
ŐSZI RADIOKÉMIAI NAPOK 2014

Balatonszárszó, 2014. október 13 – 15.

**A konferencia
programja és előadás kivonatai**

Őszi Radiokémiai Napok 2014

Balatonszárszó, 2014. október 13 – 15.

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 978-963-9970-50-2

TARTALOMJEGYZÉK

	Oldal
Regisztráció, szállás, étkezés és közlekedés	4
A konferencia programja	7
A konferencia előadás kivonatai -	12
„Vértes Attila Ifjúsági Nívódíj” - pályázatok	40
A konferencia előadás kivonatai -	109
A konferencia előadás kivonatai -	122
Résztevők listája	135

Regisztráció

SDG Családi Hotel és Konferencia Központ
(8624 Balatonszárszó, Csárda utca 39-41)
2014. október 13., hétfő, 11:30 – 14:00

Szállás és étkezés

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

2014. október 13., hétfő

Ebéd:	11:30 – 12:30
Vacsora:	19:30 –

2014. október 14., kedd

Reggeli:	07:30 – 08:30
Ebéd:	11:45 – 13:15
Bankett:	19:30 –

2014. október 15., szerda

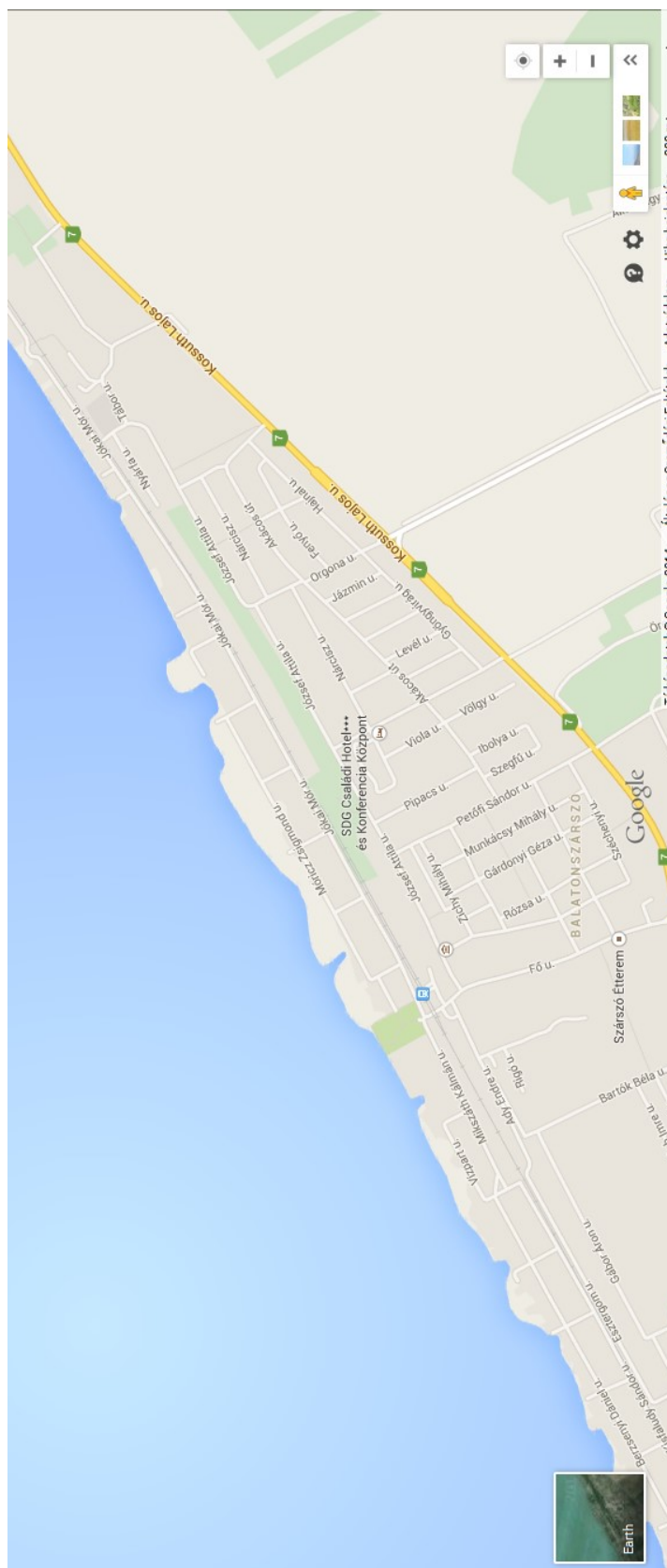
Reggeli:	07:30 – 08:30
Ebéd:	12:45 –

Közlekedés

vonattal: <http://elvira.mavinformatika.hu/>

személygépkocsival: az M7-es úton, balatonszárszói kijáratnál kell lehajtani

Térkép



A konferencia

PROGRAMJA

OKT. 13, HÉTFŐ Cím

12:00 13:00 Regisztráció, ebéd

13:00 13:10 Az Őszi Radiokémiai Napok 2014 megnyitása
Homonnay Zoltán (MTA RKB), Vajda Nóra (MKE)

I. szekció Attila Vértes memorial session I. Chairperson: Zoltán Homonnay

13:10 14:10 Tetsuaki Nishida, Shiro Kubuki: LOCAL STRUCTURE AND
CONDUCTION MECHANISM OF HIGHLY CONDUCTIVE
VANADATE GLASS

14:10 14:20 szünet / break

II.szekció Attila Vértes memorial session II. Chairperson: Tetsuaki Nishida

14:20 14:40 Kuzmann Ernő, Lengyel Attila, Várhelyi Csaba, Szalay Roland,
Homonnay Zoltán, Klencsár Zoltán, Garg Vijayendra, de Oliveira
Aderbal: ANOMALOUS TEMPERATURE DEPENDENCE OF
QUADRUPOLE SPLITTING IN METHYL-ISOPROPYL-GLIOXIME
COMPLEXES

14:40 15:00 Kovács Krisztina, Pechousek Jirij, Kamnev A. Alexander,
Tugarova Anna, Kuzmann Ernő, Machala Libor, Zboril Radek,
Stichleutner Sándor, Homonnay Zoltán, Bíró Borbála:
MÖSSBAUER SPECTROSCOPIC STUDY OF ⁵⁷Fe METABOLIC
TRANSFORMATIONS IN THE RHIZOBACTERIA
AZOSPIRILLUM BRASILENSE Sp245 AND Sp7

15:00 15:20 Homonnay Zoltán, Kuzmann Ernő, Pasinszki Tibor, Sarkadi
Zsófia: MÖSSBAUER STUDY OF THE PYROLYSIS OF IRON
LOADED ION EXCHANGE RESINS

15:20 15:40 kávészünet / coffee break

III.szekció Attila Vértes memorial session III. Chairperson: Ernő Kuzmann

15:40 16:00 Klencsár Zoltán: THE MOSSWINN INTERNET DATABASE
SYSTEM

16:00	16:20	Lázár István, Szilágyi Anett, Sáfrán György, Lázár Károly: PREPARATION OF IRON-OXIDE AEROGELS BY ORGANIC SOLVENTS
16:20	16:40	Stichleutner Sándor, Lázár Károly, Szentmiklósi László, Belgya Tamás: IN-BEAM MÖSSBAUER SPECTROSCOPY AND ITS APPLICATIONS
16:40	16:50	szünet

IV.szekció elnök: Vincze Árpád

16:50	17:10	Petrányi János, Sarkadi András, Szabó Norbert, Nagy Erika, Huszka Ádám, Szalóki Imre: SZCINTILLÁCIÓS DETEKTOROK FEJLŐDÉSE A NUKLEÁRIS MÉRÉSTECHNIKA TERÜLETÉN
17:10	17:30	Osváth Szabolcs, Kerkápoly Anikó, Vajda Nóra: A KIÉGETT NUKLEÁRIS ÜZEMANYAGOK FELDOLGOZÁSÁRA SZOLGÁLÓ PARTÍCIONÁLÁSI TECHNIKÁK RÖVID ÁTTEKINTÉSE
17:30	17:40	szünet
17:40	19:10	AZ MTA RADIOKÉMIAI TUDOMÁNYOS BIZOTTSÁG NYÍLT ÜLÉSE
19:30	-	Vacsora

KEDD

8:30	8:40	A Vértess Attila Ifjúsági Nívódíjért folyó verseny megnyitása Homonnay Zoltán, Kovács Krisztina, Solymosi József
-------------	-------------	---

V.szekció Elnök: Vajda Nóra

Megjegyzés: Vértess Attila Ifjúsági Nívódíjért versenyzők

8:40	9:00	Kovács Eszter Mária, Molnár Ákos Máté, M. Nagy Noémi, Kónya József: HÁROMÉRTÉKŰ KATIONCSERÉLT MONTMORILLONITOK NÉHÁNY TULAJDONSÁGA
-------------	-------------	--

9:00	9:20	Maróti Boglárka, Liptai Éva, Horváth Eszter, Kis Zoltán, Szentmiklósi László, Belgya Tamás: BRONZ EGYIPTOMI MŰTÁRGY ANALÍZISE PGAA-VAL ÉS KOMPLEMENTER KÉPALKOTÓ MÓDSZEREKKEL
9:20	9:40	Lengyel Attila, Kuzmann Ernő, Bajnóczi Éva, Homonnay Zoltán, Bohner Bíborka, Czeglédi Eszter, Pálinkó István, Sipos Pál: ÓN OLDATOK KAPILLÁRIS MÖSSBAUER-SPEKTROSKÓPIAI VIZSGÁLATA
9:40	10:00	Kovács Krisztina, Takács Erzsébet, Wojnárovits László: FENILKARBAMID HERBICIDEK LEBONTÁSA VIZES OLDATBAN NAGYENERGIÁJÚ SUGÁRZÁSSAL
10:00	10:20	kávészünet
<u>VI.szekció</u>		
Elnök: Zagyvai Péter		
Megjegyzés: Vértés Attila Ifjúsági Nívódíjért versenyzők		
10:20	10:40	Sági Gyuri, Csay Tamás, Szabó László, Takács Erzsébet, Wojnárovits László: SZULFONAMID ANTIBIOTIKUMOK OH-GYÖK INDUKÁLT LEBONTÁSÁNAK ANALITIKAI MEGKÖZELÍTÉSE HÍG VIZES OLDATOKBAN
10:40	11:00	Szabó László, Tóth Tünde, Rácz Gergely, Takács Erzsébet, Wojnárovits László: AMOXICILLIN ÁTALAKULÁSAI IN VITRO OXIDATÍV KÖRNYEZETBEN
11:00	11:20	Fekete Tamás, Takács Erzsébet, Wojnárovits László, Borsa Judit: CELLULÓZ ALAPÚ SZUPERABSZORBENS GÉLEK ELŐÁLLÍTÁSA NAGYENERGIÁJÚ SUGÁRZÁSSAL MONOMER JELENLÉTÉBEN
11:20	11:40	Janovics Róbert, Kelemen Dorottya, Kern Zoltán, Kapitány Sándor, Molnár Mihály: A PÜSPÖKSZILÁGYI RHFT LÉGNEMŰ ¹⁴ C KIBOCSÁTÁSÁNAK VIZSGÁLATA A KÖZELI FÁK ÉVGYŰRŰIBEN
11:40	13:00	Szavazás, Ebédészünet

VII.szekció

Elnök: Nagy Noémi

- 13:00 13:20** Molnár Mihály, Janovics Róbert, Veres Mihály, Molnár Anita, Bodnár Ildikó, Alexander G. Leonard, Anthony J. T. Jull: OLDOTT SZERVES RADIOKARBON VIZSGÁLATA EGY RADIOAKTÍV HULLADÉKLERAKÓ TALAJVIZÉBEN
- 13:20 13:40** Osváth Szabolcs, Szabó Gyula, Rell Péter, Kövendingé Kónyi Júlia: TERMÉSZETES VIZEK Ra-226 TARTALMÁNAK MEGHATÁROZÁSA
- 13:40 14:00** Környei József, Fekete András, Szemenyei Erzsébet, Baranyai Lajos: MÓLARÁNYOK SZEREPE RADIOJÓDOZÁSNÁL
- 14:00 14:10** szünet

VIII.szekcióA Paksi Atomerőmű bővítésének aktuális kérdései
Elnök: Takács Erzsébet

- 14:10 14:50** Schunk János: A PAKSI BŐVÍTÉS MŰSZAKI AKTUALITÁSAI
- 14:50 15:30** Puskás László: AZ ENGEDÉLYEZTETÉSI TEVÉKENYSÉG MENETE
- 15:30 15:50** kávészünet

IX.szekció

Elnök: Baranyai Lajos

- 15:50 16:30** Eck József: TELEPHELY VIZSGÁLATI ÉS ÉRTÉKELESI PROGRAM
- 16:30 16:50** Pintér Tamás, Simonits András, Menyhárt Ádám: PAKS KÖRMÉRÉS 2013: KÖRKÉP A HAZAI GAMMA-SPEKTROSKÓPIÁRÓL
- 16:50 17:00** szünet

X.szekció

Wojnárovits László 70 éves szekció
elnök: Környei József

17:00	17:20	Kovács András, Wojnárovits László, McLaughlin W.L., Miller A.: A SUGÁRHATÁSKÉMIAI KUTATÁSTÓL A SUGÁRTECHNOLÓGIAI ALKALMAZÁSIG: DOZIMETRIAI FILMEK FOLYAMAT-ELLENŐRZÉSI CÉLÚ FEJLESZTÉSE
17:20	17:40	Takács Erzsébet: SUGÁRKÉMIAI KUTATÁSOK AZ MTA IZOTÓPKUTATÓ INTÉZETBEN AZ ELMÚLT 25 ÉVBEN
17:40	18:00	Schiller Róbert: WOJNÁROVITS LÁSZLÓ, SOKAK TANÍTÓJA
18:00	18:20	Lázár Károly: WOJNÁROVITS LÁSZLÓ, AZ MTA IKI IGAZGATÓJA
18:00	18:10	szünet
18:10		a Vértess Attila nivódíj szavazatok összeszámolása, a bírálóbizottság ülése
19:30	-	Bankett és a konferencia Előadói Nívódíjának kihirdetése

SZERDA**XI.szekció**

Elnök: Kónya József

8:30	10:30	Vajda Nóra: ANALITIKAI MÓDSZEREK FEJLESZTÉSE NEHEZEN MÉRHETŐ RADIOIZOTÓPOK MEGHATÁROZÁSÁRA
10:30	10:50	kávészünet

XII.szekció

Elnök: Wojnárovits László

10:50	11:10	Gonter Katalin, Kocsonya András, Strádi Andrea, Pintérné Csordás-Tóth Anna, Vajda Nóra, Zagytvai Márton, Zagytvai Péter, Osán János, Pázmándi Tamás, András Andor, Fehér István, Pálfalvi József: RADIOANALITIKAI RÉSZVÉTEL MUNKAHELYI Am-241-INKORPORÁCIÓ ÉRTÉKELEÉSÉBEN
--------------	--------------	---

11:10	11:30	Rell Péter, Osváth Szabolcs, Kövendingé Kónyi Júlia: Am-241 MEGHATÁROZÁSA VIZELETBEN
11:30	11:50	Begy Robert-Csaba, Simon Hedvig: A GYILKOS-TÓ ÜLEDÉKESEDÉSI FOLYAMATAI AZ UTÓBBI 50 ÉVBEN
11:50	12:10	Begy Róbert-Csaba, Simon Hedvig, Kelemen Szabolcs, Reizer Edina, Steopoaie Ionela: ÜLEDÉKESEDÉSI FOLYAMATOK A DUNA-DELTAI TÓ-RENDSZERBEN
12:10	12:30	Somlai János: FÖLDKÉRGYI RADIOAKTÍV IZOTÓPOK A SZÉPSÉG EGÉSZSÉG ÉS SZERELEM SZOLGÁLATÁBAN
12:30	12:40	Schiller Róbert: A KONFERENCIA ZÁRSZAVA
12:40	-	Ebéd, Hazautazás

A konferencia

ELŐADÁS KIVONATAI

**2014. október 13.,
hétfő**

Attila Vértes Memorial Sessions

Local Structure and Conduction Mechanism of Highly Conductive Vanadate Glass

- Dedicated to late Prof. Dr. Attila Vértes for his 80th Anniversary of Birth -

Tetsuaki NISHIDA^{a*} and Shiro KUBUKI^b

^aKinki University, 11-6 Kayanomori, Iizuka, Fukuoka 820-8555, Japan

^bTokyo Metropolitan University, 1-1 Minami-osawa, Hachi-oji, Tokyo 192-0397, Japan

*nishida@fuk.kindai.ac.jp

“Small polaron hopping theory” [1] is applied to explain the conduction mechanism of semiconducting vanadate (V_2O_5 -based) glass of which conductivity (σ) is generally of the order of 10^{-5} Scm^{-1} or less. Heat treatment of potassium iron vanadate glass, having pseudo 1D-network structure, at temperature higher than glass transition temperature (T_g) resulted in an increase of σ from the order of 10^{-7} to $4.3 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ [2]. Heat treatment of barium iron vanadate glass having 3D-network (skeleton) structure, e.g. $20\text{BaO} \cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{V}_2\text{O}_5$ (in mol%), at temperatures higher than T_g or crystallization peak temperature (T_c) resulted in a marked increase in σ from the order of 10^{-7} to 10^{-1} Scm^{-1} [3-7]. The most interesting feature of these highly conductive vanadate glasses is that we can easily design σ by changing temperature and duration of heat treatment. It proved that heat treatment of $20\text{BaO} \cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{V}_2\text{O}_5$ glass resulted in a systematic decrease in the activation energy for conduction (E_a), e.g., from 0.38 to 0.13 eV when heat treated at 500 °C for 60 min [5,6]. Similar result was obtained in $20\text{Li}_2\text{O} \cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{V}_2\text{O}_5$ glass, in which E_a decreased from 0.33 to 0.10 eV after heat treatment at 400 °C for 100 min [8]. These results indicate that heat treatment of vanadate glass at temperatures higher than T_g or T_c causes a marked increase of σ and produce “advanced vanadate glass” as a result of “structural relaxation”.

Mössbauer spectroscopy has been successfully used as a very effective probe for the local structural study of oxide glass [2-9]. High-spin Fe^{III} has a symmetric electron configuration of $3d^5$, and hence *electric field gradient* (EFG) caused by valence electrons (eq_{val}) is “zero” since five 3d-orbitals are equally occupied by five valence electrons. In case of Fe^{III} -containing materials, eq is equal to eq_{lat} caused by “lattice”. In case of oxide glass like vanadate glass, eq_{lat} reflects the steric configuration of oxygen atoms. Since asymmetry parameter (η) is “zero” in oxide glass having “isotropic” 3D-network structure, quadrupole splitting (Δ) eventually reflects eq_{lat} . Mössbauer spectrum of barium iron vanadate glass consisting of paramagnetic quadrupole doublet showed a step-by-step decrease of Δ from ca. 0.70 to 0.50 mms^{-1} after heat treatment at temperatures higher than T_g or T_c [3-7], as result of structural relaxation of “distorted” $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4$ tetrahedra or decreased deviation from “cubic” $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4$ tetrahedra. This is also the case for distorted VO_4 tetrahedra since they are directly connected to $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4$ tetrahedra by sharing corner oxygen atoms. Similar decrease of Δ from 0.67 to 0.58 mms^{-1} was observed in $20\text{Li}_2\text{O} \cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{V}_2\text{O}_5$ glass after annealing at 400 °C for 100 min [8]

Effective shielding of the nuclear charge by 3d-electrons will be favorable for the effective flow of carriers: electrons. In this study, $20\text{BaO} \cdot x\text{MO} \cdot (10-x)\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{V}_2\text{O}_5$ glasses ($M = \text{Cu}$ or Zn) were investigated in order to elucidate the effect of 3d-electrons of $\text{Cu}^{\text{II}}(3d^9)$ and $\text{Zn}^{\text{II}}(3d^{10})$ on the conduction behavior. Heat treatment of these glass samples at 450 °C for 30 min or more resulted in a marked increase of σ that is one-order of magnitude larger than that

of Fe₂O₃-containing vanadate glass. Mössbauer spectra of 20BaO•5CuO•5Fe₂O₃•70V₂O₅ glass showed a decrease of Δ from 0.66 to 0.54 mms⁻¹ when heat treated at 450 °C for 30 min [10], reflecting decreased distortion or increased symmetry of FeO₄ and VO₄ tetrahedra. It is considered that E_a is equal to the energy difference between donor level and conduction band (CB), and that the heat treatment increases the carrier density of CB. As for the conduction mechanism of advanced vanadate glasses having σ values larger than 10⁻⁴ Scm⁻¹, we conclude that “*n-type semiconductor model*” is predominant over the “*small polaron hopping theory*”.

References

1. N.F. Mott, *Adv. Phys.*, **16**, 49-144 (1967).
2. T. Nishida, J. Kubota, Y. Maeda, F. Ichikawa and T. Aomine, *J. Mater. Chem.*, **6**, 1889-1896 (1996).
3. T. Nishida, Japan Patent Nos. 3854985 (2006) & 5164072 (2012).
4. K. Fukuda, A. Ikeda and T. Nishida, *Solid State Phenom.*, **90&91**, 215-220 (2003).
5. T. Nishida and S. Kubuki, “Mössbauer Study of New Electrically Conductive Glass” in *Mössbauer Spectroscopy: Applications in Chemistry, Biology, Nanotechnology, Industry and Environment*, ed. by V.K. Sharma, G. Klingelhöfer and T. Nishida, John Wiley & Sons (Hoboken, NJ, 2013), pp. 542-551.
6. I. Furumoto, S. Kubuki and T. Nishida, *Radioisotopes*, **61**(9), 463-468 (2012).
7. S. Kubuki, H. Masuda and T. Nishida, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **295**, 1123-1128 (2013); DOI: 10.1007/s10967-012-1887-7.
8. K. Matsuda, S. Kubuki, K. Akiyama, Z. Homonnay, E. Kuzmann and T. Nishida, *Hyperfine Interact.*, **226** (1-3), 755-763 (2013); DOI: 10.1007/s10751-013-0920-8.
9. T. Nishida, “Mössbauer Effect in Inorganic Glasses” in *Mössbauer Spectroscopy of Sophisticated Oxides*, ed. by A. Vértes and Z. Homonnay, Akadémiai Kiadó (Budapest, 1997), pp. 27-87.
10. K. Matsuda, S. Kubuki and T. Nishida, *AIP Conf. Proc.*, *msms2014*, in press.

Keywords: Highly Conductive vanadate glass, Structural relaxation, Mössbauer Spectroscopy, Conduction Mechanism

Anomalous temperature dependence of quadrupole splitting in methyl-isopropyl-glyoxime complexes

E. Kuzmann^a, A. Lengyel^a, Cs. Várhelyi Jr.^b, R. Szalay^a, Z. Homonnay^a, Z. Klencsár^c,
V.K. Garg^d, A.C. de Oliveira^d

^a*Institute of Chemistry, Eötvös Loránd University, Budapest, Hungary*

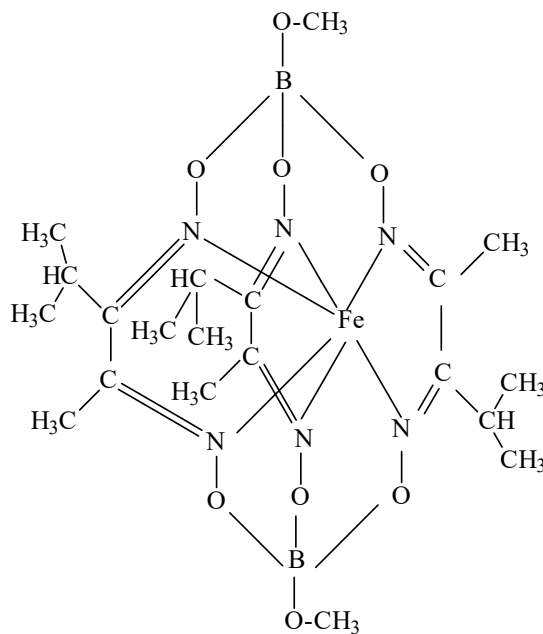
^b*Faculty of Chemistry, Babes-Bolyai University, Cluj, Romania*

^c*Research Centre for Natural Sciences, Hungarian Academy of Sciences, Budapest, Hungary*

^d*Department of Physics, University of Brasília, Brasília DF, Brazil*

Nanomedicines have great potential to address some of the big problems in cancer therapy. One of the objective of our study is to develop novel glyoxime compounds that could be useful for medical therapy of cancer. In the previous researches iron-dimethylglyoxime and iron-tris-dioximes were investigated by ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy, which showed that iron was found in low-spin Fe^{II} state in all the investigated oxime compounds iron-methyl-ethyl-glyoxime complexes [1]. Recently, we have found a spin change from low spin state to high spin state upon the replacement of short alkyl chains by branched ones in square-planar iron-bis-glyoximato compounds [2]. The aim of the present work is to check the validity of this spin transition in the case of novel iron-tris-dioximes with branching alkyl chains.

Novel methyl-isopropyl-glyoxime complexes as [Fe(Me-iPr-Diox)₃(BOH)₂], [Fe(Me-iPr-Diox)₃(BOCH₃)₂] and [Fe(Me-iPr-Diox)₃(BOC₂H₅)₂] were synthesized (structure shown in Fig. 1). Methyl-isopropyl-dioxime was dissolved in distilled water or in methanol/ethanol, followed by addition of Mohr salt, H₃BO₃ and ascorbic acid. The solution was heated in Ar atmosphere then filtered under vacuum. The product was washed with water-ethanol and diethyl-ether and dried in air. The complexes were characterized by MS, IR, DTA, TG and ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy.



1419: [Fe(Me-i-Pr-Diox)₃(BO-Me)₂]

Fig. 1. . The structure of the complex [Fe(Me-iPr-Diox)₃(BOCH₃)₂]

Mössbauer spectra of all novel complexes revealed solely high spin Fe^{II} state when short alkyl chain was replaced with branched alkyl chain. The replacement of short alkyl chains to branched ones causes an alteration in the molecular geometry. This leads to a shortening of Fe-N bond when the high spin state becomes favourable. Our present results indicate that this phenomenon is not restricted only to the square-planar iron-bis-glyoximate compounds [2], but it is more general. The spin state of iron can be manipulated by replacing the short alkyl chains with branched ones in wide range of iron-dioxime complexes.

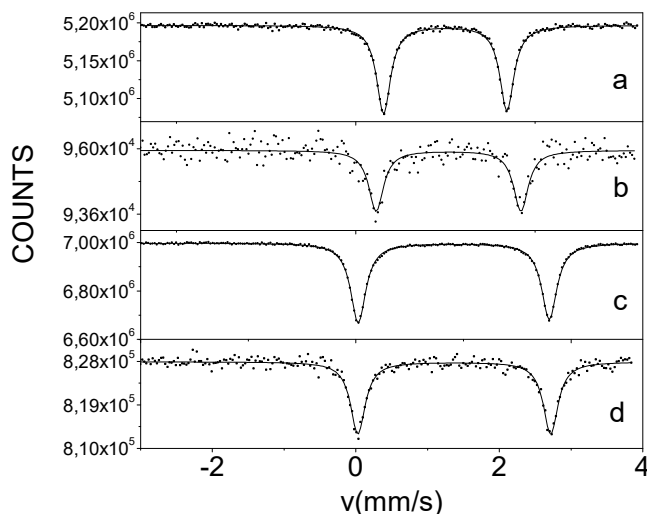


Fig. 2. ^{57}Fe Mössbauer spectra of $[\text{Fe}(\text{Me-iPr-Diox})_3(\text{BOCH}_3)_2]$ compound recorded at (a) 293K, (b) 200K, (c) 78K and (d) 5K

More interestingly we have found an unexpectedly anomalous temperature dependence of quadrupole splitting that is characteristic of Mössbauer spectra of $[\text{Fe}(\text{Me-iPr-Diox})_3(\text{BOCH}_3)_2]$ and $[\text{Fe}(\text{Me-iPr-Diox})_3(\text{BOC}_2\text{H}_5)_2]$ complexes (Fig. 2).

The origin of the unusually large increase in quadrupole splitting with lowering the temperature cannot be accounted for the regular temperature dependence of lattice contribution and valence electron contribution to the electric field gradient at the site of the iron nucleus. This anomaly could be associated with low temperature phase transition which may occur between two isomers.

The work was supported by the Brazilian grant (CAPES No A127/2013). Cs. Várhelyi Jr. thankfully acknowledges “Domus Hungarica Foundation” fellowships.

[1] Kuzmann, E., Homonnay, Z., Németh, Z., Vértes, A., Klencsár, Z., Várhelyi, Jr. Cs., Várhelyi, Cs.: *Rad. Phys. Chem.* 81, 632–634 (2012)

[2] Kuzmann, E., Lengyel, A., Homonnay, Z., Várhelyi, Cs. Jr, Klencsár, Z., Kubuki, S., Szalay, R. *Hyperfine Interact.* 226, (2014) 181-186.

***Azospirillum brasilense* (Sp 245, Sp7 törzsek) rizobaktériumok ^{57}Fe metabolizmusának Mössbauer-spektroszkópiás vizsgálata**

Kovács K.¹, Pechousek J.², Kamnev A.A.³, Tugarova A.V.³, Kuzmann E.¹, Machala L.², Zboril R.², Stichleutner S.^{1,4}, Homonnay Z.¹, Bíró B.⁵

¹Kémiai Intézet, Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest, Magyarország

²Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Departments of Experimental Physics and Physical Chemistry, Faculty of Science, Palacky University, Olomouc, Cseh Köztársaság

³Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms, Russian Academy of Sciences, 410049 Saratov, Oroszország

⁴Energiatudományi Kutatóközpont, Magyar Tudományos Akadémia, Budapest, Magyarország

⁵Corvinus Egyetem, Budapest, Magyarország

A rizobaktériumok közé tartozó *Azospirillum brasilense* Sp245 és Sp7 törzseinek ^{57}Fe transzmissziós Mössbauer-spektroszkópiás vizsgálatát végeztük el mind élő, mind liofilizált állapotban. A baktériumok vasellátását aerob körülmények között, vizes oldatban $^{57}\text{Fe}^{3+}$ -nitrilotriacetát (NTA) komplex segítségével biztosítottuk.

Az eredmények alapján megállapítható, hogy az élő sejtek a vasat mind +3, mind +2 oxidációs állapotban tartalmazzák. A sejtekben lévő vas(II)-t a Mössbauer spektrumokban két kvadрупólus dublett jellemzi, két eltérő mikrokörnyezetű nagy spinű vas(II)-öt mutatva. A sejtekben kimutatott vas(III) komponens – Mössbauer-paraméterei alapján – valószínűleg bakteriális ferritinként azonosítható. A vas(II) komponensek mennyiségében a vizsgált baktériumtörzsekben jelentős különbséget találtunk.

A sejtekbe felvett vas jelentős része mindkét baktériumtörzs esetén vas(III) formában van jelen, ezért az említett komponens pontos analizéséhez alacsony hőmérsékletű, külső mágneses térben végzett méréseket is végeztünk.

Az 5 K hőmérsékleten felvett Mössbauer-spektrumban azonosítható egy mágnesesen felhasadt spektrumjárulék, melynek paraméterei jellemzőek a bakteriális ferritinre. Emellett elkülöníthető egy szuperparamágneses vas(III)-ként azonosítható dublett járulék, és megjelenik egy minor vas(II) komponens is. A külső mágneses térben, ill. tér nélkül 2 K hőmérsékleten felvett Mössbauer spektrumok megerősítik a bakteriális ferritin jelenlétét. A spektrumok alapján megállapítható továbbá, hogy a teljes vas ~20%-a az említett ferritintől eltérő formában van jelen. Ez utóbbi spektrumjárulék pontos azonosítása nem egyértelmű, mivel a ferritin igen kicsi szemcseméretű (2K hőmérsékleten is szuperparamágneses) részétől is származhat.

A munka anyagi támogatását a következő pályázati források biztosították: i) az Orosz és Magyar Tudományos Akadémia közötti együttműködési projektek (2011-2013, Project #28 és #29); ii) az ERDF és ESF által biztosított támogatás (Project CZ.1.05/2.1.00/03.0058, Cz.1.07/2.3.00/20.0017); iii) az RFBR által nyújtott támogatás (Grant #13-04-01538-a).

Mössbauer spectroscopic study of ^{57}Fe metabolic transformations in the rhizobacteria *Azospirillum brasilense* Sp245 and Sp7

K. Kovács¹, J. Pechousek², A. A. Kamnev³, A. V. Tugarova³, E. Kuzmann¹, L. Machala², R. Zboril², S. Stichleutner^{1,4}, Z. Homonnay¹, B. Bíró⁵

¹*Institute of Chemistry, Eötvös Loránd University, Budapest, Hungary*

²*Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Departments of Experimental Physics and Physical Chemistry, Faculty of Science, Palacký University in Olomouc, Czech Republic*

³*Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms, Russian Academy of Sciences, 410049 Saratov, Russia*

⁴*Centre for Energy Research, Hungarian Academy of Sciences, Budapest, Hungary*

⁵*Corvinus University, Budapest, Hungary*

^{57}Fe transmission Mössbauer spectroscopic data were obtained for live cells of the plant-growth promoting rhizobacterium *Azospirillum brasilense* (strains Sp245 and Sp7) grown aerobically with $^{57}\text{Fe}^{3+}$ -nitrilotriacetate (NTA) complex as a sole source of iron.

The results obtained have shown that live cells assimilate iron both in +3 and +2 oxidation states. The cellular iron(II) was found to be represented by two quadrupole doublets of different high spin forms, while the parameters of the cellular iron(III) were close to those typical of bacterioferritins. The amount of the actively reduced iron(II) in the dense wet cell suspension in nutrient-free saline solution was found to be different in strains Sp245 and Sp7 grown at the same conditions.

The ferritin-like component was found to be the major form of iron accumulated in both *Azospirillum* strains, so further work was done to elucidate the correct assignment of this component. For this reason, low-temperature (and in-field) Mössbauer spectroscopy was applied on lyophilised biomass of strain Sp7.

In the Mössbauer spectrum measured at 5 K, a dominant magnetically split component appeared with the parameters typical of ferritins from other bacteria, together with a quadrupole doublet of a superparamagnetic iron(III) component and a small contribution from a high-spin iron(II) component. The Mössbauer spectra recorded at 2 K (with or without a 5 T external field) confirmed the assignment of ferritin. It was also established that about 20 % of iron(III) in the lyophilised cells of *A. brasilense* strain Sp7 were present in forms different from ferritin (i.e., superparamagnetic even at 2 K) and/or as ferritin-like components with very small particle sizes of the core.

Acknowledgements. This study was performed under the Agreement on Scientific Cooperation between the Russian and Hungarian Academies of Sciences for 2011–2013 (Projects # 28 and # 29), as well as partially supported by The European Regional Development Fund (Project CZ.1.05/2.1.00/03.0058), The European Social Fund (Project CZ.1.07/2.3.00/20.0017) and The Russian Foundation for Basic Research (Grant # 13-04-01538-a).

Mössbauer study of the pyrolysis of iron loaded ion exchange resins

Zoltán Homonnay, Ernő Kuzmann, Tibor Pasinszki, Zsófia Sarkadi
Institute of Chemistry, Eötvös Lorand University, Budapest

Preparation of „nano systems” continues attracting considerable attention, and an especially active area is carbon nanostructures (bucky balls, single or multi wall tubes, graphene, etc.). The mechanism of the formation of these structures often depends on the choice of a catalyst. For example building up a structure from carbon atoms may take place at the surface of a metallic grain. The final product depends on the size or size distribution, morphology and crystal structure of these metallic centers.

Iron is in focus of these studies, and Mössbauer Spectroscopy is ideal for the analysis of iron containing phases in such systems.

Iron loaded polystyrene based ion exchange resins (VARION BIM-7) were thermally treated at various temperatures up to 1000 °C in order to see what kind of carbon structures form and what conditions may be ideal for the preparation of a targeted structure. In addition to Mössbauer Spectroscopy, mostly SEM and XRD were used for characterisation.

Mössbauer Spectroscopy indicated the formation of various Fe-phases like alpha iron, gamma iron, cementite, iron oxides as magnetite and wustite, etc.

Possible correlation between the iron phase composition, preparation conditions and the formation of nano carbon structures will be discussed.

The MossWinn Internet Database System

Z. Klencsár

Budapest, Hungary

In the last decade advance in the field of computer technology and the Internet has opened up new opportunities for further developments in the field of scientific data handling and analysis. The MossWinn program, developed by the present author for the purposes of Mössbauer spectral analysis and data handling since 1995 [1-3], was recently complemented by a novel Mössbauer spectroscopy database system, named as the MossWinn Internet Database (MIDB) [3]. Though there already exist several Mössbauer spectroscopy database systems [4-6], the MIDB achieves a considerable progress in the field on one hand by the seamless combination of data analysis and database management functionalities in a single application software, on the other hand by the establishment of a novel database access scheme that allows one to execute complex database queries that are completed in a very short execution time, among others. These developments, and particularly the integration of Mössbauer data analysis and database management in MossWinn, enabled the realization of advanced methods also for database-assisted Mössbauer spectrum analysis. In the presentation relevant details of the structure and operation of the MIDB system is going to be introduced.

References

- [1] Z. Klencsár, E. Kuzmann, A. Vértes, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **210** (1996) 105-118.
- [2] Z. Klencsár, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **129** (1997) 527-533.
- [3] Z. Klencsár, *Hyp. Int.* **217** (2013) 117-126.
- [4] Mössbauer Effect Data Center, at the University of North Carolina at Asheville (1969-2010), at the Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science (2010-) <http://www.medc.dicp.ac.cn/>
- [5] Mars Mineral Spectroscopy Database, at Mount Holyoke College, <http://www.mtholyoke.edu/courses/mdyar/marsmins/>
- [6] Novikov, G.V., Varlamov, D.A., Novikov, A.G.: WWW-Mössbauer, Mössbauer Spectral Database for Minerals and Analogues, at the Institute of Experimental Mineralogy RAS. <http://messbauer.iem.ac.ru> (2004).

Vas-oxid aerogélek előállítása szerves szolvensek alkalmazásával

Lázár István¹, Szilágyi Anett¹, Sáfrán György², Lázár Károly³

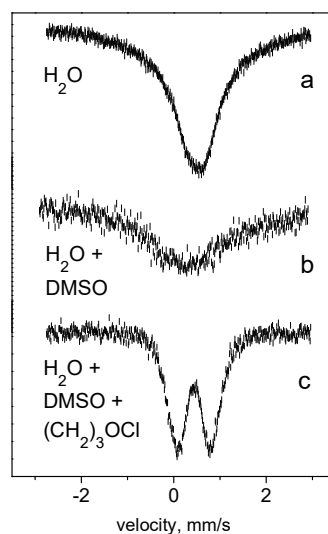
¹Debreceni Egyetem, TTK, Kémiai Intézet, Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

²MTA Természettudományi Kutatóközpont, MFA

³MTA Energiatudományi Kutatóközpont

A nanoszerkezetű anyagok jelenkori térhódításához kapcsolódva a nagyfelületű porózus átmenetifém-oxidok (köztük a vasoxid) előállítása és vizsgálata is újabb lendületet kapott. Fe(III) sók vizes közegű hidrolízisével viszonylag nagy fajlagos felületű oxidok/oxihidroxidok előállíthatók elő, de ezek általában nem porózusak. Felületaktív anyagokból képzett micellák között diszpergált vizes fázisban költséges kiindulási anyagok (pl. etoxi-Fe(III)) hidrolízisével már előállíthatók nagyfelületű, rendezett mezopórusos szerkezetek. Egy nemrég javasolt eljárással nagyfelületű vasoxid aerogélek jóval gazdaságosabban is készíthetők a víz mellett aprotikus oldószert is használva. Elérhető, hogy a vas(III) sók hidrolízise a viszkózus közegben üreges-térhálós szerkezet kialakulásához vezessen. Az eredeti komponensek a térhálósodás után acetonnal, majd szuperkritikus széndioxiddal kioldhatók, a visszamaradó vasoxid nagyfelületű, öntartó aerogél, melynek sűrűsége kb. 0,10 g/cm³, a tömbi vasoxid sűrűségének kevesebb, mint 2 %-a [1]

Az eljárás egy konkrét megvalósítása történhet pl. FeCl₃ hidrolízisét dimetil-szulfoxid és víz 1:1 molarányú elegyében végrehajtva. A gélesedés epiklórhidrin cseppenkénti hozzáadásával indítható meg. A folyamat (a vas környezetében lejátszódó ligandumcsere) nyomon követhető Mössbauer-spektroszkópiával is (1. ábra). A világosbarna vizes oldatban [Fe₂(OH)₂(H₂O)₈]⁴⁺ dimerek vannak jelen (1a ábra). Dimetil-szulfoxidban ugyancsak dimerek vannak jelen. Víz hozzáadásra az oldat kivilágosodik, monomerek képződnek. A Mössbauer-effektus valószínűsége ebben a viszkózus oldatban a tiszta vizes oldatban tapasztalt mértékhez képest kb. egy nagyságrenddel csökken. (1b ábra). A hidrolízis és a polikondenzáció az epiklórhidrin hatására játszódik le, a sötétbarna oldatban kialakul a gél (1c ábra). A Mössbauer-spektrum a további lépésekben nem változik, ugyanilyen marad az acetonos átmosás és a szuperkritikus szén-dioxiddal végrehajtott extrakció után is.



1. ábra FeCl₃ 77 K-es Mössbauer spektrumai különböző elegyekben

A porózus aerogélről készített HRTEM felvételek azt mutatják, hogy az aerogél 10 nm-nél kisebb szemcsékből áll össze. Megfelelően orientált szemcséken kb. 1 nm-es rácsperiodicitás figyelhető meg, ami a β-vasoxihidroxid (akagenit) rácsállandójához áll közel.

Irodalom:

[1] WO 2013/061104 szabadalom

In-beam Mössbauer-spektroszkópia és alkalmazásai

Stichleutner Sándor, Lázár Károly, Szentmiklósi László, Belgya Tamás

*Magyar Tudományos Akadémia Energiatudományi Kutatóközpont
1121 Budapest, Konkoly-Thege Miklós út 29-33*

A Mössbauer-spektroszkópia egy hatékony analitikai eszköz, amely értékes információt szolgáltat a vizsgált elemek oxidációs állapotáról, mágneses és rövidtávú rendezettségéről az atommagok és az elektronok közötti hipefinom kölcsönhatások mérésével. A legtöbb Mössbauer-forrásmag gyors radioaktív bomlása miatt a hagyományos Mössbauer-spektroszkópia döntően két Mössbauer-izotópra korlátozódik: ^{57}Fe és ^{119}Sn . Az in-beam Mössbauer-spektroszkópia erre a problémára kínál megoldást a források folyamatos gerjesztésével (n, γ) reakciók által egy folytonos neutron fluxusban [1,2].

Egy új in-beam Mössbauer-spektroszkópai mérőhely kiépítése folyik az MTA Energiatudományi Kutatóközpontjában, a Budapesti Kutatóreaktor neutronvezető csarnokának területén. A Mössbauer-források folytonos neutron besugárzását egy hidegneutron nyaláb biztosítja, amely fókuszált szupertükrökből álló neutronvezetőn jut el a forrásig. A rövid felezési idejű izotópokkal történő hatékony Mössbauer-spektroszkópai mérések egyik alapfeltétele a forrás és minta alacsony hőmérséklete. Erre a célra a neutronvezető végére egy egyedi építésű folyékony héliumos kriosztát került, amely az 1.4-325 K hőmérséklet tartományban működtethető. A kriosztát tetején elhelyezett Mössbauer-mozgató végzi egy hosszú alumínium rúd végén található forrás mozgását a neutron nyalábban. A mérések során a kriosztátból elpárolgó hélium gáz begyűjtésére a mérőhely közelébe telepített hélium visszanyerő rendszer szolgál. Az összegyűjtött gáz a KFKI telephelyen belül cseppfolyósítható. Az in-beam Mössbauer-spektroszkópia egyik előnye az egyes izotópokon egyidejűleg végezhető prompt-gamma aktivációs analízis mérések. A berendezést elsősorban on-line üzemmódban kívánjuk használni, de a Kutatóreaktor állási ideje alatt előzetesen felaktivált rövid felezési idejű forrásokkal off-line üzemmódban is működtethető.

Az új in-beam Mössbauer-spektroszkópai mérőhelyen az első Mössbauer-méréseket off-line üzemmódban végeztük, 19.9 óra felezési idejű ^{197}Pt forrással, az ^{197}Au izotóp 77.34 keV átmenetének felhasználásával [3]. Az ^{197}Au Mössbauer-spektroszkópia hatékonyan alkalmazható arany nanorészecskéket tartalmazó katalizátorok kutatására. Az in-beam Mössbauer-technikával eredményesen vizsgálható ígéretes anyagcsaládok közé tartoznak az irídiumot és platínát tartalmazó katalizátorok, ritkaföldfémeket (gadolinium, erbium, diszprózium, itterbium) tartalmazó geológiai minták és mágneses rétegek, káliumot magukba foglaló biológia rendszerek, stb.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] T. Belgya, K. Lázár, New in-beam Mössbauer spectroscopy station at the Budapest Research Reactor. *Hyperfine Interactions* **167** (2006) 875-879
- [2] T. Belgya, K. Lázár, First experiments on a new in-beam Mössbauer spectroscopy station at the Budapest Research Reactor. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **276** (2008) 269-272
- [3] K. Lázár, T. Belgya, E. Csapó, I. Dékány, V. Hornok, S. Stichleutner, In-beam Mössbauer-spektroszkópia. *Nukleon* **5(4)** (2012) 120

In-beam Mössbauer spectroscopy and its applications

Sándor Stichleutner, Károly Lázár, László Szentmiklósi, Tamás Belgya

*Centre for Energy Research, Hungarian Academy of Sciences
1121 Budapest, Konkoly-Thege Miklós út 29-33*

Mössbauer spectroscopy is an effective analytical tool, which gives valuable information on the oxidation state, magnetic and short-range ordering of elements, by measuring the hyperfine interactions between the nuclei and the electrons surrounding them. Unfortunately, due to the relatively quick radioactive decay of most of the Mössbauer sources, conventional Mössbauer spectroscopy is mainly limited to two Mössbauer active isotopes: ^{57}Fe and ^{119}Sn . In-beam Mössbauer spectroscopy provides a solution to this problem by utilizing a continuous excitation of Mössbauer sources via (n,γ) reactions in a neutron flux [1,2].

An in-beam Mössbauer spectroscopy station is being built at the Centre for Energy Research, HAS, in the Neutron Guide Hall of the Budapest Research Reactor. The continuous neutron irradiation of the Mössbauer source is ensured by a cold neutron beam transmitted by a focused supermirror guide. Low temperature of both, the source and the sample is an essential condition of efficient Mössbauer spectroscopic measurements with Mössbauer active isotopes having short half-life of the excited state. For this purpose, a specially constructed liquid helium cryostat, which can be operated in the range of 1.4-325 K, was built and installed at the end of the neutron guide. The Mössbauer velocity transducer is fitted at the top of the cryostat and an aluminium moving rod, connected to the transducer, moves the source up and down in the neutron beam. A helium recovery system was also constructed to recycle the evaporating helium gas from the cryostat. The collected gas can be liquefied within the same campus. An advantage of this in-beam Mössbauer station is the possibility of performing simultaneous prompt-gamma neutron activation analysis measurements on selected nuclei. The instrument is intended to be used on-line, but during reactor shutdown periods short lived Mössbauer sources activated in advance could also be used off-line.

The first Mössbauer measurements on the new in-beam Mössbauer spectroscopy station were performed in off-line mode with an activated ^{197}Pt source having a half-life of 19.9 h using the 77.34 keV transition of ^{197}Au [3]. ^{197}Au Mössbauer spectroscopy has promising applicability in the field of catalysts containing gold nanoparticles. Other possible fields of application of the in-beam Mössbauer technique include investigation of iridium and platinum containing catalysts, geological samples and magnetic layers involving rare earth elements like gadolinium, erbium, dysprosium or ytterbium, biological systems with potassium, and many more.

REFERENCES

- [1] T. Belgya, K. Lázár, New in-beam Mössbauer spectroscopy station at the Budapest Research Reactor. *Hyperfine Interactions* **167** (2006) 875-879
- [2] T. Belgya, K. Lázár, First experiments on a new in-beam Mössbauer spectroscopy station at the Budapest Research Reactor. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **276** (2008) 269-272
- [3] K. Lázár, T. Belgya, E. Csapó, I. Dékány, V. Hornok, S. Stichleutner, In-beam Mössbauer-spektroszkópia. *Nukleon* **5(4)** (2012) 120

Szcintillációs detektorok fejlődése a nukleáris mérés technika területén

Petrányi János¹, Sarkadi András¹, Szabó Norbert¹, Nagy Erika, Huszka Ádám², Szalóki Imre²

¹Gamma Műszaki Zrt. (Gamma)

²Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Nukleáris Technikai Intézet (BME NTI)

A szcintillációs elven működő ionizációs sugárzásokat mérő műszereket már az 1950-es évek óta sikerrel alkalmazzák a nukleáris mérés technika területén. A széleskörű elterjedés oka az, hogy rendkívül sokféle mérés technikai feladathoz található optimális méretű és fajtájú szcintillátor. Ezen műszerek első generációjában a detektorok elektronikája csak analóg impulzusokat szolgáltatott, és azok elektromos táplálása, a kimenő jelek feldolgozása, kiértékelése külön összeállított egységekkel történt. Az előadásban bemutatjuk a Gamma Műszaki Zrt. által régebben kifejlesztett jelentősebb detektor típusokat, valamint a legújabb generációs műszerek (NDI detektor család).

Bemutatjuk a szcintillációs jelfeldolgozásban végbement technikai fejlődést és ismertetünk néhány érdekes alkalmazást, mint az egyetlen detektorral történő alfa, béta, gamma, neutronmérést.

Az előadásban részletesen beszámolunk a BME Oktatóreaktora primer hűtőfolyadékán az idei évben végzett kísérletsorozatról. Az eredmények alapján, egy speciális kialakítású szcintillációs detektor alkalmassá tehető a primer kör hűtővizének folyamatos, izotóp-szelektív aktivitáskoncentrációjának mérésére.

A szcintillációs detektorok felhasználhatóságának körét tovább bővítette, hogy az oktatásban is közkedvelt LabView mérő, adatgyűjtő szoftveres környezethez is elkészült egy új illesztő modul.

A legtöbb 20-30 éves NaI(Tl) detektor még mindig használatban van. Ezek újrahasznosítása ésszerű alternatívát nyújthat a bennük található szcintillátor veszélyes anyagként történő kezelésének, megsemmisítésének.

Development of scintillation detectors in nuclear measurement

János Petrányi¹, András Sarkadi¹, Norbert Szabó¹, Erika Nagy, Ádám Huszka², Imre Szalóki²

¹*Gamma Technical co. (Gamma)*

²*Institute of Nuclear Techniques, Budapest University of Technology and Economics (BME NTI)*

Scintillation type instruments have been used since the 1950s for measuring ionization radiation in the field of nuclear measurement.

These detectors are popular because the great variety of optimal size and type of scintillators are available and can be used for a wide range of measurement tasks.

First generation devices had only analogue signal outputs with the help of external power supply, external signals processing. In the lecture the old major types of detectors of Gamma and the latest generation of such devices (NDI detector family) will be presented.

Progresses in the signal processing will be presented as well as interesting applications i.e. measuring alpha, beta, gamma, neutron with same detector.

The presentation describes in detail a series of experiments was carried out this year in the Training Reactor of BME NTI. Based on the results of this experiment a specially designed scintillation detector can be used to measure continuously isotope selective specific activity in the reactor primary circuit.

NDI scintillation detector with a new driver module can be integrated into the popular LabView measurement system in data acquisition software environment.

Most of the 20 to 30 years old NaI (TI) detectors are still operational. Instead of handling the scintillator as a hazardous material, or managing the waste disposal, recycling of it is a new alternative.

A kiégett nukleáris üzemanyagok feldolgozására szolgáló partíciónálási technikák rövid áttekintése

Osváth Szabolcs¹, Kerkápoly Anikó², Vajda Nóra³

¹Országos „Frédéric Joliot-Curie” Sugárbiológiai és Sugáregészségügyi Kutató Intézet (OSSKI) Lakossági és Környezeti Sugáregészségügyi Osztály (LKSO)

²Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem (BME) Nukleáris Technikai Intézet (NTI)

³RadAnal Kft.

A nukleáris ipar (energiatermelés) egyik fontos kérdése a kiégett nukleáris üzemanyagok további sorsa. A hasadóanyagok (U és Pu) felhasználhatóak új fűtőelemek készítéséhez. A technológia ipari léptékű megvalósítása után bizonyos összetevők (pl. Np, Am) transzmutációval rövidebb felezési idejű nuklidokká lesznek majd alakíthatók. Egyes elképzelések szerint néhány további komponens (pl. nemesfémek) kinyerése is megoldható gazdaságosan. A többi összetevőt kondicionálás (szilárdítás) után el kell temetni.

Azonban minden további feldolgozást meg kell előzzön az összetevők kémiai elválasztása, amit partíciónálásnak nevezünk. Az előadás a partíciónálási technikák fejlődésének jelenlegi állását kívánja áttekinteni.

A partíciónálási technikákat két nagy csoportra oszthatjuk, vizes és nemvizes technikákra.

Vizes technikák alkalmazása esetén elsőnek lényegében mindig a PUREX eljárást alkalmazzák, melynek során az U-t és a Pu-t nyerik vissza. A PUREX legfontosabb továbbfejlesztései (NEXT, COEX) arra irányulnak, hogy az U és a Pu mellett a Np-ot is szeparálják.

A további módszereket a szerint csoportosítjuk, hogy a háromértékű másodlagos aktinoidák szeparálása 1 vagy 2 lépésben történik. 1 lépéses technika a PALADIN [más néven DIAMEX-SANEX], a „4-group method”, a SETFICS és az UNEX. A 2 lépéses technikák első lépésében (TRUEX, DIAMEX, TRPO, DIDPA) az aktinoidákat és a lantanoidákat együtt választják el a többi hasadási terméktől; míg az aktinoidákat a lantanoidáktól a második lépésben (TALSPEAK, TRAMEX, CYANEX 301, SANEX, ALINA, TRPO, DIDPA) szeparálják. Az utolsó lépés egyes elképzelések szerint az Am-nak a Cm-től való elválasztása (SESAME, EXAm, LUCA, csapadékképzés).

További technikák fejlesztése zajlik egyes hasadási termékek, pl. a transzmutálható ⁹⁹Tc, illetve a hosszú felezési idejű ¹³⁷Cs, ¹³⁵Cs és ⁹⁰Sr szeparálására.

A nemvizes technikáknak új reaktortípusok (IV. generációs reaktorok, fémes üzemanyagot használó reaktorok, gyorsítóval hajtott rendszerek) elterjedése, illetve a kiégett üzemanyagok minél gyorsabb (pihentetés nélküli) feldolgozása esetén lehet nagy jelentőségük. Közös jellemzőjük (azon túl, hogy üzemi léptékben alig működtek) a vízmentes közeg és a magas hőmérséklet (500-600 °C). Két nagy csoportra oszthatóak, sóolvadékos módszerekre és a fluoridok illékonyságán alapuló módszerekre.

A sóolvadékos technikákban a kiégett üzemanyag összetevőit oxidatív oldás után folyékony fémbe történő extrakcióval, szelektív lecsapással vagy elektrolízissel választják el. A leggyakrabban szilárd acélkatódra redukálják az U-t, folyékony Cd-katódba pedig az U és a transzuránok keverékét.

A „fluorid-elillantásos” technikák az UF₆ kivételes stabilitását és illékonyságát használják ki. A folyamat során keletkező többi fém-fluoridtól az UF₆ viszonylag könnyen megtisztítható.

A short overview of partitioning technologies for reprocessing spent nuclear fuel

Szabolcs Osváth¹, Anikó Kerkápoly², Nóra Vajda³

¹*„Frédéric Joliot-Curie” National Research Institute for Radiobiology and Radiphygiene (NRIRR)*

²*Budapest University of Technology and Economics (BME) Institute of Nuclear Techniques (NTI)*

³*RadAnal Ltd.*

Spent fuel management is a key issue in nuclear industry. Fissile materials (U and Pu) can be reused for fabrication of new fuel assemblies. Some components (such as Np and Am) can be transmuted to nuclides with shorter half-lives – after installation of this technology. Separation of some components (e. g. noble metals) might be also economical. Other components must be conditioned and disposed.

Prior to all of other processes, chemical separation (called partitioning) has to be performed. This paper wishes to give a short overview of partitioning techniques.

Partitioning techniques can be divided into wet and dry methods.

When using wet methods, U and Pu are separated first using PUREX process. Using advanced versions of PUREX (such as NEXT or COEX) Np can be separated as well.

Further processes are classified into one-step and two-step processes (according to separation of trivalent actinoids). One-step processes are PALADIN [aka DIAMEX-SANEX], 4-group method, SETFICS and UNEX. In the first step of two-step processes (TRUEX, DIAMEX, TRPO, DIDPA) actinoids and lanthanoids are separated together; while actinoids from lanthanoids are separated in the second step (TALSPEAK, TRAMEX, CYANEX 301, SANEX, ALINA, TRPO, DIDPA). Am might be separated from Cm in the last step (SESAME, EXAm, LUCA, precipitate building).

Other methods for separation of some fission products (e. g. ⁹⁹Tc for transmutation, long-lived ¹³⁷Cs, ¹³⁵Cs and ⁹⁰Sr) are also under development.

Application of dry methods can become an important trend in connection with Generation IV reactors, metallic fuels, accelerator driven systems, and “early” reprocessing of hot fuel. Their common characteristics are high temperature (500-600 °C), absence of water and the lack of industrial scale experience. They can be classified into molten salt methods and fluoride volatility methods.

In molten salt techniques, volumetric oxidation is used to dissolve spent fuel. Its components are separated using extraction to molten metal, selective precipitation or electrolysis. U is typically reduced using a solid cathode while U and transuranic elements are co-reduced using a liquid Cd cathode.

Fluoride volatility methods are based on the unique stability and volatility of UF₆, it can easily be purified from fission product fluorides.

**2014. október 14.,
kedd**

**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.

A Nívódíjat a pályázatra megfelelő formátumban benyújtott írásos anyag, valamint az MTA RKTb 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 ítéltető oda:

I. kategória: Vértess Attila Ifjúsági Nívódíj

II. kategória: Vértess Attila Ifjúsági Nívódíj, Különdíj

Az I kategória nyertese nettó 75.000,- Ft, azaz hetvenötezer forint összegű Vértess Attila Ösztöndíjban részesül. Az II kategória nyertese nettó 45.000,- Ft, azaz negyvenötezer forint összegű Vértess Attila 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 alapítója, vagy annak delegáltja.

Tagjai:

- Az MTA RKTb elnöke

A beérkező közleményeket bíráló szakértők:

- Wojnárovits László, a kémiai tudomány doktora
- Lévy Béla, az MTA Doktora,
- Vincze Árpád, PhD (kémia).

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

Tanácskozási jogú tagok:

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

Állandó meghívottak:

- Az Alapítvány kuratóriuma.

5. A Szakértői Kuratórium a Nívódíjra vonatkozó tudnivalókat, továbbá 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 2014. szeptember 10. (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, 2014. július 9.

.....
Dr. Androsits Beáta
az MKE igazgatója

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

A Vértess Attila Alapítvány kuratóriuma köszönetét fejezi ki Vértess Piroskának, Szőke Attilának, Szőke Péternek, valamint a Somos Alapítványnak, amiért 2014-ben adományaikkal támogatták az Alapítványt.

Háromértékű kationcserélt montmorillonitok néhány tulajdonsága

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

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

Absztrakt

Vizsgálataink során természetes agyagkőzet – bentonit - háromértékű kationcserélt módosulatait állítottuk elő. A Fe^{3+} - és a ritkaföldfém (RFF^{3+})- ionoknak majdnem teljesen ki kellene cserélniük a Ca^{2+} -iont, de a csere mértéke 60-80% közé tehető, mely nem igazolja a liotróp sor szerint várt értékeket. Ennek oka lehet a rétegek közötti térben lévő háromértékű ionok elektrosztatikus taszítása. A RFF^{3+} -bentonitok vizes szuszpenziója pH ~ 7 , míg a Fe^{3+} -bentonit pH ~ 2 melynek oka, hogy a rétegek közötti térben lévő Fe^{3+} -ionok hidrolizálnak és protont adnak le. Migrációs vizsgálataink azt mutatják, hogy anion mozgása esetén az RFF^{3+} - és a Fe^{3+} -bentonitban tapasztalt migrációs együtthatók között nincs számottevő különbség, míg a RFF^{3+} -bentonitok több cézium kationt képesek megkötni, mint a Fe^{3+} -bentonit, így a céziumion mozgása gyorsabba Fe -bentonitban. Ennek oka, hogy a Fe^{3+} - ionokból keletkező vas-oxid-hidroxid réteg nem engedi be a céziumionokat a rétegek közötti térbe. Az RFF^{3+} -ionokkal cserélt bentonitnál ilyen nem tapasztaltunk.

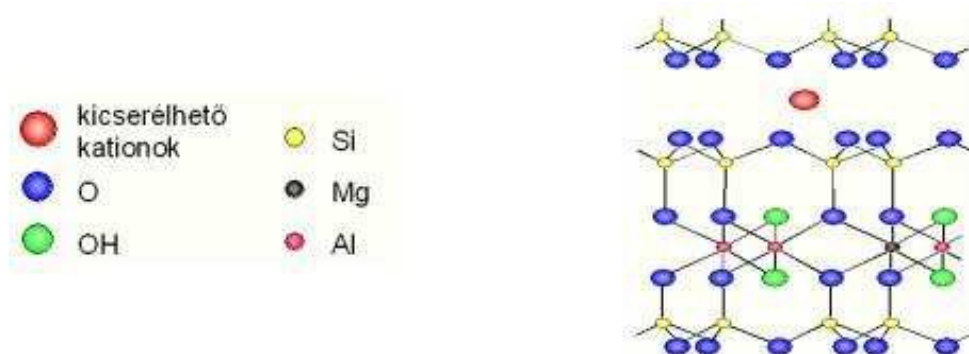
Abstract

Cations of natural clay rock - bentonite – were exchanged to trivalent cations, namely Fe^{3+} - and rare earth (RFF^{3+}) cations. Fe^{3+} and REE^{3+} should almost completely replace the Ca^{2+} -ions, but the exchange ration is in the range of 60-80%, which is not justified by the expected values postulated by the lyotropic series. This may be due to the electrostatic repulsion of trivalent cations in the interlayer space. The aqueous solution of RFF^{3+} -bentonite and Fe^{3+} -bentonite has pH ~ 7 , and pH ~ 2 respectively. It is caused by the hypothesis that Fe^{3+} - ions hydrolyze in the interlayer space producing protons. Migration studies showed that in case of anions there are - no significant differences between the migration coefficients in REE^{3+} - and Fe^{3+} -bentonites, while REE^{3+} -bentonites sorb more cesium cations than Fe^{3+} -bentonite; so cesium ions migrate faster in Fe^{3+} - bentonite. The reason is that iron-oxid-hydroxid layer formed in the interlayer space inhibits the entrapment of cesium ions into the interlayer space. Such a phenomenon is not observed in Fe^{3+} -bentonite.

I. BEVEZETÉS

A talajban illetve kőzetekben megvalósuló folyamatok leírásában releváns szerepet játszanak az agyagásványok határfelületi reakciói. Az agyagkőzetek között jelentős szerepe van a bentonitnak, melyet elterjedten alkalmaznak a gyakorlatban eltérő célokra felhasználva az optimális felületi és katalitikus tulajdonsága^[1]. A bentonit fő ásványos összetevője a montmorillonit, amely duzzadó, rétegrácsos szerkezetű alumínium-szilikát ásvány.

A montmorillonit a TOT (tetraéderes-oktaéderes-tetraéderes) típusú rétegrácsos szerkezetű agyagásványokhoz, azon belül a szmektitek csoportjába tartozik. A montmorillonit idealizált szerkezeti modellje látható a 1. ábrán, amely bemutatja a szerkezeti egységek összekapcsolódását, illetve a TOT rétegek közötti „rétegek közötti” teret is, melynek köszönhető a montmorillonit nagy belső felülete, és kötőhelyeinek nagy száma.^[2]



1 ábra: A montmorillonit idealizált rétegrácsos szerkezete^[2]

A rétegek közti térben a rétegek állandó vagy permanens negatív töltésének köszönhetően képes ioncserével kationokat megkötni^[3]. A megkötött kationok hatást gyakorolnak egyrészt az agyagásvány szerkezetére és ezen keresztül a kőzet tápanyag-gazdálkodására, valamint a kőzetbe kerülő szennyező kationok további sorsára^[4].

A bentonit 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 közti terében levő víz, amely tartalmazza a permanens negatív töltést semlegesítő, kicszerélhető 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 közti térbe, ott kicszerélődnek, mozgásuk tehát valamennyi vízformát, ill. pórustípust érinti.^{[5],[6]}

A háromértékű ionok közül a vas(III)-ionok és a ritkaföldfém(III)-ionok (promécium kivételével) kölcsönhatásait vizsgáltuk. A ritkaföldfémek kulcsfontosságú geológiai indikátorok, mivel arányuk a kőzetekben lényeges geológiai információt ad, ugyanakkor a kötés jellege, erőssége kevésbé ismert. A transzurán-talaj kapcsolat modellanyagai. Az aktinoidák csoportja hasonlít a ritkaföldfémekre, illetve a hasadványok között számos lantanoidaion van.

Ezen tanulmány során a háromértékű ionok cseréjét figyeltük, vizsgáltuk, hogy a cserét követően milyen tulajdonságai lesznek az anyagkőzetnek, és hogyan fog kinézni a szerkezete, ehhez szorpciós és migrációs kísérleteket végeztünk.

II. KÍSÉRLETI RÉSZ

Háromértékű ritkaföldfém- és vas-bentonit állítottunk elő. Először ritkaföldfém-perklorát oldatokat készítettünk oxidokból a következőképpen: a lantanoida-oxidokat tömény sósavban oldottuk fel, majd vízfürdőn szárazra párlás után újra feoldottuk desztillált vízben. Az így képződött ritkaföldfém(III)-klorid oldatokhoz nátrium-karbonát oldatot adtunk részletekben. A kicsapódott karbonátot membránszűrőn szűrtük. A csapadékot szobahőmérsékleten való száradása után 0,3 mol/dm³ koncentrációjú perklorásvíz-oldattal oldottuk fel. Az elkészített lantanoida(III)-perklorát oldatok koncentrációját komplexometriás titrálással határoztuk meg.

Ezt követte az istenmezei Ca-bentonitban végrehajtott háromszoros ioncsere. A kimért (2-2 g) kalcium-bentonitra vittük fel: 10 ml-t a különböző ritkaföldfém(III)-perklorát oldatokból. Így valamennyi oldat koncentrációja 1*10⁻³-5,5*10⁻³ mol/dm³ lett. Ezután 5 órán keresztül

rázattuk. Majd a bentonitot szűrtük és újra ráértük a megfelelő mennyiségű lantanoida(III)-perklorátot. Ezt a műveleti sort még kétszer ismételtük meg.

A vas(III)-montmorillonit előállításához FeCl_3 -ot acetonban oldottunk, majd ekvivalens mennyiségű istenmezei Ca-bentonittal (kalcium- és vas(III)-ionokra vonatkoztatva) 24 óráig mágneses keverővel kevertük, majd acetonnal mostuk, levegőn szobahőmérsékleten szárítottuk.

A fent említett RFF^{3+} -bentonit előállítást azért nem alkalmazhattunk a vas(III)-bentonit előállításánál, mert a Fe^{3+} -ionok a vízzel oxid-hidroxid formájában kicsapódnak, így a megkötődés nem jönne létre a rétegek között.

A vastartalmat és a bentonitra került ritkaföldfém tartalmat röntgenemissziós analízissel, a ritkaföldfém tartalmat a szűrletben komplexometriás titrálással határoztuk meg.

A szorpciós kísérletek. A RFF(III) -bentonitokon a ^{137}Cs -ionnal, vas(III)-bentoniton ^{125}I - és ^{36}Cl -ionnal végeztük. A szorpciós vizsgálatokhoz az optimális szilárd/oldat arány meghatározásához Krocker-izotermát vettünk fel.

A szorpció kinetikáját a vas(III)-bentonit esetében ^{125}I és ^{36}Cl -ionnal végeztük.

Migrációs vizsgálatokat erre a célra kifejlesztett cellában hajtottuk végre. A cella középső részébe került be a Y^{3+} -, Yb^{3+} -, Nd^{3+} -bentonit pasztilla, mindkét oldalára $0,45\ \mu\text{m}$ 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 – ^{36}Cl ; ^{137}Cs - tartalmazó oldatra. Meghatározott időpontokban a donor és az akceptor cellából is $500\ \mu\text{l}$ mintát vettünk ki, ezt háromszor desztillált vízzel pótoltuk. A mintákhoz $4,5\ \text{cm}^3$ szcintillációs „koktél” adunk. A minták radioaktivitását béta-sugárzásuk alapján folyadékszcintillációs spektrométer segítségével mértük. A migrációs kísérletek befejeztével a cellákat szétszedtük, a nedves pasztillákon 3db fűrést ejtettünk meg. A fűréseket mindegyikét 6 nagyjából egyenlő részre szeleteljük fel és szárítás után gamma-spektrométerrel ill. folyadék szcintillációs módszerrel mértük az aktivitást. A minták radioaktivitásából kapott migrációs együtthatókat a 2. táblázatban részletezzük.

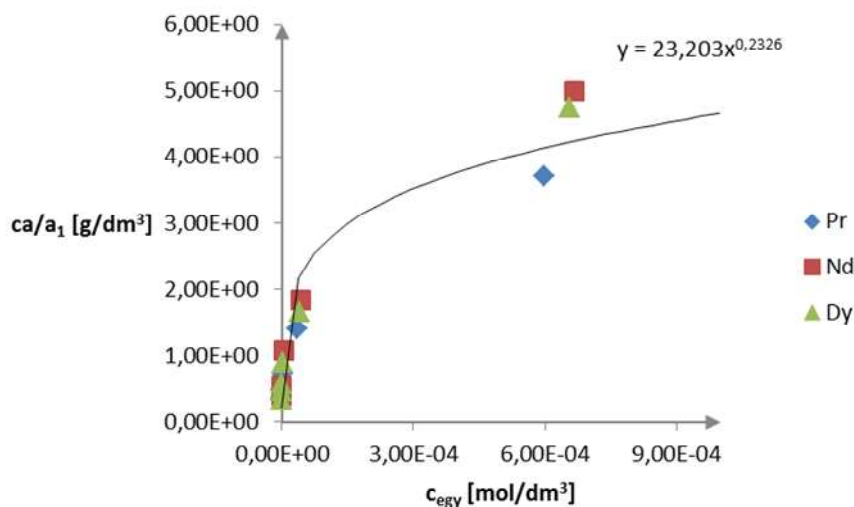
III. EREDMÉNYEK

A liotróp sor szerint, azt az eredményt vártuk, hogy a kétértékű Ca-iont a Fe^{3+} és a RFF^{3+} - ionoknak ki kellene teljesen cserélniük. Méréseink viszont azt mutatják, hogy a kicserélődés nem teljes, mértéke 60-80% közé tehető, - a Fe^{3+} és a RFF^{3+} - ek esetében is - ennek oka lehet a rétegek közötti térben lévő elektrosztatikus taszítás. Kivételt képeznek a La-, Ce-, Gd- ionok, melyek megkötődése meghaladja a cserekapacitást (1.táblázat).

1. táblázat: A bentoniton lévő cserekapacitás [%] összefoglaló táblázata

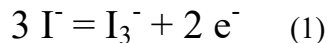
RFF^{3+}	csere%	RFF^{3+}	csere%	RFF^{3+}	csere%
La	129	Gd	112	Tm	56
Ce	122	Tb	66	$\text{Yb}^{[7]}$	83
Pr	75	$\text{Dy}^{[7]}$	88	Lu	76
Nd	68	$\text{Ho}^{[7]}$	80		
$\text{Eu}^{[7]}$	87	Er	73	Fe	60

A 2. ábrán a Cs-ionokra vonatkozó szorpciós izotermákat mutatjuk be.

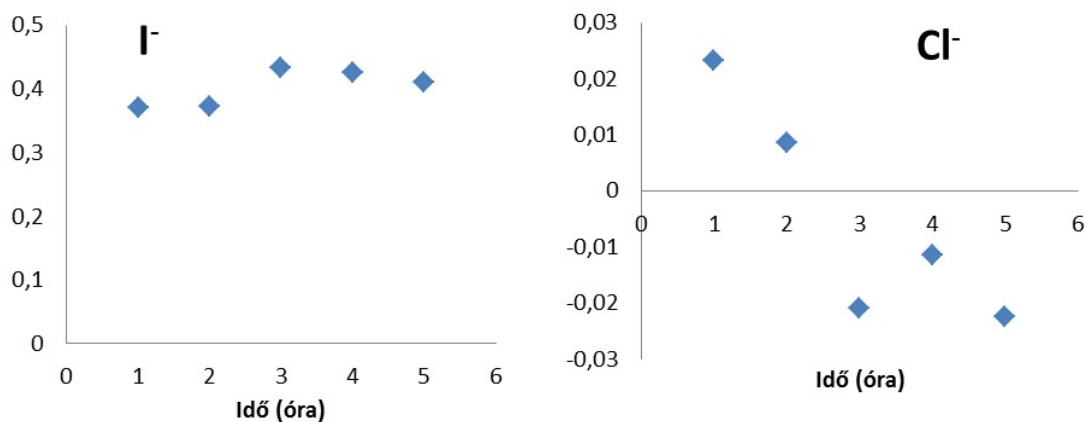


2.ábra: Cs-ion cseréjének szorpciós izotermái Pr-, Nd- és Dy- bentoniton.

A 3. ábrán a a jodid- és kloridion vas(III)-bentoniton történő megkötődésének kinetikai ábráiból jól leolvasható, hogy a jodidion esetében az egyensúly 2-3 óra alatt beáll, viszont a kloridion esetén a megkötődés mértéke elhanyagolható. A jodidion megkötődését a Pourbaix-diagram alapján értelmezzük, mivel a minták potenciál értéke $\sim 0,5$ V/SHE és pH-juk $\sim 2,00$ [8]. A kis pH azzal magyarázható, hogy a rétegek közötti térben víz található, melyben a FeCl_3 hidrolízist szenved és proton szabadul fel. A Pourbaix-diagram azt mutatja, hogy ilyen körülmények között a jodidion átalakul trijodid ionná, mely könnyebben szorbeálódik:



Az elektronokat a rétegek közötti térben lévő vas(III) veheti fel.



3. ábra: Jodid-, kloridion kinetikai mérés ábrája; x érték az idő függvényében

A mintavételezéssel, ill. szeleteléssel kapott migrációs együtthatók értékét az általunk vizsgált ionok esetén az 2. táblázatban foglaltuk össze.

2. táblázat: Klorid- és céziumion migrációs együtthatója ittrium-, itterbium- neodínium-bentonitban, valamint klorid-, jodid-, céziumion - migrációs együtthatói vas(III)-ionokkal módosított bentonitban és a természetes Ca-bentonitban (az akceptor cellából történő mintavétellel, ill. a bentonitminták szeletelésével kapott eredmények)

Ion			Bentonit				
			Fe ³⁺ [8]	Y ³⁺	Yb ³⁺	Nd ³⁺	Ca ²⁺ [8]
³⁶ Cl	Mintavételes mdsz.	D (m/s ²)	4,38E-12	4,85E-12	4,31E-13	2,82E-12	
	Mintavételes hibája		±3,2E-13	±4,3E-13	±4,35E-13	±2,21E-13	
	Szeleteléses mdsz.		4,26E-12				3,18E-12
	Szeleteléses hibája						
¹³¹ I	Mintavételes mdsz.		5,55E-12				
	Mintavételes hibája		±4,49E-13				
	Szeleteléses mdsz.		4,95E-12				
	Szeleteléses hibája		±5,45E-13				
¹³⁷ Cs	Mintavételes mdsz.		1,67E-12				
	Mintavételes hibája		±8,65E-14				
	Szeleteléses mdsz.		9,72E-13	4,13E-13	4,63E-13	1,14E-13	6,33E-13
	Szeleteléses hibája		±5,01E-13	±6,95E-14	±6,00E-14	±3,07E-14	

A 2. táblázatban szereplő értékekből arra következtethetünk, hogy a Fe³⁺-ionok eltömítik a rétegek közötti teret, így a cézium ionok nem tudnak szorbeálódni^[9]. Ellenben az ittrium-, itterbium-neodínium-bentonitnál a céziumionra kapott migrációs együtthatókból azt a következtetést vonhatjuk le, hogy rétegek közötti térben található ittrium-, itterbium- neodíniumionok nem akadályozzák a cézium-ionok szorbeálódását, így a migráció sebessége lecsökken.

IV. ÖSSZEFOGLALÁS

Háromértékű kationok cseréje a bentonit agyagközetek esetén sikeresen megvalósítható. A ritkaföldfémionok vizes oldatból bevihetők, általában a kationcsere-kapacitás 60-80 %-a cserélődik ki, ennek oka a háromértékű ionok nagymértékű elektrosztatikus taszítása a rétegek közötti térben, ahol ezen ionok koncentrációja néhány tized mol/dm³ koncentrációra becsülhető. A La-, Ce- és Gd-ionok a kationcserekapacitást meghaladó mértékben kötődnek meg. Ez azt mutatja, hogy a rétegek közötti téren túl más kötőhelynek is lennie kell. Ennek tisztázására Mössbauer-vizsgálatokat kezdtünk.

A vas(III)-ionok hidrolízise miatt a vas(III)-bentonit előállítása acetonos közegből történt. Ez azonban nem akadályozza meg, hogy hidrolízis a rétegek közötti vízzel végbemenjen^[10], melynek során vas-oxid-hidroxid réteg képződik. Különösen érdekes, hogy a hidrolízis során felszabaduló hidrogénionok a vas(III)-bentonit vizes szuszpenzió pH-ját kb. 2-re csökkentik, amely katalitikus szempontból lehet érdekes.

Az előállított ritkaföldfém-bentonitok a természetes kalcium-bentonitokhoz képest kisebb mértékben kötik meg a céziumionokat^[11], amely a liotróp sor szabályaival összhangban van.

A vas(III)-bentonit a természetes kalcium-bentonitnál lényegesen nagyobb mértékben köti meg a jodid aniont, ami a jodid-trijodid átalakulással értelmezhető. Migrációs tulajdonságait tekintve a kloridionok esetén valamennyi háromértékű ionnal cserélt bentonit a hibahatárokon belül azonosan viselkedik, vagyis a negatív rétegek közötti térből kizáródó anionok a szabad pórusokban mozognak. Különbség van viszont a céziumionok migrációjában. A vas(III)-bentonit esetén a rétegek közötti térben kialakuló vas-oxid-hidroxid akadályozza a céziumionok megkötődését, azok migrációjának sebessége így nagyobb, mint a ritkaföldfémionokkal cserélt bentonitban, ahol a szorpció jelentős maradhat. A céziumion

migrációs együtthatója a ritkaföldfémionkkal cserélt bentonitban nagyon hasonló a természetes kalcium-bentonitban mért értékhez.

V. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] van Olphen, H.: An Introduction to Clay Colloid Chemistry, 2nd edition. New York: Wiley and Sons 1977.
- [2] Nemecz E: Agyagásványok; Akadémiai Kiadó Budapest 1973
- [3] Peyrovi, M. H., Mahdavi, V., Salehi, M. A., Mahmoodian, R., Catalysis Communications, Vol.6, Iss.7, pp.476-479, 2005
- [4] Kónya J., M. Nagy N. Talaj és környezet 89.o., 2002
- [5] Kozaki T, Saito N, Fujishima A, Sato S, Ohashi H: J Contam Hydrol 35:67–75 1998
- [6] Molera M, Eriksen T, Jansson M: Appl Clay Sci 23:69–76 1998
- [7] Kovács E. M., Kónya J., M. Nagy N.: Ritkaföldfém montmorillonitok előállítása és szerkezetük vizsgálata Őszi Radiokémiai Napok, 2013
- [8] Marcel Pourbaix: Atlas of electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press, Cebelcor Bruxelles, 621. o., 1966
- [9] Molnár Á. M., Kónya J., M. Nagy N.: Környezetszennyező radioaktív izotópok migrációja vas(III)-ionnal módosított bentonitban, Őszi Radiokémiai Napok, 2013
- [10] A. Komlósi, E. Kuzmann, N.M. Nagy, Z. Homonnay, S. Kubuki, J. Kónya: Interlayer incorporation of iron into Na-bentonite via treatment with FeCl₃ in acetone, Clays Clay Miner., 55 91-97, 2007
- [11] J. Kónya, N. M. Nagy, Z. Nemes: The effect of mineral composition on the adsorption of caesium ion on geological formations, J.Coll.Interface Sci. 190 350-356, 2005

Analysis of a bronze Egyptian artifact with prompt gamma activation analysis and complementary imaging methods

Boglárka Maróti^{*1}, Éva Liptay², Eszter Horváth³, Zoltán Kis¹, László Szentmiklósi¹, Tamás Belgya¹

¹ Nuclear Analysis and Radiography Department, Centre for Energy Research, Hungarian Academy of Sciences, 29-33 Konkoly-Thege Miklós street, Budapest, Hungary

² Museum of Fine Arts, 41 Dózsa György street, Budapest, Hungary

³ Institute for Solid State Physics and Optics, Wigner Research Centre for Physics, Hungarian Academy of Sciences, 29-33 Konkoly-Thege Miklós street, Budapest, Hungary

Absztrakt

A prompt-gamma aktivációs analízis (PGAA) kiválóan alkalmazható régészeti fém tárgyak elemösszetétel meghatározására, mert a felületi módszerekkel szemben, egy nagyobb térfogat átlagos összetételéről szolgáltat információt. Egyiptomi bronz szoborcsoporton végeztem méréseket PGAA módszerrel, melynek kiegészítésül neutronradiográfiás képalkotást és neutrontomográfiát alkalmaztam. A mérések során a tárgy különböző részeinek elemösszetételét, a vasat tartalmazó pálmacsonkok esetleges meteoritikus eredetét, valamint a szoborcsoport alakzatainak szerkezetét vizsgáltam.

Abstract

Prompt-gamma activation analysis (PGAA) is a well applicable tool in the archaeometric metal analysis, because, in contrast to the surface analytical methods, the obtained elemental composition represents well the bulk phase. PGAA measurements were done on an Egyptian sculpture, and as a complementary method, neutron imaging was used. During the measurements, elemental analysis was determined at different parts of the object. The presumably iron-containing parts were analysed to confirm or disprove its meteoritic origin, as well as the structure of the sculpture was investigated.

I. INTRODUCTION

PGAA is a non-destructive bulk method, which is used to determine the elemental composition of the analyte. Formerly, the method was successfully applied in geology [1], in material science [2] and in the field of archaeometry [3]. Due to its non-destructive nature, PGAA is a preferred analytical method in the latter case, since every archaeological artefact is unique and destructive sampling is rarely approved [4]. In the present work, an exceptional artifact from the Egyptian Collection of the Museum of Fine Art is investigated: a naked goddess with palm trees and sitting monkeys on both sides depicted by the bronze sculpture group. Following the earlier successful research, that made possible to confirm that bronze fibulas (brooches) were originated from the same excavation site based on their alloying components [5], and proved to be useful in determining the meteoritic origin of an iron artifact from antiquity [6], the PGAA method combined with neutron tomography was selected for the investigation of the composition and structure of the present object. Previous studies found that the core of the palm stubs is an iron-containing phase. Based on the goddess symbolism, the speculation emerged that the iron could be of meteoritic origin, so that its craftsman might have emphasized the celestial nature of the statue this way.

II. MEASUREMENTS AND METHODOLOGY

A. PGAA measurements

Measurements have been completed at the NIPS-NORMA (Neutron Induced Prompt Gamma Spectrometry – Neutron Optics and Radiography for Material Analysis) facility [7] of the Budapest Research Reactor. The standard NIPS setup consists of a 23% relative efficiency HPGe detector equipped with Compton-suppression BGO scintillator. The typical cold neutron flux is $2.7 \times 10^7 \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ at the sample position. The evaluation of the spectra is performed with the Hypermet-PC [8] software, whereas the calculation of the elemental composition is carried out with the ProSpeRo MS Excel utility [9].

B. Neutron radiography and tomography

Neutron imaging is based on the attenuation of the neutron beam as traversing through the sample. Using the atomic density, the absorption and the scattering cross sections of the material, the linear absorption coefficient can be introduced (Eq. 1.). Depending on both the neutron absorbing property and the thickness of the material placed in the cold neutron beam, the sample attenuates the neutron

beam, as it is quantified in Equation 2. The transmitted neutrons are converted into visible light by a $^6\text{Li}/\text{ZnS}$ scintillator layer, which is then reflected by a mirror onto the surface of a scientific-grade CCD chip of a monochrome camera. The value of each pixel is represented by a grayscale value in the 0-65534 range, resulting in a digital image. Smaller grayscale values correspond to less transmitted neutrons, and vice versa.

$$\mu^{tot} = \rho_a (\sigma_{abs} + \sigma_{scat}) \quad (1)$$

ρ_a : atomic density (cm^{-3})

σ_{abs} : absorption cross section (cm^2)

σ_{scat} : scattering cross section (cm^2)

$$\frac{I_{tr}}{I_0} = \exp(-\mu^{tot} \cdot d) \quad (2)$$

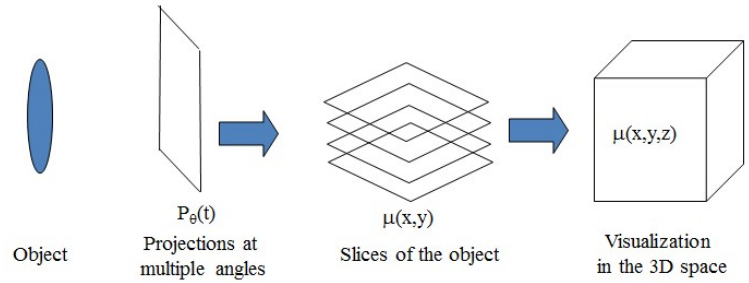


Figure 1. A schematic illustration of the 3D neutron imaging.

Neutron radiography is the 2D projection of the sample. A sample with larger thickness or with material of high neutron absorption cross section will produce darker areas on the acquired image, according to the exponential relationship described in Eq. 2. In the acquired radiography image, areas with different grayscale values refer only indirectly to the composition of the artefact. Contrary to X-ray radiography, the contrast of neutron imaging does not depend monotonically on the atomic number.

Neutron tomography is the 3D extension of radiography, where mathematical reconstruction is used to process the set of radiographic images taken at multiple angles (e.g. an image per 0.3° giving totally 601 projections for a 180° rotation) during the rotation of the sample. The steps of the 3D image processing are shown in Figure 1.

I. RESULTS AND DISCUSSION

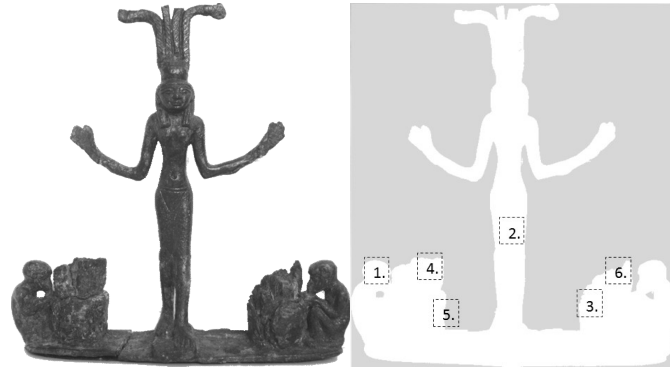


Figure 2. The photo of the Egyptian Goddess sculpture and the spots of the completed element analyses. Note that the left side of the sculpture is broken.

Six PGAA spectra were taken with a $10 \times 10 \text{ mm}^2$ neutron beam size, in order to determine the alloy composition of the different figures of the sculpture group (Figure 2.): the central goddess statuette, the monkey figure and the palm stubs. Composition of the bronze was successfully obtained; the results are shown in Table 1. In connection to the possible meteoritic origin of the iron-containing phase, Ni, Co and Ge are the key elements. With our high-purity germanium detector, Ge quantification is not possible at this ppm level, due to the spectroscopic background caused by the germanium detector crystal itself. Former studies found that in different iron meteorites, Ni content varies between 5-34 wt%, and Co content varies between 0.4-1% [10]. Assuming the lowest value of Ni and Co from the above range, at least 0.3 wt% Ni and 0.025 wt% Co shall be present to prove the meteoritic origin, considering the 6.4 wt% iron content of the “broken side palm stub” (see Table 1.). These values would be above our detection limits that are 0.01 wt% and 0.009 wt%, respectively, for Ni and Co under the present measurement conditions. As neither significant Ni nor Co prompt-gamma lines appeared in the spectra, it was concluded that the iron phase in the palm tree core is not of meteoritic origin.

Table 1. The PGAA results.

Element	1. Broken side, monkey head		2. Statuette, leg of the goddess		3. Palm stub		4. Broken side, palm stub, iron		5. Broken side, stub, bronze		6. Palm stub, upper part	
	wt%	±	wt%	±	wt%	±	wt%	±	wt%	±	wt%	±
<i>K</i>							1.1	0.1				
<i>Si</i>							1.2	0.2				
<i>S</i>							13.5	0.4				
<i>Mn</i>					0.5	0.03	5.7	0.2			0.42	0.02
<i>Fe</i>					9.9	0.3	33	1	6.4	0.3	19.4	0.4
<i>Cu</i>	86	0.4	86	0.4	72	0.7	9.5	0.3	76	1.1	61	0.6
<i>Sn</i>	14	0.4	13.8	0.4	11.3	0.4	4.1	0.3	12	1.2	8	0.5
<i>Pb</i>							28	1.8				
Sn/Cu	0.162	0	0.16	0.01	0.157	0.01	0.43	0	0.16	0	0.131	0.01

Given the observed heterogeneities of the sample, the elemental composition obtained from the PGAA spectra required additional tools for sound interpretation. Thus the radiography and tomography results were involved in the evaluation as these allow the mapping of the inner parts of the sample. The 2D projections were taken with the Andor SOLIS image acquisition software, and an Igor Pro script was used to correct the raw radiographic images against both the open beam (fully open neutron beam without sample) and the dark beam images (closed neutron beam) as shown in Equation 3. The afterglow of the scintillator was also taken into account.

$$\frac{I}{I_0} = \frac{I_{tr} - I_{darkbeam}}{I_{openbeam} - I_{darkbeam}} \quad (3)$$

where I_{tr} is the transmitted neutron intensity, I_0 is the incoming neutron intensity, $I_{openbeam}$ is the neutron intensity of the open beam and $I_{darkbeam}$ is the pixel intensity when the neutron beam is closed.

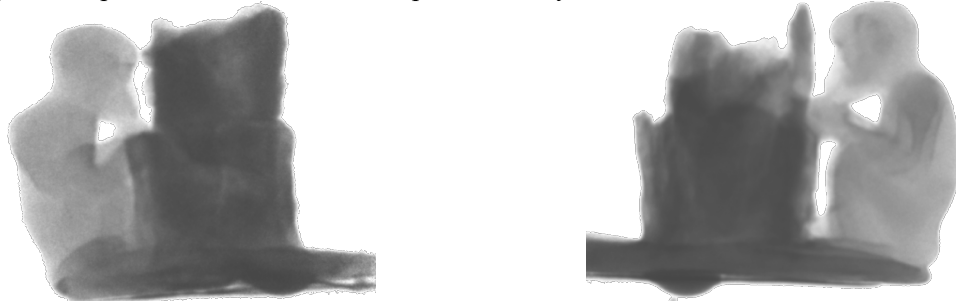


Figure 3. Corrected neutron radiography images of the two monkeys with the two palm stubs.

In Figure 3 we can clearly distinguish two parts with significantly different neutron attenuation, in line with the PGAA concentration data. It can be proven that the monkey is made of a homogeneous material, so the measured concentration at spot No.1. can be generalized.

To obtain the 3D visualization, further data processing was necessary. The OCTOPUS 8.6 software, that uses the inverse Radon-transformation and filtered back-projection algorithms, was used to turn the 601 projections of the object into a set of xy layers called slices (first step in Figure 1). In VGStudio 2.1 software one can carry out the voxel rendering (second step of Figure 1); and so making the slices stacked along the z axis visible in 3D space. This software has functionality to make certain regions of the object hidden, revealing the internal details, prepare arbitrary cuts and use color coding to present the distribution of materials of a given neutron attenuation property.

In Figure 5 we show a rendering of the tomography dataset, where the regions with neutron attenuation presumably related to the bronze were made invisible. Neutron attenuation values significantly lower than this are highlighted with yellow and red. Yellow regions can be attributed to an iron containing material, whereas red regions are corrosion layers.

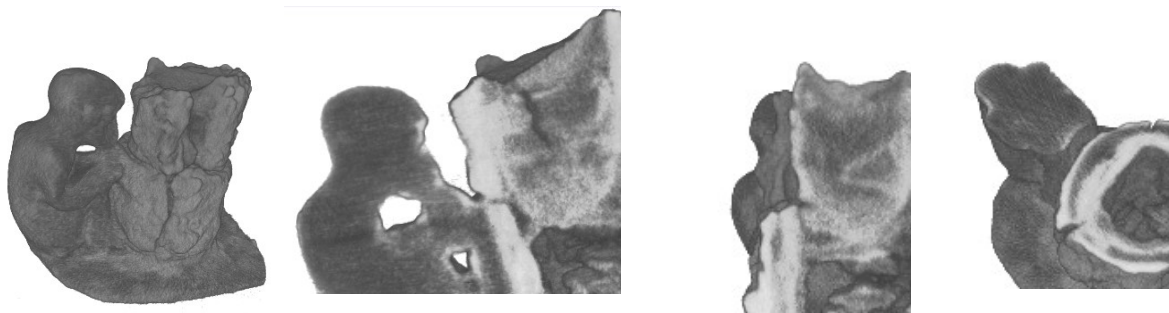


Figure 4. Full tomography, and cross sections of the broken-side monkey and the palm stub.

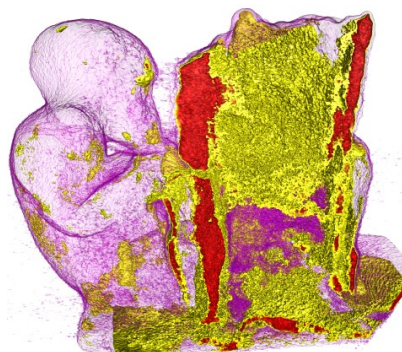


Figure 5. Regions with lowest neutron attenuation are colored, indicating the presence of the corrosion products.

I. CONCLUSIONS

With PGAA, the bronze alloy of the statue was determined to contain 86 wt% Cu and 14 wt% Sn. Based on the elemental composition and visual information we concluded that the bearing, the goddess, the monkeys and the hollow mounts of the palms are all share the above composition. The different statuettes bear no traces of soldering or riveting, thus they were probably made in one single casting process. Considering the missing Ni and Co signatures we can state that the palm stumps were made of non-meteoritic iron. The filling material of the stumps requires further investigation.

REFERENCES

- [1] K. Gméling, K. Németh, U. Martin, N. Eby, Zs. Varga, *J. Volcanology Geothermal Research* **159** (2007) 70-84.
- [2] D. Mukherji, R. Gilles, L. Karge, P. Strunz, P. Beran, H. Eckerlebe, A. Stark, L. Szentmiklósi, Z. Mácsik, G. Schumacher, I. Zizak, M. Hofmann, M. Hoelzel and J. Rösler, *J. Appl. Cryst.* **47** (2014) 1417-1430
- [3] O. Negbi, *Canaanite Gods in Metal: An Archaeological Study of Ancient Syro-Palestinian Figures*, Tel Aviv 1976.
- [4] Zs. Kasztovszky, E. Panczyk, W. Fedorowicz, Zs. Révay, B. Sartowska, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **265** (2005) 193-199
- [5] Zs. Kasztovszky, Zs. Révay, T. Belgya, G. L. Molnár, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **244** (2000) 379-382
- [6] T. Rehren, T. Belgya, A. Jambon, Gy. Káli, Zs. Kasztovszky, Z. Kis, I. Kovács, B. Maróti, M. Martinón-Torres, G. Miniaci, V. C. Pigott, M. Radivojević, L. Rosta, L. Szentmiklósi, Z. Szőkefalvi-Nagy, *J. Archeo. Sci.* **40** (2013) 4785-4792
- [7] L. Szentmiklósi, Z. Kis, T. Belgya, A. N. Berlizov, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **298** (2013) 1605-1611
- [8] B. Fazekas, J. Östör, Z. Kiss, A. Simonits, G. L. Molnár, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **215** (1998) 271-277
- [9] Zs. Révay, *Anal. Chem.* **81** (2009) 6851-6859
- [10] G.F. Vander Voort, *Materials Characterization* **29** (1992) 223-241.

Ón oldatok kapilláris Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálata

Lengyel Attila^{1*}, Bajnóczi G. Éva², Kuzmann Ernő¹, Homonnay Zoltán¹, Bohner Biborka²,
Czeglédi Eszter², Pálinkó István³, Sipos Pál²

¹ Magkémia Laboratórium, Kémiai Intézet, Eötvös Lóránd Tudományegyetem, Budapest, 1117

² Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézet, Szegedi Tudományegyetem, Dóm tér 7, Szeged, 6720

³ Szerves Kémiai Intézet, Szegedi Tudományegyetem, Dóm tér 8, Szeged, 6720

Kivonat A kapilláris Mössbauer-spektroszkópia (CMS) egy kiváló módszer folyadék állapotban lévő oldatok vizsgálatára. A CMS alkalmazása esetén a visszalökődés mentes rezonancia abszorpció feltétele biztosítható egy speciális szomjas üveg porusaiban lévő oldatban. Így elkerülhetővé válik, hogy a különböző fagyasztási vagy mátrixképzési folyamatok során megváltozzon a vizsgált minta szerkezete, ami felléphet a lefagyasztott oldatok hagyományos Mössbauer-vizsgálatánál. A kutatás fő célja az volt, hogy tanulmányozzuk különböző savas és bázikus ón oldatok szerkezeti változásait a pH függvényében. Ezekhez a vizsgálatokhoz mind CMS mind hagyományos Mössbauer-spektroszkópia technikákat alkalmaztuk. Meghatároztuk az új típusú erősen alkáli ón oldatok Mössbauer-paramétereit. Az Sn^{II} esetében azt tapasztaltuk, hogy a Mössbauer-Lamb faktornak meglepően erős hőmérsékletfüggése van. Ez a lehetetlenné teszi értékelhető Sn^{II} CMS Mössbauer-spektrumok felvételét szobahőmérsékleten, ellentétben az Sn^{IV} oldatokkal, amelyek jól tanulmányozhatóak CMS technikával.

Kulcsszavak: szomjas üveg, kapilláris Mössbauer-spektroszkópia, ón-ionok, vizes oldatok

Capillary Mössbauer-spectroscopy of tin solutions

Attila Lengyel^{1*}, Éva G. Bajnóczi², Ernő Kuzmann¹, Zoltán Homonnay¹, Biborka Bohner²,
Eszter Czeglédi², István Pálinkó³, Pál Sipos²

¹ Laboratory of Nuclear Chemistry, Institute of Chemistry, Eötvös Lóránd University, Budapest 1117

² Department of Inorganic and Analytical Chemistry, University of Szeged Dóm tér 7, Szeged 6720

³ Department of Organic Chemistry, University of Szeged, Dóm tér 8, Szeged 6720

Abstract: Capillary Mössbauer spectroscopy (CMS) is an excellent tool to investigate solutions in liquid form. By the helps of CMS the recoilless resonance absorption became observable inside a special „thirsty” glass. Therefore one can avoid structural changes which may occur during the freezing in the case of conventional frozen solution Mössbauer spectroscopy. The main goal of the study was to investigate the pH dependence of possible structural changes of various acidic and alkaline Sn solutions. For these studies both CMS and frozen solution Mössbauer spectroscopy were used. Mössbauer parameters of novel tin containing alkaline solutions have been determined. In the case of the Sn^{II} we have found that the temperature dependence Mössbauer Lamb factor is unexpectedly strong. This does not allow recording of CMS Mössbauer spectra for these Sn^{II} species at room temperature, in contrast of Sn^{IV} solutions which are well measurable by CMS.

A pályázat alapja az alábbi elfogadott folyóirat cikk:

Éva G. Bajnóczi • Biborka Bohner • Eszter Czeglédi • Ernő Kuzmann • Zoltán Homonnay
• Attila Lengyel • István Pálinkó • Pál Sipos, *On the lack of capillary Mössbauer spectroscopic effect for Sn^{II} -containing aqueous solutions trapped in corning Vycor ‘thirsty’ glass*
J Radioanal Nucl Chem, DOI 10.1007/s10967-014-3247-2

Fenilkarbamid herbicidek lebontása vizes oldatban nagyenergiájú sugárzással

Kovács Krisztina, Takács Erzsébet, Wojnárovits László*
*Magyar Tudományos Akadémia Energiatudományi Kutatóközpont, 1121 Budapest, Konkoly-
Thege M. út 29-33.*

Absztrakt

A fenilkarbamid herbicidek családjába tartozó fenuron, monuron és diuron jelentős mennyiségben megtalálható a környezetben és az élelmiszerekben egyaránt. Munkánk célja a fent említett fenilkarbamid herbicidek lebontása híg vizes oldataikban nagyenergiájú sugárzással, illetve lebontásuk hatékonyságának összehasonlítása. A bomlás során vizsgáltuk a kémiai oxigénigény és teljes szerves széntartalom csökkenését, klórozott vegyületek esetén a szervesen kötött klór-tartalom változását és a kloridion keletkezését is. Impulzusradiolízis vizsgálatokkal a tranziens köztitermékek keletkezését és lecsengését követtük nyomon. Az ionizáló sugárzás hatékony módszernek bizonyult az általunk vizsgált fenilkarbamid vegyületek lebontásában. A fő reakció a kiindulási vegyületek és a $\bullet\text{OH}$ között játszódik le. A klórozott vegyületek bomlása során redukzív deklórozás történik.

Abstract

Fenuron, monuron and diuron belong to the phenylurea herbicide family, they may be found in significant amounts in the environment and in foods. In this work we investigated the decomposition of fenuron, monuron and diuron in their dilute aqueous solutions with high-energy irradiation and compared the efficiency of decomposition of the 3 compounds. The decreases of chemical oxygen demand and total organic carbon contents were also studied during the decomposition. In the cases of the chlorinated compounds, the changes of the chlorine ion concentration and the adsorbable organic chloride content were also measured. Pulse radiolysis was used to follow the build-up and decay of the transient intermediates. Radiation technology is an effective method for the decomposition of fenuron, monuron and diuron. The main reaction takes place between the starting molecules and $\bullet\text{OH}$. Reductive dechlorination also contributes to degradation of the chlorinated compounds.

I. BEVEZETÉS

A peszticidek között a fenilkarbamid herbicideket széles körben alkalmazzák mezőgazdasági és egyéb célokból. Ezek a vegyületek kiválóan alkalmazhatóak különböző termények, mint gabona, citrusfélék, kukorica, gyapot, cukornád, gyümölcsök védelmére [1,2]. Perzisztens jellegük, valamint toxikus és karcinogén hatásuk révén veszélyforrást jelentenek a vízi környezetre. A vízvédelmi törvény előírása szerint, az Európai Unió tagállamaiban az egyes peszticidek koncentrációja nem haladhatja meg a $0,1 \mu\text{g dm}^{-3}$, az összes peszticidekre vonatkozóan pedig a $0,5 \mu\text{g dm}^{-3}$ értéket [3]. Felszíni és felszínalatti vizekben egyaránt kimutattak fenilkarbamid vegyületeket $\mu\text{g dm}^{-3}$ nagyságrendű koncentrációban [4,5].

E szennyezők lebontása fontos feladat környezetünk védelme érdekében, ezért új és hatékonyabb vízkezelési eljárások kidolgozására van szükség. A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások előnyösen alkalmazható módszereknek bizonyultak a fenilkarbamid herbicidek lebontására [6,7]. Munkánkkal célunk 3 fenilkarbamid vegyület, a fenuron, a monuron és a diuron ionizáló sugárzással történő lebomlása mechanizmusának felderítése, valamint bomlásuk hatékonyságának összehasonlítása.

II. KÍSÉRLETI ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

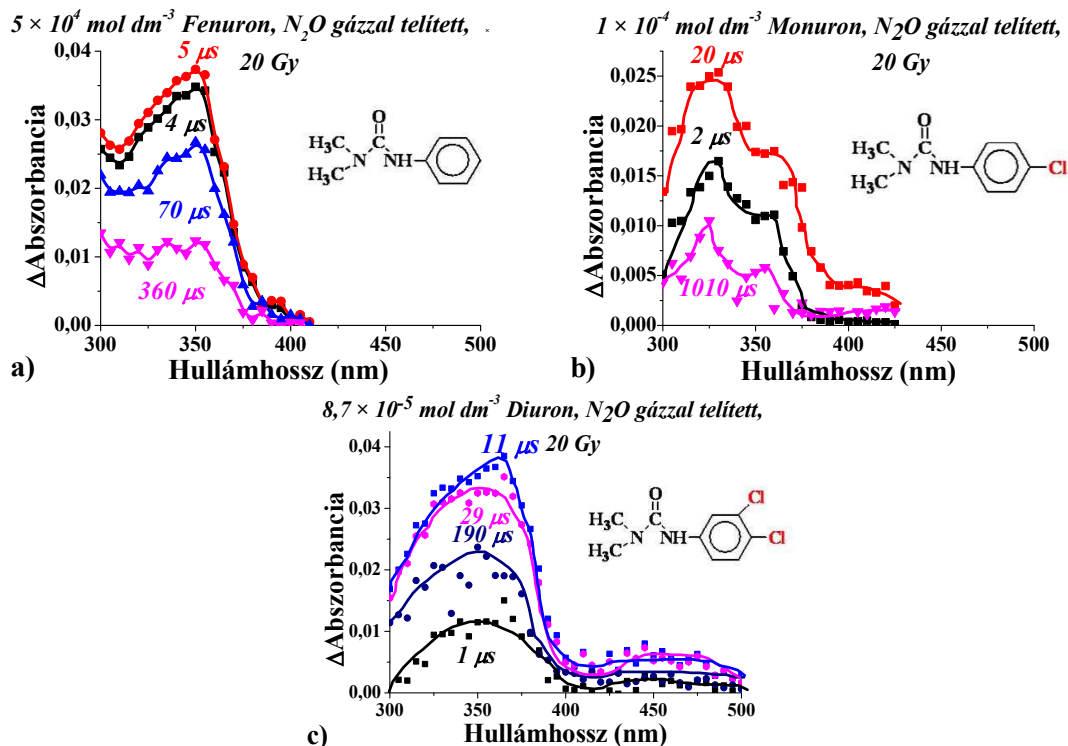
A fenuront (1,1-dimetil-3-fenil-karbamid), monuront (N-(4-klór-fenil)-N'-N-dimetil-karbamid) és diuront (N-(3,4-diklór-fenil)-N'-N-dimetil-karbamid) a Sigma-Aldrich Kft-től vásároltuk. A besugárzás $11,5 \text{ kGy h}^{-1}$ dózisteljesítményű Co^{60} sugárforrással történt. A

közttermékek vizsgálatára impulzusradiolízis technikát alkalmaztunk, sugárforrásként a 800 ns impulzusszélességű elektronokat kibocsátó, 4 MeV Tesla elektrongyorsítót használtuk. Az oxidáció kinetikájának megismerésére tanulmányoztuk a kémiai oxigénigény (KOI) változását ISO Standard (6060:1989) szerint Behrotest TRS 200 COD készülékkel, és a teljes szerves széntartalom változását Shimadzu TOC-VCSN berendezéssel. A klórtartalmú vegyületeknél vizsgáltuk az adszorbeálható, szervesen kötött klórtartalom valamint a kloridion koncentráció változását Analytik Jena által gyártott multi X 2500 AOX-TX mérő és perfectIONTM típusú kombinált kloridion szelektív elektród segítségével.

III. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKEELÉS

A. Impulzusradiolízis vizsgálatok

Az impulzusradiolízis kísérletek során, elsősorban az említett fenilkarbamid herbicidek és a $\cdot\text{OH}$ között végbemenő reakciókat tanulmányoztuk. A tranziens közttermékek spektrumát 300 és 500 nm közötti hullámhossztartományban vettük fel. Mindhárom vegyület esetén jól látható, hogy a reakció során keletkező tranziens közttermékek spektrumai 300 és 400 nm között széles elnyelési sávval rendelkeznek (1. ábra). A spektrumok időbeli változása is jól követhető az ábrákon. A színeképek alapján feltételezhető, hogy a $\cdot\text{OH}$ gyökök reakciója során mindhárom vegyület esetén hidroxí-ciklohexadienil típusú gyökök keletkeznek. Azonban, különbségek is fedezhetők fel az egyes vegyületekre kapott spektrumok között.



1. ábra: N_2O gázzal telített fenilkarbamid herbicid oldatokban ((a) fenuron; (b) monuron és (c) diuron) felvett közttermék abszorpciós spektrumok.

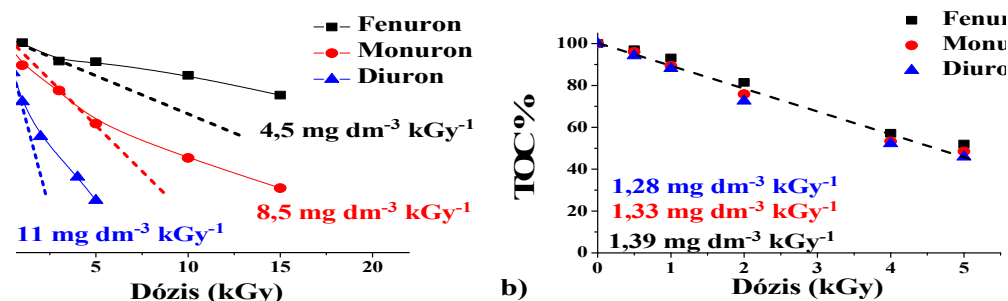
A fenuron és a $\cdot\text{OH}$ reakciója során egy elnyelési sáv jelenik meg (350 nm a maximuma), míg monuron esetében kettős sáv figyelhető meg a 300 és 400 nm közötti hullámhossztartományban, 325 nm és 355 nm maximummal. A két sáv eltűnése a hosszú időknél hasonló módon történik, így mindkét sáv hidroxí-ciklohexadienil típusú gyökökhöz rendelhető. A diuron és a $\cdot\text{OH}$ közötti reakció során a hidroxí-ciklohexadienil típusú gyökökre jellemző sáv mellett egy másik abszorpciós sáv is megjelenik 400 és 500 nm között. A két sáv felépülése nagyon hasonló, lecsengésük azonban eltérő: a 450 nm maximummal rendelkező sáv lecsengése lassabb. Általánosságban véve, a $\cdot\text{OH}$ gyök igen reaktív, elektrofil

tulajdonságú gyök, amely reakcióba lépve a vizsgált vegyületekkel vagy az aromás gyűrűre addicionálódik, vagy hidrogén-absztrakció következik be [8]. A koncentrációfüggés alapján a másodrendű sebességi együtthatók a következők: $8.1 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ fenuronra [9], $7.3 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ monuronra [10] és diuronra $7.3 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$. Vizsgáltuk a fenuron és a diuron reakcióit

hidratált elektronnal (e_{aq}^-) is, melyekben a másodrendű sebességi együtthatók $\sim 1 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ fenuronra [9] és $8.4 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ diuronra. A sebességi együtthatók közötti különbség a Cl-atom elektronszívó hatásával függ össze, ami növeli a nukleofil reakció sebességét.

B. KOI, TOC eredmények

A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások tanulmányozásakor gyakori vizsgálati módszer a kémiai oxigénigény (KOI) meghatározása, mely az oldatban jelen lévő szerves anyagok oxidációjához szükséges oxigénmennyiséget (O_2) adja meg. Az oxidáció sebessége a görbe kezdeti szakaszára illeszthető egyenes iránytangensével jellemezhető. Mindhárom vegyületnél vizsgáltuk a KOI értékek csökkenését a dózis függvényében, azonban az eltérő oldhatóság miatt eltérő koncentrációkat alkalmaztunk ($c_{\text{Fenuron}} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{\text{Monuron}} = 5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{\text{Diuron}} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$). A könnyebb összehasonlíthatóság érdekében a relatív kémiai oxigénigényt ábrázoltuk a dózis függvényében (**2. a) ábra**). Kisebb dózisoknál lineáris csökkenés tapasztalható, ezt követően azonban változik a görbe alakja, mely az oldatban jelenlévő kis molekulájú szerves savak lassú bomlásának az eredménye. A bomlás hatékonyságát az oxidáció sebessége és az 1 kGy dózis hatására az oldatba kerülő $\cdot OH$ gyökök aránya adja meg. Egy oxigénatom két vegyértékelektronnal rendelkezik, így egy oxigénatom beépülése révén 2 elektronos oxidáció következik be. Ahogy az ábrán is látszik, az oxidáció sebessége igen eltérő a három vegyület esetében, melyet a görbék kezdeti szakaszának iránytangensei mutatnak. Ez alapján a módszer diuron esetében bizonyult a leghatékonyabbnak. Vizsgálva az egyes vegyületekre kapott értékeket, megállapítható, hogy 1 $\cdot OH$ gyök fenuron esetében 2, monuron esetében 4 és diuron esetében pedig több mint 4 elektronos oxidációt eredményez. Az összehasonlíthatóság kedvéért a KOI méréseket megismételttem $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációban fenuron és monuron esetén. Az így kapott görbék is mutatják ezt a tendenciát, mely az ábrán is látható.

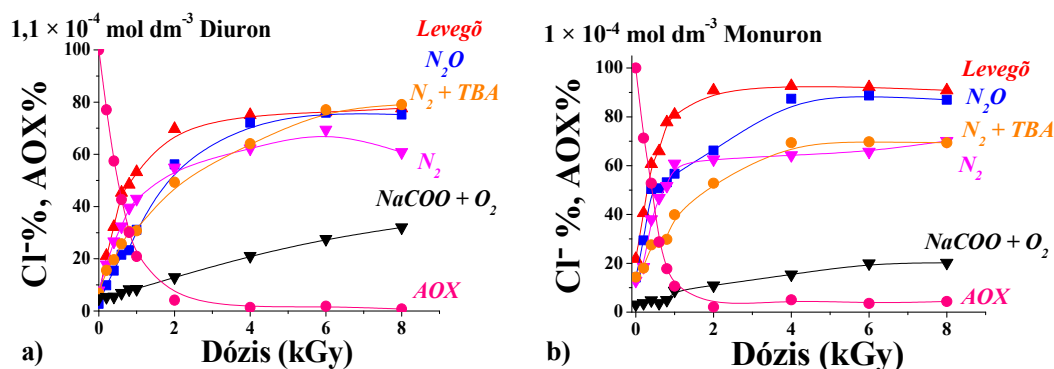


2. ábra: A KOI (a) és TOC (b) csökkenése a dózis függvényében. A feltüntetett számok az oxidáció (a) és a mineralizáció (b) sebességét fejezik ki $\text{mg beépült } O_2 \text{ dm}^{-3} \text{ kGy}^{-1}$, illetve $\text{mg mineralizálódott C dm}^{-3} \text{ kGy}^{-1}$ egységekben.

A mineralizáció nyomon követésére alkalmazott vizsgálati módszer a teljes szerves széntartalom (TOC) meghatározása az egyes mintákban ($c = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ mindhárom vegyületre). A KOI-hoz hasonlóan, mindhárom vegyület esetében csökkenés tapasztalható, csak kisebb (**2. b) ábra**). Ez azzal magyarázható, hogy az oxidáció során megnő az O/C arány.

C. AOX és Cl^- -ion tartalom változása

γ -sugárzás hatására a klórozott vegyületek bomlásakor redukzív deklórozás következik be (3. ábra), melynek hatására kloridionok szabadulnak fel az oldatban, koncentrációjuk változását különböző körülmények között (az ábrán jelöltük) követtük nyomon diuron és monuron esetében. A kloridionok felszabadulásának hozama a levegővel telített oldatok esetében a legnagyobb, így ebben a közegben vizsgáltuk az AOX-tartalom csökkenését a növekvő dózis függvényében. Ahogy az ábrán is látszik, a deklórozással párhuzamosan történik a kloridionok felszabadulása az oldatokban. A két vegyület összehasonlítása során megfigyelhető, hogy a hidratált elektron reakciója diuronnal nagyobb hozamot eredményez. Ez azzal magyarázható, hogy a két elektronszívó klóratom a diuronon erősen megnöveli a reakció valószínűségét az aromás gyűrűvel és ez által a deklórozás hatékonyságát.



3. ábra: A Cl^- -ion-tartalom (különböző, az ábrán jelzett körülmények között) és a szervesen kötött klór-tartalom (AOX) változása (levegőn) diuron (a) és monuron (b) oldatokban. $\blacktriangle$: $\text{O}_2^-/\text{HO}_2^-$ (szuperoxid-hidroperoxil gyökionpár) és $\bullet\text{OH}$ reakciói; $\blacksquare$: $\bullet\text{OH}$ reakciói; $\circ$: e_{aq}^- reakciói; $\blacktriangledown$: $\text{H}^\bullet$, $\text{OH}^\bullet$ és e_{aq}^- reakciói; $\blacktriangledown$: $\text{O}_2^-/\text{HO}_2^-$ reakciói és $\bullet$: $\text{O}_2^-/\text{HO}_2^-$ és $\bullet\text{OH}$ reakciói.

ÖSSZEFOGLALÁS

A fenuron, monuron és diuron lebontása híg vizes oldataikban nagy hatékonysággal véghezvihető ionizáló sugárzás segítségével. A fő reakciópartner, a $\bullet\text{OH}$ reakciói során hidroxí-ciklohexadienil típusú gyökök keletkeznek. A kiindulási vegyületek és a hidratált elektron reakciója is tanulmányozható impulzusradiolízis alkalmazásával. A KOI és TOC értékek monoton csökkennek a növekvő dózis függvényében. Az oxidáció sebessége alapján a módszer diuron esetén bizonyult a leghatékonyabbnak. Nagyobb dózisok alkalmazása során, az oldatban felszaporodó kis molekulájú szerves savak a bomlás sebességének csökkenését okozzák. A klórozott vegyületek esetében a hidroxileződés mellett a redukzív deklórozás is fontos szerepet játszik a lebontásban.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A szerzők köszönik az OTKA (NK105802) támogatását.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] J. Fenoll, P. Hellín, C. M. Martínez, P. Flores, S. Navarro, *Journal of Chromatography A* **1257**, 81–88 (2012).
- [2] S. R. Sørensen, G. D. Bending, C. S. Jacobsen, A. Walker, J. Aamand, *FEMS Microbiology Ecology* **45**, 1-11 (2003).
- [3] EU, Council Directive 98/83/EC, On the quality of water intended for human consumption, *Official Journal of the European Communities* **L330** 32–54 (1998).
- [4] E. Eriksson, A. Baun, P. S. Mikkelsen, A. Ledin, *Desalination* **215**, 187–197 (2007).
- [5] World Health Organization (WHO), Guidelines for drinking-water quality, fourth ed., Geneva, Switzerland, (2011).

-
- [6] M. Bobu, S. Wilson, T. Greibrokk, E. Lundanes, I. Siminiceanu, *Chemosphere* **63**, 1718–1727 (2006).
- [7] F. J. Benitez, F. J. Real, J. L. Acero, C. Garcia, *Journal of Hazardous Materials B* **138**, 278–287 (2006).
- [8] M. C. López, M. I. Fernandez, S. Rodríguez, J.A. Santaballa, S. Steenken, E. Vulliet, *ChemPhysChem.* **6**, 2064–2074 (2005).
- [9] K. Kovács, V. Mile, T. Csay, E. Takács, L. Wojnárovits, *Environmental Science and Pollution Research*, DOI **10.1007/s11356-014-3197-9** (2014).
- [10] M. A. Oturan, M. C. Edelahi, N.Oturan, K. El Kacemi, J.-J. Aaron, *Applied Catalysis B: Environmental* **97**, 82–89 (2010).

Analytical approaches to the OH radical induced degradation of sulfonamide antibiotics in dilute aqueous solutions

Gyuri Sági^{*1}, Tamás Csay¹, László Szabó¹, Erzsébet Takács¹, László Wojnárovits¹,

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

Absztrakt

A szulfonamidok ionizáló sugárzással indukált bomlása vizes oldatban számos párhuzamos és egymást követő reakció során játszódik le. Az alkalmazott analitikai módszerek segítségével a különböző szakaszokat jellemezni tudjuk. Az LC-MS/MS mérések alapján a kezdeti bomlástermékek hidroxilált molekulák, továbbá a kémiai oxigénigény (COD), valamint a teljes szerves széntartalom (TOC) mérések eredményei fokozatos oxidációt mutattak. A SO_4^{2-} és NH_4^+ keletkezésének kinetikája összefügg a gyűrűk bomlásával (UV spektroszkópia). Az ionkromatográfiás mérések során eltolódott NO_3^- képződés is tapasztalható, miközben a S atomok az oldatban maradnak (ICP-MS). SO_4^{2-} , NO_3^- és a kis molekulatömegű szerves savak keletkezése miatt a bomlást jelentős pH csökkenés kíséri.

Abstract

The ionizing radiation initiated degradation of sulfonamides in aqueous solution goes through many simultaneous and consecutive reactions, and with the applied analytical methods the different stages can be characterized. Among the first products, hydroxylated molecules were observed by LC-MS/MS. The chemical oxygen demand (COD) and total organic carbon (TOC) results show gradual oxidation. The kinetics of SO_4^{2-} and NH_4^+ formation, analyzed by ion chromatography, are strongly related to the ring degradation (UV spectroscopy). However, there is a delayed formation of NO_3^- , while the S atoms remain in the solution (ICP-MS). Degradation is accompanied by a high pH drop due to formation of SO_4^{2-} , NO_3^- and smaller organic acids.

I. INTRODUCTION

Sulfonamide antibiotics and their metabolites are classified as persistent organic pollutants, due to their resistance to biological decomposition. The traditional water purification technologies are not effective enough in the degradation of non-biodegradable compounds; therefore a substantial fraction is released to the environment by the wastewater treatment plants. In our study, ionizing radiation, an advanced oxidation process (AOP) was applied for degradation of these organic compounds.

In this work, degradation products of 8 sulfonamides were identified and degradation mechanisms were established. The organic products were separated and identified by LC-MS/MS and UV/Vis techniques. For observation of inorganic products ICP-MS and ion chromatographic (IC) techniques were used. During degradation several compounds form as primary products, and the number of different products increase enormously in the second, third, etc. degradation steps. Therefore, sum parameters, like chemical oxygen demand (COD), total organic carbon (TOC) and total nitrogen (TN) were also measured [1].

II. MATERIALS AND METHODS

Sulfonamides involved in this study include sulfanilamide, sulfaguanidine, sulfacetamide, sulfadiazine, sulfamethazine, sulfamethoxazole, sulfathiazole and sulfisoxazole (Table 1.). All chemicals used were purchased from Sigma-Aldrich. γ -irradiations were carried out by a ^{60}Co facility with 6 kGy h^{-1} dose rate. Experiments were made at room temperature in unbuffered solutions ($1 \times 10^{-4} \text{ M}$) saturated with air.

UV/Vis spectra were taken by a JASCO 550 UV/Vis spectrophotometer. The degradation products were separated by an Agilent 1200 liquid chromatograph (LC) with gradient type elution while they were detected and identified on an Agilent 6410 triple quadrupole tandem mass spectrometer (MS/MS). NO_3^- , NO_2^- , SO_3^{2-} and SO_4^{2-} were identified and quantified with a Metrohm 861 Advanced Compact IC system. COD values were measured with the dichromate method, while TOC and TN were determined on a Shimadzu TOC-L system. COD values show the degree of oxidation while the TOC the degree of mineralization.

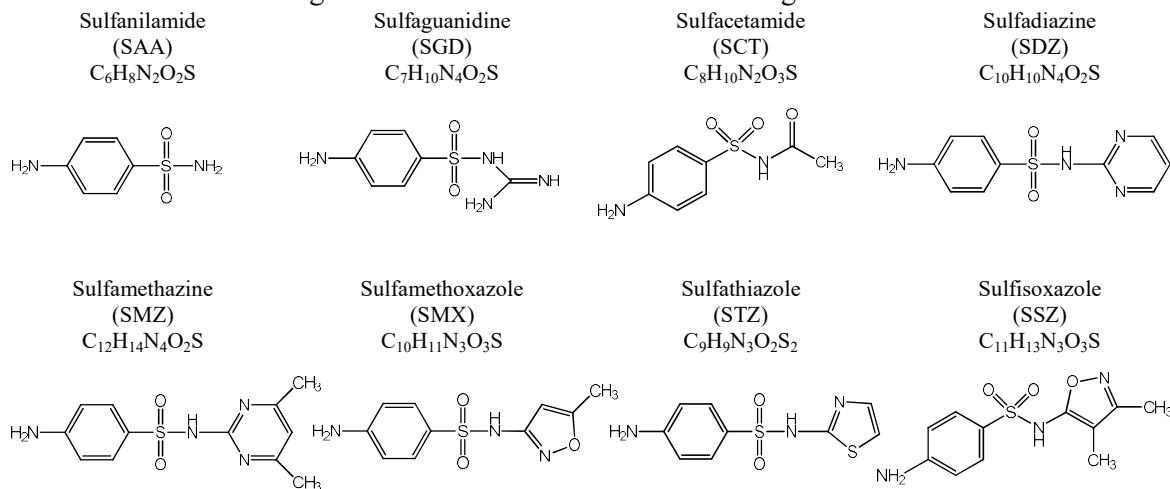


Table 1. Names, abbreviations, molecular formulas and structures of the investigated sulfonamides

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Separation and identification of products

Main measurable products observed in the 0.2-0.8 kGy dose range were hydroxylated derivatives of sulfonamides. At the early stages of the degradation, the products other than hydroxylated ones had 5 to 10 times lower yields. In addition to the single hydroxylated products, in most of cases double hydroxylated molecules were also observed, albeit with low yields. The most important indicator of the unchanged aromatic ring of sulfonamides is the presence of both 156 and 108 m/z fragments together (in positive ionization mode) [2]. When these ions are observed in case of singly hydroxylated molecules, the hydroxylation occurs on the R side chain, and not on the ring. This idea can also be applied to the doubly hydroxylated products. In single and double hydroxylated precursor and fragment ions the m/z values are higher by 16 and 32 mass numbers as compared to the not hydroxylated analogues. This is demonstrated by the example of STZ degradation in Figure 1/A. The precursor ion $[\text{STZ}+\text{H}]^+$ has an m/z of 256. Upon single and double hydroxylation this value changes to 272 and 288, respectively. The same changes are observed also in the m/z's of the two main fragment ions, $156 \rightarrow 172 \rightarrow 188$, and $108 \rightarrow 124 \rightarrow 140$. These shifts indicate that hydroxylation occurs on the benzene ring.

B. Changes of the sum parameters

In the dose range between 0 and 1 kGy, the characteristic aromatic UV $\pi \rightarrow \pi^*$ absorption peak with λ_{max} around 260–270 nm gradually disappears (Fig. 1/B). However, in all solutions a new absorption band appears around 300 nm, which must be due to some products with altered benzene ring (hydroxylated molecules). At low doses, in all solutions investigated, there is a substantial drop in pH. However, only slight changes of TOC and TN values were observed up to 1 kGy (Fig. 1/B). After prolonged irradiation both values considerably decrease with lower and lower intensity. In contrast, COD decreases also

significantly but almost linearly with the dose. Above 2.5 kGy the decrease of COD becomes less intense, as well. Such behavior is consistent with the idea of aromatic ring disintegration under oxidative conditions. In such a case different carboxylic acids form and the pH decreases. In radiolytic degradation of SMZ many different organic acids, like formic acid, acetic acid were detected [3]. These acids are known to degrade slowly in $\cdot\text{OH}$ reactions. It should also be mentioned, that the formation of inorganic ions strongly influences the pH.

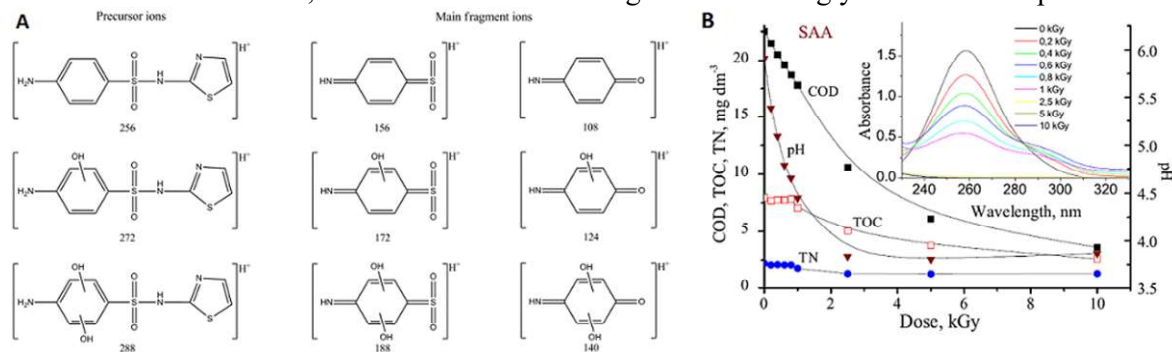


Figure 1: Precursor and main fragment ions in hydroxylation of STZ (A). Dose dependence of COD, TOC, TN and pH in air saturated 1×10^{-4} M SAA solutions. Inset: UV absorption spectra at doses between 0–10 kGy (B).

A. Analysis of inorganic ions

As the ICP-MS measurements show on the example of SMX [4], the sulfur content in the solutions of sulfonamide molecules does not change during irradiation. Similar results are reported in the literature [3]. In the ion chromatographic measurements only SO_4^{2-} was detected as S containing ion, SO_3^{2-} was not present in measurable quantity (Fig. 2/A). In these experiments the molecules, with the exception of STZ, contain only one S atom. At the highest absorbed doses in most of the solutions about 80-90% of the sulfur is detected in the form of SO_4^{2-} ion. This value is somewhat lower, $\sim 70\%$ for SGD. During radiolysis both S atoms of STZ transform to SO_4^{2-} .

The NH_4^+ concentration increased with the dose up to c.a. 2.5 kGy, and then leveled off at constant values (Fig. 2/A). The rise of the NH_4^+ dose dependence curve, however, was slower than the degradation of the starting sulfonamide molecules. This finding indicates that NH_4^+ formation is a complex process and it takes place through several internal steps. From the molecules investigated, SAA and SCT have 2, SMX, STZ and SSZ 3, while SGD, SDZ and SMZ 4 N atoms in their structure. For most of the solutions irradiated with high doses the NH_4^+ concentration is around 1×10^{-4} M, thus only 1 N atom transforms to NH_4^+ in 1 molecule. It is obvious to assume that this N atom is in the NH_2 group attached to the ring. In case of SAA solutions the NH_4^+ concentration is around 1.4×10^{-4} M at high doses. The NH_2 group attached to SO_2 in this molecule also has a tendency to transform to NH_4^+ during radiolytic processes.

The kinetics of NO_3^- formation is completely different from that of NH_4^+ (Fig. 2/A). The NO_3^- concentrations in irradiated solutions are very low, below 1 kGy. Although, the concentrations considerably increase above this dose, even at the highest doses the concentrations of NO_3^- are much lower than that of NH_4^+ (except SCT). With most of the molecules only 5–20% of the N content transforms to NO_3^- . NO_3^- formation mainly occurs after the aromatic rings are destructed to smaller fragments. NO_2^- was not observable here, similarly to the results of Goncalves et al. [5] for SMX.

A. Dose dependence of mineralization. General evaluation

As the main process, the degradation starts with $\cdot\text{OH}$ addition to the aromatic ring and the cyclohexadienyl radical formed in aerated solutions reacts with dissolved O_2 transforming to peroxy radical (Fig. 2/B). It was demonstrated [6] that peroxy radicals may transform to hydroxylated molecules by $\text{HO}_2\cdot$ elimination, or they undergo ring opening to aliphatic compounds. Phenol formation, ring opening and fragmentation occur simultaneously. This is shown by the high value of O atoms building in the products (~ 1.5) upon one $\cdot\text{OH}$ attack and also by the strong decrease of pH and the appearance of fragmented small molecular mass organic acids at low doses. SO_4^{2-} and NH_4^+ products are also observed at low doses, however, their concentration-dose curves are shifted in time as compared to the concentration-dose curves of the intact sulfonamide molecules. Phenols disappeared from the solution after the decay of the starting sulfonamide molecules. Hydroxylated molecules probably react with $\cdot\text{OH}$ with similar rate constants as sulfonamides. In LC-MS/MS analyses double hydroxylation was also observed. However, as the UV absorption spectra show, up to 1 kGy all the rings undergo oxidative degradation. The SO_4^{2-} and NH_4^+ concentration-dose dependences are similar; these ions may partly form simultaneously with ring decomposition. NO_3^- mainly forms towards the end of decomposition, its source can be the N attached to the SO_2 group, or with molecules having heterocyclic ring, the ring N atoms.

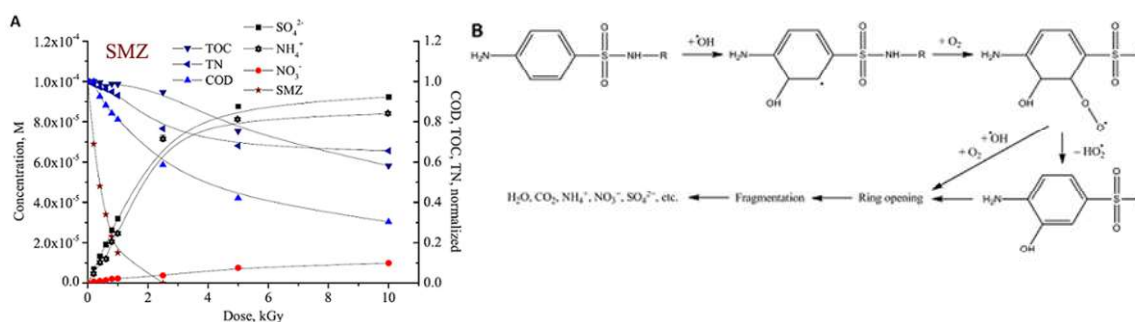


Figure 2: Comparison of dose dependences of degradation of starting molecules, formation of SO_4^{2-} , NH_4^+ and NO_3^- (concentrations) and normalized COD, TOC and TN values in SMZ degradation (A). Oxidation Reaction mechanism of sulfonamides (B).

IV. ACKNOWLEDGEMENT

The authors thank Hungarian Science Foundation (OTKA, NK 105802) and International Atomic Energy Agency (Contract No. 16485) for support.

REFERENCES

- [1] Gy. Sági, T. Csay, L. Szabó, Gy. Pátzay, E. Csonka, E. Takács, L. Wojnárovits, J. Pharm. Biomed. Anal. (2014) DOI: 10.1016/j.jpba.2014.08.028.
- [2] M.E. Lindsey, M. Meyer, E.M. Thurman, Anal. Chem. 73 (2001) 4640–4646.
- [3] Y. Liu, J. Hu, J. Wang, Radiat. Phys. Chem. 96 (2014) 81–87.
- [4] Gy. Sági, T. Csay, Gy. Pátzay, E. Csonka, L. Wojnárovits, E. Takács, J. Radioanal. Nucl. Chem. 301 (2014) 475–482.
- [5] A.G. Goncalves, J.J.M. Orfao, M.F.R. Pereira, J. Hazard. Mater. 239–240 (2012) 167–174.
- [6] C. von Sonntag, A Chemical Perspective, Springer, Heidelberg, 2006.

Amoxicillin átalakulásai *in vitro* oxidatív környezetben

Szabó László^{*1,2}, Tóth Tünde², Rácz Gergely¹, Takács Erzsébet¹, Wojnárovits László¹

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

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

Absztrakt

A baktericid antibiotikumok érintkezésbe kerülnek a reaktív oxigén intermedierekkel a hatásmechanizmusukból illetve a bakteriális fertőzés kórlefolyásából adódóan. A munka célja az elterjedten használt β -laktám antibiotikum, az amoxicillin reakcióinak tanulmányozása híg vizes oldatban *in vitro* γ -radiolízissel létrehozott oxidatív környezetben. A termékanalízis HPLC elválasztást követő DAD és ESI-MS kapcsolt technikával történt. Az amoxicillin instabilitása és a jelenlévő intermedierek ($\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$ és H_2O_2) reaktivitása termékek széles változatát eredményezte. A fő bomlástermékek az amoxicillin penicilloinsav, penilloinsav, diketopiperazin és 4-hidroxifenilglicil származékai voltak. A termékek tárgyalása azok szerkezeti hasonlóságai alapján történt.

Abstract

Bactericidal antibiotics are subjected to reactive oxygen species (ROS) due to their mechanism of action and to the pathology of bacterial infections. The reactions of the widely used β -lactam antibiotic amoxicillin were investigated under oxidative conditions *in vitro* by γ -radiolysis in dilute aqueous solution. HPLC coupled with DAD and ESI-MS was used for product analysis. The instability of amoxicillin and the reactivity of ROS ($\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$, H_2O_2) resulted in a wide variety of products. The main degradation products were penicilloic acid, penilloic acid, diketopiperazine and 4-hydroxyphenylglycyl derivatives of amoxicillin. The products were discussed according to their structural similarities.

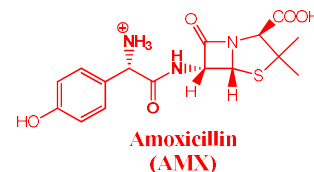
I. BEVEZETÉS

Szervezetünkben az antioxidáns védekező rendszer tartja fenn a homeosztázist a reaktív oxigén intermedierekkel (reactive oxygen species (ROS)). Az egyensúly számos kóros folyamatban eltolódhat az utóbbi javára oxidatív stresszhez vezetve [1]. Az oxidatív stressz fontos szerepet játszik megannyi betegség kifejlődésében: rákos megbetegedések, neurodegeneratív (Alzheimer-kór, Parkinson-kór) és kardiovaszkuláris betegségek (atherosclerosis).

A baktericid antibiotikumok (amoxicillin, kanamycin, norfloxacin) célzott hatásuktól függetlenül indukálják az ROS képződését a baktériumban annak sejthalálát előidézve [2]. Az eukarióta mitokondrium feltételezett bakteriális eredetéből adódhat hasonló hatás az emberi sejtekre is, melyet Kalhatgi és munkatársai bizonyítottak [3]. Nemcsak a jelenlévő biomolekulák, hanem a kezelésben alkalmazott antibiotikumok is változást szenvedhetnek ilyen környezetben. A termékek módosult, illetve nem várt hatásokkal bírhatnak.

A β -laktám gyűrűs antibiotikumok csoportjába tartozó amoxicillin (AMX) régóta bevált eszköz az orvosi gyakorlatban, azonban átalakulásait oxidatív környezetben ($\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$, és H_2O_2 jelenlétében) még nem vizsgálták. A víz radiolízise egyszerű módja ezen oxidáló ($\cdot\text{OH}$ és H_2O_2) és redukáló ($\text{O}_2^{\cdot-}$) ágensek (kinetikai szempontból reaktív nukleofil és elektrofil ágensek) *in situ* képzésének azok jól ismert koncentrációi mellett [4].

Az amoxicillin penicillin alapvázzal rendelkezik, melyben feszült β -laktám szerkezet kapcsolódik tiazolidin gyűrűhöz. Önmagába épített reaktivitása érzékennyé teszi a molekulát mindenféle nukleofil támadással szemben savas, lúgos vagy semleges közegben. Az AMX három disszociálisan protonnal rendelkezik: a karboxilcsoporton (pK_a 2,63), az α -



aminocsoporton (pK_a 7,55) és a fenolos OH-csoporton (pK_a 9,64). Vizsgálatainkban a törzsoldat pH értéke 5,2 volt, melyen a molekula ikerionos formában van jelen.

A munka célja az amoxicillin és a reaktív oxigén intermedierek reakcióinak megismerése *in vitro* oxidatív környezetben. A termékek vizsgálata HPLC elválasztást követő MS analízissel történt.

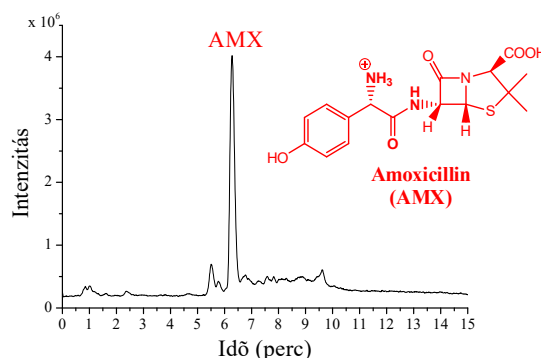
II. KÍSÉRLETEK

Az amoxicillint a Sigma Aldrich Kft-től vásároltuk. A besugárzást 11,5 kGy/óra dózisteljesítményű ^{60}Co sugárforrással végeztük szobahőmérsékleten. A termékanalízis során 0,5 mM AMX törzsoldatból indultunk ki, melyet 1 kGy dózissal sugároztunk be. A mintákat 4 °C-on tartottuk az analízist megelőzően. Az elválasztás Agilent 1200 folyadék kromatográffal (LC) 2,1 mm × 100 mm (2,6 μm) Phenomenex Kinetex XB-C18 kapilláris kolonnán történt az alábbiak szerint: kolonna hőmérséklet: 25 °C, áramlási sebesség: 0,3 mL/perc, injektált térfogat: 10 μL , eluens: víz (A) és acetonitril (B) 0,1 % hangyasavval. A gradiens elúció 0% B-vel kezdődött, majd 20%-ra emelkedett 5 perc alatt és maradt ezen az arányon további 5 percen keresztül. A termékanalízis UV/MS detektálással történt. Az MS analízishez Agilent 6410 triple quadrupole rendszert (MS/MS) alkalmaztunk ESI ionforrással az alábbi körülmények mellett: szárító gáz: 12 L/perc; gáz hőmérséklet: 300 °C; porlasztó: 30 psi; analízis: 60-800 amu; fragmentor: 100 V; kapilláris feszültség: +3000/-3000 V, pozitív illetve negatív módban.

III. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELEÉSÜK

A. Alap reakciók

A molekula instabilitása és a képződő ágensek reaktivitása termékek széles változatát eredményezte (kromatogram az 1. ábrán látható), melyek különböző csoportokba sorolhatók szerkezeti hasonlóságaik alapján. A besorolásban nagy segítséget nyújt a kettős kötés ekvivalencia (double bond equivalent (DBE)) meghatározása, mely érték azonos vagy hasonló egy csoporton belül.



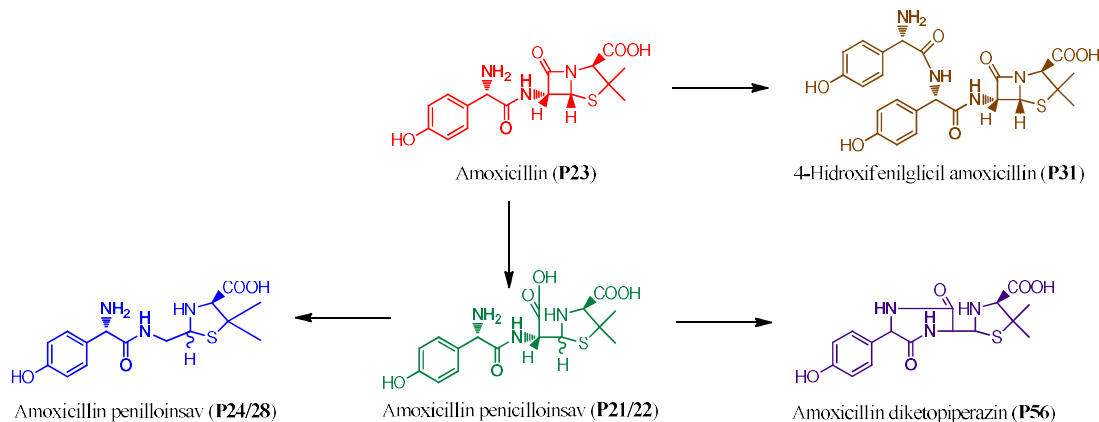
1. ábra: Az amoxicillin ($R_t = 6,279$ perc) és bomlástermékeinek teljes ion kromatogramja (pozitív ionizációs mód) oxidatív expozíciót követően

Alap reakciók határozhatóak meg (2. ábra), melyek az amoxicillin általános reaktivitását tükrözik és nemcsak a radiolízis körülményei között, de savas hidrolízis során is végbemennek [5]. LC módszerrel 67 vegyületet különböztettünk meg, az alábbiakban néhány fontosabb termék keletkezését tárgyaljuk. A zárójelben található számok az elúciós sorrendet jelentik.

A feszült β -laktám gyűrű felnyílása a szabad karboxilcsoporttal rendelkező amoxicillin penicilloinsav epimereket eredményezi (**P21/P22**). Az iniciálós lépés a nukleofil támadás (pl.: $\text{O}_2^{\bullet -}$) az elektronhiányos karbonil szénatomra. Ezt követően az α -aminocsoport szabad elektronpárja nukleofilként viselkedve támadhat a karboxilcsoport szénatomjára amoxicillin diketopiperazinhoz vezetve (**P56**). A penicilloinsavból a karboxilcsoport lehasadását követően

keletkezhetnek az amoxicillin penilloinsav epimerek (**P24/P28**). Az AMX intermolekulás nukleofil támadást is szenvedhet, mely során az egyik

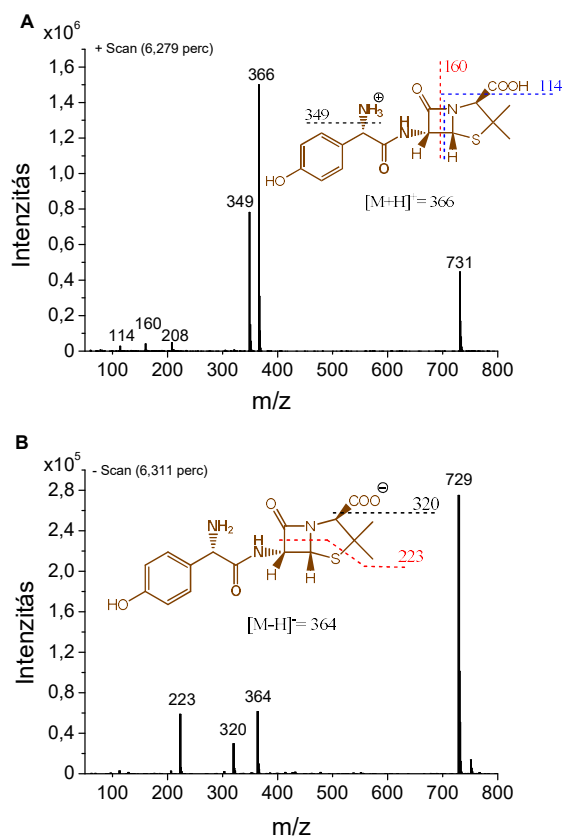
molekula benzilkarbonil részét támadja meg egy másik molekulának az α -aminocsoportja 4-hidroxifenilglicil amoxicillinhez vezetve (**P31**). Ezek a termékek mintegy elágazásként tekinthetők a folyamatban, hiszen számos átalakulás történhet szerkezetükön az oxidatív stressz következtében.



2. ábra: Az amoxicillin (P23) alapreakciói az oxidatív stresszt követően.

B. Amoxicillin és származékai

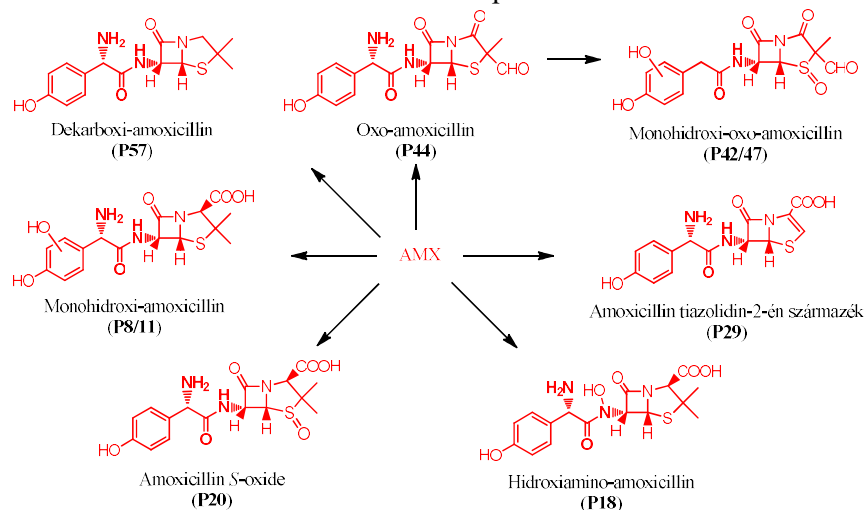
A protonált amoxicillin (**P23**) R_t 6,279 perccel eluálódott a szelektált ion kromatogramban (extracted ion chromatogram (EIC)). A tömegspektrométerben a prekursor számos helyen fragmentálódhatott (3. ábra).



3. ábra: Az amoxicillin (P23) tömegspektruma pozitív (A) és negatív (B) módban

Számos átalakulás történhet az AMX alapvázán a ROS reakcióit követően (4. ábra). Az elektrofil karakterű $\bullet OH$ és az elektronban gazdag aromás gyűrű reakciójában *orto*- és *meta*-hidroxi- amoxicillin keletkezhet (**P8/11**). Ha a $\bullet OH$ a magányos elektrópárral rendelkező

szekunder aminocsoportot támadja hidroxiamino-amoxicillin képződhet (P18). A kénatom a tiazolidin gyűrűben érzékeny az oxidációval szemben, a reakció amoxicillin *S*-oxidhoz vezethet (P20). A $\cdot\text{OH}$ reagálva a kénatomon hidroxisulfuranil gyököt eredményez. Ez a gyök instabil, $\cdot\text{OH}$ eliminációját követő dehidrogénezéssel képződik a megfelelő kéncentrumú gyök belőle, mely gyök lehet a prekursora a keletkező *S*-oxidnak. A további oxidációban a jelenlévő H_2O_2 játszhat szerepet. A szulfoxid volt a fő termék az alkalmazott körülmények mellett. Szén-dioxid felszabadulást követően juthatunk az AMX megfelelő dekarboxi-amoxicillin származékához (P57). A P44, P42/47 és P29 termékekben az oldallánc és a metilénecsopotr további oxidációja figyelhető meg. A $\cdot\text{OH}$ képes H atom elvonására a metil-/metilénecsopotról. Oxigén jelenlétében a képződő peroxid gyök a Russell/Bennett mechanizmussal eredményezheti a megfelelő karbonil vegyületet. A metilcsoportok teljes oxidációját követő dekarboxileződés vezethet P29 képződéséhez.



4. ábra: Az amoxicillin alapváz módosulásai oxidatív stressz következtében

C. *In vivo* szemlélet

A penicillin származékok alkalmazása a bakteriális fertőzések kezelésére kétélű fegyver, ugyanis az emberi szervezetben található fehérjéken számos olyan hely található, melyek nukleofilként viselkedhetnek (főként a lizin részek), így az amoxicillin is és sok származéka kötődhet hozzájuk olyan adduktokat képezve, melyek immunválaszt válthatnak ki. A β -laktám szerkezet, mint a hatásért felelős farmakofór eltűnése az antibakteriális hatás megszűnését jelenti a P24/P28, P21/P22 és P56 származékokban, azonban mint haptének, képesek lehetnek allergiás reakció előidézésére. Így felmerül a kérdés, hogy az oxidatív stressz következtében képződő származékoknak milyen szerep jut a túlérzékenységi reakció kiváltásában.

IV. ÖSSZEFOGLALÁS

Az amoxicillin molekulán oxidatív stressz következtében végbemenő reakciók két csoportba sorolhatóak: alap reakciók és a reaktív oxigén intermedierek reakciói. A legtöbb átalakulás a $\cdot\text{OH}$ reaktivitásának köszönhető, mely támadhatott az aromás gyűrűn, a magányos elektrópárral rendelkező nitrogéneken, illetve előidézhetette a metil-/metilénecsopotr oxidációját is. A $\text{O}_2^{\cdot-}$ részt vehet a β -laktám gyűrű felnyitásában, míg a H_2O_2 a kén szelektív oxidációjában. Az *S*-oxid képződött a legnagyobb intenzitással. Ezen termék farmakokinetikai tulajdonságai, néhány további termék *in vivo* jelentősége, emelkedő lipofilitása és annak hatása a penicillin származékokkal szembeni allergiás reakció kockázatára számos további kérdést vet fel.

V. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A szerzők köszönik az OTKA (NK 105802) támogatását.

VI. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Halliwell, B. Encyclopedia of Life Sciences, Nature Publishing Group, 1-7; 2001.
- [2] Kohanski, M.A.; Dwyer, D.J.; Hayete, B.; Lawrence, C.A.; Collins, J.J. *Cell* **130**:797-810; 2007.
- [3] Kalghatgi, S.; Spina, C.S.; Costello, J.C.; Liesa, M.; Morones-Ramirez, J.R.; Slomovic, S.; Molina, A.; Shirihai, O.S.; Collins, J.J. *Sci. Transl. Med.* **5**:1-11; 2013.
- [4] Spinks, J.W.T.; Woods, R.J. An Introduction to Radiation Chemistry. Third Edition. New York: Wiley-Interscience; 1990.
- [5] Nägele, E.; Moritz, R. *Am. Soc. Mass Spectrom.* **16**:1670-1676; 2005.

Cellulóz alapú szuperabszorbens gélek előállítása nagyenergiájú sugárzással monomer jelenlétében

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

¹ MTA Energetikai Kutatóközpont, H-1525 Budapest

² Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, H-1521 Budapest

³ Óbuda Egyetem, H-1034 Budapest

Absztrakt

Karboximetil-cellulóz, metil-cellulóz, hidroxietil-cellulóz és hidroxipropil-cellulóz vizes oldatából állítottunk elő hidrogéleket γ -sugárzással iniciált térhálósítással. A géljellemzőket N,N'-metilén-bisz-akrilamid (MBA) térhálósító monomer adagolásával módosítottuk. A géleket a vízfelvétellel és a géledési aránnyal jellemeztük. A monomer adagolása elősegítette a térháló kialakulását, koncentrációjával nőtt a gélarány, míg a vízfelvétel csökkent. Jelenlétében emellett a gélképződés jóval kisebb dózisoknál megindult, illetve a maximális gélarány eléréséhez szintén kisebb dózissra volt szükség. A monomerkoncentrációval a géledéshez szükséges kritikus oldatkonzentráció is csökkent. Az MBA alkalmazása már kis koncentrációban (0,5 – 1 w/w_{polimer}%) jelentős tulajdonságváltozásokat eredményezett, a koncentráció további növelése kisebb hatással volt.

Abstract

Hydrogels were prepared from aqueous solutions of carboxymethylcellulose, methylcellulose, hydroxyethylcellulose and hydroxypropylcellulose by radiation-initiated radical crosslinking. Gel properties were modified by using N,N'-methylenebisacrylamide (MBA) as crosslinking agent. Gels were characterized with gel fraction and water uptake. The presence of crosslinker improved the gel formation, which resulted in a higher gel fraction, but a reduced degree of swelling. The gelation required significantly lower dose, and highest gel content was also achieved at lower doses. The critical solution concentration required for gelling also decreased with the MBA content. The crosslinker proved very effective in low concentrations (0.5 - 1 w/w_{polymer}%), but further increase of the MBA content had a smaller effect on gel properties.

I. BEVEZETÉS

A szuperabszorbens gélek nagy mennyiségű folyadék felvételére képes térhálós polimerek. Bár napjainkban a kereskedelmi forgalomban a szintetikus polimer alapú szuperabszorbensek terjedtek el, intenzív kutatások folynak a megújuló nyersanyagok alkalmazására. Erre kiváló példa a cellulóz és származékai, amelyek esetében többféle módon is megvalósítható a gélképzés [1]. A származékok külön előnye, hogy megfelelő funkciós csoportok bevitelével vízzeloldhatóvá tehetők, így a géledés vizes oldatban is megvalósítható. A térhálósítás egyre elterjedtebb módszere a nagyenergiájú sugárzással iniciált szabadgyökös térhálósítás [2]. A cellulóz és származékai esetében a módszert többnyire nagy oldatkonzentrációknál alkalmazzák [3], bár a közelmúltban híg oldatokban is megvalósították a térhálósítást [4]. A sugárzások módszer egyik előnye, hogy monomer és egyéb adalékok nélkül is megvalósítható a térhálósítás, azonban egyes kutatások szerint a monomer adagolása a tiszta származékból készült gél jellemzőit is javítja [5]. Ennek ellenére a térhálósításhoz monomert szinte kizárólagosan a csak cellulózszármazékok különböző kopolimerjei előállításánál alkalmaztak [6-7].

A kutatás előzményeiben négy cellulózszármazék (karboximetil-cellulóz (CMC), metil-cellulóz (MC), hidroxietil-cellulóz (HEC) és hidroxipropil-cellulóz (HPC)) vizes oldatainak besugárzásával állítottunk elő szuperabszorbens hidrogéleket, amelyek közül néhány vízfelvevő képessége elérte a kereskedelmi forgalomban kapható szintetikus polimer alapú szuperabszorbensekét. A munka jelen részében N,N'-metilén-bisz-akrilamid (MBA) monomer adagolásával próbáljuk a gélek jellemzőit javítani. Külön figyelmet szentelünk arra, hogy a monomer jelenléte hogyan befolyásolja más előállítási paraméterek hatását.

II. KÍSÉRLETI RÉSZ

A. Felhasznált anyagok

A kísérletek során négy cellulózszármazékot (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 ($M_w = 1000000 \text{ g.mol}^{-1}$, $D_s = 3,4-4,4$) és MC ($M_v = 88000 \text{ g.mol}^{-1}$, $D_s = 1,5-1,9$)), illetve térhálósító adalékként N, N'-metilén-bisz-akrilamidot alkalmaztunk. Az anyagok gyártója a Sigma-Aldrich. Az ionerősség hatásának vizsgálatánál felhasznált NaCl pedig a Reanal (Budapest) terméke. Az felhasznált anyagok analitikai tisztaságúak voltak.

B. Előállítás

A monomert a cellulózszármazék tömegére vonatkoztatva 0,5-10 tömegszázalékban feloldottuk desztillált vízben, majd ehhez adagoltuk a cellulózszármazékot. A származék 4-40 tömegszázalékos vizes oldatát állítottuk elő, amelyet a megfelelő homogenitás érdekében 1 napot pihentettünk. Ezt követően gömb alakú mintákat formáztunk belőle (~1 g), majd ^{60}Co γ -forrással ($2,5 \text{ Gy s}^{-1}$ dózisteljesítmény) besugároztuk őket. A keresztkötést követően a mintákat szárítószerkenyben 60°C -on tömegállandóságig szárítottuk.

C. Gélesedési arány meghatározása

A száraz, ismert tömegű mintákat 48 órára desztillált vízbe helyeztük a szől rész kioldására, a vizet rendszeres időközönként cserélve. A gél ezt követően szűrővel kiemeltük, majd 60°C -on tömegállandóságig szárítottuk. Tömegmérés után a gélarány (GR) meghatározható:

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

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

D. Duzzadásfok meghatározása

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

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

ahol m_s és m_d a minta duzzasztás, illetve szárítás után mért tömege.

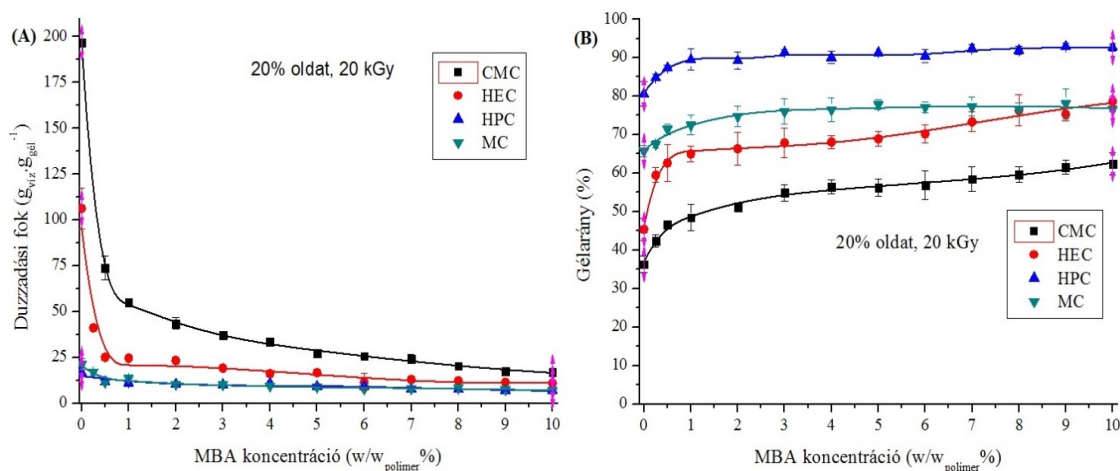
Az oldat ionerősségének vízfelvétele gyakorolt hatását NaCl különböző koncentrációjú ($0 - 0,2 \text{ mol.dm}^{-3}$) vizes oldataival jellemeztük.

III. EREDMÉNYEK

A. Monomer koncentráció

Monomer adagolása jelentősen segítette a térháló kialakulását. A koncentráció növelésével a sűrűbb térháló miatt a gél vízfelvétele csökkent, míg a gélarány jelentősen javult (1. ábra). A koncentráció hatása a $0 - 1 \text{ w/w\%}$ tartományban volt a legjelentősebb, ezt követően a további adagolás hatása már jóval kisebb volt, sőt, nagy koncentrációknál a gélarány minimális javulása mellett a vízfelvétel további csökkenését mértük. A MBA hatása

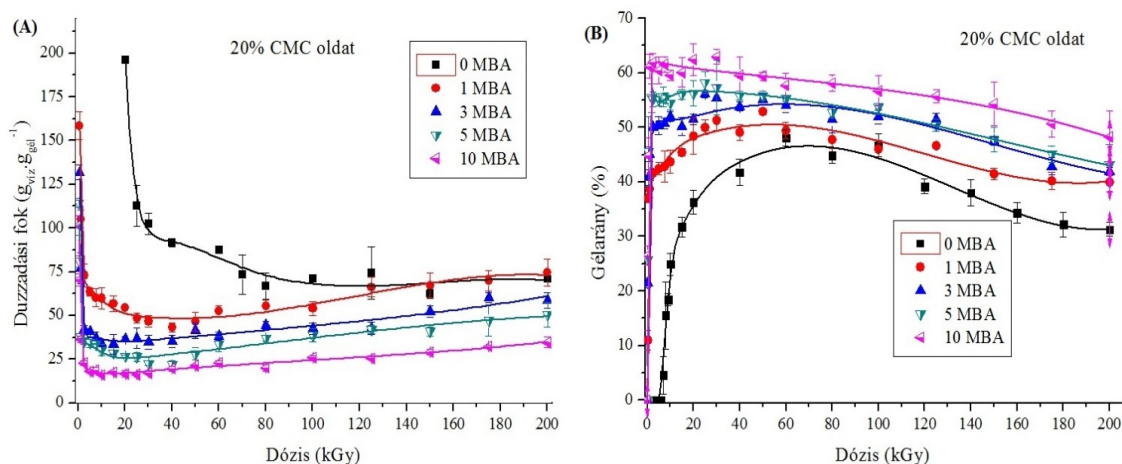
eltérő volt az egyes származékok esetében. A géljellemzők leginkább a CMC, illetve a HEC esetében változtak. Ez elsősorban a másik két származékhoz képest jóval nagyobb vízfelvételhez, illetve rosszabb gélarányhoz kapcsolható.



1. ábra Az MBA koncentráció hatása a duzzadási fokra (A) és a gélarányra (B) különböző cellulózszármazék alapú géleknél

A. Dózis

A dózis hatását különböző MBA tartalmú CMC géleken vizsgáltuk. Monomert nem tartalmazó oldat esetében a gélesedés 8 kGy felett játszódott le, majd a dózis növelésével a duzzadási fok csökkent, míg a gélarány nőtt. 30-40 kGy felett a dózis hatása csökkent, míg 60 kGy felett már a gélarány romlása volt tapasztalható a degradáció miatt. MBA adagolásával a gélképződés jóval kisebb dózis igényelt, már 1 w/w% esetében 0,5 - 1 kGy dózis is jó jellemzőkkel bíró gélrt hozott létre. A koncentrációval az elérhető gélarány szintén javult, maximuma pedig a kisebb dózisok felé tolódott.

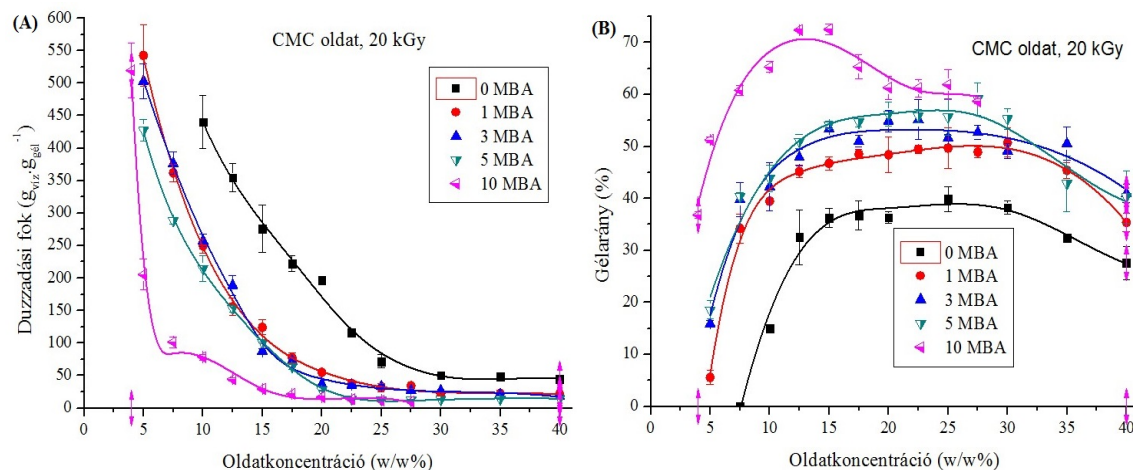


2. ábra A dózis hatása a duzzadási fokra (A) és a gélarányra (B) különböző MBA tartalmú CMC géleknél

B. Oldatkonzentráció

Az oldatkonzentráció hatásának függését a keresztkötő ágenstől szintén eltérő MBA tartalmú CMC gélek összehasonlításával végeztük. A monomert nem tartalmazó oldatnál a térháló kialakulása csak egy adott kritikus CMC koncentráció felett lehetséges. A CMC koncentrációval a gélarány nőtt, míg a duzzadási fok csökkent, de túl tömény oldatok

esetében a jellemzők jelentősen romlottak. Monomer adagolása esetén a géleképződés már kisebb CMC koncentrációknál is megvalósítható, illetve az optimális oldószerkoncentráció nagyobb gélarányt eredményez.



3. ábra Az oldatkonzentráció hatása a duzzadási fokra (A) és a gélarányra (B) különböző MBA tartalmú CMC géleknél

IV. ÖSSZEFOGLALÁS

Monomer adagolása mind a négy cellulózszármazék (karboximetil-cellulóz (CMC), metil-cellulóz (MC), hidroxietil-cellulóz (HEC) és hidroxipropil-cellulóz (HPC)) esetében alkalmasnak bizonyult a géljellemzők módosítására. Az MBA koncentrációjával növekedésével a térháló könnyebben kialakul, amely a gélarányt jelentősen javította, míg a duzzadási jellemzők romlottak a sűrűbb térháló miatt.

Az MBA jelenléte más előállítási paraméterek gél tulajdonságokra gyakorolt hatását is módosította. Már kis koncentrációnál is jelentősen kisebb dózisra volt szükség a géleképződéshez, emellett már kis dózisoknál kiváló gélarány volt elérhető. A gélarány az MBA koncentrációval a teljes oldatkonzentráció-tartományban javult, míg a vízfelvétel csökkent. A géleképződés emellett már hígabb oldatokban is kivitelezhető, ami gyakorlati szempontokból előnyös.

Összegezve elmondható, hogy MBA kis mennyiségű adagolásával is a kialakuló géljellemzők nagymértékben változtathatók, illetve a géleképzés enyhébb körülmények között is megvalósítható.

V. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A szerzők köszönik az OTKA (NK 105802) támogatását.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Chang, C., Zhang, L., *Carbohydr Polym*, 84: 40-53. (2011)
- [2] Clough, R.L., *Nucl Instr Meth Phys Res B*, 185(1-4):8-33. (2001)
- [3] Fei, B., Wach, R.A., Mitomo, H., Yoshii, F., Kume, T., *J Appl Polym Sci*, 78(2):278-283. (2000)
- [4] Wach, R.A., Rokita, B., Bartoszek, N., Katsumura, Y., Ulanski, P., Rosiak, J.M., *Carbohydr Polym*, 112:412-415. (2014)
- [5] Wang, M., Xu, L., Ju, X., Peng, J., Zhai, M., Li, J., Wei, G., *Polym Degr Stab*, 93:1807-1813. (2008)
- [6] Ibrahim, M.S., Salmawi, K.M.E., Zahran, A.H., *J Appl Polym Sci*, 104:2003-2008. (2007)
- [7] El-Din, H.M.N., Alla, S.G.A., El-Naggar, A.W.M., *Rad Phys Chem*, 79(6):725-730. (2010)

A Püspökszilágyi RHFT légnemű ^{14}C kibocsátásának vizsgálata a közeli fák évgűrűiben

Janovics Róbert^{*1}, Kelemen Dorottya², Kern Zoltán³, Kapitány Sándor⁴, Molnár Mihály¹

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

²Debreceni Egyetem, ³MTA GKI Budapest, ⁴RHK Kft., Budaörs

Absztrakt

Munkánk során a Püspökszilágyi Radioaktív Hulladék Feldolgozó és Tároló és egy távolabbi háttér területéről származó az utóbbi 17 évet (1995-2012) reprezentáló faévgűrű sorozatokat gyűjtöttünk. A faévgűrűk ^{14}C koncentrációit nagy pontosságú AMS ^{14}C módszerrel mértük. Az egyes érvекre vonatkozó hulladéktárolói faévgűrű radiokarbon adatokat összehasonlítottuk a háttér területen gyűjtött párhuzamos minták és más háttérminták értékeivel. A telephelyi fa évgűrű adatain egyértelműen követhető a tároló 'múltja', mely értékek szignifikánsan eltérnek a természetes ^{14}C szinttől.

Abstract

We collected tree ring series representing the past 17 years (AD 1995-2012) from the vicinity of the Püspökszilágy Radioactive Waste Treatment and Disposal facility and from a distant background area. The ^{14}C concentration of each tree rings was measured by high-precision ^{14}C AMS method. The radiocarbon activity concentration data of the tree ring from the disposal facility were compared to some backgrounds for each year. The history of the disposal facility can be clearly followed on the basis of the tree ring ^{14}C data.

I. BEVEZETÉS

A szárazföldi növények a légkörből felvett CO_2 -ból építik fel szerves anyagaikat. Ebből kifolyólag a $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ izotóparányuk a levegő CO_2 tartalmának izotóparányát tükrözi. A cellulóz olyan stabil vegyület, amely a növények vázanyagául szolgál és kialakulását követően már nem vándorol a fa szöveteiben. A fák esetében egy adott évgűrű cellulóztartalmának $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ izotóparánya ezért éves felbontásban jellemzi az adott terület radiokarbon koncentrációjának változását [1,2,3,4,5]. A nukleáris létesítmények által kibocsátott ^{14}C lokálisan megnövelheti a levegő radiokarbon koncentrációját, amely a közeli fák évgűrűiben megőrződik [6,7,8].

A Püspökszilágyi Radioaktív Hulladék Feldolgozó és Tároló (RHFT) területén 2004-től folyamatosan légköri ^{14}C mintavételre alkalmas berendezések üzemelnek. A mérési eredmények ismeretében felmerült a kérdés, hogy a hulladéklerakó területén nőtt fákban nyomon követhető-e a telephely ^{14}C kibocsátása. Ennek érdekében faévgűrű mintákat gyűjtöttünk a tároló területén nőtt fából és egy háttér területéről radiokarbon mérésre.

II. KÍSÉRLETI RÉSZ

A. A mintaterület bemutatása

Az RHFT kutatási, gyógyászati, ipari és mezőgazdasági tevékenységekből származó kis és közepes aktivitású radioaktív hulladékok elhelyezésére szolgál. A létesítés során az IAEA 1965-ben kiadott felszín alatti radioaktív hulladék tárolásra vonatkozó dokumentum ajánlásait vették figyelembe [9]. A hulladéktároló dombtetőn épült a csapadékvíz hatékony elvezetése érdekében. A geológiai környezetet tekintve agyagos befogadó kőzettest található a területen, amely biztosítja a megfelelő vízzáróságot, valamint kielégíti az izotópmegkötő képességgel szemben támasztott elvárásokat is. A hulladéksomagok elhelyezésére földbe süllyesztett szekcionált vasbeton tárolómedencék lettek kiépítve, míg a zárt sugárforrások tárolására cső kutak szolgálnak. A létesítmény tárolási kapacitásának és biztonságának növelése érdekében a

korábban lezárt tároló cellákat 2001-től kezdődően felnyitották, a hulladékokat újra osztályozzák és mai követelményeknek megfelelően tömörítve, kondicionálva helyezik vissza [10].

B. Mintavétel

A mintavételt a hulladéktároló területén a tároló celláktól 50 m-re az uralkodó szélirányban végeztük (T-fa) (N47°43'42.1", E19°18'40.5") 2013 májusában (1. ábra). A telephelyi minta mellett az uralkodó széliránnyal ellentétes irányban ~3 km-re háttér mintát (Bkg-tree) (N47°44'52.8", E19°16'43.3") is gyűjtöttünk. A háttérminta vétel célja a regionális természetes ^{14}C szint megállapítása volt. Mindkét mintavételi területen fiatal ép koronájú nemes nyár (*Populus euramericana*) minták begyűjtése történt.



1. ábra. A mintavételi pontok elhelyezkedése a mintaterületen

Egy fából több furatot is vettünk Haglőf® faévgyűrű mintavevővel. Az egyes évgyűrűket a több furat összehasonlításával azonosítottuk [11]. Az azonosításhoz és a faévgyűrűk méréséhez LINTAB TSAP Win 0.55 szoftvert használtunk [12,13].

C. Mintapreparálás és AMS ^{14}C mérés

A zavaró fa alkotókat (lignin, viaszok...) kémiai elválasztottuk az évgyűrűk cellulóztartalmától. Az elválasztást lúg-sav-lúg-sav-fehérítési módszerrel végeztük [14,15]. A kapott cellulózt megszárítottuk és CO_2 -á égettük [16]. A keletkezett CO_2 -ot zárt csöves grafitizálással grafitá redukáltuk [17]. A grafit céltárgyak ^{14}C tartalmát MICADAS típusú gyorsító tömegspektrométerrel mértük [18]. A mért radiokarbon eredményeket bomlás korrigáltuk az adott évgyűrű keletkezési évére [19].

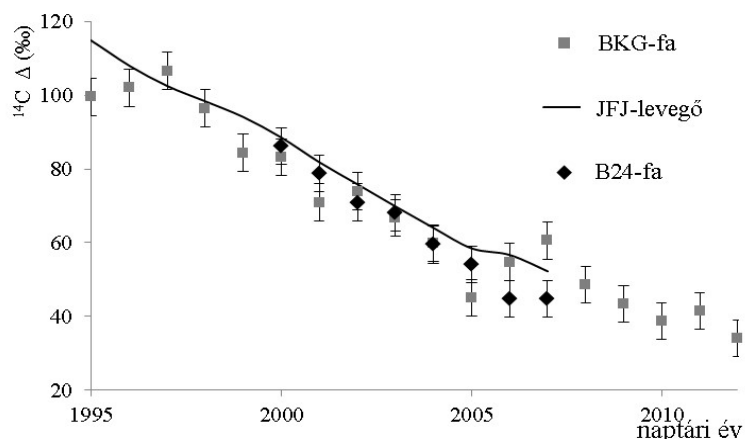
III. EREDMÉNYEK

D. A háttér fa évgűrűinek ^{14}C tartalma

A háttér fa (BKG-fa) eredményeit összehasonlítottuk egy dunaföldvári háttér fa (B24-fa) radiokarbon eredményeivel. Az összehasonlítás célja az volt, hogy megállapítsuk, hogy a telephelytől 3km-re nőtt háttér fa az RHFT-től háborítatlan mintának tekinthető e. Az adatokból jól látható, hogy nincs lényegi különbség a két magyarországi háttérnek kiválasztott fa évgűrűinek ^{14}C koncentrációi között (2. ábra). Átlagosan 3 ezrelék eltérést tapasztaltunk a BKG-fában melynek szórása $\pm 7\%$.

A fák a légkörből felvett CO_2 -ból építik fel a szerves anyagaikat ezért a Svájci Alpok Jungfrau-joch csúcsán (3471m) folyamatosan mért levegő (JFJ-levegő) adataival is összevetettük az eredményeket [4]. A JFJ levegő eredményei közül az április és szeptember közötti havi értékek számtani átlagát képeztük, hogy a mintául szolgáló fa vegetációs időszakára jellemző légköri radiokarbon adatokat kapjuk. A BKG-fa évgűrűinek és a JFJ-levegő radiokarbon tartalmának különbsége hasonlóan jó egyezést mutat az egyes években. Ez azt is jelenti, hogy a mintaterület levegőjének természetes radiokarbon koncentrációját elsősorban a globális vagy legalábbis kontinentális viszonyok határozzák meg.

A légkör ^{14}C koncentrációja a felszíni nukleáris fegyverkísérletek eredményeként az 1960-as évek elejére megduplázódott. Az 1963-as atomcsend egyezményt követően viszont folyamatosan csökken [4]. A csökkenés mértéke napjainkban évente 5%. Ez a csökkenés a vizsgált faévgűrűkben is jól nyomon követhető. Az eredmények alapján megállapítható, hogy a RHFT semmilyen hatással nincs a tőle légvonalban 3 km-re kiválasztott háttér fa évgűrűinek ^{14}C tartalmára.



2. ábra A háttér fa ^{14}C koncentrációjának változása

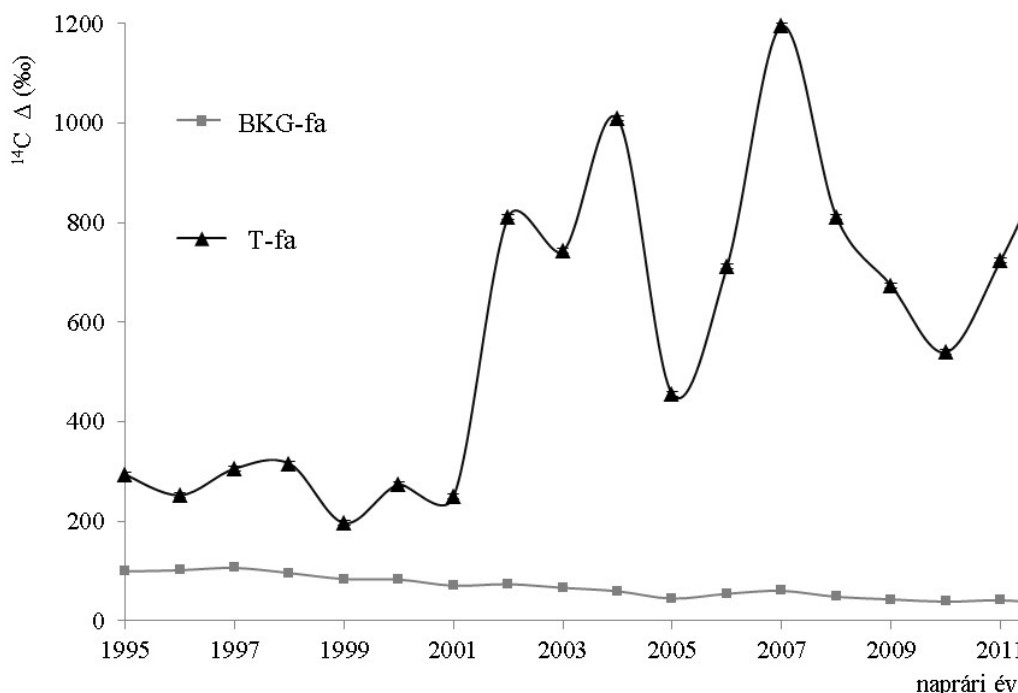
E. A tároló területén nőtt fa évgűrűinek ^{14}C tartalma

A tároló területén a mintául szolgáló fa (T-fa) 50 méterre található a tároló celláktól. Az eredményekből jól látható, hogy itt már mérhető a hulladéktároló ^{14}C kibocsátása. A legkisebb mért érték 112‰-el volt nagyobb, míg a legnagyobb 1134‰-el haladta meg a háttér adott évre vonatkozó értékét. A tároló hozzájárulásából származó többlet ^{14}C szint a vizsgált 18 év átlagában $517 \pm 321\%$ volt. A BKG-fa értékeihez képest T-fa adatai igen széles tartományban változnak (3. ábra). Az első hat évet átfogó 1995-2001 közötti időszakban, a faévgűrűkben jól mérhető átlagosan 178‰-es többlet jelentkezett egy viszonylag kisebb $\pm 36\%$ -es szórással. 2001-et követő időszakban viszont sokkal nagyobb kilengések figyelhetők meg. A tároló 1995-2001 közötti viszonylag állandó többletkibocsátásáért valószínűleg a már korábban elhelyezett hulladékokból származó diffúz ^{14}C kibocsátás a felelős.

2001-ben kezdődött két tároló cella feltöltése, melyekbe ideiglenesen nagy mennyiségű magas ^{14}C aktivitású hulladékot helyeztek el. Ezek a cellák hosszú ideig nyitott állapotban voltak.

Így azokból gázformában ^{14}C sokkal könnyebben mobilizálódhatott, mint a már véglegesen lezárt, lebetonozott földtakarással ellátott régebbi cellákból. Ez okozhatta a 2001-től induló változó mértékben kiugró ^{14}C koncentrációkat. A 2003-as kismértékű visszaesés, esetleg tulajdonítható annak, hogy a két feltöltés alatt álló cellákra sátorborítás került. A sátorborítás nagyban korlátozhatta a cellákból a szél által kiöblítendő ^{14}C mennyiségét.

3. ábra. Az egyes faévgyűrű sorozatok ^{14}C koncentrációjának változása



2005-ben a medencék ideiglenes lezárása történt, amit jól tükröz a 2005-ös hirtelen csökkenés is. 2007-2009 között több korábban lezárt medence megnyitása történt a hulladékok újracsoportosítása és modern technológiával való visszatárolása céljából. Ezt jelezheti a 2007-ben jelentkező kiugrás. 2011-ben újra megnyitották a 2005-ben ideiglenesen lezárt cellákat és 2011-2012 során kiemelték az ottani hulladékokat, feldolgozásra. Ez jelentkezik is a 2011-es kiemelkedő ^{14}C értékekben. A telephelyi fa többlet ^{14}C tartalma a vizsgált időszakban átlagosan $520 \pm 320\%$ volt a természetes szinthez képest. Az eredményekből jól látható, hogy az egyes technológiai folyamatok és tevékenységek jelentősen befolyásolják környezeti levegő ^{14}C koncentrációját.

IV. Összefoglalás

Az eredmények ismeretében kijelenthető, hogy a tárolótól 3km-re levő „háttér” fára semmilyen hatással nincs az RWTDF ^{14}C kibocsátása, így az hitelesen használható viszonyítási alapként. A tároló területéről vett fa esetében viszont már jól mérhető a ^{14}C többlet. A háttér fa értékeihez képest jelentős eltérések mutatkoznak. Az egyes kiugrások vagy éppen csökkenések minden esetben megfeleltethetőek valamely technológiai folyamatnak, amelyet a korszerűsítési és újrafeldolgozási munkálatok során végeztek.

A vizsgált fa adatainak az atombomba csúcs idejéből származó fa értékeivel, való összehasonlítása jól tükrözi, hogy az RHFT területén mért többlet kibocsátás nagyságrendileg nem különbözik az 1960-as években az egész Földi atmoszférára jellemző ^{14}C értékektől. Összességében megállapítható hogy az IAEA 1965-ben kiadott Safety Series No.15. ajánlásai alapján kialakított Püspökszilágyi Radioaktív Hulladék Feldolgozó és Tároló légköri radiokarbon kibocsátás szempontjából csak lokálisan hat a környezetre.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Isogai, K., Cook, G. T. & Anderson, R., 2002. Reconstructing the history of ^{14}C discharges for Sellafield: Part-1F atmospheric discharges. *Journal of Environmental Radioactivity*, 59. kötet, pp. 207-222.
- [2] Hua, Q. és mtsai., 1999. Review of radiocarbon data from atmospheric and tree ring samples for period AD1945-1997. *IAWA Journal*, 20(3), pp. 261-83.
- [3] Otlet, R. L., Longley, H. & Walker, A. J., 1989. Measurements of carbon-14 in tree-rings from trees growing in the Sellafield area. *Studies of Environmental Radioactivity in Cumbria*, Part 13. kötet, p. AERER 12362.
- [4] Levin, I. & Kromer, B., 2004. The tropospheric $^{14}\text{CO}_2$ level in mid-latitudes of the Northern Hemisphere (1959-2003). *Science of the Total Environment*, 46(3), pp. 1261-1272.
- [5] Hertelendi, E. & Csongor, É., 1982. Anthropogenic ^{14}C excess in the troposphere between 1951 and 1978 measured in tree rings. *Radiochemical and Radioanalytical Letters*, 56(2), pp. 103-110.
- [6] Janovics, R. és mtsai., 2013. Radiocarbon impact of a light water VVER type nuclear power plant in a nearby tree, Paks, Hungary. *Radiocarbon*, 55(2-3), pp. 826-832.
- [7] Dias, C. M. és mtsai., 2008. ^{14}C content in vegetation in the vicinities of Brazilian nuclear power reactors. *Journal of Environmental Radioactivity*, 99. kötet, pp. 1095-1101.
- [8] Mazeika, J., Petrosius, R. & Pukienė, R., 2008. Carbon-14 in tree rings and other terrestrial samples in the vicinity of Ignalina Nuclear Power Plant, Lithuania. *Journal of Environmental Radioactivity*, 99. kötet, pp. 238-247.
- [9] IAEA, 1965. *Radioactive Waste Disposal into the Ground*. Vienna: International Atomic Energy Agency.
- [10] Schweitzer, F., Tiner, T. & Bérci, K., 2003. A Püspökszilágyi NRHT Környezet- és sugárbiztonsága. MTA Földrajztudományi Kutatóintézet.
- [11] Stokes, M. A. & Smiley, T. L., 1968. *An introduction to tree-ring dating*. Chicago: The University of Chicago Press.
- [12] Rinn, F., 2005. TSAP reference manual. hely nélkül: ismeretlen szerző
- [13] Holmes, R. L., 1983. Computer-assisted quality control in tree-ring dating and measurements. *Tree-Ring Bulletin*, 43. kötet, pp. 69-75.
- [14] Némec, M., Wacker, L., Hajdas, I. & Gäggeler, H., 2010. Alternative methods for cellulose preparation for AMS measurements. *Radiocarbon*, 52(2-3), pp. 1358-1370.
- [15] Gaudinski, J. B. és mtsai., 2005. Comparative analysis of cellulose preparation techniques for use with ^{13}C , ^{14}C , and ^{18}O isotopic measurements. *Analytical Chemistry*, 77(22), pp. 7214-24.
- [16] Molnár, M. és mtsai., 2013. Status report of the new AMS ^{14}C sample preparation lab of the Hertelendi Laboratory of Environmental Studies (Debrecen, Hungary). *Radiocarbon*, 55 No 2-3. kötet, pp. 665-676.
- [17] Rinyu, L. és mtsai., 2013. Optimised of sealed tube graphitisation method for environmental C-14 studies using MICADAS. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 1. kötet, pp. 270-275.
- [18] Synal, H. A., Stocker, M. & Suter, M., 2007. MICADS: A new compact radiocarbon AMS system. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 259. kötet, pp. 7-13.
- [19] Stuiver, M. & Polach, H., 1977. Discussion: reporting of ^{14}C data. *Radiocarbon*, 19(3), pp. 355-363.a

**2014. október 14.,
kedd**

további előadások

Oldott szerves radiokarbon vizsgálata egy radioaktív hulladéklerakó talajvizében

Molnár M.¹, Janovics R.¹, Veres M.¹, Molnár A.², Bodnár I.², A. G. Leonard³, A. J. T. Jull³

¹ Hertelendi Ede Környezetanalitikai Laboratórium, MTA Atomki – Isotoptech Zrt, Debrecen

² Környezet- és Vegyészmérnöki Tanszék, Műszaki Kar, Debreceni Egyetem, Debrecen

³ NSF Arizona AMS Laboratory, University of Arizona, Tucson, AZ, USA

e-mail: molnar.mihaly@atomki.mta.hu

Talajvízvizsgálók során radioaktív hulladéklerakók környezetében radiokarbonra (C-14) többnyire csak a szervesen fázist mintázzák és mérik. Ennek leginkább a vízben oldott szerves fázis relatíve kis mennyisége és jóval bonyolultabb minta-előkészítési igénye az oka. A Püspökszilágyi Hulladéklerakó Telephely figyelő kútjaiban nagyérzékenységű gyorsító tömegspektrométeres (AMS) C-14 módszerrel végzett előzetes tanulmányaink azt jelezték, hogy esetleg nyomokban szerves fázisú magasabb radiokarbon koncentrációjú összetevők is jelen lehetnek a talajvízben (Molnár et. al, 2013). Ezen megfigyelések tisztázása érdekében az NSF Arizona AMS laboratórium munkatársaival együttműködve minta-előkészítési és AMS C-14 mérési módszert dolgoztunk ki a talajvízben oldott szerves C-14 tartalom közvetlen mérésére, s alkalmaztuk ezt a kérdéses telephely egyes kútjainak tanulmányozása érdekében.

A kidolgozott minta-előkészítési előkészítési módszer 1 L vízminta felhasználásával, akár 1 mg/L-es oldott szervesanyag-tartalom esetén is alkalmas az AMS C-14 mérés elvégzésére, modern széntartalom esetén jobb, mint 1%-os relatív mérési bizonytalanság mellett. A kidolgozott módszert nemzetközi C-14 referencia anyagok (IAEA C-sorozat) vizes oldatának visszamérésével ellenőriztük.

A telephelyen 2013-ban kutatási céllal vett vízmintából az oldott szerves fázisból mért C-14 fajlagos mennyisége több esetben is meghaladta a természetes háttérre jellemző referencia szintet. A háttér referencia szinthez képest 1-2 nagyságrenddel magasabb fajlagos C-14 tartalmú szerves komponens jelenlétét mutattuk ki egyes talajvízfigyelő kutakban a hulladéklerakó közvetlen környezetében. Mivel az oldott szerves anyag csak nyomokban van jelen, ezért a megfigyelt többlet szerves C-14 tartalom a talajvíz teljes radiokarbon aktivitáskoncentrációban mindössze néhány 10%-os többletet jelent a természetes háttérrel viszonyítva, tehát radiológiai értelemben nem jelent kockázatot. Mindemellett ezen megfigyelések felhívják a figyelmet arra, hogy a radiokarbon, mint biológiai szempontból jelentős hatású izotóp eltérő kémiai formákban mobilizálódhat a talajvízben is, így ennek a formának a rendszeres monitorozása is ajánlott volna.

Molnár M., Hajdas I., Janovics R., Rinyu L., Synal H-A., Veres M., Wacker L. *C-14 analysis of groundwater down to the milliliter level*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 294 (2013) pp 573–576, doi: 10.1016/j.nimb.2012.03.038

Természetes vizek ^{226}Ra -tartalmának meghatározása

Osváth Szabolcs, Szabó Gyula, Rell Péter, Kövendiné Kónyi Júlia

*Országos „Frédéric Joliot-Curie” Sugárbiológiai és Sugáregészségügyi Kutató Intézet
(OSSKI) Lakossági és Környezeti Sugáregészségügyi Osztály (LKSO)*

Az ásványvizek népszerűsége az utóbbi években jelentősen megnövekedett. Mivel számottevő mennyiségben és változatos összetételben tartalmaznak természetes radioaktív anyagokat, a fogyasztásukból eredő dózis becsléséhez az összalfa-vizsgálatoknál részletesebb, nuklidszelektív analízist kell végezni. Ennek a munkának a részeként kidolgoztunk egy gyors és egyszerű analitikai módszert, amely alkalmasnak látszik felszíni illetve ásványvizek ^{226}Ra aktivitáskoncentrációjának meghatározására.

0,5-1,5 l mintát szükség esetén leszűrtünk 0,45 μm -es membránon, és a pH-ját 1 M HNO_3 illetve 1 M NaOH segítségével 4-7-re állítottuk be. 4 Bq ^{133}Ba nyomjelzőt és 1,25 g MnO_2 Resin®-t adtunk hozzá. A mintát legalább 4 órán át kevertettük, majd (általában egy éjszakán át) állni hagytuk, hogy a gyanta leülepedjék. Ezt követően a felülúszó nagyját leszívattuk, a maradékot lecentrifugáltuk és a folyadékfázist elöntöttük. A Ba-ot és a Ra-ot 12 ml 6 M HCl -val lemostuk a gyantáról, az oldat barna színét 1 csepp 30%-os H_2O_2 -dal vettük el, majd a mintát leszűrtük. Az Pb^{2+} ionokat 100 μl 1:1 hígítású ecetsav hozzáadásával komplexbe vittük, majd 19 mg $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -ot és 5 ml 40% (telített) Na_2SO_4 -oldatot adtunk a mintához. 30 perces melegítés és kevertetés alatt levált a BaSO_4 csapadék. A mintát 5 percen át 3000 rpm-es fordulatszámon lecentrifugáltuk, és a folyadékfázist elöntöttük. A csapadékhoz 2 ml telített K_2CO_3 -oldatot adtunk, és 3x2 ml desztillált vízzel bepároltuk. Ezt követően a csapadékot addig mostuk 30-40 ml desztillált vízzel (alapos összerázás után a szuszpenziót lecentrifugálva), amíg az elöntött felülúszó pH-ja 7 lett. Ez többnyire 3 ismétlés után következett be. A BaCO_3 csapadékot 1 ml 0,5 M HNO_3 -ban feloldottuk, majd 1 csepp 30%-os H_2O_2 -dal elvéve az oldat barna színét műanyag LSC küvettába töltöttük, és 16 ml Ultima Gold LLT koktélt adtunk hozzá.

Az így előkészített mintát α/β -diszkriminációs LSC készülékben mértük meg. A módszer újszerűsége, hogy a nyomjelző ^{133}Ba és a mérendő ^{226}Ra aktivitását ugyanazon LSC-spektrumból határoztuk meg. Modelloldatokon és valódi mintákon elvégzett kísérletek során $(60 \pm 15)\%$ -os visszanyerést tapasztaltunk; a kimutatási határ 100 perces mérés esetén 10 mBq-nek bizonyult. A módszer megfelelőségét egy körmérés mintáinak az elemzésével ellenőriztük. A módszert sikeresen alkalmaztuk palackozott ásványvizek, gyógyvizek és felszíni vizek elemzésére.

Determination of ^{226}Ra in natural water samples

Szabolcs Osváth, Gyula Szabó, Péter Rell, Júlia Kövendingé Kónyi

*„Frédéric Joliot-Curie” National Research Institute for Radiobiology and Radiphygiene
(NRIRR)*

Nowadays popularity of mineral waters has been increased. Because of containing different natural radioactive materials in significant quantity, analysis of these radionuclides is preferred instead of total alpha counting for estimating dose (TID). As part of this work, a new and fast method was developed for determination of ^{226}Ra in surface and mineral water samples.

0.5-1.5 L sample was taken, filtered through a 0.45 μm filter (if necessary) and pH was adjusted to 4-7 using 1 M HNO_3 or 1 M NaOH . 4 Bq ^{133}Ba tracer and 1.25 g MnO_2 Resin were added. The sample was stirred for 4 hours, and the resin was allowed to settle (preferably for a night). The supernatant was drawn off, the resin was centrifuged and the supernatant was discarded. Ba and Ra were desorbed using 12 mL 6 M HCl , and 1 drop 30% H_2O_2 was added to remove the brown color. The sample was filtered. 100 μL 1:1 acetic acid was added to complexate Pb^{2+} . 19 mg $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ and 5 mL 40% (saturated) Na_2SO_4 -solution were added. The sample was slightly warmed and stirred for 30 minutes to form BaSO_4 precipitate. The sample was centrifuged (3000 rpm for 5 minutes) and the supernatant was discarded. The precipitate was dissolved in 2 mL saturated K_2CO_3 solution. It was evaporated with 3x2 mL distilled water. 30-40 mL distilled water was added, and the slurry was centrifuged. This step was repeated until a pH of 7 was achieved (typically 3 times). The BaCO_3 precipitate was solved in 1 mL 0.5 M HNO_3 and 1 drop 30% H_2O_2 was added to remove the brown color. The solution was transferred to a plastic LSC vial and 16 mL Ultima Gold LLT cocktail was added.

Sample was measured using an α/β discriminating LSC equipment. Novelty of this method is using the same LSC measurement to determine activity of ^{133}Ba tracer as well as that of ^{226}Ra analyte. Analyzing model solutions and real samples, (60 $\pm$ 15)% of average recovery and 10 mBq of limit of detection were observed. (Detection time was 100 min.) Reliability of the method was checked by analyzing some samples of a proficiency test. The method was successfully applied for analysis of bottled mineral waters, medicinal thermal waters and natural surface waters.

Mólarányok szerepe radiojódozásnál

Környei József, Fekete András, Szemenyei Erzsébet, Baranyai Lajos

Izotóp Intézet Kft., Budapest

Ebben a munkában a radiojód izotópok fajlagos aktivitása és a jelzendő anyag mennyisége közötti összefüggést vizsgáljuk, meglévő technológiák tapasztalatai alapján.

Orvosi alkalmazásra elsősorban a ^{131}I , korlátozottan a ^{123}I és elvétve a ^{125}I izotóp kerül, míg az élettudományokban kizárólag a ^{125}I izotópot használják. A ^{131}I számított fajlagos aktivitása 4590 GBq/mg, ez azonban a tellúr besugárzással kapható készítménynél csak 150 – 500 GBq/mg, az urán-hasadványból előállítottánál 555 – 2500 GBq/mg. Következésképpen 3 GBq kiindulási aktivitásnál 46 – 153 nmol, 20 GBq-nél 305 – 1018 nmol jódmennyiséggel kell számolni. A ^{123}I elméleti fajlagos aktivitása $7,25 \cdot 10^4$ GBq/mg, de a hozzáférhető készítményeknél ez az érték csak 1500 – 10 000 GBq/mg, ami 0,8 – 6,5 nmol jódnak felel meg. A ^{125}I esetében a jelző preparátum fajlagos aktivitása megközelíti az elméleti 645 GBq/mg értéket; 0,55 GBq-es kiindulási aktivitásnál 6,5 nmol jód van jelen.

Ömledékben, aromás szénatomon végrehajtott izotópcserénél (pl. m-jód-benzil-guanidin, 650 Da) a szubsztrátum/ ^{131}I molarány a diagnosztikus és terápiás aktivitásmennyiségnek megfelelően 120:1, ill. 36:1, a hozam pedig legalább 90, ill. 80%; ^{123}I -mal történő jelzéskor pedig 240:1 molaránynál csaknem 100 % a kihozatal. Alifás szénatomon, ömledékben végrehajtott izotópcserénél (17-jód-heptadekánsav) 268:1 szubsztrátum/jód molaránynál a jelzési hatásfok > 95%, míg egy másik kismolekula (molekulatömeg 510 Da) oldatban történő izotópcseréjénél 520:1 molaránynál is csak 35 – 60 %-os a hozam.

Aromás építőköveket tartalmazó makromolekulák (molekulatömeg > 60 kDa) elektrofil szubsztitúcióban történő jelzésekor az orvosi felhasználás igényelte aktivitásoknál a szubsztrátum/jód molarány fordított, akár 1:10 is lehet, az elérhető jelzési hatásfok pedig 20 – 70 %. Ezekben az esetekben az oxidálószer/jód molaránynak is szerepe van, 7:1 molaránynál a hozam az alsó határ közelében van, a felső határ eléréséhez legalább 50:1 molarány szükséges.

A Paksi Atomerőmű bővítésének aktuális kérdései

A paksi bővítés műszaki aktualitásai

Dr. Schunk János

MVM Paks II. Zrt.

Az MVM Paks II. Zrt. által tervezett új atomerőmű blokkok megépítésének műszaki előzményei és aktualitásai kerülnek ismertetésre.

Az előadás célja az, hogy betekintést nyújtson az új beruházás történetébe, a megépítendő blokkok műszaki tulajdonságainak néhány részletébe, a megvalósítással kapcsolatosan megoldandó kérdésekre.

Az előadás ismerteti az elmúlt és előttünk álló időszakok mérföldköveit, céljait és megvalósult eredményeit.

Új atomerőmű épül Magyarországon- engedélyezés

Puskás László
MVM Paks II. Zrt

Magyarországon a következő két évtizedben az előregedő hagyományos erőművek leállítása és a várható fogyasztásbővülés miatt közel 9 000 MW névleges villamosenergia-termelő kapacitás létesítése válik szükségessé.

A Magyar Országgyűlés 2011. október 3-án elfogadta a következő két évtized fejlesztési-üzemeltetési irányait meghatározó Nemzeti Energiastratégiát, kitekintéssel 2050-ig. A stratégia értelmében, távlati gazdasági és környezetvédelmi céljai megvalósítását elősegítendő, az állam hosszú távon meg kívánja tartani az atomenergia jelenlegi részarányát a hazai villamosenergia-termelésben.

Az atomenergia felhasználása részben a primer energiaforrás okán, részben az alkalmazott technológia komplexitásából fakadóan, valamint amiatt, hogy egy országos és tágabb kapcsolatrendszere miatt országok között átnyúló struktúra meghatározó elemeként kerül létrehozásra, egy bonyolult, nagyon sokrétű engedélyezési folyamaton keresztül valósulhat csak meg. Az engedélyezési feladatok terjedelme ennek megfelelően lefedi:

- a nukleáris biztonsági követelményeket,
- speciális nukleáris vonzatú elvárásokat, beleértve az EU követelményeket is,
- környezetvédelem, vízgazdálkodás elvárásait,
- műszaki biztonság-technikai megfelelési követelményeket,
- kapacitási és rendszer fenntarthatósági szempontokat,
- minden olyan egyéb feltétel teljesítését, ami egy jelentős építési, fejlesztési projekt esetében felmerülhet.

Az engedélyezési feladatok teljesítése kapcsán a legnagyobb kihívást a folyamatosan változó szabályozási és szabályozói szervezeti környezethez való igazodás és megfelelési kényszer jelenti. A projekt teljes megvalósítási ideje alatt közel 50 féle szervezetenél, 70-80 féle engedély vagy hozzájárulás megszerzése szükséges, mintegy 5500-6000 eljárást lefolytatva. Önmagában már ezek a számok is elgondolkodtatóak, és azonnal sejthető, hogy az engedélyezési folyamat hatásossága és eredményessége kulcskérdés a projekt végső sikere szempontjából.

Az engedélyeztetések lebonyolítása a megrendelő felelőssége és feladata. A megalapozás döntő része a szállító által történik, de emellett elengedhetetlen az adekvát honosítási eljárás, független felülvizsgálatok elvégzése, szakértői háttér biztosítása mind a hatóságok, mind az engedélyes támogatására.

Jelenleg nukleáris szempontból a telephely engedélyezés, környezeti szempontból környezetvédelmi és vízjogi engedélyezés, versenyjogi szempontból az EU-s engedélyezési eljárások vannak folyamatban, illetve több olyan kisebb engedélyezés, amelyek önmagukban elvégezhetők, mint például a dózismegszorítás engedélyezése a lakosság vonatkozásában.

Telephely vizsgálati és értékelési program

Eck József

MVM Paks II. Zrt

A Magyar Országgyűlés a 25/2009. (IV.2.) határozatában elvi, előzetes hozzájárulást adott a Paksi Atomerőmű telephelyén új blokkok létesítését előkészítő tevékenység megkezdéséhez. Az előkészítő feladatok végrehajtása céljából az MVM Magyar Villamos Művek Zártkörűen Működő Részvénytársaság (MVM Zrt.) előbb létrehozta az új atomerőművi blokkok létesítésének előkészítéséért felelős ún. Lévai Projektet, majd annak feladatait átadva, 2012. július 26-án megalapította az MVM Paks II. Atomerőmű Fejlesztő Zártkörűen Működő Részvénytársaságot (MVM Paks II. Zrt.).

Az új blokkok létesítésének egyik alapfeltétele a hatósági engedélyek előkészítéséhez szükséges feladatok, programok végrehajtása, az engedélykérelmeket megalapozó dokumentációk összeállítása, az engedélyezési eljárások lefolytatása. Az MVM Paks II. Zrt. a létesítést előkészítő feladatok részeként megkezdte a jogszabályokban előírt engedélyek beszerzéséhez kapcsolódó feladatok végrehajtását.

Az atomenergia alkalmazásának szabályait az 1996. évi CXVI törvény, az Atomtörvény rögzíti. A törvény végrehajtási rendeleteként kiadott 118/2011. (VII.11.) Korm. rendelet tételesen is meghatározza, hogy az atomerőmű egészére, mint létesítményre, illetve annak rendszereire vonatkozóan, milyen hatósági engedélyeztetési eljárásokat kell lefolytatni, valamint ezek részeként milyen követelmények teljesítésének igazolását kell bemutatni annak érdekében, hogy a hatósági engedélyek kiadásával az engedély kérelmezője felhatalmazást kapjon az engedélyek szerinti tevékenységek végrehajtásra. A hivatkozott rendelet szerinti engedélyek kiadása az Országos Atomenergia Hivatal (OAH) hatásköre.

Az eljárásokra vonatkozó szabályok szerint az erőmű építési munkáinak megkezdéséhez szükséges létesítési engedély kiadását megelőzően telephelyengedélyt kell kérni a hatóságtól, amely egy kétlépcsős eljárás részeként szerezhető meg. Az első szakaszban a telephely vizsgálatának és értékelésének tervezett programját kell engedélyeztetni az OAH-val, majd annak sikeres végrehajtása után kérhető meg a telephelyengedély. A 118/2011. (VII.11.) Korm. rendelet mellékleteiként kiadott Nukleáris Biztonsági Szabályzatok – az úgynevezett NBSZ kötetek – az atomerőművek tervezésére és üzemeltetésére vonatkozó követelmények rögzítése mellett külön kötetben részletesen is megadják a telephely vizsgálatára és értékelésére, s ezzel összefüggésben a tervezéshez szükséges telephelyjellemzők meghatározására vonatkozó követelményeket.

Az új paksi blokkok telephely engedélyezésének előkészítése tehát a jogszabályi előírások szintjén meghatározott részletes követelményrendszer bázisán, nem csak a program megfelelő végrehajtásának, hanem a program előkészítésének önálló hatósági eljárásban történő felülvizsgálata, hatósági felügyelete mellett kerül sor.

Az előadás célja a telephely vizsgálatára és értékelésére készített, az engedélyezési eljárást megalapozó program összefoglaló bemutatása.

Paks Körmérés 2013: Körkép a hazai gamma-spektroszkópiáról

Pintér Tamás¹, Simonits András² és Menyhárt Ádám¹

¹*MVM Paksi Atomerőmű Zrt, 7031 Paks, Pf. 71.*

²*MTA-EK NAL, 1121 Budapest, Konkoly-Thege u. 29-33*

2013 nyarán a Paksi Atomerőmű Vegyészeti Ellenőrzési Osztálya (PA-VEO) összemérést kezdeményezett egy kevertizotópos folyadéketalon izotópkoncentrációinak meghatározására. A cél többek között annak felmérése volt, hogy

- egy 4-komponensű izotópforrás összetevőinek aktivitása milyen pontossággal határozható meg,
- az összemérésben résztvevő gamma-spektrometriás laboratóriumoknak milyen a felszereltsége, a spektrométerek és alkalmazott kiértékelő szoftverek mennyire korszerűek stb.

Mindemellett a tesztminták mérésével lehetővé vált, hogy az egyes laboratóriumok ellenőrizzék az aktivitásméréseik megbízhatóságát. Ugyancsak nem elhanyagolható szempont volt, hogy a körmérésben résztvevő laboratóriumok egy kedvezően hosszú felezési idejű, és nagy pontossággal kalibrált, kevertizotópos etalonforráshoz is jussanak.

Paks Proficiency Test 2013: Survey of the gamma-spectroscopy in Hungary

Tamas Pinter¹, Andras Simonits² and Adam Menyhart¹

¹MVM Paks Nuclear Power Plant, H-7031 Paks, P.O. Box 71

²MTA- EK NAL, H-1121, Budapest, Konkoly-Thege u. 29-33

In summer of 2013 the Paks Nuclear Power Plant Chemical Controls Section (PA-VEO) initiated a proficiency test with a mix sample. The purpose was to assess that:

- what are the components of the mix sample and how precisely can be determined the activities of the components,
- how up-to-date are the gamma-spectrometric equipment, laboratories and the applied evaluation software in Hungary.

However, it has been possible to make improvements by measuring the reliability of the activity measurements in each laboratory. It is also not negligible factor that in the proficiency test participating laboratories have received a long-lived and high precision calibrated mix sample.

Wojnárovits László 70 éves

A sugárhatáskémiai kutatástól a sugártechnológiai alkalmazásig: dozimetriai filmek folyamatellenőrzési célú fejlesztése

Kovács A., Wojnárovits L., McLaughlin W.L., Miller A. és ...

A sugártechnológia napjaink széles körben alkalmazott ipari eljárásai közé tartozik. Az orvosi eszközök sterilizálása, a műanyagok térhálósítása, az élelmiszerek tárolási idejének meghosszabbítása vagy fertőtlenítése világszerte általánosan használatos technológiák, melyek folyamatellenőrzése különféle kémiai és fizikai doziméterekkel történik. A doziméter filmek egyre elterjedtebb alkalmazást nyernek a besugárzott termékekben elnyelt dózis eloszlásának meghatározásánál, besugárzó berendezések karakterizálásánál, valamint a besugárzási technológiák rutin ellenőrzése során.

A besugárzó berendezések fejlesztése, valamint a technológiák bővülése egyaránt igényli új típusú doziméter filmek kidolgozását. E kutatás-fejlesztési feladat első lépése a kiválasztott vegyületek sugárhatáskémiai vizsgálata, a reakciómechanizmus lehetőségek szerinti feltárása, s ennek alapján a legmegfelelőbb összetételű doziméter anyag kiválasztása a filmek elkészítéséhez.

A tetrazolium vegyületekről közismert, hogy ionizáló sugárzás hatására színes formazán vegyületek keletkeznek belőlük, melyek dozimetriai célra felhasználhatók. Tanulmányoztuk e sugárkémiai redukció mechanizmusát vizes és alkoholos oldatokban, majd polivinil-alkohol alapú filmeket készítettünk különféle tetrazolium vegyületek felhasználásával. Meghatároztuk dozimetriai sajátosságait és ipari besugárzó berendezésekben történt összehasonlító besugárzásuk révén gyakorlati alkalmazhatóságuk határait.

A GafChromic MD-55 néven közismert doziméter filmet elsősorban sugárterápiai célra fejlesztették ki, de sugártechnológiai célú alkalmazására is sor került különös tekintettel arra, hogy e vonatkozásban kis dózissal számító Gy dózisértékek mérésére is alkalmas. Részben tudományos érdeklődésből, részben pedig további fejlesztési céllal impulzusradiolízis vizsgálatokat végeztünk a szilárd fázisú polimerizációs reakció mechanizmusának feltárására.

A mikrokristályos LiF-t tartalmazó un. Sunna filmet sugártechnológiai folyamatok dozimetriai ellenőrzésére fejlesztették ki az USA-ban. Mind gamma-, mind pedig elektrondozimetriai sajátosságait részletesen vizsgáltuk és határoztuk meg referencia doziméterekkel végzett együttes besugárzásaik során. Azt tapasztaltuk, hogy igen széles dózistartományban (0.05 – 200 kGy) alkalmazható eljárás, mely évekig megőrzi a „tárolt” dózis információt.

Sugárkémiai Kutatások az MTA Izotópkutató Intézetben az elmúlt 25 évben

(Wojnárovits László 70. születésnapjára)

Takács Erzsébet

MTA Energiatudományi Kutatóközpont

Az elmúlt 25 évben az MTA Izotópkutató Intézet (ma Energiatudományi Kutatóközpont) Sugárkémia Osztályán folyó kutatások legfontosabb eredményeit foglalja össze az előadás.

Az Osztályon két fő területen folytak, és jelenleg is folynak sugárkémiai kutatások: polimerek, illetve polimerizáció kinetika (kb. 40 közlemény), valamint a vízben oldott toxikus, szerves szennyeződések lebontása (kb. 80 közlemény).

A polimerekkel kapcsolatos kutatások során tanulmányoztuk a polimerek sugárállóságát, sugárzásos degradációját, illetve sugárzással indukált módosítását. A sugárállóság, illetve a sugárzásos degradáció tanulmányozása során felgyűlt tapasztalatok jól hasznosíthatók az atomreaktorban használt polimerek (pl. kábelszigetelés) várható élettartamának meghatározásában. A sugárzással iniciált ojtással a polimerek hidrofil-hidrofób tulajdonságai változtathatók meg. Javítható ezzel a polimerek kompatibilitása (polimer keverékekben), nyomtathatósága, növelhető, vagy csökkenthető a vízfeltevő képességük. Sugárzással iniciált térhálósítással cellulóz származékokból szuperabszorbenseket állítottunk elő, melyek nedvszívó képessége a kereskedelmi termékekéhez (pelenka) hasonló.

Az 1990-es években a sugárzással iniciált polimerizáció kinetikájának tanulmányozása volt az Osztályon a fő kutatási terület, vizes, valamint ciklohexános oldatban. A gyökös polimerizáció, mint a láncreakciók általában, három szakaszra osztható: iniciálás, láncnövekedés és lánczárás. Az iniciálás és a lánczárás sebességi együtthatóit impulzusradiolízis segítségével közvetlenül, a láncnövekedési lépés sebességi együtthatóját pedig közvetett módszerrel határoztuk meg, számos akrilát, illetve metakrilát típusú monomerre (összesen mintegy 40 monomer). Vizes oldatban összefüggést mutattunk ki a monomerek + a hidroxilgyökök, a hidratált elektron valamint a hidrogénatom reakció sebességi együtthatója, valamint a monomer kémiai szerkezete között. Ciklohexános oldatban

2000 táján indultak a kutatások a vízben oldott toxikus szennyeződések eltávolítása nagyenergiájú sugárzással és azóta is ez a fő kutatási területünk. Textilszínezékek, peszticidek, illetve gyógyszermolekulák, köztük antibiotikumok sugárzással indukált degradációját tanulmányoztuk (összesen mintegy 40 vegyület). Impulzusradiolízis módszerrel a köztitermékek szerkezetéről kaptunk információt. Gammaradiolízissel, majd az azt követő vizsgálatokkal a bomlástermékek szerkezetét állapítjuk meg. A bomlástermékek azonosításához kromatográfiás (GC, illetve LC) elválasztás után tömegspektrometriás detektálást alkalmazunk. Az oldatok toxicitásának változását a sugárzással indukált lebontás során *vibrio fischeri* luminescens baktérium segítségével követjük.

Összefüggést mutattunk ki a lebomlás hatékonysága és a molekulaszerkezet között, valamint a hidroxilgyökök + aromás gyűrű reakció sebességi együtthatójának nagysága és az aromás gyűrű szubsztituensének szerkezete között.

**2014. október 15.,
szerda**

Analitikai módszerek fejlesztése nehezen mérhető radioizotópok meghatározására

Vajda Nóra

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

Hosszú felezési idejű, nehezen mérhető radioizotópok meghatározására alkalmas radioanalitikai módszerek fejlesztésével foglalkozunk, melyek magukban foglalják a megfelelő méréstechnikát és a kémiai elválasztást. Kidolgoztunk egy radiostroncium elválasztási eljárást, mely a Sr szelektív extrakciós kromatográfiáján alapul a Sr gyanta néven forgalmazott koronaéterrel. Ugyanezzel a gyantával az Pb és a Po szelektív elválasztását is megoldottuk. Az urán és transzurán izotópok meghatározására két módszert dolgoztunk ki. Nagyobb mintamennyiségekből az U, Pu, Th, Np valamint a Zr di-pentil-pentil-foszfónáton, vagyis UTEVA gyantán köthető meg, kisebb mintamennyiségekből az U, Pu, Th és Np izotópokon túl az Am is szeparálható a karbamoil-metil-foszfín-oxid és tri-butyl-foszfát alapú TRU gyantával az oxidációs állapotok oszlopon való beállítása után. A Ni, a Fe és a Cs megkötésére hordozón adszorbeált speciális reagenseket (di-metil-glioximot, metil-i-butylketont ill. ammónium-molibdo-foszfátot) használtuk. A Nb és az Sb elválasztásához megfelelő szelektivitást nyújt az anioncserélő gyanta, a jóds és a Tc kinyerésére oldószeres extrakciót alkalmaztunk. Nagyérzékenységű mérési módszerként az α -spektrometriát, a folyadékszintillációs β -spektrometriát, a röntgen- és γ -spektrometriát, az induktív csatolású plazma tömegspektrometriát és a neutronaktivációs analízist alkalmaztuk. A radiokémiai módszerekkel a ^{90}Sr , ^{89}Sr , ^{210}Pb , ^{210}Po , ^{232}U , ^{235}U , ^{234}U , ^{232}Th , ^{230}Th , ^{228}Th , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{238}Pu , ^{241}Pu , ^{237}Np , ^{241}Am , ^{244}Cm , ^{242}Cm , ^{93}Zr , $^{93\text{m}}\text{Nb}$, ^{94}Nb , ^{125}Sb , ^{55}Fe , ^{59}Ni , ^{63}Ni , ^{135}Cs , ^{129}I és ^{99}Tc határozható meg különböző mintákban. A módszereket számos területen alkalmaztuk, így környezetellenőrzésben, hulladékok minősítésében, a paksi atomerőmű fűtőelemeinek állapotértékelésében, a 2003-as paksi üzemzavar következményeinek elhárításában.

Development of analytical methods for the determination of difficult-to-measure nuclides

Nora Vajda

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

Radioanalytical methods comprising nuclear measuring techniques and chemical separation procedures have been developed for the determination of long-lived difficult to measure nuclides. Strontium was selectively separated by extraction chromatography using a crown ether based resin (Sr resin). Pb and Po were also retained on the same Sr resin followed by their simultaneous elution. Two methods were developed for the determination of U and trans U elements. U, Pu, Th, Np and Zr were retained on a resin containing di-pentylpentyl phosphonate (UTEVA resin) from relatively big amounts of samples, while U, Pu, Th, Np as well as Am were retained on a resin containing carbamoylmethyl phosphine oxide and t-butyl phosphate (TRU resin) from smaller samples after adjusting the desired oxidation states of the actinides. For retention of Ni, Fe and Cs special reagents (di-methylglyoxime, methyl-i-butyl-ketone and ammonium molybdophosphate, respectively) could be applied. For the separation of Nb and Sb anion exchangers offer sufficient selectivity. I and Tc were separated by solvent extraction. α spectrometry, liquid scintillation spectrometry, X-ray and γ spectrometry, ICP-MS and NAA were used as sensitive measurement techniques. As a result of method development, the analyses of the following radioisotopes became available: ^{90}Sr , ^{89}Sr , ^{210}Pb , ^{210}Po , ^{232}U , ^{235}U , ^{234}U , ^{232}Th , ^{230}Th , ^{228}Th , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{238}Pu , ^{241}Pu , ^{237}Np , ^{241}Am , ^{244}Cm , ^{242}Cm , ^{93}Zr , $^{93\text{m}}\text{Nb}$, ^{94}Nb , ^{125}Sb , ^{55}Fe , ^{59}Ni , ^{63}Ni , ^{135}Cs , ^{129}I and ^{99}Tc . The methods were successfully applied for environmental monitoring, waste characterization, evaluation of fuel performance at Paks NPP and remediation works after the nuclear incident at Paks NPP in 2003.

Tézisfüzet

**Vajda Nóra „Analitikai módszerek fejlesztése
nehezen mérhető radioizotópok meghatározására” c.
doktori disszertációjához**

**Budapest
2014.**

Az elmúlt több mint harminc évben radioanalitikai módszerek fejlesztésével foglalkoztam hosszú felezési idejű nehezen mérhető radioizotópok meghatározása érdekében. Ezek az izotópok nem vagy csak kis gyakorisággal bocsátanak ki könnyen detektálható γ -sugárzást, gyakran tiszta α - vagy β -bomlók illetve bomlásukat csak lágy γ -sugárzás kíséri. Meghatározásukhoz kémiai elválasztásra, valamint nukleáris és/vagy tömegspektrometriás mérés technikákra van szükség. Az általam vizsgált radioizotópok közé a ^{90}Sr , ^{89}Sr , ^{210}Pb , ^{210}Po , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{238}Pu , ^{241}Pu , ^{232}Th , ^{230}Th , ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U , ^{237}Np , ^{93}Zr , ^{241}Am , ^{244}Cm , ^{242}Cm , ^{129}I , ^{99}Tc , ^{94}Nb , $^{93\text{m}}\text{Nb}$, ^{125}Sb , ^{135}Cs , ^{55}Fe , ^{59}Ni és ^{63}Ni izotópok tartoznak. Ezek az izotópok részben hasadási, részben aktiválási illetve transzmutálási termékek, melyek egyaránt keletkeznek az atomreaktorokban és többségük képződik az atombombák robbantásakor. Meghatározásuk fontos az atomerőművek üzemeltetésében, a radioaktív hulladékok kezelésében, tárolásában, nukleáris létesítmények (reaktorok, reprocesszáló üzemek, kutató intézetek) környezetellenőrzésében, a sugárvédelmi és biztosítékú célú környezetanalitikában.

I. A kitűzött kutatási feladat

Munkám célja megbízható és korszerű analitikai módszerek kidolgozása a felsorolt nehezen mérhető radioizotópok meghatározására nukleáris és környezeti mintákban. A radiokémiai eljárások kidolgozásánál elsősorban az izotópok egyértelmű azonosítása, pontos és precíz meghatározása volt a fő szempont, ezért

- minden mintában önállóan határoztuk meg a kémiai kitermelést nyomjelzők és/vagy hordozók segítségével, és arra törekedtünk, hogy a kitermelés összetett módszerek esetében se legyen kisebb 50%-nál,
- a módszereket standard referenciaanyagok elemzésével, nemzetközi összemérésekben való részvétellel és független analitikai módszerek alkalmazásával validáltuk,
- a megkívánt érzékenységet a mintamennyiség és a detektálási technika célszerű megválasztásával biztosítottuk,

és ezen túl törekedtünk arra, hogy a módszerek

- legyenek egyszerűbbek a hagyományos eljárásoknál,
- viszonylag rövid idő alatt végrehajthatóak legyenek, különösen azokban az esetekben, ha a módszert vészhelyzetben kívánjuk alkalmazni,
- kevés anyagot (reagenst) használjanak, kevés hulladék keletkezzen,
- összetett eljárások révén több izotóp, izotópcsoport egyidejűleg legyen elemezhető,
- a módszerek különböző minta típusokra, elsősorban radioaktív hulladékokra, reaktor hűtővízre, környezeti mintákra (talaj, üledék, növények) is alkalmazhatóak legyenek.

II. Az alkalmazott módszerek és az elvégzett vizsgálatok összefoglalása

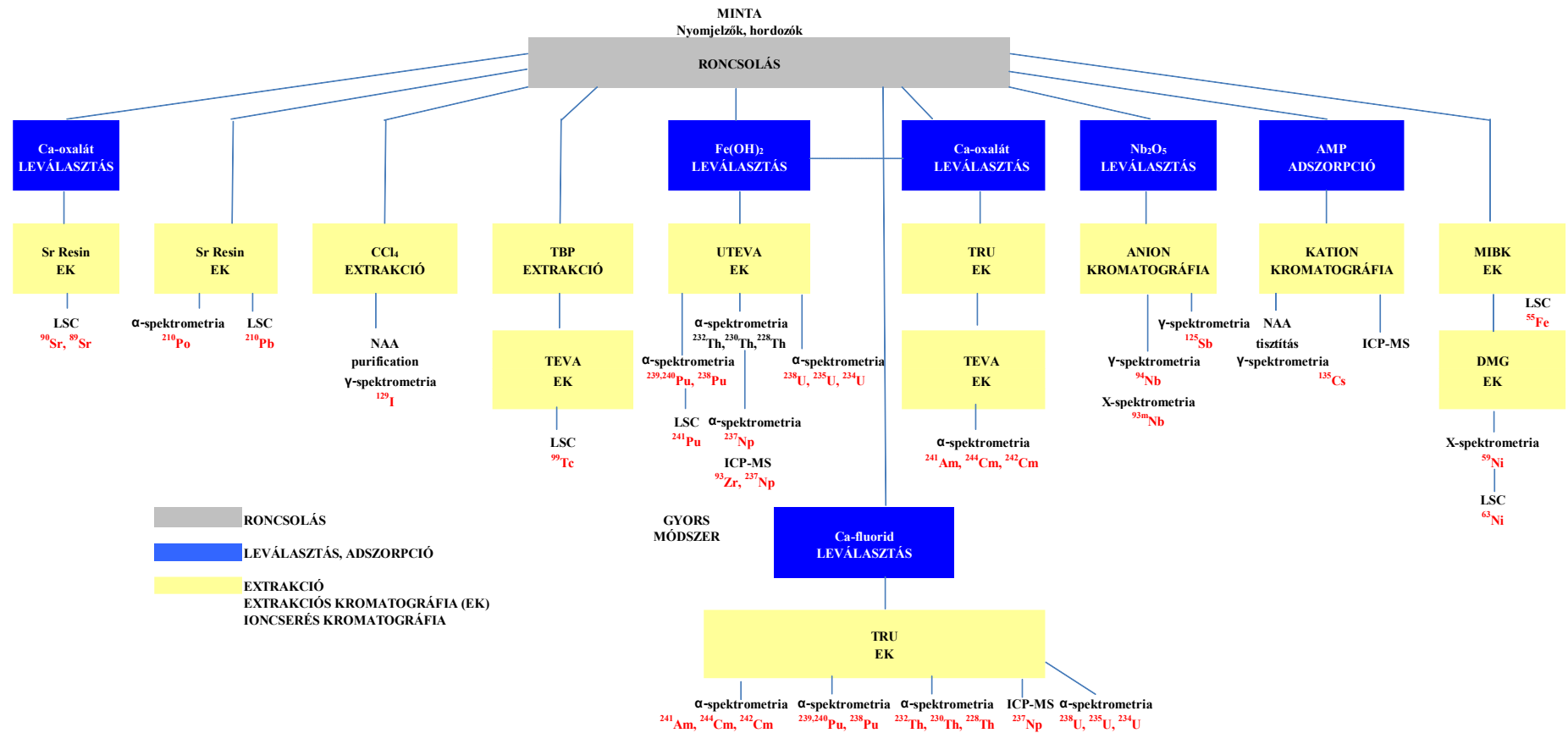
A módszerek radiokémiai feldolgozásból és ehhez illesztett megfelelően érzékeny mérés technikából állnak. A mintákhoz a feldolgozás megkezdése előtt nyomjelző izotópo(ka)t és/vagy hordozó(ka)t adunk ismert mennyiségben. A mintákat feltárjuk a szerves komponensek eloncsolása és eltávolítása érdekében, hogy a meghatározandó elem ne képezzen szerves komplexeket, és a feltárási maradékot oldatba visszük. Az analito(ka)t gyakran valamilyen csoport-elválasztási eljárással, leggyakrabban csapadékos leválasztással illetve együtt-leválasztással koncentrálnak. Ezt követi az analit (elem) szelektív kémiai elválasztása általában extrakciós kromatográfiával (EK), de néhány esetben oldószeres extrakcióval vagy ioncserés kromatográfiával. Végül az elválasztott, esetleg tovább tisztított komponensből mérendő mintát készítünk, végül pedig a meghatározandó nuklido(ka)t és a

kitermelés jelző izotópokat/hordozókat a kiválasztott mérés technikával, α -, β -, γ -, röntgen-spektrometriával, induktív csatolású plazma tömegspektrometriával (ICP-MS), neutronaktivációs analízissel (NAA), atomabszorpciós, optikai emissziós spektrofotometriával vagy a mérés technikák kombinálásával megmérjük. A kémiai kitermeléssel korrigált eredményt és annak kombinált standard bizonytalanságát, valamint a detektálási határt mintánként számoljuk.

Radiokémiai módszereket dolgoztunk ki az alábbi radioizotópok, illetve izotópcsoportok meghatározására (lásd a folyamatábrát):

- Radiostroncium meghatározása Sr gyantával EK elválasztással, folyadékszintillációs (LSC) mérés technikával. Meghatározott izotópok: ^{90}Sr , ^{89}Sr .
- ^{210}Pb és ^{210}Po meghatározása koronaéter alapú gyantával (Sr gyanta) EK elválasztással, az ^{210}Pb folyadékszintillációs, a ^{210}Po α -spektrometriás mérésével.
- ^{129}I meghatározása CCl_4 -os extrakciót követő neutronaktivációs analízissel a ^{130}I izotóp γ -spektrometriás detektálásával.
- ^{99}Tc meghatározása tri-butyl-foszfátos (TBP) extrakció és kvaterner amin alapú gyantával (TEVA) végzett EK tisztítás után folyadékszintillációs mérés technikával.
- Pu, Th, Np, Zr, U izotópok meghatározása di-pentil-pentil-foszfónát alapú gyantán (UTEVA) végzett EK elválasztással és a Pu, Th, U frakciókból készített források α -spektrometriás mérésével. A Np - Zr frakciót újabb tisztítás után ICP-MS módszerrel határozzuk meg. Mért izotópok: $^{239,240}\text{Pu}$, ^{238}Pu , ^{232}Th , ^{230}Th , ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U , ^{237}Np , ^{93}Zr . Folyadékszintillációs módszerrel mérhető a Pu forrásban a ^{241}Pu .
- Am és Cm izotópok meghatározása karbamoil-metil-foszfín-oxid alapú gyantán (TRU) végzett EK elválasztással, opcionálisan TEVA gyantán végzett tisztítással és az α -forrás α -spektrometriás mérésével. Mért izotópok: ^{241}Am , ^{244}Cm , ^{242}Cm .
- Gyors kombinált módszer Am-Cm, Pu, Th, Np, U izotópok meghatározására kis mintamennyiségekből (pl. < 1 g talaj) TRU gyantán végzett EK elválasztással és a frakciókból készített források α -spektrometriás mérésével. Mért izotópok: ^{241}Am , ^{244}Cm , ^{242}Cm , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{238}Pu , ^{232}Th , ^{230}Th , ^{237}Np , ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U . A Np, U, Pu izotópok meghatározásának érzékenysége és pontossága ICP-MS mérés technika alkalmazásával növelhető.
- Nb és Sb izotópok meghatározása anioncserélő gyantán végzett kromatográfiás elválasztással. A ^{94}Nb és az ^{125}Sb izotópokat γ -spektrometriával, a $^{93\text{m}}\text{Nb}$ izotópot röntgen-spektrometriával detektáljuk.
- ^{135}Cs meghatározása ammónium-molibdofoszfáttal és kationcserés kromatográfiával végzett elválasztás után neutronaktivációs analízissel és ICP-MS módszerrel.
- ^{55}Fe meghatározása metil-i-butyl-ketonnal végzett EK elválasztás után folyadékszintillációs mérés technikával, és Ni izotópok elválasztása di-metil-glioxim alapú gyantával (DGA) végzett EK-val. A ^{59}Ni mérése röntgen-spektrometriával, majd a ^{63}Ni mérése folyadékszintillációs mérés technikával.

Az analitikai módszerek összefoglaló folyamatábrája



III.A tudományos eredmények összefoglalása és gyakorlati hasznosulása

1. Elsőként dolgoztunk ki egy olyan radiokémiai módszert a radiostroncium izotópok meghatározásához talajmintákra, mely oxalát csapadékos előkoncentrációból, a Sr-nak Sr gyantán való szelektív elválasztásából és a Sr forrás folyadékszintillációs β -spektrometriájából áll. Meghatároztuk az eljárás főbb paramétereit, teljesítményjellemzőit, kidolgoztuk az aktivitások, a bizonytalanságok és a detektálási határok számolásának algoritmusát, a módszert teszteltük és validáltuk, valamint alkalmaztuk különböző környezeti és nukleáris mintákra. A módszer lényegesen egyszerűbb és gyorsabb mint a hagyományos csapadékos elválasztások sorozatán alapuló módszer, ugyanakkor pontos és érzékeny. Az 1992-ben publikált eljárásunk „ ^{90}Sr meghatározására talajmintákban” az ISO 18589-2:2009 sz. szabványban hivatkozott eljárás, a 2013-ban publikált módszer „a ^{90}Sr és ^{89}Sr gyors meghatározásáról tejben” pedig a NAÜ által ajánlott eljárás.
2. Elsőként dolgoztunk ki egy olyan kombinált extrakciós kromatográfián alapuló radiokémiai módszert a ^{210}Pb és ^{210}Po izotópok meghatározásához, melyben az Pb és Po ionokat Sr gyantán szelektíven megkötjük, majd előbb a Po-t, utána az Pb-et eluáljuk, a ^{210}Pb -et folyadékszintillációs β -spektrometriával, a ^{210}Po -et α -spektrometriával határozzuk meg. Meghatároztuk az eljárás főbb paramétereit és teljesítményjellemzőit (kitermelés, mérési bizonytalanság, detektálási határ). A módszert teszteltük és a NAÜ Seibersdorfi Laboratóriumában utólag nemzetközi összemérésben eredményesen validálták mind vízminták, mind foszfor-gipsz minták elemzésére. A módszert eredményesen alkalmaztuk különböző környezeti minták vizsgálatára. A módszer lényegesen egyszerűbb és gyorsabb, mint a hagyományos eljárások, ugyanakkor pontos és érzékeny. Az 1997-ben publikált eljárásunk ^{210}Pb és ^{210}Po meghatározására a NAÜ által ajánlott eljárás lett víz és foszfor-gipsz mintákra.
3. Vizsgáltuk az aktinidák viselkedését különböző oxidációs állapotokban az UTEVA EK gyantán, és megállapítottuk, hogy a gyanta redukív hatást fejt ki. Kidolgoztunk egy olyan kombinált elemzési eljárást, mellyel $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -os előkoncentrációt követően egyetlen UTEVA gyantával végzett extrakciós kromatográfiás elválasztással, majd α -spektrometriás méréssel határozzuk meg a ^{238}Pu , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U , ^{232}Th , ^{230}Th , ^{228}Th izotópok aktivitását különböző mintákból. A módszert az aktinidák oxidációs állapotának beállításával, az elválasztási eljárás kisebb átalakításával, valamint ICP-MS mérés technika alkalmazásával a ^{237}Np és a ^{93}Zr meghatározására is kiterjesztettük. Meghatároztuk az eljárás főbb paramétereit és teljesítményjellemzőit (kitermelés, mérési bizonytalanság, detektálási határ). A módszert teszteltük és validáltuk nukleáris és környezeti minták elemzésével. Bemutattuk, hogy a módszer lényegesen egyszerűbb, mint a hagyományos eljárások, ugyanakkor pontos és érzékeny. A módszert eredményesen alkalmaztuk a paksi atomerőmű hulladékainak minősítésében, környezetének ellenőrzésében, a bátaapáti hulladéktároló telephelyének előzetes környezetfelmérésében, a paksi atomerőmű fűtőelemeinek állapot-ellenőrzésében, az üzemzavar során oldódott urán és aktinidák mennyiségének meghatározásában.
4. Kidolgoztunk egy olyan kombinált és gyors elemzési eljárást, mellyel LiBO_2 -os ömlesztés után CaF_2 -os előkoncentrációt követően egyetlen TRU gyantával végzett extrakciós kromatográfiás elválasztással, majd α -spektrometriás méréssel határozzuk meg a ^{238}Pu , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U , ^{232}Th , ^{230}Th , ^{228}Th és ^{241}Am , ^{244}Cm , ^{242}Cm izotópok aktivitását különböző kis mennyiségű (tipikusan ≤ 1 g) szilárd mintákból. A módszert az aktinidák oxidációs állapotának beállításával a ^{237}Np meghatározására is kiterjesztettük, továbbá tisztító lépés beiktatása után alkalmassá tettük ICP-MS

- mérésre. Meghatároztuk az eljárás főbb paramétereit és teljesítményjellemzőit (kitermelés, mérési bizonytalanság, detektálási határ). A módszert teszteltük és validáltuk nukleáris és környezeti minták elemzésére, eredményesen alkalmaztuk különböző környezeti, nukleáris (atomerőművi hulladékok) és biztosítéki célból vett dörzsminták vizsgálatára. A módszer pontos és lényegesen egyszerűbb és gyorsabb, mint a hagyományos eljárások, alkalmas baleseti helyzetben 24 órán belül a felsorolt aktinidák meghatározására. Az Am és Pu izotópok meghatározására alkalmas gyors módszer a NAÜ ajánlott eljárása.
5. A ^{135}Cs izotóp meghatározására radioaktív hulladék és vízmintákban kidolgoztunk egy módszert, mely viszonylag egyszerű radiokémiai elválasztásból (koncentráció AMP-PAN gyantán és tisztítás kisméretű kationcserélő oszlopon) és ezt követő ICP-MS méréstechnikából áll. A módszer validálását - ^{135}Cs standard referenciaanyag hiányában - egy független méréstechnikával, a k_0 -NAA-val végeztük el. Részletes hibaszámítással vizsgáltuk meg a paraméterek hatását a mérési eredmény pontosságára és megállapítottuk, hogy az eredmények a módszereket jellemző 6-7 %-os kombinált standard bizonytalanságon belül jól egyeznek egymással.
 6. Összetett analitikai eljárást dolgoztunk ki ^{129}I és ^{99}Tc meghatározására, amelynek segítségével a ^{129}I és a ^{99}Tc izotópot szimultán tudjuk meghatározni ugyanabból az aliquot mintából. Az eljárás kombinálja a jódot meghatározásokra jól ismert forró savas feltárást és desztillációt, valamint CCl_4 -os extrakciót a technécium elválasztásra alkalmas TBP-os extrakcióval és TEVA gyantával végzett extrakciós kromatográfiával. A ^{129}I -et NAA-val, a ^{99}Tc -et LSC-vel határozzuk meg. Bebizonyosodott, hogy az összetett módszer alkalmazható radioaktív hulladékok elemzésére.
 7. Összetett analitikai eljárást dolgoztunk ki ^{94}Nb , $^{93\text{m}}\text{Nb}$ és ^{125}Sb meghatározására, amelynek segítségével a Nb és Sb izotópokat szimultán tudjuk meghatározni ugyanabból a minta aliquotból. Az eljárás kombinálja a HNO_3 -as feltárást az oxid csapadékok leválasztásával és a fluorid komplexek elválasztásával anioncserés kromatográfiával. A ^{94}Nb -et és az ^{125}Sb -t valamint a kémiai kitermeléseket γ -spektrometriával, a $^{93\text{m}}\text{Nb}$ -ot röntgen-spektrometriával határozzuk meg. Bebizonyosodott, hogy az összetett módszer megfelelő kitermeléssel és szelektivitással alkalmazható radioaktív hulladékok elemzésére.

Az értekezés témakörében készült publikációk listája

1. **N. Vajda**, C-K. Kim: Determination of radiostrontium isotopes: A review of analytical methodology, Applied Radiation and Isotopes 2010 , 68(12), 2306-26
2. **Vajda N.**, Ghods-Esphahani A., Cooper E., Danesi P.: Determination of Radiostrontium in Soil Samples Using a Crown Ether, J. Radioanal. Nucl. Chem. 162 (1992) 2. 307-323
3. J. Moreno, **N. Vajda**, K. Burns, P.R. Danesi, P. DeRegge: Quantifying Uncertainties in the Radiochemical Determination of ^{90}Sr in Environmental Samples by Liquid Scintillation Counting, IAEA-TECDOC-1401 p.167-194 (2004) IAEA, Vienna
4. Bokori, E., Chae, J. S., Chung, K.H., Decaillon, J. G., Devender, R. , Dias, F.F. , Gaigl, F.A., Ferreira, A. C. , Hermanspahn, N. , Kim, C. K., Kim, Y.J. , Kis-Benedek, G. , Legarda, F. , Martin, P. , Molnar, Z. , Pitois, A. , Sanada, T. , Sansone, U. , Sdraulig, S.M. , Tarjan, S. , Toerwenyi, A., **Vajda, N.** , Zawadzki, A.: Rapid Simultaneous Determination of ^{89}Sr and ^{90}Sr in Milk: a Procedure Using Cerenkov and Scintillation Counting, IAEA Analytical Quality in Nuclear Applications No. IAEA/AQ/27: (2013)
5. **Vajda N.**, Danesi P., LaRosa J., Valkovic V., Zeisler R., Gjerci E., Noureddine A., Kis-Benedek Gy.: Comparative Evaluations of Analytical Methods for the Determination of ^{90}Sr , Int. Symposium on Environmental Impact of Radioactive Releases, Vienna, May 8-12 (1995)

5. LaRosa J., Cooper E.L., Ghods-Esphahani A., Jansta V., Makarewitz M., Shawky S., **Vajda N.:** Radiochemical Methods Used by the IAEA's Laboratories at Seibersdorf for the Determination of ^{90}Sr , ^{144}Cs and Pu Radionuclides in Environmental Samples Collected for the International Chernobyl Project. *J. Environ. Radioactivity* 17 (1992) 183-209.
6. LaRosa J., Danesi P., Fajgelj A., Makarewitz M., **Vajda N.**, Valkovic V., Zeisler R., Stegnar P.: Analytical Approach to the Measurement of Radionuclides in Environmental Contamination of a Former Nuclear Weapons Testing Area. *Int. Symposium on Environmental Impact of Radioactive Releases*, Vienna, May 8-12 (1995)
7. J.W.Mietelski, **N. Vajda:** Chernobyl ^{90}Sr in Bilberries in Poland, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 222(2) pp.(1997)
8. J.W. Mietelski, P. Gaca, P. Zagrodzki, M. Jasiska, M. Zalewski, M. Tomczak, **N. Vajda**, E.M. Dutkiewicz: ^{90}Sr and Stable Strontium in Bones of Wild, Herbivorous Animals from Poland, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 247(2) pp. 363-370 (2001)
9. **N. Vajda**, Zs. Molnár, E. Kabai, Sz. Osvath: Simultaneous Determination of Long-Lived Radionuclides in Environmental Samples, 9th Int. Symposium on Environmental Radiochemical Analysis, Maidstone, U.K., 18-20 Sept. 2002, (In: Peter Warwick (ed.): *Environmental Radiochemical Analysis II; The Royal Society of Chemistry, Cambridge*, 2003; pp. 185-196.)
10. P. Ormai, A. Fritz, J. Solymosi, I. Gresits, E. Hertelendi, Z. Szücs, **N. Vajda**, Zs. Molnár, P. Zagyvai: Inventory Determination of Low- and Intermediate Level Radioactive Waste of Paks NPP; *J. Radioanal. Chem.* 211(2) (1996)
11. Groska Judit, Molnár Zsuzsa, Bokori Edit, **Vajda Nóra:** Simultaneous determination of ^{89}Sr and ^{90}Sr : Comparison of methods and calculation techniques, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* (under publication) 2011
12. **Vajda N.**, LaRosa J., Zeisler R., Danesi P., Kis-Benedek Gy.: A Novel Technique for the Simultaneous Determination of ^{210}Pb and ^{210}Po Using a Crown Ether. *J. Environmental Radioactivity* 37/3. (1997) pp. 355-372.
13. Hózer Z., **Vajda N.:** Fűtőelemek üzemi viselkedése, fűtőelem-ellenőrzés, fejezet az Atomerőművek üzemtana II/4 c. könyvben (szerkesztő: Csom Gyula), Pauker Nyomdaipari Kft., Budapest, 2012. pp. 3-126.
14. **N. Vajda**, C. K. Kim: Determination of Pu isotopes by alpha spectrometry: a review of analytical methodology, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2010, 283, 203-223,
15. **N. Vajda**, C. K. Kim: Determination of ^{241}Am by alpha spectrometry: a review of analytical methodology, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 284(2), 341-366, 2010.
16. **N. Vajda**, C-K. Kim: Determination of transuranium (Pu, Np, Am, Cm) isotopes: a review of analytical methodology, *Anal. Chem.*, 2011, 83(12), 4688-4719.
17. **N. Vajda**, P. Martin, C-K. Kim: Alpha spectrometry,, chapter 6 in *Handbook of Radioactivity Analysis*, ed. M. F. L'Anunziata, Elsevier, 2012.
18. LaRosa J., Cooper E.L., Ghods-Esphahani A., Jansta V., Makarewitz M., Shawky S., **Vajda N.:** Radiochemical Methods Used by the IAEA's Laboratories at Seibersdorf for the Determination of ^{90}Sr , ^{144}Ce and Pu Radionuclides in Environmental Samples Collected for the International Chernobyl Project. *J. Environ. Radioactivity* 17 (1992) pp. 183-209
19. Zsolt Varga, Gergely Surányi, **Nóra Vajda** and Zsolt Stefánka: Improved sample preparation method for environmental plutonium analysis by ICP-SFMS and alpha-spectrometry, *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 274, No.1 (2007) 87 – 94.
20. J. Moreno, **N. Vajda**, P.R.Danesi, J.J.LaRosa, E.Zeiller, M.Sinojmeri: Combined Procedure for Determination of ^{90}Sr , ^{241}Am and Pu Radionuclides in Soil Samples; 6th Int. Conference on Low Level Measurements of Actinides and Long-Lived Radionuclides in Biological and Environmental Samples, Le Hague, France, 1996, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 226/1-2. (1997) pp. 279-284
21. J. Moreno, J.J. LaRosa, P.R. Danesi, K. Burns, **N. Vajda**, M. Sinojmeri: Determination of ^{241}Pu by LSC in Combined Procedure for Pu Radionuclides, ^{241}Am and ^{90}Sr Analysis in Environmental Samples, *Radiactivity and Radiochemistry* 9(2) pp. 35-44 (1998)

-
22. Sz. Osváth, **N. Vajda**, Zs. Molnár: Development of a complex method for the determination of actinoides, J. Radioanal. Nucl. Chem., 281(3), 461-465 (2009)
 23. Sz. Osváth, **N. Vajda**, Zs. Molnár, É. Széles, Zs. Stefánka: Determination of ^{237}Np , ^{93}Zr and other long-lived radionuclides in medium and low-level radioactive waste samples, proc. of the 16th Radiochemical Conference, April 18-23, 2010, Mariánské Lázně, Czech Republic, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 286, 3 (2010) 675-680.
 24. **N. Vajda**, A. Törvényi, G. Kis-Benedek, C.K. Kim: Development of Extraction Chromatographic Separation Procedures for the Simultaneous Determination of Actinides, Radiochimica Acta 97, pp. 9-16, 2008
 25. N. Vajda, A. Törvényi, G. Kis-Benedek, C.K. Kim, B. Bene, Zs. Macsik: Rapid method for the determination of actinides in soil and sediment samples by alpha spectrometry. Radiochimica Acta 2009, 97, 395-401
 26. Macsik, Z., Groska, J., **Vajda, N.**, Vogt, S., Kis-Benedek, G., Kim, C.S., Maddison, A., Donohue D. (2013) Improved radioanalytical method for the simultaneous determination of Th, U, Np, Pu and Am(Cm) on a single TRU column by alpha spectrometry and ICP-MS. Radiochimica Acta, 101, 1-11, 2013
 27. **N. Vajda**, Sz. Osváth, P. Nagy, É. Kovács-Széles, K. Fél, Zs. Molnár, E. Bokori: Determination of ^{93}Zr , ^{237}Np and ^{135}Cs in radioactive waste by inductively coupled plasma mass spectrometry, Radchem 2014 conference, Mariánské Lázně, May 12-16, 2014
 28. **Vajda N.**, Molnár Zs., Kerkápoly A., Pintér T.: Üzemanyag szivárgása a paksi tisztítótartályban megsérült fűtőelemekből, II. Nukleáris Technikai Szimpózium, Budapest, 2003. december 4-5.
 29. **Vajda, Nóra**; Molnár, Zsuzsa; Kerkápoly, Anikó; Pintér, Tamás: Radiochemical Control of Damaged Fuel After the Cleaning Tank Incident at Paks Nuclear Power Plant, Proceedings of Int. Conference on Water Chemistry of Nuclear Power Plants, San Francisco, 11-14 Oct. 2004
 30. IAEA Analytical Quality in Nuclear Applications Series No. 11: A Procedure for the Rapid Determination of Pu Isotopes and ^{241}Am in Soil and Sediment Samples by Alpha Spectrometry, IAEA/AQ/11, 2009
 31. Nagy P., **Vajda N.**, Sziklai-László I., Kovács-Széles É., Simonits A.: Determination of ^{135}Cs in nuclear power plant wastes by ICP-MS and k_0 -NAA. J. Radioanal. Nucl. Chem., 300(2), 615-627 (2014)
 32. E. Kabai, **N. Vajda**, P. Gaca: Simultaneous determination of radioactive halogen isotopes and Tc-99, 14th Radiochemical Conference, 14-19 April 2002, Mariánské Lázně, Czech Republic, Czechoslovak Journal of Physics, 53 pp. A181-A188 (2003)
 33. Sz. Osváth, **N. Vajda**, Zs. Molnár: Determination of long-lived Nb isotopes in nuclear power plant wastes, Applied Radiation and Isotopes, 66 pp. 24-27 2008
 34. Tar D., Molnár Zs., **Vajda N.**: Atomerőművi primerkörü korróziós részecskék elemzése, III. Nukleáris Technikai Szimpózium, Budapest, 2004. december 3-4.
 35. **N. Vajda**, Zs. Molnár, T. Pintér, A. Pintérné Csordás Tóth, Zs. Stefánka, P. Kádár, K. Varga: Analysis of radioactive particles of NPP origin, NATO Advanced Research Workshop, Jalta, May 6-13, 2007.

Radioanalitikai részvétel munkahelyi ^{241}Am -inkorporáció értékelésében

Gonter K., Kocsonya A., Strádi A., Pintérné Csordás-Tóth A., Vajda N., Zagyvai M., Zagyvai P., Osán J., Pázmándi T., Andrási A., Fehér I., Pálfalvi J.

Kivonat

A püspökszilági RHFT telepen 2013 decemberében feldolgoztak egy ^{241}Am -ot tartalmazó hulladékcsomagot. A külső szennyeződés mellett három technikus aeroszolként be is lélegezte a szennyezést, az első becslés szerint kBq nagyságrendben. A személyi sugárterhelés megállapításához egészszetszámlálást és vizeletanalízist végeztünk. Ehhez és a deinkorporáció és dekontamináció megtervezéséhez is igen fontos volt a szennyezés pontos fizikai és kémiai tulajdonságainak megállapítása. A konferencián a munkának azon részleteit ismertettük, amelyben elválasztási és mintakészítési eljárásokat alkalmaztunk a vizeletben lévő ^{241}Am alfaspektrometriás meghatározására, és – autoradiográfiás, valamint röntgen- és elektronmikroszkópos mikroanalízissel kapott eredmények felhasználásával – oldási vizsgálatokkal meghatároztuk a szennyezés kémiai formáját és így közvetve a dekontaminálás optimális módját.

Abstract

Aspects of an occupational ^{241}Am incorporation event happened in the radioactive waste treatment and storage facility at Püspökszilág, Hungary. Three workers inhaled ^{241}Am radionuclide in kBq range of activity (according the first estimation) causing accident level of committed effective dose. The personal incorporations were assessed by whole body counting and urine analysis. Intensive survey was performed to determine the physical and chemical form of the contaminant and these results were utilized in planning the decorporation procedure and in the decontamination of the laboratory and other devices.

²⁴¹Am meghatározása vizeletben

Rell Péter, Osváth Szabolcs és Kövendingé Kónyi Júlia

Országos „Frédéric Joliot-Curie” Sugárbiológiai és Sugáregészségügyi Kutató Intézet

Egy „félbaleseti” esemény folyamánként 2014-ben nagyszámú humán vizeletminta érkezett laboratóriumunkba ²⁴¹Am aktivitáskoncentráció meghatározására. Előadásunkban az alkalmazott mérési módszerek összehasonlítását és a munkánk tapasztalatait foglaljuk össze.

A legegyszerűbb és a leggyorsabb módszer a γ -spektrometria. A Marinelli-edénybe töltött mintának HPGe detektoros mérőrendszer segítségével felvesszük a γ -spektrumát és az 59,5 keV-es fotocsúcs alatti területből számoljuk az aktivitáskoncentrációt. Minta-előkészítésre lényegében nincs szükség. Hátránya ennek a technikának a viszonylag magas kimutatási határ (80.000 s-os mérési idő és 900 ml vizsgált minta esetében kb. 1 Bq/l) ill. az, hogy a vizeletmintából állás közben szilárd anyag ülepedik ki, melynek felületén az amerícium egy része megkötődik. Mivel a szilárd anyag az edény aljára a mérés során kiül, a mérendő nuklid megváltozott geometriai elhelyezkedése meghamisítja a mérést.

Alacsonyabb kimutatási határ (300.000 s-os mérési idő és 1000 ml feldolgozott minta esetében megközelítőleg 1 mBq/l) érhető el α -spektrometriával, ehhez azonban a meghatározandó radionuklid szeparálására van szükség. Laboratóriumunkban akkreditált eljárásként egy jól ismert összetett módszert alkalmazunk, amely nyomjelzők hozzáadásából, a minta feltárásából, az aktinoidák oxidációs állapotának beállításából, három oszlopkromatográfiás elválasztásból és csapadékos felületkészítésből áll. A módszer hátránya nagymérvű vegyszer- és időigénye.

A nagyszámú minta és a határidők rövidege miatt bevezettünk egy viszonylag gyors és egyszerű módszert. Ebben a feltárást és a két anioncserélő oszlopos elválasztást egy előkoncentráló lépéssel, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -csapadékos együtteleválasztással helyettesítettük. Így a radioanalitikai előkészítés időigénye radikálisan lecsökkent (mintegy másfél napra). A két utóbbi módszer teljesítményjellemzőit összevetve megállapíthatjuk, hogy nincs jelentős eltérés a módszerek között (a kémiai kitermelés 70-80% mindkét esetben). Munkánk során megállapítottuk, hogy abban az esetben, amikor erős komplexképző vegyületek (EDTA, DTPA) találhatók a vizeletben (Am dekorporálás), a csapadékképzéses előkoncentrációt meg kell előznie a minta roncsolásának. A roncsolás elhagyása veszteséget okozhat az amerícium visszanyerésében és megamisíthatja az eredményt.

Összefoglalásként elmondható, hogy a vizelet ²⁴¹Am aktivitás koncentrációjának meghatározására különböző módszerek ajánlhatók: (1) 1 Bq/l-nél nagyobb aktivitáskoncentráció esetén γ -spektrometria, (2) ennél alacsonyabb aktivitáskoncentráció esetében és erős komplexképzők hiányában az általunk alkalmazott csapadékos előkoncentráló módszer, (3) erős komplexképző vegyületek jelenlétében a csapadékos előkoncentrációt megelőző teljes roncsolást alkalmazó módszer.

Determination of ^{241}Am in urine samples

Péter Rell, Szabolcs Osváth and Júlia Kövendingé Kónyi

„Frédéric Joliot-Curie” National Research Institute for Radiobiology and Radiphygiene

After an incident lot of urine samples were analyzed in our laboratory in 2014. In our lecture we are discussing the comparison of methods and procedures used for determination of activity concentration of ^{241}Am in urine samples.

The simplest method is gamma-spectrometry. ^{241}Am has a low energy gamma photon at 59.5 keV which can easily be detected using n-type germanium detectors. There is no need for sample preparation. The minimum detectable activity concentration (MDA) is around 1 Bq/L (using of measuring time 80.000 s and a 900 mL Marinelli beaker). In spite of the simplicity of this technique, there are some disadvantages, for example black precipitate is formed and settled during measurement. Am could be adsorbed on this precipitate (although samples were acidified according to the literature), so detection geometry was changed leading to false results.

The other way to determine ^{241}Am in urine samples is alpha-spectrometry with a lower MDA (approximately 1 mBq/L using 300.000 s measuring time). Complex sample preparation procedure (consuming 6-8 days/sample) is needed for alpha-spectrometry. A well-known validated separation procedure was used, containing addition of tracer, destruction of sample, adjustment of oxidation states, separation on 3 chromatographic and LaF_3 micro co-precipitation.

Time is the most important factor in accidental situations, so it was necessary to test another procedure with lower time consumption. Lengthy destruction and the anion exchange chromatography steps were substituted by co-precipitation with $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Using this method, ca. 4 days can be saved. Comparing the characteristics of the two methods it can be concluded that there are no significant differences, for example their chemical yields are approximately 70-80%.

Pre-concentration by co-precipitation has an inconvenient disadvantage: Am^{3+} ions in strong complexes cannot be pre-concentrated with $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ completely. This is why urine samples containing complexing agents (for example DTPA, typically used as decorporating agent after incorporation of Am^{3+}) cannot be analyzed by this fast method. Samples containing DTPA must be digested, for example using of Fenton reaction, which means a much lengthier sample preparation.

A Gyilkos-tó üledékesedési folyamatai az utóbbi 50 évben

Begy Róbert-Csaba, Simon Hedvig

*Környezettudomány és Környezetmérnöki Kar, Babes-Bolyai Tudományegyetem,
Kolozsvár, Románia*

A Gyilkos-tó egy természetes torlasztó a Hagymás-hegységben, a Keleti-Kárpátokban, Hargita megye északkeleti részén, Romániában. 1837-ben keletkezett a tőle keletre fekvő Gyilkos-kő oldalán felhalmozódott lejtőtörmelék nagy esőzések hatására lezúdult a völgybe, neki csúszott a Cohárd délkeleti lábának és elzárta több patak folyását. Képzésekor a tó elárasztott egy erdős völgyet, melynek tuskóit a mai napig láthatjuk kiállni a tó felszínéből. A természetes torlasztás által képződött tavak élettartama általában kicsi, de ez esetben a gát geológiai jellegzetességei ellenálltak a gyors erozióknak. A Gyilkos-tó esetében az üledékesedési ráták magasak, amiket erősen befolyásolnak az antropogén tevékenységek. Keletkezésétől 2004-ig a tó vizének mennyisége 51%-al csökkent, míg a felülete 41%-al. 1960-ban és 1962-ben két gátat építettek, egyiket az Oii-, másikat a Rosu-patakra. Ezek funkciója, hogy megállítsák az üledéket és csökkentsék az üledékesedési folyamatokat.

Jelen tanulmány célja a ^{210}Pb kormeghatározási módszer alkalmazása azon tavak üledékein, amik a gátak mögött képződtek, annak érdekében, hogy a visszatartási képességüket meg lehessen határozni. Tehát a gátak hatását kvantifikálja és az üledékesedési folyamatokban történő változásokat követi nyomon a Gyilkos-tóban és a gáttavakban. Ezenkívül, a gátak teljes mértékű feltöltődése után, a Gyilkos-tó jövőbeli iszaposodását is tárgyalja.

Üledékminták különböző pontokból lettek vételezve, úgy a Gyilkos-tóból, mint a gátak mögötti tavakból, minegyikből három. A minták 1-2.5 cm-s szelvényekre lettek osztva, majd szárításra kerültek. A fizikai paraméterek megmérése után, kémiai feltárással került sor, hiszen a ^{210}Pb -t leányeleme segítségével, az 5.35 MeV-en alfa sugárzó ^{210}Po -vel, lett meghatározva, amivel két év elteltével szekuláris egyensúlyba kerül. A feltárással készült oldatot magas nikkel tartalmú rozsdamentes acélkorongokra ülepítettük, majd alfa spektrometria segítségével kerültek meghatározásra az egyes rétegek ólomtartalmai. A eredmények pontossága végett, feltárással ^{209}Po nyomjelzőt is adagoltunk a mintákhoz és az interferenseket aszkorbinsavval küszöböltük ki. A földkéregbeli ^{210}Pb tartalmat a ^{226}Ra izotóppal határoztuk meg, valamint a korok hitelességét a ^{137}Cs radioizotóp segítségével ellenőriztük.

A mérések alapján elmondhatjuk, hogy az üledékesedési ráták esetében két csúcs figyelhető meg mindkét tó esetében. Az első csúcs az 1990-es évekbeli periódusnak tudható be, amikor az erdőket magánszemélyeknek adták vissza, akik masszív fakitermelésnek vetették alá ezeket. A fák kivágása nagy kihatással volt az eróziós folyamatokra, amik a tavak vízgyűjtőjében játszódtak le. A második csúcs 2005-re tehető, mikor nagy esőzések és árvizek voltak jellemzőek Románia egész területére, lenyomatukat hagyván Gyilkos-tóra és a gáttóra. A $\text{g/cm}^2\text{év}$ -ben kifejezett üledékesedési ráta az 1990-es években $0.6 \pm 0.1 \text{ g/cm}^2\text{év}$ volt a Gyilkos-tóra nézve és $0.49 \pm 0.08 \text{ g/cm}^2\text{év}$ a gáttóra nézve, 2005 végére ez az érték 2.8 ± 0.4 növekedett a Gyilkos-tóra és $0.6 \pm 0.1 \text{ g/cm}^2\text{év}$ -re a gáttóra nézve. A visszatartási hatások a gát mögötti felhalmozott üledék százalékként lett kiszámolva a teljes üledékmennyiségre viszonyítva, melynek értéke megépítése után (55% az 1960-as években) folyamatosan csökkent (a 2005 – 2011 között az üledék 23%-át volt képes csak visszatartani). Az üledékképződési sebességek $0.17 \pm 0.03 - 2.3 \pm 0.4 \text{ g/cm}^2\text{év}$ között vannak a Gyilkos-tó esetében és $0.21 \pm 0.03 - 0.9 \pm 0.1 \text{ g/cm}^2\text{év}$ a gáttó esetében. Ezen nagy értékek miatt a gáttó 20 ± 8 év elteltével teljesen fel fog töltődni és a Gyilkos-tó 80%-a pedig 81 ± 30 év elteltével.

Üledékesedési folyamatok a Duna-deltai tó-rendszerben

Begy Róbert-Csaba, Simon Hedvig, Kelemen Szabolcs, Reizer Edina, Ionela Steopoaie

*Környezettudomány és Környezetmérnöki Kar, Babes-Bolyai Tudományegyetem,
Kolozsvár, Románia*

A Duna a második legnagyobb deltát képezi Európában, melynek megközelítőleg 4152 km²-es felülete három fő ágra osztható: Chilia, Sulina és Sfântul Gheorghe. Az új területek kialakulásával, számos csatrona és tó jött létre az idő folyamán. Ezen tavak közül hét került elemzésre: Cruhlig, Cuibidia, Iacob, Isac, Matita, Merhei és Uzlina.

Az üledékesedési ráták folyamatos változásokon mennek keresztül: részben természetes, részben pedig antropogén tényezők miatt. Ezek közül a két legfontosabb, ami a delta rendszerében történhet és ami az üledékek mennyiségére is nagy befolyással van, az egyes csatornák lerövidítése (akár lecsapolása is) és a gátak építése. Az üledékesedési folyamatok és a morfológiai változások közti kapcsolat megértése fontos lépés lehet a közeljövőbeli üledékesedési folyamatok evolúciójára és az extrém események általi sebezhetőségek megértésére.

Jelen dolgozat célja, hogy az utóbbi 150 évben történt, a Duna-delta üledékesedési folyamataira kiható eseményeket rekonstruálja, lehetővé téve azt, hogy meg lehessen különböztetni a természetes eseményeket az antropikus jellegűektől.

A delta rendszerében a finomszemcsés lerakódások üledékesedési rátájának meghatározása létfontosságú, hiszen ezekből szennyezőanyagok és ezek rétegtani befolyásáról vehetünk tudomást, úgy a biológiai folyamatokra, mint az üledékesedési környezetre nézve. Ugyanakkor elemzésre kerül az is, hogy a deltai üledékesedés milyen helyi és időbeli változásokon ment keresztül az utóbbi két évszázadban, hogy kvantifikálni lehessen a különböző időszakokbeli lerakódások mennyiségét az egész rendszerre nézve, úgy a múlt, mint a jelenre.

A Duna-deltai tavak üledékesedési folyamatainak kimutatására a ²¹⁰Pb, ¹³⁷Cs és ²²⁶Ra radiológiai módszer lett alkalmazva. A kiválasztott ²¹⁰Pb módszer nagy pontossággal képes megadni az egyes üledékrétegek korát akár 200 évre visszamenőleg is (ezen ólom izotóp tízszeres felezési idejéig), így a mérések végén egy részletes rétegtani felmérést fognak biztosítani a Duna-deltára nézve. A mérések a ²¹⁰Pb leányeleme segítségével, a ²¹⁰Po-val, kerülnek kivitelezésre. Ez utóbbi radioizotóp alfa-bomló 5,35 MeV-en, így könnyedén mérhető alfa spektrometria segítségével, melynek előnyei közé sorolható a kis aktivitások iránti érzékenység, az alacsony háttér és az interferensek könnyed kiküszöbölése kémiai úton. Emellett a módszer még megbízhatóbbá válik a nyomjelző használatával (²⁰⁹Po). A többi radionuklid meghatározása gamma spektrometriával történik, így a felmérés két komplex radiometriai és nukleáris eszközön alapszik.

Földkérgi radioaktív izotópok a szépség, egészség és szerelem szolgálatában

Somlai János

Pannon Egyetem, Radiokémiai és Radioökológiai Intézet

A huszadik századot az atomkor századának is hívták. Az évszázad kezdetére esik a tizenkilencedik század végén felfedezett röntgensugárzás, illetve a radioaktív anyagok alkalmazásának széleskörű elterjedése. A huszadik évszázad alatt voltak szakaszok, amikor istenítették és voltak, amikor a pokolba kívánták a radioaktív anyagokat. Gondoljunk csak a kezdeti szakaszra, amikor az újonnan felfedezett röntgensugárzást, majd később a radioaktív anyagokat szinte korlátlanul használták az egészség megőrzésére, betegségek kezelésére. Sokan igyekeztek ezt a csodaszert, az akkor még az örök élet elixírjének hitt radioaktív anyagot beszerezni, használni, hogy egészségüket megőrizzék, szexuális képességeiket megsokszorozzák, életüket meghosszabbítsák. Így forgalomba kerültek radioaktív arckrémek, és egyéb kozmetikai szerek, rádiumtartalmú fogkrémek, csokoládék, pékárúk, különböző roboráló szerek és nagy népszerűségnek örvendtek azok a berendezések, amelyekkel otthon bárki készíthetett magának radonos ivóvizet. A tudomány fejlődésével, a tapasztalatok összegzésével később bebizonyosodott, hogy az ionizáló sugárzások nagy adagban súlyosan károsítják az egészséget. A kezdeti, és tudományosan nem megalapozott széleskörű felhasználás, sok ember egészségromlásához, esetenként halálához vezetett. Ebben az anyagban áttekintjük a radioaktív anyagok széleskörű, többnyire meggondolatlan, és minden tudományos alapot nélkülöző, az emberek egészségének, fiatalságának, szépségének és nem kevésbé népszerű, szexuális képességének megőrzése, fokozása céljából történő alkalmazásait.