
ŐSZI RADIOKÉMIAI NAPOK 2016

Balatonszárszó, 2016. október 10 – 12.

**A konferencia
programja és előadás kivonatai**

Őszi Radiokémiai Napok 2016

Balatonszárszó, 2016. október 10 - 12.

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 978-963-9970-69-4

TARTALOMJEGYZÉK

	Oldal
Regisztráció, szállás, étkezés és közlekedés	4
A konferencia programja	7
A konferencia előadás kivonatai - hétfő	12
„Vértes Attila Ifjúsági Nívódíj” - pályázatok	23
A konferencia előadás kivonatai - kedd	77
A konferencia előadás kivonatai - szerda	82

Regisztráció

SDG Családi Hotel és Konferencia Központ
(8624 Balatonszárszó, Csárda utca 39-41)
2016. október 10, hétfő, 11:30 – 14:00

Szállás és étkezés

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

2016. október 10, hétfő

Ebéd:	11:30 – 12:30
Vacsora:	19:30 –

2016. október 11, kedd

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

2016. október 12, szerda

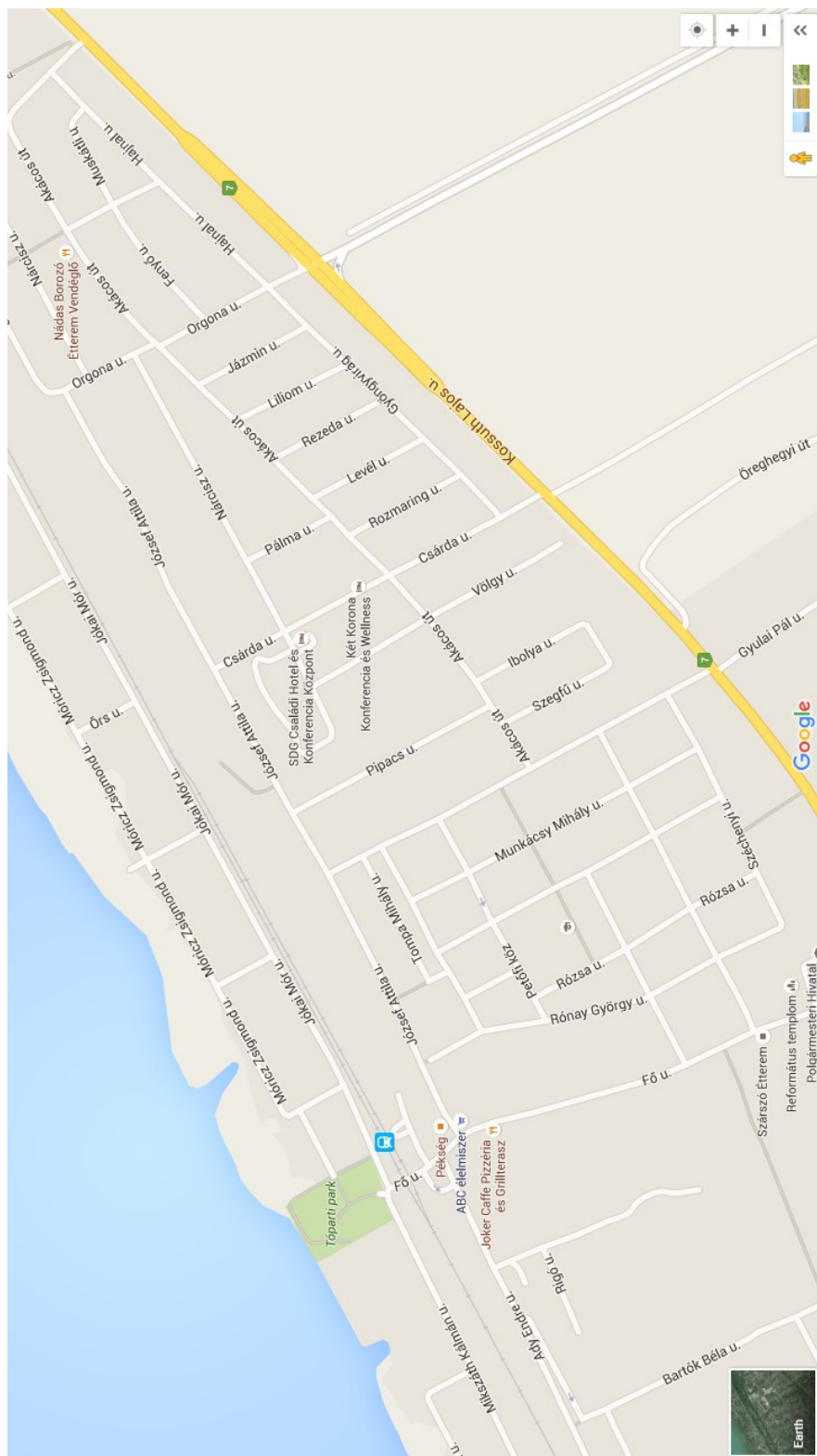
Reggeli:	07:30 – 08:30
Ebéd:	12:45 –

Közlekedés

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

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

Térkép



A konferencia

PROGRAMJA

OKT. 10, HÉTFŐ		Cím
11:30	13:30	Regisztráció, ebéd
13:30	13:40	Az Őszi Radiokémiai Napok 2016 megnyitó: Homonnay Zoltán (MTA RKTB), Osváth Szabolcs (MKE)
		<i>Nukleáris kutatóreaktorok a fizikai-, kémiai- és az orvostudomány szolgáltatában – Bemutakozik a Budapesti Neutron Centrum (BNC)</i>
I. szekció		elnök: Homonnay Zoltán
13:40	14:00	Horváth Ákos: A BUDAPESTI NEUTRON CENTRUM FONTOSSÁGA A HAZAI NUKLEÁRIS ENERGIA-TERMELÉSBEN ÉS A NUKLEÁRIS KOMPETENCIA FENNTARTÁSÁBAN
14:00	14:20	Rosta László: A BUDAPESTI NEUTRON CENTRUM A HAZAI ÉS AZ EURÓPAI NEUTRONKUTATÁS TÉRKÉPÉN
14:20	14:40	Baranyai Rózsa: A BUDAPESTI NEUTRON CENTRUM TUDOMÁNYOS PROGRAMJA ÉS NEMZETKÖZI KAPCSOLATAI
14:40	15:00	szünet
II. szekció		elnök: Wojnárovits László
15:00	15:20	Ünnep Renáta: FOTOSZINTETIKUS MEMBRÁNRENDSZEREK SZERKEZETÉNEK VIZSGÁLATA KISSZÖGŰ NEUTRON-SZÓRÁS SEGÍTSÉGÉVEL
15:20	15:40	Dudás Zoltán, Len Adél, Füzi János: SZOL-GÉL MÓDSZERREL ELŐÁLLÍTOTT HIBRID SZILIKA-GÉLEK JELLEMZÉSE KISSZÖGŰ NEUTRONSZÓRÁSSAL
15:40	16:00	Fábián Margit: RADIOAKTÍV HULLADÉKOK KONDICIONÁLÁSÁRA OPTIMALIZÁLT AMORF ÖSSZETÉTELEK SZERKEZETVIZSGÁLATA
16:00	16:20	kávészünet

III. szekció elnök: Környei József

- 16:20 16:40** Szakál Alex, Markó Márton, Cser László: ATOMI FELBONTÁSÚ HOLOGRÁFIA NEUTRONOKKAL
- 16:40 17:00** Kasztovszky Zsolt, Maróti Boglárka, Harsányi Ildikó, Párkányi Dénes, Szilágyi Veronika: A PGAA ÉS A HORDOZHATÓ XRF ALKALMAZHATÓSÁGÁNAK VIZSGÁLATA OBSZIDIÁN RÉGÉSZETI LELETEK RONCSOLÁSMENTES EREDETMEGHATÁROZÁSÁRA
- 17:00 17:20** Szentmiklósi László, Papp Mariann, Kis Zoltán, Párkányi Dénes, Maróti Boglárka: ELEKTRONIKAI HULLADÉKOK VIZSGÁLATA NUKLEÁRIS ANALITIKAI ÉS KÉPALKOTÓ MÓDSZEREKKEL
- 17:20 17:40** Baranyai Lajos, Környei József: REAKTORBAN ELŐÁLLÍTOTT NYITOTT IZOTÓPKÉSZÍTMÉNYEK IPARI ÉS ORVOSI FELHASZNÁLÁSRA
- 17:40 18:00** szünet

IV. szekció

- 18:00 19:30** AZ MTA RADIOKÉMIAI TUDOMÁNYOS BIZOTTSÁG NYÍLT ÜLÉSE
- 19:30 -** Vacsora

OKT. 11, KEDD

- 9:30 9:40** A Vértess Attila Ifjúsági Nívódíjért folyó verseny megnyitása
Homonnay Zoltán, Kovács Krisztina, Vértess Attiláné (Vértess Attila Alapítvány)

V. szekció elnök: Szentmiklósi László

Megjegyzés: Vértess Attila Ifjúsági Nívódíjért versenyzők

- 9:40 10:00** Bednár András, Bátor Gergő, Kovács Tibor: RADIOSTRONCIUM AKTIVITÁS MONITORING A BAKONY-HEGYSÉG KÖRNYEZETÉBEN
- 10:00 10:20** Simon Hedvig, Forray Ferenc-Lázár, Begy Róbert-Csaba: FELTÁRÁSI ELJÁRÁSOK POTENCIÁLIS SZISZTEMATIKUS HIBÁI A ^{210}Pb KORMEGHATÁROZÁSI MÓDSZERBEN

10:20 10:40 Tegze Anna, Illés Erzsébet, Takács Erzsébet: CIPROFLOXACIN ÉS NORFLOXACIN NAGYENERGIÁJÚ IONIZÁLÓ SUGÁRZÁSSAL INDUKÁLT BONTÁSA HÍG VIZES OLDATOKBAN

10:40 11:00 kávészünet

VI.szekció elnök: Nagy Noémi

Megjegyzés: Vértés Attila Ifjúsági Nívódíjért versenyzők

11:00 11:20 Hámori Csaba, Józai István: A [¹⁸F]FDG GYÓGYSZERKÉSZÍTMÉNY RADIOKÉMIAI TISZTASÁGÁNAK VIZSGÁLATA HIDROFIL KÖLCSÖNHATÁSI FOLYADÉK-KROMATOGRÁFIA (HILIC) SEGÍTSÉGÉVEL

11:20 11:40 Oláh Zita, Dóczy Rita, Szűcs Zoltán: ARZÉN IZOTÓPOK ELVÁLASZTÁSA ÚJ FOLYADÉKKROMATOGRÁFIÁS MÓDSZERREL ÉS ÚJ JELÖLÉSI STRATÉGIA KIDOLGOZÁSA

11:40 12:00 Párkányi Dénes, Szentmiklósi László, Vajda Nóra: LANTANIDÁK ÉS AMERÍCIUM EXTRAKCIÓS KROMATOGRÁFIÁS ELVÁLASZTÁSA FOLYÉKONY NUKLEÁRIS HULLADÉKBAN DGA GYANTA SEGÍTSÉGÉVEL

12:00 13:30 Ebédszünet

VII.szekció elnök: Takács Erzsébet

Megjegyzés: Vértés Attila Ifjúsági Nívódíjért versenyzők

13:30 13:50 Maróti Boglárka, Szentmiklósi László, Révay Zsolt, Belgya Tamás: KÜLÖNBÖZŐ PGAA MÉRÉSTECHNIKÁK ÖSSZEHASONLÍTÁSA HITELESÍTETT RÉZÖTVÖZET MINTÁKON

13:50 14:10 Németh Szilvia, Iida Yusuke, Kubuki Shiro, Homonnay Zoltán, Kuzmann Ernő: ALUMÍNIUM-OXIDDAL DÓPOLT NÁTRIUM-ÉS KALCIUM TARTALMÚ SZILIKÁT ÜVEGEK VIZSGÁLATA MÖSSBAUER-SPEKTROSKÓPIÁVAL

14:10 14:30 Rudolf Mihály Mátyás, Kuzmann Ernő, Homonnay Zoltán, Singh H., Garg V.K., de Oliveira A.C., Kovács Eszter, Molnár Ákos, Nagy Noémi, Kónya József: A VAS KATIONCSERE PH-FÜGGÉSÉNEK MÖSSBAUER-VIZSGÁLATA MONTMORILLONITBAN

14:30 15:00 kávészünet, szavazás

VIII.szekció elnök: Kuzmann Ernő

15:00 15:20 Brezovcsik Károly, Szelecsényi Ferenc, Kovács Zoltán: RADIOAKTÍV TERBIUM IZOTÓPOK ELŐÁLLÍTÁSA ORVOSI FELHASZNÁLÁSRA

15:20 15:40 Szentesi Margit: A RADIOSYNOVIORTHESES BEVEZETÉSE ÉS TOVÁBBFEJLESZTÉSE, 166-HOLMIUM-PHYTÁT KIFEJLESZTÉSE ÉS ALKALMAZÁSA MAGYARORSZÁGON

15:40 16:00 Jószai István, Pótári Norbert, Kertész István, Mikecz Pál, Magos Cintia, Balogh Cintia, Szikra Dezső: AZ O-(2-[¹⁸F]FLUORETIL)-L-TIROZIN MINŐSÉGELLENŐRZÉSE

16:00 16:20 Buda Csaba: SPECIÁLIS FÉLVEZETŐ DETEKTOROK A KUTATÁS SZOLGÁLATÁBAN

16:30 a Vértess Attila Nívódíj szavazatok összeszámolása, a bírálóbizottság ülése

19:00 - Bankett és a Vértess Attila Ifjúsági Nívódíj verseny eredményhirdetése

OKT. 12, SZERDA

IX.szekció elnök: Zagyvai Péter

9:00 9:20 Hegedűs Miklós, Németh Szabolcs, Tóth-Bodrogi Edit, Somlai János, Kovács Tibor: FOSZFÁT MŰTRÁGYÁK RADIOLÓGIAI VIZSGÁLATA: KIOLDÓDÁSI TANULMÁNYOK

9:20 9:40 Osváth Szabolcs, Szabó Gyula, Rell Péter, Valyon József, Bálint Mária, Máthé Zoltán: RADIONUKLIDOK SZORPCIÓJA A BAF-2 JELŰ MÉLYFÚRÁS ÁLTAL FELTÁRT BODAI AGYAGKŐ FORMÁCIÓ MINTÁIN

9:40 10:00 Somlai János, Kovács Tibor: SZAPORÍTÓREAKTOR HÁZILAG

10:00 10:20 kávészünet

X.szekció elnök: Somlai János

10:20 10:40 Araczkai Csaba, Fábián Margit: NAGY AKTIVITÁSÚ RADIOAKTÍV HULLADÉKOK KONDICIONÁLÁSA ÉS ATOMI SZINTŰ SZERKEZETVIZSGÁLATA

10:40 11:00 Osváth Szabolcs, Vajda Nóra, Molnár Zsuzsa, Kovács-Széles Éva, Braun Mihály, Halász Máté: ^{93}Zr MEGHATÁROZÁSA ATOMERŐMŰI HULLADÉKOKBAN

11:00 11:20 Környei József, Könyves László, Kovács Péter, Hoffmann Dénes, Baranyai Lajos, Pálfi Tamás: A GAMMA-BESUGÁRZÁSSAL VÉGZETT SZENNYVÍZ-HIGIÉNIZÁLÁS DILEMMÁI

11:20 11:40 szünet

XI.szekció elnök: Kónya József

11:40 12:00 Zagyvai Péter, Pántya Annamária, Pázmándi Tamás: A GYORS RADIOJÓD-ANALÍZIS SZEREPE A NUKLEÁRIS BALESET-ELHÁRÍTÁSBAN – ÚJ NEMZETKÖZI PROJEKTEK

12:00 12:20 Lengyel Attila, Klencsár Zoltán, da Silva Sebastiao William, Guilherme Luciana Rebelo, de Oliveira Aderbal Carlos, Garg Vijayendra Kumar, Szalay Roland, Gyula Tolnai, Zoltán Homonnay, Ernő Kuzmann: KÜLÖNBÖZŐ KARBONSÁVAKKAL BURKOLT VAS-OXID NANORÉSZECSKÉK MÖSSBAUER-VIZSGÁLATA

12:20 12:30 A konferencia zárszava – Homonnay Zoltán

12:30 - Ebéd, Hazautazás

A konferencia

ELŐADÁS KIVONATAI

**2016. október 10.,
hétfő**

A BUDAPEST NEUTRON CENTRUM TUDOMÁNYOS PROGRAMJA ÉS NEMZETKÖZI KAPCSOLATAI

Baranyai F. Rózsa

MTA Energiatudományi Kutatóközpont – Budapest Neutron Centrum

A Budapest Neutron Centrum (BNC), az akkori nevén Budapesti Kutatóreaktor Műszerközpont 1992-ben alakult 3 akadémiai kutatóintézet részvételével. Ezek a kutatóintézetek ma az MTA Energiatudományi Kutatóközpont (MTA EK) és a Wigner Fizikai Kutatóközpont (Wigner) intézetei. 1992-ben fejeződött be a Budapest Kutatóreaktor teljes körű felújítása, a megújult kutatóreaktor nagyberendezéseinek hasznosítását az alap-, és alkalmazott kutatások területén a BNC vállalta fel.

A BNC az MTA EK és a Wigner konzorciumaként működik, amelynek jogi képviseletét az MTA EK látja el. Döntéshozó testülete az igazgató tanács, amelynek a két kutatóközpont főigazgatója a tagja. Két nemzetközi tanácsadó testület segíti a BNC munkáját; a Nemzetközi Tudományos Tanácsadó Testület (ISAC) és a Pályázati Bíráló Bizottság (USP). A BNC műszerparkja folyamatosan bővül. A fejlődésnek egyik jelentős állomása a hideg neutron forrás üzembe helyezése és szupertükrös neutronvezető rendszer kialakítása volt. Ezzel a fejlesztéssel a berendezéseink paraméterei hasonlóakká váltak más európai neutronközpont berendezéseivel, így vonzóak lettek a hazai és külföldi kutatói közösségek számára. A legutóbbi fejlesztések közül kettőt említenék, amely világviszonylatban is kiemelkedő; NIPS-NORMA volt az első neutron tomográfiai képalkotást aktivációs analízissel kombináló berendezés, ill. TOF-ND diffraktométer rácsparaméter felbontása a legjobbak között van világon. BNC mint a legnagyobb hazai kutatási infrastruktúra 15 nagyberendezést üzemeltet.

A 2000-es évektől működtet a BNC egy nemzetközi felhasználói (user) programot. A program keretében hazai és külföldi kutatók mérési időt igényelhetnek a BNC nagyberendezésein. A mérési időre kutatási pályázatot kell beküldeni; májusban, ill. októberben. A pályázattal és a felhasználói programmal kapcsolatos információk megtalálhatók a www.bnc.hu honlapon. A benyújtott pályázatokat egy nemzetközi bíráló bizottság értékeli és rangsorolja. A rendkívül nagy mérési idő igény miatt, a BNC csak kiváló és nagyon jó pályázatok számára tud mérési időt biztosítani.

BNC elkötelezett a jövő kutatóinak képzésében. Laboratóriumi gyakorlatot tart a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, az Eötvös Lóránd és a Pannon Egyetem hallgatói számára. Speciális kurzust alakított ki az ELTE geológus hallgatói számára. Minden évben megszervezi a neutronszeres iskolát (Central European School on Neutron Scattering), ahol a résztvevők elsajátíthatják a neutronos vizsgálati módszerek alapjait, elméleti és gyakorlati tréningen vesznek részt.

A BNC tagja az európai neutronközpontok hálózatának, az FP5 keretprogram óta résztvevője az Európai Közösség által támogatott programoknak; NMI3, NMI3-II, CHARISMA, ERINDA, IPERION, SINE2020.

A Budapesti Kutatóreaktor és a BNC nagyberendezései látogathatók, várjuk a középiskolák, egyetemek hallgatóit, hogy megmutathassuk a neutronos vizsgálati módszerek alkalmazási lehetőségeit.

FOTOSZINTETIKUS MEMBRÁNRENDSZEREK SZERKEZETÉNEK VIZSGÁLATA KISSZÖGŰ NEUTRONSZÓRÁS SEGÍTSÉGÉVEL

Ünnep Renáta

MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont, Neutronspektroszkópai Osztály

A kisszögű neutronszórás (SANS) egy roncsolásmentes anyagvizsgáló technika az 5-5000 Å mérettartományban, amely képes pontos szerkezeti információt szolgáltatni akár fiziológiailag releváns körülmények között is, fixálás vagy festés nélkül, így alkalmas szerkezeti változások kinetikai méréséhez is. Nemcsak alapkutatásban, hanem alkalmazott kutatási területeken is széles körben használják (gyógyszerkutatástól a régészetig). Előadásomban egyrészt szeretném röviden ismertetni ennek a technikának az előnyeit néhány példán keresztül, másrészt bemutatni a fotoszintetikus szervezeteken, SANS segítségével kapott eredményeinket.

Növények, algák és számos baktériumfaj használja a fotoszintézist kémiai energia előállítására fényből. Oxigént termelő fotoszintetikus szervezetekben a fényreakció a tilakoidmembránban játszódik le, ez a membrán tartalmazza a fotoszintetikus pigment fehérje komplexeket és szinte minden más alkotórészét az energia átalakító apparátusnak. A tilakoid membrán multilamelláris rendszerbe szerveződik, biztosítva az optimális fénybegyűjtést. Tudásunk a kulcsfontosságú fotoszintetikus fehérje komplexek szerkezetéről és elsődleges funkciójáról, valamint a fényenergia konvertálás molekuláris és fizikai mechanizmusairól nagymértékben fejlődött az elmúlt évtizedekben. Ugyanakkor ismereteink a teljes energiakonvertáló rendszer önszerveződéséről és szerkezetéről, valamint a szerkezet és a funkció finoman hangolásáért különböző szervezetekben és széles tartományban változó környezeti körülmények között, még erősen hiányosak. A fotoszintetikus apparátus adaptációs mechanizmusaiiban a tilakoid membránok szerkezeti flexibilitása kulcsfontosságú. Ezért fontos pontos információt kapni a membrán ultrastruktúrájáról és dinamikai tulajdonságairól fotoszintézis működése közben, ill. különféle fiziológiás körülmények között. SANS méréseink segítségével másodperces, perces időskálán sikerült nyomon követnünk fényadaptációs mechanizmusok és különböző fiziko-kémiai környezetek hatását a tilakoid membrán szerkezetére.

SZOL-GÉL MÓDSZERREL ELŐÁLLÍTOTT HIBRID SZILIKA-GÉLEK JELLEMZÉSE KISSZÖGŰ NEUTRONSZÓRÁSSAL

Dudás Zoltán, Len Adél, Füzi János

MTA-Wigner FK, 1121-Budapest, Konkoly Thege 29-33, email: dudas.zoltan@wigner.mta.hu

A különféle anyagok előállítására, fizikai és kémiai jellemzésére felhasználható módszerek robbanásszerű fejlődése új horizontokat nyitott az anyagkutatás terén. A megfelelő szintézis módszer kiválasztása garantálhatja a termékek tervezett szerkezetét és tulajdonságait. A tulajdonságok pontos meghatározásához azonban a rendelkezésre álló fizikai kémiai módszerek eszköztárából ki kell választani a megfelelő jellemzési módszert/módszereket.

Az elmúlt 30 évben a szol-gél módszer széles körben alkalmazott szintézis módszerre nőtte ki magát, amely szinte bármilyen típusú anyag előállítására felhasználható. A szilika pedig egy olyan hordozó amely baráti, védelmező környezetet biztosít az érzékeny szerves- vagy bio-molekulák számára.

A szol-gél módszer segítségével, különböző kiinduló anyagokkal és előállítási körülmények között számos szilikagél mintát állítottunk elő.

A Budapest Neutron Központ eszköztárában található, neutron-szóráson alapuló szerkezetvizsgálati módszerek közül az egyik legigényeltebb a kisszögű neutronszerkezetvizsgálat. Kisszögű neutronszerkezetvizsgálat két, egymást kiegészítő berendezésen, az FSANS és a Yellow Submarine nevű spektrométereken végezhető. Az ezeken a berendezéseken kapott eredményeket más, jól ismert fizikai kémiai jellemzési módszerekkel kiegészítve, a minták teljes körű jellemzése vált lehetővé.

A szilika hordozók tulajdonságait befolyásolva, egyszerűen módosítani tudtuk a szilikában rögzített biomolekulák (különböző enzimek), fém oxidok (Fe_xO_y , NiO), luminoforok (Ce^{3+} és Eu^{3+}) és optikai tulajdonságokkal rendelkező szerves molekulák (különböző porfirinek) tulajdonságait, így az általunk előállított új anyagokat olyan tulajdonságokkal láttuk el, amelyek alkalmassá teszik őket későbbi, ipari vagy akár orvosi felhasználásra.

RADIOAKTÍV HULLADÉKOK KONDICIONÁLÁSÁRA OPTIMALIZÁLT AMORF ÖSSZETÉTELEK SZERKEZETVIZSGÁLATA

Fábián Margit

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

E-mail: fabian.margit@energia.mta.hu

A nukleáris üzemanyagciklus lezárása a radioaktív hulladékok biztonságos elhelyezésének megoldását is szükségessé teszi. A nagy aktivitású hulladékok mennyisége, aktivitása, radiotoxicitása reprocessálással csökkenthető, a kémiai folyamat során visszamaradt radioaktív hulladékok biztonságos, hosszú távú tárolása azonban napjainkban is problémát jelent. A különböző aktivitású hulladékok más és más tárolóanyagot, tárolási koncepciót igényelnek. Többféle anyag és technológia ismert, így a cementezés (kis aktivitás), a bitumenbe ágyazás (kis- és közepes aktivitás) vagy vitrifikáció (nagy aktivitású hulladék) folyamata kínál a hosszútávú megoldást a tárolásra.

Az előadás a klasszikus tárolási lépéseket veszi sorra és fókuszáltan kitér a vitrifikációra, mint a nagy aktivitású hulladékok stabilizálására alkalmazott üvegesítési eljárásra. Világszerte számos kutatócsoport foglalkozik a hulladéktárolás problémáitájával, így a vitrifikációval is, amely bizonyítja, hogy összetett, sok paraméteres kérdésekre kell választ adni.

Az eddig ismert adatok arra engednek következtetni, hogy az amorf, több-komponensű nátrium-boroszilikát üvegek megfelelő paraméterekkel rendelkezhetnek a radioaktív hulladék anyagok befogadására. Előállítottuk és vizsgáltuk a tárolásra alkalmas üveg-mátrixot (M. Fabian, J. Phys.: Condens. Matter **22** (2010) 404206) és a 30s%UO₃ (M. Fabian, J. Non-Cryst. Solids **380** (2013) 71) tartalmazó boroszilikát üvegsorozatot. Az előállított minták atomi szerkezetvizsgálatát neutron- és röntgendiffrakciós mérésekkel végeztük, amelyet a Reverse Monte Carlo szimulációs modellezéssel egészítettünk ki.

A parciális párkorrelációs függvények, a koordinációs számok és a kötősszögeloszlások az atomi szintű szerkezet meghatározást teszik lehetővé. Az atomi paraméterek ismeretében adunk egy lehetséges szerkezeti elrendeződést. A kapott eredmények az mutatják, hogy az urán-oxid bevitele stabilizálja az üveg szerkezetét és a higroszkópos tulajdonságai is kedvezőek.

A vizsgálatok alapján feltételezhető, hogy gazdagsági és környezeti szempontból is kedvező megoldás a boroszilikát üvegek - jól meghatározott összetétellel - alkalmazása radioaktív hulladékok tárolóanyagaként.

ATOMI FELBONTÁSÚ HOLOGRÁFIA NEUTRONOKKAL

Szakál Alex¹, Markó Márton¹, Cser László¹

¹*MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont*

Az atomi felbontású képalkotás elérése hosszú idő óta foglalkoztatja a szerkezetkutatással foglalkozó fizikusokat. Gábor Dénes célja a holográfia alapötletének megalkotásakor is az volt, hogy kiváltsa az elektronmikroszkópokban a mágneses lencséket, amelyek tökéletlensége miatt lehetetlen volt az atomi felbontás elérése, habár azt az alkalmazott sugárzás hullámhossza lehetővé tette volna. Gábor Dénes ötletéből kiindulva jött létre később az atomi felbontású holográfia. Előadásomban röviden áttekintem az atomi felbontás elérésének feltételeit, és azt, hogy ezeket a nem triviális követelményeket hogyan lehet teljesíteni neutronsugárzás használata esetén.

Az atomi felbontású holográfiával egyedülálló módon direkt információt kaphatunk a szennyező környezetének szerkezetéről. A módszer egyik felhasználási lehetősége a lokális rácstorzulások mérése szennyező atomok körül. Ezek a rácstorzulások a szennyezőatomok kis koncentrációja és egyéb elvi akadályok miatt a hagyományos diffrakciós módszerekkel csak nehezen és közvetett úton mérhetők. Előadásomban bemutatom az $\text{SnCd}_{0.0026}$ egykristályon mért hologramot. A hologramon egyedülálló módon megfigyelhető a kadmium szennyező körüli ón atomok háromdimenziós eltolódásvektorai. Az eltolódásvektorok segítségével magyarázható a kadmium szennyező lassító hatása a tiszta ón alacsony hőmérsékletű fázisátalakulására, az ónpestisre.

A PGAA ÉS A HORDOZHATÓ XRF ALKALMAZHATÓSÁGÁNAK VIZSGÁLATA OBSZIDIÁN RÉGÉSZETI LELETEK RONCSOLÁSMENTES EREDETMEGHATÁROZÁSÁRA

Kasztovszky Zsolt¹, Maróti Boglárka¹, Harsányi Ildikó¹,

Párkányi Dénes¹, Szilágyi Veronika¹

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

E-mail: kasztovszky.zsolt@energia.mta.hu

A Budapesti Neutron Centrumban a 2000-es évek eleje óta sikeresen alkalmazzuk a prompt-gamma aktivációs analízist régészeti obszidiánok nyersanyagának eredetmeghatározására (Kasztovszky et al. 2008). A módszer különlegessége, hogy teljesen roncsolásmentesen képes meghatározni a minta térfogati (bulk) összetevőit, fő- és nyomelemeket, köztük a hidrogént, bórt és klórt. Mostanáig kb. 180 közép-európai régészeti mintát és 140 geológiai referencia mintát mértünk PGAA-val.

A jelen tanulmányban a PGAA és az Olympus Innov-X Delta típusú hordozható XRF készülék alkalmazhatóságát vizsgáltuk az obszidiánok eredetmeghatározására. A méréseket a Magyar Nemzeti Múzeum Litotéka gyűjteményének anyagán végeztük. A mintákat úgy válogattuk, hogy reprezentálják valamennyi jelentős európai és mediterrán nyersanyagforrást. Megvizsgáltuk a minták csoportosíthatóságát a PGAA adatok (SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, CaO, Na₂O, K₂O, H₂O, Cl, B, Sm, Gd koncentráció), az XRF adatok (Si, Al, Ni, Ti, Fe, Mn, Ca, K, S, Cl, V, Cr, Co, Ni, Sb, Sn, Cu, Rb, Sr, Y, Zr koncentráció), ill. egy összevont adathalmaz (PGAA-val mért SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, CaO, Na₂O, K₂O, H₂O, Cl, B, Sm, Gd és XRF-fel mért V, Cr, Rb, Sr, Y, Zr) felhasználásával. Egy 16 geológiai mintából álló kisebb sorozaton teszteltük a neutronaktivációs analízis alkalmazhatóságát a csoportosításra. Az NAA méréseket a Budapesti Neutron Centrum felújított laborjában végeztük.

Eredményeink szerint mindhárom vizsgált módszer hatékonyan alkalmazható az obszidiánok eredetmeghatározására. Az előadásban tárgyaljuk az egyes módszerek előnyeit és hátrányait.

A kutatást az OTKA a K100385 sz. szerződés alapján támogatta.

Hivatkozás

Kasztovszky Zs., Biró K. T., Markó A., Dobosi, V., Cold Neutron Prompt Gamma Activation Analysis—a Non-Destructive Method for Characterization of High Silica Content Chipped Stone Tools and Raw Materials, *Archaeometry* **50/1** 12-29 (2008).

A COMPARATIVE STUDY OF PGAA AND PORTABLE XRF USED FOR NON-DESTRUCTIVE PROVENANCING ARCHAEOLOGICAL OBSIDIAN

Zsolt Kasztovszky¹, Boglárka Maróti¹, Ildikó Harsányi¹,

Dénes Párkányi¹, Veronika Szilágyi¹

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

E-mail: kasztovszky.zsolt@energia.mta.hu

At the Budapest Neutron Centre, Prompt Gamma Activation Analysis (PGAA) has been successfully applied in provenance research of archaeological obsidians (Kasztovszky et al. 2008). The method is a unique bulk non-invasive technique for major elements as well as fingerprint-like traces of H, B and Cl. Until now, around 180 Central European artefacts and 140 geological references have been measured by PGAA.

In this study, we have compared the applicability of PGAA and Olympus Innov-X Delta type portable XRF equipment on a selected collection of geological reference samples that belong to the Lithotheca of the Hungarian National Museum. The selection was made in such a way to be representative for the major European-Mediterranean sources. For the discriminant analysis of PGAA data, concentrations of SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, CaO, Na₂O, K₂O, H₂O, Cl, B, Sm and Gd have been taken. For the discriminant analysis of XRF data, Si, Al, Ni, Ti, Fe, Mn, Ca, K, S, Cl, V, Cr, Co, Ni, Sb, Sn, Cu, Rb, Sr, Y, Zr concentrations have been used. The combined data-set is a result of a compilation using SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, CaO, Na₂O, K₂O, H₂O, Cl, B, Sm and Gd concentrations measured by PGAA, and also V, Cr, Rb, Sr, Y and Zr concentration measured by XRF. On a limited set of 16 geological reference samples, the performance of Instrumental Neutron Activation Analysis has been tested on the upgraded INAA system of the Budapest Neutron Centre.

All the three methods are appropriate and can be effectively applied in provenance studies. The individual advantages and disadvantages of each methods will be presented.

This research was funded by the Hungarian Scientific Research Fund (OTKA), under the contract No. K100385.

Reference

Kasztovszky Zs., Biró K. T., Markó A., Dobosi, V., Cold Neutron Prompt Gamma Activation Analysis—a Non-Destructive Method for Characterization of High Silica Content Chipped Stone Tools and Raw Materials, *Archaeometry* **50/1** 12-29 (2008).

ELEKTRONIKAI HULLADÉKOK VIZSGÁLATA NUKLEÁRIS ANALITIKAI ÉS KÉPALKOTÓ MÓDSZEREKKEL

Szentmiklósi László¹, Papp Mariann^{1,2}, Kis Zoltán¹, Párkányi Dénes¹, Maróti Boglárka¹

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

²ELTE TTK Kémia Intézet, 1117 Budapest Pázmány Péter sétány 1/A

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

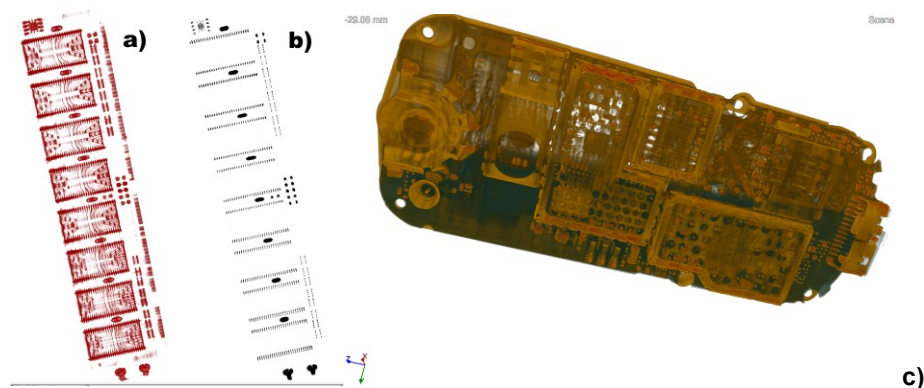
Az információs társadalomban az elektronikai berendezések élettartama folyamatosan rövidül, ebből kifolyólag az elektronikai hulladékok mennyisége évről évre növekszik. Ezt felismerve, az Európai Tanács 2003 óta szabályozza a forgalomba kerülő elektromos berendezések veszélyes-anyag tartalmát. A gyártás során sok más, gazdasági szempontból értékes elem kerül felhasználásra, melyeknek értékes másodlagos nyersanyaga lehet az elektronikai hulladék. Papp Mariann vegyész MSc hallgató MTA EK-ban készített szakdolgozati munkája során arra kerestük a választ, hogy a neutronos analitikai és képalkotó eljárásokat miként lehet alkalmazni az elektronikai hulladékok analízisében.

A kísérletek során néhány kiválasztott történelmi hulladék (pl. PC memóriakártya, videokártya, mobiltelefon) elemi összetételét és szerkezeti felépítését határoztuk meg. A főkomponensek mellett indiumot, szamáriumot, gadolíniumot, neodímiumot, volfrámot, ezüstöt, platínát és aranyat azonosítottunk. PGAI leképezés segítségével az egyes elemek mennyiségének változását vizsgáltuk a memóriakártyában a hossz tengely mentén. Az integrált áramkört magukba foglaló szeleteknél a hidrogén, szilícium, nikkell és vas nagyobb koncentrációban volt jelen, míg jelentős titán és szamárium tartalmat mutattunk ki a chippek közötti ellenállásokban. A bór, kalcium, klór, bróm és réz mennyisége nem változott jelentősen, így levonhattuk a következtetést, hogy ezek az elemek ténylegesen a nyomtatott áramkörti kártya alapját képező kompozitban vannak jelen.

Három mintát in-beam neutronaktivációs analízissel is megvizsgáltunk. A mintákat kivezetett nyalábban aktiváltuk. Az in-beam NAA több esetben nagyobb biztonsággal mutatta ki az olyan elemeket, amelyek a PGAA-ban a kimutatási határ környékén voltak.

Neutronos és röntgenes képalkotó módszerek segítségével a tárgyakban található komponensek heterogenitását térképeztük fel. Az eredmények kiegészítő információval szolgáltattak egyes komponensek térbeli eloszlását illetően.

Az analízis megmutatta, hogy az elektronikai hulladék tartalmaz a kritikus elemek kezdeményezésben kitüntetett figyelemmel kísért elemeket, mint a platinafémek, vagy a ritkaföldfémek.



Az alkatrészek szegmentálása többmodalitású kép szürkeskála-értékei alapján

CHARACTERIZATION OF ELECTRONIC WASTE BY NUCLEAR ANALYTICAL AND IMAGING TECHNIQUES

László Szentmiklósi¹, Mariann Papp^{1,2}, Zoltán Kis¹, Dénes Párkányi¹, Boglárka Maróti¹

¹ MTA Centre for Energy Research, 29-33 Konkoly-Thege Miklós street 1121 Budapest

² Faculty of Natural Sciences, Roland Eötvös University (ELTE), 1/A Pázmány Péter sétány 1117 Budapest

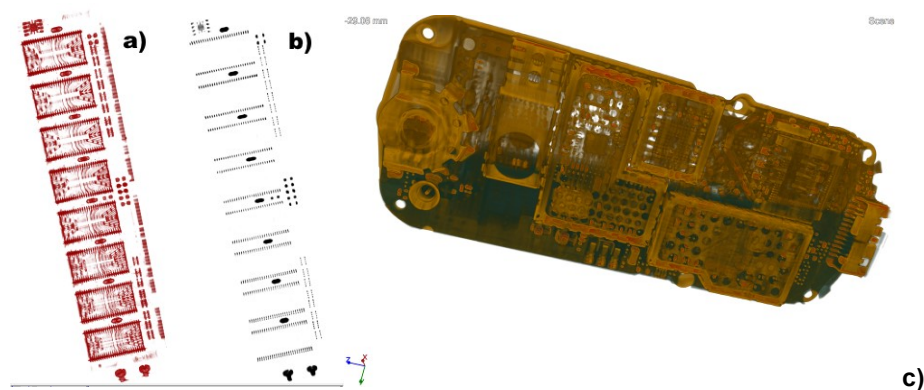
E-mail: szentmiklosi.laszlo@energia.mta.hu

In modern society the life-cycle of electronic equipment is continuously shortening and consequently the amount of e-waste is growing year by year. Therefore, since 2003, a Restriction of Hazardous Substances (RoHS) has been adopted by the European Council to regulate the hazardous or toxic components of commercial products. During production other substances with great economic importance (such as rare earth elements, noble metals) are also used, therefore the waste, if recycled, can be considered as a valuable resource of these elements. In the course of Mariann Papp's MSc thesis work at MTA EK we evaluated the usefulness of neutron analytical and imaging methods in the characterization of electronic waste.

Elemental compositions and structural details of selected historical e-waste were determined. Samples and analysis spots were selected based on our *a priori* knowledge where the presence of valuable or toxic elements was expected. During the study, in addition to the main components, indium, samarium, gadolinium, neodymium, tungsten, silver, platinum and gold were positively identified. With prompt-gamma activation imaging (PGAI), the spatial distribution of the elements within a computer memory card could be directly studied. In the slices at an IC elevated concentrations of hydrogen, silicon, nickel and iron were observed, whereas high Ti and Sm content was found in the resistors in-between the chips. The levels of B, Ca, Cl, Br and Cu were found to be rather constant along the long axis of the memory card, so most likely they are part of the base composite plastic.

Three samples were studied with in-beam neutron activation analysis. The in-beam NAA spectra of the activated samples often provided more reliable identification of elements that were at the margin of detectability with PGAA.

With neutron and X-ray imaging the heterogeneity of the samples could be visualized, and the spatial distribution of certain components could be determined. We found that the analyzed electronic waste samples do contain many of the critical elements initiative, such as platina or rare earth elements.



The visual segmentation of the parts based on multi-modality grayscale values

REAKTORBAN ELŐÁLLÍTOTT NYITOTT IZOTÓPKÉSZÍTMÉNYEK IPARI ÉS ORVOSI FELHASZNÁLÁSRA

Baranyai Lajos, Környei József

Izotóp Intézet Kft., Budapest

Magreakciókat kutatóreaktorokban lehet a legkönnyebben véghezvinni, mivel a neutronok külön energiabefektetés nélkül képesek az atommagokba behatolni. A Csillebérci kutatóreaktorban a '60-as évek óta nagyon sokféle radionuklidot állítottak elő, többségük (n,γ) magreakcióban keletkezik. Ehhez termikus neutronok szükségesek; a hazai reaktorban elérhető legnagyobb termikus neutron fluxus $2 \times 10^{14} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Néhány izotóp esetében azonban célszerű epitermikus neutronokkal a rezonancia energiasávot kihasználni, ill. gyors neutronokkal (n,p) reakciókat végrehajtani. A reaktorban besugárzott nyitott radioaktív készítmények előállítása és kiserelése a XVII. épület. „A”, ill. „B” szintű laboratóriumaiban történt és történik.

Nyitott izotópkészítmények ipari nyomjelzésre

Az ipari vizsgálatok csővezetékek és más berendezések (pl. kémiai reaktorok) falán keresztüli detektálással történnek, ezért a közepes, de inkább a nagy energiájú gamma-sugárzó izotópok használata terjedt el, pl. ^{46}Sc , ^{82}Br , ^{86}Rb , ^{140}La , ^{198}Au , ^{203}Hg , melyek gamma-energiája a 279 – 1600 keV tartományba esik. A nagy gamma energia mellett fontos a rövid (több órás, több napos) felezési idő és a nagy besugárzási hozam (GBq – TBq nagyságrend), mivel a nyomjelző izotópok nagy anyagmennyiségekben hígulnak. Ugyanakkor a fajlagos aktivitásnak – pont a nagy anyagmennyiségek miatt – nincs döntő szerepe, sőt bizonyos esetekben még hordozót is adnak a nyomjelző izotóphoz. A leggyakoribb vizsgálat-típust, a térfogatsebesség-meghatározás matematikai összefüggéseit részletesen is bemutatjuk. Jelentősége, hogy izotóphígítással változó keresztmetszetű csővezetékekben és a keresztmetszetet nem teljesen kitöltött áramló közegeknél is közvetlenül a térfogatsebesség mérhető.

Radionuklid generátorok

Nagy előnyük, hogy az anyaelem hosszabb felezési ideje miatt a besugárzástól távoli helyszíneken is felhasználhatók. Izotópgenerátorokat mind az ipari nyomjezésekre, mind a nukleáris medicinában széles körben használnak. Közülük a $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ generátor a legelterjedtebb. Közvetlen (n,γ) magreakcióban csak kis ($\approx 37 \text{ GBq/g}$) fajlagos aktivitású Mo-99-et lehet előállítani, ezért a modern generátorok előállításához a nagy fajlagos aktivitású (370 TBq/g) hasadvány ^{99}Mo terjedt el. A $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ oldat érzékeny redoxi-rendszer, melyben az anyaelem-leányelem elválasztást meghatározó kémiai specieszek molekulamérete és töltése erősen függ az oldat pH-jától és redoxipotenciáljától. Mivel a hasadvány ^{99}Mo -t előállító reaktorok kapacitása korlátozott, keresik az alternatív megoldásokat, az egyik lehetőség a „híg” ^{99}Mo oldatból nagy $^{99\text{m}}\text{Tc}$ koncentrációjú oldatot előállítani képes ún. inverz generátor megvalósítása.

Reaktorizotópok az orvosbiológiai kutatások fókuszában

Napjainkban az orvosbiológiai kutatásokban növekszik a +3 oxidációfokú, (n,γ) magreakcióban előállítható, elsősorban terápiás felhasználású β⁻-sugárzó fémizotópok jelentősége. Ezek közül a ^{90}Y és ^{166}Ho „kemény” béta-sugárzó (E_{max} 2284, ill. 1854 keV; 11, ill. 8 mm testszövetbeli elnyelődési távolsággal), a ^{153}Sm és ^{177}Lu „lágy” (E_{max} 704, ill. 498 keV; 2,6, ill. 1, 8 mm testszövetbeli elnyelődési távolsággal). A ^{153}Sm , ^{166}Ho és ^{177}Lu radionuklidok azonban egyben γ-sugárzók is, így képalkotó eljárásban végrehajtott nyomjelzésre is alkalmasak, akár a kutatási fázisban, akár a terápia monitorozásában. Receptorszpecifikus peptidokhoz elsősorban a DTPA vagy a tetra-aza-makrociklusú (DOTA) ligandumokon keresztül köthetők. A komplexstabilitási állandók minden esetben nagy értékek ($\log K_d > 20$), amelyek 3-4 nagyságrenddel meghaladják a transzferrinnel (vérféherje) kialakuló komplex hasonló értékét. Ugyanakkor ezek a fémizotópok nem hordozómentesek, következésképpen a fajlagos aktivitástól függően limitált aktivitásmennyiségek felhasználhatók, melyek azonban a sejtenyészetekben és kisállatokban végzett vizsgálatokhoz elegendők lehetnek. Kiemelt orvosbiológiai kutatási területek: a malignus melanoma, a máj- és a prosztatarák receptorainak vizsgálata, továbbá az ízületi gyulladások optimális kezelése.

**2016. október 11.
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 illetve a nukleáris kémia tudományok területén végzett kutatási témájuk kidolgozásában az utolsó két évben kimagasló eredményt értek el. Ez lehet a kutatási munkából írt, már megjelent vagy elfogadott (DOI-számmal rendelkező) 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 ítélhető oda:

I. kategória: Vértess Attila Ifjúsági Nívódíj

II. kategória: Vértess Attila Ifjúsági Nívódíj, Különdíj

Az I kategória nyertese nettó 70.000,- Ft, azaz hetvenezer forint összegű Vértess Attila Ösztöndíjban részesül. Az II kategória nyertese nettó 40.000,- Ft, azaz negyvenezer forint összegű Vértess Attila Ösztöndíjban részesül. A Különdíj azoknak a sikeres pályázóknak adományozható, akik második, vagy további helyezést értek el.

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 elismerő okleveleket az Őszi Radiokémiai Napokon az MTA RKTb elnöke vagy delegáltja, a Szakértői Kuratórium elnöke vagy delegáltja és a Vértess Attila Alapítvány képviselője adja át ünnepélyes keretek között.

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

A díjazott az ösztöndíjat oktatási intézményekben folytatott tanulmányokra, kutatásra, vagy külföldi tanulmányútra köteles fordítani.

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
- Kónya József, 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.

6. Az írásos pályázati munkát a konferencia honlapján lévő on-line jelentkezési rendszeren keresztül kell benyújtani. A 4 oldalas összefoglalót, illetve folyóiratcikkkel történő pályázás esetén az angol és magyar nyelvű, egy-egy oldal terjedelmű absztraktot egy DOC vagy RTF fájlba szerkesztve kell feltölteni az on-line rendszerbe. A pályázathoz tartozó további anyagokat (pályázati űrlap, társszerzői nyilatkozat, hallgatói státusz igazolása beszkenelve (PDF vagy JPG), esetlegesen a folyóiratcikk DOI számot is tartalmazó PDF verziója) pedig egy tömörített ZIP fájl formájában a „Pályázati anyagok feltöltése” linken keresztül kérjük beadni. Az adminisztratív mellékletek egy eredeti, aláírt példányát az Őszi Radiokémiai Napok regisztrációs pultjánál kérjük a konferencia kezdetén leadni. A pályázattal kapcsolatban további felvilágosítás a konferencia szakmai szervezőjétől (Szentmiklósi László, email: szentmiklosi.laszlo@energia.mta.hu, tel: 392-2222/3153 mellék) kérhető.

A pályázat benyújtási határideje 2016. szeptember 12. A szükséges formanyomtatványok és sablonok letölthetők a konferencia honlapjáról.

Budapest, 2016. június 22.

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

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

RADIOSTRONCIUM AKTIVITÁS MONITORING A BAKONY- HEGYSÉG KÖRNYEZETÉBEN

Bednár András¹, Bátor Gergő¹, Kovács Tibor¹

¹*Radiokémiai és Radioökológiai Intézet, Pannon Egyetem, Pf. 158, 8201 Veszprém*

Absztrakt

A Bakony-hegység környezetéből az ISO 10381-2:2002 szabvány alapján 44 talajmintát vettünk. A mintefeldolgozás kezdeteként a mintákat tömegállandóságig szárítottuk. A módszer következő lépését kétféleképpen végeztük el: Az első módszer során a mintákat 460°C-on elhamvasztottuk, a maradékot kémiaiilag feltártuk. A másik módszer során a minták előkészítését mikrohullámú feltárával végeztük savas közegben. A keletkezett oldatokból Sr-resin segítségével szelektíven elválasztottuk a Sr-t, melynek aktivitását LSC-vel mértük. Az elkészült módszer az ISO/IEC 17025:2005 alapján, az eredmény valamint a kimutatási határ és a hiba az ISO/IEC 11929:2010 szabvány alapján kerültek meghatározásra. A párhuzamos mérések során nyert adatok alapvetően megegyeznek, így bár mindkét módszer megfelelő eredményt hoz, a mikrohullámú feltárás lehetőséget biztosít a szelektív extrakciós lépés kihagyására, mivel a nyert tiszta oldat lehetővé teszi a minták közvetlen mérését a Cserenkov-sugárzás segítségével.

Abstract

We took 44 soil samples from the vicinity of the Bakony mountains based on the ISO 10381-2:2010 standard. Initially the samples were dried to constant weight. The next part of the sample preparation procedure was divided into two separate methods: The first version of the process involved the cremation of the samples at 460°C, then the residue was chemically digested. The other method used a microwave digester in acidic media. Both the methods used a Sr-resin extraction step to recover the dissolved Sr, the resulting sample was counted with an LSC. The created methodology is in harmony with the ISO/IEC 17025:2005 standard. Calculation of the results, error and LoD is based on the ISO/IEC 11929:2010 standards. Results of the parallel measurements show that both the methods give adequate results, but the microwave digestion gives us the opportunity to measure the samples with Cherenkov-radiation, thus eliminating the need of the Sr-resin extraction step.

I. BEVEZETÉS

A. ⁹⁰Sr fizikai-kémiai tulajdonságai

A természetes stroncium négy stabil izotóp keverékéből áll. Gyakori elem, a Földön a 15. leggyakoribb. A földkéregben 360 ppm-es koncentrációban található meg [1]. Habár a természetes stroncium stabil, mesterséges, 90-es tömegszámú izotópja is megtalálható az atombombák és atomerőműbalesetek, valamint egyéb, emberi tevékenységhez köthető szennyezések folyamánként. Ezen izotóp felezési ideje 28,9 év [2]. Mivel oxigénnel és vízzel is rendkívül reakcióképes, ezért a természetben csak ásványaiban található meg. A talajvízben megtalálható stroncium kémiaiilag a kalciumhoz hasonlóan viselkedik [3]. A közepes pH-ig terjedő pH intervallumban a Sr²⁺ a domináns forma. Kalcium jelenlétében magasabb pH-n együtt formálnak kalcithoz és anhidrithez hasonló sókat. Semlegestől savas pH-ig terjedő tartományban kationcsere folyamán a talajrészecskékhez rögzülnek. A radioökológiai balesetek során leggyakrabban a stroncium négy izotópja kerül ki a környezetbe, ezek bomlási sorát az 1-4. egyenleteken látható.

$^{89}\text{Sr} \xrightarrow{\beta, T_{1/2}=51 \text{ nap}} ^{89}\text{Y}, \text{ Stabíl}$	1.
$^{90}\text{Sr} \xrightarrow{\beta, T_{1/2}=28 \text{ év}} ^{90}\text{Y} \xrightarrow{\beta, T_{1/2}=64 \text{ óra}} ^{90}\text{Zr}, \text{ Stabíl}$	2.
$^{91}\text{Sr} \xrightarrow{\beta, T_{1/2}=10 \text{ óra}} ^{91}\text{Y} \xrightarrow{\beta, T_{1/2}=59 \text{ nap}} ^{91}\text{Zr}, \text{ Stabíl}$	3.
$^{92}\text{Sr} \xrightarrow{\beta, T_{1/2}=3 \text{ óra}} ^{92}\text{Y} \xrightarrow{\beta, T_{1/2}=4 \text{ óra}} ^{92}\text{Zr}, \text{ Stabíl}$	4.

A béta-részecskék nagyenergiájú, nagy sebességű elektronok vagy pozitronok, melyeket a radioaktív atommagok bizonyos fajtái, így például a kálium 40-es, vagy a stroncium 90-es tömegszámú izotópjai bocsájtanak ki.

B. ^{90}Sr biológiai hatásai

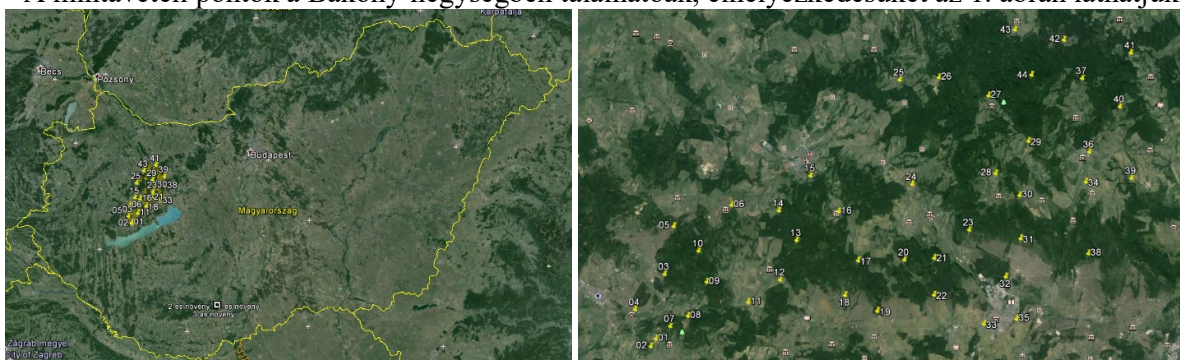
A stronciumnak mint inaktív kémiai elemnek is vannak biológiai hatásai, még ha nem is jelentősek. Kalciumhoz való kémiai hasonlósága miatt a szervezet kalciumtartalmú alkotóelemeiben képes kicserélni azt. Mivel szabad formában ritkán fordul elő, az ebben a koncentrációban megtalálható stroncium nem okoz kimutatható károsodásokat. Ugyanakkor azt is fontos kiemelni, hogy bár a két elem hasonló, méretük nem ugyanakkora, ezért a különféle élőlények életszakaszaik eltérő periódusaiban más-más módon reagálhatnak a stroncium jelenlétére. Ez a tény gyermekkorban okozhat fejlődési problémákat. A sokszor emlegetett kémiai jellege miatt az elem az állatok csontjaiban feldúsulhat, emiatt a stronciumot csontkereső anyagnak is nevezik [4].

A radi stroncium természetesen ugyanígy be tud épülni a szervezetbe. Béta-sugárzó anyagként a bőr felszínére kerülve nagy koncentrációban képes égési sérüléseket vagy akár nekrozist is okozni, de a fő problémát mégiscsak a szervezetbe beépülő izotóp jelenti. Mivel a stroncium főleg a csontokba épül be, ezért a bomlása során keletkező béta-sugárzásnak leginkább kitett részek azok, melyek a csonthoz legközelebb esnek. Ilyenek például az agy, vagy a vérképző szervek. Az utóbbi jelenti a legjelentősebb veszélyt. A nagy dózist kapott csontvelő elrákosodhat, ezzel leukémiát vagy például oszteosarkómát okozva [5].

II. ANYAGOK, ESZKÖZÖK, MÓDSZEREK

A. A mintavételi pontok

A mintavételi pontok a Bakony-hegységben találhatóak, elhelyezkedésüket az 1. ábrán láthatjuk.



1. ábra: A mintavételi pontok elhelyezkedése

A talajból történő mintavételezést az ISO 10381-2:2002 szabvány alapján végeztük [6].

B. A minta szárazanyagtartalmának meghatározása

A mérés során a szolgáltatott eredmények között szerepel a minta szárazanyagtartalma is. Ennek meghatározása oly módon történt, hogy kb. 20 g tömegű nedves mintát 105 °C-os szárítószekrényben tömegállandóságig szárítottunk. A szárítás után megmaradt és az eredeti tömeg hányadosaként meghatározható a minta szárazanyagtartalma. Mivel a

szárazanyag-tartalom meghatározás előtt nem tudjuk, hogy az eredeti minta mekkora része marad majd vissza a művelet után ezért valamennyi ráhagyást mindenféleképpen tartani kell, hogy a feltárások után legalább 5 g megmaradjon a stroncium kitermelésére. Esetenként, ha egy mintából több párhuzamost is szükséges mérni, úgy a meghatározott tömeg párhuzamosonként vett számával megszorozhatjuk. Az előbb említetteket figyelembe véve, ha a maximális víztartalmat 70%-ra, a maximális szervesanyag-tartalmat 10%-os biztonsági határral vesszük, akkor legalább 5 g hamvasztott minta kinyeréséhez

$$\frac{5g}{0,9} \cdot \frac{1}{0,3} = 18,51 \approx 20 g$$

minta szükséges.

C. A hamvasztási művelet optimalizálása

Egy korábbi mérésleirat szerint a mintákat 550°C-on egy órán át kell a kemencében tartani. A hőmérséklet pontosabb meghatározása fontos szempont, hiszen a kemencének sokáig tart elérni a magasabb hőmérsékleteket, ezzel együtt pedig a felhasznált áram mennyisége is nagy mértékben megnő. A méréseket oly módon végeztük, hogy az előzetesen kiszárított párhuzamos mintákat különböző hőmérsékleteken hamvasztottuk, majd egy órányi hamvasztás után a kihűlt minták tömegét visszamérve meghatározható a mintából kiégetett szerves anyag mennyisége. A hamvasztás időtartamát nem vizsgáltuk, de az egy órás hamvasztás általánosan elfogadott, ilyen kis mennyiségű mintánál biztosan a megfelelő eredményt hozza. Ezenkívül a hamvasztás energiaigényének nagy részét nem a magas hőmérséklet fenntartása, hanem a hamvasztási hőmérséklet elérése okozza.

D. A hamvasztott minta feltárása

A hamvasztott, lemért tömegű mintákat ezután dörzsmozsárban megőröltük, majd 200 mesh-es szitán megszittaltuk. A szitán esetlegesen fennmaradó részek ismét őrlésre kerültek, majd még egyszer át lettek szitálva. A még továbbra is fennmaradó, nem összetörhető részt eldobtuk. A feltárás folytatásaként az előzetesen elhamvasztott és átszittalt mintából kb. 5 grammot kimértünk, majd 2 ml Sr-nitrát hordozót, majd elszívófülke alatt változó arányú HNO₃-HCl oldatot adtunk hozzá, melynek összterfogata minden esetben 50 ml volt. A mintát ezután elszívófülke alatt egy órán át kevertettük. Eredetileg a feltárás után a minta szárazra párlása következett, ám a tapasztalatok alapján a szárazra párolt minta újbóli szuszpenzióba helyezése rendkívül nehézkes, sok esetben nem is történik meg, ezért a mintát már a kevertetés után azonnal leszűrtük. Mivel a feltáráshoz felhasznált oldat igen agresszív, ezért a szűrés előtt a mintát desztillált vízzel a kétszeresére hígítottuk, mely már elegendőnek bizonyult ahhoz, hogy a szűrőmembrán ne sérüljön.

E. A mikrohullámú feltárával végzett eljárás

A mozsárból származó porból 5 X 1 grammot bemértünk egy ETHOS típusú mikrohullámú roncsoló teflon tartályába és hozzáadtunk 0,4 ml Sr-nitrát hordozót valamint 15 ml 65 %-os HNO₃-at, 8 ml 37 %-os HCl-at és 1,5 ml 40%-os HF-ot és az alábbi protokoll alapján feltártuk

- 1. lépés: 8 perc alatt a rendszer felmelegítése 160 °C-ra
- 2. lépés: 5 perc alatt a rendszer felmelegítése 210 °C-ra
- 3. lépés: 20 percig tartja a rendszer a 210 °C-ot
- 4. lépés: 10 perc alatt lehűl a rendszer annyira, hogy kinyitható a készülék

A kapott oldatot szárazra pároltuk 15-20 ml 8 M-os HNO₃-val a csapadékot feloldottuk (ha oldhatatlan csapadék maradt, 0,45 µm pórusátmérőjű cellulóz membránon átszűrtük az oldatot), majd a mintát ismételen szárazra pároltuk.

F. A Sr specifikus elválasztás

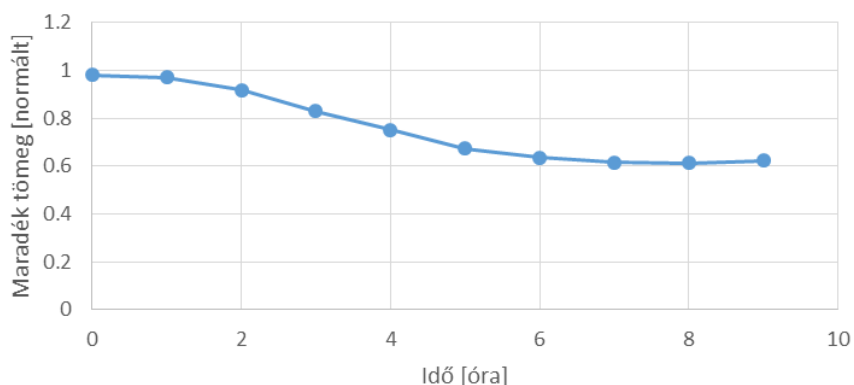
A kapott szilárd anyagot mindkét feltárási módszer esetében először 8 M-os salétromsavban feloldottuk. A Sr specifikus oszlopot 10 ml 8M-os salétromsav átsepegtetésével kondicionáltuk, majd a kondicionált oszlopra felöntöttük a mintát, majd a kiürült főzőpoharat átöblítettük 5 ml 8

M-os salétromsavval [7]. A minta nagy részének átcsőpögése után a tölcsér falát ismételt 2 X 5 ml 8 M-os salétromsavval mostuk. A felvitt minta lecsőpögése után az oszlopon rögzített stronciumot 10 ml 0,05 M-os salétromsavval mostuk le onnan. A lemosott mintához 300 mg oxálsavat adtunk, majd melegítés és keverés közben kb. 3 ml 25 % NH_3 oldatot adtunk hozzá (pH = 9-10) a stroncium-oxalát csapadék leválasztására. A keletkezett csapadékot előzetesen lemért tömegű szűrőpapíron átszűrtük, majd szárítószekrényben kiszárítottuk, így gravimetriás módszerrel meghatározhattuk a Sr kémiai kinyerését. A csapadékos szűrőpapírt a folyadékszcintillációs üvegcsébe helyeztük, és az oxalát csapadékot pontosan 1 ml 1 M HNO_3 -ban feloldottuk. Az így nyert oldathoz 10 ml Ultima Gold LLT szcintillációs koktél adtunk.

III. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉS

A. A szárítási idő hatása

A következő ábrán azt láthatjuk, hogyan változik a szárított talajminta tömege az idő függvényében.

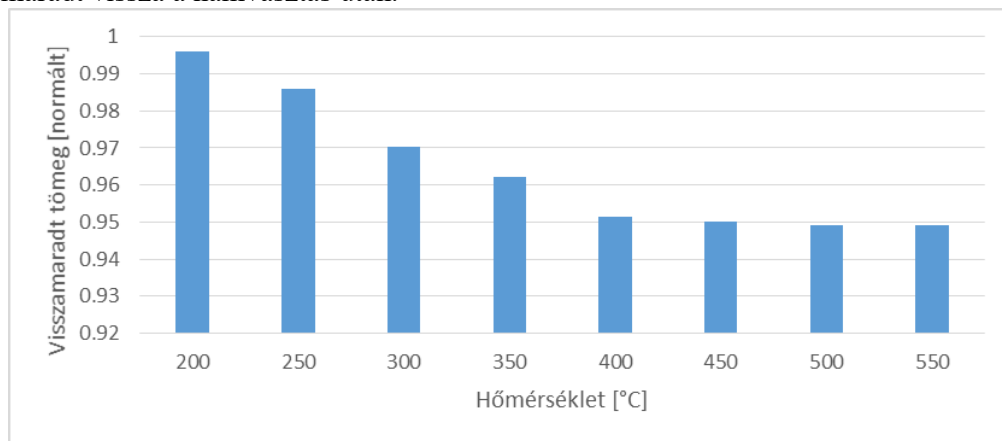


2. ábra: A szárítás idejének optimalizálása során nyert görbe

Mint látható, a minta tömege 8 órás szárítást követően állandósul, ezért az elkészített protokollban a minimális szárítási időt ebben határoztuk meg.

B. A hamvasztási hőmérséklet hatása

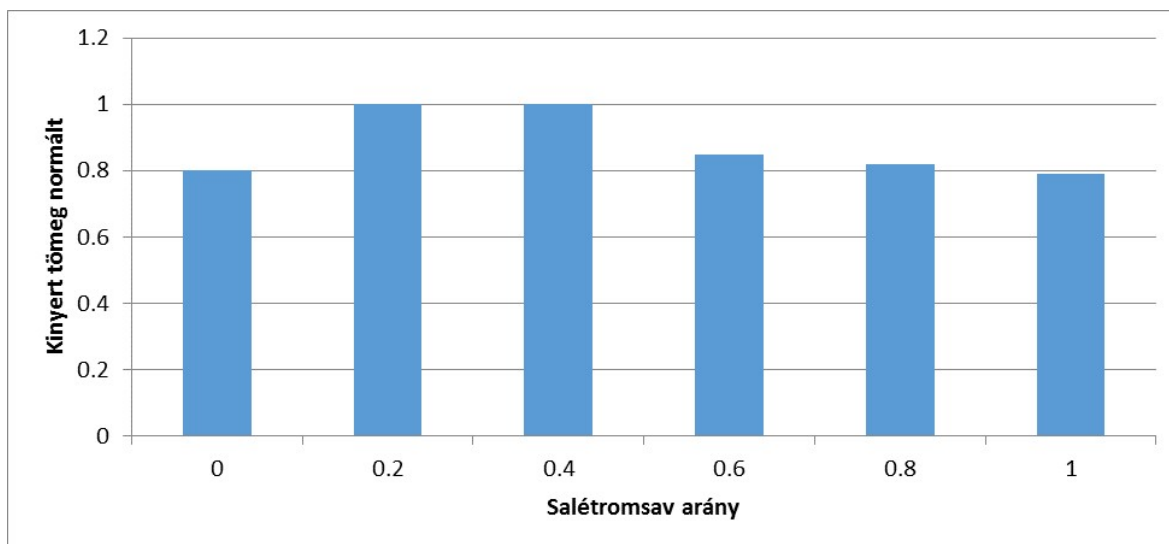
A következő ábrán azt láthatjuk, hogy az eredeti tömeghez viszonyítva mekkora mennyiségű minta maradt vissza a hamvasztás után.



3. ábra: A hamvasztás hatásfokának vizsgálata

Mint ahogy az az ábrából is látható, az alacsonyabb hőmérsékletektől magasabb felé tartva a mintából kiégett szerves anyag mennyisége folyamatosan csökken a hőmérséklet függvényében, majd 450°C-nál tetőzik. Az előbb bemutatott eredmények ismeretében megállapítható, hogy a

460°C-nál meghatározott hamvasztási hőmérséklet megfelelő, annak további emelése a kemence által maximálisan nyújtott teljesítményig további változást nem okozott. A feltáró oldat hatékonyságának vizsgálatát oly módon végeztem el, hogy a szűrés után a minta szárazra lett párolva, majd annak nettó tömege a feltáró oldat összetételének függvényében lett ábrázolva.

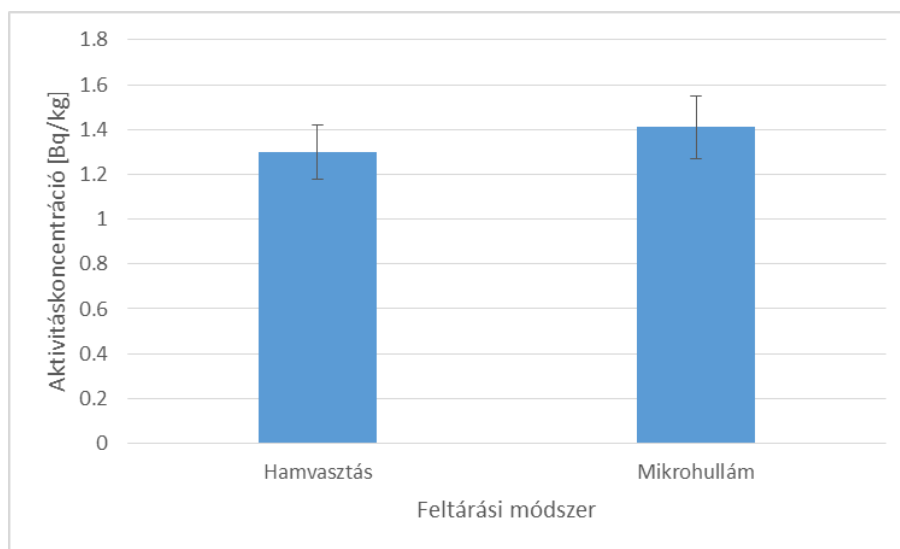


4. ábra: A feltáráshoz használt oldat összetételének hatása

A 4. ábrából látható, hogy a legnagyobb mennyiségű anyag a kb. 0,3 térfogatrész 65%-salétromsav és 0,7 térfogatrész 37%-os sósav arány segítségével nyerhető ki.

C. A hamvasztásos módszer és a mikrohullámú feltáró összehasonlítása

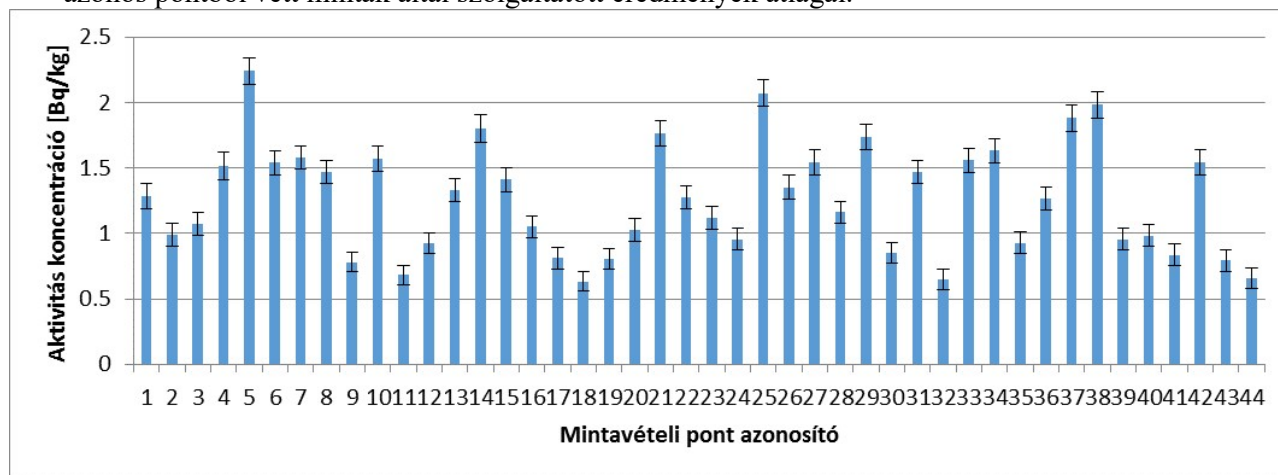
Az 5. ábrán láthatjuk a mérések során nyert adatokból származó adatok átlagait a feltárási módszer szerint csoportosítva. Ugyan az adatok alapján azt mondhatnánk, hogy a mikrohullámú feltáró feltárási hatásfoka magasabb, a módszerek közötti eltérés a hibahatáron belül van, tehát a két feltárási módszer között valószínűleg nincs szignifikáns hatásfokbeli eltérés.



5. ábra: A hamvasztás és a mikrohullámú feltárás hatásfokának összehasonlítása

D. A mintavételi pontokban kapott eredménye

A 6. ábrán láthatjuk a Bakony-hegység környezetéből vett minták mérése során nyert eredményeket. Az ábrán látható értékek a hamvasztásos és a mikrohullámú feltáró segítségével azonos pontból vett minták által szolgáltatott eredmények átlagai.



6. ábra: A mintavételi pontokból gyűjtött minták aktivitáskoncentráció értékei

A kapott aktivitáskoncentráció értékek teljesen átlagosnak tekinthetők, kirívó eredményt egyik pontban sem kaptunk. Ugyanakkor az elmondható, hogy a módszerfejlesztés során sikerült két olyan módszert is kialakítani, melynek segítségével környezeti minták ^{90}Sr aktivitáskoncentrációja meghatározható talajmintákból.

IV. ÖSSZEFOGLALÁS

A Bakony-hegység környezetéből 44 talajmintát vettünk, melyeket a laborba szállítás után feldolgoztunk. A mintavétel az ISO 10381-2:2002 szabvány alapján került elvégzésre. A mintefeldolgozás kezdeteként a mintákat tömegállandóságig szárítottuk.

A módszer következő lépését kétféleképpen végeztük el: Az első módszer során a mintákat 460°C -on elhamvasztottuk, így eltávolítva a szerves szenet a mintából. A hamvasztást követően a maradékot 6 M-os HNO_3 -ban feloldottuk, majd az oldatot szárazra pároltuk. A száraz mintát ezután ismét 6 M-os HNO_3 -ban oldottuk, majd Sr-resin segítségével szelektíven elválasztottuk. A kiválasztott radiostroncium aktivitását LSC segítségével határoztuk meg.

A másik feltárási módszer során a minták direkt savas feltárását kíséreltük meg, cc. HNO_3 -at és HF -ot adtunk a mintához, majd az elegyet mikrohullámú feltáróval kezeltük. A keletkezett oldat ezután a már ismertetett Sr-resines megoldással került elválasztásra, aktivitását ebben az esetben is LSC-vel végeztük.

Minkét módszer erősen minőségbiztosítottan került kipróbálásra, a végső módszer az ISO/IEC 17025:2005 [8] alapján, az eredmény valamint a kimutatási határ és a hiba az ISO/IEC 11929:2010 [9] szabvány alapján kerültek meghatározásra.

A nagyfokú minőségbiztosításnak köszönhetően mondhatjuk, hogy a kapott adatok helyesek, amit alátámaszt az is, hogy a két eltérő módszer során nyert adatok alapvetően megegyeznek. Következésképpen azt vonhatjuk le, hogy bár mindkét módszer megfelelő eredményt hoz, a mikrohullámú feltárás lehetőséget biztosít a szelektív extrakciós lépés kihagyására, mivel a nyert tiszta oldat lehetővé teszi a minták közvetlen mérését a Cserenkov-sugárzás segítségével.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] R. C. Ropp and R. C. Ropp, "Chapter 1 – The Alkaline Earths as Metals," in *Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds*, 2013, pp. 1–23.
- [2] D. Scheme, N. Data, and A. Data, "Table de Radionucléides Sr 90," vol. 52, no. 4, pp. 8–10, 2005.
- [3] E. P. HARDY, M. W. MEYER, J. S. ALLEN, and L. T. ALEXANDER, "Strontium-90 on the Earth's Surface," *Nature*, vol. 219, no. 5154, pp. 584–587, Aug. 1968.
- [4] EPA, "EPA facts about strontium," vol. 99, no. July, p. 2, 2002.
- [5] ATSDR, "Public Health Statement: Strontium," 2004.
- [6] International Organization for Standardization (ISO), "Soil quality — Sampling — Part 2: Guidance on sampling techniques," 2002.
- [7] A. Alvarez and N. Navarro, "Method for actinides and Sr-90 determination in urine samples," *Appl. Radiat. Isot.*, vol. 47, no. 9, pp. 869–873, 1996.
- [8] ISO, "ISO/IEC 17025 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories," *International Standard*. pp. 1–36, 2005.
- [9] International Organization for Standardization (ISO), "ISO 11929 Determination of the characteristic limits (decision threshold, detection limit and limits of the confidence interval) for measurements of ionizing radiation — Fundamentals and application," vol. 2010, 2010.

DIFFERENT POTENTIAL SYSTEMATIC UNCERTAINTIES INVOLVED IN ^{210}Pb DATING METHOD

PRELIMINARY RESULTS

Hedvig Simon^{*1}, Ferenc-Lázár Forray², Róbert-Csaba Begy^{1,3}

¹ Faculty of Environmental Science and Engineering, Babeş-Bolyai University, Fântânele 30, Cluj-Napoca 200294, Romania

² Department of Geology, Babeş-Bolyai University, Kogălniceanu 1, 400084 Cluj-Napoca, Romania

³ Interdisciplinary Research Institute on Bio-Nano-Science, Babeş-Bolyai University, Treboniu Laurean 42, 400271 Cluj-Napoca, Romania

Absztrakt

Jelen dolgozat célja a ^{210}Pb kormeghatározási módszerhez kapcsolódó potenciális szisztematikus hibák egyikének elemzése, és pedig az üledékek savas feltárás után visszamaradt ásványok ^{210}Po tartalmának hatása a kormeghatározási módszerre négy különböző savas roncsolási módszer használata után. Ehhez Románia négy különböző földrajzi régióban elhelyezkedő tíz tó üledékoszlopai kerültek elemzésre. Az eredmények azt mutatják, hogy csak az a módszer biztosít teljes feltárást, amely HF tartalmú, függetlenül a tó genézisétől. Azon metamorf tavak esetében, amelyek tartalmazznak kvarcot, muszkovitot és földpátot és ^{210}Pb aktivitáskoncentrációjuk meghaladja a 300 Bq/kg-ot, a négy elemzett módszer bármelyike használható. A CRS modell alkalmazása a kapott értékekre egy átlag 9%-os szisztematikus hibához vezet, ami benne van a 2σ megbízhatósági intervallumban.

Abstract

The aim of this study is to analyze a potential systematic uncertainty associated with ^{210}Pb dating method, namely the effect of the ^{210}Po found in the residue of the leached sediments using four different leaching procedures. In order to achieve this, studies were performed on different sediment cores collected from ten lakes situated in four different regions of Romania. Results showed that only the leaching procedure involving HF provides a complete digestion, regardless of the genesis of the lakes in question. Metamorphic lakes containing quartz, muscovite and feldspar with activity concentrations above 300 Bq/kg show similar activity concentrations using all four methods. Applying the CRS model on the obtained results, it produces an average of 9% systematic uncertainty, which is in the 2σ confidence interval.

I. INTRODUCTION

Uncertainty assessment is necessary in radiochronological researches, as it is a complex problem with multiple sources and dependent of the used method. Statistical uncertainties are common and have been described in numerous papers, depending on the type and quality of the obtained data [1,2], but systematical uncertainties that may occur are of similar importance.

The aim of this study is to investigate the effects of different leaching procedures on the ^{210}Pb dating method. The residue remained after applying different acidic digestion methods can contain a certain amount of ^{210}Pb [3,4]. Four different leaching procedures were tested on ten lacustrine sediment samples with various genesis types from different areas of Romania. Since the unsupported ^{210}Pb (^{210}Po) particles do not penetrate the crystal structure of the sediment and only attach to the surface of the minerals, any digestion method can leach the unsupported content, but only a fraction of the supported quantity. Measuring the total supported ^{210}Pb (^{210}Po) quantity is often difficult and using the HF digestion method [5], which provides a complete digestion, has its disadvantages: health risks, the acid vapors can contaminate the equipment and

the PPTE vessels are costly and are subjected to contamination. The use of other leaching procedures, which do not contain HF, leave a residue mostly composed of silicates including a quantity of ^{210}Po , depending on the genesis of the rocks.

II. MATERIALS AND METHODS

A. Sampling sites and geological aspects

Sampling areas with various genesis types and with dynamic processes were chosen. The sediment cores were collected from ten lakes situated in four different regions of Romania (Table 1).

Table 1. Location and characteristics of the analyzed lakes

Location	Lake	Coordinates	Genesis	Geology
Eastern Carpathians, Rodna Mountain National Park	Buhăescu Lake	47°35'18.52"N, 24°38'35.5"E	Glacial lakes	- Metamorphic rocks: chlorite schist, sericite-chlorite schist, mica schist, various types of gneiss, amphibolite, carbonate rocks; - Sedimentary deposits: carbonate clays, limestone, clay, conglomerate and sandstone.
	Știol Lake	47°35'08.9"N, 24°48'59.50"E		
	Muced Lake	47°34'26.63"N, 24°32'41.64"E		
Central Eastern Carpathians	Sfânta Anna Lake	46°07'66"N, 25°53'14.52"E	Volcanic lake	- Volcanic rocks: high-K dacite with amphibole and biotite. - Sedimentary rocks: crystalline and clayey schists, limestone, andesite, dolomite, microcrystalline rocks, scree, sandstone, conglomerates.
	Red Lake	46°47'19.80"N, 25°47'12.39"E	Barrier lake	
Eastern Romania, Romanian Plain	Sărat Lake	45°13.06'59"N, 27°54.39'73"E	Oxbow lake	Sedimentary deposits: loess deposits, pale yellow and dust-like soils, sandstone
Danube Delta	Merhei Lake	45°19'15.97"N, 29°24'58.45"E	Deltaic lakes	Sedimentary deposits: sand, sludge other rock transported by the Danube from its 801,093 km² catchment area.
	Uzlina Lake	45°5'13"N, 23°15'28.7"E		
	Iacob Lake	45°07'49.30"N, 29°23'38.80"E		
	Cruhlig Lake	44°52'56.0"N, 29°32'01.2"E		

B. Analytical techniques

The sediment cores were taken with the help of a gravity corer, transported vertically to the laboratory and stored in a freezer. The cores were sectioned into 1-2 cm thick slices and after the determination of their wet mass, samples were put into a drying oven at a temperature of 75°C for 24 hours.

C. ^{210}Pb dating

The ^{210}Pb dating technique is based on the determination of the supported ^{210}Pb activities, originating from ^{222}Rn , and on the calculation of the total ^{210}Pb content. The value of unsupported ^{210}Pb activities derive from subtracting supported ^{210}Pb from the total values. The total ^{210}Pb content of the sediments was determined via ^{210}Po using α -spectrometry. The calculation of supported component was made by assumption that ^{210}Pb and ^{226}Ra are in the secular equilibrium. The supported ^{210}Pb was determined by γ -spectrometry measured after the establishment of the secular equilibrium between ^{226}Ra and ^{222}Rn , using the photo-peaks of the short-lived ^{222}Rn daughters, at 295 keV and 352 keV for ^{214}Pb and 609 keV for ^{214}Bi . The

constant rate of supply model (CRS) was used for ^{210}Pb dating, which is based on the assumption that the unsupported ^{210}Pb is supplied at a constant rate to sediment through time, whereas the initial ^{210}Pb activity concentrations in the sediment are variable [6,7,8].

D. Leaching procedures

Four leaching recipes were tested, using 0.3 or 0.5 g of sediment per sample. Following these four leaching recipes each sample was analyzed in two ways: one with an aliquot of 0.3 ml ^{209}Po tracer and the other one without any tracer, in order to avoid the contamination of the residue content.

1. The HF method (No.1) was applied to leach the total amount of the sediments [9]. The digestion was initiated with 10 ml of HF and 7 ml of HNO_3 , samples being heated to almost dryness. Next 10 ml of HCl and, in the last sequence, 20 ml distilled water were added. The disadvantage for this procedure is the necessity of using Teflon dishes, because of their relative costly prices and their quick contaminations, however it is a less time-consuming method. To overcome these difficulties, the method was improved by placing the sediment samples into disposable plastic cups with 2.5 ml of HF and 3 ml of HNO_3 and were left in fume hood for 12 hours at room temperature. 1.5 ml of 0.8 M boric acid was added and they were transferred into Erlenmeyer glass vessels. The samples were heated with 20 ml HNO_3 and 30 ml HCl to almost dryness in each phase. 10 ml 6N HCl and 3 ml of H_2O_2 :HCl (8:1) solution were added. The procedure was completed with 20 ml of distilled water.
2. The second digestion procedure (No.2) was suggested in 1975 by the EPA [4] for ^{210}Po determination in soil and sediment samples. The use of HF and HNO_3 was not recommended. The leaching procedures begin with 6N HCl and H_2O_2 drops as long as the given sample was foaming.
3. In case of the No.3 digestion method, the sediment samples were treated with 3 x 20 ml 65% HNO_3 . Next, 3 x 20 ml 37% HCl was added, followed by a few drops of H_2O_2 and 3 x 20 ml distilled water, after each step evaporating the solution to almost dryness [3].
4. In the fourth leaching recipe (No.4) the samples were treated with 20 ml HNO_3 and evaporated to almost dryness. Next, 20 ml HCl was added to the liquid sediment sample, followed by the addition of 10 ml 6N HCl. Finally, 1 ml of H_2O_2 :HCl (8:1) was added 8 times every 20 minutes.

E. Digestion of the residual quantity

A certain amount of residue was expected to remain after the use of No.2, No.3 and No.4 leaching recipes. Therefore, the ^{210}Po content in the residue content were also determined. After weighing the residual quantity, they were transferred to disposable plastic cups and were digested by applying the hydrofluoric method (No.1) and by adding 0.3 ml ^{209}Po tracer. The liquid sample which underwent the digestion procedures were filtered by filter paper to separate the residual content. Afterwards, the samples were brought to 100 ml and their pH was fit to the 0.5-1 range using HCl or NaOH. The ^{210}Po sources were prepared by spontaneous deposition on high nickel content stainless steel discs rinsed previously with ethyl alcohol and 0.1 M HCl. Ascorbic acid was added to reduce ferric ions to ferrous ions, eliminating its interference in deposition of ^{210}Po . These were heated for 3 hours at 82°C. The prepared sources were then measured for 24 hours, using an ORTEC Soloist alpha-spectrometric system.

The samples mineral composition were identified using powder X-ray diffraction(XRD) analysis with a Bruker D8 Advance powder diffract meter using Bragg-Brentano geometry, operated at 35 kV and 40 mA, and a one-dimensional LynxEye detector. The diffractometer used $\text{CoK}\alpha_1\text{K}\alpha_2$ radiation ($\text{CoK}\alpha_1$ with $\lambda = 1.78897\text{\AA}$ and $\text{CoK}\alpha_2$ with $\lambda = 1.79285\text{\AA}$) and X-rays $\text{K}\beta$ line was filtered using a 0.01 mm Fe foil. The 2θ angle range was between 5 and 64°, the step size was 0.02 2θ and the measuring time was 0.5 s per step. Instrument alignment was checked

using corundum (NIST SRM1976a). Mineral phase identification was carried out using the DiffracEva software and the International Centre for Diffraction Data Powder Diffraction Files (ICDD PDF) database. The analysis of sediments from four different geological settings were primarily investigated by X-ray diffractions and complemented with polarized optical microscopy to identify minerals that fall below the X-ray method detection limit (0.5-4%).

III. RESULTS AND DISCUSSION

The activity concentration values for both the initial and residual sample quantities were calculated, as well as the total activity concentration of each sample. The HF method provides a complete digestion, not depending on the mineralogical composition of the sample. The second best method proved to be No3, providing on average 51% digestion in the first step. Having similar genesis, the lakes from the Danube Delta, have a higher residue percentage (57%) due to their mostly sedimentary composition (sand and sludge), which are higher compared to the glacial-type lakes from the Eastern Carpathians (32%). The most residue (61%) remains after applying method No2. However, more sediment remained in case of the glacial lakes in the first step (32%), whereas residue was 40% in the deltaic ones. Methods No2, No3 and No4 don't show significant variations in the residue mass in case of the Red Lake, Sărat Lake and the four deltaic lakes, being 60%, 56% and 57%, respectively.

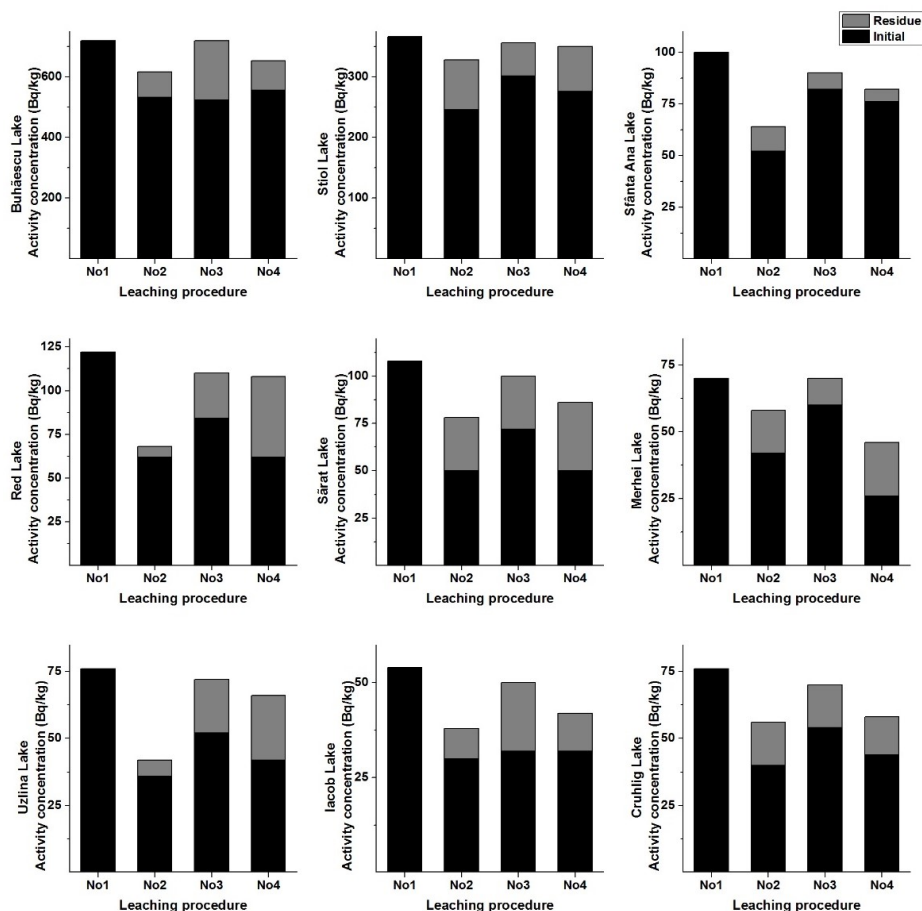


Figure 1. Activity concentrations after each leaching procedure

The sample taken from the Muced Lake can be leached completely using each of the leaching procedures because the lake is in its early peat-bog state, containing mostly organic material, which can be easily digested by all acids, so that no residue remains. Values for activities are similar in all four cases, activity concentrations being in the interval of confidence.

Total activity concentrations were calculated from the activities measured after applying each digestion method and the HF method on the residue (Figure 1). The activity concentration for the samples measured with method No1 were considered to be leached completely and the activity concentrations of the other methods were compared to these. Without leaching the ^{210}Po content of the residue, method No3 provides a 73% leaching, whereas methods No2 and No4 assure 56% and, respectively 59%. Adding the content of the residue, No3 method provides 94% of the total ^{210}Po content, while No2 assures 72% and No4 83%. Taking the fraction of ^{210}Po restrained in the crystalline structure of the minerals, it is visible that most of it (28%) remains after the No4 leaching procedure, while only 23% remain in case of No3 and 21% in case of No2.

The samples from Muced, Buhăescu and Știol lakes contain quartz with undulatory extinction typical for metamorphic rocks. Besides quartz, muscovite and feldspar were identified (Figure 2). Other minerals identified by polarized optical microscopy are amphiboles and chlorite. Sediments accumulated in Sfânta Ana Lake consist of minerals originated for the alteration of volcanic rocks (dacite). The dominant minerals identified by X-ray diffraction are feldspar and quartz (Figure 2). Small quantities of amphibole, pyroxene and biotite were identified by polarized optical microscopy. Danube deltaic samples have predominantly quartz with undulatory extinction, muscovite and rare feldspars, pyroxene and amphiboles.

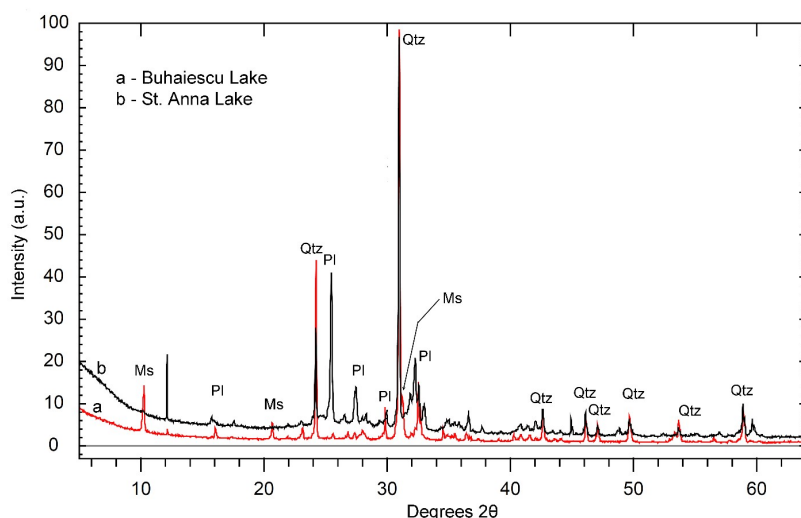


Figure 2. Mineral composition of the samples

After applying the CRS model on the sediment samples, it is visible that leaching procedures without the use of HF provide on average 9% relative uncertainty, being below the 2σ confidence level of the measured activities (Table 2). Method No2 yields the highest uncertainty (14%), while No3 is responsible for 8% change.

Table 2. Relative uncertainties caused by the leaching methods in the CRS model

Relative uncertainty (%)	Buhăescu Lake	Știol Lake	Sfânta Ana Lake	Red Lake	Sărat Lake	Merhe i Lake	Uzlina Lake	Iacob Lake	Cruhli g Lake
no2	11	9	20	22	15	13	12	16	12
no3	8	8	8	11	8	9	7	9	7
no4	9	8	12	15	10	11	11	12	11
CRS	7	8	9	10	9	12	8	11	8

IV. SUMMARY

Sediment samples from ten lakes situated in different geological areas were analyzed using four leaching methods to determine the ^{210}Po content from the residue after each digestion type. ^{210}Pb dating method was applied by measuring the supported ^{210}Pb content using of the daughters of ^{222}Rn after establishing of the secular equilibrium between the radionuclides, and total ^{210}Pb through its progeny, ^{210}Po .

From the ten analyzed lakes, Muced Lake was the only one, for which all methods provided a complete digestion. This lake is situated in the Rodna Mountains, Eastern Carpathians and is in the early peat-bog state, being easily decomposable by any acid.

The most effective method proved to be No1, providing a complete digestion for all sediment samples. The values obtained with this method taken as a reference for the activity concentration of the others. Method No3 was the second best method, providing a 73% digestion of the ^{210}Po content. Added the content of the residue, 94% can be leached. The Sfânta Ana Lake, being of volcanic origin, contains dacite and non-undulatory quartz, its residue being 13% of the initially digested mass and containing 9% of the total ^{210}Po activity concentration, making method No3 most suitable for the analysis of lakes with volcanic origin, but being also applicable for lakes of sedimentary and metamorphic genesis. Containing a third of the HNO_3 quantity used in method No3, method No4 was the third best with 53% mass residue after the initial leaching, providing 59% of the activity concentration and an additional 24% from the residue and is applicable on samples that don't contain considerable amounts of carbonates, silicates and organic material. Method No2 is the least effective, having on average 61% of the initial mass as residue. This method can only wash out 72% of the total ^{210}Po content, of which 21% is restrained in the residue.

In case of higher activity concentrations (over 300 Bq/kg), such as those obtained in case of the lakes with metamorphic origin Muced, Buhăescu and Știol, results are comparable using all methods, however No3 yields the best results. The mineralogical composition of these lake is composed of quartz with undulatory extinction, muscovite and feldspar, but they also contain amphiboles and chlorites.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was financially supported by PN-II-RU-TE-2012-3-0351 project, „Radionuclides as tracers of the anthropic influence on the Danube Delta sedimentary processes” national project, initiated by the Romanian Government. The full article was submitted to Journal of Environmental Radioactivity, receiving the submission number JENVRAD-S-16-00539.

REFERENCES

- [1] Sanchez-Cabeza J.-A., Ruiz-Fernández A.C., Ontiveros-Cuadras J.F., Pérez Bernal L.H., Olid C., 2014. Monte Carlo uncertainty calculation of ^{210}Pb chronologies and accumulation rates of sediments and peat bogs, *Quat. Geochronol.* 23, 80-93.
- [2] Refsgaard J.C., van der Sluijs J.P., Højberg A.L., Vanrolleghem P.A. 2007. Uncertainty in the environmental modelling process – A framework and guidance, *Environ. Modelling Softw.* 22(11), 1543-1556.
- [3] Macklin Rania, L., Jeevanramb, R.K., Kannanc, V., Govindarajua, M., 2014. Estimation of Polonium-210 activity in marine and terrestrial samples and computation of ingestion dose to the public in and around Kanyakumari coast, India. *J. Rad. Res. Appl. Sci.* 7(2), 207–213 DOI:10.1016/j.jrras.2014.02.006.
- [4] Edgington, D.N., Robbins, J.A., 1975. Determination of the activity of lead-210 in sediments and soils. In : *Lake Michigan Mass Balance Study, Volume 3-Metals, conventionals, radiochemistry and biomonitoring sample analysis techniques*. Available online at www.epa.gov/greatlakes/lmmb/methods.
- [5] Aalto R., Nitttrouer C.A., 2012. ^{210}Pb geochronology of flood events in large tropical river systems, *Phil. Trans. R. Soc.* 370, 2040-2074.
- [6] Goldberg, E.D., 1963. Geochronology with ^{210}Pb : radioactive dating. In: *Conference Proceedings*, November 19-23, 1962, Athens. IAEA, Vienna, pp. 121-131.
- [7] Crozaz, G., Picciotto, E., De Breuck, W., 1964. Antarctic snow chronology with ^{210}Pb . *J. Geophys. Res.* 69, 2597-2604.
- [8] Appleby, P.G., Oldfield, F., 1978. The calculation of lead-210 dates assuming a constant rate of supply of unsupported ^{210}Pb to the sediment. *Catena* 5, 1-8.
- [9] Benedik, L., VreWek, P., 2001. Determination of ^{210}Pb and ^{210}Po in environmental samples. *Acta Chim. Slov.* 48, 199–213.

CIPROFLOXACIN ÉS NORFLOXACIN NAGYENERGIÁJÚ IONIZÁLÓ SUGÁRZÁSSAL INDUKÁLT BONTÁSA HÍG VIZES OLDATOKBAN

^{1,2}Tegze Anna, ²Illés Erzsébet, ²Takács Erzsébet

¹Óbudai Egyetem, Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola

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

Absztrakt

A fluorokinolon antibiotikumok nem távolíthatók el teljes mértékben hagyományos szennyvíztisztítás segítségével és így ezek a toxikus szennyezők kikerülhetnek a természetbe. Két gyakran használt fluorokinolon antibiotikum, a ciprofloxacin és a norfloxacin ionizáló sugárzással indukált lebontását tanulmányoztuk, 0,1 mM-os vizes oldatban, a 0,2 és 8 kGy közötti dózistartományban. A lebontást UV-Vis spektrofotometriával és összegparaméterek mérésével (kémiai oxigénigény, teljes szerves széntartalom és hidrogén-peroxid koncentráció) követtük nyomon. Többféle közeget alkalmaztunk a különböző, a víz radiolízise során keletkező reaktív gyökök ($\cdot\text{H}$, e_{aq}^- , $\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$, $\text{HO}_2^{\cdot}$) reakcióinak vizsgálatára. A $\cdot\text{OH}$ és a e_{aq}^- is hatékonyan bontotta a vizsgált vegyületeket.

Abstract

Conventional wastewater treatment plants are not able to completely remove the fluoroquinolone antibiotics from municipal wastewater, hence, these pollutants are released into the environment with the treated wastewater effluent. Ionizing radiation induced degradation of two fluoroquinolones, ciprofloxacin and norfloxacin, was investigated in 0.1 mM aqueous solutions. The decomposition of the compounds was followed by UV-Vis spectrophotometry, and by measuring the chemical oxygen demand, total organic carbon and hydrogen-peroxide concentrations. Different additives were used for examination of the reactions of water radiolysis intermediates separately ($\cdot\text{H}$, e_{aq}^- , $\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$, $\text{HO}_2^{\cdot}$). Both $\cdot\text{OH}$ and e_{aq}^- were efficient in the degradation

I. BEVEZETÉS

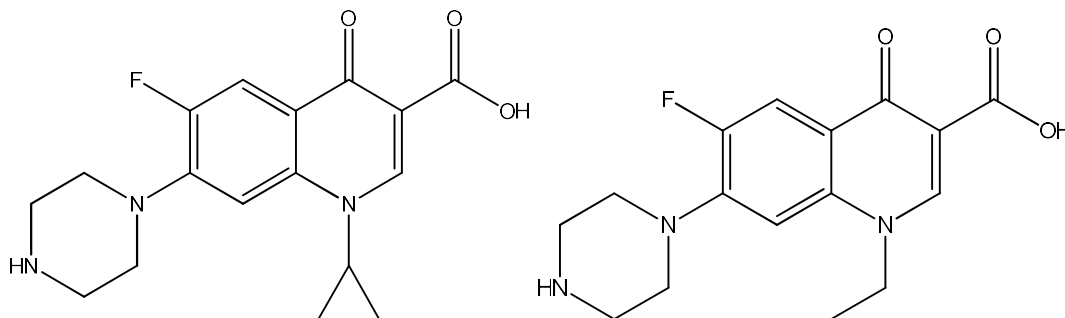
Napjainkban egyre nagyobb problémát jelentenek a természetes vizekbe kikerülő gyógyszerhatóanyagok, amelyeket a hagyományos szennyvíztisztítási eljárásokkal nem lehet teljes mértékben eltávolítani. A fluorokinolonok szintetikus antibiotikumok, amelyek nagyon hatékonyak, mivel gátolják a baktériumok DNS szintézisét és könnyen áthatolnak azok sejtfalán. Jelentős a környezeti expozíciójuk: ng/L-es koncentrációban fordulnak elő a természetes vizekben és µg/L-es koncentrációban is előfordulhatnak kórházi szennyvizekben és egyes esetekben tisztított szennyvizekben is. Ezek a szintetikus antibiotikumok már ilyen kis koncentrációban is veszélyt jelenthetnek a természetes vizekben élő organizmusokra. Jelenlétük a szennyvíztelepeken és a természetes vizekben, rezisztens baktériumok kialakulásához vezethet, ezért nagyon fontos az eltávolításuk a szennyvízkezelés során [1, 2, 3].

Antibiotikumok lebontásánál a fő szempontok, hogy a bomlástermékeknek már ne legyen antibakteriális hatásuk, és biodegradálhatóak legyenek [4].

Fluorokinolonok esetében a kinolon vázon található karboxil- és ketocsoport felel az antibakteriális hatásért [5, 6].

A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások (AOP-k) többféle gyógyszerhatóanyag eltávolítása esetén is hatékonynak bizonyultak. Ilyen nagyhatékonyságú oxidációs eljárás például a szennyezők bontása nagyenergiájú sugárzással. Az AOP-k alkalmazása közben többek között hidroxilgyökök keletkeznek, ami az egyik legerősebb ismert oxidáns, és gyorsan és hatékonyan

oxidálja és mineralizálja a szerves szennyezőket. Célmolekuláimnak két fluorokinolont választottam, a ciprofloxacint és a norfloxacint (1. ábra), mivel széleskörűen használt antibiotikumok és gyakran fordulnak elő tisztított szennyvízben és a természetes vizekben [7, 8].



1. ábra: A ciprofloxacint és a norfloxacint szerkezeti képlete

A szakirodalom szerint AOP-k alkalmazásakor a bomlás a kinolon vázon vagy a piperazinil-csoporton történhet. Az első esetben kétféle úton mehet végbe és izatin vagy antranilsav analógok keletkeznek [9, 10, 11]. Az izatin analógok vizes oldata halványsárga, mivel két ketocsoportjuk van.

Célom volt fluorokinolonok lebontása és a bomlási folyamatok nyomon követése, ami a jövőben segítheti a hatékonyabb vízkezelési eljárások kidolgozását.

II. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

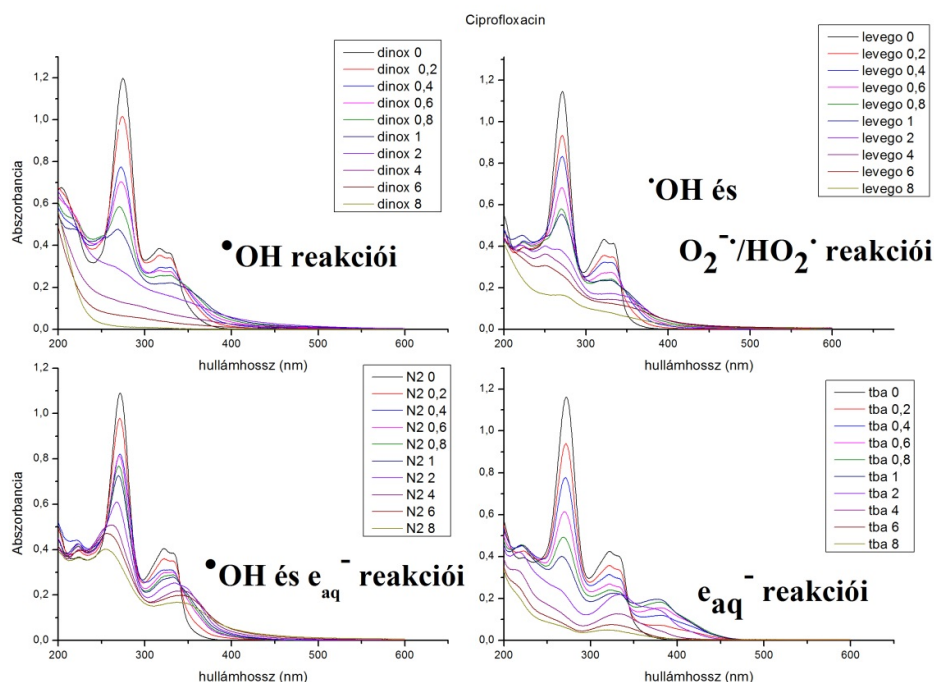
A ciprofloxacint és a norfloxacint 0,1 mM-es vizes oldatát sugároztam be ^{60}Co γ forrással (félipari, panoráma típusú). Besugárzás előtt az oldatokat dinitrogén-oxiddal, nitrogéngázzal vagy levegővel telítettem. Egyes nitrogéngázzal telített oldatokhoz *tert*-butanolt, mint hidroxilgyökfogót is adtam. A mintákat különböző dózissal sugároztuk be: 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1; 2; 4; 6 és 8 kGy. A besugárzás hatékonyságát UV-Vis spektrofotometriával (Jasco 550) követtem nyomon.

A kezelt oldatok hidrogén-peroxid tartalmát mértem Merck-tesztel, ami színreakción alapul, 454 nm-en mértem a színváltozást UV-Vis spektrofotométerrel, majd kalibrációs görbe alapján számoltam ki a koncentrációkat.

Teljes szerves széntartalom (TOC) és kémiai oxigénigény (KOI) méréséhez is a ciprofloxacint és a norfloxacint 0,1 mM-es vizes oldatát sugároztam be ^{60}Co γ forrással, 0; 0,5; 1; 3; 5; 7 kGy dózissal. Az oldatokat levegővel telítettem. A kémiai oxigénigényt Behrotest TRS 200 rendszerrel mértem, a teljes szerves széntartalmat Shimadzu készülékkel. A TOC, KOI és H_2O_2 mérések során az oldatainkat levegővel buborékolattuk a besugárzás alatt.

III. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK

Gammaradiolízis esetén a ciprofloxacint és a norfloxacint lebontása nagyon hasonlóan ment végbe és a lebontás hidroxilgyökkel mindkét esetben a leghatékonyabbnak bizonyult, de hidratált elektronokkal a lebontás majdnem ugyanilyen hatékonyságú volt (2. ábra). Az ábrán jól látszik, hogy a kiindulási vegyületek mennyisége folyamatosan csökken (elnyelés maximuma 278 nm-en) a dózisok függvényében és mellette megjelennek melléktermékek (elnyelés 300 nm felett). A melléktermékek képződése a hidratált elektronok esetében legkifejezettebb. A *tert*-butanos oldat a besugárzás hatására halványsárga lett. Ez arra utal, hogy a hidratált elektronokkal történő reakcióban valószínűleg izatin analóg keletkezett. A ciprofloxacint és a norfloxacint nagyon hasonló eredményeket kaptam, mivel nagyon hasonló a szerkezetük: csak egy oldalláncban különböznek.

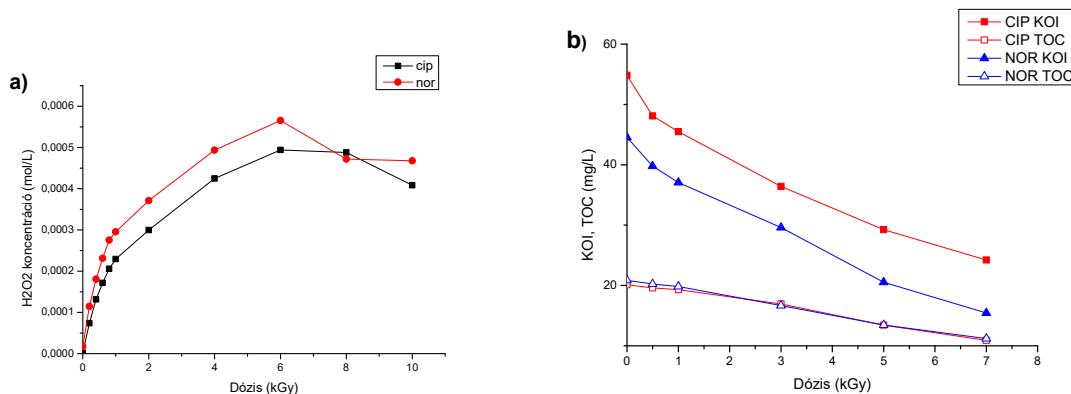


2. ábra: Ciprofloxacin vizes oldatának gammaradiolízise (tba = *terc*-butanol)

A hidrogén-peroxid koncentráció a besugárzott mintákban a dózis növelésével először folyamatosan növekedett majd egy maximum elérését követően csökkent (3/a ábra). A ciprofloxacin és a norfloxacin esetében is 6 kGy-n volt a maximális H_2O_2 koncentráció. A norfloxacin esetében kicsit nagyobb hidrogén-peroxid koncentrációkat mértem, mint a ciprofloxacinnál. A H_2O_2 koncentráció növekedése a besugárzott ciprofloxacin és norfloxacin oldatokban nagyrészt a $\text{O}_2^{\bullet-}/\text{HO}_2^{\bullet}$ pár reakcióinak köszönhető. A levegővel buborékoltatott oldatban a víz radiolízise során keletkező $\bullet\text{H}$ és e_{aq}^- átalakul $\text{O}_2^{\bullet-}/\text{HO}_2^{\bullet}$ molekulákká. Ezen molekulák terminális reakciókban H_2O_2 -dá alakulnak vagy az aromás molekulával reagálnak, melynek során újabb H_2O_2 keletkezik. További $\text{O}_2^{\bullet-}/\text{HO}_2^{\bullet}$ képződhet még az aromás molekulák és $\bullet\text{OH}$ reakciója során eliminációval, melyek további reakcióikkal H_2O_2 képezhetnek.

A maximális H_2O_2 koncentráció elérését követően a csökkenés annak tudható be, hogy az aromás molekula és annak bomlástermékei elreagálnak, így nem játszanak további szerepet a H_2O_2 képződésében, és a H_2O_2 koncentráció beáll a tisztított víz radiolízise során keletkező értéké.

A kémiai oxigénigény és a teljes szerves szén méréseknél jól látszik, hogy a vegyületek mineralizálódnak, a TOC értéke megközelítőleg lineárisan csökken a dózis függvényében (3/b ábra). A KOI értéke a kisebb dózisoknál gyorsabban csökken, a nagyobb dózisoknál lassabban. Ennek valószínűleg az az oka, hogy először a könnyebben lebomló termékek bomlanak el. A már oxidálódott termékek (aldehidek, szerves savak) további oxidációja nehezen megy végbe. A ciprofloxacinra és a norfloxacinra hasonló mérési eredményeket kaptam. A teljes szerves széntartalom esetében a két célmolekula hasonlóságából adódóan szintén nagyon hasonló eredményeket kaptam.



3. ábra: A hidrogén-peroxid koncentráció (a), valamint KOI és TOC értékek (b) változása a dózis függvényében, ciprofloxacin és a norfloxacin oldatban

IV. ÖSSZEFOGLALÁS

Összefoglalásként elmondható, hogy hatékony volt a ciprofloxacin és a norfloxacin lebontása nagyenergiájú ionizáló sugárzással. A vizsgálataink jól szemléltetik, hogy a sugárzás hatására elbomlottak és részlegesen mineralizálódtak a kiindulási vegyületek. Az UV-Vis spektrumok azt jelzik, hogy eközben melléktermékek képződtek, amelyek azonosítására további vizsgálatok szükségesek.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] De Witte, B., Dewulf, J., Demeestere, K., Van Langenhove, H. *Journal of Hazardous Materials* 161, 701–708 (2009)
- [2] Kümmerer, K. *Journal of Environmental Management* 90, 2354–2366 (2009)
- [3] de Souza Santos, L. V., Meireles, A. M., Lange, C. L. *Journal of Environmental Management* 154, 8–12 (2015)
- [4] De Witte, B., Van Langenhove, H., Demeestere, K., Karen, S., De Wispelaere, P., Dewulf, J. *Chemosphere* 78, 1142–1147 (2010)
- [5] Shah, P. M. *International Journal of Antimicrobial Agents* 1, 75–96 (1991)
- [6] Ahmad, I., Bano, R., Musharraf, S. G., Ahmed, S., Sheraz, M. A., ul Arfeen, Q., Bhatti, M. S., Shad, Z. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 302, 1–10 (2015)
- [7] Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M. Á., Gonzalo Prados-Joya, G. Ocampo-Pérez, R. *Chemosphere* 93, 1268–1287 (2013)
- [8] Kümmerer, K. *Chemosphere* 45, 957–969 (2001)
- [9] De Witte, B., Dewulf, J., Demeestere, K., Van De Vyvere, V., De Wispelaere, P., Van Langenhove, H. *Environmental Science and Technology* 42, 4889–4895 (2008)
- [10] Yahya, M. Sh., Oturan, N., El Kacemi, K., El Karbane, M., Aravindakumar, C. T., Oturan M. A. *Chemosphere* 117, 447–454 (2014)
- [11] Liu, C., Nanaboina, V., Korshin, G.V., Jiang, W. *Water Research* 46, 5235–5246 (2012)

A [^{18}F]FDG GYÓGYSZERKÉSZÍTMÉNY RADIOKÉMIAI TISZTASÁGÁNAK VIZSGÁLATA HIDROFIL KÖLCSÖNHATÁSI FOLYADÉKKROMATOGRÁFIA (HILIC) SEGÍTSÉGÉVEL

Hámori Csaba*, Jósza István

Debreceni Egyetem, Klinikai Központ, Nukleáris Medicina, 4032 Debrecen, Nagyterdei krt. 98.

Absztrakt

Munkánk során HILIC alapú eljárás keretében HPLC és UPLC technikák segítségével sikerült megvalósítani a 2- ^{18}F fluoro-2-dezoxi- β -D-glükóz – [^{18}F]FDG – injekciós készítmény radioaktív komponenseinek gyors elválasztását. A HPLC eljárás esetén NH_2 kolonnán, 85/15 V/V% arányú acetonitril/foszfát puffer (pH=7; 5 mM) elegyével kezdtük az elúciót, majd lineáris gradiens alkalmazásával 5/95 V/V% arányú acetonitril/foszfát puffer (pH=7; 5 mM) elegyére váltottunk. 2 ml/perc áramlás mellett 7 perc vizsgálati idő alatt az Ac- ^{18}F FDG és [^{18}F]FDG közötti csúcselbontás 4,2, az [^{18}F]FDG és [^{18}F]fluorid-ion közötti rezolúció 10,2 értéknek adódott. A módszert sikeresen átvittük UPLC technikára, amely segítségével kitűnő felbontás mellett akár 4 perc alatt megvalósítható az elválasztás. Mindkét módszerrel megbízható módon meg lehet határozni a készítmény radiokémiai tisztaságát a gyógyszerfelfrabadítás szempontjából gyors eljárás keretében.

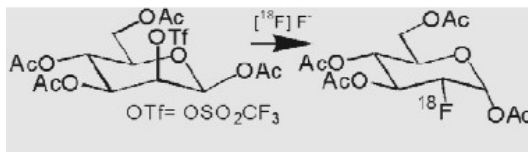
Abstract

The radiochemical purity of [^{18}F]FDG have been determined by fast chromatography based on HILIC separation using HPLC and UPLC techniques. In case of HPLC procedure NH_2 column was applied. The elution started with acetonitrile/phosphate buffer (pH7; 5 mM) in the ratio of 85/15 V/V%. To elute [^{18}F]fluoride eluent composition was changed to acetonitrile/phosphate buffer (pH7; 5 mM) in the ratio of 5/95 V/V%. The resolution between Ac- ^{18}F FDG and [^{18}F]FDG was 4.2 and between [^{18}F]FDG and [^{18}F]fluoride was 10.2. At 2 mL/min flow rate the measurement time was 7 minutes. The developed method was successfully transferred to UPLC providing excellent resolution in 4 minutes. Both HPLC and UPLC methods were validated according to ICH guidelines.

I. Bevezetés

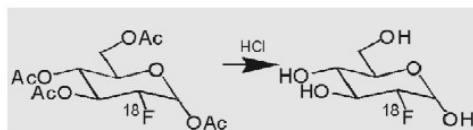
A 2- ^{18}F fluoro-2-dezoxi- β -D-glükóz a legelterjedtebben használatos radioaktív készítmény a Pozitronemissziós tomográfia (PET) terén. A tumoros sejtek az egészségeseknél sokkal nagyobb mennyiségű glükózt használnak fel, ebből adódóan a szervezetben a [^{18}F]FDG felhalmozódik a rákos sejtekben és [^{18}F]FDG-6-foszfáttá metabolizálódik, amely tekintettel arra, hogy nem képes átjutni a sejtmembránon megkötődik a sejten belül. Ennek köszönhetően a daganatos szövet PET-tel feltérképezhető és vizsgálhatóvá válik [1].

A [^{18}F]FDG előállítható $\text{S}_{\text{N}}2$ nukleofil szubsztitúcióval, mely során az ionos ^{18}F izotóp beépül az 1,3,4,6-tetra-O-acetil-2-O-trifluorometánszulfonil- β -D-mannopiranoz (mannóz triflát) prekursor molekulába. A reakció során a nukleofil radioaktív fluor támadja a távozó triflátsoprotot tartalmazó szenet. Első lépésben a fluorid kapcsolódik a szénhez, majd a második lépésben a triflát csoport lehasad (1. ábra). A reakció vízmentes acetonitrilben valósítható meg 85°C hőmérsékleten Kriptofix



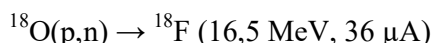
1. ábra: A mannóz triflát és a [^{18}F]fluorid között lejátszódó $\text{S}_{\text{N}}2$ reakció egyenlete

Savas vagy lúgos hidrolízissel az 1,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-2-¹⁸F-fluoro-2-dezoxi- β -D-glükóz – Ac-[¹⁸F]FDG – közttermékekről eltávolítva az acetyl védőcsoportokat megkapjuk a [¹⁸F]FDG terméket (2. ábra). A jelzés átlagos ideje 30 perc, a reakció hozama pedig eléri az 50%-ot [2].



2. ábra: Az 1,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-2-¹⁸F-fluoro-2-dezoxi- β -D-glükóz savas hidrolízise

A fluor-18 ionokat ciklotronnal állítják elő oxigén-18 izotópból az alábbi egyenlet alapján.



A [¹⁸F]FDG előállítása során a végtermékben a tisztítási folyamatok ellenére számolni kell radioaktív és inaktív melléktermékek megjelenésével. Így, a ¹⁸F izotóp be nem épült része szabad ionos formában van jelen, míg a nem teljes hidrolízisből Ac-[¹⁸F]FDG marad vissza. Ugyanakkor a sósavval végzett hidrolízis elkerülhetetlen velejárója a 2-kloro-2-dezoxi- β -D-glükóz (CIDG) kémiai szennyező képződése. Emellett figyelembe kell venni, hogy a készítményben jelen van az inaktív 2-¹⁹F-fluoro-2-dezoxi- β -D-glükóz (FDG) is, ami a specifikus aktivitásra van hatással.

II. Célkitűzés

A debreceni Nukleáris Medicina gyógyszergyártó részlegén a [¹⁸F]FDG minőségellenőrzése céljából a készítmény radioaktív és inaktív komponenseinek meghatározására folyadék- (LC) és vékonyrétegekromatográfiás (TLC) módszereket alkalmaznak a hatályos gyógyszerkönyvi (Ph. Eur.) irányelvnek megfelelően [3]. Ennek értelmében az LC elválasztás anioncserélő gyantán történik 100 mM NaOH oldatot alkalmazva eluensként. Az eljárással megoldható a CIDG és az FDG elválasztása, de csak részlegesen alkalmas a radioaktív komponensek meghatározására, mivel az Ac-[¹⁸F]FDG pillanatszerűen elhidrolizál lúgos közegben a mintainjektálást követően. Ezért szükséges egy további radio-TLC módszer használata, amely segítségével a három radioaktív komponens egymás mellett meghatározható.

Tekintettel arra, hogy a gyógyszerkönyvi eljárások idő- és munkaigényesek, ami hátrányos a rövid felezési idejű F-18 tartalmú készítmény felszabadítása szempontjából, célszerű egyetlen, jól alkalmazható kromatográfiás eljárás kidolgozása a radioaktív és inaktív komponensek elválasztására. Ebben a munkában célkitűzésül első lépésben a radioaktív komponensek elválasztását határoztuk meg HILIC eljárás keretében. Ehhez a hagyományos nagyhatékonyságú (HPLC) és ultrahatékonyságú (UPLC) folyadékkromatográfiás technikákat alkalmazzuk. A kifejlesztett eljárásokkal szemben elvárás a módszer validálás, amit a Nemzetközi Harmonizációs Konferencia (ICH) irányelvei alapján végezzük el [4].

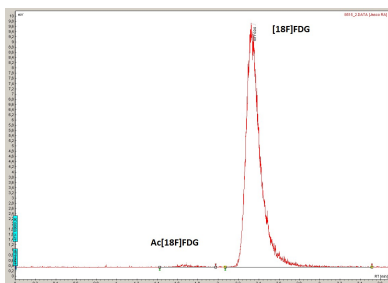
III. Eszközök és anyagok

Az alkalmazott HPLC rendszer összeállítása a következő volt: Jasco típusú automata injektor, gázmentesítő egység, alacsonynyomású (LPG) oldószer keverő, pumpa, házi készítésű plazmatik szcintillátoros radioaktivitás detektor. Az UPLC rendszer a Waters I-Class terméke, amihez egy fenti típusú radioaktivitás detektort csatoltunk. Az elválasztáshoz két poláros kolonnát használtunk: Acquity UPLC, BEH Amide 1,7 μm , 3,0x100 mm (Waters) és LiChroCART NH₂, 5 μm , 250-4mm, (Merck). A referenciaanyagként felhasznált [¹⁸F]FDG-t szintézis panelen állítottuk elő. Az Ac-[¹⁸F]FDG szintézisét manuálisan végeztük el. A [¹⁸F]fluorid-ion közvetlenül a ciklotronból volt kinyerhető. Az egyes munkafolyamatokhoz az alábbi anyagokat használtuk: mannóz-triflát (Rotem), acetonitril, kálium-karbonát, kálium-foszfát, ammónium-acetát, ecetsav, ammónia-oldat, foszforsav (Sigma), Kriptofix 2.2.2 (Merck).

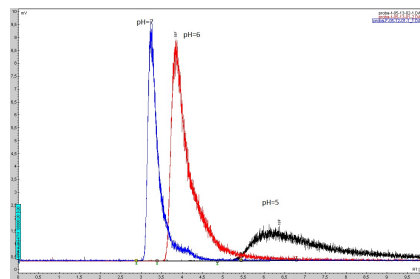
IV. Elért eredmények

A [^{18}F]FDG radiokémia tisztaságvizsgálatának érdekében olyan mintát állítottunk össze, amely [^{18}F]FDG-t, Ac-[^{18}F]FDG-t és [^{18}F]fluoridot tartalmazott. A komponensek kromatográfiás szempontból különböző tulajdonsággal bírnak: a hatóanyag poláris természetű, az acetilezett származék apoláris jellegű és a szabad fluorid ionos formában van jelen a készítményben. E tekintetben célszerűnek tűnt a hidrofíl kölcsönhatáson alapuló HILIC kromatográfiás módszer alkalmazása. Ez alapján poláris NH_2 állófázist és poláris acetonitril (MeCN) és víz oldószerkeletet alkalmaztunk a komponensek elválasztására. A méréseket 1 ml/perc áramlási sebesség mellett hajtottuk végre MeCN/ H_2O 95/5, 90/10 és 85/15 V/V% arányú eleggyével. A 95/5 V/V% eleggyel 8,9 értékű felbontást kaptunk a [^{18}F]FDG és az Ac-[^{18}F]FDG csúcsok esetén, de a vizsgálati idő közel 20 perc volt. A módszer gyorsítása érdekében növeltük a víz arányát. A 90/10 V/V% eleggyel a [^{18}F]FDG visszatartása csökkent, a vizsgálati idő 12 perc lett. A 85/15 V/V% eleggyel sikerült 9 percre rövidíteni a vizsgálati időt. A felbontás értéke 4,6 értéknek adódott, ami az 1,5 rezolúció alsó határát tekintve megfelelőnek tekinthető. A vizsgálati idő további csökkentése érdekében 2 ml/percre növeltük az áramlási sebességet, miközben a nyomásesés még a megengedett 20 bar értéken volt. Így a vizsgálati idő csaknem 4 perc lett, miközben az 5,6 rezolúció érték azt jelentette, hogy nem romlott a csúcsfelbontás (3. ábra).

A fenti körülmények között a [^{18}F]FDG és az Ac-[^{18}F]FDG elválasztható, de az oldószer elegy eluenserőssége nem megfelelő ahhoz, hogy a [^{18}F]fluoridot lemossa az oszlopról. Ezért, a [^{18}F]fluorid elúcióját gradienssel lehet megoldani. A *B* eluens kifejlesztésénél a [^{18}F]fluorid visszatartásának csökkentése volt a cél. 50 mM koncentrációjú foszfát puffer oldatokat alkalmaztunk, melyek kémhatását 2 - 4 - 5 - 6 - 7 pH értékre állítottuk (4. ábra).



3. ábra: A [^{18}F]FDG és az Ac-[^{18}F]FDG elválasztása 85/15 V/V% MeCN/ H_2O eleggyel

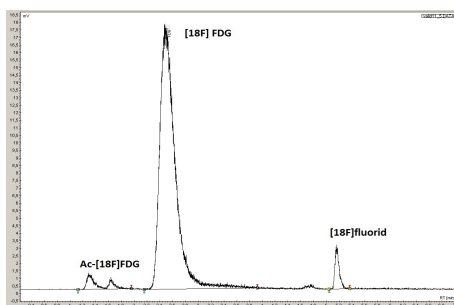


4. ábra: A foszfát puffer pH értékének hatása a [^{18}F]fluorid elúciójára

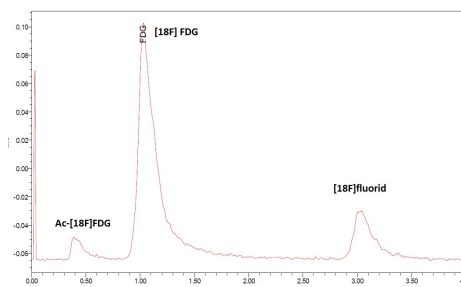
A pH2 és pH4 oldatokkal 1 ml/perc áramlásnál nem látható a [^{18}F]fluoridhoz tartozó csúcs 180 perc mérési idő alatt. A [^{18}F]fluorid meghatározó része ionvisszaszorított formában van ($\text{pK}_a=3,17$) és az állófázissal alkotott erős hidrogénhidas kötéssel magyarázható a nagy visszatartás. pH5 kémhatástól kezdve a pH7 pufferig haladva egyre kisebb retenciós idővel és szimmetrikusabb csúcsalakkal detektálható a [^{18}F]fluorid köszönhetően a döntően ionos jellegű kölcsönhatásnak. A következő lépésben vizsgáltuk a puffer oldat koncentrációjának hatását. Ehhez 5, 10, 25 és 50 mM koncentrációjú pH7 foszfát puffer oldatokat készítettünk. A puffer koncentráció növelésével a fluoridion egyre kisebb retenciós idővel jelenik meg. 5 mM esetén 4,363perc, 10 mM-nál 3,960perc, 25 mM-nál 3,560perc és 50 mM-nál 3,227 perc értéknek adódott a csúcsmaximum. Figyelembe véve, hogy a pufferhez acetonitrilt szükséges adni mind a kiindulási, mind a végső eluens esetén, célszerű az 5 mM-os puffert alkalmazni a keveredési nehézségek elkerülése végett.

A fenti eredmények birtokában az alábbi gradiens módszert ajánljuk. *A* eluens: 85/15 V/V% MeCN/foszfát puffer (pH7, 5 mM). *B* eluens: 5/95 V/V% MeCN/foszfát puffer (pH7, 5 mM). Gradiens profil: 0 perc 100% *A* - 0% *B*, 2 perc 100% *A* - 0% *B*, 3 perc 0% *A* - 100% *B*, 7 perc 0% *A* - 100% *B*. Áramlási sebesség: 2 ml/perc. Vizsgálati idő: 7 perc. Retenciós idő: 1,303 perc Ac-[^{18}F]FDG, 2,485 perc [^{18}F]FDG, [^{18}F]fluorid-ion 5,143perc. Csúcsfelbontás: Ac-[^{18}F]FDG és [^{18}F]FDG között 4,2, [^{18}F]FDG és a [^{18}F]fluorid-ion között 10,2 (5. ábra). A

módszer részleges validálását a komponensek jel/aktivitás linearitásán és a csúcsterület% ismételhetőségén át végeztük el. Tekintettel a F-18 109 perc felezési idejére, 3 felezési időn át 20 percenként injektálva a mintát hajtottuk végre a linearitási vizsgálatot. Adott időpontban mértük a komponensek aktivitását, amiből kiszámítottuk az injektálások időpontjához tartozó aktivitás értékeket, és ennek függvényében ábrázoltuk a csúcsterület értékeket. A $[^{18}\text{F}]\text{FDG}$ -hez tartozó csúcsterület% relatív standard deviációja (RSD%) 0,3%, a linearitási görbe R^2 értéke 0,9945. Az Ac- $[^{18}\text{F}]\text{FDG}$ -hez tartozó csúcsterület% RSD% értéke 4,8%, az R^2 értéke 0,9921. Az $[^{18}\text{F}]\text{fluorid}$ hoz tartozó csúcsterület% relatív standard deviációja 5,0 %, az R^2 értéke 0,9931. Tekintettel az $R^2 > 0,99$ és $\text{RSD}\% < 5\%$ követelményekre a kapott validálási paraméterek elfogadhatóak.



5. ábra: A radioaktív komponensek elválasztása HPLC módszerrel



6. ábra: A radioaktív komponensek elválasztása UPLC eljárással

A továbbiakban megkíséreltük a kifejlesztett HPLC módszert UPLC rendszerre transzferálni. Az alábbi kromatográfiás viszonyokat találtuk optimálisnak. *A* eluens: 90/10 V/V% MeCN/ammónium-acetát puffer (pH5, 50 mM). *B* eluens: 10/90 V/V% MeCN/ammónium-acetát puffer (pH10, 50 mM). Gradiens profil: 0 perc 100% *A* - 0% *B* 1,2 ml/perc, 1,20 perc 100% *A* - 0% *B* 1,2 ml/perc, 1,25 perc 0% *A* - 100% *B* 0,6 ml/perc, 1,50 perc 0% *A* - 100% *B* 0,4 ml/perc, 5,00 perc 0% *A* - 100% *B* 0,4 ml/perc. A módszerrel mindössze négy perc a mérési idő. Az Ac- $[^{18}\text{F}]\text{FDG}$ 0,393 perc, a $[^{18}\text{F}]\text{FDG}$ 1,024 perc, a $[^{18}\text{F}]\text{fluorid}$ 3,045perc retenciós idővel eluálódik. Az Ac- $[^{18}\text{F}]\text{FDG}$ és a $[^{18}\text{F}]\text{FDG}$ csúcs közötti felbontás 2,8, a $[^{18}\text{F}]\text{FDG}$ és a $[^{18}\text{F}]\text{fluorid}$ között 6,9 (6. ábra). A validálási protokoll során a lineáris regressziós koefficiens (R^2) tekintetében a 0,9968-0,9974 közötti értékeket kaptunk, míg az $\text{RSD}\%$ 2-10% között mozgott.

V. Összegzés

Munkánk során sikeresen megvalósítottuk a $[^{18}\text{F}]\text{FDG}$, Ac- $[^{18}\text{F}]\text{FDG}$ és $[^{18}\text{F}]\text{fluorid}$ elválasztását HILIC kromatográfiás módszerrel HPLC és UPLC technikák segítségével. Gradiens elúció mellett a komponensek közötti csúcsfelbontás meghaladta a küszöbhatárként elfogadott 1,5 rezolúció értéket. A gyógyszer felszabadítása szempontjából kritikusnak számító vizsgálati idő a HPLC eljárás esetén 7 perc, ugyanakkor az UPLC technika segítségével 4 percre csökkenthető. A kifejlesztett gyors kromatográfiás eljárások a linearitás és ismételhetőség tekintetében megfeleltek a validálási követelményeknek.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] J. M. Ollinger, J. A. Fessler, Positron-Emission Tomography, *IEEE Signal Processing Magazine*, January **1997**, 43-55.
- [2] K. Hamacher, H. H. Coenen, G. J. Stöcklin, *Nucl. Med.*, **1986**, 27, 235-238.
- [3] Ph.Hg.VIII.–Ph.Eur.6.2-1, Fluodeoxyglucosi (^{18}F) sol. ini., 07/2008:1325 cikkely.
- [4] ICH, Q2(R1)Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology, **1994**.

ARZÉN IZOTÓPOK ELVÁLASZTÁSA ÚJ, FOLYADÉKKROMATOGRÁFIÁS MÓDSZERREL ÉS ÚJ JELÖLÉSI STRATÉGIA KIDOLGOZÁSA

Z. Oláh^{*1}, Z. Szűcs², R. Dóczy¹

¹ BME-NTI, 1111, Budapest, Műegyetem rakpart 3.

² Atommagkutató Intézet Magyar Tudományos Akadémia, 4026, Debrecen, Bem tér 18/c.

Absztrakt/Kivonat

Új, nagyhatékonyságú folyadék kromatográfiás (High Performance Liquid Chromatography) eljárást fejlesztettem ⁷⁷As izotóp elválasztására besugárzott GeO₂ targettől. Az arzén oxidációs állapotának ellenőrzésére vékonyréteg kromatográfiás módszert alkalmaztam. Az elválasztott ⁷⁷As frakció radionuklidos tisztasága 99.91% volt. A kidolgozott módszert adaptáltam ciklotronnal előállított ⁷⁴As izotóp esetén is, ahol az elválasztott ⁷⁴As-frakciót liponsavval történő jelölési módszer optimalizálására használtam fel. A jelölés hatásfoka 99.50% volt. A jelzett liponsavat liposzómába kötve biomolekuláris radiógyógyszer nyerhető.

Abstract

New, high-performance liquid chromatography related to thin layer chromatography and gamma spectroscopy technique has been developed to isolate ⁷⁷As from ^{nat}GeO₂. The oxidation state of the separated ⁷⁷As fraction was verified to apply thin layer chromatography. The radionuclidic purity was found to be 99.91%. The presented method was applied to separate cyclotron irradiated ⁷⁴As from ^{nat}GeO₂. The separated fraction was utilized to optimize labelling process with lipoic acid. Yield of the labelling was found to be 99.50%. The labelled lipoic acid can be inserted into a liposome to get a biomolecular radiopharmaceutical.

I. BEVEZETÉS

Az arzén-izotópjai egyre fontosabb szerepet kapnak a radioizotópok között. A ⁷⁷As β⁻ bomlása lévén a terápiában lehet értékes; a ⁷⁴As egyaránt β⁻ és β⁺ bomló, így személyre szabott kezelést tesz lehetővé a terasztikában (diagnosztika és terápia) [1].

Az arzén-77 előnyös tulajdonsága, hogy reaktorban hordozómentesen állítható elő természetes germánium-dioxid targetből a ⁷⁶Ge(n,γ)⁷⁷Ge magreakcióval, ahol a keletkezett ⁷⁷Ge tovább bomlik ⁷⁷As izotóppá 11.3 h felezési idővel [2].

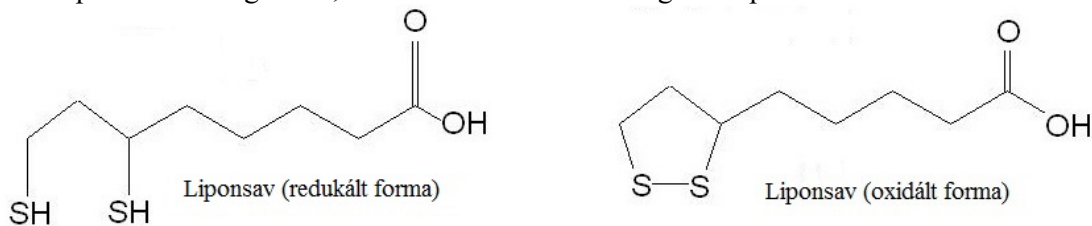
A ⁷⁷As/⁷⁷Ge rendszer megfelelő radiokémiai elválasztástechnikák optimalizálására, köszönhetően a ⁷⁷Ge gamma-vonalának (E_{max}=264.44 keV) és a ⁷⁷As gamma-vonalának (E_{max}=239.01 keV), amelyekkel az elválasztási lépéseket nyomon követhetjük gamma spektroszkópiával. Továbbá azért is, mert az arzén-77 kémiai viselkedése ugyanaz, mint a stabil és a többi radioaktív arzén izotópé.

Ciklotronnal előállított izotópok esetén célszerű optimalizált elválasztási módszert alkalmazni, mert ebben az esetben a germánium közvetlenül arzéná alakul a magreakcióban – ⁷⁴Ge(p,n)⁷⁴As –, nem keletkezik radioaktív germánium, csak inaktív módszerrel tudjuk mérni.

Az ioncserés elválasztás elterjedt szeparációs módszer, különösen az oszlopkromatográfiás típusa. A legtöbb ⁷⁷As/⁷⁷Ge rendszer nagy koncentrációjú savoldatokat alkalmaz (pl., >8 M HNO₃, HF, HCl), ezek nem használhatók a későbbi jelölési reakciókban. Az általunk fejlesztett módszerben 50 mM koncentrációjú lúgos és savas oldatot alkalmazunk, ez sokkal elfogadhatóbb a későbbi, jelölést előkészítő lépésekben [3].

A liponsav ígéretes radiogyógyszer jelölt, mivel a szervezetben megtalálható több enzimnek is a kofaktora. Munkám során ^{74}As izotóppal jelöltem a liponsavat, a jelölési reakció körülményeinek szisztematikus vizsgálatával.

A liponsavnak létezik redukált és oxidált formája, mint az 1. ábrán is látható. Az utóbbiban nincsenek szabad tiol csoportok, amikkel az arzén erős kovalens kötést tud létrehozni, ezért redukált liponsavval dolgoztam, ahol mind a két kén-hidrogén csoport szabad.



1. ábra: Liponsav molekula oxidált és redukált formája

II. KÍSÉRLETI MUNKA

A. Az arzén izotópok előállítása

$^{74}\text{GeO}_2$ mintát sugaraztunk be a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Oktatóreaktorában egy óra időtartamra, 100 kW teljesítményen, $2.32 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2\text{s}$ ($\pm 3.5\%$) termikus neutron fluxussal. A besugárzott mintát egy napig hűtöttük, hogy maximális arzén-77 aktivitás keletkezzen.

$^{74}\text{GeO}_2$ mintát sugaraztunk be a Jülichi Bébi-ciklotronban 9 óra időtartamra 16,5 MeV energiával. A besugárzott mintát 10 napig hűtöttük, egyrészt, hogy megfelelő arzén-74 aktivitás ($T_{1/2}=17.8$ nap) legyen a mintában, másrészt az arzén-72 aktivitás ($T_{1/2}=1.1$ nap) a lehető legkisebb szintre csökkenjen a mintában [4].

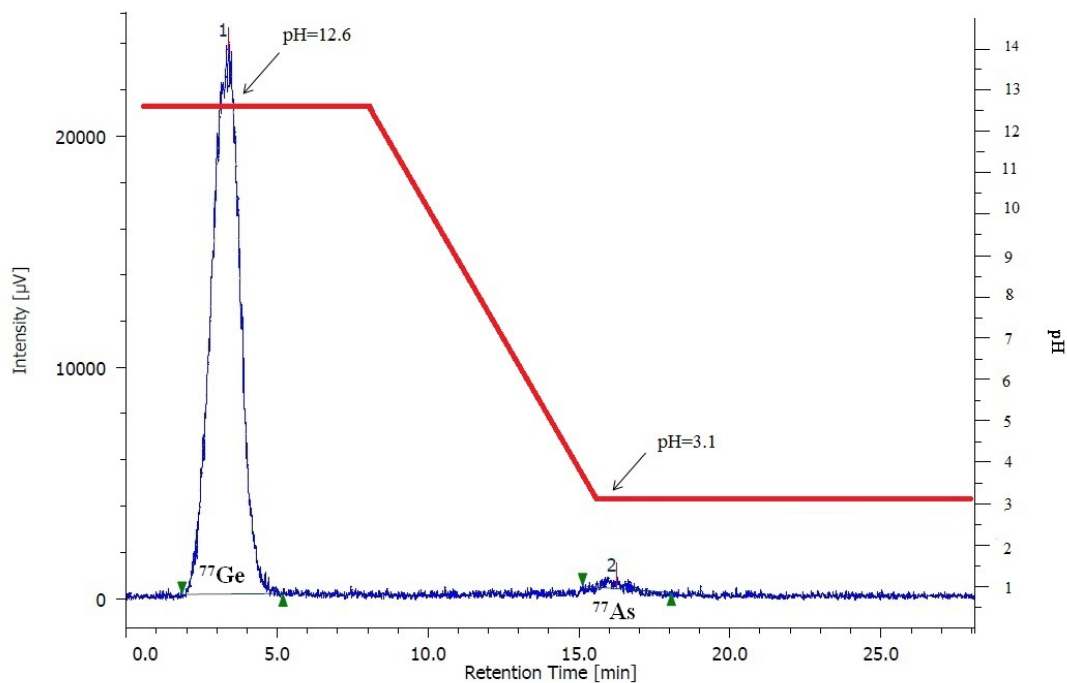
Az összes besugárzásnál 100 mg GeO_2 -ot használtuk.

B. Anyagok és eszközök

A besugárzott minták és az elválasztott frakciók mérése nagy tisztaságú germánium detektorral (Canberra Industries) történt, a spektrum kiértékelése a Genie-2000 (Version 3.2) szoftverrel. A detektoron elvégeztem a hatásfok- és energia kalibrációt hitelesített pontforrásokkal. A holt idő minden mérésnél 1% alatt volt. Az elválasztás nyomonkövetésére a következő gamma csúcsokat használtam: 238.99 keV (^{77}As), 211.03 keV (^{77}Ge), 595.0 keV (^{74}As). A ^{77}Ge legintenzívebb csúcsát (264.44 keV) azért nem használtam a számolásokhoz, mert átfed a ^{75}Se csúcsával (264.6 keV), ami egy Jahn által is leírt szennyező a mintában [5]. A gamma-energiákat és gyakoriságokat a *Table of Radioactive Isotopes*-ből vettem.

Minden kromatográfiás kísérletet a *Jasco Pu-2089* HPLC rendszeren végeztem (ABL&E-JASCO), ami egy kvaterner pumpa rendszerből, *Rheodyne 7725i* 100 μl mintabevivő loop-ból, *UV-2075* UV detektorból, és egy γ -RAM Model radioaktív detektorból (NaI(Tl) kristály) áll. A kromatogramokat a *ScintFlow SA* szoftver (version 1.0) segítségével értékeltem ki.

A besugárzott GeO_2 pasztillát 3 ml, 100 mM NaOH-ban, 70 °C-on oldottam fel. Az oldódás 20 percig tartott, közben kevertetem a mintát. Ekkor az oldatban As(III), As(V) és Ge(IV) oxidációs állapotban voltak az izotópok. 100 μl H_2O_2 -t adtam a mintához, hogy az As(III) As(V)-é oxidálódjon. 10 perc kevertetés után, 10 perc 100 °C-os forralás alatt a H_2O_2 teljes mennyisége elbomlott. Az elválasztáshoz *Pharmacia HR5/5* kromatográfiás oszlopot használtam *Fractogel® EMD TMAE 650* 20-40 μm részecske átmérőjű erős anioncserélő oszloptöltettel. A HPLC oszlopot 10 perces 1 ml/perc áramlási sebességű vizes mosás után 50 mM NaOH oldattal kondicionáltam 50 percig, 1ml/perc áramlási sebességgel. 500 μl mintát injektáltam, amit az alábbi vezérlési eljárással választottam el: 50 mM NaOH-ot alkalmaztam 8 percig, utána pedig lineáris gradienst 8-16 perc között, NaOH-ról 50 mM HCOOH -ra váltva. Az áramlási sebesség végig 1 ml/perc volt. A kromatogram csúcsait a detektálás után frakciónként gyűjtöttem, és gamma spektrométerrel detektáltam. A 2. ábrán az elválasztás utáni kromatogram látható $^{77}\text{As}/^{77}\text{Ge}$ esetén. Az UV detektort nem használtam, mert sem az arzénnek, sem a germániumnak nincs UV elnyelése [6]. A kidolgozott folyadékkromatográfiás módszert sikeresen alkalmaztam $^{\text{nat}}\text{GeO}_2/^{74}\text{As}$ rendszer esetén is.



2. ábra: $^{77}\text{As}/\text{GeO}_2$ rendszer kromatogramja elválasztás után

D. Liponsav jelölése

Az elválasztott ^{74}As frakciót liponsav jelölésére használtam. Az As(V) frakciót redukáltam As(III)-á, majd az oldathoz puffert adagolva, a megfelelő pH beállítása után adott koncentrációjú liponsavat adtam. Szisztematikusan vizsgáltam az oldat pH-ját, a liponsav koncentrációját, a reakció hőmérsékletét, illetve a reakcióidőt. A ^{74}As -liponsav analízishez *Chromolith* (50*3 mm) típusú monolit kromatográfiás oszlopot használtam.

III. EREDMÉNYEK

A. Az elválasztás minősége

A pH gradiensen alapuló elválasztásnál H_2O_2 hozzáadása nélkül az As(III)-at nem sikerült elválasztani a Ge(IV)-től, nagyon kicsi pK_a különbségüknek köszönhetően (lásd 1. táblázat). H_2O_2 hozzáadásával és pH-gradiens (12.6-2) alkalmazásával az As(V)-öt sikerült elválasztani a Ge(IV)-től. A frakciókat műanyag well-kémcsövekbe gyűjtöttem, és nagy tisztaságú germánium detektoron felvettem a gamma spektrumukat.

A gamma spektrumok segítségével kiszámoltam, hogy a ^{77}As frakció radionuklidos tisztasága 99.91% és a ^{77}Ge frakció radionuklidos tisztasága pedig 98.74%. Az elválasztott arzén frakció ^{74}As és ^{77}As izotóp esetén is +5-ös oxidációs állapotban van.

B. A jelölési reakció optimalizálása

A sikeresen redukált As(III) oldatot használtam fel a liponsavval történő jelölés optimalizálására. A redukálás körülményeit egy másik írásomban publikálom. A jelölési reakció körülményeit, úgymint a reakcióidő, a reakció hőmérséklete, a liponsav koncentrációja és az oldat pH-ja, szisztematikusan vizsgáltam.

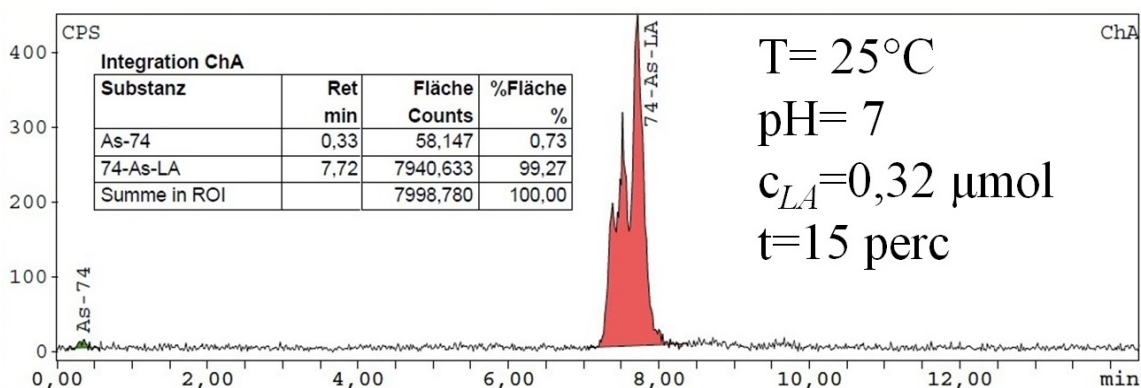
A reakció hőmérsékletét 25 °C és 95 °C között tanulmányoztam, 10 °C-os lépésenként. A jelölési hatások minden esetben 99.1% felett volt, tehát a hőmérséklet emelése nem befolyásolta a jelölési reakció végbemenetelét.

A reakció időt a következő esetekben vizsgáltam: 5, 10, 15, 20 és 25 perc. Az optimális reakcióidő 15 perc, emelésével a jelölési hatásfok nem változik, alatta viszont még nem éri el a 99.1%-ot.

Az oldat pH-ját analizáltam pH=1,00-13,00 között pH=2 lépésközzel. A reakció oldat optimális pH-ja pH=7, csökkentésével pH egységenként kb. 15%-kal csökken a jelölési hatásfok. A pH emelésével drasztikusan lecsökken a reakció hatásfoka, pH=9 esetén 19,85%-ra és további pH egységenkénti emeléssel további 8%-ot csökken.

A liponsav oldat koncentrációját 3,20 μmol és 0,32 nmol között tartományban vizsgáltam, mindig a 32 μmol os törzsoldatot hígítva. Az ideális koncentráció 0,32 μmol , a koncentráció további növelésével nem változik a jelölési hatásfok, míg a koncentráció csökkenésével a reakció hatásfoka jelentősen lecsökken, 0,032 μmol esetén már 60%-ra csökken a reakció hatásfoka.

Az optimális jelölési reakció körülményeit a 2. ábrán tüntettem fel.



1. ábra: ^{74}As izotóppal jelzett liponsav kromatogramja elválasztás után, az optimális jelölési reakció körülményeivel

IV. ÖSSZEFOGLALÁS

Új, folyadékkromatográfiás eljárást fejlesztettem ^{77}As izotóp elválasztására besugárzott germánium-dioxidtól. Az elválasztási módszer gyors, a folyadékkromatográfiás rendszer automatizáltsága miatt az oszlop kondicionálása párhuzamosan végezhető a mintaelőkészítési lépésekkel, így az egész eljárás a minta feloldásától az elválasztott arzén-frakció gyűjtéséig 1,5 órát vesz igénybe. A folyadékkromatográfiás rendszernek köszönhetően az elválasztási folyamat zárt rendszerben történik.

A mintaelőkészítés egyszerű, és az elválasztási folyamat általános vegyszereket használ. Másik előnye, hogy a germánium-dioxidot lúgban oldjuk fel, és a savas oldással ellentétben itt nem keletkeznek illékony komponensek, mint például germánium-tetraklorid.

A legtöbb orvosi és biokémiai alkalmazáshoz +3 oxidációs állapotú arzénra van szükség. A HPLC-s elválasztás után az arzén +5 oxidációs állapotban van, ami közvetlenül felhasználható környezetvédelmi vagy egyéb nyomjelzési célokra [7].

A módszer hiányossága a kis mintabeviteli térfogat, amit preparatív oszlop és nagyobb injektor alkalmazásával lehet kiküszöbölni, ez további vizsgálatokat igényel. A preparatív mennyiség lehetővé teszi, hogy az ^{77}As izotóppal jelölt radiogyógyszert a terápiában, a ^{74}As izotóppal jelöltet pedig a teranostikában alkalmazzuk.

A liponsavas jelölési módszer ehhez az alkalmazáshoz egy lépéssel visz közelebb, mert az izotóppal jelölt liponsav önmagában is radiogyógyszerré válhat a szükséges, széleskörű ellenőrző vizsgálatok után. Másik lehetséges módszer, hogy a jelölt liponsavat egy liposzómához (Olyan biomolekula, ami természetes foszfolipid molekulákból épül fel, a hidrofíli foszfát fejek kifelé, illetve a liposzóma belseje fele néznek.) kapcsoljuk, vagy bejuttatjuk a liposzómába, így sokkal szélesebb körben felhasználható radiogyógyszert nyerhetünk, mert a liposzóma jó sejtközi szállító eszköz.

A munka a TÉT_12_DE-1-2013-0013 projekt keretén belül valósult meg.

V. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] **Oláh, Z.**, 2016. Izotópok a gyógyítás szolgálatában. Az arzén reneszánsza. Élet és tudomány 71. évf. 29. sz.
- [2] **Oláh, Z.**, Szűcs, Z., Varga, Z., Dóczi, R., 2015. Development of $^{77}\text{Ge}/^{77}\text{As}$ parent-daughter system for periodic removal of ^{77}As for environmental sanitation and biochemical purposes. *Radiochim. Acta* 103 (12), 871-877.
- [3] **Oláh, Z.**, Kremmer, T., Vogg, A.T., Varga, Z., Szűcs, Z., Neumaier, B., Dóczi, R., 2016. Novel anion exchange chromatography methods for nca. Arsenic separation. *Appl. Radiat. Isot.* *Submitted*
- [4] Basile, D., B. Irrattari, C., Bonardi, M., Goetz, L., Sabbioni, E., Salomone, A., 1981. Excitation Functions and Production of Arsenic Radioisotopes for Environmental Toxicology and Biomedical Purposes. *Appl. Radiat. Isot.* 32, 403-410.
- [5] Jahn, M., 2009. Nicht geträgerte Radioarsenisotope: Ihre Herstellung, Abtrennung und Markierung von Proteinen. Ph.D. thesis in German, Johannes Gutenberg University Mainz, Germany.
- [6] Bartyzel, M., Klos, M., Misiak, R., Ochab, E., Petelenz, B., 2004. Cyclotron production, separation and quality control of ^{73}As . Methods for the preparation, separation and quality control radioactive isotopes produced in cyclotrons in IFJ PAN, Report No. 1956/C., <http://www.ifj.edu.pl/publ/reports/2004/1956.pdf?lang=pl>
- [7] Szűcs, Z., Kovács, B., **Oláh, Z.**, Dóczi, R., Maiti, M., Lahiri, S., 2014. Automated unit for separation of Arsenic by Iron doped Calcium alginate. In: One Century of the Discovery of Arsenicosis in Latin America (1914-2014) As 2014, Proceedings of the 5th International Congress on Arsenic in the Environment, May 11-16, 2014, Buenos Aires, Argentina, (Litter, M. I., Nicolli, H.B., Meichtry, M., Quici, N., Bundschuh, J., Bhattacharya, P., Naidu, R., ed.), CRC Press, Boca Raton, 189-191. (Scopus)

SEPARATION OF LANTHANIDES AND AMERICIUM IN LIQUID NUCLEAR WASTE BY EXTRACTION CHROMATOGRAPHY WITH DGA RESIN

Dénes Párkányi¹, László Szentmiklósi¹, Nóra Vajda²

¹ Nuclear Analysis and Radiography Department, Centre for Energy Research, Hungarian Academy of Sciences, 29-33 Konkoly Thege Miklós street 1121 Budapest, Hungary

² Radanal Ltd, 29-33 Konkoly Thege Miklós street 1121 Budapest, Hungary

Abstract

In the nuclear fuel cycle, several lanthanide and trivalent actinide isotopes are produced by fission or transmutation of the uranium fuel. These nuclides are usually present in low quantities and they are often pure alpha/beta emitters. Based on these two features they are classified as difficult-to-measure nuclides (DMNs). In order to analyze these DMNs successfully, a separation procedure using extraction chromatography with DGA resin (diglycolamine derivative) was developed, preparatory to the radiochemical detection. To optimize and verify the separation of the elements, short-lived gamma-emitter lanthanide isotopes – prepared by neutron capture in the reactor core – as well as Am-241 tracer were used. Promising results were obtained for the applicability of the column separation of lanthanides and americium from nuclear waste, following a pre-concentration - group-precipitation step. Ce-144, Pm-147, Eu-154, Eu-155 and Am-241 became detectable in the separated fractions with liquid scintillation counting (LS) and/or sophisticated gamma-spectrometry.

Absztrakt

A nukleáris üzemanyagciklus során az urán üzemanyag hasadásából vagy transzmutációjából lantanida illetve háromértékű aktinida izotópok keletkeznek. Ezen nuklidok általában kis mennyiségben képződnek és/vagy tiszta alfa- vagy béta-bomlók. Ezen komponenseket körülményes detektálásuk miatt összefoglalóan nehezen mérhető nuklidoknak (NMN) nevezzük. A nehezen mérhető lantanida illetve minor aktinida izotópok sikeres elemzéséhez egy extrakciós kromatográfiás elválasztást fejlesztettünk DGA gyanta (di-glikol-amin származék) használatával. A kromatográfiás módszer optimalizálásához Am-241 nyomjelzőt, valamint az adott elemek neutron aktiváció segítségével előállítható, rövid felezési idejű és gamma-spektroszkópiával jól detektálható más izotópjait használtunk. Egy dúsítási – csoport-leválasztási lépést követően megfelelő eredményt kaptuk a lantanidák és aktinidák oszlopon történő elválasztására valódi nukleáris hulladék mintákból. A Ce-144, Pm-147, Eu-154, Eu-155 és Am-241 detektálhatóvá vált az elválasztott frakciókban folyadékszintillációs (LSC) berendezéssel és/vagy gamma spektrometriával.

I. INTRODUCTION

Lanthanide and trivalent actinide isotopes without well-detectable gamma-emission are often classified as difficult-to-measure nuclides (DMN). Generally, they are present in the nuclear waste only in small amounts. Selective determination of these products requires the consecutive application of chemical separation and highly-sensitive radiation detection techniques, such as liquid-scintillation counting (LSC), alpha-spectrometry or ICP-MS. In case of gamma emitting nuclides, chemical separation often makes the detection possible even if the gamma emitters are present only in low quantity relative to other dominant matrix nuclides, such as Cs-137 and Co-60.

The goal of our study is to quantify the lanthanide and trivalent (or also known as minor) actinide isotopes present in nuclear waste. Lanthanides are mainly produced by fission in nuclear reactors. Most of these products have short half-life, but two relatively long-lived ones, Pm-147

($T_{1/2}=2.6\text{y}$) and Sm-151 ($T_{1/2}=90$), belong to the DMN group. They are pure beta-emitters produced by reasonably high fission yield (Pm-147: 6%, Sm-151: 0.4% from U-235). The isobaric interference with stable isotopes Sm-147 and Eu-151 make the mass spectrometry determination imprecise. Furthermore Ce-144, Eu-154 and Eu-155 are also abundant lanthanide radionuclides in the nuclear waste.

A major part of radiotoxicity is attributed to the alpha-emitting minor-actinides in nuclear waste, such as Am-241, Cm-243, Cm-244, produced by transmutation. They have chemical similarity to the lanthanides, so from practical side, it is worthwhile to treat the two groups together.

Chemical separation techniques are used for many decades in radiochemical applications. Our goal was to develop an easy-to-use but still efficient column extraction chromatographic method for the separation of the above mentioned nuclides. The N,N,N',N' tetraoctyl-diglycolamide resin or TODGA (commercialized as DGA resin by Triskem International) has extremely high capacity factors ($k'>10^4$) for trivalent lanthanides and actinides in concentrated mineral-acid solutions (e.g. 3M HNO_3 used in this study). After the binding, the components can be selectively eluted with a diluted form of the same acid [2,3].

The neutron activation opportunities available at Budapest Research Reactor made possible to produce and use easy-to-measure lanthanide nuclides instead of the corresponding difficult-to-measure isotopes to study the behavior of the mentioned elements in DGA resin filled column, optimize the separation procedure, and verify the results, i.e. the gamma-emitter nuclides can be conveniently detected at a low-level gamma-spectrometry station

II. MEASUREMENT AND METHODOLOGY

a. Equipment of column extraction chromatography

A jacketed glass column (Figure 1.) of 280 mm length and 2.5 mm diameter, filled with about 0.6 g DGA resin was used. A LF BT50S DG10-2 type peristaltic pump was used to pass the solvents through the resin bed with a flow rate of $0.1\text{-}0.25\text{ cm}^3$. The column can be heated with water flow (typically 40°C) from an external thermostat to keep constant and well-regulated temperature. During the elution, $0.5\text{-}2.0\text{ cm}^3$ fractions were collected.

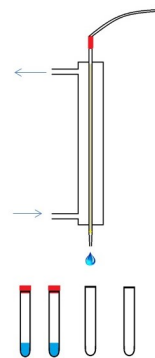


Figure 1.: Schematic view of the applied column chromatography apparatus and the fraction collecting

b. Gamma-emitter radioactive tracer production

To optimize the separation parameters (temperature, flow-rate, acid dilution) of the lanthanide and minor actinide elements gamma-emitter radioactive tracers were applied instead of their corresponding DMN isotopes. These gamma-emitter tracers (examples listed in Table 1) were produced by thermal neutron capture from inactive reagents (present in pure oxide or nitrate form) with irradiation at well-thermalized vertical channels of the Budapest Research Reactor (thermal-to-epithermal ratio was larger than 35). The thermal-equivalent neutron fluxes in the channels (No.17 and fast rabbit irradiation channel) were 2.0×10^{13} and $5.3 \times 10^{13}\text{ cm}^{-2}\text{ s}^{-1}$, respectively [4].

Lanthanide radioactive tracer	Half-life	Gamma energy (keV)
La-139(n γ) La-140	1.7 d	1596.2, 487.1, 328.8
Ce-140(n γ) Ce-141	32.5 d	145.4
Nd-146(n γ) Nd-147	11.0 d	91.1
Nd-150(n γ) Nd-151 (β^-) Pm-151	1.2 d	340.1
Sm-152(n γ) Sm-153	1.9 d	103.2
Sm-144(n γ) Sm-145	340 d	61.2
Sm-154(n γ) Sm-155 (β^-) Eu-155	4.8 y	86.5, 105.3
Eu-151(n γ) Eu-152	13.5 y	121.8, 1408.0
Gd-152(n γ) Gd-153	240.4 d	97.4
Tb-159(n γ) Tb-160	72.3 d	879.4, 298.6, 966.1
Ho-165(n γ) Ho-166	1.1 d	80.6

Table 1. Selected lanthanide radioactive tracers produced by thermal neutron capture with easy-to-measure gamma-energy examples

Optimization of the irradiation conditions was achieved using a computer program called NAAPRO [5]. Using the prepared lanthanide (and Am-241 if necessary) radiotracers, the appropriate loading mixture could be prepared for the experimental work, where the typical activities were 0.5-10 kBq per nuclide, so in general below the legal clearance limits.

c. Nuclear waste sample preparation and column separation

Two different samples from liquid nuclear waste storage containers of a nuclear power plant were investigated; they will be referred to as sample A and B. The separation of lanthanides and trivalent actinides from the main activity of nuclear waste (e.g. Cs-134, Cs-137, Ag-110m, Sb-125) was carried out by a co-precipitation step using 5M hydrofluoric acid. Later, 100 ml of each sample was quasy- evaporated and digested with cc. HNO₃. During the digestion about 1 kBq of Tb-160 radiotracer was mixed to the sample to indicate the elemental recovery of lanthanides. Tb-160 has long enough half-life for detection throughout the whole chain of analysis ($T_{1/2}$ =72.3 d) and much higher capacity factor (k') in the applied DGA resin. The k' difference was large enough to allow a good separation from other lanthanides [2,3]. Sample A contained also added Nd-147, Pm-151, Sm-153 to reveal the performance of separation on the DGA filled column.

It is known that lanthanides and trivalent actinides form very insoluble precipitate [6] with fluoride ions. Therefore the samples were diluted with 1M HCl to 200 ml and 60 ml 40% HF together with ~1mg inactive La carrier (1 ml of 1 mg/ml LaNO₃ solution) was added to this solution (experiences show it helps the co-precipitation of lanthanides). The mixtures were stirred for overnight. After filtration (using a 0.2 μ m pore size membrane) the precipitate could be dissolved in 20 ml 3M HNO₃ and 0.5 g H₃BO₃. Therefore all investigated nuclides were transformed to the same inorganic matrix, a considerable advantage of our preparation method. Activity measurement of Tb-160 determined the total elemental recovery of lanthanides and trivalent actinides throughout these steps.

DGA binding was achieved always from 3M HNO₃ media, whereas the eluant was 0.03M HNO₃. Europium and Tb can be easier eluted using 1M HCl. The separation temperature was 40 °C, the flow rate was 0.2 cm³/min for sample A and 0.14 cm³/min for sample B. 1 cm³ fractions for sample A and 2 cm³ for sample B were collected.

d. Radiation detection techniques

Easy-to-measure radioactive tracers were detected at our well-shielded gamma-spectrometer in the NAA laboratory, equipped with a 36% relative efficiency, n-type HPGe detector (Canberra GC3618) and with Ortec DSPEC 502 digital electronics [4]. The activities of the fractions could be measured at contact geometry within 5 minute acquisition times. For the spectrum evaluation, isotope identification and activity determination the Hyperlab 2013.1 software was used [7].

On the other hand, DMNs, such as Pm-147 and Sm-151, are detectable only by their beta-radiations. For this purpose, the separated fractions of the nuclear waste were analyzed with a Perkin Elmer TriCarb TR 2800 liquid scintillation instrument. ProSafe HC scintillation cocktail was used (10 cm³ per sample), which is ideal for aqueous solutions. This technique is suitable for detection alpha-particles too [8]. The measurement time was 900 minutes per fraction.

Certain nuclides (i.e.: Ce-144, Eu-154, Eu-155 and Am-241) emit gamma radiation, but only at very low energies, therefore they are still regarded as DMN with the conventional instrumentation. However, these radionuclides could still be detected using a dedicated low-energy, high-resolution Ge detector (Canberra GL 1015R LeGe) [9] placed inside a low-level counting chamber [10]. This configuration allowed for good selectivity and detection limits.

III. RESULTS AND DISCUSSION

a. Column-separation of lanthanides and Am-241 on DGA

A typical elution profile of our separation is shown in Figure 2 for an experiment with neutron-activated radioactive tracers only. The components can be eluted according to increasing atomic numbers. The neighboring elements are slightly overlapping, but the main parts of the components can be effectively separated from each other.

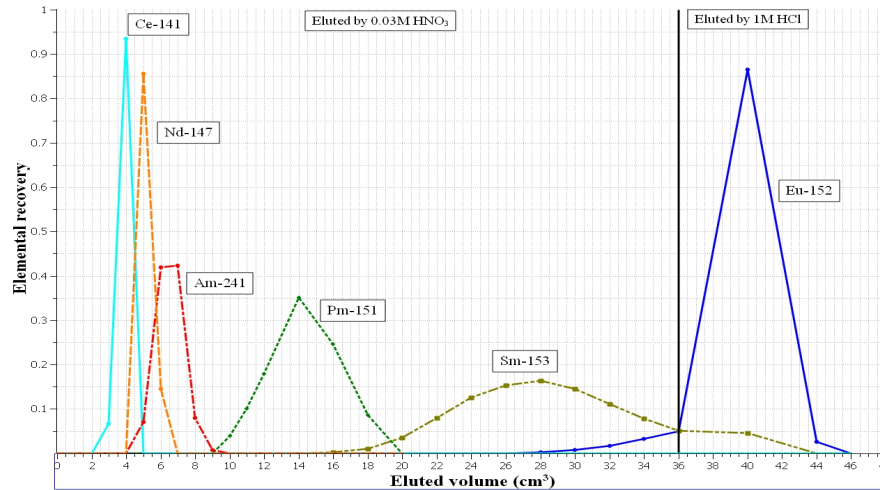


Figure 2. Elution chromatogram of lanthanides and Am-241 on DGA filled column, T=40°C, flow-rate 0.2 cm³/min

b. Detection of fission and transmutation products in nuclear waste after separation

The „optimized” separation method was found to be applicable for the lanthanide and minor-actinide separation in our experiment with real liquid nuclear waste samples. The 0.7-0.8 recovery factor deduced from Tb-160 for the complete sample preparation was also quite acceptable.

Sample A contained various lanthanide tracers; with this sample the quality of separation was investigated. On the other hand, the presence of the radiotracers made the LSC detection

difficult. Contrary, sample B contained only the Tb-160 tracer (it is eluted far enough after Eu), where the relevant fractions could be investigated with LSC (see the spectra in Figure 3). The separation quality was confirmed here with lanthanide tracer in another aliquot, using identical separation procedures and the same DGA column. The confirmation happened using identical separation conditions to the nuclear waste sample B.

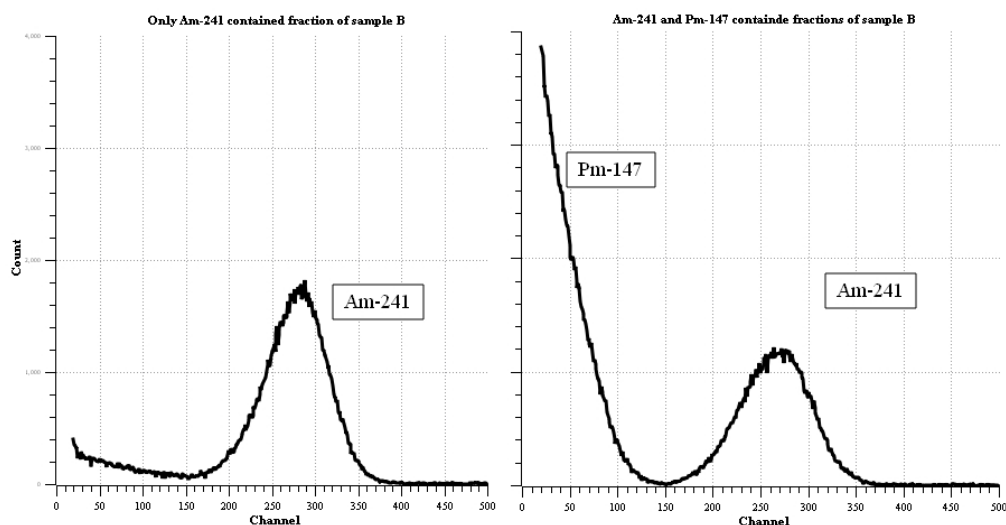


Figure 3.: LSC spectra of the Am-241 and Pm-147 containing fractions of nuclear waste sample B

The right panel of Figure 3 shows that Pm-147 (detected by its low-energy beta-radiation) and Am-241 (detected via the alpha-particle) could be simultaneously analyzed with LSC from the same fraction. Approximately 0.25 Bq/cm^3 of Am-241 and 0.23 Bq/cm^3 of Pm-147 in sample B were quantified from LSC measurements; the relative uncertainty was estimated to 5-10%.

Ce-144 gamma-emitter in sample A, Eu-154 and Eu-155 in sample B could be detected successfully with gamma-spectrometry in the separated fractions with the low-level counting chambers [7,9,10]. Cross-validation of LSC and gamma-spectrometry measurements are still in progress.

IV. CONCLUSIONS

Lanthanides and minor-actinides from liquid nuclear waste could be co-precipitated with LaF₃ in acidic environment, the recovery of these elements was determined with a Tb-160 tracer. Promising results were achieved with the applied extraction separation method for lanthanides and Am-241, using DGA-filled column. The separated lanthanide elements overlapped slightly in the chromatogram, but the procedure was found to be adequate to investigate the in nuclear waste.

Two DMN nuclides, Am-242 and Pm-147, were determined in the appropriate fractions with LSC. Low quantity gamma-emitters, such as Ce-144, Eu-154, Eu-155 became observable after the co-precipitation and separation and using a low-energy Ge detection. For investigation of the remaining DMNs, additional radiochemical detection techniques, such as alpha-spectrometry and ICP-MS will be involved, subsequently to the proven preparation and separation steps.

REFERENCES

- [1] Lehto, J., Hou, X., 2011. Index, in: Chemistry and Analysis of Radionuclides. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [2] Horwitz, E.P., McAlister, D.R., Bond, A.H., Barrans, R.E., 2005. Novel Extraction of Chromatographic Resins Based on Tetraalkyldiglycolamides: Characterization and Potential Applications. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **23**, 319–344.
- [3] Pourmand, A., Dauphas, N., 2010. Distribution coefficients of 60 elements on TODGA resin: Application to Ca, Lu, Hf, U and Th isotope geochemistry. *Talanta* **81**, 741–753.
- [4] Szentmiklósi, L., Párkányi, D., Sziklai-László, I., 2016. Upgrade of the Budapest Neutron Activation Analysis laboratory. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **309**, 91–99.
- [5] Basenko, K.V., Berlizov, N.A., Malyuk, A.I., Tryshyn, V.V., 2005. NAAPRO: A code for predicting results and performance of neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **263**, 675–681.
- [6] Nash, K.L., Jensen, M.P., 2001. Analytical-scale separations of the lanthanides: a review of techniques and fundamentals. *Separation Science and Technology* **36**, 1257–1282.
- [7] Simonits, A., Östör, J., Kálvin, S., Fazekas, B., 2003. HyperLab: A new concept in gamma-ray spectrum analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **257**, 589–595.
- [8] Vajda, N., Kim, C.-K., 2010. Determination of ^{241}Am isotope: a review of analytical methodology. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **284**, 341–366.
- [9] Maróti, B., Szentmiklósi, L., Belgya, T., 2016. Comparison of low-energy and coaxial HPGe detectors for prompt gamma activation analysis of metallic samples. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, on-line first, DOI: 10.1007/s10967-016-4822-5
- [10] Kis, Z., Völgyesi, P., Szabó, Z., 2013. DÖME: revitalizing a low-background counting chamber and developing a radon-tight sample holder for gamma-ray spectroscopy measurements. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **298**, 2029–2035.

COMPARATIVE MEASUREMENTS ON CERTIFIED REFERENCE COPPER ALLOYS USING DIFFERENT PGAA SETTINGS

Boglárka Maróti^{*1}, László Szentmiklósi¹, Zsolt Révay², Tamás Belgya¹

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

²*Forschungsneutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz (FRM II), Technische Universität München,
Garching, Lichtenberg str. 1.*

Abstract

Prompt gamma activation analysis is an emerging non-destructive technique for metal analysis, in particular for bronzes. In the daily practice we realized several shortcomings of the standard PGAA procedure in this matrix. In the present study we worked out specialized experimental approaches to bypass these limitations. The approaches were tested on five pieces of IRMM-certified copper alloys (BCR-691), representing common bronze and brass types. X-ray fluorescence technique, a widespread non-destructive analytical technique of metals was also involved in the study for comparison. Certified reference values, available for the concentrations of four major additive components (As, Zn, Sn, and Pb), were compared with the results obtained by the various methods.

Absztrakt

A prompt gamma aktivációs analízis egy feltörekvő roncsolásmentes analitikai technika a fémek, azon belül is bronzminták összetétel-vizsgálatára. A napi gyakorlatban azonban a PGAA technika néhány korlátját tapasztaltuk ezen mátrix esetén. Kidolgoztunk és teszteltünk speciális méréstechnikákat, amelyekkel a tapasztalt problémák elkerülhetők. Ezeket az öt darabból álló hitelesített IRMM rézötvözet sorozat (BCR-691) segítségével vizsgáltuk, amely a bronz és sárgaréz mintákat jól reprezentálja. A fémvizsgálatban széleskörűen alkalmazott röntgenfluoreszcens módszerrel is végeztünk összehasonlító méréseket. Hitelesített érték a mintákat alkotó négy hozzáadott elem (As, Zn, Sn, Pb) koncentrációjára állt rendelkezésre, melyeket összevetettünk a speciális módszerekkel kapott eredményekkel.

I. INTRODUCTION

Currently, there is large interest in element analysis of bronze artefacts [1, 2], besides precious metal- and iron objects. The determined minor and trace components provide valuable information about the origins of the raw materials used for the casting, especially in the case of ancient objects dated before 1600 BC. Later, as recasting became more common, provenience analysis gets less definitive [3].

In the non-destructive chemical analysis of metals, methods based on characteristic X-ray detection are the most widespread, especially, the share of the analyses by handheld or portable X-ray fluorescence (pXRF) devices increases rapidly [4]. However its performance cannot compete with laboratory desktop instruments, due to performance limitations imposed by its portability and other attractive properties (e.g. small size, battery-operated, suitable for field works, easy-to-use, low operating cost). Complementary to X-ray based techniques that deliver surface concentration data, prompt gamma activation analysis (PGAA) was applied earlier in metal analysis [5, 6], in order to provide more representative bulk concentration data. In case of bronzes, the determination of minor and trace components with PGAA is limited, as the partial gamma-ray production cross section of the main component (Cu) [7] is dominant relative to other components of interest.

To bypass this inherent limitation of PGAA in bronze analysis, we started to investigate specialized measurement techniques, to analyze the most components with better attainable precision. The potential solutions were benchmarked using a IRMM BCR-691 certified reference material (CRM) that consists of five circular pieces of copper alloys (labelled as A to E), representing common ancient Cu-alloy types, and having certified concentrations for As, Zn, Sn and Pb [8]. Note, that the amounts of Mn, Fe, Ni and Sb are only informative values, not certified ones, therefore we assigned an uncertainty of 10% to their documented values [8].

In addition, pXRF method was also involved as it offers better detection limits for some components, however, it is known to suffer from bias due to presence of patina layer of ancient bronzes and poor representativity of non-homogeneous samples due to the limited excitation spot size and depth [3]. Using the CRMs we thought to avoid the concentration discrepancy caused by the surface-bulk compositional differences as well.

II. METHODOLOGY

A. PGAA-based methods

Conventional PGAA measurements were carried out at the Budapest Neutron Centre using a 27% HPGe and BGO Compton-suppressor system operated next to our beamline with $9 \times 10^7 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ thermal equivalent neutron flux [9]. To see whether the analysis results can be improved just by increasing the number of counts in the overall prompt gamma spectrum, and thereby making the statistical significance of the peaks better, additional **high-flux PGAA measurements** were carried out at the FRM II reactor in Garching, Germany [10].

In addition to this ‘brute-force approach’ we considered the following modifications of the standard PGAA experiment:

(1) **PGAA with a γ -attenuator** layer in between the sample and the detector, where our goal was to suppress the high count rate of the matrix element (Cu) concentrated in its low-energy peaks and thereby to enhance the relative abundance of the signals from the components of interest. A 10-mm thick Pb slab was used, thus the quantity of the detected low-energy gammas can be drastically reduced, while – when maintaining the same overall count rate – the specific count rates of high-energy peaks could be enhanced.

(2) **High-resolution PGAA** (based on a low-energy germanium (LEGe) detector) was used in order to detect the elements with intense lines below 500 keV and get rid of the counts in the high-energy spectrum region [11]. Using this configuration, we concentrated on the more selective identification and evaluation of the analytical lines, making some so far unreliable analytical peaks useful.

The spectrum evaluation in all cases was done with the Hypermet PC software [12], whereas the concentration calculation was carried out using Excel package called ProSpeRo [13, 14].

B. In-beam activation analysis

The idea of combining PGAA with **off-line counting** has arisen already in 2008 [15]. Even oversized samples (e.g. with dimensions not fitting in the maximum size of the capsules used at instrumental neutron activation analysis (INAA)) can be analyzed this way. The samples are irradiated in a guided cold-neutron beamline (while PGAA acquisition might take place), followed by the off-line counting of the induced radioactivity, performed separately with a HPGe detector in a low-background chamber [16], just like in INAA. Irradiations were made at both Budapest and Garching, representing medium and high-flux cases, but only the latter is reported here. The irradiation times of the samples were 2-5 minutes with a fluence rate of $3 \times 10^{10} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ [10]. Subsequently, three off-line measurements per sample were performed, the first immediately after the irradiation, the second after 30-60 minutes cooling time, and the third after 2-3 days. The concentration calculation relied on the gamma-ray catalogue by Blaauw [17] and the Excel utility by Révay [16].

C. X-ray fluorescence spectrometry (XRF)

The XRF measurements were carried out using an Innov-X Delta Premium type handheld XRF analyzer [18, 19]. This equipment is designed for the analysis of contemporary metal alloys, but it is suitable to analyze other materials (e.g. ores, soils) as well, where matrix-matched calibration is available. In our study, its Alloy Plus settings were applied, even though this mode of the instrument does report the As-content. The X-ray spot size was 3 mm ($\sim 7 \text{ mm}^2$) in diameter, therefore 5 measurements were carried out on both (polished and rear) sides of the alloy reference samples in order to meet the representativity specified in the certificate. Each measurement took 30 seconds, and elemental-composition calculation (based on the Fundamental Parameters approach) was done by the built-in software of the device.

III. RESULTS AND DISCUSSION

The results obtained using the methods detailed in the previous chapter are summarized in Figure 1. The charts in the left show the reliability of the results in units of E_n values. E_n values, as specified in the ISO/IEC 17025:2005 standard, were calculated using Equation (1), where x and R are the concentrations of a given element measured by the analysis and the reference value, respectively. σ_x and σ_R are their respective standard deviations.

$$E_n = \frac{x - R}{\sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_R^2}} \quad (1)$$

The right-hand side panels show the bias of the results relative to the reference values in percentages (Figure 1).

The outcome of our experiments can be summarized as follows:

- **Standard PGAA at Budapest** facility reported correctly the As, Ni, Cu, Pb concentrations, while Sn and Mn were overestimated, Sb was not detected.
- **PGAA with the gamma attenuator** provided results with better statistical precision for elements with high-energy lines, such as Pb, Mn and Ni, thanks to the higher number of counts acquired in their peaks. For BCR-691 A and E, Sn was found to be an outlier with this mode; the reason of this is still under investigation.
- In **high-resolution mode**, the LEGe detector has proven to be a useful addition to the standard PGAA system. The emerging high-intensity, often interfering gamma lines in the low-energy range could be successfully resolved by the LEGe detector. Therefore, additional to standard PGAA, the Sb content in the BCR-691 A, C, D and E samples could be determined based on low-energy gammas (Sample B does not contain Sb). For multiplets, the peak-fitting patterns significantly differed from that of the PGAA, so targeted nuclear-data measurements will be needed to arrive to correct concentrations. These standardization experiments are in progress.
- **The high-flux PGAA** did not give better trueness and precision than standard PGAA, as due to count rate effects the peaks became distorted even if a state of the art digital spectrometer is used. In addition random coincidence effects became statistically significant, biasing the count rates of major analytical lines.
- For **in-beam activation analysis**, although the exact irradiated sample mass is not known, the relative k_0 method can be applied. Using this approach, it has main importance, that all components present in the sample shall be detectable via radionuclides with medium half-lives. As sensitivities differ for prompt and decay gammas, elements with longer half-lives can be measured more precisely, while on the other hand matrix elements with shorter half-lives can be eliminated from the spectrum. The peak identification is also simplified in the case of off-line measurements, where background-level is lower, only few tens of peaks appear in the spectrum, contrary to the 700-800 peaks present in the prompt gamma spectrum of copper-alloys. In the chemical composition determination and calculation the second measurements (after 30-60 minutes of cooling time) were the most useful. Short-lived radionuclides decay away by the end

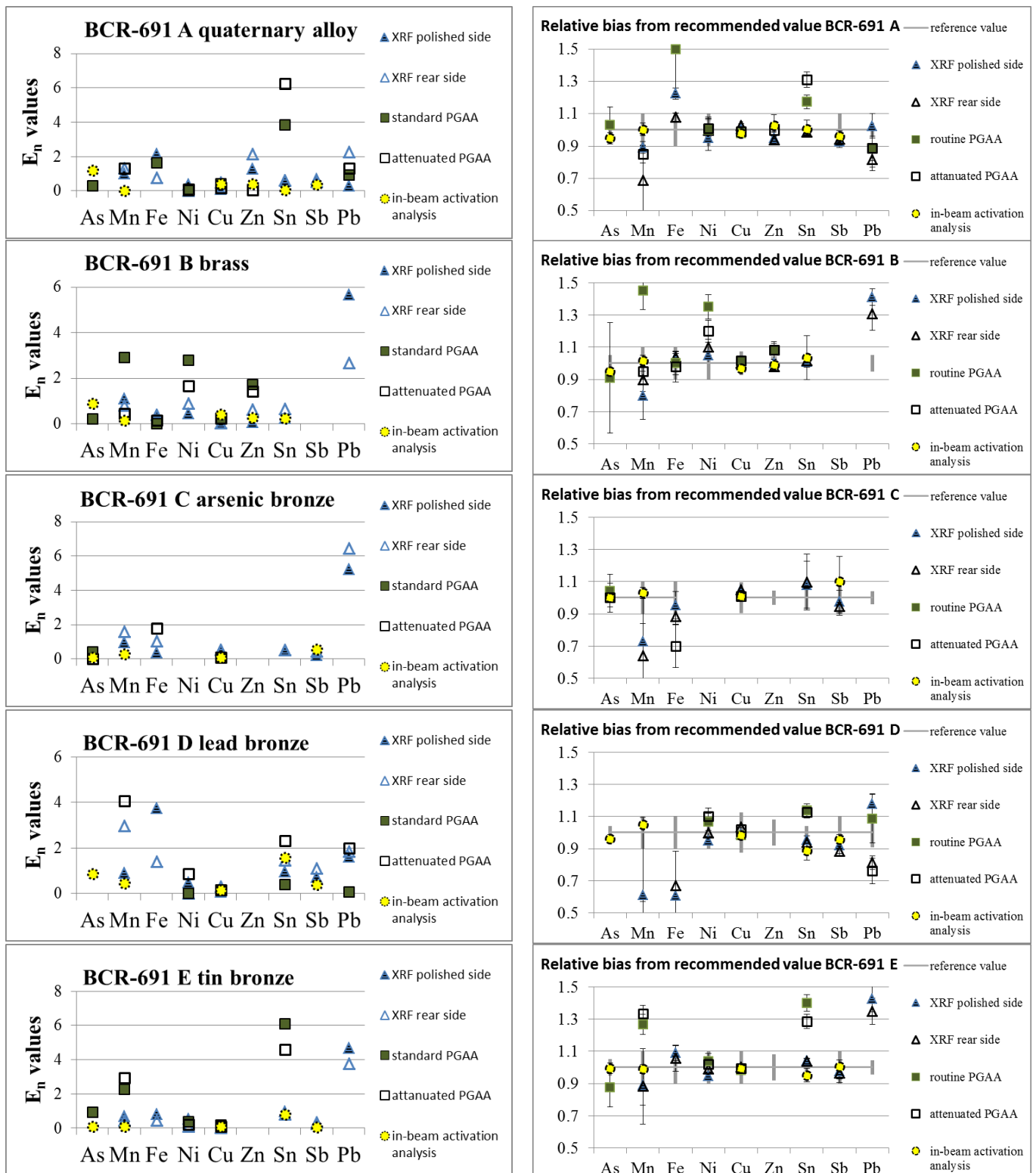


Figure 1. Relative bias of the results from the recommended value (right), E_n values (left) show the accuracy of the determined concentration values considering both the uncertainty of the result and the reference value. The results are acceptable if the E_n values are smaller than 2.0.

of this cooling time, but the gamma-lines of Cu-64 are still present, so it becomes possible to calculate the concentration of the components (such as Mn, Zn, Sn, Sb, As) relative to the matrix component. By the time of the third measurement, most of the radionuclides formed during the irradiation are decayed. In these spectra only few peaks remained (e.g. the gamma lines of the medium half-life Sb and As nuclides and Zn, if the quantity is at least at the percent range). The acquisition time of third measurement series was set to 3-4 hours, in order to ensure the statistics for precise concentration data. To make the calculated masses absolute, the elemental mass ratios from this experiment were normalized to the Cu data taken from the standard PGAA.

Radioactive nuclide	Half-life (s)	Peaks used in gamma-spectrometry (keV)
Mn-56	9284	847, 1811, 2113
Cu-64	45720	511, 1345
Cu-66	307.2	1039
Zn-69m	49536	439
As-76	94464	559 (657, 1216)
Sn-123m	2404	160
Sb-122	235354	564

Table 1. Nuclear data of the detected radionuclides [17, 20, 21].

- Elements insoluble (e.g. Fe, Bi, Sb, Pb) in copper matrix often appear as oxides or sulphides and form inclusions inside the alloy, thus being the major contributors of inhomogeneity and local enrichments. However, the solubility of an element also depends on other constituents (soluble elements up to several weight percent quantity: As, Ni, Ag, Sn, Zn) [22]. The handheld XRF results revealed significant compositional differences between the polished and the rear sides of the alloy discs, especially in the cases of Mn, Fe and Pb content. This effect was especially characteristic to the high lead containing samples (A – quaternary alloy, D – lead bronze). In case of sample C, the signal of As is erroneously interpreted as Pb by the analysis software of Innov-X, thus overestimating the Pb content to a large extent.

IV. CONCLUSIONS

We managed to develop specific techniques that are capable to add elements to the suite detected by the conventional PGAA measurement. In-beam activation analysis can deliver Cu, Mn, Sn, As, Sb and Zn data, high-resolution mode can report Sb better, attenuator PGAA is most suitable to improve the Mn, Pb, Fe and Ni data. The high-flux mode could not be utilized yet due to instrumental problems, although the potential is there. The combination of all these seems to be capable to improve the analytical merit of PGAA in bronze analysis, still in a non-destructive way. Thanks to different probing volumes of the neutron and X-ray based techniques, inhomogeneity problems, bias between front and reverse sides can be revealed even for a certified reference material. Some element misidentification of the handheld XRF was also recognized, being important to take care during its routine applications.

REFERENCES

1. Kiss V, Fischl KP, Horváth E, et al (2015) Non-destructive analyses of bronze artefacts from Bronze Age Hungary using neutron-based methods. *J Anal At Spectrom* 30:685–693.
2. Mödinger M, Kasztovszky Zs, Kis Z, et al (2014) Non-invasive PGAA, PIXE and ToF-ND analyses on Hungarian Bronze Age defensive armour. *J Radioanal Nucl Chem* 300:787–799.
3. Szabó G (2010) Az archeometallurgiai kutatások gyakorlati és etikai kérdései. *Archeometriai Műhely* VII:111–122.
4. Frahm E, Doonan RCP (2013) The technological versus methodological revolution of portable XRF in archaeology. *J Archaeol Sci* 40:1425–1434. doi: 10.1016/j.jas.2012.10.013
5. Oura Y, Saito A, Sueki K, et al (1999) Prompt gamma-ray analysis of archaeological bronze. *J Radioanal Nucl Chem* 239:581–585.
6. Kasztovszky Z, Révay Z, Belgya T, Molnár GL (2000) Nondestructive analysis of metals by PGAA at the Budapest Research Reactor. *J Radioanal Nucl Chem* 244:379–382.
7. Révay Z, Belgya T (2004) Principles of the PGAA method. In: Molnár GL (ed) *Handb. Prompt Gamma Act. Anal. Neutron Beams*. Springer US, Boston, MA, pp 1–30
8. Ingelbrecht C, Adriaens A, Maier E (2001) Certification of Arsenic, Lead, Zinc and Tin (Mass Fractions) in Five Copper Alloys, BCR 691. Rep. EUR 197781
9. Szentmiklósi L, Belgya T, Révay Z, Kis Z (2010) Upgrade of the prompt gamma activation analysis and the neutron-induced prompt gamma spectroscopy facilities at the Budapest research reactor. *J Radioanal Nucl Chem* 286:501–505.
10. Heinz Maier-Leibnitz Zentrum, Révay Z (2015) PGAA: Prompt gamma and in-beam neutron activation analysis facility. *J Large-Scale Res Facil* 1:1–3. doi: <http://dx.doi.org/10.17815/jlsrf-1-46>
11. Maróti B, Szentmiklósi L, Belgya T (2016) Comparison of low-energy and coaxial HPGe detectors for prompt gamma activation analysis of metallic samples. *J Radioanal Nucl Chem* 1–7. doi: 10.1007/s10967-016-4822-5
12. Fazekas B, Belgya T, Dabolczi L, et al (1996) HYPERMET-PC: Program for Automatic Analysis of Complex Gamma-Ray Spectra. *J Trace Microprobe Tech* 14:167–172.
13. Révay Z (2009) Determining Elemental Composition Using Prompt gamma Activation Analysis. *Anal Chem* 81:6851–6859.
14. Révay Z (2006) Calculation of uncertainties in prompt gamma activation analysis. *Nucl Instrum Methods Phys Res A* 564:688–697.
15. Szentmiklosi L, Révay Z, Belgya T, et al (2008) Combining prompt gamma activation analysis and off-line counting. *J Radioanal Nucl Chem* 278:657–660.
16. Révay Z, Kudějová P, Kleszcz K, et al (2015) In-beam activation analysis facility at MLZ, Garching. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect Accel Spectrometers Detect Assoc Equip* 799:114–123. doi: 10.1016/j.nima.2015.07.063
17. Blaauw M (1996) The k_0 -Consistent IRI Gamma-ray Catalogue for INAA. Interfaculty Reactor Institute, Delft
18. DELTA Premium Handheld XRF Analyzer Specifications.
19. Delta Family: Handheld XRF Analyser's User Manual.
20. International Atomic Energy Agency Prompt Gamma-ray Neutron Activation Analysis. In: [Www-nds.iaea.org](http://www-nds.iaea.org/pgaa/pgaa7/index.html). <https://www-nds.iaea.org/pgaa/pgaa7/index.html>. Accessed 18 Sep 2016
21. Révay Z, Firestone RB, Belgya T, Molnár GL (2004) Prompt Gamma-Ray Spectrum Catalog. In: Molnár GL (ed) *Handb. Prompt Gamma Act. Anal. Neutron Beams*. Springer US, Boston, MA, pp 173–364
22. Merkl MB (2010) Bell Beaker Metallurgy and the Emergence of Fahlore-copper Use in Central Europe. *Interdiscip Archaeol* 1:19–27.

ALUMÍNIUM-OXIDDAL DÓPOLT NÁTRIUM- ÉS KALCIUM TARTALMÚ SZILIKÁT ÜVEGEK VIZSGÁLATA MÖSSBAUER- SPEKTROSKÓPIÁVAL

Németh Szilvia¹, Yusuke Iida², Shiro Kubuki², Homonnay Zoltán¹, Kuzmann Ernő¹

¹Kémiai Intézet, Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest, Magyarország

²Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan University, Tokyo, Japan

Absztrakt

Hagyományos olvasztásos technikával előállított, három különböző összetételű aluminoszilikát üveget, $15\text{Na}_2\text{O} \cdot 15\text{CaO} \cdot (40-x)\text{SiO}_2 \cdot 40\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$ ahol $x = 0, 11$ és 20 (továbbiakban $x\text{NCSFA}$), vizsgáltunk ^{57}Fe transzmissziós Mössbauer-spektroszkópia segítségével szobahőmérsékleten és cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén. A mért Mössbauer-spektrumokból meghatároztuk az ezekre az üvegekre jellemző Mössbauer-paramétereket.

A dópolatlan üveg Mössbauer-spektrumai egy tetraéderez paramágneses Fe^{III} dublettre és egy a hematitnak megfelelő szextetre voltak dekomponálhatók. A dópolás hatására a szextett komponens (88%-ról 0%-ra való) fokozatos átalakulását figyeltük meg az alumínium-oxid tartalom növekedésével. A Mössbauer-mérések eredményei alapján megállapítottuk, hogy a vizsgált $x\text{NCSFA}$ üvegekben új mikrokozmoszok alakultak ki az alumínium-oxid dópolás hatására.

Abstract

Three different compositions of aluminosilicate glasses, $15\text{Na}_2\text{O} \cdot 15\text{CaO} \cdot (40-x)\text{SiO}_2 \cdot 40\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$, $x = 0, 11$ and 20 , ($x\text{NCSFA}$), prepared by conventional melt quenching method were characterized by ^{57}Fe transmission Mössbauer spectroscopy at room temperature and at temperature of liquid nitrogen. From the measured spectra we have determined the Mössbauer parameters characteristic of these glasses.

The Mössbauer spectra of undoped glasses could be decomposed into a doublet and a sextet corresponding to paramagnetic tetrahedral Fe^{III} and to hematite, respectively. We have observed the gradual transformation of the sextet component (from 88% to 0%) into doublets or sextet with increasing content of aluminium oxide. Based on the results of our Mössbauer investigations we have established that new microenvironments were formed in the studied $x\text{NCSFA}$ glasses upon aluminium oxide doping.

I. BEVEZETÉS

A környezeti szennyezések eltávolítására a fotokatalízis az egyik legalkalmasabb módszer, aminek felhasználási lehetőségeit széleskörűen vizsgálják gyakorlatban. Az anatóz kristályszerkezetű TiO_2 jól ismert fotokatalizátor, amely csak UV fény hatására aktiválható [1].

Látható fény aktivált fotokatalizátorok előállíthatók más félvezető anyagokból, mint a TiO_2 , de ennek lehetőségét megnehezíti, hogy olyan elemek szükségesek hozzá, mint Nb, La. [2].

Fotokatalizátor létrehozható hematitból ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) is, ami nem mérgező, kémiaiilag stabil, valamint természetes elérhetősége miatt könnyen használható vízbontáshoz és a szennyvízkezeléshez [3].

Korábbi tanulmányok azt mutatták, hogy a látható fény aktivált fotokatalitikus hatás tapasztalható a hematitot tartalmazó nátrium- és kalcium tartalmú szilikát üvegekben [4], ahol ez a hatás fokozható, ha alumínium-oxidot adunk a rendszerhez [5].

A fotokatalitikus hatás és a mikroszerkezet közötti összefüggés megismerése alapvető jelentőségű. Az ^{57}Fe Mössbauer-spektroszkópia az egyik leghatékonyabb módszer, hogy a vas mikrokörnyezetét vizsgáljuk oxid-üvegekben. A Mössbauer-paraméterekből (izomereltolódás, kvadrupólus felhasadás és mágneses felhasadás) következtethetünk a kémiai környezetre, mint az oxidációs állapot, koordinációs szám és belső mágneses tér [6, 7].

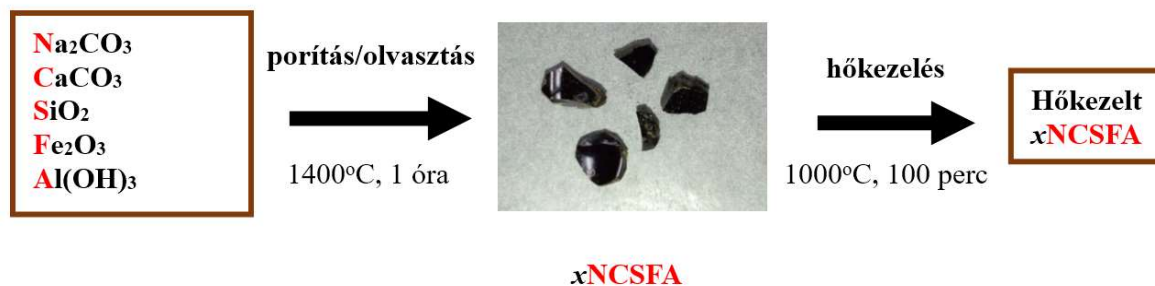
A nemzetközi kutatócsoportunk előzetes munkájában [5] már alkalmazta a Mössbauer-spektroszkópiát arra, hogy a látható fény által aktivált fotokatalitikus hatást a szerkezetváltozásokkal összefüggésben tanulmányozza az alumínium-oxiddal dópolt nátrium- és kalcium tartalmú szilikát üvegekben.

Ebben a tanulmányban Mössbauer-spektroszkópia segítségével azt vizsgáltuk, első ízben cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén is, hogy hogyan változnak a vas különböző mikrokörnyezetei a rendszerhez adott alumínium-oxid függvényében az előző vizsgálatokétól eltérő összetételű, $15\text{Na}_2\text{O} \cdot 15\text{CaO} \cdot (40-x)\text{SiO}_2 \cdot 40\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$ üvegekben.

II. KÍSÉRLETI ELJÁRÁS

A. Mintaelőállítás

A minták előállítását a Tokyo Metropolitan University munkatársai végezték. A $15\text{Na}_2\text{O} \cdot 15\text{CaO} \cdot (40-x)\text{SiO}_2 \cdot 40\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x = 0, 11$ és 20) összetételű, $x\text{NCSFA}$ minták előállítása során először az alapanyagokat: Na_2CO_3 , CaCO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, SiO_2 és Fe_2O_3 porították el achát mozsárban. A keveréket ezután konvencionális olvasztásos technológiával kezelték 1400°C -on egy órán át. A platina olvasztótégely aljának jéghideg vízbe történő mártásával kapták az üveg mintákat. A mintákat további hőkezelésnek vetették alá 1000°C -on 100 percen át. Ezt a folyamatot szemlélteti az 1. ábra.



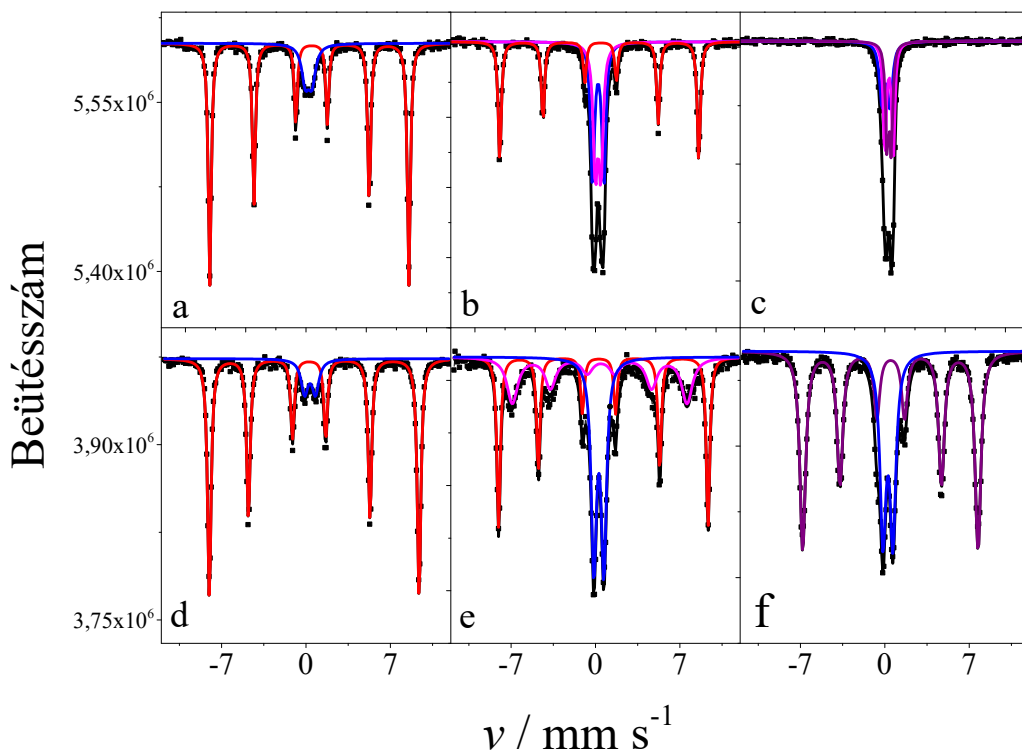
1. ábra: Az $x\text{NCSFA}$ minták előállításának sémája

B. Mössbauer-módszer

A vizsgált üveg mintákat a mérések előtt gondosan őrölni és homogenizálni kellett. Homogenizálás után 50 mg/cm^2 felületi sűrűségű mintákat preparáltunk. A méréseket Wissel- és Ranger típusú állandó gyorsulású mozgató Mössbauer-spektrométerekkel végeztük. A mérésekhez NaI/Tl szcintillációs detektort és DMSPCA integrált Mössbauer-analizátort használtunk. A spektrumok felvétele $\pm 12\text{ mm s}^{-1}$ sebességtartományban történt. A Mössbauer-spektrumokat szobahőmérsékleten és cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén vettük fel, utóbbinál JANIS típusú hélium-kriosztátot használtunk. A mérések időtartama egyenként 1-2 nap volt. A mérési geometria minden esetben transzmissziós elrendezésű volt. A sugárforrás $0,74\text{ GBq}$ aktivitású $^{57}\text{Co(Rh)}$ volt. Az izomereltolódást az α -vasra vonatkoztatva adtuk meg. A mért spektrumokat Lorentz-görbék illesztésével értékeltük ki a MossWinn 4.0Pre program segítségével.

III. EREDMÉNYEK ÉS DISZKUSSZIÓJUK

Az $x\text{NCSFA}$ üvegeket szobahőmérsékleten és cseppfolyós nitrogén hőmérsékleten mért Mössbauer-spektrumai a 2. ábrán láthatók.



2. ábra: $15\text{Na}_2\text{O} \cdot 15\text{CaO} \cdot (40-x)\text{SiO}_2 \cdot 40\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$, $x = 0$ (a,d) 11 (b,e) és 20 (c,f) összetételű, üvegek ^{57}Fe Mössbauer-spektrumai szobahőmérsékleten (felső sor) és cseppfolyós nitrogén hőmérsékleten (alsó sor) mérve

A dőpólatlan üveg Mössbauer-spektrumai, mindkét mérési hőmérsékleten (2. ábra a és d), egy dublettre és szextetre voltak dekomponálhatók. A Mössbauer-paramétereket az 1. táblázatban adtuk meg.

1. táblázat: Mössbauer-paraméterek*

		Szobahőmérsékleten				Cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén			
x	Összetevő	A / %	δ / mm s^{-1}	Δ / mm s^{-1}	B_{Int} / T	A / %	δ / mm s^{-1}	Δ / mm s^{-1}	B_{Int} / T
0	$\text{Fe}^{\text{III}}(T_d)$	15,4	0,21	0,54	-	11,9	0,34	0,9	-
	$\text{Fe}^{\text{III}}(O_h)\text{mag}$	84,6	0,37	-0,19	51,3	88,1	0,47	0,42	54,1
11	$\text{Fe}^{\text{III}}(T_d)$	30,4	0,22	0,93	-	33,5	0,28	0,84	-
	$\text{Fe}^{\text{III}}(O_h)$	29	0,22	0,47	-	30,2	0,4	-0,11	45
	$\text{Fe}^{\text{III}}(O_h)\text{mag}$	40,6	0,37	-0,11	51,3	36,3	0,47	0,36	54
20	$\text{Fe}^{\text{III}}(T_d)$	31	0,1	0,67	-	32,5	0,26	0,83	-
	$\text{Fe}^{\text{III}}(O_h)$	36,8	0,35	0,71	-	67,5	0,47	-0,03	45,2
	$\text{Fe}^{\text{III}}(O_h)$	32,2	0,36	0,35	-	-	-	-	-

A : relatív előfordulás, δ : izomereltolódás, Δ : kvadrupólus felhasadás, B_{Int} : belső mágneses tér

*A paraméterek meghatározásának átlagos hibája $\delta \pm 0,01 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta \pm 0,02 \text{ mm s}^{-1}$ és $B_{\text{Int}} \pm 0,15 \text{ T}$.

A dublett Mössbauer-paraméterei megfelelnek a tetraéderes oxigén koordinációban lévő Fe^{III} ionoknak [6, 8]. A szextett paraméterei alapján a hematit ujjlenyomata [6, 8]. Ez jól megfelel a korábbi mérések eredményeinek [5]. A dópolt minták szobahőmérsékleti Mössbauer-spektrumaiban a szextett komponens relatív előfordulása fokozatosan 0%-ra csökken az alumínium-oxid dópolás hatására, amivel egyidejűleg új dublett komponensek jelennek meg. A dópolt minták cseppfolyós nitrogén hőmérsékleti spektrumaiban a dópolás legszembetűnőbb hatása az, hogy egy új szextett komponens jelenik meg, aminek intenzitása az alumínium-oxid tartalommal nő. A spektrumokban észlelt változások a hematit átalakulását tükrözik, CaFe_2O_4 képződik, az alumínium-oxid adagolásának függvényében. A mikrokörnyezetek és az átalakulások jellemzése lényeges új ismeretekhez vezetett a korábbi vizsgálatokéhoz [5] képest.

Az alumínium-oxid dópolás hatására a nátrium és kalcium tartalmú szilikát üvegekben a Mössbauer-spektroszkópia segítségével megfigyelt új vas-mikrokörnyezeteknek jelentős szerepe lehet ezen üvegeknek a látható fénnel aktiválható fotokatalizátorként való alkalmazásakor.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A kutatást az NKFIH/OTKA (K115913 és K115784) valamint Japán-Magyar TÉT projekt támogatta.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Fujishima A., Honda K., *Nature*, 1972, 238:37–38.
- [2] Mueller N. C., Nowack B., *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42:4447–4453.
- [3] Kubuki S., Iwanuma J., Takahashi Y., Akiyama K., Homonnay Z., Sinkó K., Kuzmann E., Nishida T., *J. Rad. Nucl. Chem.*, 2014, 301:1-7
- [4] Kubuki S., Iwanuma J., Akiyama K., Homonnay Z., Kuzmann E., Nishida T., *Hyperfine Interact*, 2013, 218:41-45
- [5] N Iida Y., Akiyama K., Kobzi B., Sinkó K., Homonnay Z., Kuzmann E., Ristić M., Krehula S., Nishida T., Kubuki S., *J. Alloys and Compounds*, 2015, 645:1-6
- [6] Greenwood N., Gibb T., *Mössbauer-spectroscopy*, Chapman and Hall, London, 1972
- [7] Kuzmann E., Homonnay Z., Nagy S., Nomura K., *Mössbauer Spectroscopy*, in: Vértes A., Nagy S., Klencsár Z. (eds.), *Handbook of Nuclear Chemistry*, Springer Science+Business Media B.V. 2010, 3-65.
- [8] Stevens J. G., Stevens V., *Mössbauer Effect Data Index*, North Carolina, 1959-1978.

A VAS KATIONCSERE PH-FÜGGÉSÉNEK MÖSSBAUER-VIZSGÁLATA MONTMORILLONITBAN

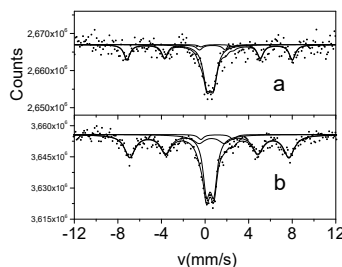
Rudolf Mátyás¹, Kuzmann Ernő¹, Homonnay Zoltán¹, H. Singh², V.K. Garg², A.C. de Oliveira², Kovács Eszter³, Molnár Ákos³, Nagy Noémi³ és Kónya József³

¹ Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kémiai Intézet, Analitika Kémiai Tanszék, Budapest

² Brazíliai Egyetem, Fizikai Intézet, Brazília

³ Debreceni Egyetem, Kolloid- és Környezatkémiai Tanszék, Debrecen

Az agyagásványok hordozóanyagként alkalmasak gyógyszerhatóanyagok szervezetbe történő ellenőrzött bevitelére, ha azok rétegeközi terébe juttatjuk a hatóanyagot. A montmorillonit rétegeközi kationjának vas(III)-ionra való cseréje által, ezenkívül, még hatékony katalizátorokhoz, szenzorokhoz, adszorbensekhez is hozzájuthatunk. Korábbi vizsgálatokban a ⁵⁷Fe Mössbauer-spektroszkópiát sikerrel alkalmazták [1,2] annak kimutatására, hogy a vas beépül a montmorillonit rétegeközi terébe ha a montmorillonitot acetone és FeCl₃ elegyével kezeljük. A jelen munka célja az volt, hogy a pH=2.7 és pH=4.14 közötti különböző pH értékeknél acetone és FeCl₃ elegyével kezelt Ca-bentonitban tanulmányozzuk a montmorillonitba való vas beépülést. Ehhez a ⁵⁷Fe Mössbauer-spektroszkópiát alkalmaztuk, ami kiváló módszer erre a célra, mivel a vas rétegeközi térben való megjelenését az (80 K-nél kisebb) alacsony hőmérsékleti Mössbauer spektrumokban fellépő, mágneses felhasadást mutató spektrum diagnosztikusan jelzi.



1. ábra. Acetone és FeCl₃ elegyével kezelt montmorillonit 78 K-n mért ⁵⁷Fe Mössbauer-spektrumai pH=2.78 (a) és pH=2.90 (b)

A szobahőmérsékleti Mössbauer-spektrumok a Ca-bentonitra jellemző domináns Fe^{III} dublettből és egy minor Fe^{II} dublettből álltak az elvárásnak megfelelően. Ugyanakkor a 78 K-n mért Mössbauer-spektrumokban fellépett egy mágnesesen felhasadt spektrumjárulék (szextett) is (1. ábra), ami a vas atomok rétegeközi térbe való beépülését jelezte. Azt találtuk, hogy a szextett relatív spektrumterülete a pH növekedésével nőtt, ami azt mutatta, hogy a pH növekedtével egyre több vas interkalálódott a Ca-montmorillonit rétegeközi terében a montmorillonit acetone és FeCl₃ elegyével való kezelés hatására. A beépülő vas mennyiségében egy hirtelen növekedés volt tapasztalható a pH=2.7 és pH=2.9 közötti intervallumban. Ez a Fe^{III} hidrolízisével magyarázható, ami magasabb pH-nál telítésbe megy.

[1] A. Komlósi, E. Kuzmann, N.M. Nagy, Z. Homonnay, S. Kubuki, J. Kónya, Clays and Clay Minerals, 55, 91–97 (2007)

[2] A. Komlósi, E. Kuzmann, Z. Homonnay, N.M. Nagy, S. Kubuki, J. Kónya, Hyperfine Interactions 166, 643–649 (2005)

MÖSSBAUER STUDY OF PH DEPENDENCE OF IRON-INTERCALATION IN MONTMORILLONITE

M. Rudolf¹, E. Kuzmann¹, Z. Homonnay¹, H. Singh², V.K. Garg², A.C. de Oliveira², E. M. Kovács³, Á.M. Molnár³, N. M. Nagy³ and J. Kónya³

¹*Institute of Chemistry, Eötvös Loránd University, Pázmány P.s.1/A, Budapest, Hungary*

²*Institute of Physics, University of Brasília, Brasília DF, Brazil*

³*Isotope Laboratory, Department of Colloid and Environmental Chemistry, University of Debrecen, Hungary*

The intercalation of drugs into the interlayer space of clay minerals is one of the possible ways for drug delivery. The exchange of the interlayer cations of montmorillonite with the ions of rare earth elements is an effective approach to obtain catalysts, catalyst supports, sensors and adsorbents, too. In previous reports [1,2] ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy has successfully been applied to show the incorporation of Fe ion into the interlayer space of montmorillonite via treatment with FeCl₃ in acetone. The aim of the present work was to characterize novel iron intercalated montmorillonite prepared via treatment with FeCl₃ in acetone at different pH and to study the effect of pH on the incorporation of iron into the interlayers. For this study we applied ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy that can give reliable information about the intercalation of iron via the appearance of magnetically split spectra, as a fingerprint of intercalated irons, at low temperatures.

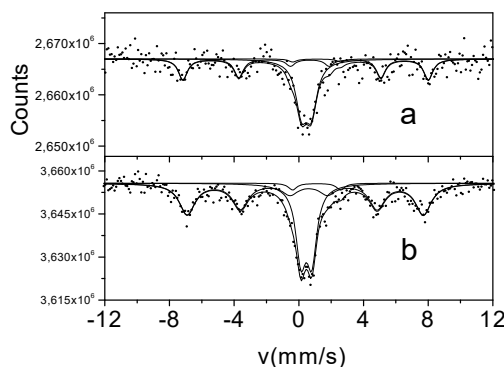


Fig. 1. 78K ⁵⁷Fe Mössbauer spectra of montmorillonite treated with FeCl₃+acetone at pH=2.78 (a) and pH=2.90 (b)

The room temperature spectra of treated montmorillonite samples were decomposed into a major Fe^{III} doublet and a minor Fe^{II} doublet according to the expectation. The 78K ⁵⁷Fe Mössbauer spectra of montmorillonite samples reflected magnetically split spectrum part (Fig.1) indicating the intercalation of iron into the interlayer of montmorillonite via the treatment with FeCl₃+acetone between pH=2.7 and pH=4.14. It was found that the occurrence of intercalated iron in montmorillonite increases with the pH. The abrupt increase of these dependences in the interval between pH=2.7 and pH=2.9 was associated with the hydrolysis of Fe^{III} ions, saturating at higher pH.

[1] A. Komlósi, E. Kuzmann, N.M. Nagy, Z. Homonnay, S. Kubuki, J. Kónya, *Clays and Clay Minerals*, 55, 91–97 (2007)

[2] A. Komlósi, E. Kuzmann, Z. Homonnay, N.M. Nagy, S. Kubuki, J. Kónya, *Hyperfine Interactions* 166, 643-649 (2005)

IDE JÖN A CIKK CikkRudolf.pdf 6 oldal

**2016. október 11.,
kedd**

további előadások

RADIOAKTÍV TERBIUM IZOTÓPOK ELŐÁLLÍTÁSA ORVOSI FELHASZNÁLÁSRA

Brezovcsik Károly, Szelecsényi Ferenc, Kovács Zoltán

MTA Atommagkutató Intézet

Korunk egyik leggyakoribb, sok esetben halálos kimenetelű betegségei a rosszindulatú daganatos megbetegedések. A technika fejlődésével lehetőség adódik a daganatos elváltozások feltérképezése az emberi szervezetben non-invazív módon. Ilyen módszerek a SPECT és a PET vizsgálatok is, ahol radioaktív izotópot juttatunk a testbe és a megfelelő biomolekulák alkalmazásával, amelyek a tumorban dúsulnak fel. A dúsulásról a fent említett technikákkal kaphatunk képet, illetve kombinálva nagy anatómiai felbontóképességű eljárásokkal (CT, MRI), nagy pontossággal megadható a tumor helye, vagy adott esetben megfelelő izotópok alkalmazásával terápia is végezhető a daganatokon.

A fent említett készítmények főbb részei: az izotóp, a kelátor (ha szükséges) és a biomolekula. Mindegyik helyes megválasztása kulcsfontosságú. A munkánk során azt vizsgáltuk, hogy milyen módszer alkalmazható a terbium izotópok nagy tisztaságú előállítására, illetve olyan tisztítási módszert kerestünk, ami könnyen automatizálható.

A radioaktív terbium izotópjainak alkalmazása napjainkban fellendülőben van a Nukleáris Medicinában. Leggyakoribb előállítási módjai lehetnek: Gd besugárzásával ciklotronban, pl. $^{155}\text{Gd}(p,n)^{155}\text{Tb}$, Gd besugárzásával atomreaktorban $^{160}\text{Gd}(n,\gamma)^{161}\text{Gd} \rightarrow ^{161}\text{Tb}$, illetve Tb besugárzásával nagy energiájú ciklotronban, pl. $^{159}\text{Tb}(p,5n)^{155}\text{Dy}$, ez utóbbinál a keletkező Dy izotópok bomlásával jutunk el a felhasználni kívánt terbiumhoz. A Tb izotópok termelését $^{\text{nat}}\text{Gd}_2\text{O}_3$ porból préselt pasztillák besugárzásával végeztük, illetve $^{\text{nat}}\text{Tb}_2\text{O}_3$ préselt pasztilla besugárzását is elvégeztük Dy előállításra. A besugárzások során $\text{Gd}(p,x)\text{Tb}$ magreakciókkal terbium izotópokat állítottunk elő, illetve $^{159}\text{Tb}(p,n)^{159}\text{Dy}$ magreakcióval kaptunk radioaktív Dy izotópot.

Az irodalom régóta foglalkozik a kémiai igen hasonló viselkedésű lantanoidák nehézkes elválasztásával, és az ismert módszereket is módosítani kell, hogy az adott körülmények között megfelelő elválasztást lehessen elérni. Két eljárást próbáltunk ki: az egyik során di-(2-etilhexil)foszfáttal (HDEHP) kezelt szilikagél oszlopot használtunk, sósav eluenssel, míg a másik esetben kationcserélő oszlopot alkalmaztunk és 2-hidroxi-2-metilpropánsav (α -HIBA) eluenst.

A szilikagél oszloppal általunk elért hatásfok nem volt kielégítő, ezért inkább az ioncserélő gyantán próbálkoztunk ahol jobb eredményeket értünk el. Elsősorban a Gd céltárgy ciklotronban történő besugárzására koncentráltunk. Itt a terbiumot a gadolíniumtól kellett elválasztani. A kísérletek során, irodalmi adatok alapján először 0,14 M-os α -HIBA eluenssel mostuk le a terbiumot az oszlopról, majd 0,5 M-os eluenssel a gadolíniumot. Alapvonalai elválasztást sikerült elérni, azonban ehhez nagy mennyiségű 0,14 M eluensre volt szükség a terbium eluálásához. Kevesebb eluens illetve rövidebb elúciós idő miatt az újabb kísérletekben 0,2 M töménységű eluenssel próbálkoztunk a terbium lemosására. Ennél a módszernél is közel 100%-ot kaptunk meg tisztán, viszont az előző kísérlethez képest 10%-kal kevesebb eluenst alkalmaztunk, és az elválasztás ideje is rövidebb lett. A 0,5 M-os eluenssel a maradék terbiumot és a gadolíniumot hoztuk le az oszlopról.

A $\text{Tb}(p,x)\text{Dy} \rightarrow \text{Tb}$ útvonal során keletkező radioterbium tisztítását is megvizsgáltuk. Ennél az eljárásnál ^{159}Tb -ot sugároztunk be és a keletkező Dy-ot próbáltuk megtisztítani a Tb targetanyagtól. Mivel a detektálást aktivitás alapján végeztük és a fent említett folyamatban a terbiumnak nem keletkezik radioaktív izotópja, ezért kevés, 10% gadolíniumot kevertünk a besugározandó terbiumoxidhoz. A kísérletek során, korábbi tapasztalatok alapján, ioncserélő oszlopot használtunk α -HIBA eluenssel. Sikerült jó eredménnyel elválasztani egymástól a Dy/Tb és a Tb/Gd párost is. A szerzők köszönetet mondanak az OTKA támogatásának (K 108669).

A RADIOSYNOVIORTHESIS BEVEZETÉSE ÉS TOVÁBBFEJLESZTÉSE, 166-HOLMIUM-PHYTÁT KIFEJLESZTÉSE ÉS ALKALMAZÁSA MAGYARORSZÁGON

Szentesi Margit

*Budai Irgalmasrendi Kórház, Reumatológiai Centrum, Semmelweis Egyetem, III. sz. Belgyógyászati Klinika,
Reumatológiai és Fizioterápiás Tanszéki Csoport*

Az izotópos synovectomiától / RSO/ az első közlemény 1952-ben Fellingner tollából jelent meg. Magyarországon 1985-ben az Országos Reumatológiai Intézetben vezettük be a módszert

Munkánk célja:

- Hazánkban elsőként bevezetni a radiosynoviorthesist /RSO/, és az általunk összeállított pontrendszer segítségével bizonyítani a módszer hatásosságát.
- Célul tűztük ki annak vizsgálatát, hogy a RSO eredményességét befolyásolja-e a beteg neme, kora, a synovitis fennállási ideje, a RSO előtti térdpunkciók, intraartikuláris steroid injekciók száma, a kezelt ízület röntgen stádiuma, az alapbetegség diagnózisa.
- Célunk volt annak vizsgálata, hogy traumás eredetű synovitisben hatásos-e a kezelés, érdemes-e ortopédsebészeti műtéten átesett betegeknél RSO-t végezni.
- Artroszkópia és artroszkópos biopszia segítségével kívántuk meghatározni, az eredményes RSO hatására létrejövő makroszkópos és mikroszkópos változásokat.
- A RSO objektív nyomonkövetésére Ultrahangos/UH/ módszert dolgoztunk ki, segítségével akartuk bizonyítani a RSO hatásosságát.
- A világon RSO-re rutinszerűen alkalmazott izotópoknál kisebb sugárterhelésű izotóp gyógyszerként kívántunk kifejleszteni.
- Állatkísérletekkel, toxikológiai, klinikai, UH-os és izotópos vizsgálatokkal kívántuk bizonyítani, az általunk kifejlesztett 166-Holmium-phytát hatásosságát.
- Elfolyási vizsgálatokkal akartuk bizonyítani, hogy a 166-Holmium-phytát sugárterhelése minimális.
- Kromoszóma vizsgálatokat végeztünk annak bizonyítására, hogy a 166-Ho-IHPP nem okoz kromoszóma-károsodást.
- A 166-Ho-IHPP törzskönyvezésével, HBCS készítésével kívántuk elérni a minél szélesebb körű rutinszerű alkalmazást.

AZ O-(2-[¹⁸F]FLUORETIL)-L-TIROZIN MINŐSÉGELLENŐRZÉSE

Jószai István, Pótári Norbert, Kertész István, Mikecz Pál, Magos

Cintia, Balogh Cintia, Szikra Dezső

Debreceni Egyetem, Klinikai Központ, Nukleáris Medicina, 4032 Debrecen, Nagyterdei krt. 98.

I. Bevezetés

A komputer tomográffal (CT) kombinált Pozitronemissziós tomográfia (PET), az egyik legmodernebb képalkotó eljárás, amely fontos információt ad az onkológia számára. Agytumork PET vizsgálatánál jelzett aminosavak használhatók a megnövekedett aminosav transzport kimutatására. Segítségükkel megkülönböztethetők a kezdeti- és az előrehaladott tumork. Jelzett aminosavak közül jelenleg csak az L-[*metil*-¹¹C]metionin érhető el Magyarországon. A C-11 rövid felezési ideje miatt a gyógyszer nem szállítható, így a vele végezhető vizsgálatok jelenleg csak a Debreceni Egyetemen hozzáférhetők.

II. Célkitűzés

Az agyi PET/CT vizsgálatok helyszínének bővítése érdekében a fluor-18 izotóppal jelzett aminosavak ideálisak lehetnek. A Debreceni Egyetemen a Nukleáris Medicina célul tűzte ki a O-(2-[¹⁸F]fluoretil)-L-tirozin ([¹⁸F]FET) humán célú előállításának engedélyeztetését. A [¹⁸F]FET felhasználásához szükséges a megfelelő minőségellenőrzés biztosítása, amely magába foglalja a termék azonosítását, kémiai- és radiokémiai tisztaságának meghatározását, valamint a radiokémiai stabilitás monitorozását.

III. Módszerek

A [¹⁸F]FET-et Scintomics GRP kazettás szintézis rendszeren állítottuk elő (2S)-O-(2'-toziloxietil)-N-tritil-tirozin-tercbutil észterének nukleofil fluorozásával és az azt követő savas hidrolízissel. A kromatográfiás elválasztásokat Waters Acquity UPLC I-class és Jasco folyadékkromatográffal végeztük, amelyhez házi készítésű plasztik szcintillátoros radioaktivitás detektort kapcsolunk.

IV. Eredmények

A termék azonosítására és radiokémiai tisztaságának meghatározására 5 perces gradiens elválasztást dolgoztunk ki Acquity BEH C18 50x2,1mm kolonnán, amely alkalmas az előállítás során képződő radioaktív köztitermékek elválasztására. A készítmény stabilitásvizsgálatát VRK módszerrel valósítottuk meg az alábbi körülmények között: szilikagél lemez, ecetsav és metanol 10:90 V/V%. A kapott kromatogramok alapján megállapítottuk, hogy 3,5 csúcsfelbontás mellett választható el a [¹⁸F]FET hatóanyag molekula és a [¹⁸F]⁻ szennyező csúcsai. A nukleofil szubsztitúcióhoz használt tetrabutil-ammónium só mennyiségi meghatározására Kinetex XBC18 50x4,6mm kolonnát alkalmaztunk és az eluensösszetételt megváltoztatva 5 perc alatt a termék tetrabutil-ammónium só tartalma meghatározható. A termék enantiomer tisztaságának meghatározására orto-ftálaldehid és N-izobutiril-L-cisztein segítségével kolonna előtti származékképzést alkalmaztunk. Acquity BEH C18 100x2,1mm kolonnán a [¹⁸F]FET D és L enantiomerjei alapon elválaszthatóak voltak (Rs>2,4).

V. Következtetés

A kidolgozott analitikai módszerek alkalmasnak bizonyultak a FET minőségi paramétereinek meghatározására. A 2um alatti szemcseméretű, vagy héjszerkezetű állófázisok alkalmazása a jelenleg elérhető egyik leghatékonyabb folyadékkromatográfiás rendszerrel jelentősen felgyorsítja a PET radiofarmakonok minőségellenőrzését, és az új elválasztási módszerek kidolgozását. A validált módszereket klinikai kísérleti engedély, majd ezt követően forgalomba hozatali engedély megszerzéséhez tervezzük felhasználni.

QUALITY CONTROL OF O-(2-[¹⁸F]FLUOROETHYL)-L-TYROZINE

István Józai, Norbert Pótári, István Kertész, Pál Mikecz, Cintia Magos,

Cintia Balogh, Dezső Szikra

University of Debrecen, Clinical Center, Nuclear Medicine, 4032 Debrecen, Nagyerdei krt. 98.

I. Introduction

Positron Emission Tomography (PET) combined with computer tomography (CT) is one of the most advanced imaging techniques providing useful information for oncology. Labelled amino acids can be used for PET imaging of brain tumors. Today in Hungary only L-[methyl-¹¹C]methionine is accessible for this purpose. Due to short half life of C-11 this radiopharmaceutical cannot be delivered to other PET centers. Brain PET/CT examinations is performed exclusively in Debrecen.

II. Aim

In order to perform brain PET/CT examination in other centers F-18 labelled amino acids should be used. To achieve this goal Department of Nuclear Medicine at University of Debrecen apply for marketing authorisation of O-(2-[¹⁸F]fluoroethyl)-L-tyrosine (FET). Adequate Quality Control should be provided which includes identification of active ingredient, radiochemical and chemical purity of drug as well as the radiochemical stability monitoring.

III. Methods

FET is synthesized on Scintomics GRP cassette module by radiofluorination of (2S)-O-(2'-tosyloxyethyl)-N-trityl-tyrosine-*tert*-butyl ester and subsequent acidic hydrolysis. Chromatographic separation was performed by Waters Acquity UPLC I-class and Jasco LC modules supplied with plastic scintillator based radioactivity detector.

IV. Results

Chromatographic method was developed for identification of active ingredient and determination of radiochemical purity of FET. Acquity BEH C18 50x2.1mm column was used which adequate for separation of intermediers from main product. Radiochemical stability was monitored by TLC method with conditions of Silica 60 plates, eluent acetic acid and methanol 10:90 V/V%. FET and [¹⁸F]F⁻ can be separated with resolution of 3.5. Tetrabutyl-ammonium salt used for nucleophilic substitution can be determined by Kinetex XBC18 50x4.6mm column in 5 minutes. The enantiomeric purity was determined by pre-column derivatisation method. FET sample was treated with ortho-phthalic aldehyde and N-izobutiric-L-cysteine. Using Acquity BEH C18 100x2.1mm column D and L enantiomers of FET can be separated with resolution of >2.4.

V. Conclusions

Developed analytical methods proved to be adequate for Quality Control of FET. Today analytical columns with particle dimensions under 2µm as well as manufactured by core shell technology are most effective which dramatically can shorten the examination time important for the release of PET drugs with short lived isotopes. Validated analytical methods will be applied for the compilation of IMPD of FET.

**2016. október 12.,
szerda**

FOSZFÁT MŰTRÁGYÁK RADIOLÓGIAI VIZSGÁLATA: KIOLDÓDÁSI TANULMÁNYOK

Hegedűs M., Németh Sz., Tóth-Bodrogi E., Somlai J., Kovács T.

Radiokémiai és Radioökológiai Intézet, Pannon Egyetem, Postafiók 158, 8201 Veszprém

A foszfát tartalmú műtrágyaipar nyersanyagai a különféle apatit ásványok. Ezek közül némelyik nagy mennyiségben tartalmaz természetes eredetű radionuklidokat, ezért a foszfát műtrágyák is jelentős ^{238}U , ^{40}K és ^{226}Ra tartalommal rendelkezhetnek. Ezek kioldódhatnak a szükséges tápanyagok utánpótlására nagy mennyiségben alkalmazott műtrágyákból, és a növényeken keresztül bejuthatnak a táplálékláncba, így megnövelve az érintett lakosság belső dózisterhelését.

A kutatás során 8 kereskedelmi forgalomban kapható foszfát műtrágya radiológiai kockázatának (alfa- és gamma-spektrometria), valamint kioldódási viselkedésük meghatározása történt meg. A minták kioldódási karakterisztikájának meghatározására két módszert alkalmaztunk és hasonlítottunk össze, a MSZ 21470-50 magyar szabványnak megfelelő, és a Tessier 5 lépésű speciációs eljárás alapján alapuló metódust.

A gamma spektrumok kiértékelése alapján a minták ^{232}Th tartalma alacsony ($\text{max. } 7 \pm 6 \text{ Bq/kg}$), a kimutatási határ közelében van, az átlagos ^{226}Ra aktivitás-koncentráció 309 Bq/kg (min. $10 \pm 8 \text{ Bq/kg}$, max. $570 \pm 46 \text{ Bq/kg}$), míg a ^{40}K koncentráció (átlagosan $3139 \pm 188 \text{ Bq/kg}$, min. $51 \pm 36 \text{ Bq/kg}$) elérheti a 7050 Bq/kg -ot. A magas ^{40}K tartalom megmagyarázható a vizsgált műtrágyák összetételével (NPK, PK). A mért U koncentrációk 15 és 361 Bq/kg között mozogtak (átlagosan 254 Bq/kg), alfa spektrometriával meghatározva. Az irodalomban található P_2O_5 tartalom és a radioaktivitás közötti jó összefüggés a mérési eredményeink alapján a vizsgált mintáknál nem áll fenn.

A kioldódási vizsgálatok során a műtrágyák urántartalmának mobilitása jelentősen függ a kioldódási módszer. A kioldható U mennyisége vízzel 3 és 28% között mozgott, míg a Lakanen-Erviö oldatal a műtrágyák urántartalma 10 -től 100% -ig mobilizálható. Az urán izotópok speciációját tekintve a Tessier extrakciós módszer során kimutattuk, hogy egyes minták urántartalma 40 - 100% -ban kioldódik környezeti körülmények között. Annak ellenére, hogy a vizsgált műtrágyák urántartalma nem volt kiemelkedő, így a magas kioldhatóság nem okoz jelentős környezeti kockázatot, azonban az irodalomban található magas értékek esetén a környezeti kockázat jelentős lehet.

RADIOLOGICAL INVESTIGATION OF PHOSPHATE FERTILIZERS: LEACHING STUDIES

M. Hegedűs, Sz. Németh, E. Tóth-Bodrogi, J. Somlai, T. Kovács

Institute of Radiochemistry and Radioecology, University of Pannonia, PO Box 158, 8201 Veszprém, Hungary

The various apatite minerals are the raw materials of the phosphate fertilizer industry. Many of these have high natural radionuclide contents, and thus phosphate fertilizers correspondingly contain large amounts of U-238, K-40 and Ra-226. These can leach out of the fertilizers used in great quantities for resupplying the necessary nutrients in the soil and can then enter the food chain through plants, thereby causing excess internal dose to the affected population.

In the current study, the radiological risk of eight commercially available phosphate fertilizers (superphosphate, NPK, PK) and their leaching characteristics were investigated using different methods (alpha and gamma spectrometry), and the dose contributions of the fertilizer application were estimated. For the characterization of the leaching behaviour, two leaching procedures were used and compared –one according to the MSZ 21470-50 (Hungarian standard) and one based on the Tessier five-step sequential extraction method.

Based on the evaluation of the gammaspectra, the level of Th-232 in the samples has been found low (max. 7 ± 6 Bq/kg), the average Ra-226 activity concentration was 309 ± 39 Bq/kg (min. 10 ± 8 Bq/kg, max. 570 ± 46 Bq/kg), while the K-40 concentrations (average 3139 ± 188 Bq/kg, min. 51 ± 36 Bq/kg) could reach up to 7057 ± 427 Bq/kg. The high K-40 can be explained by reference to the composition of the investigated fertilizers (NPK, PK). U concentrations ranged between 15 and 361 Bq/kg, with the average of 254 Bq/kg, measured using alpha spectrometry. The previously reported good correlation between P_2O_5 content and radioactivity can not be found in our results.

The leaching studies revealed that the leaching of the fertilizer's uranium content is greatly influenced by the parameters of the used methods. The availability of U to water ranged between 3 and 28 %, while the Lakanen-Erviö solution mobilized between 10 and 100% of the U content. The speciation of U in the Tessier sequential extraction method revealed that 40-100%- of the U in the samples will become available under natural conditions. Although the fertilizers in this study did not contain exceptional amounts of U, thus the high leachability poses not a significant risk, other high activity fertilizers reported in the literature may do so.

RADIONUKLIDOK SZORPCIÓJA A BAF-2 JELŰ MÉLYFŰRÁS ÁLTAL FELTÁRT BODAI AGYAGKŐ FORMÁCIÓ MINTÁIN

Osváth Szabolcs¹, Szabó Gyula¹, Rell Péter¹, Valyon József², Bálint Mária³, Máthé Zoltán⁴

¹Országos Közegészségügyi Központ, Országos Sugárbiológiai és Sugáregészségügyi Kutató Igazgatóság (OKK OSSI)

²Magyar Tudományos Akadémia Természettudományi Kutatóközpont (MTA TTK)

³Bálint Analitika Kft.

⁴Mecsekérc Zrt.

A jelenlegi elképzelések szerint a Bodai Agyagkő Formációba (BAF) helyezik majd el a magyarországi nagy aktivitású radioaktív hulladékokat. A helyszín alkalmasságának megítélésében fontos szempontot jelentenek a kőzetek szorpciós tulajdonságai, ugyanis a kialakított mérnöki gátak sérülése esetén ez a geológiai formáció határozza meg a kikerült radionuklidok hosszú távú migrációját.

A jelenlegi munka során a 2014-ben mélyült BAF-2 számú mélyfúrás három, különböző mélységéből (415 m, 586 m, 725 m) származó kőzetmintát vizsgáltunk. Ezeket a mintákat agyagásvány-összetétel (termikus és röntgen-pordiffrakciós vizsgálatok) és fajlagos felületük (BET-felület) meghatározásával jellemeztük. A fúrómagmintákat aprítás után golyósmalomban őröltük, az őrleményt szitáltuk. Kísérleteinkben a 63 µm-nél kisebb szemcseméretű frakciókat használtuk.

A szorpciós kísérletekhez a mélyfúrásból származó rétegvíz összetételét modellező oldatot készítettünk. Az oldatokat ismert kémiai formában lévő radionuklidokkal jeleztük ($\text{H}^{14}\text{COO}^-$, $^{125}\text{I}^-$, $^{14}\text{CO}_3^{2-}$, $^{75}\text{SeO}_3^{2-}$, $^{137}\text{Cs}^+$, $^{\text{nat}}\text{UO}_2^{2+}$); míg a megfelelő inaktív ionok koncentrációját 10^{-7} mol/dm³-re állítottuk be.

Munkánk során vizsgáltuk a szilárd és folyékony fázis arányának (1:100, 1:50, 1:20, 1:10), továbbá a pH változás (7,2; 8,2; 9,2) hatását a radionuklidok szorpciós folyamataira az idő függvényében (1 órától 30 napig). Centrifugálás után mértük a folyadékfázis nuklidkoncentrációját a megfelelő mérőrendszerrel: üreges NaI(Tl) γ -detektorral ($^{125}\text{I}^-$, $^{137}\text{Cs}^+$), folyadékszintillációs mérés technikával ($\text{H}^{14}\text{COO}^-$, $^{14}\text{CO}_3^{2-}$, $^{75}\text{SeO}_3^{2-}$) illetve ICP-MS-sel ($^{\text{nat}}\text{UO}_2^{2+}$). A folyadékfázis összetételének a változását követve számoltuk ki a megoszlási hányadosokat; illetve határoztuk meg a szorpciós folyamatok kinetikai jellemzőit.

Előzetes várakozásainknak megfelelően az anionos formában előforduló HCOO^- , I^- és CO_3^{2-} ionok nem kötődtek meg a kőzeteken. A SeO_3^{2-} ion csekély mértékű szorpciót mutatott; míg a kationos formában előforduló Cs^+ és UO_2^{2+} erősen kötődött a szilárd fázisokhoz. Előadásunkban részletesen taglaljuk a lejátszódó szorpciós folyamatok jellemzőit.

SORPTION OF RADIONUCLIDES ON SAMPLES FROM THE BCF-2 SINK

Szabolcs Osváth¹, Gyula Szabó¹, Péter Rell¹, József Valyon², Mária Bálint³, Zoltán Máthé⁴

¹*National Public Health Center, National Directorate for Radiobiology and Radiohygiene*

²*Hungarian Academy of Sciences, Research Centre for Natural Sciences*

³*Bálint Analitika Kft.*

⁴*Mecsekérc Zrt.*

According to present plans, Hungarian high level radioactive waste repository would be built in the Boda Claystone Formation (BCF). Sorption characteristics of host rocks are a key issue in case of damage of engineering barriers, because this would determine near- and far-field migration of released radionuclides.

In our work 3 rock samples taken from different depths (415 m, 586 m, 725 m) of the BCF-2 sink were studied. The solid phases were characterized by determination their composition and BET surface area. Samples were milled and sieved. Fractions of <63 µm particles were used.

A model solution, simulating the composition of water from the sink was prepared and used in our experiments. Tracers were added ($\text{H}^{14}\text{COO}^-$, $^{125}\text{I}^-$, $^{14}\text{CO}_3^{2-}$, $^{75}\text{SeO}_3^{2-}$, $^{137}\text{Cs}^+$, $^{\text{nat}}\text{UO}_2^{2+}$); while concentrations of appropriate inactive ions were 10^{-7} mol/L.

Effects of solid-liquid ratio (1:100, 1:50, 1:20, 1:10) and pH (7,2; 8,2; 9,2) on sorption processes of radionuclides were studied as a function of time (from 1 hour to 30 days). After centrifuging the suspension, concentration of radionuclides in liquid phase was measured using the appropriate equipment: well-type γ -sensitive NaI(Tl) detector ($^{125}\text{I}^-$, $^{137}\text{Cs}^+$), liquid scintillation counting ($\text{H}^{14}\text{COO}^-$, $^{14}\text{CO}_3^{2-}$, $^{75}\text{SeO}_3^{2-}$) and ICP-MS ($^{\text{nat}}\text{UO}_2^{2+}$). Distribution ratios and kinetic parameters of the sorption processes were calculated following changes in the composition of the liquid phase.

According to the normal expectation, most anions (HCOO^- , I^- és CO_3^{2-}) were not sorbed. SeO_3^{2-} was slightly, while Cs^+ and UO_2^{2+} were strongly sorbed on the solid phases. In our presentation sorption processes are discussed in details.

SZAPORÍTÓREAKTOR HÁZILAG

Somlai János, Kovács Tibor

Pannon Egyetem, Radiokémiai és Radioökológiai Intézet, Veszprém

Egy amerikai tizenéves rendkívüli ötletgazdagsága megérdemli, hogy szakmai körökben is megemlékezzünk róla.

Átlagos gyerek volt, de 10 éves korában kapott egy kémiai kísérletekkel foglalkozó könyvet, ami megváltoztatta az életét. 12 éves korában már megtanulta apja egyetemi kémia könyveit, és sokat tanulmányozta az Encyclopedia Britannica kiadványt.

Szobájából a pincébe száműzték, mert a falak, szőnyegek tönkrementek a kísérletek során, de amikor a vörös foszforral végzett kísérletek során felrobbant, megtiltották az otthoni munkát. A cserkésztaborból is hazaküldték a sátorban beindított tűzijátéka miatt. Mivel korábban szülei elváltak, a kísérleteit egy másik városban élő édesanyja kerti kamrájában folytatta.

David Hahn 15 évesen kezdte a nukleáris kísérleteket. A szakmai információkat könyvekből, illetve a tájékoztatásban nagyon készséges amerikai hatóságtól (Nuclear Regulatory Commission (NRC), American Nuclear Society, Edison Electric Institute, and Atomic Industrial Forum) szerezte be.

Gyakorlati munkája során először egy neutronforrás készítésével foglalkozott, majd elhatározta, hogy készít egy szaporító reaktort. A radioaktív anyagok beszerzése részben nehézségekbe ütközött, de gyerekkorában megszerzett magas fokú kémiai tudásával minden problémát megoldott. Saját maga által készített salétromsavban oldott uránércet, de nem tudta megtisztítani, így a tórium felé fordult, amit tóriumos gázharisnyából nyert ki, majd ötletesen redukálta. A neutronforrást és a neutronok detektálását is sikeresen megoldotta, szabályzó rudakként pedig magas kobalt tartalmú fűrószárazakat használt.

Összességében a „reaktora” körül nőtt a sugárzás szintje, de megijedve a későbbi hatásoktól szétszedte. Az alkatrészek egy részét a kocsijában hordta, ahol egy ellenőrzés során megbukott, de csak később vallotta be, hogy hol volt a bázis, nem kis riadalmat keltve az ott élő lakosságnál.

HOMEMADE BREEDER REACTOR

János Somlai, Tibor Kovács

Pannon Egyetem, Veszprém

The extraordinary ingenuity and imagination of an American teenager is worth mentioning even in professional circles.

He was an ordinary child, but in his tenth year of life he received a book about chemical experiments that had changed his life. When he was 12 years old, he already learned the university chemistry books of his father, and extensively studied the Encyclopedia Britannica.

He has been exiled from his room to the cellar, because the walls and carpets were ruined during the experiments, but when his experiment with red phosphorus exploded, he has been prohibited from working at home. He had been sent home from a Boy Scout camp because he started his fireworks in the tent. Because his parents had previously divorced, he continued his experiments in the garden shed of his mother in a different city.

David Hahn started his nuclear experiments when he was 15 years old. He gained professional information from books, and the very helpful American authorities (Nuclear Regulatory Commission (NRC), American Nuclear Society, Edison Electric Institute, and Atomic Industrial Forum).

In practice first he busied himself with producing a neutron source, then he decided on making a breeder reactor. The acquisition of radioactive materials partially met with difficulties, but the child solved all problems with his former high quality chemical expertise. He dissolved uranium ore in self-made nitric acid, but he could not purify it, so he turned to thorium, which he extracted from thorium containing gas lamp mantels, and imaginatively reduced it. He solved the neutron source and the detection of the neutrons as well, and for control rods he used drill bits with high cobalt content.

In the end the level of radiation around his “reactor” increased, but he got afraid of the subsequent effects and dismantled it. He carried some of the parts in his car, where they were found during an inspection, but he only later confessed where the base of his operations was, causing great dismay in the residents living there.

NAGY AKTIVITÁSÚ RADIOAKTÍV HULLADÉKOK KONDITIONÁLÁSA ÉS ATOMI SZINTŰ SZERKEZETVIZSGÁLATA

Araczkai Csaba, Fábíán Margit

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

Komoly probléma napjainkban a nukleáris üzemanyagciklus során keletkező nagy aktivitású hulladékok tárolása és biztonságos végleges elhelyezése. Szakmailag elfogadott megoldás a hulladékok kondicionálása amorf üveg-rendszerbe, az eljárást vitrifikációnak hívjuk.

A kutatás során nátrium-boroszilikát alapú üvegeket állítottunk elő, amelyekben a hulladék beépülésének szimulálására aktinoidát (U) és lantanoidákat (Ce, Nd) alkalmaztunk. A cériumot a plutónium, a neodímiumot az amerícium és kúrium komplementer anyagaként használtuk, amely a szakirodalomban elfogadott megoldás. Ezt a hasonló atomi méret és elektronszerkezet teszi lehetővé.

A minták szerkezet meghatározására röntgen- és neutrondiffrakciós (normál- és kiterjesztett Q -tartományon) méréseket végeztünk. A kísérleti mérések felhasználásával az atomi alapszerkezet feltérképezésére a Fordított Monte Carlo (RMC) szimulációs módszert alkalmaztuk.

Meghatároztuk az atompárokat jellemző parciális párkorrelációs függvényeket és a koordinációs számokat, amelyek ismeretében megadtuk a lehetséges szerkezeti elrendeződést. Bemutatjuk az egyszerű SiBNaO és a több-komponensű SiBNaBaZr(U,Ce,Nd)O rendszerre kapott eredményeket, amelyek jelentősen hozzájárulnak a hulladéktárolás legkritikusabb problémájának a megoldásához.

Araczki Csaba, Fábíán Margit

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

The immobilization and safe disposal of high-activity radioactive waste materials, like spent fuel elements containing uranium and plutonium oxides, is nowadays an important research task. Vitrification is the widely accepted solution for the conditioning of the radioactive waste which is implemented as a high-temperature melting process.

During my work we have undertaken a systematic structure study of waste matrix models starting with the simple sodium-borosilicate glass sample series, up to the 6-components glass system.

With the aim to simulate the Pu we have prepared Ce doped samples, for the Am and Cm we used Nd as well-known complement atoms. It is conceivable that Pu (Am, Cm) would act in a similar way like Ce (Nd) thanks to their similar atomic size and electron configure.

We have performed x-ray and neutron diffraction (normal- and high Q-range) measurements. For data treatment and structure characterization the reverse Monte Carlo simulation technique was applied.

The samples are amorphous, the matrix proved to be highly stable. The two diffraction datasets were parallel applied in one RMC model in a novel way leading to accurate structural data. With a careful application of the cut-off distances and coordination number constraints we revealed several partial atomic pair correlation functions, coordination number- and angular distributions. The characteristics of the network forming structural units and the details of the atomic correlations are considered and discussed in the terms of glassy composition.

⁹³Zr MEGHATÁROZÁSA ATOMERŐMŰI HULLADÉKOKBAN

**Osváth Szabolcs¹, Vajda Nóra², Molnár Zsuzsa², Kovács-Széles Éva³, Braun Mihály⁴,
Halász Máté⁵**

¹Országos Közegészségügyi Központ (OKK) Országos Sugárbiológiai és Sugáregészségügyi Kutató Igazgatóság
(OSSKI) Lakossági és Környezeti Sugáregészségügyi Osztály (LKSO)

²RadAnal Kft.

³Magyar Tudományos Akadémia (MTA) Energiatudományi Kutatóközpont (EK)

⁴Isotoptech Zrt.

⁵Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem (BME) Nukleáris Technikai Intézet (NTI)

Termikus reaktorokban a ⁹³Zr két folyamatnak köszönhetően keletkezik. Egyrészt a ²³⁵U termikus hasadásából kb. 6,3 %-os hozammal, másrészt a szerkezeti anyagokban lévő stabil ⁹²Zr neutronaktivációjával. Felezési ideje 1,53 millió év, ezért 1000 év elteltével a nukleáris erőművek hulladékaiban lévő hasadási termékek közül a ⁹⁹Tc után ennek a legnagyobb az aktivitása. Mivel tiszta β⁻-sugárzó ($E_{\beta, \max} = 60$ keV), csak kémiai feldolgozás (jellemzően TBP-s vagy TTA-s folyadék-folyadék extrakció, ioncserés kromatográfia, vagy TRU, TEVA, UTEVA alapú extrakciós kromatográfia) után mérhető LSC vagy ICP-MS technikával.

Laboratóriumunkban kifejlesztettünk egy radioanalitikai módszert a ⁹³Zr elemzésére. A módszer lépései: hordozómentes ⁹⁵Zr nyomjelző hozzáadása, a minta roncsolása többszöri nedves-savas bepárlással, csapadékos előkoncentráció Fe(OH)₂/ZrO₂-on, és a Zr elválasztása két UTEVA oszlopon. Az elválasztás kulcsa a F⁻-ionok maszkírozása, mielőtt a Zr-tartalmú mintát az UTEVÁ-ra töltenénk. Az így előkészített mérőmintákat ICP-MS-sel mértük.

A ⁹³Zr ICP-MS mérése során izobár (⁹³Nb, ^{93m}Nb, ⁹³Mo) és poliatomos (pl. ⁹²Zr¹H) interferenciák, továbbá a szomszédos tömegszámok (⁹²Zr és ⁹⁴Zr) hatása („áthallása”) hamisíthatja meg a mérést. Ezek közül a ⁹³Nb hatása a legproblémásabb, ugyanis a nióbium (melynek egyetlen természetes izotópja a ⁹³Nb) a cirkónium ötvözőjeként minden atomerőművi mintában jelen van.

A mérési eredmények ellenőrzésére kifejlesztettünk egy Monte-Carlo módszeren alapuló aktivációs modellt, amellyel kiszámoltuk a ⁹³Zr/⁹³Nb, ⁹³Zr/⁹²Zr és ⁹³Zr/⁹⁴Zr nuklidarányok elméletileg várható értékeit ($2,17 \times 10^{-2}$; $1,54 \times 10^{-3}$, $1,52 \times 10^{-3}$). Az üzemanyagpalcák és a kazettaburkolat aktivációjának vizsgálatára MCNP5 programcsomaggal elkészítettük egy VVER-440 üzemanyag-kazetta részletes modelljét. Ez után az ENDF/B-VII.0 hatáskeresztmetszet-könyvtárat használva, úthosszbecslő tally-k segítségével számítottuk ki a szükséges reakciósebességeket és a neutronfluxus-eloszlást végtelen kazettarács geometriában. A ⁹³Zr/Zr specifikus aktivitásokat a megfelelő bomlási sorok analitikus megoldásával határoztuk meg.

A radioanalitikai eljárással egy VVER reaktorokkal szerelt atomerőmű bepárlási maradékaiban meghatároztuk a ⁹³Zr aktivitáskoncentrációját. 65%-os átlagos visszanyerést értünk el. A Nb-tól való elválasztás jellemzésére meghatároztuk a Nb vs. Zr dekontaminációs tényezőket (a teljes eljárás tekintetében 1000 és 10000 közé esnek), továbbá a fent említett aktivációs modell segítségével értékeltük az eredményeket: 1000-es dekontaminációs tényező az eredmények bizonytalanságát 10%-kal növeli.

DETERMINATION OF ^{93}Zr IN NUCLEAR POWER PLANT WASTES

**Szabolcs Osváth¹, Nóra Vajda², Zsuzsa Molnár², Éva Kovács-Széles³, Mihály Braun⁴,
Máté Halász⁵**

¹*National Public Health Center, National Research Directorate for Radiobiology and Radiohygiene*

²*RadAnal Ltd.*

³*Nuclear Security Department, Hungarian Academy of Science, Centre for Energy Research*

⁴*Isotoptech Zrt.*

⁵*Budapest University of Technology and Economics, Institute of Nuclear Techniques*

In thermal reactors, ^{93}Zr is produced by two processes: from ^{235}U by fission with ca. 6.3% yield and by neutron activation of stable ^{92}Zr which is a major component of the Zr cladding. Due to its long half-life (1.53×10^6 years), after 1000 years it is the second significant contributor (after ^{99}Tc) to the fission products activities of nuclear power plant wastes. As it is a pure β^- -emitter ($E_{\beta, \text{max}} = 60$ keV), chemical separation (typically liquid-liquid extraction using TBP or TTA, or ion exchange, or extraction chromatography using TRU, TEVA, UTEVA) is performed before measurement by LSC or ICP-MS.

The radioanalytical method developed and used in our laboratory for separation of ^{93}Zr consists of addition of carrier free ^{95}Zr tracer, sample destruction by repeated evaporations using concentrated acids, co-precipitation of $\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{ZrO}_2$, and separation of Zr on two consecutive UTEVA columns. Focal point of this separation is the complexing of F^- -ions before loading the Zr containing sample on UTEVA resin. The zirconium sources were introduced in an ICP-MS.

When measuring ^{93}Zr by ICP-MS, isobaric (^{93}Nb , $^{93\text{m}}\text{Nb}$, and ^{93}Mo) and polyatomic (e.g., $^{92}\text{Zr}^1\text{H}$) interferences as well as abundance sensitivity due to ^{92}Zr and ^{94}Zr affect the results. Among these, the isobaric interference due to ^{93}Nb is critical, as niobium is always present in nuclear power plant wastes as the alloying component of zirconium, and ^{93}Nb is its only natural isotope.

In order to confirm the reliability of the analytical results, an activation model was developed to calculate the theoretical ratios of $^{93}\text{Zr}/^{93}\text{Nb}$, $^{93}\text{Zr}/^{92}\text{Zr}$ and $^{93}\text{Zr}/^{94}\text{Zr}$ (2.17×10^{-2} ; 1.54×10^{-3} , 1.52×10^{-3}). The activation calculations for the fuel rod cladding and the assembly wrapper were performed with the MCNP5 general-purpose Monte Carlo code. A detailed model of a WWER-440 fuel assembly was built, and the reaction rates and fluxes were calculated in infinite lattice geometry with track length estimator tallies using the ENDF/B-VII.0 cross-section library. The specific activity of $^{93}\text{Zr}/\text{Zr}$ was calculated analytically by solving the corresponding nuclide chain equation.

The activity of ^{93}Zr in evaporator concentrate samples from a nuclear power plant equipped with WWER reactors was measured. An average recovery of 65% was achieved. Focusing on the separation of Zr from Nb, decontamination factors of Nb over Zr were determined (in case of the whole procedure, they were found between 1000 and 10000). Using the activation model mentioned above, measured ^{93}Zr activities were critically evaluated: a decontamination factor of 1000 increases the uncertainty of the results with 10%.

A GAMMA-SUGÁRZÁSSAL VÉGZETT SZENNYVÍZ-HIGIÉNIZÁLÁS DILEMMÁI

**Környei József¹, Könyves László², Kovács Péter², Hoffmann Dénes³, Baranyai Lajos¹,
Pálfi Tamás⁴**

1 Izotóp Intézet Kft., Budapest,

2 Szt. István Egyetem, Állatorvostudományi Kar, Állathigiéniai Tanszék

3 Bóly Zrt. Csípőtelek Tehénészet, Bóly

4 Radchem Kft., Budapest

Munkánk során azt kívántuk vizsgálni, hogy ^{60}Co eredetű gamma-besugárzással milyen mértékű javulást lehet elérni a szennyvizek mikrobiológiai állapotát illetően. A szakirodalomból ismeretes, hogy 1 – 15 kGy elnyelt dózis nagyjából 2 – 7 nagyságrenddel csökkenti a mikroorganizmus telepeket alkotó egységek számát (CFU), azok fajtájától függően.

Tudományos együttműködés keretében a Csípőtelek Tehénészetből származó híg trágyalevet használtuk modell-anyagként, a besugárzást Izotóp Intézet Kft. gamma-besugárzójában végeztük, a mikrobiológiai vizsgálatokra a Szt. István Egyetem ÁOK Állathigiéniai Tanszékén került sor. Az első sorozatban 0,1 ill. 2,5 kGy/óra dózisteljesítményen a 0,05 – 0,1 – 0,25 – 0,5 – 1,0 – 2,5 – 5,0 – 10,0 – 15,0 Gy elnyelt dózis okozta CFU-változást vizsgáltuk. A mintákat szárazjégben, lefagyasztott állapotban tároltuk a besugárzás végétől a leoltásig. Megállapítottuk, hogy az összes telepet alkotó egységek számának 5, ill. 6 nagyságrenddel történő csökkentéséhez 2, ill. 5 kGy-nél nagyobb elnyelt dózissal volt szükség.

Vizsgáltuk továbbá, hogy a 2 – 8 kGy dózissal, különböző időpontokban kezelt mintákban a besugárzást követő 2 – 48 órában hogyan változnak a CFU értékek szobahőmérsékleten történő tárolás mellett. Megállapítottuk, hogy 2 kGy dózis és 2 óra állás esetén az összecsíraszám 4 nagyságrenddel csökkent (a kezeltlen mintákhoz képest), ill. 46 óra állás során csak kb. egy nagyságrenddel növekedett vissza. Ugyanakkor 6, ill. 8 kGy elnyelt dózissal 24, ill. 18 óra állást követően az összecsíraszám a 2 kGy és 2 óra álláskor kapott érték kevesebb, mint 1/3-ának, ill. kevesebb, mint 1/10-ének adódott.

A harmadik besugárzási sorozatban 0,1 – 5 kGy dózistartományban egyszer kezelt, és besugárzás után lefagyasztott mintákat vizsgáltunk, közvetlen felolvasztás, majd szobahőmérsékleten történő, 4 és 7 órás tárolás után. Megállapítottuk, hogy már 0,1 kGy dózis is elegendő volt ahhoz, hogy a 4 óra alatti felszaporodás csak kb. 1 nagyságrendű legyen, szemben a kezeltlen referencia mintákkal, melyekben 4 óra alatt a felszaporodás mértéke a 4 nagyságrendet is elérte. Ez azért tekinthető fontos eredménynek, mert számításaink szerint egy 3,7 PBq (100 kCi) aktivitású ^{60}Co -forrással egy 2 m átmérőjű, 2 m magas, átlátszó, henger geometriájú besugárzóban 0,85 kGy/óra átlag-dózisteljesítmény érhető el. Következésképpen 5 kGy dózishoz kb. 6 órás tartózkodási idő szükséges, azaz kb. 25 m³/nap az így kezelhető vízmennyiség. Ugyanakkor 10 perces tartózkodási idővel kb. 900 m³ víz kezelhető naponta, ekkor az elnyelt dózis viszont csak 0,14 kGy. A fő dilemma az, hogy a szaporodóképesség néhány száz Gy elnyelt dózis esetén tapasztalt mértékű csökkenése elegendő indok-e átlátszó szennyvíz-besugárzó létesítéséhez.

A GYORS RADIOJÓD-ANALÍZIS SZEREPE A NUKLEÁRIS BALESET-ELHÁRÍTÁSBAN - ÚJ NEMZETKÖZI PROJEKTEK

Zagyvai Péter, Pántya Annamária, Pázmándi Tamás

MTA Energiatudományi Kutatóközpont

A 2007-ben megjelent a sugárvédelem minden területét, így a radioaktív anyagok kikerülésével járó balesetek elhárítását is átfogó ICRP 103 ajánlás, valamint a 2011-es fukushimai reaktorbaleset nagy hangsúlyt adott a radiojódok sugárvédelmi célú analízisének. Az előadásban áttekintjük a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség legújabb, ilyen tárgyú kiadványaiban ajánlott vizsgálati és értékelési módszereket, valamint bemutatjuk egy folyamatban lévő európai uniós kutatási projekt fejleményeit is. Az ajánlásokban szereplő gyors vizsgálati módszerek az alábbiak: külső és testfelületi dózisteljesítmény-mérés, testrészszámlálás, takarmány-, élelmiszer- és vízminták analízise.

ROLE OF RAPID RADIOIODINE ANALYSIS IN NUCLEAR EMERGENCY RESPONSE – NEW INTERNATIONAL PROJECTS

Significance of methods of rapid radioiodine analysis was highlighted in recent IAEA guidance based on the general recommendations of ICRP 103; it was underlined by the experiences gained during the Fukushima accident. The lecture gives an overview on recommended analytical and interpretation methods with special reference to the implementation of an ongoing EU research project. The following methods are applicable: dose rate measurements on body surface and in the environment, thyroid counting, analysis of feeding stuff, food stuff and water samples.

KÜLÖNBÖZŐ KARBONSAVAKKAL BURKOLT VAS-OXID NANORÉSZCESKÉK MÖSSBAUER-VIZSGÁLATA

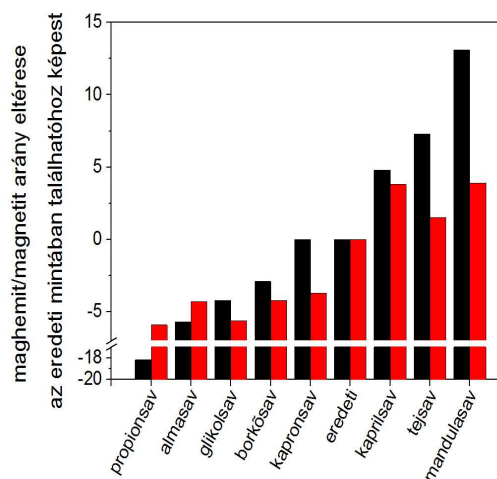
Lengyel A.^{a,*}, Klencsár Z.^b, da Silva S. W. ^c, Guilherme L. R. ^c, de Oliveira A. C. ^c, Garg V. K. ^c, Szalay R.^a, Tolnai Gy.^b, Homonnay Z.^a, Kuzmann E.^a

^aKémiai Intézet, Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest, Magyarország

^bTermészettudományi Kutatóközpont, Magyar Tudományos Akadémia, Budapest, Magyarország

^cFizikai Intézet, Brasíliai Egyetem, Brasília DF, Brazília

Könnyű hozzáférhetőségük és nem mérgező természetük miatt a vas-oxid alapú nanorészecskék a célzott hatóanyag bevitel kutatások kedvelt célpontjai. Kedvező mágneses tulajdonságainak köszönhetően a vas-alapú nanorészecskék között általában a magnetit nanorészecskék a legkedveltebbek. A nanomagnetitek előállításai és tárolási körülményeiktől függően könnyen oxidálódhatnak, mely folyamat eredménye egy maghemit héjból és egy magnetit magból álló nanokompozit. A kívánt oxidációs állapot beállítható egy burkoló védőréteggel [1]. Ebben a kutatásban nyolc, a nanomagnetit burkolásra használt, karbonsavnak a vas-oxid nanokompozitra gyakorolt hatását vizsgáltuk, többek között, ⁵⁷Fe Mössbauer- és Raman spektroszkópiákkal. A tömbfázisbeli vas-oxidokhoz hasonlítva a nanorészecskékben a magnetit és maghemit fázisok elkülönítése nagyobb kihívást jelenthet, ennek okai azok a hatások (például mágneses relaxáció) melyek, a nano-mérettartományra jellemzően, megváltoztatják az anyagok fizikai paramétereit.



1. ábra: Mössbauer (fekete) és Raman (piros) eredmények összehasonlítása

Ebben a munkában a karbonsavakkal burkolt nanomagnetitekre vonatkozó, ⁵⁷Fe Mössbauer-spektroszkópiával elért eredményeinkre fogunk összpontosítani. A különböző hőmérsékleteken végzett Mössbauer-mérések kimutatták ezeknek a részecskéknek a szuperparamágneses viselkedését, ami megfelelően kicsi szemcseméretük eredménye. A szuperparamágneses (Néel) relaxáció hőmérsékletfüggéséből számítható szemcseméretük jól összeegyeztethető az mikroszkópos vizsgálatok eredményeivel. A karbonsavakkal burkolt vas-oxid nanorészecskéket tartalmazó vizes (fagyasztott) kolloidokról 78 K hőmérsékleten felvett Mössbauer-spektrumokat döntően mágnesesen felhasadt komponensek uralják. Johnson és mtsai [2] rámutattak, hogy Fe^{II} komponensnek kimutathatónak kell lennie minden nanomagnetitről készült spektrumban, ez azonban nem egyértelműen megvalósítható, ha a hagyományos Mössbauer-spektrum elemzést (2-3 Lorentz sextett) alkalmazzuk. Azonban, ha feltételezzük, hogy a spektrális komponensek a hiperfinom paraméterek gaussi eloszlását mutatják, egy következetes, 3 komponensű, Fe^{II}-t is tartalmazó spektrum felbontást kapunk. Ennek az újszerű spektrum kiértékelésnek az alapján meghatározható a vas-oxid nanorészecskékben található maghemit/magnetit aránya, ami összefüggést mutathat a burkoláshoz használt karbonsavak természetével. Hasonló arány határozható meg Raman-spektroszkópiával is, mely arányok tendenciája jól összeegyeztethető a Mössbauer-mérések eredményeivel (1. ábra). Ezek az eredmények értelmezhetővé válnak azzal feltevéssel, hogy egyes karbonsavak a vas-oxid nanokompozitok oxidációját, míg más karbonsavak a redukcióját segítik elő. Eredményeink alapján a mandula-, tej- és kaprilsav a nanomagnetit oxidációját támogatják, míg a kapron-, borkő-, glikol-, alma- és propionsav a vas-oxid nanorészecskék redukcióját segítik elő.

Köszönetnyilvánítás: Ez a munka a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) (Project no. A127/2013) és a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal - NKFIH/OTKA (K115913 és K115784) támogatása nélkül nem jöhetett volna létre.

Kulcsszavak: vas-oxid nanorészecskék, mag/héj modell, karbonsavak, Mössbauer spektroszkópia

[1] P.C. Morais és mtsai., *European Cells and Materials* **Vol. 3** (2002) 173.

[2] C. E. Johnson és mtsai., *Hyperfine Interactions* **237** (2016) 27.

MÖSSBAUER STUDY OF VARIOUS CARBOXYLIC ACID COATED IRON OXIDE NANOPARTICLES

A. Lengyel^{a,*}, Z. Klencsár^b, S. W. da Silva^c, L. R. Guilherme^c, A. C. de Oliveira^c, V. K. Garg^c, R. Szalay^a, Gy. Tolnai^b, Z. Homonnay^a, E. Kuzmann^a

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

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

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

Due to their availability and non-toxicity, iron oxide nanoparticle based drug delivery systems are being targeted by various researches. Among the iron-based nanoparticles, nanomagnetite is often preferred thanks to its favorable magnetic properties. Nanomagnetite can be oxidized depending on its preparation and storage conditions, resulting a core/shell nanocomposite where the core is magnetite and the shell is maghemite. The required oxidation stage of iron oxide nanoparticles can be achieved by a stabilizing coating layer [1]. In this research the effect of coating of eight different carboxylic acids on nanomagnetites were studied among others by ^{57}Fe Mössbauer- and Raman spectroscopy. With respect to their bulk counterparts, distinguishing magnetite and maghemite phases in these nanoparticles can be more challenging, among others due to magnetic relaxation effects related to their nanometric size.

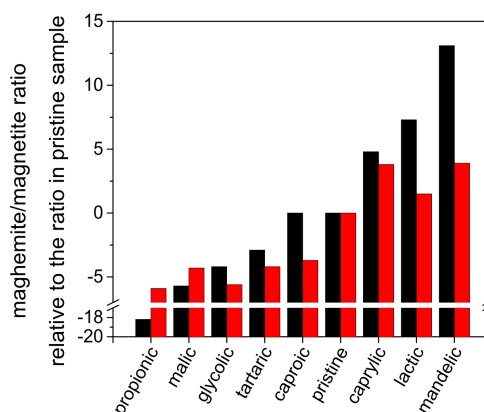


Figure 1.: Comparison of Mössbauer (black) and Raman (reds) results

In this work, we focus on our results achieved by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy on carboxylic acid coated nanomagnetites. Mössbauer measurements performed at different temperatures indicated the superparamagnetic nature of these nanoparticles at room temperature (as an effect of their suitably small particle size). The particle size of the nanoparticles calculated from the temperature dependence of the superparamagnetic (Néel) relaxation correlated suitably with the results of microscopy measurements. Mössbauer spectra measured at 78K on aqueous colloids of iron nanoparticles coated with different carboxylic acids displayed dominantly magnetically split envelopes. According to Johnson et al. [2], magnetite nanoparticles must contain Fe^{II} , whose identification is nevertheless not straightforward if we use the traditional (2-3 Lorentzian sextet) spectrum evaluation of Mössbauer spectra. However, by assuming that the spectral components display a Gaussian distribution in the hyperfine parameter values, a consistent 3 component fit could be achieved. On the basis of the results obtained via this novel analysis method, we estimated the nanoparticles' maghemite/magnetite ratio, and explored the dependence of the latter on the nature of the carboxylic acids applied. As shown in Figure 1, for the studied samples Raman- and Mössbauer spectroscopies indicated a similar variation in the relative occurrence of magnetite and maghemite phases. These results can be interpreted on the basis of the hypothesis that different carboxylic acids can promote either the oxidation or reduction of iron oxide nanoparticles. According to our results, mandelic, lactic and caprylic acids can promote oxidation of nanomagnetites, in contrast with caproic, tartaric, glycolic, malic and propionic acids, which latter promote their reduction.

Acknowledgements. Financial support from Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) (Project no. A127/2013) and from the National Research Development and Innovation Office - NKFIH/OTKA (K115913 and K115784) is gratefully acknowledged.

Keywords: iron oxide nanoparticles, core/shell model, carboxylic acids, Mössbauer spectroscopy

[1] P.C. Morais et al., *European Cells and Materials* **Vol. 3** (2002) 173.

[2] C. E. Johnson et al., *Hyperfine Interactions* **237** (2016) 27.

RÉSZTVEVŐK LISTÁJA
LIST OF PARTICIPANTS