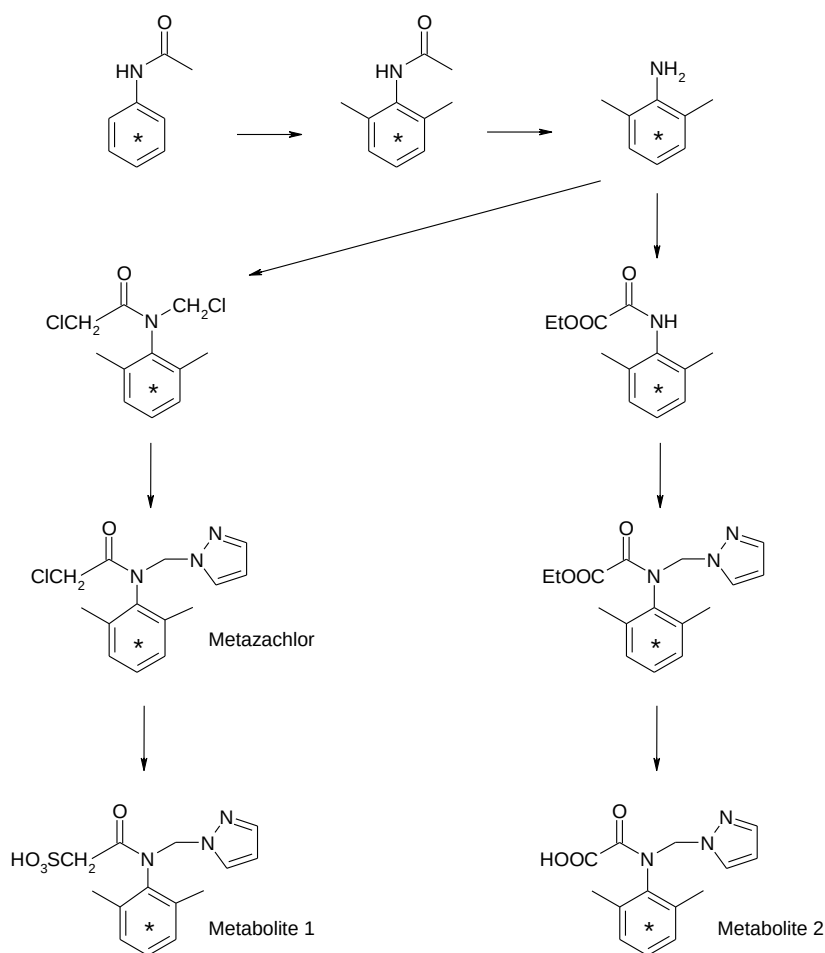


Synthesis of ^{14}C -labelled Metazachlor and its metabolites

Péter Sebők, Norbert Farkas, András Alexin, Erzsébet Faigl Birkás

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

The Metazachlor is a preemergent herbicide and a member of the chloroacetamide chemical family. It is applied on its own or combined with other herbicides (e.g. Clomazone, Quinmerac) against perennial weeds especially in rape cultures. The active compound is absorbed through the roots of the weed, inhibits the synthesis of the fatty acids and cell divisions. The phenyl ring- ^{14}C -labelled substances were produced for ADME and toxicological studies. The synthesis of these labelled compounds will be presented.



¹⁴C-izotóppal jelzett Tribenuron-methyl szintézise

Vargadi Tamás, Koltai Ernő, Alexin András, Faigléné Birkás Erzsébet

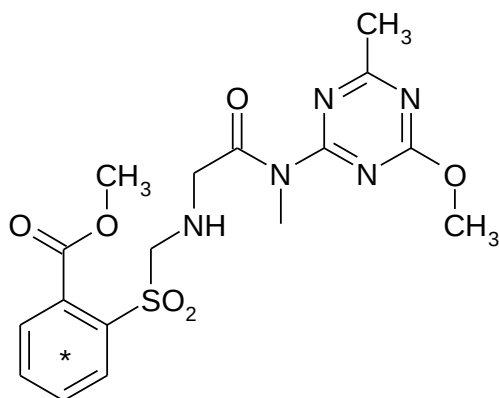
Izotóp Intézet KFT

1121 Budapest, Konkoly-Thege Miklós út 29-33

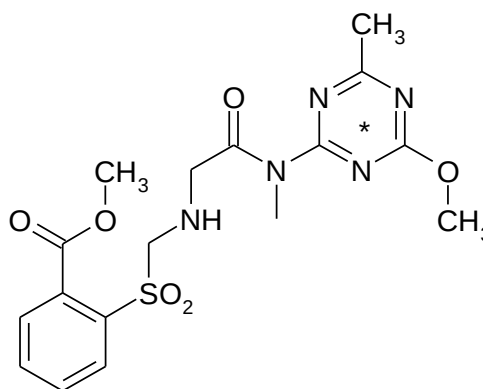
E-mail: synthesis@izotop.hu

A Tribenuron-methyl a szulfonil-karbamidok családjába tartozó szisztémás herbicid. Gátolja az aminosav szintézist, - specifikusan a valint és izoleucint - illetve acetolaktát-szintetáz (ALS) enzim működését, így akadályozza a sejtsztódást és sejtnövekedést. Főleg árpa, búza és napraforgó táblákban használják gyomirtásra oldatban vagy vízben diszpergált granulátumként.

ADME és toxikológiai vizsgálatok céljára a fenilgyűrűben és a triazingyűrűben jelzett izotopomereket állítottuk elő. Az előadás során e vegyületek szintézisét mutatjuk be.



[phenyl ring-U-¹⁴C]Tribenuron-methyl



[triazine ring-U-¹⁴C]Tribenuron-methyl

Synthesis of ^{14}C -labelled Tribenuron-methyl

Tamás Vargadi, Ernő Koltai, András Alexin, Erzsébet Faiglné Birkás

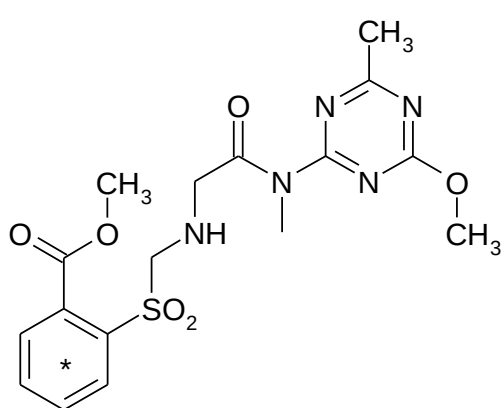
Izotóp Intézet KFT.

1121 Budapest, Konkoly-Thege Miklós út 29-33

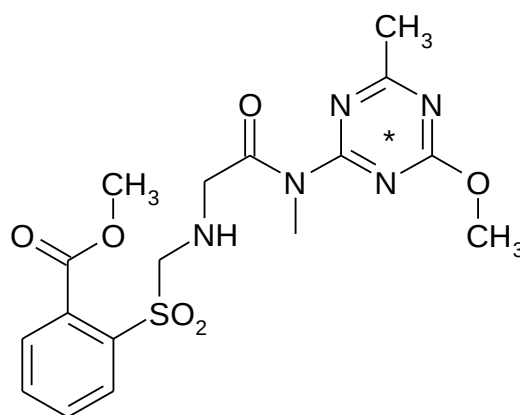
E-mail: synthesis@izotop.hu

The Tribenuron-methyl is a systemic sulfonylurea herbicide. It acts by inhibiting the synthesis of amino acids, specifically valine and isoleucine, and is classified as an ALS inhibitor, which prevents the cell division and the cell growth. It is used specifically for barley, wheat and sunflower fields in dissolved form or such as water dispersible granules.

Two isotopomers labelled with C-14 isotope were synthesized for ADME and toxicological studies. The synthesis of the phenyl ring-U- ^{14}C -labelled and the triazine ring-U- ^{14}C -labelled molecules will be presented.



[phenyl ring-U- ^{14}C]Tribenuron-methyl



[triazine ring-U- ^{14}C]Tribenuron-methyl

Radioimmunanalitikai módszerek fejlesztése az Izotóp Intézet Kft-ben.

Buday Zsolt, Gyenes Anna Rosa

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

Az intézetben 35 éve, a Kft.-ben 20 éve foglalkoznak immunoassay-vel. Az előadás megismerteti a mérések alapelveivel és áttekinti a különböző elrendezések jellemzőit. A monoklonális antitestek lehetővé tették a klasszikus RIA-nál nagyobb érzékenységgel rendelkező és gyorsabb immunometrikus assay-k kifejlesztését.

A kötött frakció elválasztására szolgáló módszerek fejlődése (szenes, PEG, MIS, bevont cső) a feldolgozás munka és eszközigényét csökkentette, az assay-k érzékenységét növelte. A meghatározandó anyagokat illetően termékpalettánk is jelentős bővülésen ment keresztül. Jelenleg több mint 50 fajta készletet gyártunk. Ennek ismertetése zárja az előadást.

Development of radioimmunology techniques in the Institute of Isotopes

Zsolt Buday, Anna Rosa Gyenes

Institute of Isotopes Co. Ltd., H-1121 Budapest, Konkoly Thege M. street 29-33.

There has been a 35 years activity dealing with immunoassays in the Institute of Isotopes

The presentation will introduce the basics of immunoassay and review the major arrangements of carrying out the measurements.

Monoclonal antibodies have made possible the production of immunometric assays. These are more sensitive and faster than the classical RIA kits.

The methodology of separating the bound fraction changed from charcoal through PEG precipitation to magnetic immuno-sorption and coated tubes.

This evolution increased the sensitivity and reduced the necessary hardware and manpower.

In terms of the analytes the different kinds of assays we produce increased substantially. At present we are selling 50 kinds of kits. The presentation will conclude with the introduction of our portfolio.

Radionuklid generátorok fejlődésének tendenciái

Baranyai Lajos, Környei József

Izotóp Intézet Kft.

A nuklid-táblázatban mintegy 110 radionuklid-pár található, amelyekből radionuklid generátorok (anyaelemből és leányelemből álló izotópelegyek) állíthatók elő. Közülük a sugárfizikai és kémiai tulajdonságok alapján választódnak ki a legalkalmasabb típusok. A radionuklid generátorok reaktortól és gyorsítótól távoli helyszíneken is könnyű hozzáférést biztosítanak a nyomjelző radioizotópokhoz.

A Nukleáris Medicinában diagnosztikai célra γ vagy β^+ , terápiás célra β^- vagy α sugárzó leányelemet adó generátorokat használnak. A gyakorlatban legelterjedtebb a $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ generátor, melynek leányeleme, a $^{99\text{m}}\text{Tc}$ sokféle szerspecifikus komplexbe vihető, emellett ideális sugárfizikai tulajdonságokkal rendelkezik. Kezdetben alacsony radioaktív koncentrációt biztosító, (n, γ) magreakción alapuló kromatográfiás, gél és extrakciós generátorok fejlődtek ki. Később hasadvány ^{99}Mo felhasználásával lehetővé vált magas radioaktív koncentrációt biztosító generátorok gyártása.

A $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ radionuklid pár érzékeny redox-rendszert képez, melyben az elválasztás hatásfoka nagymértékben függ az elegy redox-potenciáljától. A redox-rendszer kémiai komponenseinek azonosítása és az optimális redox-potenciál értékek meghatározása képezte egyik fejlesztésünk tárgyát. Emellett az Izotóp Intézet Kft-ben Zr/Mo gélgenerátor, Ti/Mo szublimációs generátor és gőzsterilizálható kolonnájú hasadvány Mo kolonna is kifejlesztésre került.

A legújabb radionuklid generátorokat a ciklotronban előállítható, pozitron sugárzó $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ és $^{82}\text{Sr}/^{82}\text{Rb}$ képviseli, amelyek leányeleme PET technikával leképezhető. A ^{68}Ga tervezett fehérje-össztételű ligandumok jelzésére igen ígéretes radionuklid, mivel a korábbinál jobb felbontóképességet biztosít. A ^{82}Rb a szívizom véráramlásának és Na^+/K^+ pumpa funkciójának megjelenítésére szolgál.

Development tendencies of radionuclide generators

Baranyai, L. Környei, J.

Institute of Isotopes Co., Ltd.

In the nuclide-chart some 110 radionuclide-pairs are found from which radionuclide generators (isotope mixtures of parent and daughter elements) can be constructed. From among them nuclear and chemical characteristics are predominant in the selection for practical use. Radionuclide generators provide easy access to radioisotope tracers on sites remote from nuclear reactors or accelerators.

In the Nuclear Medicine generators providing γ or β^+ emitters for diagnosis, β^- or α emitters for therapy are used. In the practice $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ generators are the most widespread ones, as their daughter, the $^{99\text{m}}\text{Tc}$ can be bound by several organ-specific complexes and has ideal nuclear characteristics. Earlier generators providing low radioactive concentration, based on (n, γ) reaction, of chromatographic, gel and extraction types have been developed. Later generators with high radioactive concentration using fission Mo have been developed and produced.

The $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ radionuclide pair forms a sensitive redox-system, in which the separation efficiency highly depends on the redox-potential of the mixture. Identification of the chemical components of the system and determination of the optimal redox-potential value were one subject of our development. In addition Zr/Mo gel generator, Ti/Mo sublimation generator and steam-sterilized fission column for fission Mo have also been developed in the Institute of Isotopes Co., Ltd.

Latest developments are represented by $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ and $^{82}\text{Sr}/^{82}\text{Rb}$ generators. Their parent is irradiated in cyclotrons, having positron-emitter daughter, which can be processed with PET technique. ^{68}Ga radionuclide is promising agent for labeling designed peptid-compositions providing high resolution images. ^{82}Rb radionuclide serves for imaging myocardial perfusion and Na^+/K^+ pump function.

Radiógyógyszerek hatóanyagainak szintézise

Szemenyei Erzsébet, Antalffy Mária

*Izotóp Intézet Kft. Radiógyógyszer Üzletág
1121, Budapest Konkoly-Thege Miklós út 29-33.*

^{99m}Tc izotóppal jelzett radiógyógyszerek esetében hatóanyagként azt a nem radioaktív molekulát kell tekinteni, amihez a radioizotópot kötjük, rendszerint a felhasználás helyszínén. Ennek megfelelően a dinamikus vesevizsgálatra használt készítményünk hatóanyaga az N,N'-etilén-L,L-dicisztein (EC). Szintézisének első lépésében L-ciszteiből tiazolidin-karbonsav (TCA) képződik, ennek tisztasága kritikus paraméter. A második lépésben a TCA fém nátriummal való gyökös bontása és a gyökök rekombinálódása révén keletkezik az EC. Hatóanyagunk tisztasága elsősorban a fém nátrium mennyiségétől függ.

Csontvizsgálatokra leggyakrabban a ^{99m}Tc -mal jelzett metilén-difoszfonsavat (MDP) használják. A hatóanyag szintézisében az Arbuzov-reakciót alkalmazzuk, melynek során kritikus lépésnek számít a tetra-izopropil-metilén-difoszfónát észter megfelelő elválasztása, tisztítása, az igencsak mérgezőnek számító kiindulási anyagoktól.

A máj és az epeutak vizsgálatára használatos ^{99m}Tc -készítmény hatóanyaga a 2,6-dietil-fenil-[karbamoilmetil]-imino-diecetsav. Kulcsfontosságú, hogy a szintézis során a kapott hatóanyagot maradéktalanul elválasszuk az esetlegesen el nem reagált nitrilo-triecetsavtól, mivel ez utóbbi szintén jól jelződik ^{99m}Tc -izotóppal, viszont a vesében választódik ki.

Csontáttétek fájdalomcsillapító kezelésére alkalmas a jelzett etilén-diamin-tetrametilén-foszfónát (EDTMP) injekció, melynél mind az EDTMP, mind az ^{90}Y -klorid hatóanyagként számít. A ligandum szintézisének során kritikus lépés az olyan reakciókörülmények biztosítása, hogy a molekulába valóban beépüljön mind a négy foszfónát csoport, ami elengedhetetlen mind jelzési, mind farmakológiai szempontból.

A *Helicobacter pylori* fertőzés kimutatására szolgáló Helizo és Helicap kapszulák hatóanyaga a ^{14}C -karbamid. Szintézise során a szilárd $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ és ammónia gáz reakciójában ^{14}C -bárium-ciánamid keletkezik, melyet karbamiddá hidrolizálunk. Kritikus lépés a hatóanyag ciánamid-mentességének, továbbá a hordozómentes szintet megközelítő fajlagos aktivitásának biztosítása.

Synthesis of active substances of radiopharmaceuticals

Erzsébet Szemenyei, Mária Antalffy

*Institute of Isotopes Co. Ltd. Radiopharmaceutical Business Unit
H-1121 Budapest, Konkoly-Thege Miklós út 29-33.*

In case of the radiopharmaceuticals labelled with ^{99m}Tc isotope, the active substance is a non-radioactive molecule to which the radioisotope bound, usually at the place of use.

Accordingly the active pharmaceutical ingredient of our kit for dynamic kidney examination is N,N'-Ethylene-L,L-dicysteine (EC). In the first step of the synthesis the thiazolidine carboxylic acid (TCA) formed from L-cysteine, its purity is a crucial parameter. In the second step the radical cleavage of TCA with sodium metal is produced the EC by recombination of radicals. The active substance purity depends primarily on the amount of sodium metal.

Most frequently used for bone scintigraphy is ^{99m}Tc labelled Methylene diphosphonic acid (MDP). During the synthesis of the active substance the steps of Arbuzov reaction are followed, whereby critic point is the adequate separation and purification of tetra isopropyl methylene diphosphonate ester from starting highly toxic substances.

Active substance of ^{99m}Tc -kit used for examination of the liver and biliary tract is N-(2,6-diethyl phenyl carbamoylmethyl) iminodiacetic acid. It is crucial the fully separation of the unreacted nitrilotriacetic acid from the active pharmaceutical ingredient obtained from the synthesis. Nitrilotriacetic acid is also well labelled with ^{99m}Tc isotope, but its excretion is made in the kidney.

Use of the ^{90}Y labelled ethylene diamine tetramethylene phosphonate (EDTMP) injection is highly recommended in the case of palliative treatment of painful bone metastases, both EDTMP and ^{90}Y yttrium chloride are active pharmaceutical ingredients. Should be provided during the synthesis of the molecule contains all four phosphonate group, which is essential for both labelling and pharmacological aspects.

^{14}C -Helizo and ^{14}C -Helicap test is applicable for the detection of *Helicobacter pylori* infection. Active pharmaceutical ingredient of capsules is ^{14}C -urea. During the first step of the ^{14}C -urea synthesis, ^{14}C -barium cyanamide formed in reaction of solid $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ and ammonia gas, which intermediate is hydrolysed to ^{14}C -urea. Critical step is ensuring of cyanamide-free active substance with specific activity which is close to the carrier-free level.

Izotópok ipari alkalmazása

Pálfi Tamás, Kádár Péter

Izotóp Intézet Kft.

A sugárzás, mint energiaforrás alkalmazása specifikus kémiai, fizikai és biológiai változásokat okoz. Az ipari alkalmazás esetén, melyekben az izotópokat zárt sugárforrásként vagy nyomjelzőként alkalmazzák, fizikai jelek elemzésével nyílik lehetőség a vizsgálni kívánt sajátság vizsgálatára.

A modern ipar változatos formában alkalmaz izotópokat, segítségükkel növelve a termelékenységet, sok esetben azonban egyéb más módszerek alkalmazására nincs lehetőség.

Többek között

- Zárt sugárforrásokat alkalmaznak az ipari radiográfia és nukleáris mérések során
- Rövid felezési idejű radioaktív anyagok alkalmazásával lehetőség van áramlási és keveredési folyamatok vizsgálatára
- Gamma sterilizálás alkalmazható orvostechikai eszközök és élelmiszerek kezelésére.

Radioisotopes in Industry

T. Pálfi, P. Kádár

Institute of Isotopes Co. Ltd.

Industrial radiation processing is based on the use of radiation as a source of energy to induce specific chemical, physical and biological changes. Applications of isotopes either as sealed source or as tracers, rely on the measurements of physical signals which monitor properties of interest.

Modern industry uses radioisotopes in a variety of ways to improve productivity and, in some cases, to gain information that cannot be obtained in any other way.

For example

- Sealed radioactive sources are used in industrial radiography, gauging applications and mineral analysis.
- Short-lived radioactive material is used in flow tracing and mixing measurements.
- Gamma sterilisation is used for medical supplies, for food preservation.

Neptúnium és Amerícium: elfelejtett speciális hasadóanyagok?

Vincze Árpád

Országos Atomenergia Hivatal

Email: vincze@haea.gov.hu

Bár konkrét bizonyíték nem látott napvilágot arról, hogy bárki is alkalmazott volna neptúniumot vagy ameríciumot nukleáris robbanóeszközök töltetében, régóta gyanított, hogy ezen elemek egyes izotópjai szintén alkalmasak ilyen célra. Az Egyesült Államok Energiaügyi Minisztériuma által 1998-ban nyilvánossá tett információ szerint a ^{237}Np és az ^{241}Am valóban alkalmas lehet nukleáris robbanóeszközök töltetének.

Az előadásban áttekintésre kerül a szóban forgó izotópok hasadási tulajdonságai, előállításuk és elválasztásuk lehetséges technológiája. Elemzésre kerülnek a jelenlegi készletek és a nemzetközi biztosítéki ellenőrzésükkel kapcsolatos kihívások.

Neptunium and Americium: forgotten fissile materials?

Árpád Vincze

Hungarian Atomic Energy Authority
Email: vincze@haea.gov.hu

Although no nation is known to have used either neptunium 237 or americium in nuclear explosives, the nuclear community has long known that explosives could be made from these materials. In November 1998, the U.S. Department of Energy (DOE) declassified the information that neptunium 237 and americium 241 can be used for a nuclear explosive device.

In this paper, the main fissile characteristics of these isotopes together with their production, separation technology will be overviewed. In addition, the global inventory of these materials will be estimated and the main challenges and problems in connection with their international verification will be addressed.

Módszerkidolgozás nukleáris minták ritkaföldfém-mintázatának és neodímium izotóparányának mérésére eredet meghatározás céljából

Krajkó Judit^{1,*}, Varga Zsolt¹, Ezgi Yalcintas², Maria Wallenius¹, Klaus Mayer¹

¹ European Commission, Joint Research Centre, Institute for Transuranium Elements (ITU),
P.O.Box 2340, 76125 Karlsruhe, Germany

² Karlsruhe Institute of Technology, Institute for Nuclear Waste Disposal (INE),
P.O.Box 3640, 76021 Karlsruhe, Germany

Az 1990-es évek kezdete óta a radioaktív és nukleáris minták csempészete egyre nagyobb méreteket ölt. Emiatt a hatóság által lefoglalt vagy talált anyagok tervezett felhasználásának, utolsó jogos tulajdonosának és eredetének meghatározására a már meglévő analitikai módszerek és eszközök továbbfejlesztésével és alkalmazásával foglalkozó új tudományág, a nukleáris törvényszéki analitika (*nuclear forensics*) alakult ki. A vizsgált mintára jellemző, karakterisztikus paraméterek (*ujjlenyomatok*) alapján, például a szennyező és nyomelemek koncentrációjából és izotóparányából, nagy biztonsággal lehet következtetni a minta alapanyagára, annak eredetére, illetve a mintát előállító létesítményre.

Az egyik legfontosabb nukleáris ujjlenyomat a minták ritkaföldfém-tartalma (RFF) és ezek gyakorisága (mintázata), hiszen e paraméterek egyértelműen a minta eredetétől és a gyártáshoz használt érc típusától függnék. Ennek magyarázata, hogy a ritkaföldfémek relatív gyakorisága, a hasonló kémiai tulajdonságaiknak köszönhetően, a nukleáris üzemanyag gyártás első szakaszában kevéssé változik. A RFF-eken kívül egy másik fontos paraméter, a $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ izotóparány is gyakran alkalmazott módszer, elsősorban a geológiai kor- és eredet-meghatározására. A ^{143}Nd izotóp mennyisége a hosszú felezési idejű ^{147}Sm izotóp mennyiségétől függ, ennek aránya a nem-radioaktív, ^{144}Nd izotóp mennyiségéhez képest az adott mintára jellemző értékkel szolgál. A nukleáris üzemanyagciklus előrehaladtával, az urán koncentrációjának és tisztaságának növelése következtében, a RFF mennyisége azonban jelentősen csökken ($< 10^{-9}$ g/g koncentráció alá), ezáltal nagy kihívás elé állítva a meghatározásukkal foglalkozó szakembereket.

A munkánk során egy olyan módszer kidolgozására törekedtünk, melynek segítségével a nukleáris üzemanyag ciklus kezdeti (front-end) szakaszának különböző típusú uránvegyületeinek (uránérc, uránérc-koncentrátum, urán-oxid) nyomelemnyi RFF-tartalmának meghatározása, azon túlmenően pedig a $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ izotóp arányának minél nagyobb precizitással történő mérése lehetővé válik. Kísérleteink eredménye és a nukleáris minta származási helye közötti lehetséges korrelációk a nukleáris analitika egy új, ígéretes ujjlenyomataként szolgálhatnak a jövőben.

A módszer során csapadékos együttleválasztással előkoncentráltuk a minták RFF-tartalmát, ezáltal eltávolítva így a nagy mennyiségű uránmátrixot, majd extrakciós kromatográfiával tiszta Nd frakciót nyertünk. A ritkaföldfémek meghatározása nagyfelbontású induktív csatolású plazma tömegspektrométerrel (HR-ICP-MS), a Nd izotóparány multi-kollektoros induktív csatolású plazma tömegspektrométerrel (MC-ICP-MS) történt. Az előkoncentrálnálási lépés validálására Morille (Cetama, Franciaország), míg a Nd izotóparány-mérésére La Jolla, BCR-2 és JB-2 standard referencia anyagokat alkalmaztunk. A világ különböző tájairól származó minták jól megkülönböztethető $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ izotóp aránnyal rendelkeznek az érc típusától és korától függően. A RFF-mintázat és a Nd izotóparány kombinációjából nyert információval az ismeretlen minták eredete és az uránércletp típusa nagyobb biztonsággal határozható meg.

Method development for REE pattern and neodymium isotopic ratio determination in uranium samples for the origin assessment in nuclear forensics

Judit Krajc^{1,*}, Zsolt Varga¹, Ezgi Yalcintas², Maria Wallenius¹, Klaus Mayer¹

¹ European Commission, Joint Research Centre, Institute for Transuranium Elements (ITU),
P.O.Box 2340, 76125 Karlsruhe, Germany

² Karlsruhe Institute of Technology, Institute for Nuclear Waste Disposal (INE),
P.O.Box 3640, 76021 Karlsruhe, Germany

Since the early 1990s illegal possession, transfer and other unauthorised acts involving nuclear material have taken place. In order to identify the hazard, intended use and origin of the illicitly trafficked nuclear material, new analytical methods using techniques such as radiometry, mass spectrometry and electron microscopy have been developed during the following years for nuclear forensics. Among various characteristic parameters that can be applied for the origin determination of unknown uranium samples, the concentration and isotopic composition of certain impurities (e.g. rare-earth elements, thorium, lead, strontium or sulphur) have been found highly indicative to the feed material and its origin as well as to the last chemical processing date of the material.

The rare-earth elements' (REE) pattern has been found to be characteristic to the geological formation of the uranium deposit and therefore it is an important "signature" in nuclear forensics. Due to the similarity in chemical properties of the REE, their relative abundances remain mainly unaltered through the processing in the front-end of the nuclear fuel cycle. Besides the REE pattern, also the $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ isotope ratio is widely used in geology for chronometry and provenance determination. This Nd isotope ratio varies in nature due to the $^{147}\text{Sm} \rightarrow ^{143}\text{Nd}$ decay ($T_{1/2}=1.06 \times 10^{11}$ a). As ^{144}Nd is neither radioactive nor radiogenic, its amount is not affected, which makes it suitable for a reference isotope. Therefore, the $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ isotope ratio in uranium samples is indicative to the age and/or Sm/Nd ratio in the feed material (i.e. uranium ore), and subsequently to the provenance of the material. The measurement of $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ isotope ratio in uranium samples is, however, analytically challenging task as the concentration of Nd is typically very low (< ppb level) due to the effective purification and other chemical processing at the front end of the fuel cycle.

Therefore, a novel procedure has been developed for the determination of REE pattern and the $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ isotope ratio in various uranium-bearing materials (such as uranium ores, ore concentrates and uranium oxides). The method consists of pre-concentration of REE from the uranium matrix, followed by the Nd separation using extraction chromatography. REE pattern was measured by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry (HR-ICP-MS) and the Nd isotope ratio by multi collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS). The method was validated by the measurement of standard reference materials (Morille, La Jolla, JB2 and BCR-2). The successive analysis of uranium samples of world-wide origin showed distinctly different $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios depending on the ore type and/or deposit age. Combining the isotopic information of Nd with the REE pattern, the deposit type where the uranium was mined from can be assessed with higher probability, therefore helping in the origin assessment of unknown nuclear materials.

Vietnami szakemberek nukleáris képzése Magyarországon

Osváth Szabolcs, Szalóki Imre, Dóczi Rita,
Gerényi Anita, Oláh Zita, Czifrus Szabolcs, Aszódi Attila

BME NTI

A vietnami kormányzat atomerőművek építését tervezi, az ehhez szükséges tudás megszerzése érdekében hazánkkal is megállapodást kötött. Egy éves előkészítő munka (a képzési program egyeztetése, a szükséges segédanyagok kidolgozása) után 2012 őszén érkezett a vietnami szakemberek első turnusa Magyarországra, 2013 őszén pedig már a negyedik csapatot fogadtuk.

A 35-40 fős csoportok (melyben BSc, MSc, PhD hallgatók éppúgy helyet kapnak, mint tanszékvezető professzorok, rektorok, igazgatók és minisztériumi tisztségviselők) 6 hetet töltenek nálunk: három hetet Intézetünkben, hármat pedig a Paksi Atomerőműben. A program fontosságát mutatja, hogy az első kurzus ünnepélyes megnyitóján a BME rektora mellett a Nemzeti Fejlesztési Minisztérium energetikai államtitkára és Vietnam budapesti nagykövete is részt vett; idén nyáron pedig Vietnam miniszterelnök-helyettese is felkereste a képzés helyszíneit.

A nálunk töltött 3 hét rendkívül feszített programjának előadásai igyekeznek érinteni mindazt, amit a maghasadáson alapuló energiatermelés kapcsán a magyar nyelvű BSc és MSc képzéseinkben tanítunk: Nukleáris alapismeretek (8 óra), Reaktorfizika (10 óra), Termohidraulika (8 óra), Atomerőművek (8 óra), Nukleáris biztonság (8 óra), Radiokémia (6 óra), Nukleáris mérés technika (8 óra), Atomerőművek üzemtana (8 óra), Sugárvédelem (6 óra), Nukleáris üzemanyagciklus (6 óra).

A Radiokémia előadáson az atomerőművi specialitásokat tartjuk szem előtt. Ismertetjük az atomerőművekben alkalmazott radiokémiai módszereket és legmodernebb műszeres eljárásokat, bemutatjuk a sérült fűtőelemek néhány szivárgási modelljét, beszélünk a radiokémiai eljárások specialitásairól, végül néhány példa segítségével tárgyaljuk a radioanalitikai technikákat. Az uránérc feldolgozásához és a kiégett fűtőelemek kezeléséhez kapcsolódó kémiai technológiákról a Nukleáris üzemanyagciklus előadáson esik szó.

A 2. és 3. hét délutánjain (naponta 4-4 órában) demonstrációs jelleggel laborgyakorlatot tartunk vendégeinknek: Balesetvédelmi oktatás, Szcintillációs és félvezető detektorok, Gáztöltésű és neutrondetektorok, Reaktor üzemeltetési gyakorlat, Atomerőmű primerköri szimulátora, Termikus fluxuseloszlás mérése huzallal, Nyomottvizes atomerőmű csőtöréses üzemzavar kísérleti vizsgálata, Sugárvédelem a gyakorlatban, VVER-1000 szimuláció.

A csoportok rendkívül heterogén összetétele (villamosmérnök, fizikus, építész, vegyész stb.) komplikálttá teszi az értékelést, de a kurzus elején és végén íratott felmérő dolgozatok a vietnami szakemberek tudásának jelentős növekedéséről tanúskodnak. A vietnami fél a pozitív tapasztalatok alapján igényli a program folytatását az egyetemi oktatók képzése mellett más (a létesítéssel, hatósági munkával kapcsolatban felmerülő) szakemberigény kielégítése érdekében.

Nuclear training of Vietnamese experts in Hungary [HUVINETT]

Szabolcs Osváth, Imre Szalóki, Rita Dóczy,
Anita Gerényi, Zita Oláh, Szabolcs Czifrus, Attila Aszódi

*Budapest University of Technology and Economics, Institute of Nuclear Techniques
(BME NTI)*

Vietnam has declared itself as an embarking country bound to apply nuclear energy production. In order to collect the knowledge needed for that purpose, a governmental agreement was negotiated with Hungary. The first group arrived in the autumn of 2012 after a year of preparation (development of training materials), and the fourth group is still in Hungary.

These groups (including BSc, MSc and PhD students, professors, university rectors, directors and ministerial officers; 35-40 people at all) spend 6 weeks in Hungary: 3 at our Institute and 3 at Paks NPP. The fact that many notabilities (the rector of the BME, the Minister of State for Climate Change and Energy, the ambassador of Vietnam) participated in the opening ceremony of the first course indicates the importance of this program. This summer even the deputy prime minister of Vietnam visited the locations of the program.

The lectures of the 3 weeks spent at NTI cover all disciplines of nuclear energy production [taught in our Hungarian BSc and MSc courses]: Nuclear fundamentals (8 hours), Reactor physics (10 hours), Thermal hydraulics (8 hours), Nuclear power plants (8 hours), Nuclear safety (8 hours), Radiochemistry (6 hours), Nuclear measuring methods (8 hours), Operation of nuclear reactors (8 hours), Radiation and environmental protection (6 hours), Nuclear fuel cycle (6 hours).

Radiochemistry lectures are focused on nuclear power plant specialties. Radiochemical methods in NPP-s, modern instrumental techniques, sipping models of leaking fuel assemblies, specialties of radiochemical techniques and radioanalytical methods are discussed. Nuclear fuel cycle lectures cover chemical technologies connected to processing of uranium ores and used fuel treatment.

In the afternoons of the 2nd and 3rd week laboratory exercises (sometimes only demonstration) are conducted (4 hours each day) with the topics: Radiation protection and safety training, Scintillation and semiconductor detectors, Gas filled and neutron detectors, Reactor operation exercise, NPP primary circuit (simulator), Determination of spatial distribution of thermal neutron flux, Experimental study of LOCA of a PWR, Radiation protection in practice, WWER-1000 simulator.

Evaluation of this program is quite complicated, as the visitors had really heterogeneous background (electrical engineer, physicist, civil engineer, chemist etc.), but initial and final test papers reflect a significant increase in the level of their expertise. The Vietnamese partner with respect to the positive experiences requests that the program would not only continue but its scope become extended to develop professionals for the commissioning, regulatory and other relevant functions.

Vietnami szakemberek képzése a Paksi Atomerőműben

Bodnár Róbert, Kiss István

MVM Paksi Atomerőmű Zrt.

Az együttműködési megállapodás alapján, 2012. kezdődött el a vietnami egyetemi oktatók magyarországi képzése abból a célból, hogy a vietnami nukleáris programban szerepet vállaló egyetemek oktatói betekintést nyerhessenek a magyarországi nukleáris szakemberképzésbe. Egy évvel ezelőtt a vietnami féllel egyeztetésre került az oktatás célja, majd ezt követően került sor a képzési program, oktatási anyagok és a foglalkozási tervek részletes kidolgozására. Az atomerőmű adott szakterületi vezetői, valamint vezető szakemberei tartották az előadásokat és a gyakorlati foglalkozásokat.

A számukra összeállított 120 órás képzési program mintegy 60 téma mentén (pl. az atomerőmű üzemeltetés nemzeti és nemzetközi követelményei, a VVER-440 típusú blokk felépítése, berendezései, nukleáris biztonsági követelmények, súlyos balesetek kezelés, sugárvédelmi, valamint HR- és képzési rendszer ismeretek) mutatta be a paksi atomerőmű technológiáját, valamint az atomerőmű biztonságos üzemeltetéséhez szükséges komplex mérnöki tevékenységeket. Az összetett képzési program legfontosabb üzenetét, mely szerint „a nukleáris biztonság minden más szemponttal szemben elsőbbséget élvez”, az egyetemi oktatóktól kapott visszajelzések alapján sikeresen át tudtuk adni. Az atomerőmű dolgozóinak biztonság iránti elkötelezettségét, felkészültségét és fegyelmezettségét látva teljes mértékben azonosultak azzal, hogy a tanítás mellett hogyan és mire kell a jövő nukleáris szakembereit nevelniük.

A vietnami fél a pozitív tapasztalatok alapján igényli a program folytatását, az egyetemi oktatók képzése mellett más, a létesítéssel, hatósági munkával kapcsolatban felmerülő szakemberigény kielégítése érdekében.

The training of Vietnamese professionals at the MVM Paks Nuclear Power Plant

Róbert Bodnár, István Kiss

MVM Paks Nuclear Power Plant Ltd.

Framed in a co-operation agreement, the training of Vietnamese university lecturers in Hungary commenced in the fall of 2012, with the objective that the lecturers of their universities taking roles in the nuclear program of Vietnam get insight into the Hungarian system of nuclear power plant personnel training. Approximately one year ago the objective of the program was negotiated upon with the Vietnamese partners, then the training program, the training materials as well as the lesson plans were developed. Presentations and practical exercises were rendered either by the respective line manager or the leading expert of the given area.,

The 120 hour training program tailored to the needs described not only the technology of the Paks NPP but also the complex engineering activities required for the safe operation of the plant, along 60 different topics (for example: domestic and international expectations in terms of nuclear power plant operations, the structure and components of the VVER-440 nuclear unit, nuclear safety expectations, Severe Accident Management Guidelines, radiation protection and the HR/training system)

The most important message of the comprehensive training program, namely “nuclear safety represents the ultimate priority over any other considerations” was seemingly conveyed based on feedback from the trainees. Sensing the commitment to safety, the preparedness and the discipline of the plant personnel, the trainees were able to get the vision in terms of how and what they should develop the nuclear professionals of the future for, in addition to simply teaching them.

The Vietnamese partner with respect to his positive experiences requests that the program would not only continue but its scope become extended to develop professionals for the commissioning, regulatory and other relevant functions.

Nukleáris Környezetellenőrzés a Paksi Atomerőműben

Manga László

MVM Paksi Atomerőmű Zrt.

7031 Paks, Pf.:71

Az atomerőmű üzemi környezeti sugárvédelmi ellenőrzésének egyik feladata, hogy közvetlen mérésekkel bizonyítsa, az erőmű normál üzemben radioaktív izotópokkal, illetve sugárzásukkal kevésbé terheli a környezetet, mint az elfogadhatónak megállapított érték. További feladata, hogy – elsősorban az üzemi területen végzett méréseivel – hozzájáruljon a környezetet veszélyeztető technológiai rendellenességek feltárásához, kiküszöbölésük után pedig ellenőrizze a környezetveszélyeztetés megszűnését. Végül, egy esetleges üzemzavar környezeti következményeinek megítéléséhez, a lakosságot érintő beavatkozások megalapozásához a környezet sugárzási állapotáról gyorsan, megbízható adatokat szolgáltatson.

A környezetvédelmi miniszter 15/2001. (VI. 6.) KöM rendelete az atomenergia alkalmazásával kapcsolatban előírja az üzemeltető számára a tevékenységből származó radioaktív kibocsátásokkal összefüggésben a levegő és a vízi környezet radioaktív terhelésének ellenőrzését, valamint az e tevékenységet szabályozó Környezet Ellenőrzési Szabályzat (KöESZ) készítését. A rendelet 5. sz. mellékletének 2. pontja szerint a KöESZ-nek tartalmaznia kell az ellenőrzés rendjét, módszereit és eszközeit, azok teljesítőképességének és hatékonyságának jellemzőit. A melléklet további pontjai az üzemeltetés egyéb környezetellenőrzési követelményeit írják elő. Az előadás célja, hogy mindezen előírások figyelembe vételével részletesen bemutassa a Paksi Atomerőmű (PAE) környezetének üzemi sugárvédelmi ellenőrző tevékenységét, és bizonyítsa, hogy az kielégíti a rendeletben előírt követelményeket.

A radioaktív anyagok kibocsátásának, valamint a környezet radioaktív terhelésének ellenőrzése céljából a PAE egy széleskörűen kiépített üzemi kibocsátás- és környezeti sugárvédelmi ellenőrző rendszert (ÜKSER) üzemeltet. A rendszert egyrészt távmérő hálózatok, másrészt laboratóriumi mintavételes vizsgálatok alkotják.

Az előadás keretein belül betekintést nyerhetünk a Környezetellenőrző Laboratórium munkájába. Röviden, megismerkedhetünk a távmérő állomások elhelyezkedésével, azok felépítésével, legfontosabb paramétereivel, illetve bemutatásra kerülnek a mintavételes laboratóriumi vizsgálatok legfontosabb jellemzői.

**2013. október 17.,
csütörtök**

a
„Vértes Attila Ifjúsági Nívódíj”
elnyerésére benyújtott
közlemények



PÁLYÁZATI FELHÍVÁS

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

„Vértess Attila Ifjúsági Nívódíj”

elnevezéssel.

1. A Vértess 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 a kutatási munkából írt, már megjelent (vagy elfogadott), referált cikk, vagy a kutatási munka 4 oldal terjedelmű (angol vagy magyar nyelvű) összefoglalója. Korábban megjelent munkával történő pályázás esetén szükséges egy maximum 1 oldal terjedelmű absztraktot is benyújtani angol és magyar nyelven. A korábban megjelent munka nem lehet olyan, amivel már az előző években az Őszi Radiokémiai Napokon valaki a Vértess Attila Nívódíjra sikerrel pályázott.

A Nívódíjat a pályázatra megfelelő formátumban benyújtott írásos anyag, 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: Vértess Attila Ifjúsági Nívódíj

II. kategória: Vértess Attila Ifjúsági Nívódíj, Különdíj

Az I kategória nyertese 75.000,- Ft, azaz hetvenötezer forint összegű ösztöndíjban részesül. Az II kategória nyertese 45.000,- Ft, azaz negyvenötezer forint összegű ösztöndíjban részesül. 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 díjazott fiatal kutatót és témavezetőjét. Az okleveleket az MKE készítteti el, és azt a MTA RKTB elnöke, az MKE képviselője és az Alapítvány képviselője írja alá. Az ösztöndíjat a nyertesek részére az Alapítvány biztosítja és utalja át a díjazottaknak a Szakértői Kuratórium jegyzőkönyve, és a díjazottak által kitöltött személyi adatlap alapján. A díjazott az ösztöndíjat oktatási intézményekben folytatott tanulmányokra, kutatásra, vagy külföldi tanulmányútra köteles fordítani.

4. Az ösztöndíj odaítéléséről az Alapítvány által felkért Szakértői Kuratórium dönt.

A Szakértői Kuratórium elnöke: az Alapítvány Kuratóriumának elnöke.

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.
- Az Alapítvány kuratóriumának tagjai.

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

Az írásos pályázati munkát az angol és magyar nyelvű absztrakttal együtt 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 (Szentmiklósi László, szentmiklosi.laszlo@energia.mta.hu, MTA Energiatudományi Kutatóközpont 1525 Budapest 114., Pf.: 49.) A pályázat benyújtási határideje 2013. szeptember 8. (Az elektronikus anyagok beérkezése és a nyomtatott anyagok postabélyegzője.)

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.

Budapest, 2013. július 10.

Dr. Androsits Beáta
az MKE igazgatója

Dr. Homonnay Zoltán
az MTA RKTb elnöke,
a Vértess Attila Alapítvány
Kuratóriumának elnöke

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

A Konferencia Szervezőbizottsága valamint a Vértess Attila Alapítvány kuratóriuma köszönetét fejezi ki azoknak a támogatóknak, akik alapítványi befizetéseikkel biztosították, hogy a Vértess Attila Nívódíjért versenyzők közül a II. kategóriában különdíjazottak is ösztöndíjban részesülhessenek:

MVM Paksi Atomerőmű Zrt.
Boronyákné Vértess Piroska
Szőke Péter
Szőke Attila
Bödőné Vértess Erzsébet
Szirtess Katalin és Családja
Vértess Tibor

Comparative study and validation of the applicability of the improved thin gap radiotracer method on smooth and increased surfaces of noble metal electrodes

Kata Berkesi^{*1,3}, Dávid Horváth¹, Kálmán Varga^{1†}, Zoltán Németh¹, Tamás Pintér², László Péter³

¹*University of Pannonia, Institute of Radiochemistry and Radioecology, Egyetem street 10. Veszprém, H-8200, Hungary*

²*Paks NPP Co. Ltd., Paks, Hungary*

³*MTA Wigner Research Centre for Physics, Konkoly-Thege ut 29-33, Budapest, H-1121, Hungary*

Absztrakt

Az in-situ vékonyrés nyomjelzéses módszer eredeti változatát kis érdességi tényezőjű ($\gamma < 2$) fémeken adszorbeálódó nagy fajlagos aktivitású radioizotópot (pl. ^{35}S) tartalmazó entitások felületi többletének meghatározására dolgozták ki. Az eredeti változat összefüggéseinek kiterjesztése során a módszer lehetővé teszi kis fajlagos aktivitású specieszek (pl. ^{36}Cl) adszorpciójának kvantitatív meghatározását nagy érdességi tényezőjű ($\gamma > 10$) porózus réteggel borított kompakt fémfelületeken. A tanulmány célja a továbbfejlesztett vékonyrés módszer összefüggéseinek igazolása porózus platina /nyomjelzett kloridion rendszeren, valamint a módszer alkalmazhatóságának összehasonlító vizsgálata nyomjelzett $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ és Cl^- ionok adszorpciójának tanulmányozásával sima és megnövelt felületű nemesfém elektródokon.

Abstract

The so-called in-situ thin gap method for the measurement of the surface excess of the radiolabelled species having high specific activity (i.e., ^{35}S) was originally designed for the application of noble metal electrodes with low surface roughness ($\gamma < 2$). A recent extension of the original thin gap method to metals with a surface roughness factor higher than 10, however, made it possible to follow the adsorption of species with low specific activity (i.e., ^{36}Cl). This study aims at the validation of the improved method on porous platinum/labelled ^{36}Cl system and at the comparison of the sulfate/bisulfate and chloride adsorption on both smooth (Pt and Au) and rough (platinized platinum) noble metal electrodes.

I. INTRODUCTION

The in-situ radiotracer methods play a crucial role in the study of sorption phenomena on liquid/solid interfaces. The principle of radioisotope indication was originally suggested by György Hevesy (1913) [1]. All of the relevant procedures are based on the so-called “thin-layer” principle developed by Aniansson [2]. The so-called “electrode-lowering” technique –based on the thin-layer principle – was developed in the late of the 1960s by Kazarinov et al. The method was improved in the early 1970s and it was referred to later as the “thin gap” method [3].

However, the original thin gap method was elaborated to study the adsorption on smooth surfaces. This fact implies that there were some strong limitations of the applicability of the original method considering both the labelled species and metallic constructional materials to be investigated [4]. By an improvement of the original methodology of the thin gap technique for the investigation of porous metal electrodes (roughness factor > 10) the sensitivity can be increased and the detection limit can be lowered. As a fundamental demand in this regard, the expressions used for quantitative evaluation of Γ values on smooth surfaces was refined in some aspects (i.e. applicability for porous surfaces and for radionuclides having low specific activity). Following a methodological improvement we can get some information on the adsorption of radiolabelled species with low specific activity (^{36}Cl) on rough surfaces [5,6].

II. EXPERIMENTAL

A combined radio-electrochemical cell – developed by Varga and coworkers [4,5] – was applied for the adsorption experiments using in-situ thin gap method. The experiments were carried out at circumstances described in literature [6]. The surface excess values of the adsorbed

sulfate/bisulfate and chloride ions on smooth noble metal electrodes were accounted according to a calculation procedure outlined by Kolics [7]:

$$\Gamma = \frac{I_{ads}}{I_{gap}} \frac{c\chi}{\gamma} \quad (1)$$

The surface excess values of the adsorbed sulfate/bisulfate and chloride ions on rough surface of platinum black were calculated according to the equation outlined by Horváth and coworkers [5]:

$$\Gamma = \frac{I_{ads}}{I_{por} + I_{gap}} \cdot \frac{c}{\gamma} \cdot (\varepsilon k + d), \quad (2)$$

where the meaning of the symbols is as follows, Γ : surface excess, I_{ads} : intensity emitted by the adsorbed species, I_{gap} : intensity originating from the gap solution layer between the lowered electrode and the detector surface, I_{por} : intensity originating from the solution trapped in the porous layer, c : the chemical concentration of the labelled species in the solution, γ : roughness factor that characterizes the real surface area exposed to the solution divided by the geometric surface area, ε : the porosity describing the volume ratio of the solution-filled pores in the surface layer and the total geometric volume of the surface layer, k : the thickness of the porous layer, d : thickness of the gap.

III. RESULTS AND DISCUSSION

The cyclic voltammetric curves of polycrystalline platinum electrode measured in 0.1 mol dm⁻³ HClO₄ changes when H₂SO₄ (see Figure 1.a) an HCl (Fig 1.c) are also present. These voltammograms are in good agreement with the literature data [8,9]. The surface excess values of HSO₄⁻/SO₄²⁻ ions on polycrystalline platinum as a function of the electrode potential are shown in Figure 1.b. The functions obtained correspond well, within the experimental error, to the results published in the literature [9]. Although the cyclic voltammetric curves of polycrystalline platinum electrode in 0.1 mol dm⁻³ HClO₄ shows that the system reacts to the addition of the chloride ions (see Fig 1.c), no signal could be detected as a result of the chloride ion adsorption.

The time dependence of sulfate/bisulfate and chloride adsorption on Au(poly) electrode is shown by Figure 2.a and 2.b. at $E = 1200$ mV. The fast adsorption process of the adsorbed anions is clearly demonstrated at Figure 2.a and 2.b. The results of study of mobility of HSO₄⁻/SO₄²⁻ and Cl⁻ ions are shown in Figure 2.c and 2.d. As it can be seen, the adsorbed labelled ions can be mobilized from the surface by a large amount of inactive sulfate/bisulfate (Fig 2.c) and chloride (Fig 2.d).

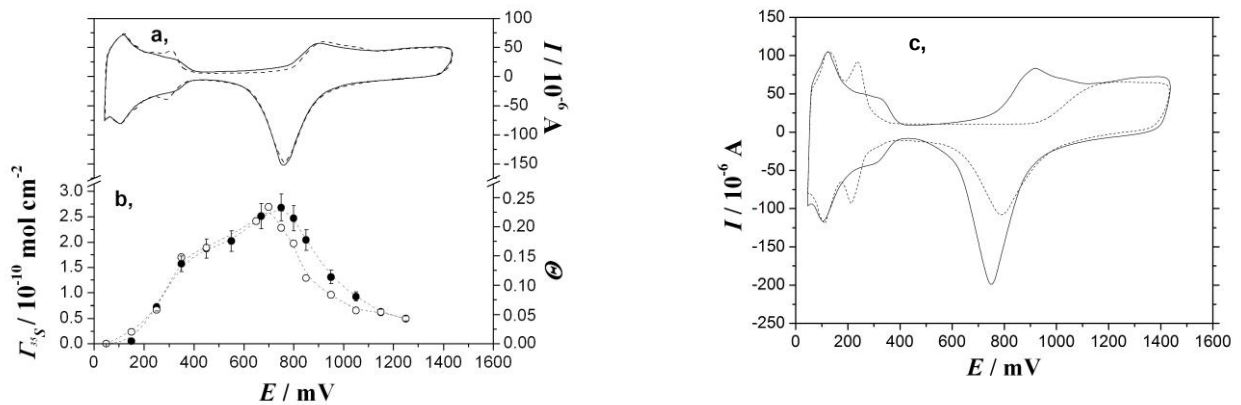


Fig 1.(a) Cyclic voltammetric curves recorded for Pt(poly) surface in $c = 0.1$ mol dm⁻³ HClO₄ in the absence (solid line) and presence (dotted line) of $c = 2 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³ H₂SO₄ (labelled with ³⁵S). Sweep rate: 25 mV s⁻¹.

(b) Potential dependence of SO₄²⁻/HSO₄⁻ adsorption on Pt(poly) electrode. $\Gamma_{ML} = 1.15 \times 10^{-9}$ mol cm⁻² (assuming the close fit of SO₄²⁻/HSO₄⁻ anions [10]).

(c) Cyclic voltammetric curves for a Pt(poly) electrode in $c = 0.1$ mol dm⁻³ HClO₄ in the absence (solid line) and presence (dotted line) of $c = 2 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³ HCl (labelled with ³⁶Cl). Sweep rate: 100 mV s⁻¹.

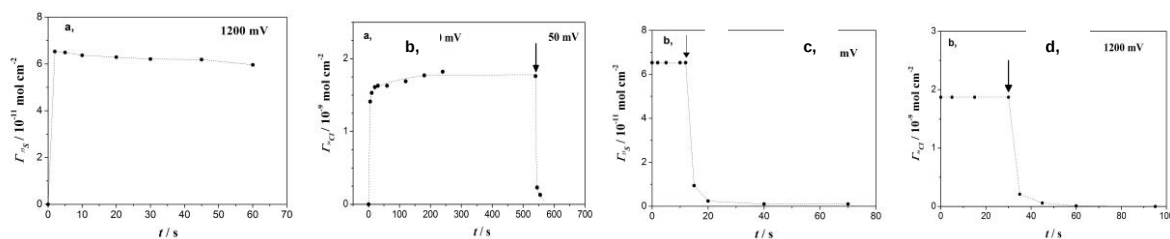


Fig 2. Time dependence of (a) $^{35}\text{SO}_4^{2-}/\text{H}^{35}\text{SO}_4^-$ and (b) $^{36}\text{Cl}^-$ adsorption on Au(poly) in $c = 0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ at $E = 1200 \text{ mV}$. At the time indicated by the arrow, the potential value was changed to $E = 50 \text{ mV}$. Study of the mobility of the adsorbed labelled (c) $^{35}\text{SO}_4^{2-}/\text{H}^{35}\text{SO}_4^-$ and (d) ^{36}Cl species on Au(poly) by the addition $c = 2 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ unlabelled (b) H_2SO_4 and (d) HCl . The moment of the addition is indicated by arrow.

Figure 3. shows the cyclic voltammograms curve of polycrystalline gold taken in $c = 0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ in the absence (solid line) and the presence (dotted line) of labelled H_2SO_4 (see Fig 3.a) and labelled Cl^- (see Fig 3.b). The voltammetric behaviour of the gold electrode has a good agreement with the literature data [8,11]. The onset of the sulfate/bisulfate adsorption is at $E = 50 \text{ mV}$, and the coverage increases the maximum value at $E = 1275 \text{ mV}$. In Figure 3.c at the adsorption maximum of $^{35}\text{SO}_4^{2-}/\text{H}^{35}\text{SO}_4^-$ anions, the coverage is only $\Theta \sim 0.07$ ($\Gamma_{\text{1ML-sulfate}} = 1.15 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ assuming the close fit of $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ anions [10]), which means that the adsorption layer is bay far not compact. In case of chloride ion adsorption the surface excess achieves the maximum around $E = 1200 \text{ mV}$ (see Fig. 3.d) and the coverage is about $\Theta \sim 1.2$ ($\Gamma_{\text{1ML-chloride}} = 1.5 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ for a close-packed hexagonal monolayer of Cl atoms assuming a $1.81 \text{ \AA}$ radius [12]).

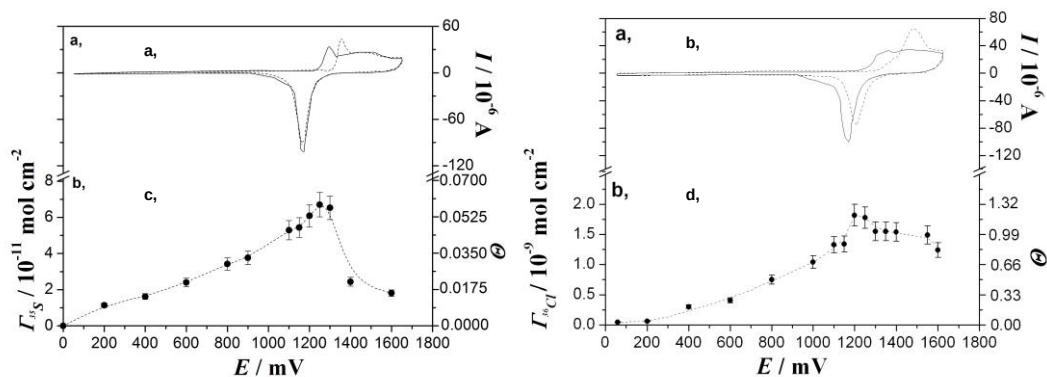


Fig 3. Cyclic voltammograms curves at Au(poly) surface in $c = 0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ in the absence (solid line) and presence (dotted line) of (a) $c = 2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (labelled with ^{35}S) and (c) $c = 2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ (labelled with ^{36}Cl) Sweep rate: 25 mV s^{-1} . Potential dependence of (b) $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ (labelled with ^{35}S) and (d) Cl^- (labelled with ^{36}Cl) adsorption on Au(poly) electrode.

The adsorption experiments were carried out on 5 different electrodeposited porous layers with $k = 0.1, 0.2, 0.35, 0.5$ and $1.0 \text{ }\mu\text{m}$. The upper limit of the thickness was chosen in the *infinitely thin* layer range ($k \leq 4 \text{ }\mu\text{m}$) [5]; i.e., where Equation (2) is applicable.

Figure 4.a illustrates the time dependence of the chloride ion adsorption measured on a platinum electrode covered with of platinum black layers of different thicknesses. According to Fig 4.a., it can be seen that the rate of the adsorption process depends on the thickness of the deposited porous layer. Thicker layers require a longer time to achieve the saturation. The saturation time (t_{sat}) was defined as the time when the radiation intensity achieves 95% of the steady-state saturation intensity.

The addition of the inactive chloride ions did not lead to a complete desorption of the adsorbed radiolabelled ions from the electrode surface. Although the excess of the unlabelled chloride ion was of two orders of magnitude, the decrease of the radiation intensity measured was about 75% only for both layer thicknesses studied. The similarity of the desorption ratio at various layer thicknesses provides an evidence for that the porous layers were homogeneous in depth. The desorption at a fairly negative electrode potential, however, was very fast, similarly to the case when the total chloride ion concentration was small and inactive chloride ions were absent.

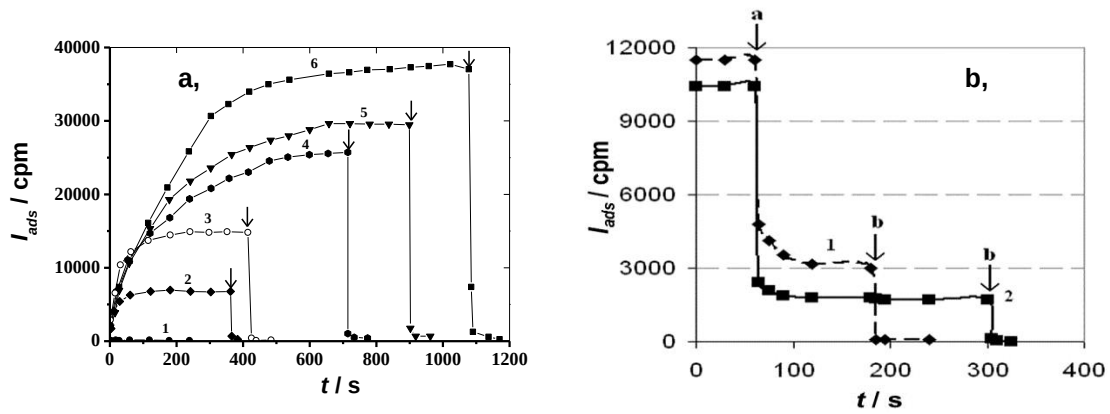


Fig 4.(a) The time dependence of chloride adsorption in $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ in the presence of $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ labelled ^{36}Cl on platinum black surfaces of different thicknesses. Curve 1: $\gamma = 1.2$ ($k = 0 \text{ }\mu\text{m}$); curve 2: $\gamma = 17$ ($k = 0.1 \text{ }\mu\text{m}$); curve 3: $\gamma = 27$ ($k = 0.2 \text{ }\mu\text{m}$); curve 4: $\gamma = 48$ ($k = 0.35 \text{ }\mu\text{m}$); curve 5: $\gamma = 57$ ($k = 0.5 \text{ }\mu\text{m}$); curve 6: $\gamma = 69$ ($k = 1 \text{ }\mu\text{m}$). The initial value of the electrode potential, $E = 750 \text{ mV}$ (vs. RHE), was changed to $E = 50 \text{ mV}$ when indicated by the arrows.
(b) Mobility of the adsorbed ^{36}Cl anions in $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4 + 2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}^{36}\text{Cl}$ solution at $E = 750 \text{ mV}$ (vs. RHE) on two different thicknesses of the platinum black layer. Curve 1: $k = 0.2 \text{ }\mu\text{m}$; curve 2: $k = 0.5 \text{ }\mu\text{m}$.
a: $\text{Cl}_{\text{inactive}} = 2 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ was added into the solution; b: $E = 750 \text{ mV}$ was shifted to $E = 50 \text{ mV}$ (vs. RHE).

Cyclic voltammetric curves of the rough surface of platinum black electrode ($\gamma = 69$) are shown by Figure 5.a(up). Here, the positive potential limit was $E = 750 \text{ mV}$ in order to prevent both the rearrangement of the surface atoms and the decrease in the surface roughness. The average surface excess values of Cl^- ions for 5 different thicknesses of platinized platinum (γ ranging from 12 to 69) as a function of the electrode potential are shown in Figure 5.a(bottom).

The potential dependence of the chloride ion adsorption on platinized platinum electrodes at the 5 independent porous layer thicknesses is shown in Figure 5.b. Fig 5.b indicates the values of surfaces excess calculated with the help of the Equation (2) [5] and Fig 5.c illustrates the average values of average surfaces excess on the five electrodeposited platinum layers in comparison with the literature data [10,13,14] as a function of the potential. The literature data were obtained with radiotracer [13], chronocoulombmetric [14] and Fourier-transform infrared spectroscopic [10] methods by using chloride ion concentration in the $2.5 \dots 10 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$; therefore, these data are appropriate for comparison with the present results, although the change in the surface excess with the solution concentration cannot be taken into account. It can be concluded from the comparison of adsorption data obtained with different methods that the application of the porous electrodes and by using Equation (2) reliable surface excess values can be obtained.

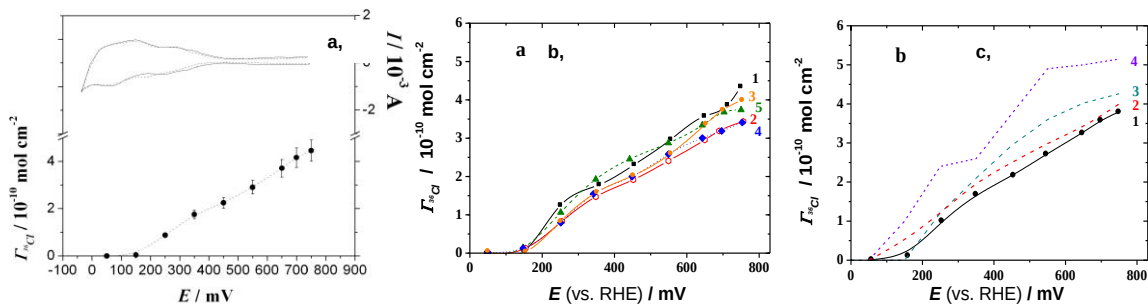


Fig 5. (a) up: Cyclic voltammetric curves at rough surface of platinum black ($\gamma = 69$) in $c = 0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ in the absence (solid line) and presence (dotted line) of $c = 2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ (labelled with ^{36}Cl). Sweep rate: 25 mV s^{-1} .
bottom: Average potential dependence of $^{36}\text{Cl}^-$ adsorption on platinized Pt electrodes (γ are between 12 and 69).
(b) Adsorption of ^{36}Cl -labelled chloride ions on platinized Pt surface in $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$, $c_{\text{Cl}} = 2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, Γ values are calculated with the help of Eq. (2). Curve 1: $k = 0.1 \text{ }\mu\text{m}$; curve 2: $k = 0.2 \text{ }\mu\text{m}$; curve 3: $k = 0.35 \text{ }\mu\text{m}$; curve 4: $k = 0.5 \text{ }\mu\text{m}$; curve 5: $k = 1 \text{ }\mu\text{m}$.
(c) Curve 1: the average of Γ calculated with Equation (2) from data shown in Fig. 5.a; curve 2: Γ values for $c = 5.5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ chloride ion concentration based on Horanyi's results [13]; curve 3: Γ values for $c = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ chloride ion concentration based on chronocoulombmetric studies [14]; curve 4: Γ values of $c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ chloride ion concentration based on FTIR results [10].

The precision of the surface excess values determination of the sulfate/bisulfate adsorption by using Equation (2) is not satisfying on the porous platinum black surface.

The adsorption results of this section will be shown in radiation intensity values (I_{ads}) in order to illustrate the increased adsorption facility of porous platinized platinum surface compared to the smooth platinum surface. The results of the sulfate/bisulfate adsorption on platinized platinum are demonstrated on electrodeposited porous Pt layers with $k = 0.5 \mu\text{m}$ thickness and $\gamma = 57$ surface roughness.

The time dependence of sulfate/bisulfate adsorption on rough platinum electrode is shown in Figure 6.a at $E = 750 \text{ mV}$. The slow accumulation process of $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ is clearly demonstrated at Figure 6.a. The saturation intensity value at the measured potential value is achieved within a period of more than 6 minutes. The slow increase of the saturation intensity values at $E = 750 \text{ mV}$ potential value compared to the fast adsorption process results on Pt(poly) can be explained by the the influence of the mass transport rather than the difference in the nature of the adsorption process.

The results of study of mobility of $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ ions are shown in Figure 6.b. As it can be seen, the labelled adsorbed ions on platinized platinum can be mobilized from the surface only partly by a large amount of inactive sulfate/bisulfate. The time constant of the adsorption (Fig. 6.a, curve 2) and the adsorbate replacement (Fig. 6.b, curve 2) are approximately the same. Since the intensity decrease due to the addition of the large excess of unlabelled sulfuric acid is not proportional to the concentration ratio of the labelled and unlabelled species, it can be concluded that a part of the adsorbate at the porous Pt surface is not mobile. It is reasonable that the porous Pt layer may exhibit a great variety of adsorption sites suitable for the sulfate/bisulfate anions, and hence, the adsorption at the sites of highest binding energy may also be irreversible at 750 mV . Voltammetric studies of the rough surface of platinized platinum electrode are shown by Figure 6.c(up). Here, the positive potential limit was $E = 750 \text{ mV}$ in order to prevent both the rearrangement of the surface atoms and the decrease in the surface roughness. The saturation intensity values of labelled $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ ions on platinum black as a function of the electrode potential are shown in Figure 6.c(bottom).

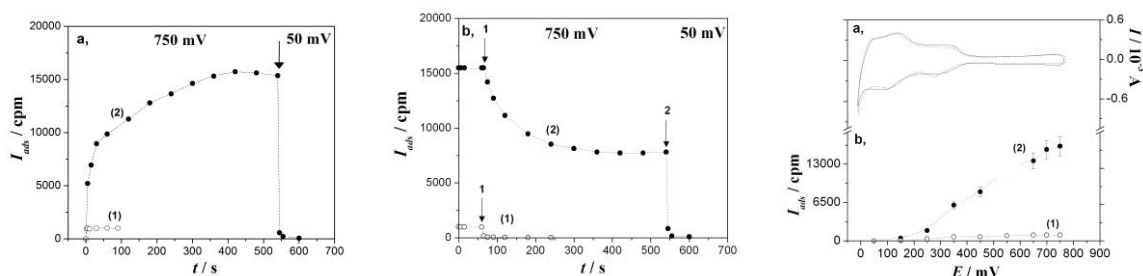


Fig 6.(a) Time dependence of $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ (labelled with ^{35}S) adsorption on smooth ($\gamma < 2$; curve 1) and rough ($\gamma = 57$; curve 2) surface of platinum in $c = 0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ at the potential values of $E = 750 \text{ mV}$. At the arrow, the potential value was changed to $E = 50 \text{ mV}$.
(b) Study of the mobility of the adsorbed $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ species on smooth platinum (1) and on platinum black ($\gamma = 57$) (2) by the addition of $c = 2 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ unlabelled sulfate. The moment of the addition is indicated by Arrow 1. The shift of the potential value to $E = 50 \text{ mV}$ is indicated by Arrow 2.
(c) up: Cyclic voltammetric curves at rough surface of platinum black ($\gamma = 57$) in $c = 0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ in the absence (solid line) and presence (dotted line) of $c = 2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ (labelled with ^{35}S). Sweep rate: 25 mV s^{-1} .
bottom: Potential dependence of $^{35}\text{SO}_4^{2-}/\text{H}^{35}\text{SO}_4^-$ adsorption on Pt(poly) (1) and on platinized platinum (2) electrodes.

Compared the sulfate/bisulfate ion adsorption experiments to the result on smooth Pt(poly) electrode, the enhanced active surface area of the Pt black electrodes provides a significantly large radiation signal intensity for the sulfate/bisulfate ion adsorption measurement. An approximately linear increase in the surface excess values was found as the electrode potential was increased up to $E = 750 \text{ mV}$.

IV. CONCLUSIONS

The results of sulfate/bisulfate and chloride adsorption on smooth Pt(poly) and Au(poly) electrodes measured by in-situ thin gap method correspond well to the literature data. The theoretical principles of the application of porous surfaces of compact metal electrodes exhibiting large surface roughness factors ($\gamma > 10$) were elaborated [5]. The measurement of the chloride ion adsorption on Pt layers of various surface roughness factors up to about 70 showed that the theoretical relationship given for this system could be validated.

The improved version of the thin gap radiotracer method allows us to measure the potential-dependent adsorption of labelled chloride ions (having low specific activity) in dilute aqueous solutions ($c \leq 2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) on the oxide-free surface of platinum black ($\gamma > 10$). Although the application of a Pt electrode with high surface roughness leads to a substantial increase in the radiation intensity related to the sulfate/bisulfate adsorption, the quantitative determination of the surface excess and surface coverage was not possible. While the adsorbed quantity of the sulfate/bisulfate ions increases proportionally with the roughness factor of the electrode, the self-absorption of the porous Pt layer is rather significant for the low-energy emission of ^{35}S , as opposed to that of ^{36}Cl . Nevertheless, the adsorption-capability of the rough surface is clearly preferable than that of the smooth surface. An important advantage of the method developed is that it can be useful to examine the surface properties and adsorption characteristics of industrial metals having porous surface layers.

REFERENCES

- [1] G. Hevesy, *Phys. Zeitschrift* XVI. (1915) 52.
- [2] G. Aniansson, *J. Phys. Chem.* 55 (1951) 1286.
- [3] V. E. Kazarinov, *Elektrokhimija* 2 (1966) 1170.
- [4] K. Varga, G. Hirschberg, P. Baradlai, M. Nagy, *Surface and Colloid Sci.*, E. Matijevic (Ed.), Vol. 16, Kluwer Academic/Plenum, New York, 2001, p. 341.
- [5] D. Horváth, K. Berkesi, K. Varga, L. Péter, T. Kovács, R. Buják, T. Pintér, *Electrochim. Acta* 109 (2013) 468.
- [6] K. Berkesi, D. Horváth, K. Varga, Z. Németh, T. Pintér, L. Péter, *Electrochim. Acta* 109 (2013) 790.
- [7] A. Kolics, *Radiotracer Studies of Interfaces, Interface Science and Technology*, G. Horányi (Ed.), Vol. 3., Elsevier B.V., Amsterdam, 2004, p. 279.
- [8] H. Argenstein-Kozłowska, *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Vol. 9., Plenum Press, New York and London, 1984, p. 15.
- [9] R. Buják, K. Varga, *Electrochim. Acta* 52 (2006) 332.
- [10] J. O'M. Bockris, M. Gamboa-Aldeco, M. Szklarczyk, *J. Electroanal. Chem.* 339 (1992) 355.
- [11] R. Marczona, K. Varga, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 269 (2006) 29.
- [12] X. C. Jiang, M. Seo, N. Sato, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 3804.
- [13] G. Horányi, J. Solt, F. Nagy, *J. Electroanal. Chem.* 31 (1971) 95.
- [14] N. Garcia-Araez, V. Climent, E. Herrero, J. Feliu, J. Lipkowski, *J. Electroanal. Chem.* 576 (2005) 33.

Optimization of the prompt gamma activation analysis for metals

B. Maróti*, L. Szentmiklósi, T. Belgya

Nuclear Analysis and Radiography Department, Centre for Energy Research, Hungarian Academy of Sciences, 29-33 Konkoly-Thege Miklós street, Budapest, Hungary

Absztrakt

A prompt-gamma aktivációs analízis (PGAA) kiválóan alkalmazható fémtárgyak roncsolásmentes elemösszetétel meghatározására. A legtöbb fémes elem nagy neutronbefogási hatáskeresztmetszettel rendelkezik, legintenzívebb prompt-gamma vonalaik pedig 1 MeV alatt, kis energián találhatók. Egy összetett minta spektrumában előforduló multipletteket gyakran nehéz spektrálisan felbontani, az illesztéssel meghatározott csúcsterület bizonytalansága nem éri el a statisztikus limitet. A probléma megoldása érdekében a Compton-elnyomósos koaxiális HPGe detektor mellett egy kisenergiás germánium (LeGe) detektort helyeztünk üzembe, melyeknek eredményeit összehasonlítottuk.

Abstract

Prompt-gamma activation analysis (PGAA) is a well applicable tool for the non-destructive element analysis of metal objects. Most metallic elements have relatively high neutron capture cross-section and have their most intense prompt gamma peaks at low energies, i.e. below 1 MeV. In the spectrum of a multi-element sample the resulting multiplets are difficult to resolve and the precision of the peak area determination often does not reach the statistical limit. To overcome this problem, a combination of the Compton-suppressed coaxial HPGe and a low-energy germanium (LeGe) detector was tested and the analytical results were compared.

I. INTRODUCTION

PGAA has been used for several years for determining the elemental compositions of archaeological and material science samples [1]. PGAA is a non-destructive nuclear analytical method, i.e. in most cases no sample preparation is needed. The applicability of PGAA for metal alloys is limited by the fact that the analytical sensitivities of the alloying minor components are at the same range, or less than those of the main components, so the dynamic range of gamma detection itself limits the detection of the minor components at percent concentration levels. Archaeological metal objects, such as bronzes with copper matrix (possible alloy components are Sn, Zn, Pb, As, Sb), silver coins, and gold artefacts are typical samples to analyze. In such matrices, the determination of the alloying components, especially the trace elements is almost impossible [2]. The other frequent problem we attempted to address is production of long-lived ^{108m}Ag , ^{110m}Ag and ^{110}Ag and ^{198}Au radioisotopes during neutron irradiation. In order to meet the dosimetric clearance levels after the analysis, the irradiation time must be limited. Previous measurements indicated that measuring with chopped beam and using the decay spectra, the signal-to-noise ratio can be improved significantly [4], but in this particular matrix it is impractical as ^{198}Au has a 2.69 day half-life and it takes too long time to saturate and achieve sufficient counts in the 411 keV line, and in the meantime the ^{110m}Ag may be too much activated. Silver and gold have their most intense prompt-gamma lines below 700 keV, therefore the low energy region of the PGAA spectrum has a great potential in the analysis. Because of the serious spectral interferences between these two elements, they are hard to co-determine. More than thousand peaks in a spectrum are common; therefore, the spectrum fitting is laborious. The peak shapes of the most intense lines are often distorted because of their high count rates. As a consequence, the precision of the peak evaluation does not meet the expectation from the counting statistics.

Alternative methods also suffer from limitations, being surface analytical techniques. X-ray Fluorescence (XRF) is a widespread technique for metal analysis, its sensitivity increases with the atomic number, that is advantageous, but its limitation is the penetration depth. The same is

true for ion beam techniques, such as PIXE. As the formation of a protective layer, such as the patina in case of bronzes, or metal coatings, any enrichment of the metal surface can bias these results [3], for inhomogeneous objects they have to be used with care, and it is still important to apply a reliable method for bulk analysis.

Since most metals (except lead, which has a single line at 7368 keV, and therefore is out of scope of the present paper) can be analysed based on their lines up to about 1-2 MeV, we started to explore the possibility of collecting better-quality analytical data using a high-resolution Ge detector.

II. MEASUREMENTS AND METHODOLOGY

Our test-setup was installed at the PGAA station of the Budapest Research Reactor. The standard PGAA setup (27% HPGe with Compton-suppression) was extended with a low-energy germanium (LeGe) detector placed at the other side of the sample chamber. This detector has comparable efficiency up to few hundred keV, its energy resolution is about the half in this region and its peak-shapes are perfectly symmetric.

The aim of this work is to compare the selectivities and sensitivities of the two very different detectors, and to determine the signal-to-noise ratios using the spectra of the pure metal samples. The typical cold neutron flux is $7.6 \times 10^7 \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ at the sample position. The distances of the 27% HPGe and the LeGe detectors from the centre of the sample chamber were 235 and 122 mm, respectively. The energy range of the LeGe detector's acquisition system was set to cover the 10-2500 keV region whereas the 27% detector was used to detect photons up to 11 MeV. Co-60, Ba-133, Eu-152, Bi-207, Ra-226 and Am-241 radioactive sources were used for the detector calibrations.

The evaluation of the spectra, as well as the efficiency determination, was performed with the Hypermet-PC [5] and the GammaFit [6] software. Since the algorithm of the Full Width at Half Maximum (FWHM) Analysis module of the Hypermet-PC does not include the most adequate model function [7], an IgorPro fitting utility was applied to obtain the best fit to the detector resolution curves.

In order to test the applicability of the two detectors, measurements have been completed on pure metals, to test the signal-to-noise ratio. PGAA and LeGe spectra of different metal alloys, as a covered steel coin, and silver samples with various gold contents were compared.

III. RESULTS AND DISCUSSION

The absolute full-energy-peak efficiency of the LeGe detector was proven to be higher than PGAA below about 300 keV, thanks to the smaller sample-to-detector distance, but decreases above 1500 keV drastically with the energy. This, along with the detector resolution (FWHM) curves is depicted in Figure 1. We found that the low energy region the LeGe has indeed significantly better resolution than the coaxial 27% HPGe. In practice this means that many irresolvable peak-interferences in the HPGe spectrum appeared as well-separated peaks in the LeGe spectrum.

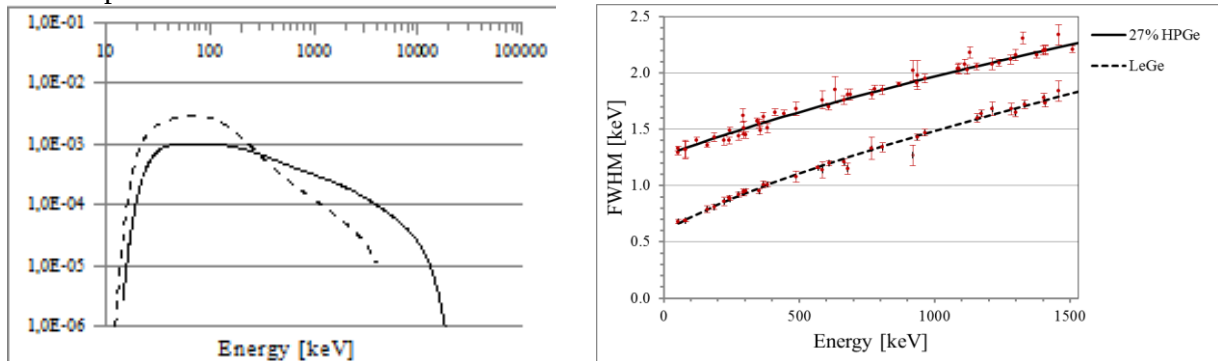


Figure 1/a and b: Energy dependence of the detector efficiencies (a); Resolution of the two detectors in function of the energy (b).

Measurements were performed to determine the signal-to-noise ratio ($S/N = \text{peak amplitude/background level}$ [4]) for selected peaks of the above mentioned elemental metal samples, using the two detectors. The results are summarized in Table 1. Contrary to our expectations, 27% HPGe has somewhat better signal-to-noise ratio than the LeGe detector, thanks to its Compton-suppressor, but the results are still comparable. When using LeGe detector, the fitted peak uncertainties are lower, even in case of less total counts (Table 1.), as better chi-square could be achieved. Lower peak uncertainty results in a more precise calculated mass [8].

Element	Detector	E (keV)	Live time (s)	Peak area	unc%	Bkg. level	unc%	Amplitude	unc%	S/N
Cu	LeGe	278	1964	69871	0,4	348	1,4	11393	0,6	33
Cu	27% HPGE	278	3066	250890	0,4	888	44,8	81366	0,5	92
Ag	LeGe	117	7123	59283	0,8	3025	1,6	10811	1,0	4
Ag	27% HPGE	117	7668	47766	2	2481	7,1	23532	2,5	9
Au	LeGe	168	7123	56840	0,6	2269	0,9	10490	0,7	5
Au	27% HPGE	168	7668	334741	1,2	1834	4,3	15965	1,6	9
Sb	LeGe	114,9	9449	43893	0,7	1082	1,2	8129	1,0	8
Sb	27% HPGE	114,9	10131	22692	2,4	580	8,8	11563	2,0	20
Sb	LeGe	282,7	9449	21392	0,7	534	6,4	3430	0,8	6
Sb	27% HPGE	282,7	10131	24721	1,1	454	19,6	11513	1,1	25
Co	LeGe	229,8	6732	153461	0,4	2620	2,6	26138	0,5	10
Co	27% HPGE	229,8	7456	151782	2,9	3059	14,4	70931	1,7	23

Table 1.: Comparison of the fitted peak uncertainties and the signal-to-noise ratio of the 27% HPGe and the LeGe detectors. ($S/N = \text{peak amplitude/background level}$)

The first validation test case was the analysis of a copper-covered steel 1 Eurocent coin. It was not possible to determine the bulk elements using the XRF, just the Cu coating. The prompt-gamma spectrum was found to be very difficult to evaluate, the peak shapes were distorted. In case of elements with even more severely overlapping prompt-gamma lines, the background is poorly defined around the multiplets. This causes the fitted peak area to become inaccurate. Evaluation of such PGAA spectra takes minimum two hours including the spectrum fitting, whereas LeGe evaluation was just around 15 minutes, and same results were obtained (Table 2.). The results were calculated using the following formula:

$$\frac{A}{\varepsilon M} = \frac{m}{N_{\text{Av}} \sigma_{\gamma}} \phi, \quad (1)$$

where A is the peak area, ε is the detector efficiency, t is the measurement live time, m is the mass of the element in the sample, M is its molar mass, N_{Av} is the Avogadro number, σ_{γ} is the partial gamma ray cross section of the element and ϕ is the thermal equivalent neutron flux.

1 Eurocent	wt% Mn	rel. unc. Mn	wt% Fe	rel. unc. Fe	wt% Cu	rel. unc. Cu	wt% Ni	rel. unc. Ni
LeGe	0.20	3.6	93.6	0.2	5.3	2.9	0.83	7.
PGAA	0.21	3.4	93.6	0.2	5.4	3.4	0.82	3.4
XRF	N.D.		1.8	0.01	98.2	0.1	N.D.	

Table 2.: Composition of the eurocent coins. Note the biased results of the XRF.

As a second step, a set of silver samples (Ag1: 13.5 wt% Au, 86.5 wt% Ag; Ag2: 6.8 wt% Au 93.2 wt% Ag; Ag3: 3.4 wt% Au, 96.5 wt% Ag; Ag4: 68 wt% Au, 32% Ag; Ag5: 100 wt% Ag) with different amounts of gold (high amount of gold (Ag4); low amount of gold (Ag1); pure silver sample (Ag5)) content was measured. Thanks to the better resolution of the LeGe detector, the presence of gold can now be confirmed even in such a difficult matrix as the silver, whereas

with PGAA detector it remained undetectable. Three of the five spectra were chosen to demonstrate the remarkable difference in the gold peak amplitude (Fig. 2.).

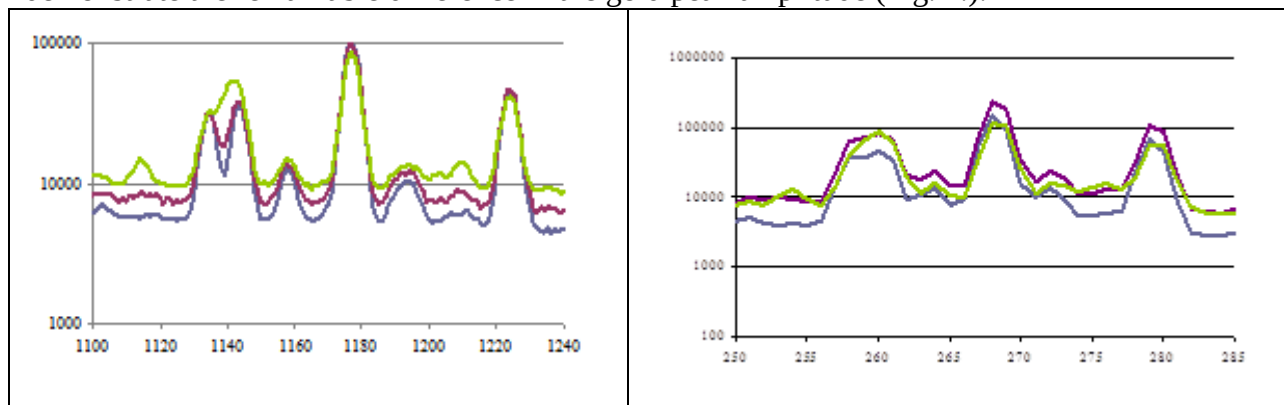


Figure 2/a and b.: Comparison of the same region (160-208 keV) of LeGe (a) and PGAA (b) spectra of three silver samples with different Au content. Horizontal axis is the channel number. (Ag4=green, Ag1=violet and Ag5=blue).

For the Ag1 two-component sample with LeGe the quality of the least-square fit (i.e. the Chi-square) of the 190-208 keV region is 1.52 ± 0.16 , whereas with the PGAA spectrum the best achievable fit is 7.94 ± 0.47 (Fig. 3.). It is to note that the channel width of the LeGe spectra was 0.17 keV in contrast to the 0.7 keV of the PGAA detector. As peaks are spread over more histogram channels, the degree of freedom during fitting is increased.

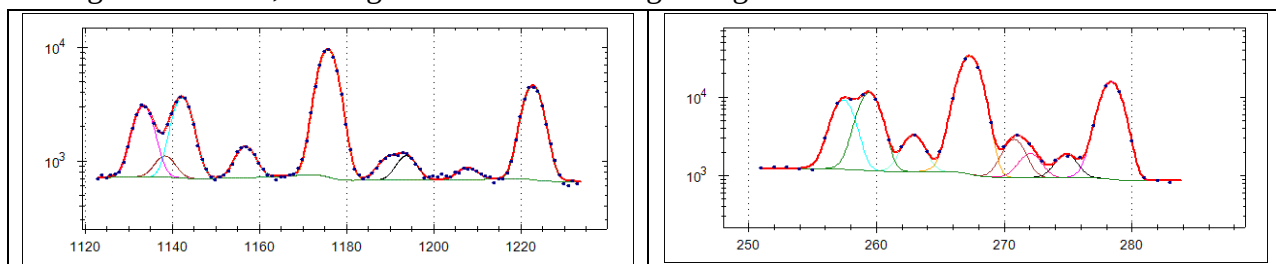


Figure 3/a and b.: The same region of gold-containing silver spectra (190-208 keV), taken with the LeGe (a) and 27% HPGe (b) detectors. Horizontal axis is the channel number. Note the missing gold peak at around channel 258 of the 27% HPGe spectrum (b).

The count rates for two intense Au prompt-gamma peaks, one interference free at 168 keV and the other in interference with Ag peaks at 192 keV, were compared and presented in Figure 4 for three (Ag1, Ag2 and Ag3) of the above mentioned set of gold-containing silver samples. Count rates of the interference-free and the overlapping 192-keV Au peaks correlate well, confirming the proper decomposition of the multiplet. This forms the basis of the correct calculation of the element masses.

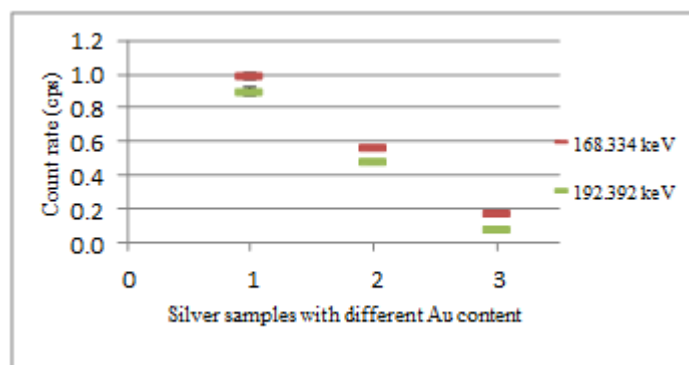


Figure 4.: Gold prompt-gamma peak count rates as a function of its proportion. (168 keV: interference-free reference peak, 192 keV from multiplet deconvolution)

IV. CONCLUSION

Results confirm that the use of the LeGe detector is a useful addition to the standard PGAA methodology for metal analysis. Although much better detection limits could not be achieved by the LeGe detector, using its better selectivity, the presence of so far undetectable elements can be revealed based on the low energy range. Further measurements are planned to apply the technique to archaeological and material science metal samples.

REFERENCES:

- [1] Zs. Kasztovszky, Zs. Révay, T. Belgya, G. L. Molnár, Nondestructive analysis of metals by PGAA at the Budapest Research Reactor. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **244** (2000) 379-382
- [2] Zs. Kasztovszky, E. Panczyk, W. Fedorowicz, Zs. Révay, B. Sartowska, Comparative archaeometrical study of Roman silver coins by prompt gamma activation analysis and SEM-EDX. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **265** (2005) 193-199
- [3] L. Beck, S. Bosonnet, S. Réveillon, D. Eliot, F. Pilon, Silver surface enrichment of silver-copper alloys: a limitation for the analysis of ancient silver coins by surface techniques. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **226** (2004) 153-162
- [4] Zs. Révay, T. Belgya, L. Szentmiklósi, G. L. Molnár, Prompt-gamma activation analysis using a chopped neutron beam. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **264** (2005) 277-281
- [5] B. Fazekas, J. Östör, Z. Kiss, A. Simonits, G. L. Molnár, Introducing HYPERMET-PC for automatic analysis of complex gamma-ray spectra. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **215** (1998) 271-277
- [6] Szentmiklósi László PhD. Disszertáció BME Vegyészmérnöki és Kémiai Tudományok Doktori Iskola (2006)
- [7] L. Szentmiklósi, T. Belgya, Zs. Révay, G. L. Molnár, Digital signal processing in prompt-gamma activation analysis *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **264** (2005) 229-234
- [8] Zs. Révay, Determining Elemental Composition Using Prompt γ Activation Analysis. *Analytical Chemistry* **81** (2009) 6851-6859

⁶⁸Ga-kelátorok komplexképzési reakcióinak mikrofluidikai optimalizálása

Máté Gábor^{*1}, Szikra Dezső¹, Kertész István¹, Galuska László¹

¹DE OEC Nukleáris Medicina Intézet, 4032 Debrecen, Nagyverdei krt. 98.

Absztrakt

A gallium 68-as tömegszámú radionuklidja a PET-diagnosztika egyik legmeghatározóbb izotópjává vált az elmúlt évtizedekben. Mindemellett azonban a hatékony ⁶⁸Ga-jelölt radiofarmakonok előállítása érdekében, a területhez kapcsolódó, alkalmazott radiokémia egyik legfontosabb feladatává vált új ⁶⁸Ga-kelátorok szintézise és jellemzése. Jelenleg az irodalomban ilyen típusú karakterizálásra elsősorban kézi jelöléseket használnak, amely azonban csak lassú, nehezen reprodukálható mérési eredményekkel és viszonylag magas felhasznált anyagmennyiséggel végezhető. Ezzel szemben, kutatási projektünk megvalósítása során sikeresen validáltunk és teszteltünk egy olyan, általunk előállított mikrofluid rendszert, amely képes ⁶⁸Ga-jelölési reakciók automata elvégzésére és analízisére. A rendszer használatával lehetőségünk nyílt makrociklusos kelátorok (NOTA, NOPO és TRAP-Pr) radiojelzési hatékonyságának teljes körű jellemzésére is.

Abstract

Radionuclide gallium-68 is among the most determinative isotopes shaping the future of PET-diagnostics and thus clinical nuclear medicine. Nevertheless, in order to synthesize efficient ⁶⁸Ga-radiopharmaceuticals, design and characterization of novel ⁶⁸Ga-chelators have become an important task of applied radiochemistry. Current methodology of such characterization is mainly based on manual labelling probes with slow screening, low reproducibility and relatively high amount of used materials. Throughout our research project, we successfully validated and tested an automatized microfluidic system capable of performing and analysing ⁶⁸Ga-labelling reactions, which also made us possible the complete and direct comparison of macrocyclic chelators, NOTA, NOPO and TRAP-Pr.

I. Bevezetés

A Ga-68 a PET képalkotási technika legfontosabb radiofém-izotópjává vált az elmúlt évtizedekben. Kedvező fizikai tulajdonságai (89% β^+ ; $t_{1/2} = 67.7$ min; $E_{\text{át}}(\beta^+) = 740$ keV) és – a más, klasszikus pozitron-sugárzó izotópok (¹⁸F, ¹¹C) alkalmazásához szükséges ciklotron-telepítési költségekhez képest rendkívül – olcsó elérhetősége ⁶⁸Ge/⁶⁸Ga-generátorokon keresztül alkalmassá teszi új típusú, akár kit alapon, a vizsgálóhelyen előállított PET-radiógyógyszerek bevezetésére [1].

A nukleáris medicinában alkalmazott más radiofémekhez hasonlóan a ⁶⁸Ga-ot is csak valamilyen kelátor-alegységen keresztül történő komplexképzéssel kapcsolhatjuk biológiailag aktív vektormolekulánkhoz. Ez a komplexképzési reakció határozza meg a jelölés során alkalmazott reakciókörülményeket, a gyógyszerelőállításához szükséges további formulálási lépéseket, összességében pedig a készítmény alkalmasságát és hatékonyságát a megfelelő minőségű képalkotáshoz. A kelátor egység meghatározó szerepe miatt jelenleg is kiterjedt kutatások célozzák a ⁶⁸Ga fizikai-kémiai sajátosságaihoz, illetve az orvostechológiai alkalmazáshoz illeszkedő, nagyhatékonyságú komplexképzők előállítását.

Kiváló preklinikai vizsgálati eredményeket értek már el nyílt láncú kelátorok, pl. DEDPA [2], ill. HBED [3] alkalmazásával, utóbbi molekula PSMA konjugátuma (⁶⁸Ga-HBED-CC-PSMA) [4] pedig az első klinikai kipróbálások alapján nagy lehetőségeket tartogat a prosztaták diagnosztizálásában. A ⁶⁸Ga-komplexképzők sorában egy másik fontos vegyületcsaládot a makrociklusos kelátorok jelentik, melyeknek egyik első képviselőjének, a DOTA-nak SST-receptoragonistákkal kapcsolt adduktjai a rutin diagnosztikában, azon belül is a neuroendokrin tumorok kimutatásában nagy jelentőségű (⁶⁸Ga-DOTATOC, ⁶⁸Ga-DOTATATE, ⁶⁸Ga-

DOTANOC) [5]. A kisebb gyűrűtagszámú, 1,4,7-triazaciklononán alapú rokon vegyületek pedig már megnövelt specifikus aktivitással és hatékonyabb jelölésekkel járulnak hozzá például az angiogenesis-marker RGD alkalmazásával végzett ^{68}Ga -PET képalkotáshoz (^{68}Ga -NODAGA-RGD, ^{68}Ga -NOPO-RGD, ^{68}Ga -TRAP-(RGD)₃) [6].

Egy azonban minden fent említett komplexképzőben közös: radiokémiai karakterizálásukat általában manuális módszerekkel és vékonyréteg kromatográfia (VRK) nyomonkövetéssel végzik [7], amely csak lassú screeninget, alacsony reprodukálhatóságot és viszonylag magas felhasznált prekursor-mennyiséget eredményez. Ezekre a problémákra megoldást kínálhatnak az automatizált mikrofluidikai rendszerek, melyek felhasználása a „klasszikus” nukleofil szubsztitúción alapuló PET-radiofarmakon-szintéziseknél ugyan már ismeretes [8], a ^{68}Ga -radiokémiában azonban szinte még érintetlen terület; – a szerzők jelenlegi ismeretei alapján – a szakirodalomban egyetlen tanulmány [9] foglalkozik ilyen típusú jelölésekkel, azonban a sikeres kísérletekhez itt még hideg Ga-hordozó hozzáadása volt szükséges.

Kutatási projektünk megvalósítása során így célul tűztük ki egy olyan mikrofluidikai mérésekre alkalmas rendszer összeállítását és tesztelését, amely automatizáltan és a mikrofluid rendszerek sajátosságaihoz illeszkedően rendkívül kis folyadékmennyiségek használatával, ill. hordozó hozzáadása nélkül alkalmas ^{68}Ga -mal végzett komplexképzési reakciók végrehajtására és analizisére; ezáltal képes a használt ^{68}Ga -kelátor jelölési sajátosságainak teljes körű optimalizálására.

II. Anyagok és módszerek

A kísérleteinkhez összeállított mikrofluid rendszer sematikus rajza az 1. ábrán látható.

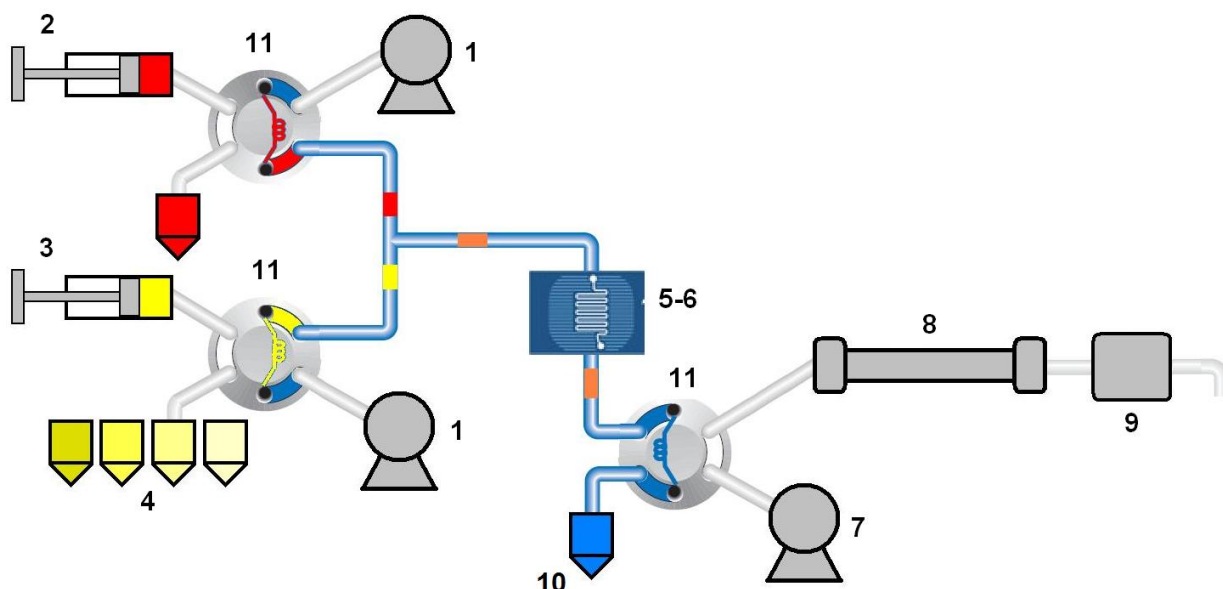
A vizsgált kelátorok szintézisét és tisztítását külföldi kooperációs partnereink végezték (Lehrstuhl für Pharmazeutische Radiochemie, Technische Universität München, Németország), a kelátorok hígításához használt víz, illetve a pH-beállításához alkalmazott HCl és NaOH az Ultrapur® termékcsaládból származott (Merck). Minden más alkalmazott vegyszer kereskedelmi forgalomban elérhető, analitikai tisztaságú volt. A rendszerben áramló folyadékként Humaqua® injekcióhoz való vizet (TEVA) használtunk.

A mikrofluid jelöléseket minden esetben két azonos térfogatú oldat összeinjektálásával végeztük; az egyik ágon HEPES-pufferelt ^{68}Ga -aktivitást tartalmazó 1M aq. HCl-val kinyert (iThemba Labs) $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ -generátor-eluátum volt ($A_{\text{átl}} \approx 200 \text{ MBq/ml}$; $c_{\text{HEPES}}=2,7 \text{ M}$; $\text{pH}=3,0$), a másik ágról szintén HEPES-pufferelt ($c_{\text{HEPES}}=2,7 \text{ M}$) kelátor-oldatot adagoltunk. Utóbbi oldat pH-ját – előzetes titrálás alapján – 30%(m/m) HCl, ill. 50%(m/m) NaOH-oldat segítségével minden esetben úgy állítottuk be, hogy a pufferelt eluátummal az azonos térfogatú összeinjektálás után a mérésekhez megkívánt pH-érték adódjon.

Az optimalizálási kísérletek során 20-20 μl -es térfogatú oldatokat reagáltattunk és ebből 20 μl -t injektáltunk online egy Waters LC modul típusú HPLC rendszerre. Az elválasztást Adsorbosphere XL SCX 5u 250x4,6mm oszlopon végeztük, a mozgófázis: A – víz; B – 0,2 M aq. borkósav C – 5%(m/m) aq. NaCl-oldat (Grádiensprofil: 0 min: 65%A, 30%B, 5%C; 5min: 65%A, 30%B, 5%C; 7 min: 0%A, 30%B, 70%C; 13 min: 0%A, 30%B, 70%C).

Az összehasonlító mérésekhez szükséges kézi jelöléseket 50-50 μl a fenti leírással megegyező reaktánsoldat-párral végeztük. Itt a komplexképzés hatékonyságát (Radiokémiai tisztaság (%)) VRK segítségével szilika-impregnált kromatográfiás papírral (Varian Inc.) végeztük, mozgófázis: 1 M aq. $\text{NH}_4\text{OAc}/\text{MeOH}$ 1:1. A VRK-lapok szkennelése és a kapott kromatogramok integrálása MiniGITA Star TLC-szkennel (Raytest) segítségével történt.

Az eredmények kiértékelése során a kvantitatív komplexképzés határértékét – az európai gyógyszerkönyv radiogyógyszerek radiokémiai tisztaságára vonatkozó irányelveivel összhangban – 95%-os értéknek tekintettük minden esetben.



1. ábra: A ^{68}Ga -jelölésekhez alkalmazott mikrofluid rendszer sematikus felépítése

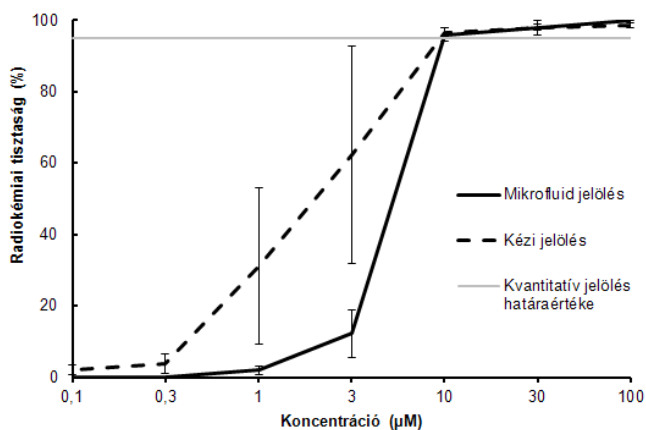
1-HPLC pumpa (Kontron) 2-fecskendőpumpa 3-injektor (Waters HPLC modul) 4-autosampler (Waters HPLC modul)
5-15 m x 0,15 mm PEEK cső reaktor 6-kolonnatermosztát 7-HPLC-pumpa (Waters HPLC modul) 8-Adsorbosphere
XL SCX 5u 250x4,6mm oszlop 9-RA-detektor (ATOMKI) 10-gyújtódény 11- injektorszelepek

III. Eredmények és megbeszélés

A. Módszervalidálás

Annak érdekében, hogy módszerünk megbízhatóságát teszteljük, első lépésként validálási kísérleteket végeztünk, amely során azonos reakciókörülmények között hasonlítottuk össze az új mikrofluid rendszer és a kézi jelölési módszerek hatékonyságát. Ehhez az irodalomból már jól ismert NOTA kelátort (ld. 3. ábra) választottuk modellvegyületként és három, különböző alkalommal történő generátorelúcióból három-három, egymást követő jelölési reakciósorozatot végeztünk, melynek eredményei a 2. ábrán kerültek összefoglalásra.

Ahogy az az ábrán jól látható, azokon a mérési pontokon, ahol nem volt jelölési reakció vagy a jelölés kvantitatív volt ($\text{RCP} \geq 95\%$) a két görbe megegyezik. Átmeneti pontok esetében – ott, ahol a jelölési reakció a leginkább függ az alkalmazott körülményektől, illetve az esetleges zavaró tényezőktől (pl. fémszennyezők, inhomogenitások az oldatban) magasabb radiokémiai tisztaság értékeket kaptunk a kézi jelölésekre. Ez az eredmény elsősorban két hatás eredményére vezethető vissza: a kézi jelölések során alkalmazott magas hőmérséklet és nyitott rendszer az oldat kismértékű koncentrálódásához vezet, míg a mikrofluid jelölések során a dugószerűen injektált reaktáns-oldatokat a zárt PEEK-csőben történő lamináris áramlás miatt a vívőoldat hígítja. Fontos megjegyezni továbbá, hogy a kézi jelölések során nyert adatok szórása ugyanitt rendkívül nagy; a rendszer itt érzékenyebb a zavaró hatásokra és így megbízható görbéket csak a mintaszám további növelésével kaphatunk, ezzel szemben a mikrofluid jelölések sokkal jobban reprodukálhatóak. Ezt a kiváló reprodukálhatóságot támasztja alá az egymás után 5 alkalommal ismételt $10 \mu\text{M}$ NOTA-val végzett mikrofluid reakciósorozat ($T = 95^\circ\text{C}$; $t_{\text{reakció}} = 5 \text{ min}$; $\text{pH} = 3,0$), amely során a kapott radiokémiai tisztaság (%) értékek $78 \pm 1\%$ -os tartományban voltak.



2. ábra: Manuális és mikrofluid jelölések hatékonyságának összehasonlítása

(reakciókörülmények: $T = 95^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{reakció}} = 5 \text{ min}$; $\text{pH} = 6,0$; $c_{\text{NOTA}} = 0,1\text{-}100 \text{ }\mu\text{M}$)

Összességében megállapítható, hogy a ^{68}Ga -jelölések optimalizálása szempontjából esszenciális kvantitatív jelölések tartománya mindkét módszerrel mérve azonos tartományba esnek (itt: $10 \text{ }\mu\text{M} \leq$), így ^{68}Ga -jelzési reakciók optimalizálására az új, mikrofluidikai rendszer alkalmas.

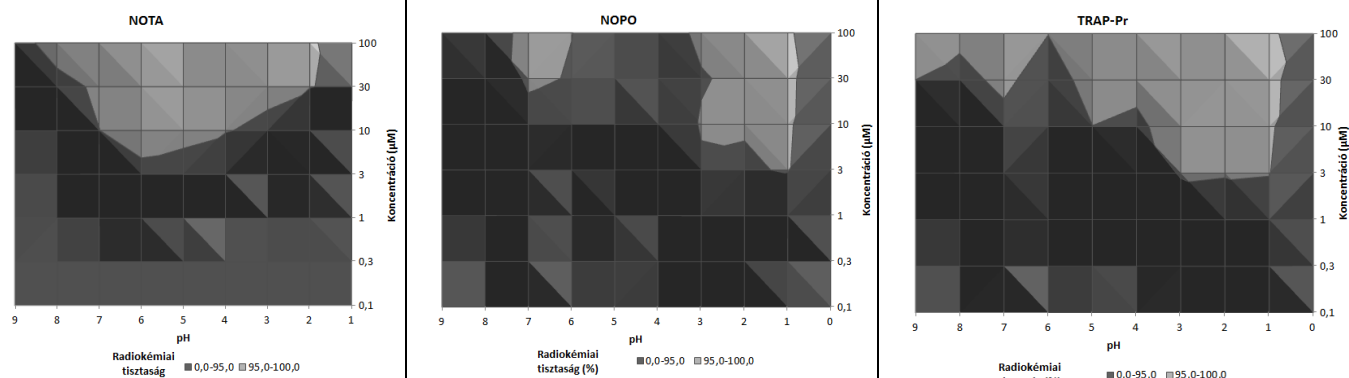
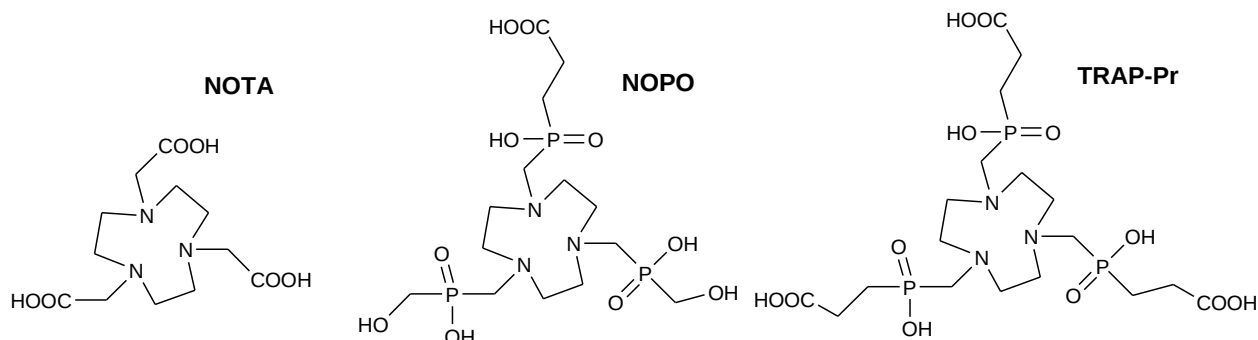
B. Makrociklusos ^{68}Ga -kelátorok jelölési reakcióinak mikrofluid optimalizálása

Mikrofluid rendszerünk további tesztelését az irodalomból már ismeretes 1,4,7-triazaciklononán (TACN) alapú kelátorokkal, NOTA-val, NOPO-val, ill. TRAP-Pr-ral folytattuk [10]. A vizsgált kelátorok képlete, illetve a vizsgált körülmények és a mérési eredmények a 3. ábrán kerültek összefoglalásra. Mint az az ábrán is látható standard reakcióhőmérséklet és reakcióidő mellett teljes koncentráció- és pH-függés profilt mértünk meg sikeresen a vonatkozó vegyületek ^{68}Ga -jelölési reakcióihoz kapcsolódóan. A diagramokon a világos terület jelzi a kvantitatív jelöléshez szükséges paramétereket a vizsgált rendszerben.

A kapott mintázat szoros összefüggést mutat a vizsgált molekula TACN szubsztitúciós mintázatával. A három karboxil-csoporttal rendelkező NOTA használatával széles pH-tartományban (2-8) érhetünk el nagyhatékonyságú jelöléseket, legalacsonyabb ligand-koncentráció ehhez pH 4,0-6,0-nál szükséges ($10 \text{ }\mu\text{M}$); a legrobosztusabb értéket pH 6,0-nál találjuk, a reakció paraméterei itt optimálisak. A ^{68}Ga -jelölések szempontjából azonban ez a tartomány kritikus $\sim 4,0$ és $7,0$ közötti pH tartományban vizes Ga-oldatban a fémion hidroxokolloid képzésre hajlamos [11], ami bár a radiokémiai tisztaság (%) -ban nem jelentkezik, azonban a vizsgált rendszerben jelentős veszteséghez, a teljes radiokémiai hozam csökkenéséhez vezethet.

Ezzel szemben a foszfin-csoport tartalmú TACN-alapú kelátorokkal (NOPO és TRAP-Pr) a kvantitatív jelölés hatékonysága elsősorban savas irányban kiterjesztett. NOPO esetében a 4,0-6,0 pH-tartományban $\geq 95\%$ jelölési hatékonyságot nem találtunk. Az 1,0-3,0 pH-értékek között azonban a molekula ^{68}Ga -mal történő komplexképzési affinitása nagymértékben megnő; optimum: $\text{pH} = 1,0$; $c_{\text{ligand}} = 3 \text{ }\mu\text{M}$. A TRAP-Pr szerkezetében jelen lévő, a gyűrűtől távolabb elhelyezkedő karboxil-csoportok a NOPO-hoz képest a kvantitatív jelölések tartományát kiterjesztik; az optimum ($\text{pH} = 1,0\text{-}3,0$, $c_{\text{ligand}} = 3 \text{ }\mu\text{M}$) azonban itt is kiválóan illeszkedik a Ga kémiai sajátosságaihoz; kb. 4,0 pH alatt ugyanis a Ga(III) elsősorban stabil $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -komplexben van jelen.

Összességében megállapítható, hogy a foszfin-tartalmú NOPO és TRAP-Pr kelátorok a NOTA-hoz képest optimális pH választásnál nagyobb affinitást mutatnak a ^{68}Ga -mal való kelátképzésre (legalacsonyabb kvantitatív jelöléshez szükséges koncentráció: $c_{\text{NOTA}} = 10 \text{ }\mu\text{M}$; $c_{\text{NOPO/TRAP-Pr}} = 3 \text{ }\mu\text{M}$), továbbá pH-optimumuk jól illeszkedik a galliumionok vizes oldatbeli viselkedéséhez, így kiválóan alkalmasak biomolekulával való konjugáció után ^{68}Ga -jelölt radiofarmakonok előállítására.



3. ábra: A kísérletekhez használt makrociklusos ^{68}Ga -kelátorok képlete (fent) és az optimalizálási kísérletek eredményei (lent)

(Standard paraméterek a reakciókhoz: $T = 95^\circ\text{C}$, $t_{\text{reakció}} = 5 \text{ min}$)

IV. Következtetés

Kísérleteinkhez egy olyan mikrofluid rendszert állítottunk elő sikeresen, amely az irodalomban ismeretes kézi jelölésekkel összehasonlítva is magas reprodukálhatósággal és kis mennyiségű prekursor-oldatból (20 μl) megbízható adatokat szolgáltat ^{68}Ga -komplekxképzési reakciók jellemzésére. Az új rendszer metodikai tesztelését a szakirodalomból ismert makrociklusos kelátorokkal végeztük teljes koncentráció- és pH-függés profil felvételével. Az összes mérési pont felvételéhez rendkívül kis anyagmennyiséget (~260 nmol/kelátor) használtunk fel és sikeresen állapítottuk meg pH- és koncentráció-optimumukat, amely részletes információkkal szolgál későbbi ^{68}Ga -radiofarmakon-szintézisek tervezéséhez. Összességében elmondható, hogy mikrofluid rendszerünk a ^{68}Ga -jelölési reakciók automatizált optimalizálására kiválóan alkalmas. A továbbiakban teljes mikrofluid szintézisek végrehajtását tervezzük, amellyel rendszerünk megfelelő radiokémiai hozamok esetén akár új típusú, ^{68}Ga -jelölésre alkalmas, mikrofluid szintézispanelek prototípusául is szolgálhat.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] W.A.P. Breeman, A.M. Verbruggen *Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging*, 2007, **34**, 978-981
- [2] a) E. Boros, C.L. Ferreira, J.F. Cawthray, E.W. Price, B. O. Patrick, D. W. Wester, M. J. Adam and C. Orvig, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 15726-15733 b) E. Boros, C. L. Ferreira, D.T.T. Yapp, R.K. Gill, E.W. Price, M.J. Adam and C. Orvig, *Nucl. Med. Biol.*, 2012, **39**, 785-794
- [3] M. Eder, M. Schäfer, U. Bauder-Wüst, W.E. Hull, C. Wängler, W. Mier, U. Haberkorn and M. Eisenhut, *Bioconj. Chem.* 2012, **23**, 688-697
- [4] A. Afshar-Oromieh, A. Malcher, M. Eder, M. Eisenhut, H.G. Linhart, B. A. Hadaschik, T. Holland-Letz, F.L. Giesel, C. Kratochwil, S. Haufe, U. Haberkorn and C.M. Zechmann, *Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging*, 2013, **40**, 486-495
- [5] a) W.A.P. Breeman, E. de Blois, H.S. Chan, M. Konijnenberg, D.J. Kwekkeboom and E.P. Krenning, *Semin. Nucl. Med.*, 2011, **41**, 314-321 b) M. Fani, J.P. André and H.R. Mäcke, *Contrast Media Mol. Imaging*, 2008, **3**, 67-77 c) C. Müller, K. Zhernosekov, U. Köster, K. Johnston, H. Dorrer, A. Hohn, N.T. van der Walt, A. Türlér and R. Schibli, *J. Nucl. Med.* 2012, **53**, 1951-1959
- [6] a) K. Pohle, J. Notni, J. Bussemer, H. Kessler, M. Schwaiger, A.J. Beer *Nucl. Med. Biol.*, 2012, **39**, 777-784 b) J. Šimeček, O. Zemek, P. Hermann, H.J. Wester, J. Notni, *ChemMedChem*, 2012, **7**, 1375-1378 c) J. Notni, K. Pohle, H.J. Wester, *Nucl. Med. Biol.*, 2013, **40**, 33-41
- [7] J. Notni, J. Šimeček, P. Hermann and H.J. Wester, *Chem. Eur. J.*, 2011, **17**, 14718-14722
- [8] a) H.J. Wester, B.W. Schoultz, C. Hultsch, G. Henriksen, *Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging.*, 2009, **36**, 653-658 b) P.W. Miller *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2009, **84**, 309-315
- [9] D. Zeng, A.V. Desai, D. Ranganathan, T.D. Wheeler, P.J.A. Kenis, D.E. Reichert, *Nucl. Med. Biol.* 2013, **40**, 42-51
- [10] J. Šimeček, P. Hermann, H.J. Wester, J. Notni, *ChemMedChem*, 2013, **8**, 95-103
- [11] H.J. Wester (szerk.) *Pharmaceutical Radiochemistry (I)*, Chapter Three, Scintomics Print Media and Publishing, 2010, 108-110

On Predicting Mössbauer Parameters of Iron-bearing Molecules with Density Functional Theory [1]

Mátyás Pápai*, György Vankó

*Wigner Research Centre for Physics, Hungarian Academy of Sciences,
H-1525 Budapest, P. O. Box 49, Hungary*

Rövid kivonat

Kutatómunkám során meghatároztam, hogy hogyan lehet sűrűségfunktional-elmélettel (DFT = Density Functional Theory) megbízhatóan leírni és megjósolni vaskomplexek és vasorganikus vegyületek elektromos hiperfinom-kölcsönhatásból származó Mössbauer-paramétereit, az izoméreltolódást (δ) és a kvadrupólus-felhasadást (ΔE_Q). Ennek során megvizsgáltam hat különböző típusú sűrűségfunktional, két különböző fajta (exponenciálisok, ill. Gauss-görbék összegeként előálló) atomi bázisfüggény, illetve a molekuláris környezet figyelembevételének hatását 66 tanulmányozott vaskomplexre kapott paraméterekre. Az izoméreltolódásra a legjobban teljesítő sűrűségfunktional (B3LYP) az összes vaskomplex esetében a kísérlettel jól egyező értéket kaptam. Bár a kvadrupólus-felhasadásra nem találtam hasonlóan jól teljesítő DFT módszert, a vegyületeket kémiai ill. fizikai tulajdonságaik alapján 4 különböző csoportba sorolva, és az egyes csoportokhoz különböző módszert (funktionalt) rendelve a kísérleti értékekhez elfogadhatóan közeli ΔE_Q értékeket kaptam minden esetben; ezzel világviszonylatban először sikerült általánosan használható és egyértelmű receptet adnom az ^{57}Fe kvadrupólus-felhasadás számolására molekuláris rendszerekben. A javasolt számítási eljárást kémiai szempontból érdekes esettanulmányokban ellenőriztem, így sikeresen alkalmaztam például elfajult triplett-kvintett elektronállapotok, szerkezeti izoméria, és elektronszerkezeti változás hatására fázisátalakulást szenvedő vasvegyületek kvadrupólus-felhasadásainak számítására. Végül megállapítottam, hogy a kvadrupólus-felhasadás számított előjelei minden esetben egyeztek a mért értékkel, aminek nagy jelentősége lehet a koordinációs- és szerkezeti kémiában kérdéses elektronállapotok azonosítása vagy a lokális szimmetriatorzulás jellegének meghatározása során.

Abstract

The performance of six frequently-used density functional theory (DFT) methods in the prediction of Mössbauer isomer shifts (δ) and quadrupole splittings (ΔE_Q) is studied for an extended and diverse set of Fe complexes. In addition to the influence of the applied density functional and the type of the basis set, the effect of the environment of the molecule, approximated with the conducting-like screening solvation model (COSMO) on the computed Mössbauer parameters is also investigated. For the isomer shifts the best-performing method is found to provide accurate δ values for all the 66 investigated complexes. Obtaining accurate ΔE_Q values presents a bigger challenge; however, identifying the various chemical classes of compounds that need different treatment allowed us to construct a recipe for ΔE_Q calculations, with an accuracy which should be sufficient for most chemical problems that concern Fe complexes. Furthermore, the reliability of the DFT approach is verified by extending the investigation to chemically relevant case studies which include geometric isomerism, phase transitions induced by variations of the electronic structure, and the description of electronically degenerate triplet and quintet states. Finally, the immense and often unexploited potential of utilizing the sign of the ΔE_Q in characterizing distortions or in identifying the appropriate electronic state at the assignment of the spectral lines is also shown.

I. INTRODUCTION

Mössbauer spectroscopy [2] (MS, and its synchrotron derivatives [3]) is a very powerful experimental tool in different fields of chemistry, material science and physics, as this technique can obtain invaluable information on the local electronic structure, symmetry and magnetic properties. Although it can be applied to more than 40 kinds of nuclide, the properties of ^{57}Fe are by far the best suited for MS. Therefore, most experiments focus on the measurement of iron, which element has a special importance due to its wide occurrence and utilization.

Being an element-specific bulk-sensitive technique with extreme sensitivity to the local electronic structure, ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy remains a very important quantitative tool in characterizing iron compounds. Nevertheless, assistance from theory is often crucial for the assignment and interpretation of the spectral lines. This call has been partly answered by recent papers [4]; however, the involved community still lacks a work which would provide clear guidelines to choose the appropriate approach that can deliver reliable predictive calculations. With the present work [1] we make an attempt at filling in this gap, by providing benchmarks for calculating isomer shifts and quadrupole splittings with density functional theory (DFT). For this, the performance of the applied 6 exchange-correlation functionals and two different type of basis sets (Slater (exponential) and Gaussian) is studied on a very extended and diverse set of 66 iron complexes. We also test the performance of the DFT approach in some chemically relevant issues (isomerism, transformations, etc.). Our motivation is to provide a recipe for predictive calculations, and show how problematic cases can be recognized and treated.

II. COMPUTATIONAL DETAILS

The detailed description of our calculations can be found in ref. 1; space limitations prevent us from reproducing it here.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Calculated isomer shifts results: correlation with experiment

The isomer shift (δ) is proportional to the electron density at the ^{57}Fe nucleus (ρ_0) We have predicted isomer shifts by the linear regression of the set of DFT-calculated ρ_0 and experimental δ values corrected to 4.2 K, and found that the best-performing exchange-correlation functional, COSMO-B3LYP provides good linear fit (Figure 1), therefore accurate isomer shifts can be obtained for *all* investigated iron compounds. The application of this DFT method yields a mean absolute error (MAE) of 0.05 mms^{-1} and a maximum deviation of 0.12 mms^{-1} . The environment of the molecule was approximated by the application of the conducting-like screening solvation model (COSMO) [5], which makes the calculations more reliable in predicting isomer shifts.

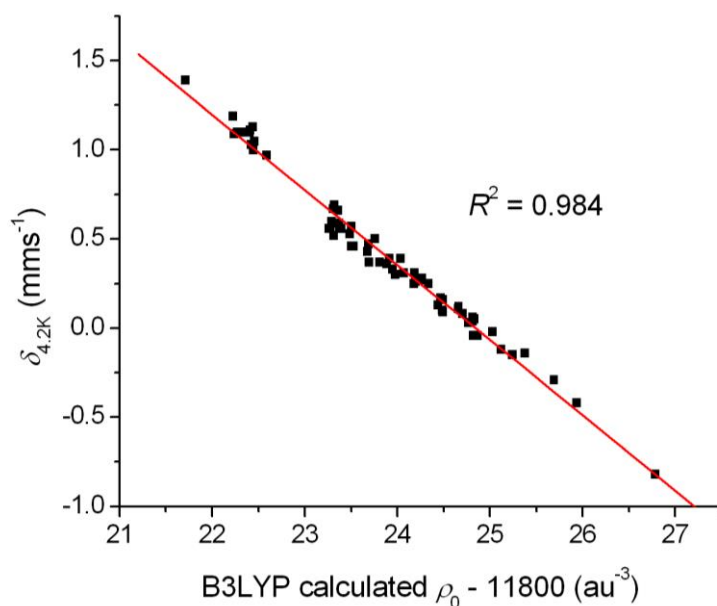


Figure1. Linear correlation between the COSMO-B3LYP calculated electron density (ρ_0) at the ^{57}Fe nucleus and the corrected experimental isomer shift ($\delta_{4,2K}$).

B. Calculated quadrupole splittings results: correlation with experiment

The quadrupole splitting (ΔE_Q) gauges the asymmetry of the charge distribution around the ^{57}Fe nucleus via the electric field gradient (EFG). We have performed the calculation of the quadrupole splitting for the same set of Fe compounds with the same conditions as before. Although no single universal method can be proposed for the accurate prediction of ΔE_Q , the COSMO-TPSSH method gives satisfactory results for most cases (Figure 2). This represents the best prediction one can achieve with a single theory, the reasons for the disagreements are discussed in ref. 1. However, for the $S = 2$ Fe(II) and $S = 3/2$ Fe(III) complexes, the B3LYP (for the latter compounds in combination with the COSMO model) method provides more accurate ΔE_Q values (S is the total spin momentum of the Fe ion). Furthermore, in the special cases of π -bonded compounds, square-planar arrangements with $S = 1$ and largely distorted open-shell hexacoordinate systems we suggest to use the COSMO-RPBE method. The application of the carefully selected DFT methodology described above in this paragraph yields a MAE value of 0.12 mms^{-1} (7% error) and a maximum deviation of 0.55 mms^{-1} (17% error) on the investigated set of 66 complexes. These results are shown in Figure 3. We conclude that the suggested approach based on the selection of the proper DFT technique with a chemical classification of the studied Fe compounds provides accurate ΔE_Q values over the variety of the investigated complexes, which enables the reliable prediction of ^{57}Fe quadrupole splittings. Note that the effect of the different type of density functionals and basis sets, as well as the influence of the application of the COSMO model on the computed Mössbauer parameters is discussed in detail in the attached manuscript [1].

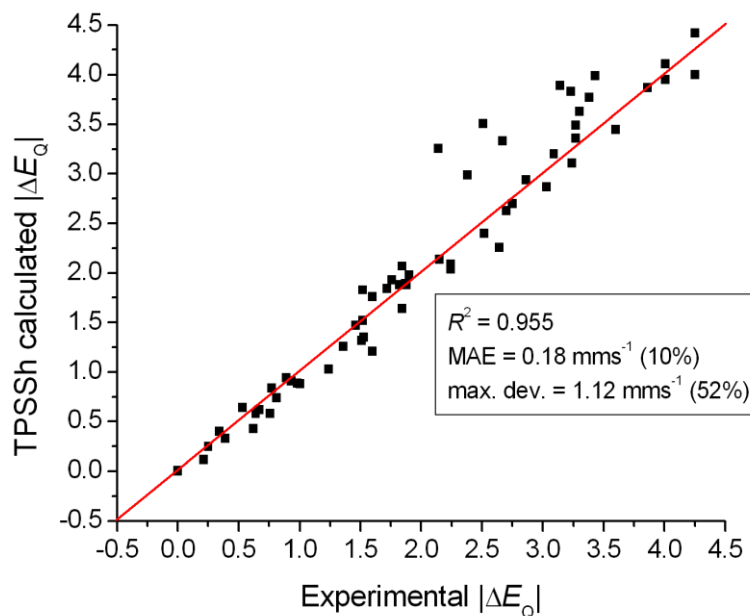


Figure 2. Comparison of experimental and COSMO-TPSSh calculated quadrupole splittings (ΔE_Q).

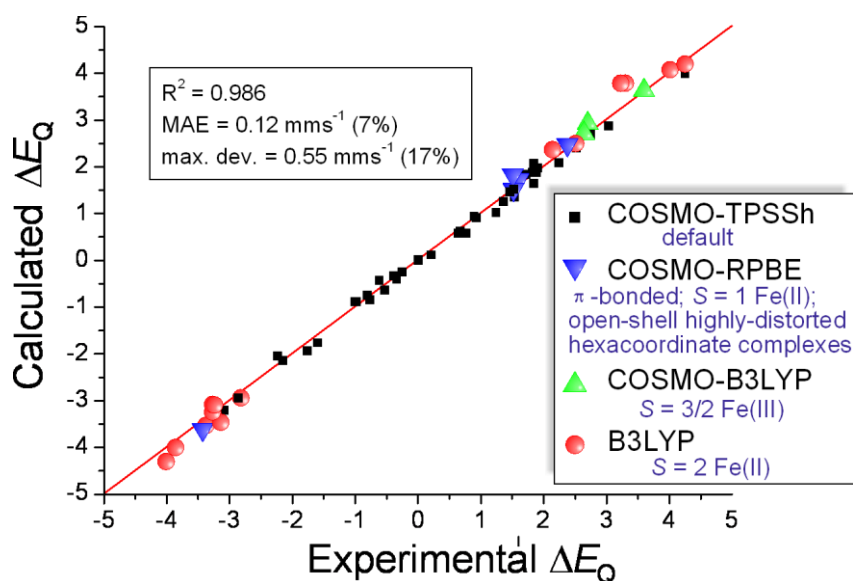


Figure 3. Comparison of experimental and DFT-calculated quadrupole splittings (ΔE_Q), applying exchange-correlation functionals for different chemical classes of Fe complexes and using the sign of the experimental ΔE_Q when available from the experiment, and assuming the calculated one, when it is not.

C. Case Studies for the Quadrupole Splitting in Mössbauer Spectroscopy

The reliability of the DFT approach in the prediction of ΔE_Q was also investigated by verifying its performance for a few case studies related to problems of high chemical relevance. We found that the largest differences between the experimental and DFT-calculated quadrupole splittings in our work and in the literature [6–9] can be mainly attributed to the difficulties connected to the description of the proper ground state. We observed this effect for the Fe(TPP)

(TPP = tetraphenylporphyrinate) and $[\text{Fe}(\text{DTSQ})_2]^{2-}$ (DTSQ = bis(dithiodithiosquarato-*S,S'*) dianion) complexes, and by the investigation of their electronic structure we found that these failures can be avoided by the careful treatment of the symmetry of these molecules by selecting the appropriate one from among their (quasi)-degenerate states. This can be clearly seen for $[\text{Fe}(\text{DTSQ})_2]^{2-}$ in Figure 4: while the $\Delta E_Q(^5A_2) = -4.30 \text{ mms}^{-1}$ value is in good agreement with the experiment, the $+2.92 \text{ mms}^{-1}$ value obtained for the 5B_2 state is far from the experimental one of -4.01 mms^{-1} (here the 5A_2 and 5B_2 terms represent the lowest-lying electronic states of the system in the D_{2d} point group symmetry). Therefore, the comparison between the calculation and the experiment permits us to identify the true ground state, and the problematic 5B_2 electronic configuration can be avoided by the application of symmetry. Furthermore, the sign of the experimental ΔE_Q has also been determined for this compound: it is negative. This is in very good agreement with our calculations, where $\Delta E_Q(^5A_2) < 0$ and $\Delta E_Q(^5B_2) > 0$, which allows the unambiguous identification of the true ground state for this system: it is the 5A_2 .

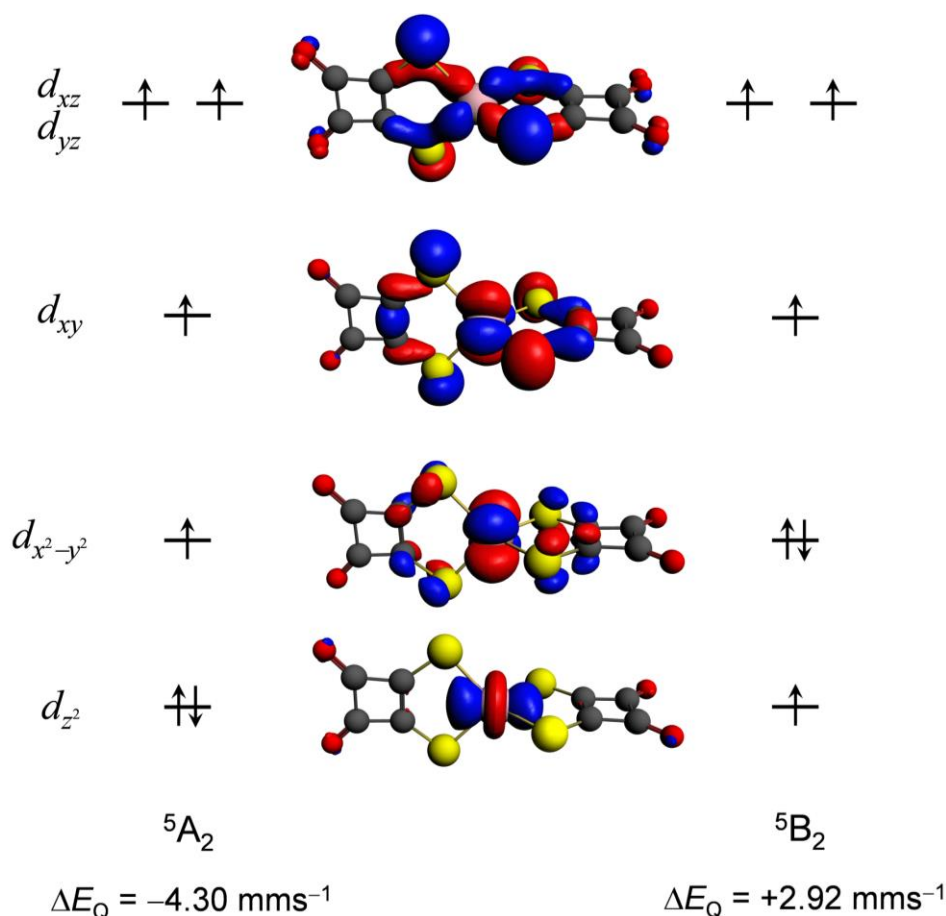


Figure 4. Schematic representation of the electronic configurations and illustration of the DFT Fe-3d orbitals of the quintet 5A_2 and 5B_2 states of $[\text{Fe}(\text{DTSQ})_2]^{2-}$. The given ΔE_Q values were computed with the B3LYP functional and are to be compared with the experimental value of -4.01 mms^{-1} .

We have also investigated geometric isomerism in low-spin octahedral Fe(II) complexes, where the contribution of the Fe-3d electrons to the EFG is zero, and thus the EFG (and the ΔE_Q) is determined by the ligand contributions only. We found that the DFT-calculated quadrupole splittings of low-spin *cis/trans*- $\text{Fe}^{\text{II}}\text{A}_2\text{B}_4$ and $\text{Fe}^{\text{II}}\text{AB}_5$ compounds follow the ratio $-1 : 2 : 1$ estimated in a point charge model, and agree with the experimental values. Furthermore, the computational method was tested for the prediction of quadrupole splittings at phase transitions induced by the variation of the electronic structure, such as spin crossover and the inversion of

the orbital ground state. DFT provided good results, confirming that a combined theory and MS approach is a powerful tool to study such transitions. Finally, we found a perfect agreement for the experimental and DFT-determined signs of quadrupole splittings, which suggests the wide applicability of DFT calculations in the prediction and interpretation of this property, which is invaluable for the description of the electronic structure and local symmetry. These above results are also discussed in detail in the attached manuscript [1].

REFERENCES

- [1] Pápai, M.; Vankó, G.; *submitted to J. Chem. Theory Comput.* (manuscript attached)
- [2] Mössbauer, R. L. *Z. Phys.* **1958**, *151*, 124–143.
- [3] Röhlberger, R. *Nuclear Condensed Matter Physics with Synchrotron Radiation: Basic Principles, Methodology and Applications*; Springer: Berlin–Heidelberg–New York, 2004.
- [4] Due to the briefness of the present summary we do not list up the numerous computational Mössbauer spectral works, only refer to refs. 13–34 in the attached manuscript.
- [5] Klamt, A.; Schüürmann, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 799–805.
- [6] Hopmann, K. H.; Ghosh, A.; Noodleman, L. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9155–9165.
- [7] Bochevarov, A. D.; Friesner, R. A.; Lippard, S. J. *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 3735–3749.
- [8] Wolny, J. A.; Paulsen, H.; Winkler, H.; Trautwein, A. X.; Tuchagues, J.-P. *Hyperfine Interact.* **2005**, *166*, 495–498.
- [9] Popescu, C. V.; Mock, M. T.; Stoian, S. A.; Dougherty, W. G.; Yap, G. P. A.; Riordan, C. G. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8317–8324.

Környezetszennyező radioaktív izotópok migrációja vas(III)-ionnal módosított bentonitban

Molnár Ákos Máté^{*1}, Kónya József², M. Nagy Noémi²

Debreceni Egyetem Természettudományi és Technológiai Kar, Kolloid- és Környezetkémiai Tanszék Izotóplaboratórium, 4032 Debrecen Egyetem tér 1.

Absztrakt

Kloridion (^{36}Cl), jodidion (^{131}I) és céziumion (^{137}Cs) migrációját vizsgáltuk, radioaktív nyomjelzés segítségével. A migrációs kísérletekhez vas(III)-ionnal módosított bentonitot használtunk. A bentonitnak fontos szerepe van a természetes földtani és a mesterséges mérnöki gátaknál, mint záró réteg a hulladék és a környezet között. A migrációs együtthatók értékeiből következtettünk arra, hogy milyen változások játszódnak le a pórusrendszerben, ha a bentonit eredeti kationjait vas(III)-ionokra cseréljük ki. A vas(III)-ionok semlegesítik a rétegtöltést, a céziumionok nem juthatnak be a rétegek közötti térbe, a szorpció nem csökkenti lényegesen mozgásuk sebességét. A vas(III)-ionokkal történő módosítás következtében valamennyi vizsgált ion, töltéstől függetlenül, a szabad pórusvízben, valamint az elektromos kettősrétegben lévő vízben mozog.

Abstract

The migration of chloride, iodide and cesium in bentonite modified with iron(III) ions. ions is investigated using radioactive tracers. Bentonite plays an important role in the natural and engineering barriers. The migration coefficients show the changes occurring in the pore system, when the original cations of bentonite replaced to iron(III) ions. The layer charge of bentonite is neutralized by iron(III) ions, cesium ions cannot introduce into the interlayer space, the sorption hardly decreases the migration rate. As a result of the modification with iron(III) ions, all ions, independently of their charges, migrate in the free pore and the electric double layer water.

I. BEVEZETÉS

Napjainkban fontos szerepet foglal el a környezetvédelem, ezen belül a radioaktív hulladékok kezelése, megfelelő elhelyezése. A keletkező radioaktív hulladékok, (pl.: nukleáris erőművek hulladéakai, orvos-diagnosztikai maradványok) föld alatti lerakóba kerülnek. A tárolók természetes földtani és mérnöki gátjaiban egyaránt fontos szerepe van a bentonit agyagkőzeteknek, melyek záró réteget képeznek a hulladék és a környezet között.

A bentonit fő ásványos összetevője a montmorillonit, amely duzzadó alumínium-szilikát agyagásvány. A montmorillonitoknak permanens negatív töltése van, amelyet a rétegek közötti térben levő kicserélhető kationok semlegesítenek.^{[1],[2],[3]} A bentonitot nagy szeretettel alkalmazzák mérnöki építményeknél is, mivel víz hatására megduzzad, és kitölti a rendelkezésére álló teret. Ezt a tulajdonságot a pórusrendszerének köszönheti. A vízfelvétel során a bentonitba kerülő vizes oldat három típusú pórusban foglal helyet:

- a montmorillonit rétegek közötti térben levő víz, amely tartalmazza a permanens negatív töltést semlegesítő, a kicserélhető kationokat; az anionok innen kizáródnak
- a szemcsék külső felületein levő elektrosztatikus kettősréteg vize, amelyben dominálnak a kationok
- szabad pórusvíz: kationok és anionok ekvivalens mennyiségben találhatók.

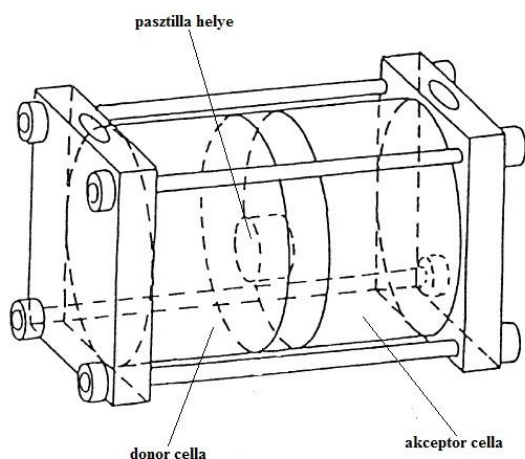
E modell szerint, az anionok főleg a szabad pórus-vízben fordulnak elő, ill. kis mennyiségben az elektromos kettősrétegben. Így az anionok a nem szorbeálódó ionok, migrációjuk a szabad pórusokban történik. A kationok viszont behatolnak a rétegek közötti térbe, ott kicserélődnek, mozgásuk tehát valamennyi vízformát, ill. pórustípust érinti.^{[4],[5]}

Munkánk során vas(III)-ionnal módosított bentonitban vizsgáltuk klorid-, jodid- és céziumionok migrációját radioaktív nyomjelzés segítségével. A migrációs együtthatók értékéből következtettünk arra, hogy a pórusrendszerben milyen változások játszódnak le, ha a bentonit eredeti kationjait vas(III)-ionokra cseréljük.

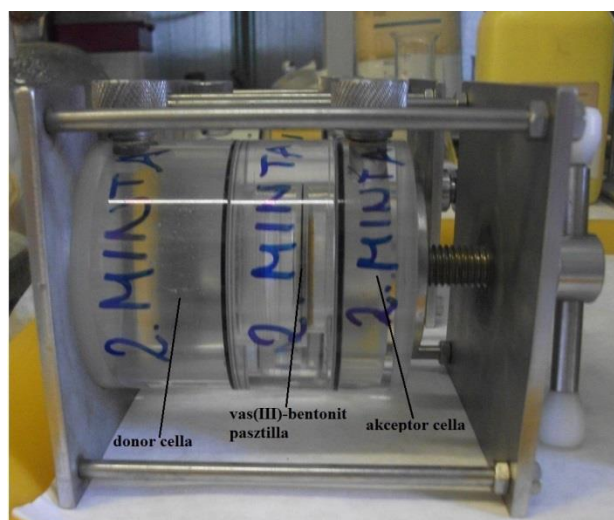
II. KÍSÉRLETI RÉSZ

A méréseink során kloridion (^{36}Cl), jodidion (^{131}I) és céziumion (^{137}Cs) migrációját vizsgáltuk. A migrációs kísérleteket vas(III)-ionnal módosított bentoniton végeztük. Ehhez FeCl_3 -ot acetonban oldottunk, majd ekvivalens mennyiségű Ca-bentonittal (kalcium- és vas(III)-ionokra vonatkoztatva) 24 óráig mágneses keverővel kevertük, majd acetonnal mostuk, levegőn szobahőmérsékleten szárítottuk. A vastartalmat röntgenemissziós analízissel határoztuk meg. A migrációs vizsgálatokat, az 1.-2. ábrán látható cellákban hajtottuk végre.

A cella központi részébe került be a bentonit pasztilla (5mm vastag), mindkét oldalára 0,45 μm pórusméretű cellulóznitrát membránszűrőt tettünk, hogy a pasztilla ne kerüljön át a folyadékba. A migrációs kísérletek előtt a pasztillát vízzel duzzasztottuk (kb. 1 hónap). Ezután a donor cellában az oldatot kicseréltük a radioaktív izotópot tartalmazó oldatra. Meghatározott időpontokban a donor és az akceptor cellából is 500 μl mintát vettünk ki, ezt háromszor desztillált vízzel pótoltuk. A minták radioaktivitását béta-sugárzásuk alapján folyadékszintillációs spektrométer (Wallac 1409) segítségével mértük. A mintákhoz 4,5 cm^3 szintillációs „koktél” adunk, melynek összetétele: 4 g 1,5-difenil-oxazol (PPO), 106 cm^3 etil-alkohol, 37 cm^3 etilén-glikol, 257 cm^3 Triton X-100, 1000 cm^3 -re feltöltve xilollal.



1. ábra: A cella sematikus rajza



2. ábra: Az összeszerelt cella fényképe

Miután a migrációs kísérletet befejeztük és a cellát szétszedtük, a még nedves pasztillákon 3db lyukasztást ejtettünk meg. A lyukasztott darabok mindegyikét 6 nagyjából egyenlő részre szeleteljük fel és száradás után gamma-spektrométerrel mértük ^{131}I - és a ^{137}Cs -izotópok aktivitását, ill. folyadék szcintillációs módszerrel a ^{36}Cl -izotóp aktivitását.

III. EREDMÉNYEK

Az akceptor cella aktivitásának növekedését az idő függvényében, illetve a szeletelt minták aktivitásának változását a hely függvényében a Fick II. törvényének cellánkra alkalmazott megoldásával értékeltük^[6].

$$C_{(x,t)} = C_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{(D_m t)}} \quad (1), \text{ ahol } \operatorname{erfc} Z = 1 - \operatorname{erf} Z; Z = \frac{x}{2\sqrt{(D_m t)}} \quad (2)$$

A látszólagos migrációs együttható (D_m) összetett paraméter, mely különböző tényezőktől függ (porozitás, az ionnak a vízben mért diffúziós együtthatója, szorpciós folyamatok).^{[4],[7]}

A látszólagos migrációs együtthatót (D_m) meg lehet határozni a $C_{(x,t)}$ -t függvényből, ha x = állandó. Az akceptor cellából vett minták radioaktív intenzitása ($I_{(x,t)}$) arányos a koncentrációval:

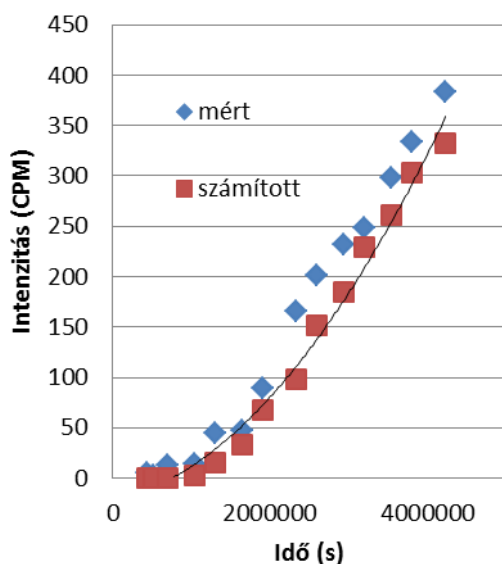
$$I_{(x,t)} = k\lambda V N_A C_{(x,t)} \quad (3)$$

ahol k a mérési hatásfok, λ a bomlási állandója az izotópnek, V a térfogata a mintaoldatnak, N_A az Avogadro-szám, a $C_{(x,t)}$ a koncentrációja az ionoknak.

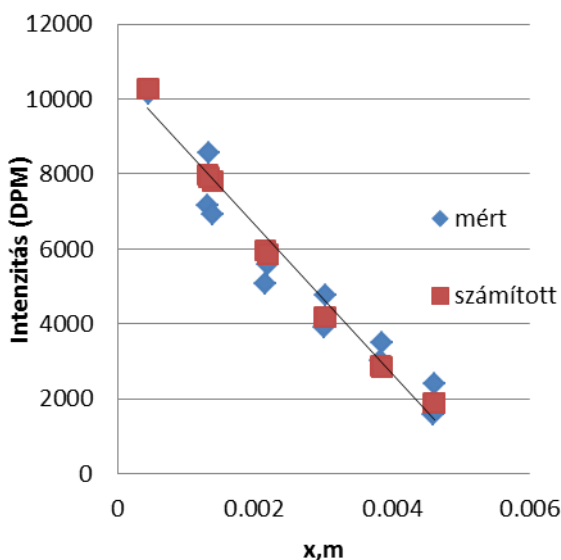
Az (1) és a (2) egyenlet helyett, összevonva használjuk az alábbi összefüggést:

$$I_{(x,t)} = I_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{(D_m t)}} \quad (4).$$

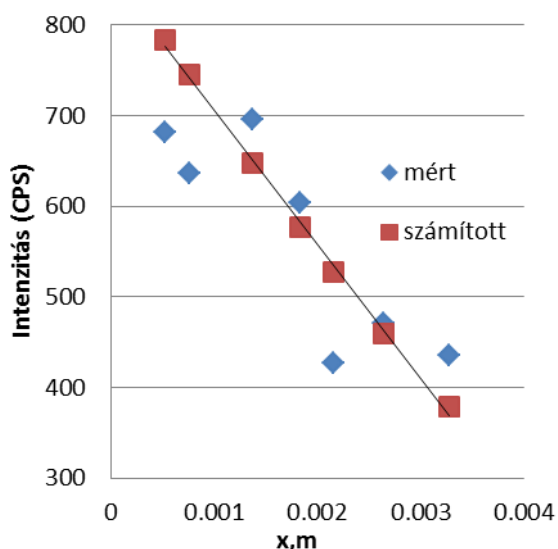
A szeletelt minták esetén ugyanezt a függvényt használjuk, ilyenkor azonban a t =állandó. Az eredményeket a „Scientis” nevezetű programmal értékeltük. A kísérleti és az illesztett görbéket a 3.-6. ábrán mutatjuk be.



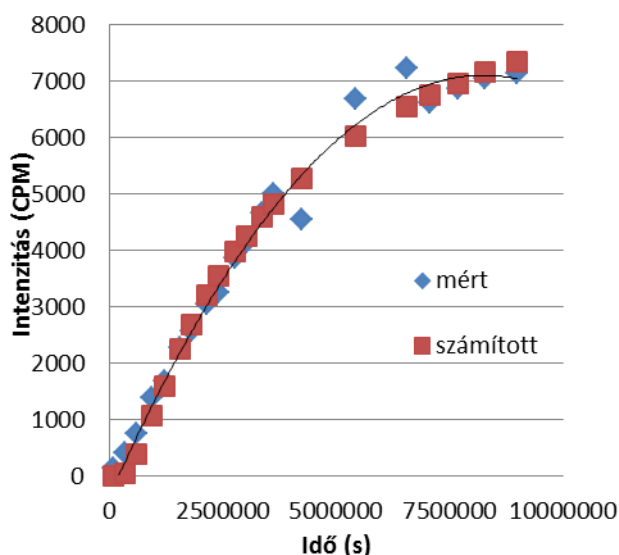
3. ábra: Céziумion migrációja vas(III)-ionokkal kezelt bentonitban: az akceptor cella aktivitásának változása az idő függvényében



4. ábra: Jodidion migrációja vas(III)-ionokkal kezelt bentonitban: a szeletelt pasztillák aktivitása a távolság függvényében



5.ábra: Céziumion migrációja vas(III)-ionokkal kezelt bentonitban: a szeletelt pasztillák aktivitása a távolság függvényében



6. ábra: Kloridion migrációja vas(III)-ionokkal kezelt bentonitban: akceptor cella aktivitásának változása az idő függvényében

A mintavételezéssel, ill. szeleteléssel kapott migrációs együtthatók értékét az általunk vizsgált ionok esetén az 1. táblázatban foglaltuk össze, ahol megtalálhatóak a természetes Ca-bentonit agyagkőzet migrációs együtthatói is.

1. táblázat: Klorid-, jodid- és céziumionok migrációs együtthatói vas(III)-ionokkal módosított bentonitban (az akceptor cellából történő mintavétellel ill. a bentonitminták szeletelésével kapott eredmények), valamint a természetes kalcium-bentonitban meghatározott migrációs együtthatók^[8]

Ion	D (m/s ²)				
	Fe(III)-bentonit				Ca-bentonit
	mintavételes módszer	Mérés hibája (mintavételes)	szeleteléses módszer	Mérés hibája (szeleteléses)	szeleteléses módszer
Kloridion	4,38E-12	± 3,21E-13	4,26E-12		3,18E-12
Jodidion	5,55E-12	± 4,49E-13	4,95E-12	± 5,45E-13	
Céziumion	1,67E-12	± 8,65E-14	9,72E-13	± 5,01E-13	6,33E-13

IV. ÖSSZEFOGLALÁS

Kísérleteink azt mutatják, hogy a mintavételes és a szeleteléses módszerrel kapott értékek igen jól egyeznek, ebből arra következtethetünk, hogy mindkét módszer jól alkalmazható a migrációs együttható meghatározására.

Megállapíthatjuk, hogy a természetes kalcium-ionokat tartalmazó bentonitokhoz képest az az eltérés, hogy az anionok és a kationok migrációs együtthatói között kisebb a különbség, tehát nem tekinthetjük a rétegek közötti térben szorbeálódó ionnak a kationt. Ennek az az oka, hogy a vas(III)-ionok semlegesítik a rétegtöltést, tehát a céziumionok nem juthatnak be a rétegek közötti térbe, a szorpció nem csökkenti számottevő mértékben a mozgásuk sebességét. A vas(III)-ionokkal történő módosítás következtében valamennyi vizsgált ion, töltésétől függetlenül, a szabad pórusvízben, valamint az elektromos kettősrétegben lévő vízben mozog.

A radioaktív izotópok tárolása szempontjából ennek a tapasztalatnak az a jelentősége, hogy nagy a vasion-tartalmú felszín alatti víz alatti estén a bentonitban is felléphet ez a jelenség, vagyis a kationok migrációsebessége felgyorsulhat.

V. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Kónya J: Határfelületi reakciók talaj, agyagásvány / vizes oldat rendszerekben, Agrokémia és talajtan (1991)
- [2] Bergaya F, Theng BKG, Lagaly G (eds) (2008) Handbook of clay science, 3rd edn. Elsevier, Amsterdam
- [3] Nagy N.M., Kónya J. (2009) Interfacial chemistry of rocks and soils. Taylor and Francis, Boca Raton
- [4] Kozaki T, Saito N, Fujishima A, Sato S, Ohashi H (1998) J Contam Hydrol 35:67–75
- [5] Molera M, Eriksen T, Jansson M (2003) Appl Clay Sci 23:69–76
- [6] Crank J (1979) The mathematics of diffusion. Clarendon Press, 450 Oxford
- [7] Tournassat C, Appelo CAJ (2011) Geochim Cosmochim Acta 426 75:3698–3710
- [8] M. Nagy N, Kónya J: Szóbeli közlés

Ritkaföldfém montmorillonitok előállítása és szerkezetük vizsgálata

Kovács Eszter Mária*, Kónya József, M. Nagy Noémi

Debreceni Egyetem Természettudományi és Technológiai Kar, Kolloid- és Környezatkémiai Tanszék Izotóplaboratórium, 4032 Debrecen Egyetem tér 1.

Absztrakt

Munkám során Ca-bentonitból ritkaföldfém-bentonitokat állítottam elő háromszoros ioncserével. A lejött kalciumion mennyiségét komplexometriásan határoztam meg, a bentoniton megkötött ritkaföldfémek mennyiségét röntgenfluoreszcencia spektroszkópiával mértem, és végezetül a bázislap távolságot röntgendiffrakcióval állapítottam meg. A lejött kalciumion esetében megállapítható hogy a lejövő kalciumionok mennyisége az első csere esetén lényegesen meghaladja a második és harmadik cserére jellemző értékeket, tehát itt már kevesebb kation cserélődik. A bentonitban megkötődött ritkaföldfémionok koncentrációját és a lejött kalcium-ion koncentrációját a cserekapacitáshoz hasonlítva látszik, hogy a csere végbe ment. A bázislap távolságból jól látszik, hogy a kalcium(II)-ion helyére kerültek a ritkaföldfém(III)-ionok, a bázislap növekedése is megerősíti az ionok cseréjét. Összességében azt a konklúziót vonhatjuk le, hogy a kationcsere ~90%-ban végbement a vizsgált ritkaföldfémek esetében.

Abstract

Rare earth bentonite was prepared from Ca-bentonite by three consecutive ion exchange. The amount of calcium-ions leaving bentonite was determined by complexometric titration, the amount of REE-ions was determined by X-ray-fluorescence-spectrometry; the basal spacing was determined by X-ray diffraction studies. Calcium-ion concentrations were much higher in the first exchange than in the second and the third ones. The comparison of the REE(III)-ion and calcium(II)-ion concentrations with the exchange capacity proved that the ion exchange has occurred. The basal spacings reveal that the divalent ions are exchanged with trivalent ions. So, the growth of basal spacing confirms the ion-exchange. Overall, we can conclude that cca. 90% of calcium ions was exchanged to the ion of the studied rare earth elements.

I. BEVEZETÉS

A talajban illetve kőzetekben megvalósuló folyamatok leírásában releváns szerepet játszanak az agyagásványok határfelületi reakciói. Számos szorpciós vizsgálat alkalmával használt montmorillonitot jól definiált tulajdonságai és szemcsemérettől független kationcserélő képessége teszi alkalmassá a határfelületi folyamatok leírására [1]. A talajban végbemenő folyamatok megértésén túl a környezetszennyezés káros következményeinek a feltérképezésében is szerepet játszhat olyan elemek megkötődésének vizsgálata, amelyek a talajban csak csekély mennyiségben fordulnak elő, vagy egyáltalán nem talajalkotók [2]. Az agyagkőzetek között jelentős szerepe van a montmorillonitnak, melyeket elterjedten alkalmaznak a gyakorlatban eltérő célokra felhasználva az optimális felületi és katalitikus tulajdonságaikat [3]. A bentonit fő összetevője a montmorillonit, amely rétegrácsos szerkezetű aluminoszilikát ásvány. A rétegek közti térben a rétegek állandó vagy permanens negatív töltésének köszönhetően képes ioncserével kationokat megkötni [4]. A megkötött kationok hatást gyakorolnak egyrészt az agyagásvány szerkezetére és ezen keresztül a talaj tápanyag-gazdálkodására, valamint a talajba kerülő szennyező kationok további sorsára [5]. Tanszékünkön az elmúlt években rendszeresen vizsgálták a Ca(II)-montmorillonit és különböző ionok közötti határfelületi reakciókat. A különböző ionok alatt elsősorban az egy-, és kétértékű ionok, valamint a háromértékű ionok cseréjének tanulmányozására gondolok. A háromértékű ionok közül is a vas(III)-ionok és a ritkaföldfém(III)-ionok (promécium kivételével) élveztek elsőbbséget. A szakirodalom többségében is az egy- és kétértékű ionok cseréjét elemezték, a háromértékű ritkaföldfémionokét kevésbé. A ritkaföldfémek kulcsfontosságú geológiai indikátorok, mivel arányuk a kőzetekben

lényeges geológiai információt ad, ugyanakkor kötés jellege, erőssége nem ismert. A transzurán-talaj kapcsolat modellanyagai. Az aktinoidák csoportja hasonlít a ritkaföldfémekre, illetve a hasadványok között számos lantanoidaion van. Ezen tanulmány során a ritkaföldfém (La, Ce, Eu, Gd, Dy, Ho, Yb) montmorillonitok preparálására és szerkezetük vizsgálatára összpontosítottunk.

II. KÍSÉRLETEK

A kísérlet során először ritkaföldfém-perklorát oldatokat a Johnson, Matthey & Co. által gyártott analitikai tisztaságú lantanoida-oxidokból készítettem a következőképpen: a lantanoida-oxidokat Scharlan gyártmányú analitikai tisztaságú tömény sósavban oldottam fel, majd 80°-os vízfürdőn szárazra párlás után újra feoldottam desztillált vízben. Az így képződött ritkaföldfém(III)-klorid oldatokhoz Reanal gyártmányú analitikai tisztaságú telített ammónium-karbonát oldatot adtam részletekben. Az oldatból a lantanoida-hidroxid csapadékot a 0,45 mikrométer pórusméretű Sartorius típusú cellulóz-nitrát membránszűrőn szűrtem. A csapadékot szobahőmérsékleten való kiszáradása után 0,3 mol/dm³ koncentrációjú perklor-sav-oldattal oldottam fel. Az elkészített lantanoida(III)-perklorát oldatok koncentrációja a 1. táblázatban láthatók amelyeket komplexometriás titrálással határoztam meg.

1.táblázat: A ritkaföldfémek perklorát oldatainak pH értékei és koncentráció, ill. a bentonit szuszpendálása után kapott pH értékek.

RFF ⁺³	pH(kiindulási)	pH(bentoniton)	kiindulási koncentrációi[mol/dm ³]
Ho	3,906	5,76	1,23E-01
Eu	3,896	5,58	9,93E-02
Gd	3,969	5,589	8,43E-02
Dy	3,939	5,64	8,16E-02
Yb	3,934	5,67	1,02E-01
La	3,981	5,753	7,78E-02
Ce	3,95	5,772	1,10E-01

Ezt követte az istenmezei Ca-bentonitban végrehajtott háromszoros ioncsere. Analitikai pontossággal kimért (2-2 g) kalcium-bentonitot hét centrifugacsőbe helyeztem. Ezekre vittem fel a hét különböző ritkaföldfém(III)-perklorát oldatot. A leghígabb koncentrációjú oldatból ((La(ClO₄)₃) automata pipettával 10 cm³-t mértem rá a bentonitra. A töményebb oldatokra arányosan kevesebbet tettem, de mindegyiket kiegészítettem 10 cm³-re desztillált vízzel. Így valamennyi oldat koncentrációja ~1*10⁻³ mol/dm³ lett. Ezután 5 órán keresztül rázattam csavaros/dugós edényben. Majd a bentonitot szűrtem 0,45 mikrométer pórusméretű cellulóz-nitrát szűrőlapon. A szűrőlapon fennlévő bentonitot levegőn súlyállandóságig szárítottam, majd elporítottam achátmozsárban és újra rámértem a megfelelő mennyiségű lantanoida(III)-perklorátot. Ezt a műveleti sort még kétszer ismételtam meg. Munkám során a bentonitról a ritkaföldfémionok kicserélődése következtében oldatba került Ca(II)-ion meghatározását komplexometriásan metiltimolkék indikátor jelenlétében 0,1 mol/dm³ koncentrációjú EDTA-mérőoldattal végeztem. A pH belállítását úgy végeztem, hogy 1 cm³ szűrlethez 1 cm³ 0,1 mol/dm³ koncentrációjú NaOH- oldatot adtam. Minden esetben három párhuzamos mérést végeztem, s a fogyások alapján számítottam ki a koncentrációját. A laboratóriumban már meglévő pontos koncentrációjú lantanoida(III)-bentonit keverékeket tartalmazó pasztillákat felhasználva kalibrálást végeztem REA módszerrel. A kalibrálást követően, a saját ritkaföldfém-bentonit pasztilláimat is ugyanezzel a módszerrel mértem. A kalibráló egyenes segítségével állapítottam meg, a szilárd mintáimon lévő ritkaföldfém(III)-ionok koncentrációját. A REA mérésekhez előkészített pasztillákat az ATOMKI-ban kifejlesztett 20 mm² felületű, 3,5 mm-es kiürített réteggel rendelkező Si (Li)-detektorból, NZ-860 jelű mérőfejből és NZ-870 típusú jelformálóból álló energiadiszperzív röntgen spektrométerrel mérjük. A Si (Li)-detektor

energiafelbontása a Fe K_{α} -vonalára 190 eV. A mérésekhez gyors ADC-t, S 100-as kártyával és programmal (CANBERRA) bővített személyi számítógépet használtam. A lantanoida-ionok koncentrációját a K_{α} -vonalának intenzitás mérésével határoztam meg. Gerjesztő forrásként 185 MBq ^{241}Am -ból készült zárt gyűrűforrást használtam. A ^{241}Am felezési ideje: 432,2 év, a gerjesztéshez az 59,5 keV-os fotonját használjuk fel, ami kívül esik a spektrométerünk érzékelési tartományán, így a spektrumban csak a gerjesztett elemek K_{α} -vonalai jelennek meg kb. 4 keV-41 keV energiatartományban. A K_{α} -vonalat a spektrométer 0,4-0,8 keV közti félérték-szélességgel méri 1%-os mérési pontosság alatt. A lantanoidákat a K_{α} vonalán mértem (2. táblázat), kivétel az itterbium mert abban az esetben az L_{α} (7,4156 keV) és L_{β} (8,4018 keV) vonalán mértem. Abból az okból kifolyólag, hogy a K_{α} – vonal energiája már nagyobb volt, mint a ^{241}Am -é.

2. táblázat. Mért RFF³⁺-ionok K_{α} -ja és félérték-szélessége [6]

RFF	K_{α} [keV]	FWHM [keV]
Ho	47,5467	0,5
Gd	42,9962	0,45
Eu	41,5422	0,4
Dy	45,9984	0,45
La	33,4418	0,8
Ce	34,7197	0,7

Az előállított ritkaföldfém-bentonitok d(001) bázislap-távolságát röntgendiffrakciós analízissel határoztuk meg. A méréseket számítógép vezérelt Philips PW1710 típusú diffraktométerrel végeztük, a Cu K_{α} vonalán, amely 30mA-en és 40kV gyorsító feszültséggel működik grafit monokromátorral, a készülék beolvasási sebessége $2^{\circ}2\Theta \text{ min}^{-1}$.

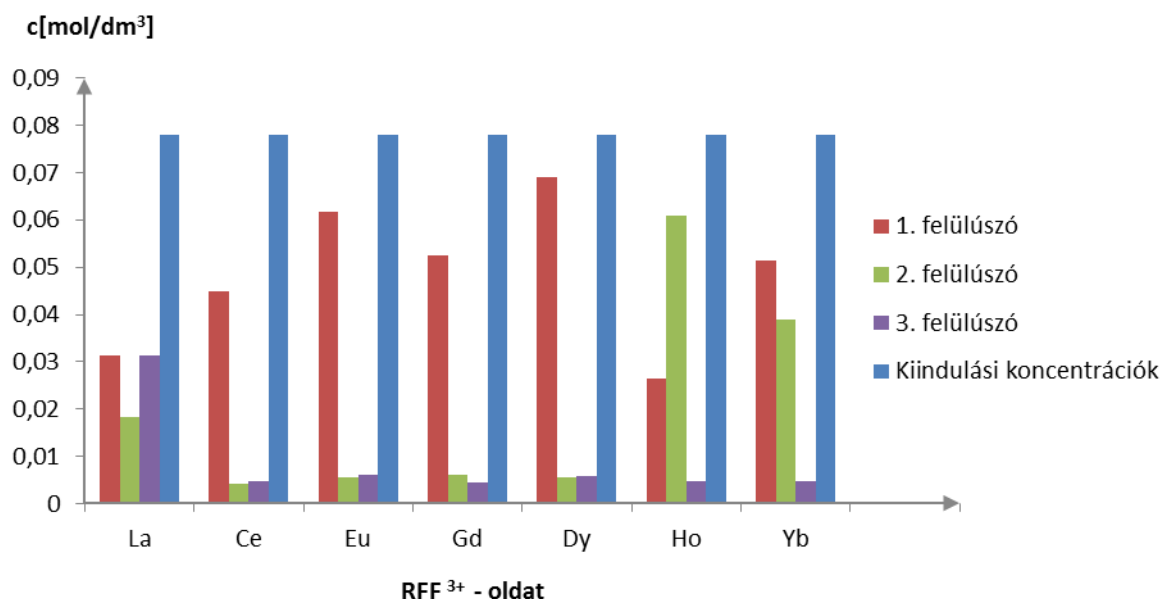
III. EREDMÉNYEK

A lantanoida(III)-ionok pontos koncentrációjának REA módszerrel történő meghatározása során kapott kalibrációs görbék kiértékelését követően a 3.táblázatban láthatjuk:

3. táblázat. Ritkaföldfém koncentrációk mol/g-ban kifejezve REA mérések alapján.

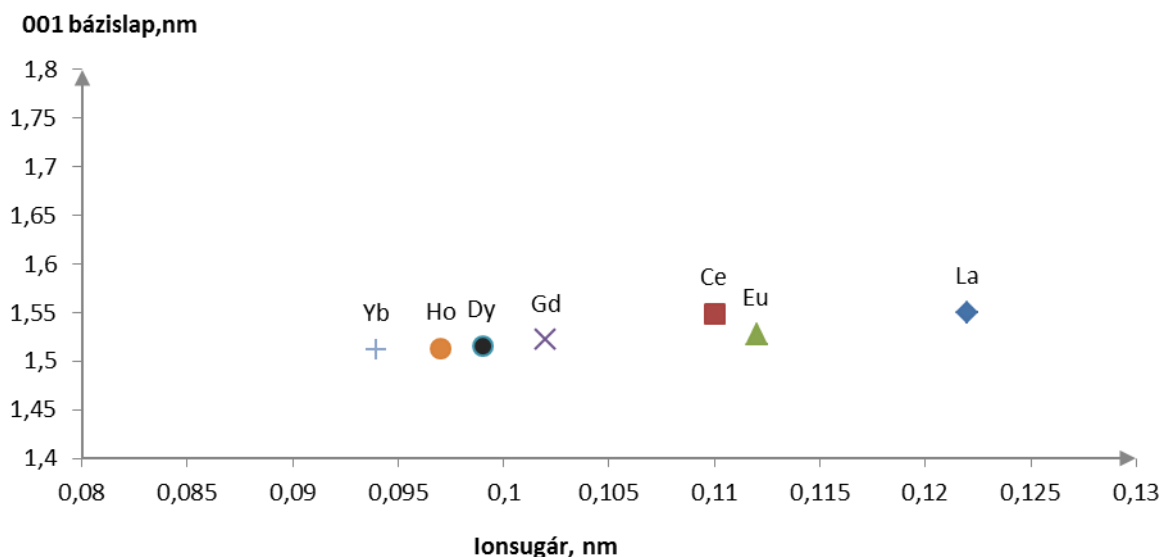
RFF ³⁺	Koncentráció [mol/g]
Ho	$2,8 \cdot 10^{-4}$
Ga	$3,1 \cdot 10^{-4}$
Eu	$3,02 \cdot 10^{-4}$
Dy	$3,06 \cdot 10^{-4}$
La	$9,89 \cdot 10^{-4}$
Ce	$2,85 \cdot 10^{-4}$
Yb	$2,89 \cdot 10^{-4}$

Munkám a két-, ill. háromértékű ionok cseréjének tanulmányozásából áll. Ezért minden egyes cserét követően a felülűszóban jelen lévő kétértékű-ionok (kalcium-ionok) koncentrációit határoztam meg komplexometriás titrálással. Ennek az eredményeit az 1. ábrán tüntetem fel, ahol a koncentrációt ábrázolom az egyes ritkaföldfémek esetén. A ritkaföldfém(III)-ionok kiindulási koncentrációját is feltüntettem, így jól látható az, hogy a bentoniton lévő kalcium(II)-ionok milyen mértékben cserélődtek ki egy-egy cserét követően. A lantán viselkedése, amint azt a REA koncentráció mérés is mutatja, eltér a többitől, aminek okát majd még vizsgálni kell. Abban az esetben, amikor már a ritkaföldfém(III)-ion koncentrációja eléri a $\sim 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/g}$ -ot majdhogynem felesleges a második, ill. harmadik csere.



1. ábra: A kiindulási ritkaföldfém(III)-ion (=RFF³⁺) - és lejött kalcium(II)-ion koncentrációja mol/dm³-ben kifejezve. A ritkaföldfém(III)-perklorát oldatok kiindulási koncentrációihoz viszonyított kalcium(II)-ion koncentrációi egy-egy cserét követően.

Az előállított ritkaföldfém-bentonitok d(001) bázislap-távolságát röntgendiffrakciós analízissel határoztuk meg. A bázislapok távolságának kiértékelő diagramja látható a 2. ábrán. Az ionsugár függvényében ábrázoltam a bázislapok távolságát. Nagyon szépen látszik, hogy közel egy egyenesre esnek a pontok. Ebből azt állapíthatjuk meg, hogy a kétértékű- ionok kicserélődtek a háromértékű- ionokra. A kétértékű kalcium-ion d(001) bázislaptávolsága 1,492 nm a háromértékű ritkaföldfém- ionok bázislaptávolsága pedig 1,556-1,515 nm-es tartományba esik. A bázislap növekedése megerősíti a kationcserét.



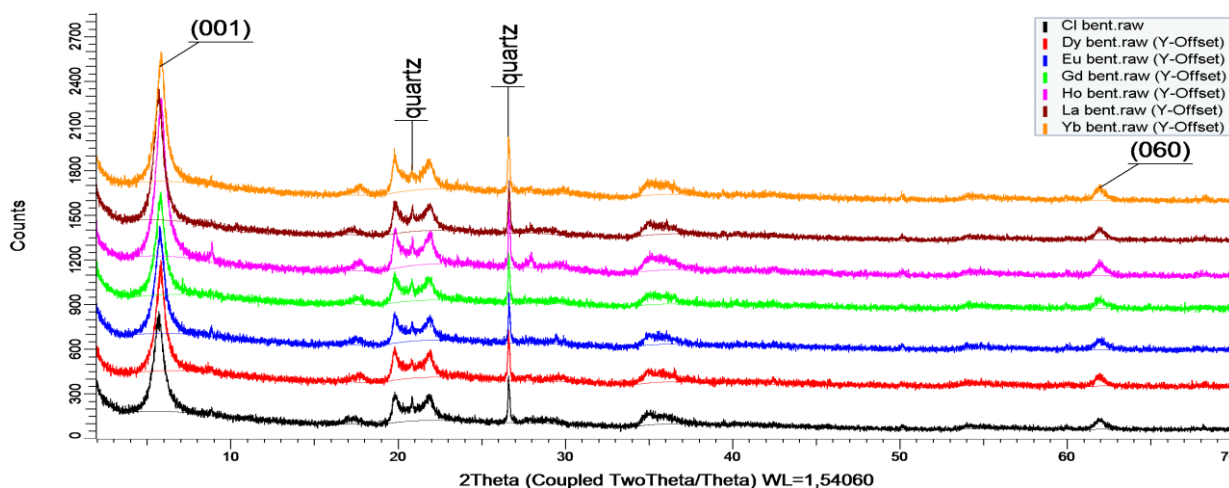
2. ábra: A bázislaptávolság [nm] az ionsugár függvényében [nm].

IV. ÖSSZEFOGLALÁS

Az 4. táblázatból kitűnik, hogy kationok cseréje a La^{3+} -iont kivéve ~90%-ban végbemegy. A lantán esetében kirívóan magas a megkötött ionok mennyisége. Ennek okát további vizsgálatokkal lehet kideríteni, amit a következő munkám egyik céljával tűztünk ki.

4. táblázat: A bentoniton lévő összes ion koncentrációja [ekv/g], a cserekapacitás [%], az ionsugár [nm^2] és a 001-es bázislap [nm] összefoglaló táblázata.

RFF ³⁺	összes ion ekv/g	csere%	Ionsugár [nm^2]	001 bázislap, nm
La	2,97E-03	285,29	0,122	1,5501
Ce	8,55E-04	82,21	0,11	1,5486
Eu	9,09E-04	87,40	0,112	1,5276
Gd	9,30E-04	89,42	0,102	1,5215
Dy	9,18E-04	88,27	0,099	1,5161
Ho	8,40E-04	80,77	0,097	1,5129
Yb	8,67E-04	83,37	0,094	1,5118



3. ábra: Ritkaföldfém-bentonitok röntgen-diffraktogramjai.

V. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönettel tartozom Kristály Ferencnek a Miskolci Egyetem Ásványtan és Földtani Intézet tanszéki mérnökének a röntgen-diffrakciós mérésekért.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1]. van Olphen, H.: An Introduction to Clay Colloid Chemistry, 2nd edition. New York: Wiley and Sons 1977.
- [2]. Filep György és Hargitai Istvánné, Agrokémia és talajtan 25. 231-252. 1976
- [3]. Lagaly, G. & Ziesmer S, Colloid and Interface Science 100 –102, 105-128, 2003
- [4]. Peyrovi, M. H., Mahdavi, V., Salehi, M. A., Mahmoodian, R., Catalysis Communications, Vol.6, Iss.7, pp.476-479, (2005)
- [5]. Kónya J., M. Nagy N. Talaj és környezet 89.o., 2002
- [6]. J.A. Barden, Rev. Mod.Phys. 39,78; 1967

Magyarországi vörösiszapok radiológiai jellemzői, radonemanációt és radonexhalációt befolyásoló főbb paraméterek meghatározása

Sas Zoltán^{*1}, Somlai János¹, Szeiler Gábor¹, Kovács Tibor¹

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

Absztrakt

A Magyarországon folytatott, Bayer módszerrel történő bauxit feldolgozás eredményeképpen nagy mennyiségben keletkezett vörösiszap, melyben a gyártási folyamatnak köszönhetően feldúsultak a természetes radionuklidok. Az építőanyag-gyártó szektor potenciális nyersanyagként tekint a vörösiszagra, mint adalékanyagra, azonban számos minőségi és radiológiai szempontból történő vizsgálat szükséges a felhasználást megelőzően.

A 2010-ben bekövetkezett ajkai vörösiszap tározó gátszakadása súlyos ökológiai katasztrófát okozott, mely újabb érv a technológiai melléktermék felhasználására. A szerencsétlenséget követően in situ és laboratóriumi vizsgálatokat is végeztünk a lakosságot érő radiológiai kockázat meghatározására. Intézetünkben azóta is komolyan foglalkozunk az építőipari felhasználás lehetőségével, valamint az egyes kockázati tényezők (főként radonexhaláció) csökkentésének lehetőségével.

Abstract

The natural radionuclide content has been enhanced in red mud, originated in large quantity as a result of Bayer process applied for bauxite refining. The building material production sector regards the red mud as potential add material however several investigation are required before reclamation in quality and radiological point of view.

The bursting of dam of the red mud waste dumps occurred in the vicinity of Ajka in 2010 caused serious ecological disaster, which is a further reason for the reclamation. Several in situ and laboratory investigation were carried out to evaluate the radiological risk caused by the red mud flood. Since then the utilization possibilities in the building material industry has high priority, furthermore the reduction of the risk factors (radon) has great importance as well.

I. Bevezetés

Napjainkra egyre inkább előtérbe kerül az egyes ipari melléktermékek építőanyag gyártásban történő hasznosítása, mely fontos lépés lehet a fenntartható fejlődés felé. Egyrészt a kiindulási anyagok mennyisége is véges, más részről pedig a termelési folyamatok eredményeképpen keletkező melléktermékek biztonságos elhelyezése is egyre nagyobb problémát jelent mind az emberi egészségre, mind pedig az ökológiai vonatkozásokat tekintve. Annak érdekében, hogy ezen anyagokat felhasználhassuk új termékek gyártása során, biztosítani kell a termékek minőségét, meg kell vizsgálni az egészségre gyakorolt hatásukat.

A környezetben megtalálható természetes eredetű radionuklidokban gazdag anyagokat NORM anyagoknak (Naturally Occurring Radioactive Materials) nevezzük. Egyes technológiai folyamatok eredményeképpen a radionuklidok mennyisége megnőhet, melyeket építőanyagként hasznosítva emelkedett radiológiai kockázattal kell számolni a benntartózkodók esetében. Számos ipari eredetű NORM anyagot használtak világszerte nagy mennyiségben alkalmazott építőanyagként [1-5], mely megnövekedett radionuklid tartalmuknak köszönhetően jelentősen megemelte a benntartózkodók sugárterhelését:

- Foszforsav gyártás → foszfogipsz keletkezik. Emelkedett ^{226}Ra - ^{226}Ra aktivitáskoncentráció. Építőanyag adalékként hasznosítják (gipszkarton)
- Cirkon (ZrSiO_4) gyártás → ^{226}Ra aktivitáskoncentráció magas (csempék zománcozásánál használják, bár kis mennyiségben)
- Karbon téglá → magas U és Ra tartalmú szénréteg (adalékanyag beton és téglagyártásnál)
- Vörösiszap → magasabb ^{226}Ra , valamint ^{232}Th tartalom (adalékanyag téglagyártásban)
- Uránérc bányászat → urán meddő magas U tartalom (Kővágószőlős uránmeddőt útalapban, homokot vakolatként alkalmazták csehországi Joachimovban, több helyen talaj és földem feltöltés)
- Szénerőművek, kohászat → szénsalak magas ^{226}Ra tartalom (Ajka, Tatabánya: tömeges felhasználás földszigeteléshez)

A. A vörösiszap

Az alumíniumgyártás alapanyagaként szolgáló bauxit a talajoknál mért átlagos radionuklid-koncentrációnál (^{238}U : 33 Bq/kg, ^{232}Th : 45 Bq/kg, ^{226}Ra : 32 Bq/kg, ^{40}K : 412 Bq/kg) [1] nagyobb koncentrációban tartalmazza a természetes eredetű uránt, (rádiumot), tóriumot (^{238}U : 400–600 Bq/kg, ^{232}Th : 300–400 Bq/kg)[2]. A feldolgozáskor világszerte a Bayer-technológiát követik, amelynek során a bauxitot tömény NaOH-oldattal tájrák fel. A folyamat melléktermékeként keletkezik a vörösiszap, melynek általában nagy a lúgtartalma. Az elnevezésre utaló vörös színt a magas (24–45%) vas-oxid-tartalomtól nyeri. A bauxit alumíniumtartalmától függően a vörösiszap a keletkezett timföld (Al-oxi-hidroxid) mennyiségének 1-1,5 szerese. Ez a nagy mennyiségű melléktermék magas víztartalmú és erősen lúgos a bent maradó NaOH következtében. A bauxitban található természetes eredetű radionuklidok szinte teljes mennyiségben a vörösiszapba kerülnek.

Magyarországon jelentős mennyiségű bauxitot bányásztak, illetve dolgoztak fel az elmúlt évtizedekben. Ajkán 1943-ban kezdődött meg a timföldgyártás. A keletkezett, több mint 30 Mt vörösiszapot 10 kazetában helyezték el, amelyből kettő üzemel (a beszáradt hányókat lefedték, monitorozzák)[6-8].

B. Vörösiszap katasztrófa

Az Ajka környéki vörösiszap-tározó gátszakadásának híre bejárta az egész világot. Súlyos ipari katasztrófa történt, ami komoly ökológiai következményekhez vezetett. Az alumíniumgyártás alapanyagaként szolgáló bauxit a talajoknál mért átlagos radionuklid-koncentrációnál (^{238}U : 33 Bq/kg, ^{232}Th : 45 Bq/kg, ^{226}Ra : 32 Bq/kg, ^{40}K : 412 Bq/kg) [1] nagyobb koncentrációban tartalmazza a természetes eredetű uránt, (rádiumot), tóriumot (^{238}U : 400–600 Bq/kg, ^{232}Th : 300–400 Bq/kg)[8]. Ez a nagy mennyiségű melléktermék magas víztartalmú és erősen lúgos a feldolgozás során nagy mennyiségben alkalmazott NaOH következtében. A bauxitban található természetes eredetű radionuklidok szinte teljes mennyiségben a vörösiszapba kerülnek.

Mint ismert, 2010. október 4-én a X. tározó támfala megsérült (1. ábra), és közel 800 000 m³ erősen lúgos (pH ≈ 13) zagy zúdult a környező településekre, illetve a Torna-patakba. A több méter magas iszapáradat épületeket, embereket sodort el, magas lúgtartalma miatt több mint 100 ember szenvedett súlyos kémiai égési sérüléseket, kilenc ember meghalt. A vörösiszap közel 1000 ha lakó-, illetve mezőgazdasági területet szennyezett el. Mivel ismert volt, hogy a vörösiszap természetes eredetű radionuklidtartalma relatíve magas, felmerült a radiológiai veszélyeztetettség kérdése is.

A területen lerakódott vörösiszapban található radionuklidok bomlását kísérő gamma-fotonok miatt ugyanis megnövekedhet a levegő gamma-dózisteljesítménye, a magasabb ^{226}Ra -

tartalom miatt a radonexhaláció s így a levegő radonkoncentrációja. Így munkánk során mértük a szennyezett területen a gamma-dózisteljesítményt, a radonkoncentrációt, a területen vett vörösiszapminták radionuklid-koncentrációját.



1. ábra: Az ajkai vörösiszap-tározó sérült gátja

C. Radonexhalációt befolyásoló paraméterek

A radon légtérbe került mennyiségét számos tényező befolyásolja az anyag ^{226}Ra aktivitáskoncentrációján kívül. A radon keletkezésének, pórusterbe jutásának, valamint migrációs folyamatainak megértése rendkívül fontos, hiszen ezek tisztázása nélkül a védekezés, a radon-koncentrációk csökkentése, valamint azok kialakulásának megelőzése nem, vagy csak csekély hatásfokkal végezhető el. Építőanyagok esetén a gyártási folyamatok eredményeképpen számos belső szerkezetet módosító folyamat zajlódhat le, melyek esetenként megnövelhetik a radon kijutásának valószínűségét, más felől pedig lehetőséget nyújthatnak a kiáramlás csökkentésére, valamint a gyártási folyamat optimalizálására is.

Korábban végzett kísérletek során egyértelműen kiderült, hogy a radonexhaláció erősen víztartalom függő, hiszen a radon keletkezése során nagy kinetikus energiájának köszönhetően kilöködhet az anyag mátrixából a pórusterbe, ahol a pórusvíz fékező hatásának köszönhetően megakadályozhatja a szomszédos szemcsékbe történő beágyazódását. Ennek köszönhetően a víztartalom növeli az úgynevezett emanálódott radon mennyiségét (pórusterbe kijutott). Másrészt azonban a diffúziós tényezőre szintén hatással van, csökkenti a radonmigráció sebességét is. Felezési idejének függvényében eltérő mélységekből képes kijutni a radonizotóp, mely jelentősen befolyásolja az exhalálódni képes radon mennyiségét. Ez mérés technikai szempontból is problémát jelent, melynek tisztázása napjaink feladata.

II. Kísérleti rész

A. Gamma-dózis

A vörösiszappal elárasztott lakott területeken belül az udvarokban, kertekben, utak mentén, konvencionálisan 1 méter magasságban mértük a dózisteljesítményt. A méréseknél Automess 6150 ADB környezeti szintű dózisteljesítmény-mérőt használtunk. A területen a vörösiszap vastagsága 2–8 cm volt. A mért dózisteljesítmény 110–135 nGy/h között változott. Ez az adott környezetben 10–30 nGy/h növekményt jelentett a szennyezetlen területhez képest. (Amennyiben a vörösiszapot nem távolítanák el, és 2000 óra/év ott-tartózkodást, valamint a kevésbé sugárérzékeny szervek árnyékoló hatását figyelembe vevő 0,7 Sv/Gy dóziskonverziót feltételezzük, akkor ez maximum 0,042 mSv/év többletdózist eredményezne (ami a kb. 3 mSv/év természetes háttérsugárzáshoz viszonyítva elhanyagolható). Vörösiszapminták radionuklid-koncentrációja.

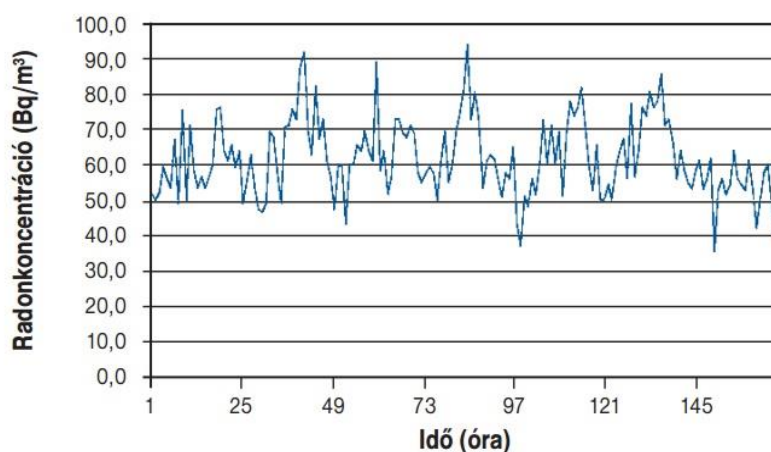
B. Gamma-spektrometria

A Kolontár, illetve Devecser területéről gyűjtött vörösiszapmintákat (9 db) kiszárítottuk, majd 600 cm³ térfogatú fém Marinelli-edényben lezártuk. Az egyensúly beállta után ORTEC n-típusú HPGe detektorral 40 000 másodpercig mértük az intenzitást. A minták átlagos radionuklid-koncentrációja: ²³⁸U: 265 (197–332) Bq/kg, ²³²Th: 264 (194–337) Bq/kg, ²²⁶Ra: 180 (143–237) Bq/kg, ⁴⁰K: 283 (228–360) Bq/kg.

Összességében elmondható, hogy a vörösiszap radionuklid-koncentrációja magasabb, mint a talajok átlagos radionuklid-koncentrációja, de jelentősen alatta van a radioaktív anyagokra vonatkozó aktivitásértékeknek, így nem tekinthető radioaktív anyagnak. Ezeket az anyagokat a szakirodalom NORM (Naturally Occurring Radioactive Materials) anyagokként kezeli.

C. Levegő radonkoncentrációja

A levegő radonkoncentrációja. Devecserben felállítottunk egy mérőállomást, ahol néhány napig egyéb paraméterek (porkoncentráció, meteorológiai paraméterek stb.) mellett a radonkoncentrációt is folyamatosan monitoroztuk. A méréseket Alphaquard PQ 2000 típusú műszerrel végeztük. A radonkoncentráció változását az 2. ábrán tüntettük fel.



2. ábra: Radonkoncentráció változása Devecserben, a szabadban

Látható, hogy a szabad légtérhez viszonyítva (amikor csak a talajból áramlik fel a radon, a világátlag 10 Bq/m³ [1]) relative magasabb értékeket mértünk – átlag 62 (36–94) Bq/m³-t. Ez egyrészt a nagy felületen szétterülő vörösiszaphoz származhat, de feltételezhetően nem elhanyagolható a környékben megtalálható többi vörösiszap-, illetve a rádiumot közel egy nagyságrenddel nagyobb mennyiségben tartalmazó pernyehányókból kiáramló radon sem. (Erre vonatkozó korábbi mérési eredmények nem álltak rendelkezésünkre.) A mért érték azonban jelentősen alatta van a lakásokra vonatkozó legújabb 300 Bq/m³ ICRP-, illetve WHO-ajánlásoknak [8] (korábban ez 600 Bq/m³ volt).

D. Radonexhalációt befolyásoló paraméterek meghatározása

Az emanálódott radon a mátrix anyagi minőségétől és a környezeti tényezők függvényében folyamatosan exhalálódik a kialakult koncentráció gradiensnek megfelelően. Munkám során adoptálásra került egy olyan akkumulációs mérőrendszer, mely rendkívül pontos és egyszerű meghatározást tesz lehetővé. Az exhalálódott radont egy zárt edény segítségével összegyűjtjük és az eltelt idő, a bomlás, valamint a radon-koncentráció ismeretében határozható meg a radonexhaláció, melyből a radonemanáció egyszerűen származtatható [9-12]:

$$E = \frac{C \cdot \lambda \cdot V}{1 - e^{-\lambda \cdot t}}$$

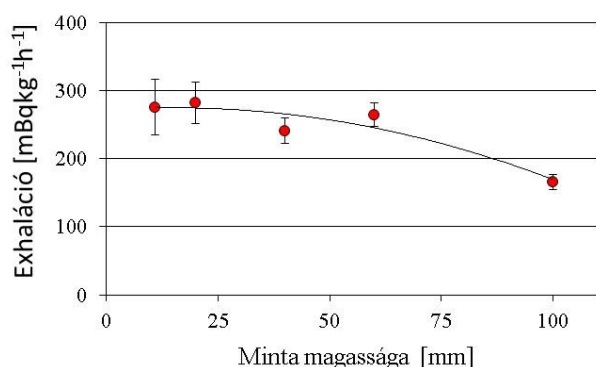
Ahol: E az exhaláció, C a mért aktivitáskoncentráció; V az akkumulációs térfogat, λ bomlási állandó, t az akkumulációs időtartam.

Több paraméter vizsgálatára került sor a katasztrófát követően, mint például a rétegvastagság (3. ábra), illetve a nedvesség tartalom (4. ábra) radonexhalációt befolyásoló mértékének meghatározására.

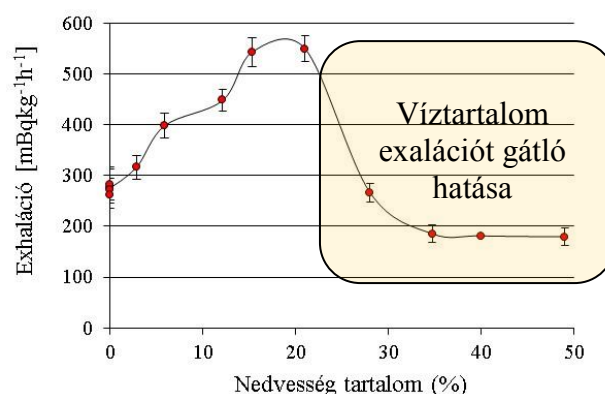
A vizsgálatok során a detektálandó radon mennyiségének meghatározását 1 dm³-es kivákuumozott Lucas-cellák segítségével végeztem.

A mintavételi folyamatok során a bemeneti szelep elé kötve a nedvességtartalom megkötésére CaCl₂ töltetet, a leányelemek és a légáram által szállított apró résecskék kiszűrésére pedig speciális 1 µm pórusméretű Millipore gyártmányú mikro szűrőt helyeztem.

A mintavételeket követően egy EMI gyártmányú PMT-hoz csatlakoztatott NP420P típusú, integrális üzemmódra állított egycsatornás analizátorral megszámláltam a mintától eredő beütésszámokat. A mérőcellák előzetesen meghatározott karakterisztikájának, a minta tömege, valamint az eltelt akkumulációs idő függvényében számítottam a fajlagos exhalációt.



3. ábra: Mintavastagság hatása porminta esetén



4. ábra: Nedvességtartalom hatása

A kapott eredmények egyértelműen bizonyítják, hogy 10 cm por állagú vörösiszap takaró esetén a radonkiáramlás jelentősen nem csökken, azaz a fajlagos exhaláció mértéke. Nedves minták esetén egyértelműen kiderült, hogy az exhaláció növekszik 20 %-os nedvességtartalomig, megközelítőleg duplájára nő, azonban efeletti tartományban a pórusok feltételezett záródásának köszönhetően a radontranszport erősen gátolt, emiatt ebben a méréstartományban jóval alacsonyabb rétegvastagság alkalmazása szükséges.

E. Folyamatban levő kutatások, további tervek

A nedves minták exhalációjának rétegvastagság függésének különböző átmérőjű gömb alakú mintákkal történő vizsgálata jelenleg is zajlik, hogy későbbiekben nagy felületű exhalációs modellek készítéséhez szükséges információt nyerhessünk, emellett mérés technikai paraméterek, szabványvizsgálatok alapjaként szolgáló ismeretek gyűjthetők a munka eredményeképpen.

Az építőiparban, a legtöbb esetben hőkezeléssel állítják elő a kívánt terméket, mely jelentős szerkezetmódosulást eredményez. Jelenleg is folyik a különböző geometriájú próbatestek hőkezelése, illetve mérése. A továbbiakban a hőkezelés során bekövetkezett szerkezetmódosulások és a módosult exhalációs paraméterek közötti korrelációt tervezem meghatározni különböző belső szerkezeti vizsgálatok alkalmazásával (felszíni morfológia vizsgálat pásztázó elektronmikroszkóppal, mikro-, mezo- és makroporozitás, fajlagos felület, termikus analízis, röntgen-diffraktometria, etc...)

A várt eredmények segítségével értékes információ nyerhető a vörösiszap későbbi építőanyag-ipari felhasználásának elősegítésére.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

„A kutatás a TÁMOP 4.2.4.A/2-11-1-2012-0001 Nemzeti Kiválóság Program című kiemelt projekt keretében zajlott. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg”

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] IAEA Proceeding Series, Naturally Occurring Radioactive Material (NORM V): Proceedings of an International Symposium held in Seville, 19-22 March 2007, IAEA, Vienna (2008)
- [2] W Deng, K. Tian, Y. Zhang, D. Chen, Radioactivity in zircon and building tiles, *Health Physics*, Vol. 73(2), 369-372 (1997)
- [3] Z. Wang, F. Steinhäusler, Elevated indoor exposure in Chinese carbon brick and cave dwellings *Health Physics*. Vol. 71(3), 374-378 (1996)
- [4] J. Somlai, V. Jobbágy, J. Kovács, S. Tarján, T. Kovács, Radiological aspects of the usability of red mud as building material additive, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 150(3), 541 - 545 (2008)
- [5] United Nations. Sources and effects of ionizing radiation. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, 2008. Report to the General Assembly, with scientific annexes. United Nations, New York, 2008.
- [6] Jobbágy, V., Somlai, J., Kovács, J., Szeiler, G. and Kovács, T. Dependence of radon emanation of red mud bauxite processing wastes on heat treatment. *J. Hazard. Mater.* 172, 1258-1263 (2009).
- [7] International Atomic Energy Agency. Contamination by Naturally Occurring Radioactive Material (NORM) and Technological Options for Mitigation. *Technological Reports Series No. 419*, (2003).
- [8] United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. UNSCEAR 2008, Sources and Effects of Ionizing Radiation. Annex B, (2010).
- [9] Menetrez, M. Y. and Mosley R. B. Evaluation of radon emanation from soil with varying moisture content in a soil chamber. *Environ. Int.* 22, 447 -453 (1996).
- [10] Sun H. and Furbish D. J. Moisture content effect on radon emanation in porous media. *J. Contam. Hydrol.* 18, 239 -255 (1995).
- [11] Tuccimei, P. and Moroni M. Simultaneous determination of ^{222}Rn and ^{220}Rn exhalation rates from building materials used in Central Italy with accumulation chambers and a continuous solid state alpha detector: Influence of particle size, humidity and precursors concentration. *Appl. Radiat. Isot.* 64, 254 -263 (2006).
- [12] Cosma, C., Dancea, F., Jurcut, T. and Ristoiu, D. Determination of ^{222}Rn emanation fraction and diffusion coefficient in concrete using accumulation chambers and the influence of humidity and radium distribution. *Appl. Radiat. Isot.* 54, 467-473 (2001).

Röntgenfluoreszcens spektrométer fejlesztése

Gerényi Anita^{*1}, Szalóki Imre¹

¹Budapest Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Nukleáris Technika Intézet,
1111 Budapest Műegyetem rkp. 9

Absztrakt

Célkitűzésünk egy olyan hordozható röntgenfluoreszcens spektrométer fejlesztése volt, mely alkalmas radioaktív fémhulladék minták gyors és roncsolásmentes analizisére. A spektrométer gerjesztő forrása egy kis teljesítményű hordozható röntgencső, detektora egy hordozható szilícium drift (SD) detektor. A sugárforrás és a detektor egy zárt kamrához csatlakozik stabil geometriai elrendezésben. Az XRF analizis levegőben csak a $18 < Z$ rendszám tartományban érzékeny a levegő abszorpciója miatt, ezért a kisebb rendszámú elemek ($12 < Z$) analizálhatósága érdekében a kamra feltölthető He gázzal. A minta elemeinek koncentrációinak számításához kifejlesztettünk egy az u. n. alapvető paraméterek módszerén (FPM) alapuló modellt és annak matematikai megoldására egy számítógépes programot. A szoftver MATLAB környezetben működik, és alkalmas a nemlineáris egyenletrendszer numerikus megoldására iterációs algoritmussal. A spektrométert és szoftvert etalon fémötvözeteken végzett mérésekkel teszteltük, 0.001-100 s% koncentráció-tartományban. Az analizált elemek rendszám tartománya $18 < Z < 58$ volt, de az elemek L sorozatú röntgenvonalainak a figyelembe vételével ez a tartomány kiterjeszthető egészen az U-ig. Az $58 < Z$ rendszámú elemek esetén az L karakterisztikus vonalakra vonatkozó alapvető paraméterek (pl. fluoreszcens hozam) csak nagy hibával állnak rendelkezésre, ezért nagy rendszámú elemekre a számítások lényegesen pontatlanabb eredményeket adnak.

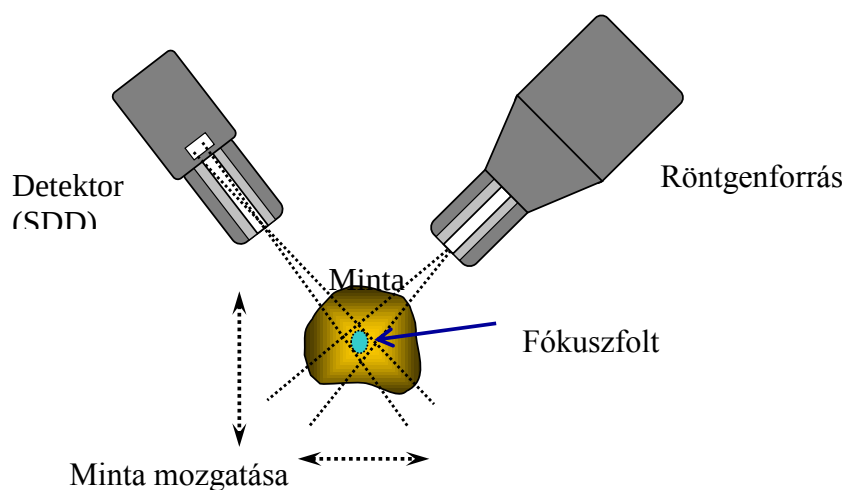
Abstract

The ultimate goal of this work was to develop a new portable X-ray fluorescence spectrometer for quick and non-destructive quantitative analysis of radioactive solid waste samples. The radiation source of the spectrometer is a low powered X-ray tube and a silicon drift detector (SDD) is used. The X-ray tube and the detector are mounted on a hermetically closed chamber in fixed geometrical position. XRF analysis can be used for elements with atomic number higher than 18 under air condition. The chamber can be filled with He atmosphere in order to improve the sensitivity of the spectrometer down to atomic number 12. The calculation of the concentration is carried out by an own developed model and software based on the Fundamental Parameters Method (FPM). The software was constructed in MATLAB environment and it calculates the numeric solution of the model equations by iteration algorithm. In order to verify the FPM model-calculations, standard reference alloy samples were measured. The results of the analysis had a good agreement with the certified concentrations in range of 0.001-100 w% for elements with atomic number between 18 and 58. Fundamental parameters for L lines are not available in high accuracy, therefore the result of the calculation for elements with atomic number higher than 58 are not accurate enough.

I. A SPEKTROMÉTER FELÉPÍTÉSE

A hordozható röntgenfluoreszcens spektrométer röntgenforrása egy kis teljesítményű AMPTEK Mini-X Ag anódú transzmissziós röntgencső, melynek teljesítménye 4 W, maximális gyorsító feszültsége 40 kV. Az AMPTEK gyártmányú SD detektor belépő ablaka 12.6 μm vastag berillium fólia. A röntgencsőből érkező nyaláb méretét, egy a röntgencsőre szerelhető, alumínium belső borítással rendelkező réz kollimátor korlátozza, míg a detektor „látótere” egy réz-alumínium kollimátor rendszerrel változtatható. A két eszköz konfokális beállításával a térben egy kb. $2 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$ fókuszterefogat jelölhető ki, amelyben lévő elemeket gerjeszt a primer röntgennyaláb és ennek következtében az innen kiinduló gerjesztett karakterisztikus fotonok a

detektor látószögébe jutnak (1. ábra). A mérési elrendezés előnye, hogy a detektor nem a primer nyaláb által „megvilágított” teljes mintatérfogatból, hanem csak a fókuszterefogatból származó (gerjesztett és szórt) fotonokat detektálja. Ennek következtében, egy kevésbé zajos röntgenspektrum nyerhető, amely csak egy jól meghatározott kis térfogatból származó információt tartalmazza. A minta mozgásával tetszőleges kis térfogati elem analizálható.



1. ábra: Konfokális mérési elrendezés vázlata

A fentiekben leírt röntgensőből és detektorból álló spektrométer atmoszférikus környezetben a $16 < Z$ rendszámú elemek kvantitatív meghatározására képes. Ez a rendszám tartomány növelhető, ha a detektált nyaláb nem levegőn halad a mintától a detektorig, hanem például hélium gázban vagy vákuumban. Ehhez a feltételhez a spektrométer elemeit úgy kellett térben elhelyezni, hogy a detektor és a röntgenső ablakai egy zárt térrészben helyezkedjenek el. Ez a zárt térrész feltölthető He gázzal, kiszorítva ezzel a levegőt a sugárnyalábok útjából. A minta természetesen a lezárt (He-al feltöltött) térrészen kívül helyezkedik el. A mintát a kamra belsejétől egy 6 μm vastag Mylar fólia választja el (hermetikusan), amelynek abszorpciós hatása mind a gerjesztő, mind a másodlagos röntgensugárzásra nézve elhanyagolható mértékű. A fókuszterefogat olyan közel helyezkedik el a kamra belépő ablakához, hogy a röntgensugárzás csak egy kb. 2-3 mm vastag levegőrétegen halad át, majd további útját a zárt térrészben teszi meg. A kamra héliummal való feltöltése lehetővé teszi a $12 < Z < 16$ elemek kimutatását kisebb koncentrációértékek esetén is. Az alumíniumnál kisebb rendszámú elemek XRF méréséhez vákuum szükséges, illetve olyan detektor, aminek vékony (200 nm vastag) polimer belépő ablaka van, kizárva a kis rendszámú elemek röntgen vonalaira a Be ablak által kifejtett nagy abszorpciót.

II. KVANTITATÍV ANALÍZIS

A. Az FPM modell

A minta elemeinek koncentrációját számító modell az alapvető paraméterek módszerén alapszik, amely megadja az egyes elemek mintabeli koncentrációja és azok karakterisztikus intenzitása között fennálló matematikai összefüggést [1]. A detektor berillium ablaka, illetve végzett mérések esetén a levegő abszorpciója miatt a felvett röntgenspektrumban nem látható, kis rendszámú ($Z < 12$) elemek karakterisztikus röntgen vonalai a detektor Be ablakának abszorpciója miatt már nem detektálhatóak, azonban a jelenlétüket a minta abszorpciójának számítása során mindenképpen figyelembe kell venni. A probléma megoldását az u. n. sötét mátrix bevezetése segíti, amely ehhez a mátrixrészhez definiál egy effektív rendszámot. Az FPM modell kibővíthető ezzel a feltétellel [2]. Sötét mátrixot tartalmazó minta esetén egy elem koncentrációja (C_i) és karakterisztikus intenzitása (I_i) közti összefüggést egy n elemű minta esetén a következő egyenletrendszer (1) írja le

$$I_i = C_i \varepsilon_i K \int_{E_{edge}}^{E_{max}} g_{iE} I_E S_{i,E,d,\mu} \frac{1 - \exp \left[-d \left(\frac{\mu_{S,E}}{\sin(\phi)} + \frac{\mu_{S,i}}{\sin(\psi)} \right) \right]}{\frac{\mu_{S,E}}{\sin(\phi)} + \frac{\mu_{S,i}}{\sin(\psi)}} dE \quad i=1,\dots,n \quad (1)$$

ahol ϕ , ψ a be- és kilépő nyalábok szögei a minta felületének normálisához képest, d a minta vastagsága, ε a detektor hatásfokfüggvénye, I_E a röntgenső nyalábjának energiaspektruma. A μ abszorpciós együtthatókon és az S másodlagos gerjesztést leíró tagokon keresztül implicit módon tartalmazza a minta összes elemének koncentrációját. A g_{iE} függvény tartalmazza az alapvető paramétereket [1].



2. ábra: A hordozható röntgen-spektrométer külső felépítése és belső szerkezeti kialakítása a röntgenső és a detektor kollimátoraival, a pozicionáló lézerekkel és egy opcionálisan hozzáadható Raman-érzékelővel.

Az egyenletrendszer egyszerűsített, összefoglaló alakját az alábbi egyenletbe rendezhetjük

$$C_i = f[C_j, C_s, I_j, I_E, g_{jE}, g_{ij}, d_m, \Phi, \Psi, \dots] \quad i=1,\dots,n \quad j=1,\dots,n \quad (2)$$

Mivel az egyenletek a minta elemeinek koncentrációját implicit módon tartalmazzák, így megoldásuk csak valamilyen alkalmasan választott numerikus eljárással lehetséges. Az algoritmus a kezdeti koncentráció-értékeket a minta abszorpciójának és a belső gerjesztési faktor elhanyagolásával számítja. Miden további közelítéshez az előző számítás ciklusban kapott koncentrációértékeket veszi figyelembe. Az iterációs eljárás akkor ér véget, ha két egymást követő lépésben a koncentrációértékek változása kisebb, mint egy előre beállított érték (δ). Eddigi tapasztalataink szerint, ez az iterációs algoritmus minden esetben konvergens. A fontosabb iterációs lépéseket az alábbi (3) egyenletek foglalják össze.

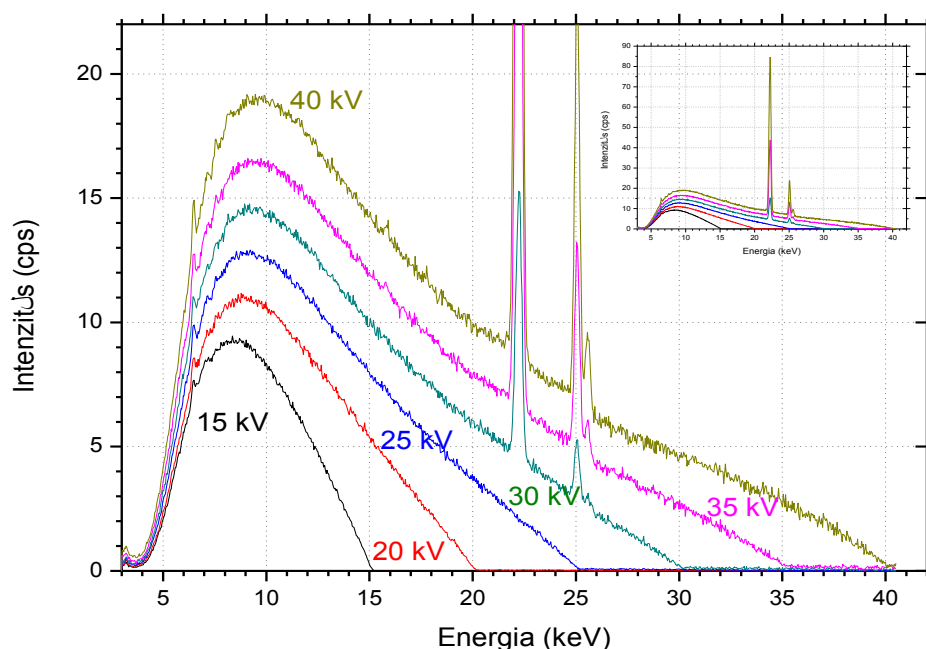
$$(0) \quad C_i^{(0)} = \frac{I_i}{g_{iE} \sum_{j=1}^n \frac{I_j}{g_{jE}}} \quad i = 1, \dots, n \quad j = 1, \dots, n$$

$$(1) \quad C_i^{(1)} = f[C_j^{(0)}, C_s^{(0)}, I_j, I_E, g_{jE}, g_{ij}, \Phi, \Psi, \dots]$$

$$(r) \quad C_i^{(r+1)} = f[C_j^{(r)}, C_s^{(r)}, I_j, I_E, g_{jE}, g_{ij}, \Phi, \Psi, \dots]$$

$$(stop) \quad |C_i^{(r+1)} - C_i^{(r)}| < \delta \quad (3)$$

A számításhoz az alapvető paraméterek ismeretén kívül szükséges a detektor hatásfok függvénye és a röntgenső primer nyalábjának energiaspektruma. A detektor hatásfoka a detektort alkotó egyes anyagok rétegeinek vastagsága ismeretében számítható [1]. A detektor gyártója ezeket a rétegvastagságokat megadta, így a detektor hatásfok-függvénye ismert.



3. ábra: Röntgenső nyalábjának spektrumai különböző gyorsító feszültségek esetén.

A röntgenső spektrumát kísérleti úton lehet meghatározni és a számításokhoz vagy az így mért adatokat felhasználni, vagy a mért értékekre illesztett empirikus függvényekkel leírni [3]. Az empirikus függvények használata eléggé körülményes, mivel a spektrum összetett szerkezetet mutat (3. ábra), így a spektrumot több tartományra kell bontani és biztosítani kell az illesztett függvények megfelelő összekapcsolódását is.

A csőspektrum mérését közvetlen módon végeztük el, a röntgenső direkt nyalábját szórás nélkül egyenes vonalon a detektorba irányítva. A röntgenső legkisebb árama mellett a két eszköz közötti távolságot kb. 1 m értékre állítottuk a detektort érő nagy röntgen-fluxus elkerülése érdekében. A levegő abszorbeáló hatása ellen a röntgenső és a detektor közé egy vákuumozott csövet helyeztünk, melynek belépő és kilépő ablaka a röntgensugárzás számára elhanyagolható abszorpciós hatású vékony fólia volt. Az így megmért, majd a detektor hatásfokával korrigált spektrumot alkalmazzuk a számítási algoritmusban oly módon, hogy a mért spektrumot felhasználva, a primer nyaláb gerjesztő hatását minden egyes energiacsatornában az empirikusan meghatározott relatív intenzitással vesszük figyelembe. Ez alkalmanként több ezer elemű

mátrixokkal végzett műveletet jelent, amely operációk elvégzésére az ilyen műveletekre optimalizált MATLAB rendszer a legalkalmasabb.

B. Az eljárás tesztelése

A számítási algoritmus tesztelésére etalon fémötvözet (gyártó: Worldwide Analytical Systems AG) mintákat használtunk, amely mérések kvantitatív eredményeinek egy részét az 1. táblázat mutatja be.

Vegyjel	Koncentráció (s%)					
	RC 32/32		RC 14/24		RC 36/36	
	Nominális	XRF FPM	Nominális	XRF FPM	Nominális	XRF FPM
Be	<0,01	0,01	<0,01	0,01	<0,01	0,01
Mg	<0,01	0,01	<0,01	0,01	<0,01	0,01
Al	1,39	1,389	<0,01	0,01	<0,01	0,01
Si	0,436	0,436	0,033	0,033	<0,01	0,01
Cr	0,011	0,06	0,931	1,133	<0,01	0,034
Mn	1,59	1,946	<0,01	0,036	<0,01	0,033
Fe	0,065	0,206	0,017	0,013	0,019	0,067
Co	<0,01	0,073	<0,01	0,036	<0,01	0,058
Ni	0,023	0,116	0,011	0,098	1,56	1,913
Cu	59,3	58,404	98,8	98,196	76,419	76,348
Zn	36,7	36,88	0,136	0,329	0,825	1,465
As	<0,05	0,05	<0,05	0,01	<0,05	0,05
Ag	<0,01	0,01	<0,01	0,01	<0,01	0,011
Sn	<0,04	0,04	<0,04	0,04	8,322	7,259
Pb	0,348	0,348	<0,015	0,015	12,703	12,703
Bi	<0,02	0,02	<0,02	0,02	<0,02	0,02

1. Táblázat. Etalon fém minták összetételének számítási eredménye.

Az eredményeknek megfelelően a $Z < 58$ rendszám tartományba eső elemek koncentrációjának számítása viszonylag jó egyezést mutat a nominális értékekkel, azonban az $58 < Z$ rendszámú összetevőké ennél pontatlanabb. Ennek oka, hogy a kisebb rendszám tartományban lévő elemek a felvett röntgenspektrumban a K sorozatú karakterisztikus vonalaikkal jelennek meg, míg a nagyobb rendszámú elemeknek csak L vonalai láthatóak a detektált energiatartományban. Mivel az L vonalakra fellelhető alapvető paraméterek adatai lényegesen pontatlanabbak, a vonalak hozamai kisebbek, illetve ezen a tartományon egyéb más, az eddigi számítások során elhanyagolt effektusok is felléphetnek (belső gerjesztés a K és L sorozatok között), a számítás eredménye az L vonalak alapján bizonytalanabb lesz, mint a K vonalak esetében.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] I. Szalóki, Some Application of the Fundamental Parameter Method in Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis by Isotope Excitation, *X-Ray Spectrometry*, 20, 297-305, 1991.
- [2] D. Wegrzynek, A. Markowicz, E. Chinea-Cano, Application of the backscatter fundamental parameter method for in situ element determination using a portable energy-dispersive x-ray fluorescence spectrometer, *X-Ray Spectrometry*, Vol. 32, 119-128, 2003.
- [3] I. Szalóki, A. Somogyi, M. Braun, A. Tóth, Investigation of geochemical composition of lake sediments using ED-XRF and ICP-AES techniques, *X-Ray spectrometry*, 28, 399-405, 1999.

Cellulóz alapú hidrogélek előállítása nagyenergiájú sugárzással

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

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

² Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, H-1521 Budapest

³ Óbuda Egyetem, H-1034 Budapest

Absztrakt

Négy cellulózszármazék (karboximetil-cellulóz, CMC, metil-cellulóz, MC, hidroxietil-cellulóz, HEC és hidroxipropil-cellulóz, HPC) vizes oldatából állítottunk elő hidrogéleket. A térhálót γ -sugárzással iniciált térhálósítással alakítottuk ki. A dózis növelésével a gélarány nőtt, míg a vízfelvétel csökkent. Nagy dózisoknál a degradációs folyamatok megindulását tapasztaltuk. A gélképződés csak adott kritikus cellulózszármazék-oldat koncentráció felett játszódott le. A gél tulajdonságok az oldatkoncentrációval a dózis hatásához hasonlóan változtak. Túl tömény oldatok esetében a géljellemzők romlását észleltük. A vízfelvétel a CMC és HEC gélek esetében függött a duzzasztó oldat ionerősségétől, míg a HPC és MC géleknél nem tapasztaltunk változást a vízfelvételben.

Abstract

Hydrogels were prepared using aqueous solutions of four cellulose derivatives: carboxymethylcellulose (CMC), methylcellulose (MC), hydroxyethylcellulose (HEC) and hydroxypropylcellulose (HPC). Samples were crosslinked via γ -irradiation. The gel fraction increased with the dose, while the water uptake decreased. At high doses the degradation of the network dominated. Gels only formed above a critical derivative solution concentration. Increasing the solution concentration had a similar effect as increasing the dose. However, very high solution concentrations led to worse gel properties. The degree of swelling for CMC and HEC decreased with the ionic strength of the swelling solution, while HPC and MC gels showed no such dependence.

I. BEVEZETÉS

A hidrogélek nagy víztartalmú térhálós polimer rendszerek. Potenciális felhasználási területük nagyon széles, pl. mezőgazdaság, analitika, élelmiszeripar és egészségügy. Napjainkban elsősorban a szintetikus polimer alapú gélek kerülnek felhasználásra, azonban jelentős törekvések vannak megújuló nyersanyagok használatára, amelyek fő forrása a cellulóz. Előnyei (biokompatibilitás, biodegradáció) miatt intenzív kutatások folynak cellulóz alapú hidrogélek előállítására [1]. Vízoldhatóságuk és a funkciós csoportokkal változtatható tulajdonságaik miatt különösen jelentősek a cellulózszármazékokból előállított gélek. A gélképzés többféle módon megvalósítható: fizikai térháló kialakításával [2-3], keresztkötő ágenssel [4], illetve szabadgyökös keresztkötéssel. Utóbbi folyamat iniciálható pl. nagyenergiájú sugárzással [5]. Ennek előnye, hogy nem szükséges keresztkötő ágensek alkalmazása, bár a tulajdonságok tovább javíthatók adagolásukkal [6]. Ezen a területen a kutatások elsősorban a karboximetil-cellulóznak (CMC) szenteltek nagyobb figyelmet [6-8].

Jelen kutatás célja cellulózszármazékok felhasználásával olyan hidrogélek és szuperabszorbensek előállítása és jellemzése, amelyek tulajdonságai elérik a jelenleg forgalomban levő szintetikus polimer alapú gélek jellemzőit. A munka során a CMC Na-sója mellett további három származék (metil-cellulóz, (MC), hidroxietil-cellulóz, (HEC) és hidroxipropil-cellulóz, (HPC)) vizes oldataiból állítottunk elő hidrogéleket nagyenergiájú sugárzással.

KÍSÉRLETI RÉSZ

A. Felhasznált anyagok

A kísérletekhez négy cellulózszármazékot használtunk: CMC ($M_w = 700000 \text{ g.mol}^{-1}$, $D_s = 0.9$), HEC ($M_v = 720000 \text{ g.mol}^{-1}$, $D_s = 2,5$), HPC ($M_w = 100000 \text{ g.mol}^{-1}$) és MC ($M_v = 88000 \text{ g.mol}^{-1}$, $D_s = 1,5-1,9$) (Sigma Aldrich). A duzzadási vizsgálatokhoz használt NaCl a Reanal (Budapest) terméke. Az felhasznált anyagok analitikai tisztaságúak voltak.

B. Előállítás

A cellulózszármazékok 5-40 tömegszázalékos oldatát állítottuk elő desztillált víz felhasználásával. A gélszerű oldatokat ezt követően 24 órát pihentettük, majd kb. 1 g tömegű, henger alakú mintákat formáztunk belőle. A besugárzást ^{60}Co γ -forrással ($2,5 \text{ Gy.s}^{-1}$ dózisteljesítmény) végeztük, majd a géleket szárítószekrényben 60°C -on tömegállandóságig szárítottuk.

C. Gélesedési arány meghatározása

A száraz, ismert tömegű mintákat 48 órára desztillált vízbe helyeztük a szol rész eltávolítására. A duzzasztóoldatot rendszeres időközönként cseréltük, majd az oldatot leszűrtük, és 60°C -on tömegállandóságig szárítva meghatároztuk a géltömeget. A gélesedési arányt (GF) az alábbi összefüggéssel számítottuk:

$$GF (\%) = \frac{m_1}{m_0} * 100,$$

ahol m_0 és m_1 a minta duzzasztás előtti és utáni tömege.

D. Duzzadásfok meghatározása

A száraz mintát desztillált vízbe helyeztük (1000:1 folyadékarány), majd 24 óra után a mintát szűrővel eltávolítottuk. A duzzadási fok (Q) megkapható a száraz (m_d) és a nedves (m_s) mintatömeg ismeretében:

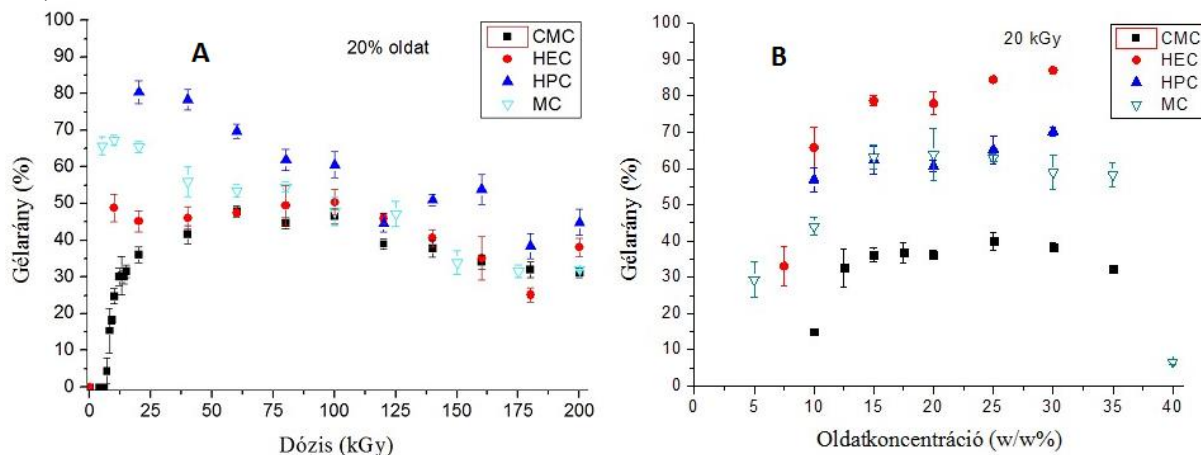
$$Q (g_{\text{viz}} \cdot g_{\text{gél}}^{-1}) = \frac{m_s - m_d}{m_d},$$

Az oldat ionerősségének hatását NaCl különböző koncentrációjú vizes oldataival jellemeztük. A sókoncentrációt 0 és $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ tartományban változtattuk.

II. EREDMÉNYEK

A. Gélarány

Az előállítási paraméterek jelentősen befolyásolták a szol-gél arányt. Megfelelő térháló csak 5 kGy felett képződött, ahol a dózissal a gélfrakció jelentős növekedést mutatott – ez az egyre nagyobb térhálósűrűséghez köthető. A maximális gélarányt 10 kGy-nél értük el a CMC gélek kivételével, amelyeknél 60 kGy-ig nőtt az értéke. A dózis további növelésével a gélarány kis dózistartományban nem változott, majd enyhe csökkenésnek indult a láncdegradáció miatt (1.A ábra).



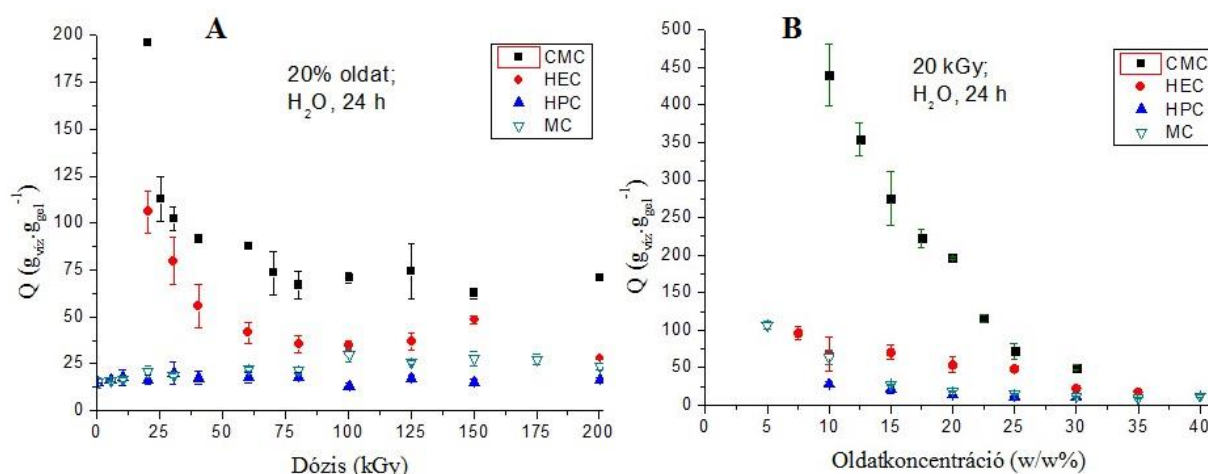
1. ábra A gélarány függése a dózistól (A) és a cellulózszármazék-oldat koncentrációjától (B)

A térhálósodás másik feltétele a megfelelő oldatkonzentráció (1.B ábra). Híg oldatok (származéktól függően 5-10 w/w% alatt) a molekulaláncok közti nagy távolság miatt nem képződik megfelelő térháló. A koncentráció növelésével a gélarány növekedik, majd 30 w/w% felett újra csökken. Ennek oka, hogy a csökkenő víztartalommal a molekulák mozgékonyasága egyre kisebb, illetve az oldathomogenitás is romlik.

B. Duzzadási fok

Azonos előállítási körülmények mellett a CMC géleknél mértük a legnagyobb vízfelvételt, míg a HPC és MC gélek jelentősen elmaradtak a másik két származéktól (2. ábra). A nagy eltérések elsősorban szerkezeti okokra – a funkciós csoportok eltérő hidrofobitására – vezethetők vissza.

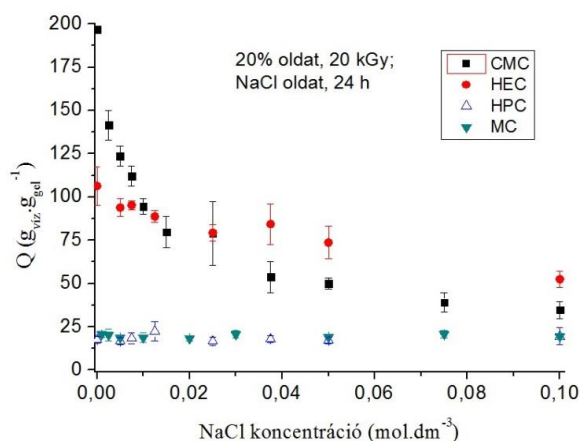
A duzzadási jellemzők a gélarányhoz hasonlóan szintén erős függést mutattak az előállítási paraméterektől. A dózis növelésével a CMC és HEC gélek vízfelvétele kb. 80 kGy-ig csökken, majd az egyre inkább előtérbe kerülő deformációs folyamatok miatt már nem tapasztalunk változást (2.A ábra). A HPC és MC gélek esetében a mért érték közel dózisfüggetlen volt. Az oldatkonzentráció növelése a duzzadási jellemzők csökkenését eredményezte a teljes tartományban (2.B ábra).



2. ábra A duzzadási fok függése a dózistól (A) és a cellulózszármazék-oldat koncentrációjától (B)

C. Ionerősség

A duzzasztó oldat ionerősségének hatása a duzzadási jellemzőkre nagymértékben eltért az egyes származékok esetében. A CMC gélek esetében a duzzadási fok már kis sókoncentráció esetében jelentős csökkenést mutatott (3. ábra). A folyadékfelvétel csökkenése kb. 0,015 M NaCl koncentráció elérése után lelassult. A változás a származék polielektrolit voltára vezethető vissza. MC és HPC gélek esetében a NaCl mennyisége nem befolyásolta a vízfelvételt, míg HEC gélek esetében csak kismértékű függést tapasztaltunk.



3. ábra Cellulóz alapú gélek duzzadási fokának változása a sókoncentrációval

III. ÖSSZEFOGLALÁS

Mind a négy cellulózszármazék vizes oldata alkalmasnak bizonyult a sugárzással történő keresztkötésre. Az előállított gélek jellemzői nagymértékben függtek az előállítási paraméterektől. A dózis növelése a gélarány növekedését és a duzzadási fok csökkenését eredményezte. Nagy dózisoknál (60 kGy felett) már a láncdegradációs folyamatok kerülnek előtérbe, amely a tulajdonságok romlását eredményezte. A gélesedés feltétele emellett a megfelelően tömény oldat alkalmazása is.

A négy származék közül a CMC alapú gélek vízfelvétele a legnagyobb, míg a HPC és MC géleké a legkisebb. Az duzzasztó oldat ionerősségének hatása eltérő volt: a CMC érzékenyen reagált a sókoncentráció növekedésére, míg a HEC csak kis függést mutatott. A HPC és MC gélek duzzadási jellemzőit nem befolyásolta az oldat ionerőssége.

IV. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A szerzők köszönik az OTKA (NK 105802) támogatását.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Chang, C., Zhang, L., *Carbohydrate Polymers*, 84, pp. 40-53 (2011)
- [2] Haque, A., Morris, E.R., Richardson, R.K., *Carbohydrate Polymers*, 25, pp. 337-344 (1994)
- [3] Saglam, A., Yalçinkaya, Y., Denizli, A., Arica, M.Y., Genç, Ö., Bektas, S., *Microchemical Journal*, 71(1), pp. 73-81 (2002)
- [4] Astrini, N., Anah, L., Haryono, A., *Procedia Chemistry*, 4, pp. 275-281 (2012)
- [5] Wach, R.A., Mitomo, H., Yoshii, F., Kume, T., *Journal of Applied Polymer Science*, 81, pp. 3030-3037 (2001)
- [6] Wang, M., Xu, L., Ju, X., Peng, J., Zhai, M., Li, J., Wei, G., *Polymer Degradation and Stability*, 93, pp. 1807-1813 (2008)
- [7] Liu, P., Zhai, M., Li, J., Peng, J., Wu, J., *Radiation Physics and Chemistry*, 63, pp. 525-528 (2002)
- [8] Fei, B., Wach, R.A., Mitomo, H., Yoshii, F., Kume, T., *Journal of Applied Polymer Science*, 78, pp. 278-283 (2000)

Fenuron lebontása vizes oldatban nagyenergiájú sugárzással

Kovács Krisztina*¹, Mile Viktória¹, Takács Erzsébet¹, Wojnárovits László¹

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

Absztrakt

A fenilkarbamid herbicidek családjába tartozó fenuron szennyezőként megjelenik a felszíni és felszín alatti vizekben. Munkánk során a fenuron lebontását tanulmányoztuk nagyenergiájú sugárzással, híg vizes oldatban. Ilyen körülmények között a lebontás viszonylag kis dózissal megoldható. A fő reakció a szerves molekula és a víz radiolízisekor keletkező $\bullet\text{OH}$ gyök között játszódik le. A hidratált elektron vagy a levegő jelenlétében keletkező $\text{O}_2^{\bullet-}/\text{HO}_2^{\bullet}$ pár viszonylag kis hatékonysággal vesz részt a lebontásban. Az elsődleges termékek hidroxilezett molekulák. A $\bullet\text{OH}$ gyök hatására 2 elektronos oxidáció következik be. A besugárzott oldatok toxicitása növekvő dózissal kezdetben nőtt, majd csökkent. Ez a jelenség részben a sugárzás során keletkező H_2O_2 megjelenésével magyarázható.

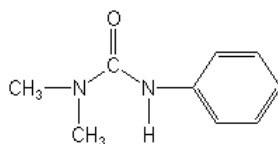
Abstract

Fenuron belongs to the class of phenylurea herbicides, that may be found as pollutant in the surface and underground waters. In this work its high-energy radiation induced degradation was studied in aqueous solutions. The reactions are mainly due to the hydroxyl radical attack on the organic molecule. Hydrated electrons or the $\text{O}_2^{\bullet-}/\text{HO}_2^{\bullet}$ pair (in aerated solution) have little contribution to the degradation. The first products are hydroxylated molecules. The one-electron oxidant $\bullet\text{OH}$ induces two electron oxidations. The toxicity of the solutions first increases with the absorbed dose then decreases. This increase is partly due to the formation of H_2O_2 in radiolytic processes.

I. BEVEZETÉS

A mezőgazdaságban gyakran alkalmazott peszticidek közé tartoznak a fenilkarbamid herbicidek. Ezek az aromás, karbamid típusú vegyületek és metabolitjaik szennyezőként kimutathatóak a talajvizekben [1], folyókban [2], tavakban [3], tengervízben [4] a világ különböző részein.

Az általunk vizsgált vegyület a fenuron (1,1-dimetil-3-fenilurea) az előbb említett karbamid származékok egyik jeles képviselője. Az aromás gyűrűhöz kapcsolódó oldallánc elektron donor tulajdonsággal rendelkezik, mely az elektrofil szubsztitúciós/addíciós reakcióknak kedvez (1. ábra).



1. ábra: Fenuron szerkezeti képlete

A fenuron bomlását tanulmányozták már nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokkal, pl. fotokémiai és elektrokémiai módszerekkel. A napfény által indukált fotolízis nem bizonyult hatékony eljárásnak, mivel a fenuron a 300 nm feletti tartományban nem képes abszorbeálni a fényt [5]. A fenuron fotokatalitikus bomlása során TiO_2 jelenlétében, illetve a $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ és foto Fenton eljárásoknál [5-8] is a $\bullet\text{OH}$ gyök a fő oxidáló ágens, mely az aromás gyűrűvel és a terminális metil csoporttal is reagálhat.

Jelen munkánk során célunk volt a fenuron nagyenergiájú ionizáló sugárzással indukált bomlásának tanulmányozása, valamint a reakciókinetika vizsgálata impulzusradiolízissel.

II. KÍSÉRLETI ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

III.

A. Vegyszerek és eszközök

A fenuront a Sigma-Aldrich Kft., a mérésekhez szükséges vegyszereket a Molar Chemicals Kft., Spektrum-3D illetve a Schaurlab Magyarország Kft. gyártotta. A besugárzást $11,5 \text{ kGy h}^{-1}$ dózisteljesítményű ^{60}Co sugárforrással végeztük szobahőmérsékleten. A végtermékek értékelése JASCO 550 UV-Vis spektrofotométerrel történt. A kémiai oxigénigény (KOI) változását ISO Standard (6060:1989) szerint Behrotest TRS 200 COD készülékkel, a teljes szerves széntartalom (TOC) meghatározását Shimadzu TOC-VCSN műszerrel végeztük el. A besugárzott minták toxicitásának nyomonkövetésére LANGE LUMISTox 300 berendezés állt rendelkezésünkre. A köztitermékek vizsgálatára impulzusradiolízist alkalmaztunk, mely során lineáris elektrongyorsító állította elő a 800 ns impulzusszélességű elektronokat.

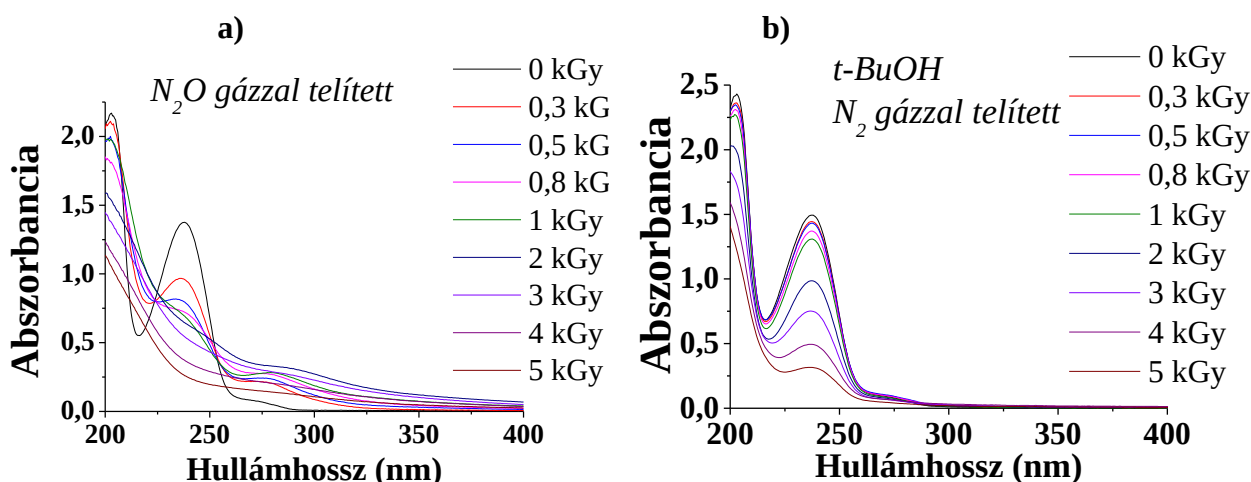
B. A víz radiolízise

Az ionizáló sugárzás és a vízmolekulák közötti reakciók hatására gerjesztett és ionizált molekulák keletkeznek. A reaktív primer köztitermékek a hidratált elektron, e_{aq}^- ($0,28 \mu\text{mol J}^{-1}$); a hidroxilgyök, $\bullet\text{OH}$ ($0,28 \mu\text{mol J}^{-1}$); a hidrogénatom, $\text{H}^\bullet$ ($0,062 \mu\text{mol J}^{-1}$) és molekuláris termékek (H_2 , H_2O_2). A zárójelben feltüntetett számok a reaktív köztitermékek hozamát jelzik. Az így keletkezett köztitermékek felelősek az oldatban bekövetkező kémiai átalakulásokért.

Az egyes köztitermékek reakcióit megfelelő reakciókörülmények között vizsgálhatjuk. A $\bullet\text{OH}$ reakcióinak vizsgálatakor az oldatot N_2O gázzal telítjük. A N_2O hidratált elektronnal reagálva $\bullet\text{OH}$ gyökké alakul, (G) $0,56 \mu\text{mol J}^{-1}$ hozammal. A hidratált elektron reakcióinak tanulmányozása során a $0,2\text{-}1 \text{ mol dm}^{-3}$ terc-butanolt tartalmazó oldatot N_2 gázzal telítjük (oxigén mentesítjük). A terc-butanol a $\bullet\text{OH}$ gyökkel reagálva viszonylag kevésbé reakcióképes 2,2-dimetil-2-hidroxi-etil gyökké alakul ($\bullet\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$). Oxigénmentes környezetben (N_2 gázzal telített oldat) a hidratált elektron és a $\bullet\text{OH}$ vesz részt a reakciókban. Levegővel telített oldatokban az oldott O_2 elreagálva a hidratált elektronnal és a hidrogénatommal hidroperoxilgyök/szuperoxid-gyökionpár keletkezik ($\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^\bullet$), melyek egymás konjugált sav-bázis párijai ($\text{pK}_a(\text{O}_2^\bullet/\text{HO}_2^\bullet) = 4,8$).

IV. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

A. Az egyedi köztitermékek vizsgálata UV spektrofotométerrel



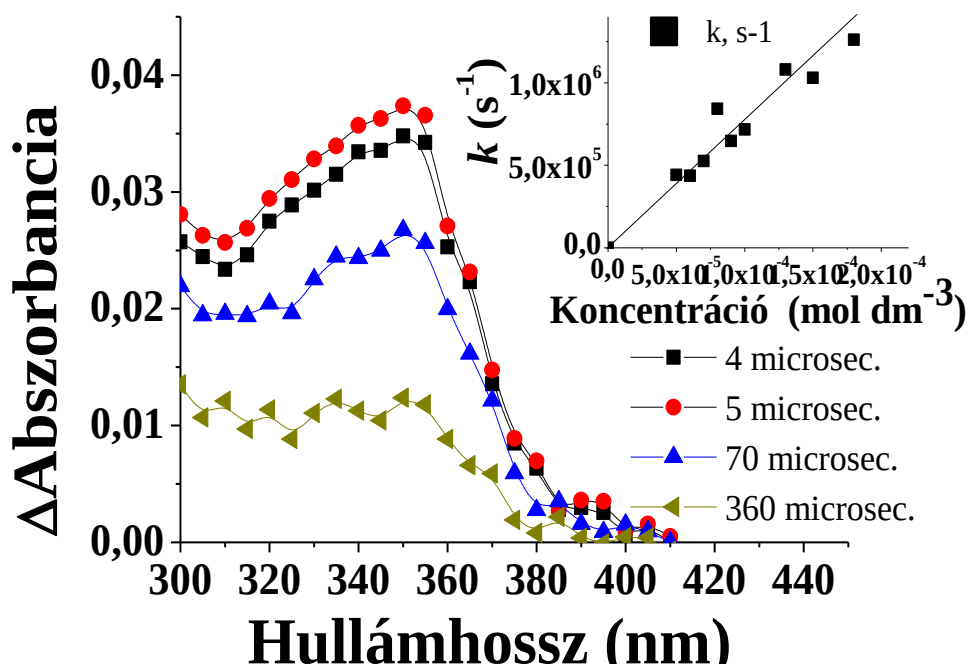
2. ábra: 0-5 kGy dózissal besugárzott ($c=0,1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) fenuron oldatok abszorpciós spektrumai (a) $\bullet\text{OH}$ reakciója, (b) e_{aq}^- reakciója

A fenuron UV abszorpciós spektrumán az aromás vegyületekre jellemző $\pi \rightarrow \pi^*$ gerjesztési sáv 238 nm-en jelenik meg (2. ábra). A vegyület abszorpciós maximuma folyamatosan csökken a dózis növelésével. A N_2O -dal telített $0,1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú oldat besugárzása során a

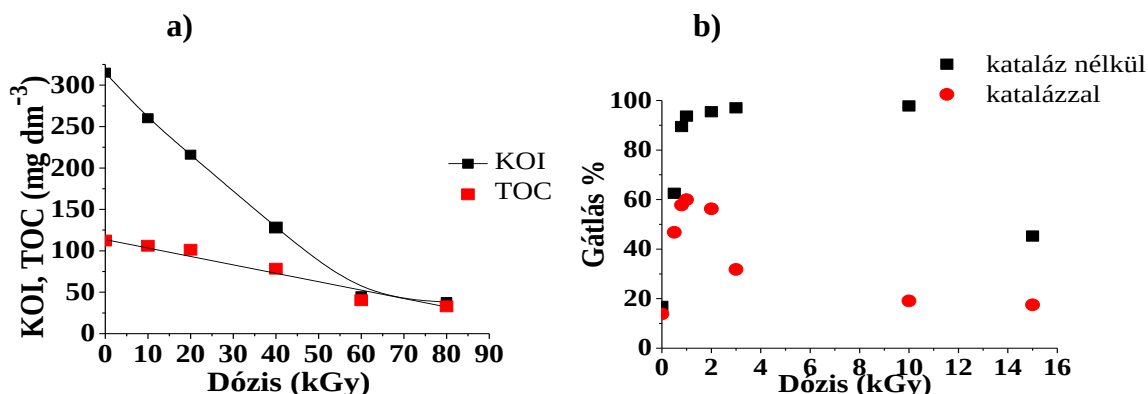
$\cdot\text{OH}$ és a fenuron reakcióját követhetjük nyomon (2. **a) ábra**). A $\cdot\text{OH}$ reakció során az elnyelési sáv eltolódása és új elnyelési sáv megjelenése figyelhető meg 277 nm környékén. A spektrumban bekövetkezett változások oka, hogy a $\cdot\text{OH}$ gyök az aromás gyűrűre addicionál. A keletkezett hidroxilált származékok spektruma kissé módosul az eredeti molekulához képest. A hidratált elektron reakciója során (2. **b) ábra**) az elnyelési sáv nem tolódik el, csak az intenzitása változik. Ez azzal magyarázható, hogy a besugárzás hatására az aromás konjugáció folyamatosan eltűnik. Amikor $\cdot\text{OH}$ gyök és hidratált elektron is jelen van az oldatban (N_2 buborékoltatás, az ábrát nem mutatjuk) az elnyelési sáv eltolódik a hosszabb hullámhosszak irányába a $\cdot\text{OH}$ reakcióhoz hasonlóan, azonban a bomlási sebesség kisebb. Ez a két reaktív köztitermék között végbemenő folyamatokkal magyarázható. Levegővel telített oldatokban, a 238 nm hullámhosszúsághoz tartozó abszorbancia folyamatos csökkenése és a 277 nm környékén megjelenő elnyelés felépülése egyaránt megfigyelhető, azonban az UV spektrumban bekövetkező változások lassabban alakulnak ki.

B. Impulzusradiolízis vizsgálatok

Az impulzusradiolízis kísérletekben a fenuron és a $\cdot\text{OH}$ reakcióját vizsgáltuk $0,5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú, N_2O gázzal telített oldatokban. A tranziens köztitermék spektrumát 300-410 nm hullámhosszúságú tartományban vettük fel (3. **ábra**). A keletkezett köztitermék maximuma 350 nm-nél jelent meg a spektrumon. A tranziens színek időbeli változása figyelhető meg: a rövid idők (4 és 5 μs) a köztitermék keletkezését, a hosszú idők (70 és 360 μs) a bomlását mutatják be. A színek hidroxí-ciklohexadienil típusú gyökök keletkezésére utal, melyeknek jellegzetes fényelnyelése van 300-400 nm hullámhosszúságú tartományban. A 360 μs időnél felvett spektrumon stabil végtermék kialakulása látszik a rövidebb hullámhosszaknál, mely hidroxilezett molekulának felelhet meg. A másodrendű sebességi együttható értékét ($(8,1 \pm 0,6) \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$) a koncentrációfüggés tanulmányozásakor határoztuk meg (3. **ábra beillesztett része**).



3. ábra: N_2O gázzal telített fenuron oldat átmeneti abszorpciós spektruma; a pszeudoelsőrendű sebességi együttható koncentrációfüggése



4. ábra: a) KOI és TOC eredmények, b) toxicitási eredmények a dózis függvényében

A KOI és TOC mérések során 1×10^{-3} mol dm⁻³ koncentrációjú fenuron oldatokban meghatároztuk az oxidáció és mineralizáció sebességét. A mért értékek (KOI: 315 mg dm⁻³; TOC: 112,5 mg dm⁻³) jó egyezést mutatnak az elméleti értékekkel (KOI: 320 mg dm⁻³; TOC: 108 mg dm⁻³). A KOI és a TOC értékek a dózis növelésével lineárisan csökkennek (60 kGy-ig), meredekségük 4,5 mg dm⁻³ kGy⁻¹ és 1 mg dm⁻³ kGy⁻¹ (4. a) ábra). 60 kGy felett a KOI görbe lineáristól eltérő viselkedése a kisebb szerves fragmensek (különböző karbonsavak) lassú bomlásának eredménye. Ilyen nagy dózis alkalmazásánál a mineralizáció mértéke megközelítőleg 70%. Az eredmények linearitása alapján a fő reakció a fenuron és a $\bullet$ OH között játszódik le. Az impulzusradiolízis eredmények alapján hidroxikiklohexadienil típusú gyök keletkezik, mely oldott oxigénnel reagálva peroxi gyök elminiaciója következik be, így az egy elektron oxidáns $\bullet$ OH 2 elektron oxidációjáért felelős [9].

A fenuron mérsékelten toxikus vegyület [10]. A besugárzás hatására bekövetkező toxicitás változását $0,2 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ koncentrációjú oldatban követtük. A sugárzás során a fenuron melléktermékei mellett H₂O₂ is keletkezik, mely toxikus vegyület [11]. A mérés során katalázt adtunk a mintákhoz, mely a H₂O₂ lebontására szolgált és összehasonlítottuk az így kapott eredményeket (4. b) ábra). A tiszta fenuron oldatban a gátlás közel 14%. Amikor az oldatot besugározzuk 0,5 kGy dózissal, a toxicitás (gátlás) hirtelen megnő (65%). 0,5 kGy hatására a keletkező bomlástermékek a kiindulási vegyületnél toxikusabbnak bizonyultak. A toxicitás 10 kGy fölött kezd csökkenni. A katalázzal végzett mérések esetében ez a csökkenés már 3-4 kGy dózisonál elkezdődik. Ez azt mutatta, hogy a toxicitás fő okozója a sugárzás hatására keletkező H₂O₂, mely a szuperoxidáz enzimmal lebontható.

V. Összefoglalás

Levegővel telített oldatokban a fenuron könnyen lebomlik γ -sugárzással. A fő reakció a $\bullet$ OH addíciója az aromás gyűrűre. Az UV spektrumok vizsgálata során a keletkezett hidroxilezett származék a spektrumban az elnyelési sáv eltolódását okozta. Az impulzusradiolízis vizsgálatokban a $\bullet$ OH gyök reakciójában hidroxikiklohexadienil gyökök keletkeznek. Ez a gyök széles abszorpciós sávval rendelkezik a 300-400 nm hullámhosszúságú tartományban, 350 nm-es maximummal. A KOI és TOC értékek a dózis növelésével lineárisan csökkennek. Nagy dózisoknál a KOI értékek csökkenése lelassul, mivel itt már főleg a bomlástermékek (karbonsavak) vannak jelen az oldatban, melyek nehezen oxidálhatók. A toxicitás változása a sugárzás hatására keletkező H₂O₂ vegyülettel hozható kapcsolatba.

VI. Köszönetnyilvánítása

A szerzők köszönik az OTKA (NK 105802) támogatását.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Spliid, N. H., Køppen, B., *Chemosphere* **37**, 1307-1316, 1998.
- [2] Field, J. A., Reed, R. L., Sawyer, T. E., Martinez, M., *J. Agric. Food Chem.* **45**, 3897-3902, 1997.
- [3] Thurman, E. M., Bastian, K. C., Mollhagen, T., *Sci. Total Environment* **248**, 189-200, 2000.
- [4] Gerecke, A.C., Tixier, C., Bartels, T., Schwarzenbach, R.P. and Müller, S.R., *J. Chromatogr. A* **930**, 9-19, 2001.
- [5] Brahmia, O., Boulkamh, A., Sehili, T., Aguer, J.-P., Richard, C., *Int. J. Photoenergy* **4**, 85–89, 2002.
- [6] Canle Lopez, M., Fernandez, M.I., Rodríguez, S., Santaballa, J.A., Steenken, S., Vulliet, E., *Chem. Phys. Chem.* **6**, 2064–2074, 2005.
- [7] Oturan, M.A., Edelaoui, M.C., Oturan, N., El Kacemi, K., Aaron, J.-J., *Appl. Catal. B: Environ.* **97**, 82–89, 2010.
- [8] Richard, C., Bengana, S., *Chemosphere* **33**, 635–641. 1996.
- [9] Homlok, R., Takács, E., Wojnárovits, L., *Chemosphere* **91**, 383–389, 2013.
- [10] Villa, S., Migliorati, S., Monti, G.S., Vighi, M., *Ecotoxiol. Environ. Safety* **86**, 93–100, 2012.
- [11] Zona, R., Solar, S., *Radiat. Phys. Chem.* **66**, 137–143, 2003.

Oxidative and reductive degradation of sulfamethoxazole in aqueous solutions

Gyuri Sági*¹, Tamás Csay¹, László Wojnárovits¹, Erzsébet Takács¹

¹*Institute for Energy Security and Environmental Safety, Centre for Energy Research, Hungarian Academy of Sciences, Konkoly-Thege M. 29-33, Budapest, H-1121, Hungary*

ABSZTRAKT

A szulfametoxazol (SMX) világszerte gyakran és széleskörűen alkalmazott szulfonamid antibiotikum. Ionizáló sugárzással hatékonyan bontható 0.1 mM-os vizes oldatban, miközben a fő reakciópartner a hidroxilgyök. 5 kGy dózis esetén az aromás jelleg teljes megszűnése figyelhető meg. A molekula kéntartalma a reakciók során gyakorlatilag teljes mennyiségben szulfáttá alakul, míg a nitrogéntartalomból NO_3^- és NH_4^+ keletkezik. A kémiai oxigénigény (KOI) és a teljes szerves széntartalom (TOC) mérésének eredményei a teljes mineralizáció elérésére utalnak a besugárzás alatt. A *Vibrio fischeri* baktériumtörzseken végzett ökotoxicitás tesztek növekvő mortalitást mutattak, ami főként a radiolízis során keletkező H_2O_2 -nak tudható be.

ABSTRACT

Sulfamethoxazole (SMX), a worldwide used anti-infective sulfonamide antibiotic drug was shown to readily degrade under radiolysis in aqueous solution. At a concentration of 0.1 mM the reactions were mainly induced by hydroxyl radicals and with a dose of 5 kGy complete degradation of aromatic system was observed. The sulphur of the molecule was practically entirely transformed to sulphate in the course of the reactions, while NO_3^- and NH_4^+ were formed from the nitrogen content. The chemical oxygen demand (COD) and total organic carbon (TOC) values indicate complete mineralization during the irradiation. In pursuance of ecotoxicity tests, an increase in mortality of *Vibrio fischeri* bacteria was observed mainly due to H_2O_2 formed during the radiolytic procedure.

I. INTRODUCTION

Sulfamethoxazole (4-amino-*N*-(5-methylisoxazol-3-yl)-benzenesulfonamide, SMX, Fig. 1/A) is a widely used anti-infective sulfonamide antibiotic [1] for both human and animal therapies. It is a common feed supplement in livestock breeding for growth promotion and disease prevention [2]. SMX is proved to be a badly biodegradable [3] and persistent molecule [4] with high biological activity [5]. Emitted to nature SMX retains activity, thereby the ability to modify organic functions [6]. Therefore, already low concentrations may cause significant impact on natural habitats, as well.

In environmental matrices, SMX appears due to poor removal efficiency of drugs by conventional wastewater treatment plants (WWTPs). Additionally, the water soluble SMX may bind to organic matter, therefore migration from livestock wastes and soil may also take place to bodies of water [7]. In US surface waters this pollutant was found between 50 and 150 ng L⁻¹ mean concentrations [8]; in European rivers and streams the medium concentration of SMX was 76 ng L⁻¹ [9].

Advanced Oxidation Processes (AOP), like ionizing radiation treatment [10], proved to be highly effective in the removal of persistent pollutants from wastewaters [11]. These are promising complementary methods for conventional WWTPs in the elimination of low concentration organic compounds with high chemical stability and/or low biodegradability [12].

II. EXPERIMENTAL

The chemicals were purchased from Sigma-Aldrich and Fischer Chemical (acetonitrile), while gases from Linde (N_2O) and Messer (N_2). The UV-Vis absorbance spectra were taken with a JASCO 550 spectrophotometer in 1 cm cell. The degradation products were separated by an Agilent 1200 liquid chromatograph (LC) equipped with a 5×100 mm Phenomenex Kinetex XB-C18 capillary column. The compounds were detected and identified with on-line mass spectrometry (MS) using an Agilent 6410 triple quadrupole tandem mass spectrometer with an ESI ion source.

The COD values were measured by a Behrotest TRS 200 COD system, while the TOC values by a non-dispersive infrared (NDIR) sensor-equipped Shimadzu TOC-VCSN instrument. The changes of acute toxicity, caused by the irradiation, were followed by Microtox[®] tests carried out with a LANGE LUMISTox 300 equipment using *Vibrio fischeri* bacteria.

The ICP-MS measurements were performed on a high resolution, double focusing magnetic sector field, inductively coupled plasma mass spectrometer. NO_3^- , NO_2^- , SO_3^{2-} and SO_4^{2-} were identified and quantified with a Metrohm 861 Advanced Compact IC system using a Metrosep A Supp 4-250/4.0 column with 1.8 mM Na_2CO_3 and 1.7 mM NaHCO_3 buffer solution eluent, while the determination of NH_4^+ was performed by a Metrosep C3 column using 5.0 mM HNO_3 buffer solution. Cation and anion detections were performed at 40 °C and 30 °C, respectively, at a flow rate of $1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

The irradiation of 0.1 and 1.0 mM SMX solutions were performed at pH 4, 5.8 (natural pH) and 8 with dose rate of 6 kGy h^{-1} , at room temperature. Prior to irradiation by a ^{60}Co (1.85 PBq) SSL-01 panoramic type source, the samples were saturated with appropriate gases: with air, N_2O , N_2 and $\text{N}_2 + 5\% \text{ tBuOH}$ additive.

III. RESULTS AND DISCUSSION

In air saturated solutions dissolved O_2 consumes e_{aq}^- ($0.27 \mu\text{mol J}^{-1}$) and $\text{H}^\bullet$ ($0.06 \mu\text{mol J}^{-1}$), formed during radiolysis, transforming them to the $\text{O}_2^{\bullet-}/\text{HO}_2^\bullet$ ($\text{pK}_a = 4.8$) pair with $0.335 \mu\text{mol J}^{-1}$ yield. Consequently, reactions of $^\bullet\text{OH}$ and $\text{O}_2^{\bullet-}/\text{HO}_2^\bullet$ take place. In course of $^\bullet\text{OH}$ and $\text{O}_2^{\bullet-}/\text{HO}_2^\bullet$ reactions, the 266.5 nm band, which belongs to the aromatic $\pi\text{-}\pi^*$ transition, decreases successively as a function of dose (Fig. 1/B). This abatement may refer to the destruction of aromatic structure that is practically complete at 5 kGy dose.

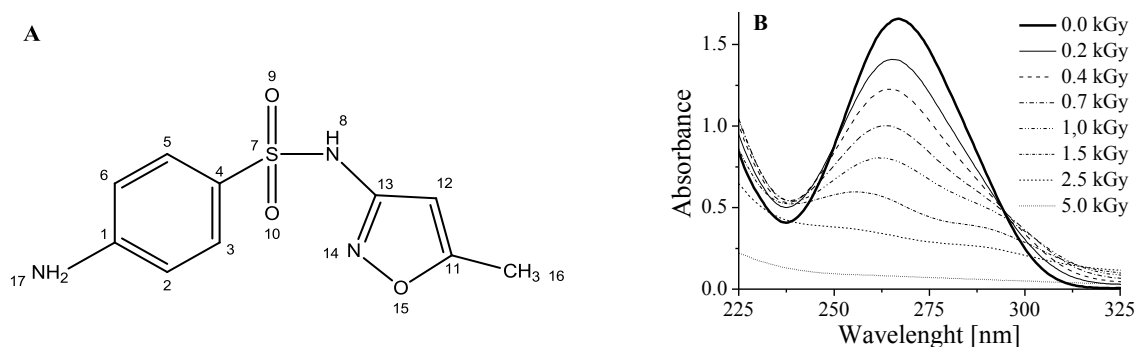


Fig. 1: The chemical structure of SMX (A) and absorption spectra of air saturated 0.1 mM SMX solutions, irradiated with illustrated doses at pH 5.8 (B).

In the 280-300 nm region an increasing absorbance reveals the presence of at least one, newly formed, decomposition product. Changes in pH result in only a slight dislocation of the 266.5 nm band. In N_2O saturated solutions, the e_{aq}^- conversion results in doubled yield of $^\bullet\text{OH}$ ($G = 0.56 \mu\text{mol J}^{-1}$). The spectra were very similar to those observed in air atmosphere. In N_2 saturated

solutions both $\cdot\text{OH}$ ($G = 0.28 \mu\text{mol J}^{-1}$) and e_{aq}^- ($G = 0.28 \mu\text{mol J}^{-1}$) may react with the target molecule. Substantial difference to the so far observed spectra is the less intense decrease of the aromatic absorption band. This refers to lower degradation efficiency. However, it also suggests that the degradation is mainly due to the $\cdot\text{OH}$ reactions. To examine the e_{aq}^- reactions, 5% *t*BuOH was added to N_2 saturated solutions. In such solutions $\cdot\text{OH}$ is scavenged. Thus, beside e_{aq}^- ($G = 0.28 \mu\text{mol J}^{-1}$), *t*BuOH radical is also present in the samples. The absorbance decreased continuously, as in the previous cases.

In order to separate and identify the products of SMX, reactions were also followed by LC-MS/MS method. When $\cdot\text{OH}$ is the only reactant, the most intense peak appears with 270 mass per charge (m/z) value, which can be attributed to a mono-hydroxylated product of SMX (*P1*). The hydroxyl group is likely to be on the aromatic ring (proved by the appearance of a new fragment). Product *P2* ($m/z = 272$) is also a hydroxylated product like *P1*, but the hydroxyl group is added to the double bond of the isoxazol ring; saturating it. Presumably, the absorbance on UV-Vis spectra around 280-300 nm is due to the hydroxylated forms of SMX. *P2* has low intensity and was observed only in N_2O saturated solutions. *P3* ($m/z = 99$) forms from bond splitting between the 7-S and the neighbouring 8-N atom comprising the isoxazol ring. The corresponding peak was found under all irradiation circumstances.

In air saturated solutions the main products were also *P1* and *P3*, but *P2* did not form in detectable quantity. Two new chromatographic peaks appeared with 286 m/z value at retention times of 3.34 (*P4*) and 4.62 min (*P5*). Both products are probably doubly hydroxylated isomers of SMX. When $\cdot\text{OH}$ and e_{aq}^- are the reactive intermediates, the peaks obtained were similar to those measured in air saturated solutions, with the difference that only one isomer of 286 m/z (*P4*) was detected. Products due to e_{aq}^- reactions were not found.

In N_2 atmosphere and presence of *t*BuOH, interactions of e_{aq}^- and $\cdot\text{tBuOH}$ with SMX entail appearance of numerous products not detected in other cases. Since many products possess substantially higher molecular weight than the parent molecule, we assume that they primarily originate from the reactions of SMX and $\cdot\text{tBuOH}$. Products with lower m/z values are probably secondary and tertiary derivatives of SMX. Products indicating the reactions of e_{aq}^- were not found in this case, either. However, *P3* was present like in previous experiments.

SMX contains S and N heteroatoms in 1 and 3 equivalents, respectively. The quantitative analyses of S and N with ion chromatography and ICP-MS methods allow quantitative comparison of S and N in the products and in the starting molecule (Fig. 2/A). The only S-containing ion in the solution was SO_4^{2-} (SO_3^{2-} was not detectable). The results indicate total conversion of the organic sulphur to inorganic SO_4^{2-} . The nitrogen content reflects a different case. In the solution the formation of NO_2^- , NO_3^- and NH_4^+ were expected. However, only NO_3^- and NH_4^+ were observed. The amount of NH_4^+ equals 1 equivalent at high doses. These ions presumably form from the terminal amino-group. Half equivalent of NO_3^- was detected, while 2 equivalents were expected. NO_2^- was not observable at all, similarly to the results of Goncalves et al. [13]. The remaining 1.5 equivalents of N were probably present in form of simple nitrogen containing organic acids, or transformed to N_2 . The mineralization of inter-chain nitrogen was probably incomplete.

To evaluate the degradation efficiency of SMX, TOC and COD measurements were carried out in air saturated 1.0 mM solutions. In these cases, higher concentration was chosen due to sensitivity reasons of the available techniques. The parameters show a definite and continuous abatement from the initial 120 mg L^{-1} TOC and 347 mg L^{-1} COD values by increasing the dose. Above 75 kGy complete mineralization was achieved. The decrease of COD is linear between 0 and 35 kGy and slows down above this dose. In the course of mineralization, in dissolved O_2 containing solutions, the larger molecules disintegrate to smaller molecular acids. These smaller fragments are known to degrade very slowly in AOP. As regards the TOC values, only a slight decrease is observable at the initial and final parts of the curve. As it was discussed previously,

the first products are hydroxylated derivatives of SMX. The initial molecule and these products contain the same number of carbon atoms, thus, same TOC values are expected. At doses higher than 35 kGy the degradation rate accelerates and above 50 kGy the TOC decreases very slowly again, due to the slow degradation of carboxylic acids mentioned.

The acute toxicity of SMX and its degradation products were investigated in air saturated 0.1 mM solutions. The decrease in luminescence of *Vibrio fischeri* bacteria is proportional to the increase in toxicity (inhibition). Toxicity increases as a function of dose and remains high (Fig. 2/B), even at high doses when almost all organics were mineralized as indicated by TOC and COD measurements. The results suggest the formation of inorganic radiolytic products causing high toxicity. During radiolysis considerable amount of H_2O_2 is generated, which is highly toxic to the test organisms used, as well. In Fig. 2/B we also show the toxicity in pure water containing H_2O_2 in the same concentrations as the irradiated solutions. It is obvious that the dependences of the two curves are similar. In a series of experiments H_2O_2 was removed from the irradiated SMX solutions by catalase enzyme. In this case, the toxicity was significantly lower. However, at the beginning the toxicity also increased probably due to organic products.

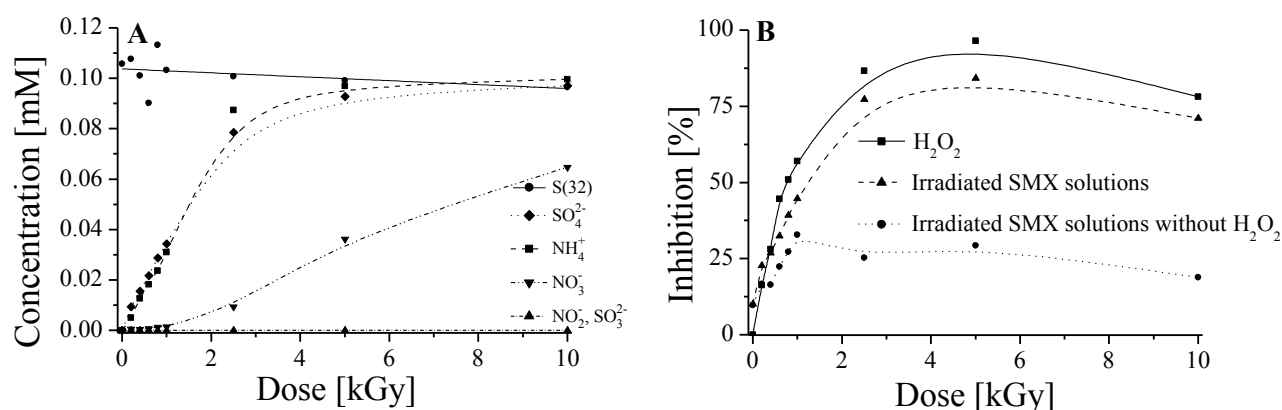


Fig. 2: Formation of inorganic ions containing S and N atoms (A) and inhibition values measured during the degradation of air saturated 0.1 mM SMX solutions at pH = 5.8 (B).

IV. CONCLUSIONS

In this study sulfamethoxazole was found to undergo degradation by ionizing radiation mainly due to $\cdot\text{OH}$ radicals, which create multiform hydroxylated derivatives as primary products. During the irradiation, aromatic molecules degrade completely already at low doses, while the sulphur content entirely transforms to SO_4^{2-} not to SO_3^{2-} . In the course of reactions NO_3^- and NH_4^+ were formed from the nitrogen content, while NO_2^- was not detectable. The removal efficiency in concentrated solutions, indicated by COD and TOC, provide evidence for complete mineralization. The sharp increase in toxicity at early stages of decomposition is primarily caused by H_2O_2 .

V. ACKNOWLEDGEMENT

The authors thank the Hungarian Science Foundation (NK 105802) for support. The assistance of Éva Kovács-Széles, Kornél Fél, György Pátzay and Emil Csonka in ICP-MS and ion chromatography experiments is greatly appreciated.

VI. REFERENCES

- [1] A.W. Petri Jr., In: L.L. Brunton et al (Eds.), Goodman & Gilman's the pharmacological basis of therapeutics, McGraw-Hill, New York, 2006, pp. 1111-1126.
- [2] P. Drillia et al, J. Hazard. Mater. 122 (2005) 259–265.
- [3] W. Baran et al, Chemosphere 65 (2006) 1295–1299.
- [4] Environmentally classified pharmaceuticals, 2012. URL (2013.09.09):
http://www.janusinfo.se/Global/Miljo_och_lakemedel/miljobroschyr_engelsk_2012_uppsala_g.pdf
- [5] W. Baran et al, J. Hazard. Mater. 196 (2011) 1–15.
- [6] C.G. Daughton, T.A. Ternes, Environ. Health. Persp. 107 (1999) 907–938.
- [7] B. Xu et al, [Bioresour. Technol. 102 \(2011\) 7069–7076](#).
- [8] D. Kolpin et al, Environ. Sci. Technol. 36 (2002) 1202–1211.
- [9] R. Loos et al, EU wide monitoring survey of polar persistent pollutants in European river waters, 2008. URL (2013.09.09):
http://www.researchgate.net/publication/23415597_EU-wide_survey_of_polar_organic_persistent_pollutants_in_European_river_waters
- [10] R. Andreozzi et al, Catal. Today 53 (1999) 51–59.
- [11] C. von Sonntag, Water Sci. Technol. 58 (2008) 1015–1021.
- [12] I. Oller et al, Sci. Total Environ. 409 (2011) 4141–4166.
- [13] A.G. Goncalves et al, J. Hazard. Mater. 239–240 (2012) 167–174.

A toxicitás változása szerves szennyezők ionizáló sugárzásos lebontásakor

Homlok Renáta*, Szabó László, Illés Erzsébet, Takács Erzsébet, Wojnárovits László

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

Absztrakt:

A szennyvíztelepet elhagyó kezelt víz esetében lényeges, hogy toxicitása kicsi legyen. Így vizsgálataink célja nemcsak annak megállapítása, hogy a szerves vegyület milyen szinten bomlott le, hanem azt is, hogy az esetleg nem alakult-e át a kiinduló vegyületnél még toxikusabbá. A kiválasztott modellvegyületeken és a besugárzásuk során keletkező termékeken végeztünk toxicitás vizsgálatokat. A besugárzott oldatok toxicitása nagy induló toxicitás esetén kezdetben csak kissé változott, míg kis induló toxicitás esetén esetleg erős növekedés tapasztalható főként az oldott O_2 jelenlétében keletkező H_2O_2 hatására. Nagyobb dózisoknál a toxicitás valamennyi esetben csökkent.

Abstract:

The effluents of wastewater treatment plants should have low toxicity. In our experimental work we followed not only the mineralization of organic pollutants, but measured the changes in toxicity during the irradiation treatment. Toxicity measurements were carried out on selected model compounds. In case of high toxicity of the non-irradiated solution, the toxicity just slightly changed in the first period of the treatment. In low toxicity solutions, mainly due to H_2O_2 formation, strong increase in toxicity was found. At higher absorbed doses the toxicity in all solutions considerably decreased.

BEVEZETÉS

Új gyógyszermolekulák tervezésénél a gyártóknak figyelembe kell venni azok toxikus hatását a környezetre. Sok esetben azonban a gyógyszermolekulák bomlástermékei lehetnek mérgezőek a növény és állatvilágra. A szennyvíztelepet elhagyó kezelt víz esetében lényeges, hogy toxicitása kicsi legyen. Így vizsgálataink során nemcsak azt vesszük figyelembe, hogy a szerves vegyület milyen szinten bomlott le (KOI, TOC), hanem azt is, hogy az nem alakult-e át a kiinduló vegyületnél még toxikusabbá.

A teljes ökotoxikológiai vizsgálatokhoz a három táplálkozási szintről (termelők (alga), fogyasztók (*Daphnia magna*), lebontók (*Vibrio fischeri*)) választanak egy-egy reprezentatív organizmust. Az általunk végzett vizsgálatok célja a sugárzás hatására történő változás nyomon követése. Méréseink nagy részében lumineszcens baktériumot használva vizsgáltuk a toxicitást változását

Fontos még kiemelni, hogy vizsgálataink célja nem az volt, hogy teljes képet kapjunk a keletkező vegyületek ökotoxicitását illetően, ehhez mindenképpen összetettebb, nemcsak egy fajspecifikus toxicitás mérés elvégzése lenne szükséges. Célunk annak megállapítása volt, hogy a kezelés során keletkező anyagok károsabbak, toxikusabbak-e a kezdeti molekulánál.

KÍSÉRLETI KÖRÜLMÉNYEK

A vizsgált vegyületeket a Sigma-Aldrich Kft-től vásároltuk. A besugárzást szobahőmérsékleten végeztük ^{60}Co γ forrással, 11,9 kGy h^{-1} dózisteljesítménnyel. A vizsgált molekulák és a képződött bomlástermékek toxikus hatásának változását *Daphnia magna* zooplankton (DAPHTOXKIT F^{TM}) és *Vibrio fischeri* baktérium (lumineszcens baktérium teszt LCK 480) akkut toxicitási tesztekkel vizsgáltuk ISO sztenderdek alapján. A zooplankton tesztkitet a MicroBioTests Inc. cég forgalmazza. A *Vibrio fischeri* tesztek eredményeit HACH Lange Lumistox 300 fotométer segítségével állapítottuk meg. A *Vibrio fischeri* baktériumot alkalmazó biolumineszcencia gátlási próba szélesan elterjedt és standard ökovizsgálat. A toxicitás változását a baktérium szuszpenzió fénykibocsátásának növekedése vagy csökkenése jelzi, a

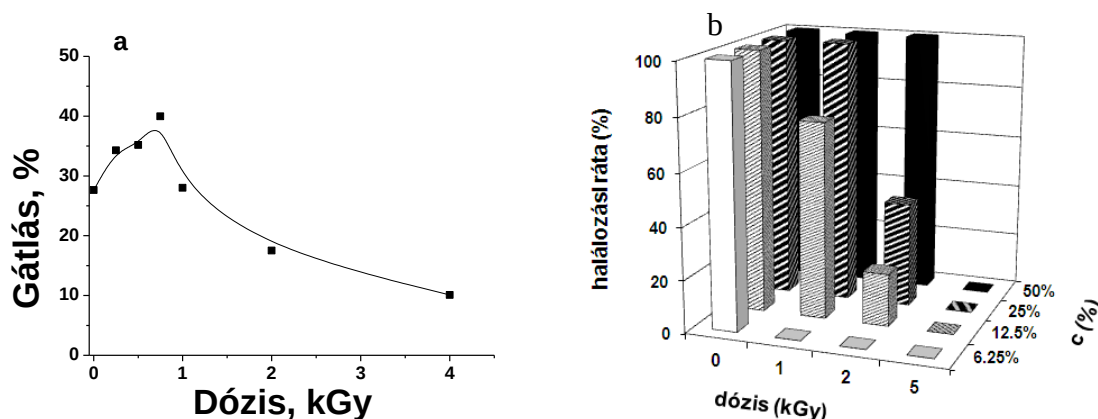
mérést 30 perces inkubációs idővel végeztük. EC_{50} -el jelölik azt a mintakonzentrációt, amelyik pontosan 50%-os gátlást vált ki. Egy adott vegyület toxicitásának jellemzésére gyakran használják a $-\log EC_{50}$ -értékeket.

EREDMÉNYEK

A vizsgált vegyületek közül az ibuprofen (IBF), a diklofenak (DCF), a 2,6-diklóranilin (DCA), a paracetamol, az aszpirin (ASA), és a szalicilsav (SA) toxicitásának követését mutatom be. Az értékelésbe további vegyületeket is bevettünk.

Az **ibuprofen** közepesen toxikus vegyület ($-\log EC_{50} = 4,03$ [1]). Hosszú távú hatása a különböző élőlényekre eddig még ismeretlen, ezért vizsgálatához két táplálkozási szintről választottunk tesztorganizmust. Az oldat *Vibrio fischeri* lumineszcens baktériummal mért toxicitása (1a. ábra) kezdetben az elnyelt dózissal nő, majd csökkent. Az ibuprofen bomlástermékei tehát toxikusabbak a kiindulási vegyületnél. A második tesztorganizmusunk a *Daphnia magna* zooplankton volt (1b. ábra). Az ibuprofen az alkalmazott koncentrációban nem mutatott toxikus hatást *Daphnia magna* zooplankton tesztben, míg a bomlástermékek okoztak némi mortalitást.

A két táplálkozási szinten végzett eredmények jó egyezést mutatnak, ezért a későbbiekben, csak a *Vibrio fischeri*vel kapott eredményeket mutatjuk be.

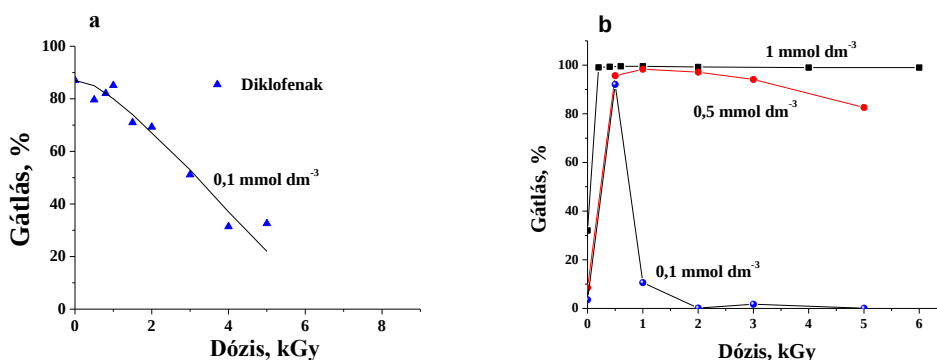


1. ábra: 0.1 mmol dm^{-3} koncentrációjú IBF toxicitás változása *Vibrio fischeri*vel és *Daphnia magna* mortalitás teszttel.

A **DCF** meglehetősen mérgező vegyület, $-\log EC_{50}$ értékére 4,36-at közöltek [1], mi 4,14 értéket állapítottunk meg. 1 kGy elnyelt dózis hatására a toxicitás gyakorlatilag változatlan (2a. ábra). A dózis növelésével csökkenő lumineszcencia-gátlás jelzi a csökkenő toxicitást. Tehát itt is a kis dózissal keletkező termékek mérgezőek. A bomlás jellemző terméke a DCA. A **DCA** $-\log EC_{50}$ értéke 4,97 [2], így nyolcszor kisebb koncentrációban okoz 50%-os lumineszcencia csökkenést, mint a DCF.

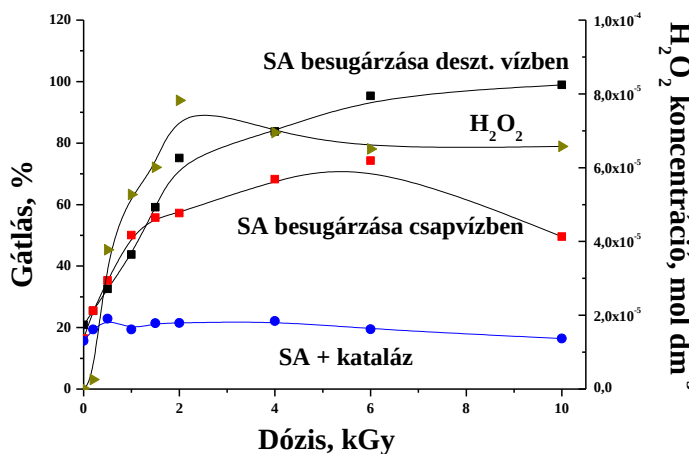
A **paracetamolnak** viszonylag kicsi a toxicitása: $-\log EC_{50} = 2,42$ [3]. A 1, 0,5 és $0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$ koncentrációjú oldatokat vizsgálva a fluoreszcencia kezdeti gátlása ~32, 10 és 3 %. A gátlás csökkenése 0,5 kGy-nél 90-99% (2b. ábra), ami mutatja, hogy a keletkező radiolízis termékek, többek között a hidrokinon és az acetamid, sokkal toxikusabbak, mint maga a paracetamol [4].

A dózis növekedésével csökken a fluoreszcencia gátlás mértéke, tehát vele együtt a toxicitás is. Az 1 mmol dm^{-3} koncentrációjú oldat besugárzása esetén 6 kGy-ig a toxicitás kismértékű csökkenése volt megfigyelhető. Az $0,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ -es oldat esetén a fluoreszcencia gátlás csökkenése ~ 3 kGy-nél kezdődik. Kisebbs koncentráció esetén ($0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$) 1 kGy dózissal besugárzás után a fluoreszcencia gátlás lecsökkent a besugározatlan minta szintjére.



2. ábra: A DCF és a paracetamol oldatok toxicitás változása.

A **szalicilátok** közepesen toxikus vegyületek ($-\log EC_{50} = 4,03$ [1]) [5,6]. A $0,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ oldatban a kezdeti lumineszcencia csökkenés 10-20%. Látható, hogy besugárzás hatására az oldat toxicitása 10 kGy-ig folyamatosan nő, utána csökken.



3. ábra: $0,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ koncentrációjú SA oldat toxicitás változása különböző körülmények között.

Tehát a keletkező termékek itt is toxikusabbak, mint a kiinduló vegyületünk. Besugárzás során oldott O_2 jelenlétében H_2O_2 keletkezik, ami önmagában is mérgező. Lebontására a toxicitás méréseink előtt az oldatainkhoz kataláz enzimet adtunk [7]. A 3. ábrán megfigyelhető, hogy így a toxicitás jelentős mértékben lecsökkent. Kis dózissnál a növekvő toxicitás arra utal, hogy a hidroxilezett aromás termékek nagy hozammal keletkeznek, majd ezek mennyisége a dózis növelésével fokozatosan csökken. A mérést csapvízes közegben is elvégeztük, a toxicitás ebben az esetben is kisebb lett. A csapvízben nyomokban található átmenetifém ionok ugyanis katalizálják a H_2O_2 lebomlását (Fenton-szerű folyamat).

ÉRTÉKELES

A toxicitással kapcsolatos tapasztalatainkat az 1. táblázatban foglaltuk össze. Eddigi méréseink alapján megállapítható, hogy ha a kiinduló molekulánk toxicitása kicsi (IBF, paracetamol, szalicilátok) akkor a besugárzás során keletkezett termékek toxicitása erősen jelentkezhethet, ha a kiindulási toxicitás nagy (DCF, DCA), akkor a keletkezett termékek toxicitás növelő hatása egyáltalán nem, vagy csak gyengén észlelhető. A besugárzás során, oldott O_2 jelenlétében keletkező H_2O_2 önmagában is nagyon mérgező. Méréseink egy részét kataláz enzim hozzáadásával is elvégeztük, kisebb toxicitás értékeket tapasztaltunk. A csapvízben végzett vizsgálatoknál, a nyomokban található átmenetifém ionok a kataláz enzimhez hasonlóan szintén

katalizálják a H₂O₂ lebomlását (Fenton-szerű folyamat), a toxicitás ebben az esetben is kisebb lett.

	-log EC50	sugárzás hatására a toxicitás
Diklofenak	4.36	kezdetben alig változik, majd csökken
2.6-diklóranilin	4.97	erősen csökken
Paracetamol	2.42	erősen nő
Aszpirin	3.44	nő
Szalicilsav	2.58	nő, kataláz enzim hatására a toxicitás enyhén csökken
Ibuprofen	4.03	mérsékelten nő
Klóramfenikol	4.2	mérsékelten nő
Fenuron	4.52	erősen nő, kataláz enzim hatására a toxicitás csökken
Diuron	3.37	erősen nő, kataláz enzim hatására a toxicitás enyhén csökken

1. táblázat: Toxicitási adatok a vizsgált vegyületekre.

A besugárzás kezdetén a reaktív gyökök ($\cdot\text{OH}$) kiinduló molekulákkal reagálnak. A dózis növelésével, ahogy a termékek koncentrációja nő, a reaktív intermedierek a kiinduló molekulák mellett a termékeket is lebontják. Az utóbbi reakció csökkenti a toxikus termékek koncentrációját és ezáltal a toxicitást is. A kiinduló molekulák elbomlásával nincs további forrása a toxikus termékek keletkezésének. A toxikus degradációs termékek keletkezése miatt, az oldatunk toxikus hatásának megszüntetéséhez, az elnyelt dózisonak nagyobbnak kell lenni, mint amennyi a kiindulási molekulánk elbontásához szükséges. Nagyobb dózisok hatására a toxikus hatás erősen csökkenthető.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Farré, M., Ferrer, I., Ginebreda, A., Figueras, M., Olivella, L., Tirapu, L., Vilanova, M., Barceló, D., Determination of drugs in surface water and wastewater samples by liquid chromatography-mass spectrometry: methods and preliminary results including toxicity studies with *Vibrio fischeri*. [J. Chromatogr. A, 2001, 938, 187-197.](#)
- [2] Sixt, S., Altschuh, J., Brüggemann, R., Quantitative structure-toxicity relationships for 80 chlorinated compounds using quantum chemical descriptors. [Chemosphere, 1995, 30, 2397-2414.](#)
- [3] Sirés, I. Electrochemical advanced oxidation processes for the removal of the drugs paracetamol, colifibric acid and chlorophene from waters. Doctoral thesis, 2006, 153-157.
- [4] Vogna, D., Marotta, R., Napolitano, A., d'Ischia, M. Advanced oxidation chemistry of paracetamol. UV/H₂O₂-induced hydroxylation/degradation pathways and ¹⁵N-aided inventory of nitrogenous breakdown products. *J. Org. Chem.* 2002, 67, 6143–6151.
- [5] Marques, C.R., Abrantes, N., Goncalves, F., Life-history traits of standard and autochthonous cladocerans: II. Acute and chronic effects of acetylsalicylic acid and metabolites. *Environ. Toxicol*, 2004, 19, 527–540.
- [6] Victor L.K. Jennings, Michael H. Rayner-Brandes, David J. Bird., Assessing chemical toxicity with the bioluminescent photobacterium (*vibrio fischeri*): a comparison of three commercial systems, *Water Res*, 2001, 35, 3448–3456.
- [7] Zona, R., Solar, S., Oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by ionizing radiation: degradation, detoxification and mineralization. *Radiat. Phys. Chem*, 2003, 66, 137–143.

Szalicilsav származékok sugárzásos degradációjának összehasonlítása

Szabó László^{*1,2}, Tóth Tünde², Homlok Renáta¹, Rácz Gergely¹,
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

Az acetilszalicilsav, illetve a hidrolízisével előálló szalicilsav, valamint származékuk, az 5-szulfo- szalicilsav ionozáló sugárzás indukált lebomlását vizsgáltuk UV-Vis spektroszkópia, HPLC elválasztást követő diódasoros vagy MS/MS detektálás, kémiai oxigén igény, teljes szerves széntartalom és toxicitás (*Vibrio fischeri*) méréseken keresztül. A hidroxilgyökök ezen molekulákat könnyen lebontották, első lépésként hidroxilált termékeket képezve mindhárom esetben. A melléktermékek, valamint a radiolízis során keletkező hidrogén-peroxid hatására a toxicitás kezdetben nőtt, majd csökkent a dózis függvényében. A dózis további növelésével teljes mineralizációt érthettünk el.

Abstract

Ionizing radiation induced degradation of acetylsalicylic acid, its hydrolysis product salicylic acid and a salicylic acid derivative, 5-sulpho-salicylic acid was investigated in dilute aqueous solutions by UV-Vis spectrophotometry, HPLC separation and diode-array or MS/MS detection, chemical oxygen demand, total organic carbon content and by *Vibrio fischeri* toxicity measurements. Hydroxyl radicals were shown to degrade these molecules readily, first degradation products were hydroxylated derivatives in all cases. Due to the byproducts, among them hydrogen peroxide, the toxicity first increased and then decreased with the absorbed dose. With prolonged irradiation complete mineralization was achieved.

I. BEVEZETÉS

A szalicilsavat és származékait gyakran alkalmazzák az iparban (gyógyszeripar, kozmetikai ipar) és a háztartásokban (tartósítószerként) is. A gyakori használatuk következtében rendszeresen detektálhatók a szennyvízben és a felszíni vizekben. Káros hatásuk felléphet a természetben, továbbá veszélyesek lehetnek az emberi szervezetre nézve is [1]. Az Aspirin (acetilszalicilsav) fájdalomcsillapítóként, lázcsillapítóként és gyulladáscsökkentőként is ismert. Szobahőmérsékleten az acetilszalicilsav (ASA) lassú hidrolízisen megy keresztül szalicilsavat (2-hidroxibenzoesav, SA) és ecetsavat eredményezve. Az 5-szulfo-szalicilsavat (2-hidrox-5-szulfobenzoesav, SSA) gyakran alkalmazzák különböző biológiai tesztek során. Az SA-ban és szulfo-származékában is erős hidrogén kötés lép fel a karbonil csoport és az orto helyzetű fenolos OH között.

Ezen munka során megvizsgáljuk és összehasonlítjuk a szalicilsav, az acetilszalicilsav és az 5-szulfo-szalicilsav sugárkémiai lebomlását.

II. KÍSÉRLETEK

A SA-t, az ASA-t, az SSA-t és a mérésekhez szükséges további vegyületeket a Spectrum-3D vagy Carlo Erba-tól szereztük be. A vizsgálatokat szobahőmérsékleten végeztük pufferálás nélkül, így mindhárom vegyület ionos formában volt jelen. (A SA, ASA és SSA pKa értékei: 2,97; 3,5; és 2,32).

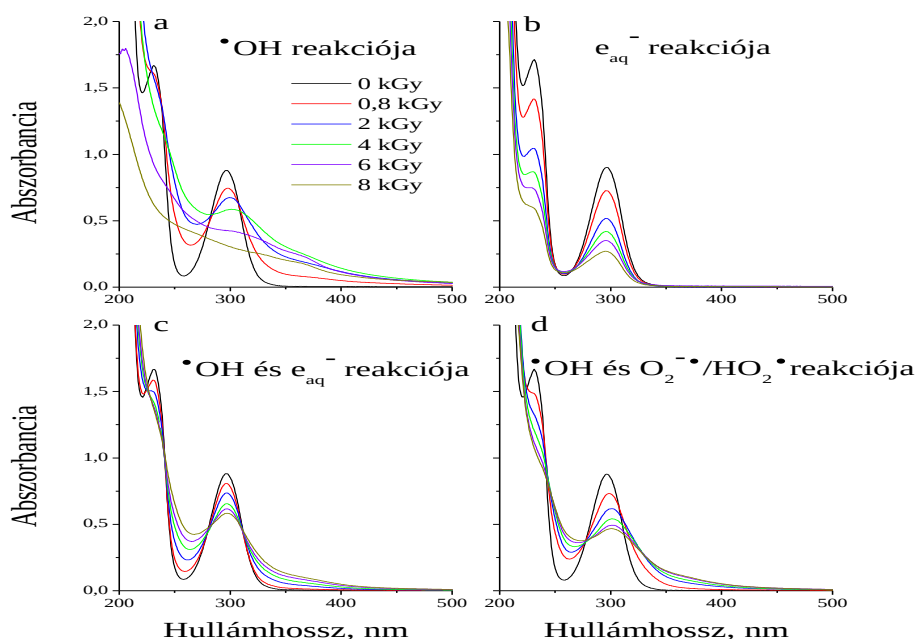
A besugárzást ⁶⁰Co γ -besugárzó berendezéssel végeztük 11,5 kGy/h dózisteljesítménnyel. A besugárzás indukált változások értékelése vagy az UV-Vis spektrumok felvételével vagy HPLC elválasztással történt. Két HPLC rendszert alkalmaztunk: a Rendszer1-ben Nucleosil 100 C18 5 μ m, 15x0,4 cm² kolonnát és Jasco MD-2015Plus diódasoros detektálást alkalmaztunk, a Rendszer2 esetén pedig a mintákat Agilent Technologies 6410 Triple Quad LC/MS berendezéssel vizsgáltuk.

A toxicitást lumineszcens baktérium teszttel, LANGE LUMISTox 300 készüléssel követtük [2,3]. A hidrogén-peroxid koncentrációt spektrofotometriás úton határoztuk meg komplexképzésen keresztül.

III. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELES

A. N_2O -dal telített oldatok ($\bullet OH$ reakció vizsgálata)

A víz radiolízise során a hidroxilgyökök ($\bullet OH$, 0,28 $\mu mol/J$) és a hidratált elektron (e_{aq}^- , 0,28 $\mu mol/J$) a fő reaktív intermedier. A hidrogén atom csak kis hozammal képződik ($H^\bullet$; 0,06 $\mu mol/J$) [4]. Az alábbiakban az SA abszorpciós spektrumait mutatjuk (1. ábra).

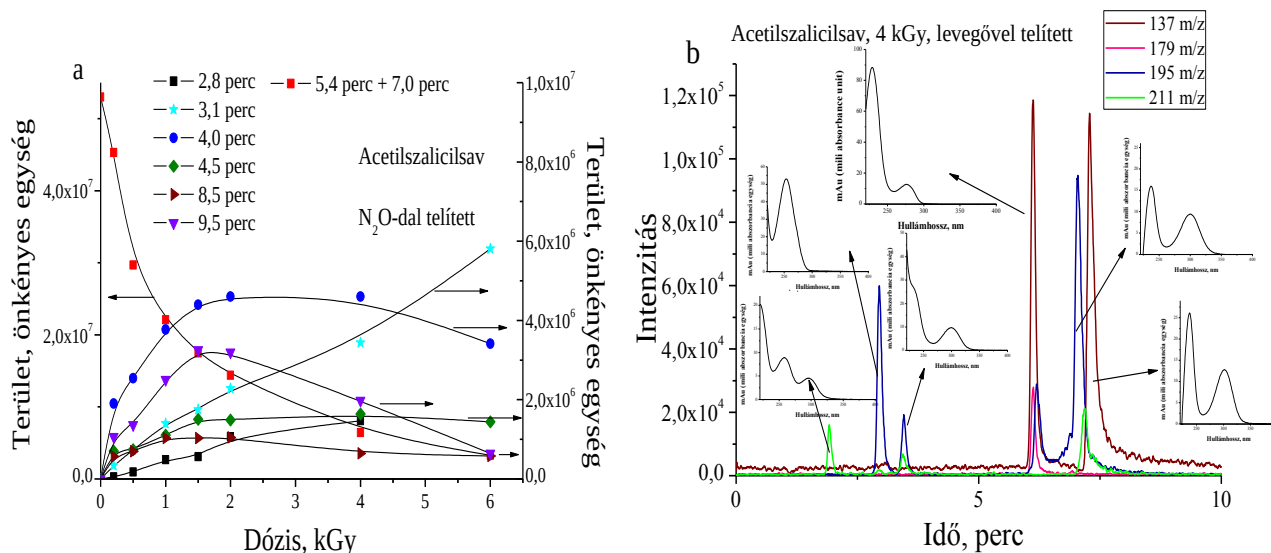


1. ábra: SA oldatok ($c = 0,25 \text{ mol/dm}^3$) abszorpciós spektrumai 0-8 kGy dózis tartományban N_2O -dal telített (a), N_2 -nel telített és $0,5 \text{ mol/dm}^3$ *terc*-butanol tartalmazó (b) illetve *terc*-butanol nélküli (c), és levegővel telített oldatok (d) esetén.

Az oldatok besugárzásakor a jellemző elnyelési sávok intenzitásai csökkennek, jelezve a változást az aromás rendszerben. A N_2O -dal buborékolgatott oldatokban (e_{aq}^- átalakul $\bullet OH$ -t eredményezve a következő reakcióban: $e_{aq}^- + N_2O + H_2O \rightarrow \bullet OH + OH^- + N_2$) a $\bullet OH$ támadásának következtében a szalicilsav esetén a $\pi \rightarrow \pi^*$ gerjesztési sáv csökkenését újabb elnyelési sáv képződése kíséri 300 nm fölött. Ez az új csoport nem figyelhető meg a N_2 -nel telített *terc*-butanol tartalmazó oldatokban ahol a e_{aq}^- a fő reakció partner (összehasonlítva az 1. a és b ábrát). A sáv 300 nm felett, a végtermék-vizsgálatainkat (lásd később) és az irodalmi adatokat alapul véve, a hidroxilált szalicilátok elnyelésének következménye [5]. Az abszorbancia $0,25 \text{ mmol/dm}^3$ -es oldatokban (1. a ábra) 350 nm körül növekszik 4 kGy dózis eléréséig majd csökken. A legnagyobb dózissal (8 kGy) besugárzott minta UV spektrumán az abszorbancia monoton csökken a hullámhossz növekedésével. Ez a maximum nélküli spektrum sok termék elnyelésének átlapolására utal. Az ASA oldatokban a hidrolízis következtében a szalicilát és acetilszalicilát ionok is jelen vannak: emellett a kis moláris abszorpciós koefficiens és a két ion jelenléte is megnehezíti a spektrum értékelését.

Miközben az acetilszalicilsav/szalicilsav koncentrációja csökken a 0-6 kGy tartományban, néhány termék koncentrációja monoton nő a dózissal (2. ábra). Más termékek koncentrációja növekszik (2 kGy dóziséig) és aztán csökken. Diódasoros detektálás eredményével aromás termékek figyelhetőek meg.

Az abszorpciós spektrumok és az MS/MS detektálás (Rendszer2), során kapott kromatogramok alapján megállapítottuk, hogy a monoton növekedő koncentrációjú termékek dihidroxi vegyületek, míg azok melyek maximum görbét írnak le az acetilszalicilsav/szalicilsav monohidroxi származékai. 6 kGy-nél, a legmagasabb dózisonál, a dihidroxi termékek határozzák meg a spektrumot. A dózis további növelésével a termékek száma növekszik, koncentrációjuk pedig csökken.



2. ábra: (a) Az ASA lebomlása 0,5 mol/dm³-es N₂O-dal telített oldatban és a termékek felépülése és lebomlása a dózis függvényében (diódasoros detektálással kapott kromatográfiai csúcsok integrálásával).

(b) 0,5 mol/dm³-es levegővel telített, 4 kGy dózissal besugárzott ASA oldat kromatogramja. A beillesztések néhány vegyület abszorpciós spektrumát mutatják diódasoros detektálással.

B. Levegővel telített oldatok

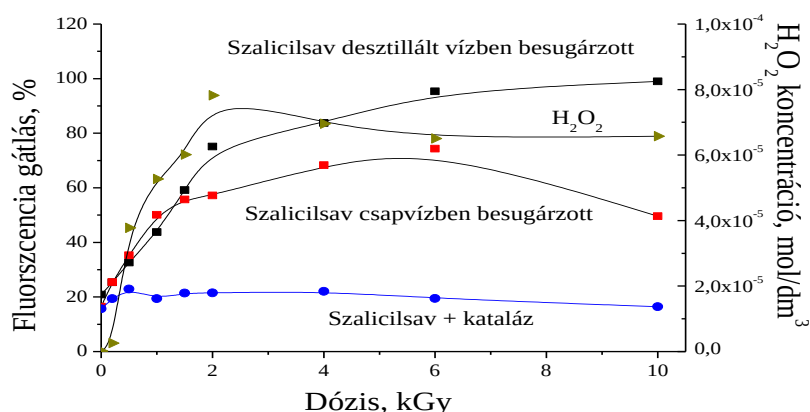
Levegővel telített oldatokban a e_{aq}^- és $H^\bullet$ reagál az O_2 -el szuperoxid anion/perhidroxil gyök párt képezve: $HO_2^\bullet/O_2^{\bullet-}$: $e_{aq}^- + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet-}$, $H^\bullet + O_2 \rightarrow HO_2^\bullet$. A perhidroxil gyök/szuperoxid anion párnak aromás vegyületekkel szemben kicsi a reaktivitása [6]. Levegős SA oldatban 8 kGy dózisonál ($\bullet OH$ 0,28 $\mu mol/J$, 1.d ábra) a minta abszorpciós spektruma hasonló a N₂O-dal telített 4 kGy-el besugárzott minta spektrumához ($\bullet OH$ 0,56 $\mu mol/J$, 1. a ábra).

A végtermékeket HPLC elválasztást követő tömegspektrometriás detektálással azonosítottuk (MS/MS, Rendszer2). Az SA esetén a N₂O-dal telített oldatokban négy vegyület jelenik meg a kromatogramon: 2,3-,2,4-, illetve 2,5-dihidroxibenzoesav és katechol, melyek a $\bullet OH$ 3-, 4-, 5-, és 1-helyzetű addíciójának eredményei [5]. Az SSA kezdeti bomlástermékei is hidroxilált molekulák.

Az ASA oldatok analízise során a molekulaion 179 m/z értékkel, 6,1 percnél mérhető, míg a szalicilát ion 137 m/z értékkel, 7 percnél (2. b ábra). 6,1 percnél pedig 2 tömeg határozza meg a spektrumot, 137 és 179 m/z értékkel. Tehát ennél az elúciós időnél mind az acetilszalicilát ion, mind a szalicilát ion jelen van. A szalicilát anion az acetilszalicilát hidrolízisének következményeként jöhet létre a tömegspektrométer ionforrásában. A kromatogramot főként 195 m/z értékű termékek dominálják, melyek a kiindulási molekula négy lehetséges hidroxilált származéka. Az ASA dihidroxi-származékai (211 m/z) szintén megfigyelhetők a termékek között.

Toxicitás változása a dózissal levegővel telített oldatokban

A szalicilátok toxikus vegyületek [7]. A lumineszcens *Vibrio fischeri* baktérium teszt alkalmazásával 30 perc inkubálási idő után a $0,5 \text{ mol/dm}^3$ SA oldatokban 10-20 %-os fluoreszcencia gátlást mértünk (3. ábra). A besugárzást követően a gátlás 10 kGy-ig növekedett, majd csökkent. A besugárzás közben, különösen oldott oxigén jelenlétében toxikus H_2O_2 mindig képződik. Koncentrációjának változását a dózissal a 3. ábrán zöld háromszög jelzi. A H_2O_2 elbontásához a mintákhoz kataláz enzimet adtunk a toxicitás mérés előtt [3], így a toxicitás nagymértékű csökkenését figyelhettük meg. A megmaradó toxicitás a kataláz jelenlétében hidroxilált aromás termékek következménye, melyek a kezelés kezdeti szakaszában képződnek nagy hozammal és aztán továbbalakulnak a dózis növelésével. Az előző kísérlet sorozatot megismételtük azonos körülmények között, az oldatokat azonban tisztított víz helyett csapvízzel elkészítve. A toxicitás így kisebbnek adódott, mert a csapvíz mindig tartalmaz nyomokban átmeneti fémeket, melyek katalizálják a H_2O_2 bomlását Fenton-szerű folyamatban.



3. ábra: Toxicitás teszt $0,5 \text{ mol/dm}^3$ levegővel telített szalicilsav oldatban kataláz enzim jelenlétében és enzim nélkül, valamint a H_2O_2 koncentrációja a besugárzás közben.

IV. ÖSSZEFOGLALÁS

Mindhárom vegyület és a hidroxilgyök reakciója során az első lépésben hidroxilált termékek képződnek. Hosszabb reakció során a szalicilátok dihidroxi származékai szintén megfigyelhetők. A hidratált elektron a szalicilátokat kisebb hatékonysággal bontja; a termékek pedig nem aromás jellegűek. A kísérletek azt mutatták, hogy a szalicilátok hatásosan lebonthatók besugárzásos technológia alkalmazásával.

V. KÖSZÖNETNYÍLVÁNÍTÁS

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

VI. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Tian, M., Adams, B., Wen, J., Asmussen, R.M., Chen, A. *Electrochim. Acta*. **2009**, 54, 3799.
- [2] Gunatilleka, A.D., People, C.F. *Anal. Chem.* **1999**, 36, 235.
- [3] Zona, R., Solar, S. *Radiat. Phys. Chem.* **2003**, 66, 137.
- [4] Spinks, J.W.T., Woods, R.J.: *An Introduction to Radiation Chemistry*, Third Edition, Wiley-Interscience: New York, **1990**.
- [5] Albarran, G., Schuler, R.H. *Radiat. Phys. Chem.* **2003**, 67, 279.
- [6] Jovanovic, S.V., Hara, Y., Steenken, S., Simic, M.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9881.
- [7] Marquez, C.R., Abrantes, N., Goncalves, F. *Environ. Toxicol.*, **2004**, 19, 527.

**2013. október 17.,
csütörtök**

további előadások

Szokatlanul nagy hiperfinom tér megfigyelése $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiPh}_2\text{Me})_2]_2$ molekuláris mágnesben Mössbauer-spektroszkópia segítségével

Kuzmann E.^a, Pechousek J.^b, Tucek^b J., Machala L.^b, Klencsár Z.^c, Homonnay Z.^a, Cuda J.^b, Szalay R.^a, Pápai M.^d, Zoppellaro G.^b és Zboril R.^b

^a ELTE Kémiai Intézet, Budapest,

^b Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Department of Experimental Physics, Faculty of Science, Palacky University, Olomouc, Czech Republic,

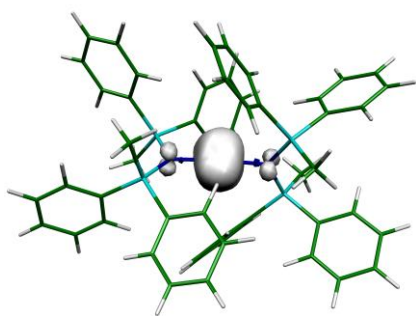
^c MTA Molekuláris Farmakológiai Intézet, TTK, Budapest,

^d MTA, RMKI, Wigner Intézet, HAS, Budapest

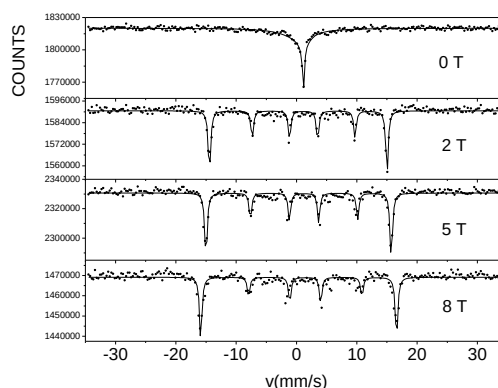
A molekuláris mágnesség a jelen tudományos és technológiai érdeklődés középpontjában áll. A jelenség, többek között, szokatlan geometriával rendelkező molekuláknál valósul meg. Ez történik, például, lineáris geometriájú, két atom által koordinált vas-komplexekben, amelyek sajátos elektromos és mágneses tulajdonságokkal rendelkeznek. $\text{Fe}(\text{C}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2)$ komplexben egy szokatlanul nagy hiperfinom mágneses tér 152-157 T fellépését találták 20 K alatt [1,2]. A szokatlanul nagy tér magyarázata a vas 3d elektronok nem-befagyott pályamomentumá-nak a tekintetbe vételén alapul.

Kisebb, de szintén szokatlanul nagy hiperfinom teret találtak olyan analóg lineáris komplexekben [3], ahol nitrogén atomok voltak a szén atomok helyett.

Munkánkban két nitrogén atom által koordinált vas-komplext $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiPh}_2\text{Me})_2]_2$ vizsgáltunk abból a célból, hogy kiderítsük, hogy ebben a vegyületben is fellép-e egy szokatlanul nagy hiperfinom mágneses tér, és ha fellép, akkor milyen kapcsolatban van a külső mágneses térrel és a molekula mágneses tulajdonságaival.



1. ábra. $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiPh}_2\text{Me})_2]_2$ szerkezete és spin sűrűsége a DFT számítások alapján



2. ábra. $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiPh}_2\text{Me})_2]_2$ ^{57}Fe Mössbauer spektrumai 5 K-en növekvő nagyságú külső mágneses térben mérve.

DFT számítások sikeresen optimalizálták a molekula geometriát. A számított szerkezet (1. ábra) jól egyezik a röntgendiffraktometriával meghatározott szerkezettel.

A $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiPh}_2\text{Me})_2]_2$ ^{57}Fe Mössbauer spectrumaiban külső mágneses tér nélkül nem lépett fel mágneses felhasadás még 5 K-n sem. $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiPh}_2\text{Me})_2]_2$ (2. ábra). Azonban, jól feloldott mágnesesen felhasadt spektrumot találtunk szokatlanul nagy

$B \approx 92\text{T}$ belső mágneses térrel 5 K-en 0.1 T külső mágneses tér alkalmazása esetén. A külső mágneses tér 8 T értékig való növelésével a hiperfinom tér növekedését tapasztaltuk. 0.1 T külső térben megvizsgáltuk a Mössbauer-spektrumok hőmérsékletfüggését is. 20 és 30 K-n talált relaxációs spektrumok alapján meghatároztuk a relaxációs folyamat paramétereit, amelyek molekuláris mágnesekre jellemző tartományba esnek.

A $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiPh}_2\text{Me})_2]_2$ molekulában megfigyelt szokatlanul nagy hiperfinom tér Fe^{2+} 3d elektronok nem-befagyott pályamomentumának járulékanak a következménye ebben két atom által koordinált nagyspinű $\text{Fe}(\text{II})$ -komplexekben. Ugyanakkor azt is kimutattuk, hogy a N-Fe-N kötés szögének eltérése 180° -tól összefüggésben van a hiperfinom tér nagyságával.

Ezen eredményeink összhangban vannak a mágneses mérésekkel talált hiszterézis és mágneses átmeneti hőmérsékletre vonatkozó eredményeinkkel is.

[1] Reiff WM, LaPointe AM, Witten EH, J Am Chem Soc. 126, (2004) 10206.

[2] Kuzmann E, Szalay R, Vértes A, Homonnay Z, Pápai I, de Chatel P, Klencsár Z, Szepes L, Struct. Chem. 20, (2009) 453.

[3] Reiff WM et al, J. Am. Chem. Soc. 131 (2), (2009) 40.

Vasionok koordinációs és oxidációs állapotváltozásainak követése porózus ferriszilikátokban in situ Mössbauer spektroszkópiával

Lázár Károly

MTA Energiatudományi Kutatóközpont, EKBI, NAL, Budapest

Mikro- és mezopórusos ferriszilikátokban a Fe^{2+} és Fe^{3+} ionok jól megkülönböztethetők Mössbauer spektroszkópiával. A mikropórusos zeolit-analóg ferriszilikátok szabályos kristályszerkezettel rendelkeznek, jellemző pórus-, ill. csatornaátmérőjük kb. 0,5 nm. A szabályos szerkezetben a vasionok kétféle pozíciót foglalhatnak el: vagy beépülnek a vázba izomorf szubsztitúcióval a tetraéderes („framework”, FW) helyekre, vagy rácsközi, ún. töltéskompenzáló („extra-framework”, EFW) helyzetet foglalnak el. A mezopórusos ferriszilikátok jellemző csatornaátmérője 3-5 nm (egy nagyságrenddel nagyobb, mint az előbbi, mikropórusos ferriszilikátoké). Ezekben az anyagokban a pórusfalak szerkezete kevésbé rendezett, részben amorfak. A vasionok itt is beépíthetők a pórusfalba, de itt már többféle koordinációjú helyet foglalhatnak el, az előbbi FW / EFW megkülönböztetés itt már nincs értelmezve.

A porózus ferriszilikátok különböző területeken nyerhetnek alkalmazást (szorpció, katalízis, stb.). Alkalmazásuk során a vasionok pozíciója, oxidációs állapota is változhat. Az előadásban a különböző helyzetben lévő vasionok hasonló kezelések során megmutatkozó különböző viselkedését mutatjuk be néhány példán. (A kezelések: evakuálás, redukció, oxidáció 300 – 400 °C-on.)

Bemutatjuk EFW ionok viselkedését mikropórusos Fe-LTA zeolitban, valamint EFW és FW ionok együttes viselkedését Fe-FER zeolitban. A vasionok mezopórusos rendszerekben mutatott sajátosságait néhány Fe-MCM-41minta viselkedésével illusztráljuk. Nem csak az általában használatos Mössbauer-spektroszkópiai paraméterek (izomér eltolódás és kvadrupólus felhasadás), hanem egy másik, kevésbé szokásosan vizsgált paraméter, a Mössbauer-effektus valószínűségének (f-faktor) változásait is megmutatjuk. A FW, EFW és a mezopórusok falában elhelyezkedő vasionok viselkedését összehasonlítjuk a koordinációs változások, a $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ (reverzibilis) redukció és a kötéseerősség (f-faktor) szempontjaiból.

Irodalom:

K. Lázár, Transition metal ions in zeolites: case of iron, Chapter 11 in: Zeolites: Synthesis, Chemistry and Applications (Eds: M.K. Andreyev and O.L. Zubkov), Novapublishers, (2012) 251-260

(open access: http://www.novapublishers.com/catalog/product_info.php?products_id=36793)

Mikroszkópikus és makroszkópikus fázisszétválások versengése helyettesített kobaltátokban

Németh Zoltán, Szabó András, Bogdán Csilla, Nagy Dénes Lajos és Vankó György

Wigner Fizikai Kutatóközpont, Magyar Tudományos Akadémia,
1121 Budapest Konkoly-Thege út 29-33.
nemeth.z@wigner.mta.hu

A kationhelyettesítés hatására létrejövő magnetoelektromos fázisszétválás (MEPS) során különböző, elektromos és mágneses tulajdonságaikban eltérő, néhány 10-100 nanométer méretű fázisok jönnek létre. Ez a jelenség jellemzően összetett átmenetifém-oxidokban, pl. kuprátokban, manganátokban vagy kobaltátokban található meg [1]. A különböző fázisok közötti versengés különösen összetett, és erősen függ a hőmérséklettől, a külső és belső nyomástól illetve az elektronlyuk-dópolástól. Mindezek mellett a fázisokat kialakító elektromos és mágneses átalakulások kölcsönhatása, együttes megjelenése a MEPS effektust különösen érdekessé teszi a spintronika számára. A MEPS effektus egyik legismertebb képviselője a $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ stb.; $x < 0.5$) összetételű perovszkit anyagcsalád, amely a fázisszétválás miatt kialakuló kolosszális mágneses ellenállás mellett különösen összetett fázisdiagrammal is rendelkezik [1,2,3].

A lantán helyén történő Sr^{2+} helyettesítés egy együttes félvezető-vezető illetve spinüveg-ferromágnes átmenetet eredményez kb. $x = 0.17$ összetételnél ezekben a perovszkitokban, köszönhetően a nanométeres fázisszétválásnak. A stronciumionok azonban több különböző mikroszkópikus változást okoznak a rendszerben (elektronlyuk-bevitel, nagyobb ionsugara miatt kisebb lesz a romboéderes kristálytorzulás, a Co^{3+} ionok spinje megváltozik stb.), így nagyon nehéz egyértelmű összefüggést találni a mikroszkópikus hatások és a makroszkópikus változások között. Legutóbbi Mössbauer- és szinkrotron röntgenspektroszkópai vizsgálataink alapján sikerült közvetlen kísérleti bizonyítékát adni a nanométerű fázisszétválásnak a Sr^{2+} helyettesített kobaltátokban még magas hőmérsékleten is, illetve sikerült egy egyszerű modellel leírni ezen fázisok kialakulását mind a hőmérséklet, mind az összetétel függvényében [4,5].

A stronciummal szemben a kétértékű kalcium jó közelítéssel azonos ionméretű, mint a helyettesítendő lantanionok, így ígéretes lehetőség arra, hogy szétválasszuk a méretkülönbségből és a lyukdópolásból eredő hatásokat. A $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ vegyületcsalád valóban egyszerűbb fázisdiagrammal rendelkezik, mint a stronciumos analógok: az elektromos fázisátmenet folytonosabb, a mágneses alapállapot még kis helyettesítéseknél is ferromágneses (a Sr-analóg spinüveg helyett) [3,6,7]. A részletes szerkezetvizsgálatok azonban rámutattak arra, hogy a kalciumhelyettesítés egy új, ortorombos kristályfázist eredményez, ami az eredeti romboéderes fázissal verseng egy elég széles, $0.1 \leq x \leq 0.5$ tartományban [6,7]. A ^{57}Co emissziós Mössbauer-spektroszkópia és a szinkrotrononoknál elérhető nagyfelbontású röntgenspektroszkópiák lokális szondájuk révén meg tudják különböztetni mind a különböző kristályszerkezetű (makroszkópikus fázisszétválás), mind a különböző lokális elektromos és mágneses környezetű (mikroszkópikus fázisszétválás) részeket, így kiváló módszerek arra, hogy tisztázzuk a $\text{LaCoO}_3/\text{CaCoO}_3$ szilárd oldattal kapcsolatos felvetéseket.

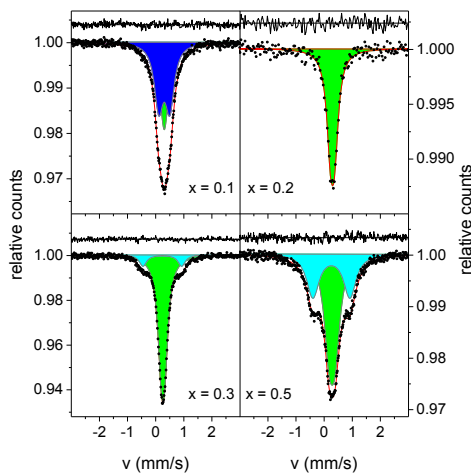


Figure 1. ^{57}Co Mössbauer spectra of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ samples at room temperature

- [1] C. He, S. El Khatib, J. Wu *et al.* EPL 87 (2009) 27006.
- [2] J. Wu and C. Leighton Phys. Rev. B 67 (2003) 174408
- [3] M. Kriener, C. Zobel, *et al.* Phys. Rev. B 69 (2004) 094417.
- [4] Z. Németh, Z. Homonnay, J. M. Greneche *et al.* Eur. Phys. J. B 57 (2007) 257
- [5] Z. Németh, D. L. Nagy, G. Vankó *et al.* Phys Rev B 88 (2013) 035135
- [6] D. Phelan, D. Louca, *et al.* Phys. Rev. B 76 (2007) 104111.
- [7] M. Kriener, M. Braden, *et al.* Phys. Rev. B 79 (2009) 224104.

Competing microscopic and macroscopic phase separation in Ca-doped lanthanum cobaltate perovskites

Z. Németh, A. Szabó, Cs. Bogdán, D.L. Nagy and G. Vankó

Wigner Research Centre for Physics, Hungarian Academy of Sciences,
1121 Budapest Konkoly-Thege út 29-33., Hungary
nemeth.z@wigner.mta.hu

Doping-fluctuation-driven magneto-electronic phase separation (MEPS), the spatial coexistence of multiple electronic and magnetic phases even in the absence of chemical segregation, is ubiquitous in complex oxides such as cuprates, manganites and cobaltates where the phases separate into nanoscopic clusters with stable ferromagnetic order in a non-magnetic matrix [1]. These nanoscale phases, which differ starkly in both conductivity and magnetic order, compete in an unexpectedly complex manner as a function of temperature, external and chemical pressure as well as hole doping. Moreover, the resultant cooperativity between the electronic and magnetic states is a promising feature in spintronics. MEPS is expected to occur in the perovskite type oxides with compositions $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ etc. and $x < 0.5$), which exhibit not only colossal magnetoresistive (CMR) effects developed by spin-dependent transport between isolated clusters, but also an exceptionally rich phase diagram as a function of temperature, external and chemical pressure, hole doping etc. [1,2,3].

While Sr doping on the lanthanum site results in a cooperative transition from a semiconducting spin glass to a metallic ferromagnet at about $x = 0.17$ doping rate due to nanoscopic MEPS, the numerous effects of Sr^{2+} doping (introduction of an electron hole, less rhombohedral distortion due to the bigger ionic radius, spin transition of the Co^{3+} ion etc.) makes it very difficult to clarify the local roots of these intriguing transitions. Still, our recent Mössbauer studies on these Sr-doped perovskites enabled the direct observation of the nanoscale phase separation and helped to describe its evolution with doping and temperature [4,5].

Divalent calcium, however, has an ionic size very similar to that of La^{3+} , so it promises a simple tool to separate the effects of hole doping and chemical pressure. Indeed, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ shows a phase diagram, which is more plain than that of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$: the electronic transition is swift, while the magnetic ground state is usually characterized as a clear ferromagnet even at low dopings [3,6,7]. However, detailed structural investigations revealed that calcium doping introduces a new, orthorhombic crystallographic phase, which competes with the rhombohedral phase in a wide range of doping $0.1 \leq x \leq 0.5$ [6,7].

Thus, ^{57}Co emission Mössbauer spectroscopy, as a local tool to distinguish different crystallographic phases as well as different electronic and magnetic states of the cobalt ions, can help to elucidate many of the pending questions regarding both the nature of the $\text{LaCoO}_3/\text{CaCoO}_3$ solid solution (a matter of macroscopic phase separation) as well as to observe the local electronic and magnetic changes in the lightly electron-hole doped LaCoO_3 perovskite (a nanoscopic magneto-electronic phase separation). The competition of these two phenomena provides a fascinating field for a local spectroscopic tool, like Mössbauer spectroscopy.

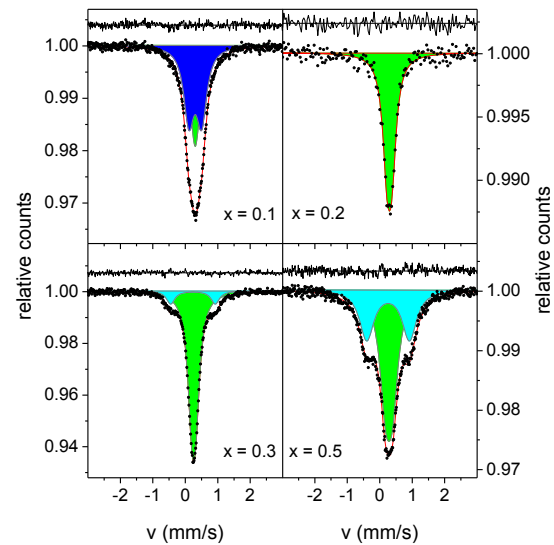


Figure 2. ^{57}Co Mössbauer spectra of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ samples at room temperature.

- [1] C. He, S. El Khatib, J. Wu *et al.* EPL 87 (2009) 27006.
- [2] J. Wu and C. Leighton Phys. Rev. B 67 (2003) 174408
- [3] M. Kriener, C. Zobel, T. Lorenz *et al.* Phys. Rev. B 69 (2004) 094417.
- [4] Z. Németh, Z. Homonnay, J. M. Greneche *et al.* Eur. Phys. J. B 57 (2007) 257
- [5] Z. Németh, D. L. Nagy, G. Vankó *et al.* Phys Rev B 88 (2013) 035135
- [6] D. Phelan, D. Louca, K. Yamada *et al.* Phys. Rev. B 76 (2007) 104111.
- [7] M. Kriener, M. Braden, T. Lorenz *et al.* Phys. Rev. B 79 (2009) 224104.

Vas-leonardit komplexek vizsgálata Mössbauer spektroszkópiával

Kovács K.¹, Fodor F.², Czech V.², Lucena J. J.³, Santos-Rosell S.³, Hernández-Apaolaza L.³

¹Magkémiai Laboratórium, Kémiai Intézet, ELTE, Budapest

²Növényélettani és Molekuláris Növénybiológiai Tanszék, ELTE, Budapest

³Agricultural Chemistry Department, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid

A talajok minőségének javítására régóta alkalmazott eljárás a különböző eredetű szerves anyagok talajhoz történő hozzáadása. Ezek közül kiemelkedő jelentőségűek a huminsav tartalmú anyagok. Ez utóbbiak olyan természetes eredetű komplexképzők, melyek alkalmasak a növények számára megfelelő mikroelem ellátást biztosítani. Ez a vas szempontjából különösen fontos, mivel a vashiány a meszes talajok esetén világszerte jelentős problémát okoz. A lignitből, ill. leonarditból kivont huminsavakat a mediterrán területeken már elterjedten alkalmazzák talajjavításra különböző gyümölcsfaültetvényeken.

Jelen munkában Fe(II) és Fe(III) sók leonarditból kivont, vízdíszható huminsavakkal (LN) alkotott komplexek Mössbauer-spektroszkópiás vizsgálatát mutatom be az előállítás során alkalmazott különböző pH, illetve vas:ligandum arány esetén. Emellett uborka (*Cucumis sativus*) növényen végzett hatékonyság-vizsgálat eredményét is ismertetem.

A különböző Fe-LN komplexek Mössbauer-spektrumai mind +2, mind +3 oxidációs állapotban lévő vas együttes jelenlétét mutatják: két ns Fe^{2+} ($\delta \sim 1.4 \text{ mm s}^{-1}$ és $\Delta \sim 2.9$ és 2.2 mms^{-1}) és egy ns Fe^{3+} ($\delta \sim 0.5 \text{ mms}^{-1}$ és $\Delta \sim 0.8 \text{ mms}^{-1}$) jelenlétét mutatják. Hasonló komponensek mutathatók ki korábbi, Fe^{2+} -humátok Mössbauer vizsgálata esetén, melyek elsősorban Fe^{2+} -karboxilátokhoz rendelhetők. A spektrumban azonosított Fe^{3+} komponens valószínűleg egy $\text{Fe}_x(\text{OH})_y(\text{LN})_z$ összetétellel jellemezhető oligomer vaskomponenstől származhat. Ez a Fe^{2+} -LN oxidációra való érzékenységet és a Fe^{3+} komponens részleges hidrolízisét mutatja. Mind az oxidáció, mind a hidrolízis jelentősen befolyásolhatja a vas növények számára történő elérhetőségét, hasznosulását.

A növényélettani mérések (fotoszintetikus rendszer működésének vizsgálata) alapján megállapítható, hogy a Fe^{3+} -LN komplex a szintetikus kelátképzőkkel (pl. EDDHA) azonos mértékben képes - tápoldatban alkalmazva - a vashiány tüneteit megszüntetni.

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

Bodai Agyagkő Formáció radionuklid-megkötésének mikroskálájú jellemzése szinkrotronsugárzással végzett vizsgálatokkal

Osán János, Török Szabina, Zagyvai Péter, Kéri Annamária, Fábián Margit, Gergely Felicián

*MTA Energiatudományi Kutatóközpont
Környezetfizikai Laboratórium*

Több európai országban az agyagos kőzeteket tartják a legalkalmasabbnak a nagyaktivitású radioaktív hulladék mélygeológiai tárolására. Magyarországon a Bodai Agyagkő Formáció (BAF) került a vizsgálatok középpontjába, mint a tervezett tároló befogadó kőzete. Az agyagos kőzetek fontos előnye, hogy radionuklid visszatartó képességük erős a nagy szorpciós kapacitásuk miatt. A megkötés folyamatát meghatározó fizikai kémiai paraméterek részletes ismeretéhez makroszkopikus (nedves kémiai) és mikroskálájú mérések kombinációja szükséges. A szinkrotronsugárzásra épülő mikroszkopikus röntgenfluoreszcencia (mikro-XRF), -diffrakció (mikro-XRD) és -abszorpció (mikro-XAS) elegendően érzékenyek ahhoz, hogy velük radioaktív nyomjelzők felhasználása nélkül legyen vizsgálható a megkötés. Célunk a nagyaktivitású radioaktív hulladékban várhatóan nagy koncentrációban jelen lévő radionuklidok megkötésének jellemzése inaktív vagy természetes analóg ionok – Cs(I), Ni(II), Nd(III) és U(VI) – felhasználásával. A BAF reprezentatív magmintáiból készült vékonycsiszolatokat 72 órás szorpciós kísérletnek vetettük alá, alapoldatként szintetikus pórúsvizet alkalmazva. A megkötésért felelős ásványi fázisokról az 5 µm-es felbontással felvett mikro-XRF elemeloszlási térképekből is információt nyerhettünk többváltozós statisztikai módszerek alkalmazásával. A fázisok jelenlétét a mikro-XRD mérések igazolták. A Cs(I) és Ni(II) esetén főképpen az agyagos mátrix illit- és szmektit-tartalma felelős a megkötésért, a Nd(III) és U(VI) esetén az üregkitöltő ásványok is jelentős szerepet játszanak. A mikro-XAS mérésekből szorpcióra és új fázis keletkezésére egyaránt következtethettünk.

Toronforrások készítése toron kalibrációs kamrához

Fábián Ferenc¹, Csordás Anita², Hegedűs Miklós¹, Kovács Tibor¹, Somlai János¹

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

²*Radioökológiai Tisztaságért Társadalmi Szervezet, Veszprém*

Az utóbbi időben végzett felmérések rámutattak arra, hogy a toronkoncentráció pontos meghatározása több okból is szükséges. A hosszú távú felmérések során az aktív mérőműszerek nehezen, vagy nem használhatók. Ezek helyett az integrális mérőeszközök, az ún. nyomdetektorok használata terjedt el. Az integrális detektorok használatához fontos azok kalibrációjának megoldása. Ehhez jól szabályozható kalibráló kamrára van szükség, azonban a toron rövid felezési ideje miatt méréstechnikai nehézségek lépnek fel. Az utóbbi időben a Pannon Egyetem Radiokémiai és Radioökológiai Intézetében kialakításra került egy toronkamra, azonban az eddig elvégzett vizsgálatok rámutattak, hogy a pontosabb működés érdekében annak továbbfejlesztésére van szükség.

A fejlesztés első lépése az optimális toronforrás kiválasztása. Mint az az előzetes kísérletek során bebizonyosodott, a jelenleg rendelkezésre álló toronforrás a toron radonmérést zavaró hatásának vizsgálatához megfelelő, de a kalibrációhoz több, különböző aktivitású toronforrás készítésére, és azok tulajdonságainak a kamra paramétereire gyakorolt hatásának vizsgálatára van szükség. Ennek célja a forrás anyagának morfológiai tulajdonságai és a kialakuló toronfluxus közötti összefüggések feltárása. Ez komplex mérési módszerrel valósítható meg, amely magába foglalja az alkalmazott anyagok morfológiai tulajdonságainak (porozitás, fajlagos felület stb.) meghatározását, illetve a torongáz emanációjának és exhalációjának mérését.

Ebben a munkában 27 toronforrást készítettünk. Mátrixanyagként három eltérő morfológiájú kerámiatípust használtunk, három különböző tóriumtartalommal. A masszából golyókat formáztunk, majd három különböző hőmérsékleten (200, 600, 900 °C) kiégettük. A minták fázisanalitikai vizsgálatát por-röntgen diffrakciós módszerrel, pórusméret-eloszlását higanypenetrációs módszerrel végeztük. A források toronemanáló-képességét akkumulációs módszerrel határoztuk meg. Az eredmények alapján megadtuk a kalibrációs folyamathoz optimális toronforrás gyártási paramétereit.

Preparation of thoron sources for thoron calibration chamber

Ferenc Fábán¹, Anita Csordás², Miklós Hegedűs¹, Tibor Kovács¹, János Somlai¹

¹*Institute of Radiochemistry and Radioecology, University of Pannonia, Veszprém*

²*Social Organization for Radioecological Cleanliness, Veszprém*

Surveys recently performed showed that the precise determination of thoron concentration is important for several reasons. During the long time surveys the application of active measuring devices is difficult, or not possible. Instead of these the integral measuring devices, known as track detectors, are commonly used. However, the calibration of the detectors is important for the evaluation of the measurement data. For this purpose, a highly controllable calibration chamber is needed; however, several measurement technical problems occur owing to the short half-life of thoron. Recently, a thoron chamber was developed in the Institute of Radiochemistry and Radioecology, but the examinations performed up to now showed that the improvement of the chamber is needed for the more accurate operation.

The first step of the improvement is to choose the optimal thoron source. The preliminary experiments proved that the thoron source presently available is appropriate for the examination of the radon measurement disturbing effect of thoron, but for the calibration the preparation of more thoron sources with different concentration levels and the examination of their parameters' effects on the chamber's properties are needed. The aim of this is to explore the correlations between the properties of the source's material and the thoron flux produced. This means a complex procedure which contains morphological characterisation (determination of specific surface area and pore size distribution) and thoron emanation and exhalation measurements as well.

In this work the preparation of 27 thoron sources has been carried out. Three types of ceramics with different morphological properties were used as a matrix material with three different thorium contents. Spheres were formed from the dollop and they were fired at different temperatures (200, 600, 900 °C). The phase analysis of the samples was performed by powder X-ray diffraction method. The pore size distribution was determined by mercury penetration method. The thoron emanation was measured with accumulation chamber. Based on the results the preparation parameters of the thoron source optimized for the calibration procedure have been given.

Immobilizált cézium tartalmú zárt sugárforrások gyártása használt források újrahasznosításával

Kardos Richárd ¹, Bátor Gergő ², Kovács Tibor ¹, Kádár L. Péter ³, Pálfi Tamás ³

¹ *Pannon Egyetem, Radiokémiai és Radioökológiai Intézet*

² *Radioökológiai Tisztaságért Társadalmi Szervezet*

³ *Izotóp Intézet KFT.*

A globális terrorfenyegetésség növekedésével a potenciálisan piszkos bombaként felhasználható zárt sugárforrások gyártástechnológiájának folyamatos fejlesztése egyre fontosabbá válik. A környezetbe kijutás kockázata radioaktív specieszek oldhatatlan mátrixba történő ágyazásával csökkenthető. Ebben a munkában a Cs-137 források esetében végzett kutatásokról szeretnénk beszámolni.

Célunk olyan nanopórusos rendszerek alkalmazása (pl.: zeolit, titanoszilikát, kerámia), amelyekben szelektív megkötés játszódik le. Ezekben a rendszerekben az ionok szelektíven megkötődnek és nehezen mobilizálhatóvá válnak.

A titanoszilikátok sokoldalú anyagok, magas az ioncserélő kapacitásuk, gyors a szorpció kinetikája, ellenáll magas besugárzási dózisoknak és már 800 °C-on módosul a szerkezetük, üvegfázis alakul ki, ezáltal oldhatatlanná teszi a megkötött anyagokat. A titanoszilikátokon kívül szóba jövő beágyazó anyagok különböző típusú kerámia minták.

A fent említett mintákból inaktív cézium hozzáadásával próbatesteket gyártottunk, melyeket különböző hőmérsékleteken kiégettünk. A kiégetést követően kioldódási kísérleteket hajtottunk végre, majd ICP-vel meghatároztuk a kioldott cézium aktivitáskoncentrációját.

A kutatás során kapott eredmények olyan új, hatékony protokoll fejlesztését teszik lehetővé, mely alkalmazható zárt sugárforrások újrahasznosítása, biztonságosabbá tétele kapcsán.

Production of immobilized cesium-containing closed sources by recycling used sources

Richárd Kardos¹, Gergő Bátor², Tibor Kovács¹, Kádár L. Péter³, Tamás Pálfi³

¹ *University of Pannonia, Institute of Radiochemistry and Radioecology*

² *Social Organization for Radioecological Cleanlines*

³ *Institute of Isotope Co., Ltd.*

With the rising of the global terrorist threat the improvement of the production technology of closed sources potentially able to be used for dirty bomb production becomes more and more important. The risk of radioactive species getting out into the environment can be decreased by embedding those species into insoluble matrices. This work presents our research on Cs-137 sources.

Our aim is the application of nano-porous systems (e. g. zeolite, titano silicate, and ceramics) in which selective transport occurs. In these systems the ions are bound selectively, and become difficult to mobilize.

Titano silicates are versatile materials, their ion exchange capacity is good, the kinetics of the sorption is fast, they resist big exposure doses and already at 800 °C there are changes in the structure of the titano silicates, glass phase is formed, thus making insoluble the bound materials. Other possible binders are the ceramics.

From the materials were made test samples by adding inactive cesium, and the samples were fired at different temperatures. After this leaching tests were performed and the activity concentration of the leached cesium was measured with ICP. The results allow the development of a new effective protocol, which can be applied for the recycling of closed sources, and making them safer.

**2013. október 18.,
péntek**

Mecseki uránbánya rekultivált zagyártározójának fedőrétegében a Rn-222, Ra-226 és Pb-210 radionuklidok vertikális eloszlásának meghatározása

J. Jónás¹, J. Somlai¹, T. Kovács¹, Z. Sas¹, A. Várhegyi², Z. Gorjanác³

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

²MECSEK-ÖKO Zrt. 7633 Pécs, Esztergár Lajos u. 19,

³MECSEKÉRC Zrt. 7633 Pécs, Esztergár Lajos u. 19

Magas rádium tartalmú meddő- és zagyártározóknál jelentős radon exhalációval kell számolni. A radon kiáramlás különböző rétegrendű és vastagságú talajfedéssel csökkenthető. A kővágószőlősi zagy és meddő fedésénél alkalmazott talaj radon-visszatartó képességét vizsgáltuk a radon és leányelemeinek mérésén keresztül. A radongát helyének meghatározása, és annak a talaj és a meteorológiai paramétereiktől való függése felhasználható a jövőben megvalósuló zagyártározók rekultivációjánál és a meglévő rekultivált zagyártározók működtetésénél egyaránt. Munkánk során 20 cm-ként vett talajgáz radonkoncentrációját határoztuk meg AlphaGUARD Radon monitorral, illetve Pylon AB5 Radiation Monitors-al. Ezek a mérések és a matematikai modellek is azt mutatják, hogy a fedőréteg egyes szelvényei nem egyenlő mértékben járulnak hozzá a radon visszatartásához. A különböző időpontokban, évszakokban mért pillanatnyi talajgáz radonkoncentrációk jelentős szórást mutatnak, ezért a radon bomlásából származó hosszú életű leányelem koncentráció jobban jellemezheti a fedőtalaj radon-visszatartó képességét. A fedőréteg teljes egészéből fúrással talajmintát vettünk, és HPGe detektoros gamma spektrométerrel vizsgáltuk az Pb-210 koncentrációjának vertikális eloszlását. Az Pb-210 egyrészt a fedőréteg Ra-226 tartalmából másrészt a zagyból feláramló Rn-222 bomlásából származik. Eddigi méréseink alapján a zagyból feláramló radon aktivitáskoncentrációja a 150 cm-es fedőréteg alsó 40 cm-en áthaladva eredeti értékének 10 %-ára csökken, az Pb-210 többlete az alsó 20 cm-ben mutatható ki, valamint kisebb mértékben a felső 20 cm-es talajrétegben, ami feltehetően a kihullás eredménye.

A kutatás a TÁMOP 4.2.4.A/2-11-1-2012-0001 azonosító számú Nemzeti Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése országos program című kiemelt projekt által nyújtott személyi támogatással valósult meg. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

A kutatás a TÁMOP 4.2.2.A-11/1/konv-2012-0071 azonosító számú Nemzeti Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése országos program című kiemelt projekt keretében zajlott. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

Determination of the locality of the decayed radon originated from mill tailings (UMTs) in different layers of remediated uranium tailing pond

J. Jónás¹, J. Somlai¹, T. Kovács¹, Z. Sas¹, A. Várhegyi², Z. Gorjanác³

¹. *University of Pannonia, Institute of Radiochemistry and Radioecology, Egyetem str. 10, Veszprém, H-8200, Hungary*

²*MECSEK-ÖKO Zrt. Esztergár Lajos str. 19, Pécs H-7633, Hungary*

³*MECSEK-ÖKO Zrt. Esztergár Lajos str. 19, Pécs H-7633, Hungary*

The surface of the uranium mines and mill tailings (UMTs) with elevated Ra-226 content is in possession of significant radon exhalation, can be reduced with different type and thickness of covering layers. The effectiveness of the overlay was investigated via the radon daughter elements in case of the waste rock dumps belong to the remediated uranium mine in Kővágószőlős, Hungary. The locations of the radon retentivity and the dependency of them from meteorological parameters can be used in case of further remediation and operation processes of existing remediated sites as well.

In the course of the present study the radon concentrations of soil gas were measured between 20-160 cm (in every 20 cm) with AlphaGUARD and Pylon AB5 type radon monitors. The obtained results and previous exhalation models present that the different layers do not contribute to the retentivity in equal measure. The radon concentrations has great seasonal variation. Due to that fact the long life radon daughter elements concentration can characterize the radon retentivity of the overlay.

Samples were taken from the entire vertical overlay and the Pb-210 concentration were investigate by HPGe gamma spectrometer. The Pb-210 concentration is originated from the natural Ra-226 content of the coverage, and from the radon surplus flow up from the waste rock. On the basis of the obtained results the amount of the radon flow up originated from the waste rock reduced under 10% of the initial in the first covering layer between 150-110 cm. The Pb-210 surplus can be significantly detected in the first 20 cm furthermore as a result of the fall-out effect the upper 20 contains slightly elevated Pb-210 content.

This research was supported by the European Union and the State of Hungary, co-financed by the European Social Fund in the framework of TÁMOP 4.2.4. A/2-11-1-2012-0001 'National Excellence Program'

This research was supported by the European Union and the State of Hungary, co-financed by the European Social Fund in the framework of TÁMOP 4.2.2.A-11/1/konv-2012-0071 'National Excellence Program'

Soil and sediment ^{210}Po dating - Izbandis Cave, Bihor County, Romania

Begy Róbert-Csaba, Simon Hedvig

*Babeş-Bolyai University, Faculty of Environmental Science and Engineering,
Cluj-Napoca, ROMANIA*

E-mail: crystal_snow_globe@yahoo.com

Abstract

Soil and sediment samples were taken from the Izbandis Cave (Bihor County, Romania) and analyzed via alpha-spectrometry for radioactive dating using ^{210}Po (^{210}Pb). The samples were treated with specific acids to decompose in order to release as much polonium as possible. After electro deposition on stainless steel disks with high nickel content, samples were analyzed with an alpha-spectrometer

Alfa-sugárzó izotópok elemzése radiokémiai módszerekkel környezeti mintákban

Zagyvai M., Földi Anikó, Vajda N.*, Molnár Zs.*, Bokori E.*

MTA-EK
*Radanal Kft.,

Környezeti mintákban számos hosszú felezési idejű mesterséges és természetes eredetű radioizotóp fordul elő, melyek nukleáris méréstechnikai módszerekkel közvetlenül nem vagy nem jól mérhetőek. Munkánk célja olyan radiokémiai eljárások kidolgozása és alkalmazása volt, amelyekkel alfa-sugárzó izotópok elemezhetőek nukleáris létesítmény környezetéből származó mintákban (szennyvíz, iszap, légszűrő).

A kidolgozott módszer egy egyszerű mintaelőkészítést követő összes alfa ellenőrző (screening) mérésből és ezt követő célzott mintafeldolgozásból és alfa-spektrometriás elemzésből áll. A mintákat ásványi savakkal (salétromsav és sósav) vagy lúgos ömlesztéssel (metaborát) tárjuk fel. Az alfa-sugárzó izotópokat (Am, Pu, U, Th) egylépéses együttlecsapásos eljárással nyerjük ki a mintából. A módszer nem izotópspecifikus, de alkalmas alfa-kontamináció jelzésére. Amennyiben az összes alfa-mérés emelkedett aktivitásra utal, akkor a forrás tovább feldolgozható és nyomjelzők adagolása után izotópspecifikus mérés végezhető.

Az aktinida izotópok, elsősorban Am-241 elválasztására salétromsavas feltárás után az irodalomból ismert extrakciós kromatográfiás elválasztást¹ alkalmaztunk, melyben az U, Th, Pu és Am izotópokat TRU gyantán² (karbamoil-metil-foszfín-oxid származék) kötöttük meg és különböző eluensekkel eluáltuk. Az egyes frakciókból alfa-dorrásokat készítettünk.

Az előadásban ismertetjük az alkalmazott módszereket és bemutatjuk a KFKI telephelyen vett néhány környezeti minta elemzésével kapott eredményeket (²⁴¹Am, ²³⁹Pu, ²⁴⁰Pu, ²³⁸Pu, ²³²Th, ²³⁸U, ²³⁵U).

1 Rapid method for the determination of actinides in soil and sediment samples by alpha spectrometry, By N. Vajda, A. Törvényi, G. Kis-Benedek, C. K. Kim, B. Bene and Zs. Mácsik. In: Radiochim. Acta 97, 1–7 (2009)

2 A Eichrom Industries Inc. regisztrált terméke.

Urán adszorpció mechanizmusának vizsgálata radioizotópos nyomjelzéssel

Horváth D., Kovács T.

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

Az uránvegyületek adszorpcióját széleskörűen vizsgálták különféle – főként természetes oxid –, illetve ioncserélő gyanta felületeken. Meghatározták a különböző oxidációs állapotú urán ionok, komplexek megkötődésének mértékét, előfordulásuk valószínűségét különböző pH és potenciál értékeken. A témát akkor vizsgálták szélesebb körben hazánkban szerkezeti anyagfelületeken, amikor 2003-ban a Paksi Atomerőmű kettős blokkjában történt üzemzavar során nagy mennyiségű urán illetve egyéb aktinoidák jutottak a pihentető medencébe. Ekkor végezték el a különböző szerkezeti anyagfelületeken történő uránmegkötődés mennyiségi vizsgálatát.

Azonban valamennyi vizsgálati eljárást ex-situ módon végeztek, azaz a mérés során már nem állt fent a felület-oldat egyensúly. Így mind a mai napig nem ismert pontosan a megkötődés mechanizmusa, idő és potenciál függése in-situ körülmények között.

Az alfa sugárzások méréstechnikája kiterjedt, több mérési módszert is kidolgoztak mind intenzitásmérésekhez, mind spektroszkópiai vizsgálatokhoz. Azonban a létező vizsgálati eljárások közül egy sem alkalmas in-situ körülmények közötti mérésre, általában vákuum technikát igényelnek, mely esetben a folyamatos kontaktus az oldattal nem megoldható.

Jelen kutatás célja az urán adszorpció pH-, potenciál-, és idő függésének vizsgálata in-situ radioizotópos nyomjelzéssel. Ehhez első körben a megfelelő detektort kell kiválasztani, majd a cellát a kívánalmaknak megfelelően megtervezni, végül a sugárzási viszonyokat megfelelően leíró egyenleteket kell levezetni.

A kutatás a TÁMOP 4.2.4.A/2-11-1-2012-0001 azonosító számú Nemzeti Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése országos program című kiemelt projekt keretében zajlott. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

Investigation of Uranium adsorption with radiotracer method

D. Horváth, T. Kovács

*University of Pannonia, Institute of Radiochemistry and Radioecology
8200 Veszprém, Egyetem street 10, HUNGARY*

The adsorption of uranium species are studied widely on various – mostly natural – oxide or ion exchange resin surfaces. The probability of occurrence and the rate of the adsorption of different uranium ions and complexes are determined on different pH and potential values. The adsorption rate on different construction materials are studied widely after the incident in the unit two of the Paks NPP in 2003, when large amount of uranium and other actinides get to the spent fuel pool. At this time the quantitative analysis of uranium adsorption on different surfaces of structural materials were carried out.

However, all analysis were done ex-situ, thus during the measurements the surface-solution equilibrium was no longer exist. So far the mechanism and the time-, and potential dependence of the adsorption is not known under in-situ conditions.

The alpha radiation measurement technique is extensive, several measurement methods have been developed to measure both intensity and spectroscopic parameters. However, the existing methods are not capable to measure under in-situ conditions, most of them are presume vacuum technique, in which case a continuous contact with the solution is not possible.

The aim of this research is the investigation of the uranium adsorption and the determination of its pH-, potential-, and time dependence. To achieve these goals one should find the proper detector, design the cell which fits the requirements, and finally derive the necessary equations, which describe the radiation field.

This research was supported by the **European Union** and the **State of Hungary, co-financed by the European Social Fund** in the framework of TÁMOP 4.2.4. A/2-11-1-2012-0001 ‘National Excellence Program’.

Az Izotóp Intézet Kft. telephelyéről 2011-ben történt jódizotóp kibocsátás légköri terjedésének szimulációja

Leelőssy Ádám¹, Lagzi István², Mészáros Róbert¹, Kovács Tibor³,
Tyukodi Lajos⁴, Bátor Gergely⁵

- 1: Eötvös Loránd Tudományegyetem, Meteorológiai Tanszék*
2: Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Fizika Intézet
3: Pannon Egyetem Radiokémiai és Radioökológiai Intézet
4: Izotóp Intézet Kft.
5: Radioökológiai Társadalmi Tisztaságért Szervezet

2011. októberben és novemberben Európa több mérési pontján megemelkedett radioaktív jódizotóp koncentrációt detektáltak. A kibocsátási adatok és időpontok ismeretében feltételezhető volt, hogy az egyes állomásokon mért megnövekedett jódkoncentráció forrása a budapesti Izotóp Intézet Kft telephelye. Ugyanakkor mind az Országos Atomenergia Hivatal (OAH) mind a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség (NAÜ) közleményeiben leszögezte, hogy a mért értékek rendkívül alacsonyak és nincs egészségkárosító hatásuk. Ennek ellenére a 2011 márciusban bekövetkezett Fukushimai Atomerőmű baleset után néhány hónappal a közvélemény jóval érzékenyebben reagált a még ilyen csekély mértékben megnövekedett értékekre is, és mind a lakosság, mind a tudományos élet részéről jogos igényként merült fel a kibocsátó forrás pontos meghatározása és a részletek tisztázása. A vizsgálatok alapvető célja tehát annak tisztázása, hogy valóban az Izotóp Intézet gyártási folyamata során a légkörbe került jódizotópot detektálták-e a hazai és európai mérőállomások.

A vizsgálatok során különböző szemléletű terjedési modellekkel szimuláltuk a 2011-ben bekövetkezett kibocsátási eseményeket. A 2011. évi, jód izotóp gyártása során bekövetkezett emisszió adatokat az Izotóp Intézet Kft. bocsátotta rendelkezésünkre. E kibocsátási adatokat (időpont, mennyiség) felhasználva a megadott időpontokra szimuláltuk a jódizotóp légköri terjedését. A szimulációkat a HYSPLIT Lagrange-i szemléletű trajektória modellel, valamint a TREX Euler-i szemléletű modellel végeztük. A rendelkezésre álló mérési adatok a modellszimulációk verifikációjához is hozzájárultak.

Az eredmények alátámasztották azt a feltételezést, hogy a 2011 őszén, Európa több mérőállomáson detektált jódizotóp származhatott az Izotóp Intézet által a légkörbe juttatott jód izotóp emisszióból. Ugyanakkor fontos hangsúlyozni, hogy a detektált értékek rendkívül alacsonyak voltak, sok esetben éppen csak elérték a kimutatási határt. Mindemellett az események újra rávilágítottak a légköri szennyezőanyag terjedés modellezésének, ezáltal a hiteles tájékoztatásnak az igényére, valamint a diszperziós modellek folyamatos fejlesztésének a fontosságára.

HPGe detektorok jellemzése *geant4* és MCNP-CP Monte Carlo szimulációkkal

Szentmiklósi László, Belgya Tamás, Maróti Boglárka, Kis Zoltán

MTA Energiatudományi Kutatóközpont, 1525 Budapest, Pf. 49.

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

A műszeres neutronaktivációs analízisben és a prompt gamma aktivációs analízisben leggyakrabban HPGe detektorokat használunk a kiváló energiafelbontás miatt. A detektorokkal felvett spektrum összetett még akkor is, ha monoenergiás gamma-sugárzást mérünk vele. A spektrum alakját, amelyet ekkor a detektor válaszfüggvényének nevezünk, az alapvető fizikai folyamatok (fotoeffektus, Compton-szórás és a párkeltés) alakítják ki.

A válaszfüggvény a teljesenergia csúcsból (ez az analitikailag hasznos komponens), egy folytonos háttérből (Compton-plató), háttércsúcsokból és nagy energián szökési csúcsokból áll. A folytonos Compton-háttér csökkenthető a Compton-elnyomások detektálásával, amely alapvető a PGAA-ban.

Ha ismernénk a detektor válaszfüggvényét tetszőleges energián az adott geometriában, a valódi spektrumot ezek súlyozott összegeként elő lehet állítani. Sajnos az egyvonalas(nak tekinthető) gamma források száma korlátozott, így kísérletileg csak néhány energián tudjuk meghatározni a válaszfüggvényt.

Azonban napjainkban a válaszfüggvények kiszámíthatók Monte Carlo szimulációs programok segítségével is. Ezek közül a *geant4* [1] és az *MCNP-CP* [2-3] Monte Carlo kódok alkalmazhatóságát mutatjuk be az előadásban.

A válaszfüggvény számítás „mellékterméke”, hogy a detektorok teljesenergia-hatásfokát is meg tudjuk határozni pontforrásokra és kiterjedt forrásokra egyaránt. Több detektorunkra is néhány százalék pontosságot sikerült elérni, amely már összemérhető a kísérleti bizonytalansággal.

Hivatkozások:

- [1] S. S. Agostinelli et al, Geant4 - a simulation toolkit, Nucl. Instr. Meth. A **506** (2003) 250–303 DOI: 10.1016/S0168-9002(03)01368-8
- [2] L. Szentmiklósi, A. N. Berlizov, Characterization of the Budapest Prompt Gamma Spectrometer by Monte Carlo Simulations, Nucl. Instr. Meth. A **612** (2009) 122–126 DOI:10.1016/j.nima.2009.09.127
- [3] L. Szentmiklósi, Z. Kis, T. Belgya, A. N. Berlizov: On the Design and Installation of a Compton Suppressed HPGe Spectrometer at the Budapest Neutron-Induced Prompt gamma Spectroscopy (NIPS) facility, J Radioanal Nucl Chem. online first, DOI: 10.1007/s10967-013-2555-2

Characterization of HPGe gamma spectrometers by *geant4* and MCNP-CP Monte Carlo simulations

L. Szentmiklósi, T. Belgya, B. Maróti, Z. Kis

Centre for Energy Research, Hungarian Academy of Sciences, H-1525 Budapest 114
P.O. Box 49., Hungary,

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

The most appropriate detector in instrumental (INAA) and prompt-gamma activation analysis (PGAA) is the high-purity germanium (HPGe), thanks to its excellent energy resolution. The spectrum taken with these detectors is complex, even if exposed to a mono-energetic gamma radiation. The shape of such spectrum, called detector response function, is a consequence of energy-dependent probabilities of the fundamental physical processes, such as the photoeffect, Compton-scattering and pair production.

The response function contains the full-energy peak (the useful component in the element analysis), a smooth background (Compton-plateau), background peaks, and at high energies, escape peaks as well. The Compton-background can be reduced and the peak/background ratio can be increased with the Compton-suppression technique, which is essential in PGAA applications.

If we knew the response function of a detector at arbitrary energy and geometry, the real spectrum could be approximated by summing up these individual response function contributions with appropriate weighting factors. Due to the small number of radionuclides with single-line or at least with simple gamma spectrum, the experimental determination of the response function is possible at a few energies only.

Nowadays the spectra can be well estimated by computer simulation, using the sophisticated physical models and the ever increasing computing capacity. In the contribution we will discuss the results made so far with the *geant4* [1] and the *MCNP-CP* [2-3] Monte Carlo codes and the potential applications of this approach.

In addition, Monte Carlo technique is a flexible tool to calculate the full-energy peak efficiency for point sources, as well as for bulky samples. For three different detectors, the experimental efficiencies could be reproduced with a few percent accuracy that is in the order of the experimental uncertainties.

References:

- [1] S. S. Agostinelli et al, Geant4 - a simulation toolkit, Nucl. Instr. Meth. A **506** (2003) 250–303 DOI: 10.1016/S0168-9002(03)01368-8
- [2] L. Szentmiklósi, A. N. Berlizov, Characterization of the Budapest Prompt Gamma Spectrometer by Monte Carlo Simulations, Nucl. Instr. Meth. A **612** (2009) 122–126 DOI:10.1016/j.nima.2009.09.127
- [3] L. Szentmiklósi, Z. Kis, T. Belgya, A. N. Berlizov: On the Design and Installation of a Compton Suppressed HPGe Spectrometer at the Budapest Neutron-Induced Prompt gamma Spectroscopy (NIPS) facility, J Radioanal Nucl Chem. online first, DOI: 10.1007/s10967-013-2555-2

Az ember készítette legrégebbi vastárgy – valóban meteorvasból készült?

Thilo Rehren¹, Belgya Tamás², Albert Jambon³, Kasztovszky Zsolt², Káli György⁴, Kis Zoltán², Kovács Imre⁴, Maróti Boglárka², Marcos Martinon-Torres⁶, Gianluca Miniaci^{6,7}, Vincent C. Pigott¹, Miljana Radivojević⁶, Rosta László⁴, Szentmiklósi László², Szőkefalvi-Nagy Zoltán⁴

¹ *UCL Qatar, a UCL Department at Hamad bin Khalifa University, Georgetown Building, PO Box 25256, Doha, Qatar*

² *MTA Energiatudományi Kutatóközpont, Budapest*

³ *Université Pierre et Marie Curie, Paris, France*

⁴ *MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont, Budapest*

⁶ *UCL Institute of Archaeology, London, UK*

⁷ *UCL Petrie Museum of Egyptian Archaeology, London, UK*

Az emberiség legrégebbi ismert vastárgyai egy nyakékhoz tartozó gyöngyök, amelyeket brit régészek fedeztek fel 1912-ben, az egyiptomi Gerzeh egy sírkamrájában. A régészeti szempontból jól leírható és keltezhető leletek korát 5200-5000 évre becsülik. Mivel jelen tudásunk szerint a vas előállítása vasércből csupán háromezer éve ismert, a kutatók többsége az említett vastárgyak meteorit eredetét valószínűsíti. Az ásatás korabeli, 1920-as években végzett kémiai elemzések ezt a feltevést sem megerősíteni, sem cáfolni nem tudták.

A kérdés eldöntésére különböző roncsolásmentes – szerkezetre-, valamint felszíni és térfogati összetételre vonatkozó – vizsgálatot végeztünk a lelet három darabján a Budapesti Neutron Központban. Neutronos képalkotás (radiográfia), és repülési idő-neutrontdiffrakció (TOF-ND) segítségével felderítettük a gyöngyök készítési módját, és jellemeztük belső szerkezetüket, különös tekintettel az esetlegesen megmaradt fémes fázisokra.

Prompt-gamma aktivációs analízis (PGAA) alkalmazásával a földi elemgyakoriságtól eltérő mennyiségben mutattunk ki a meteorit eredetre jellemző kísérő elemeket, például nikkelt és kobaltot. A tömbi mérések kiegészítéseként, a minták felszínén PIXE módszerrel mértünk jellegzetesen magas germánium tartalmat.

Összehasonlításként Peruból származó, hasonló geológiai korú meteoritvasat, valamint biztosan nem meteor eredetű középkori régészeti vastárgyakat vizsgáltunk.

Mankinds earliest iron – really meteoritic?

Thilo Rehren¹, Tamás Belgya², Albert Jambon³, Zsolt Kasztovszky², György Káli⁴, Zoltán Kis², Imre Kovács⁵, Boglárka Maróti², Marcos Martinon-Torres⁶, Gianluca Miniaci^{6,7}, Vincent C. Pigott¹, Miljana Radivojević⁶, László Rosta⁴, László Szentmiklósi², Zoltán Szőkefalvi-Nagy⁵

¹ *UCL Qatar, a UCL Department at Hamad bin Khalifa University, Georgetown Building, PO Box 25256, Doha, Qatar*

² *Centre for Energy Research, Hungarian Academy of Sciences, Budapest, Hungary*

³ *Université Pierre et Marie Curie, Paris, France*

⁴ *Institute for Solid State Physics and Optics, Wigner Research Centre for Physics, Hungarian Academy of Sciences, Budapest, Hungary*

⁵ *Institute for Particle and Nuclear Physics, Wigner Research Centre for Physics, Hungarian Academy of Sciences, Budapest, Hungary*

⁶ *UCL Institute of Archaeology, London, UK*

⁷ *UCL Petrie Museum of Egyptian Archaeology, London, UK*

The earliest known iron objects are a set of originally nine elongated iron beads, excavated by W.M.F. Petrie at Gerzeh, Egypt. Forming part of a tomb group dated to about 3,500 to 3,200 BC, they are archaeologically well contextualised. Predating the invention of bloomery smelting by nearly two millennia, they are commonly assumed to be made from meteoritic iron. Full chemical analyses of two of these beads in the 1920s, however, failed to provide convincing evidence for or against this hypothesis.

The present study uses a combination of non-invasive surface and bulk analytical methods to determine various diagnostic chemical and structural features unique to meteoritic iron to test this hypothesis once more. Neutron imaging and TOF-Neutron Diffraction were used to characterise the overall internal structure and texture of the beads, looking for specific intermetallic phases and the overall texture of the iron metal, should any have remained. Prompt Gamma Activation Analysis provided detailed information about the major and trace element composition across the entire body of the beads, while PIXE and XRF were used to determine their surface composition. With PGAA extraordinary high amount of Ni and Co, while with PIXE unusually high level of Ge were detected – as strong arguments for meteoritic origin.

For comparison, partly corroded fragments of an iron meteorite of similar 'Earth Age' from Peru and fully corroded medieval arrow heads from the Levant were analysed using the same range of methods, supplemented by optical and scanning electron microscopy on polished cross sections to aid in the interpretation of the non-invasive analytical results.

RÉSZTVEVŐK LISTÁJA
LIST OF PARTICIPANTS
