
ŐSZI RADIOKÉMIAI NAPOK 2021

Balatonszárszó, 2021. október 18 - 20.

**A konferencia
programja és előadás-kivonatai**

Őszi Radiokémiai Napok 2021

Balatonszárszó, 2021. október 18 - 20.

A konferencia szervezői:



az MTA Radiokémiai Tudományos Bizottság és munkabizottságai
(URL: https://mta.hu/vii-osztaly/tudomanyos-bizottsagok-105559#radiokemiai_tudomanyos_bizottsag)

és



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

A kiadványt szerkesztette és tördelte:

Jószai István

ISBN 978-615-6018-07-6

TARTALOMJEGYZÉK

	Oldal
Regisztráció, szállás, étkezés és közlekedés	4
A konferencia programja	7
A konferencia előadás kivonatai – hétfő	14
„Vértess Attila Ifjúsági Nívódíj” – pályázatok	27
A konferencia előadás kivonatai – kedd	83
A konferencia előadás kivonatai – szerda	98
Részvevők listája	116

Regisztráció

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

2021. október 18., hétfő, 11:30 –

Szállás és étkezés

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

2021. október 18., hétfő

Ebéd: 12:30 – 13:30

Vacsora: 19:00 – 20:00

2021. október 19., kedd

Reggeli: 08:00 – 09:00

Ebéd: 13:00 – 14:00

Bankett: 20:00 – 22:00

2021. október 20., szerda

Reggeli: 08:00 – 09:00

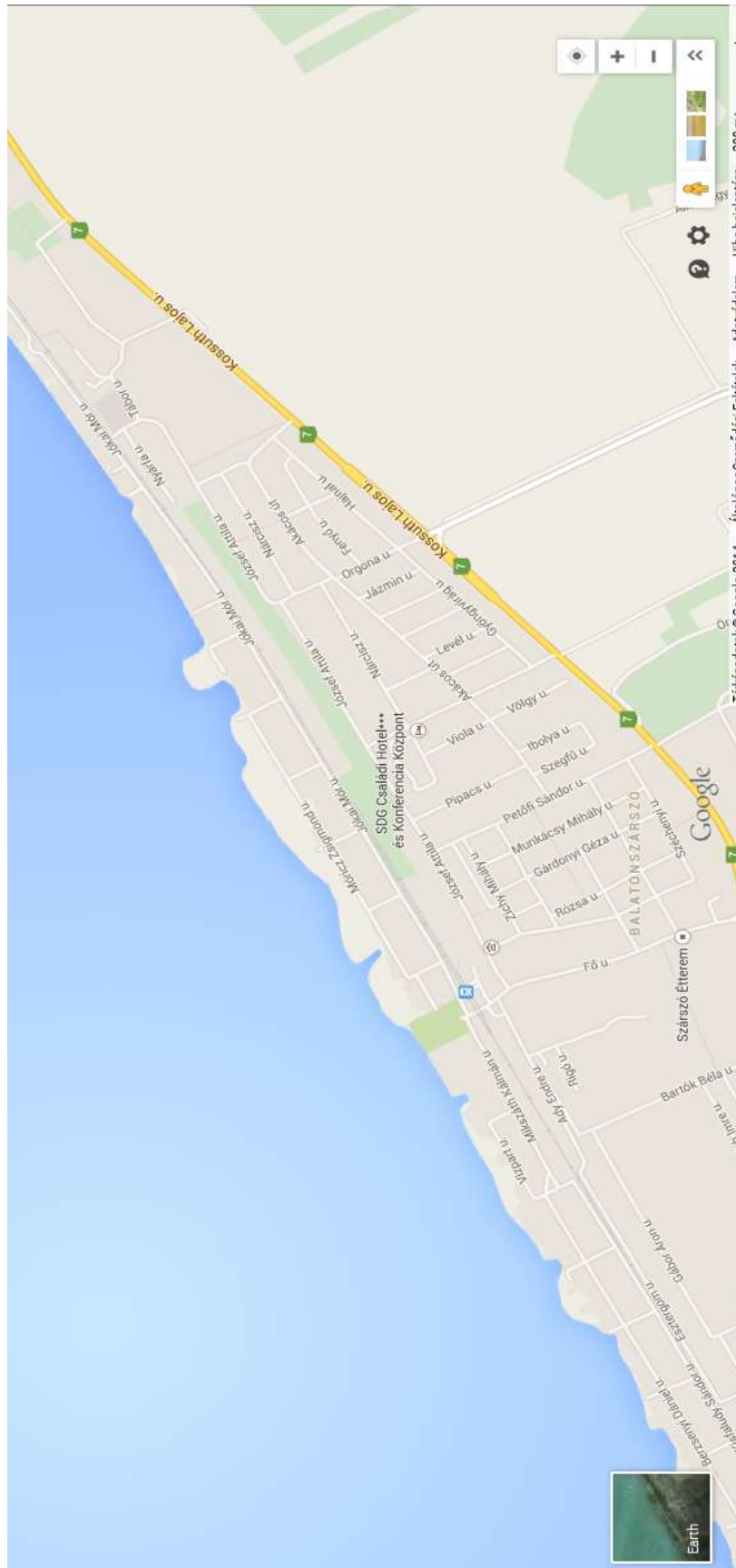
Ebéd: 13:10 – 14:10

Közlekedés

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

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

Térkép



A rendezvényen kiállítóként vesz részt:



Canberra Packard Kft.
1118 Budapest, Pannonhalmi út 35/A
Telefon: +36 1 248 2420
Fax: +36 1 248 2424
E-mail: c.buda@cpce.net



Gamma Műszaki Zrt.
1097 Budapest, Illatos út 11/B
Telefon: +36 1 205 5771
Fax: +36 1 205 5778
E-mail: gamma@gammatech.hu

A konferencia

PROGRAMJA

OKTÓBER 18. HÉTFŐ

11:30 **Regisztráció**

12:30 **13:30** **Ebéd**

13:30 **13:45** Az Őszi Radiokémiai Napok 2021 megnyitója:
Nagy Noémi (MTA RKTB), Osváth Szabolcs (MKE)

I. szekció Elnök: Lázár Károly

13:45 **14:00** Homonnay Zoltán: VÉRTES ATTILA MUNKÁSSÁGA

14:00 **14:20** Kuzmann Ernő, Kiyoshi Nomura, Stichleutner Sándor, Akio Nakanishi, Jiri Pechousek, Libor Machala, Homonnay Zoltán, Vladimír A. Skuratov, Tomas Ingr, Lubos Krupa, Ondřej Malina, René Vondrasek, Shiro Kubuki: NAGYENERGIÁJÚ NEHÉZION BESUGÁRZÁS HATÁSÁRA LÉTREJÖVŐ AMORF VAS ÉS SZUPERPARAMÁGNESES Fe-Si OXIDOK SiO₂/Si SZUBSZTRÁTRA PÁROLOGTATOTT ⁵⁷Fe VÉKONYRÉTEGBEN

14:20 **14:40** Zoltán Homonnay, Clara Parameswary, Ernő Kuzmann, Shiro Kubuki, Balázs Zsirka, Eszter Horváth, János Kristóf: ROLE OF IRON IN KAOLIN AS A PRECURSOR FOR KAOLINITE BASED CATALYSTS

14:40 **15:00** Maria Gracheva, Amarjeet Singh, Viktória Kovács Kis, Áron Keresztes, Zoltán May, Máté Sági-Kazár, Waqas Ahmad, Fruzsina Pankaczi, Brigitta Müller, Gyula Tolnai, Zoltán Homonnay, Ferenc Fodor, Zoltán Klencsár, Ádám Solti, Krisztina Kovács: IRON NANOOXIDES APPLIED AS IRON FERTILIZERS: TRANSFORMATION AND UTILIZATION

15:00 **15:20** **Kávészünet**

II. szekció Elnök: Homonnay Zoltán

15:20 **15:40** Gméling Katalin, Szilágyi Veronika, Harsányi Ildikó, Szentmiklósi László: SUGÁRVÉDELMI BETONOK ÖSSZETEVŐINEK VIZSGÁLATA A FELAKTIVÁLÓDÁSI HAJLAM SZEMPONTJÁBÓL

15:40	16:00	Harsányi Ildikó, Kis Zoltán, Horváth András, <u>Szentmiklósi László</u> : NEUTRONBESUGÁRZÁSNAK KITETT ANYAGOK AKTIVITÁSÁNAK MEGHATÁROZÁSA SZÁMÍTÓGÉPES SZIMULÁCIÓKKAL
16:00	16:20	<u>Maróti Boglárka</u> , Kis Zoltán, Szentmiklósi László: SZABÁLYOS ALAKÚ, TÉRBEN ÖSSZETETT MINTÁK RONCSOLÁSMENTES ANALÍZISE
16:20	16:40	<u>Szentmiklósi László</u> , <u>Maróti Boglárka</u> , Kis Zoltán: ÖSSZETETT MINTÁK RONCSOLÁSMENTES ELEMENALÍZISE
16:40	17:00	<u>Petrányi János</u> : HELYZETJELENTÉS A 2022-ES BUDAPESTI IRPA KONGRESSZUS SZERVEZÉSÉRŐL
17:00	17:20	Szünet
17:20	18:30	AZ MTA RADIOKÉMIAI TUDOMÁNYOS BIZOTTSÁG NYÍLT ÜLÉSE
19:00	20:00	Vacsora

OKTÓBER 19. KEDD

8:00	9:00	Reggeli
9:00	9:10	A Vértés Attila Ifjúsági Nívódíjért folyó verseny megnyitása: Homonnay Zoltán, Kovács Krisztina (Vértés Attila Alapítvány)
<u>III. szekció</u>		Elnök: Takács Erzsébet
Megjegyzés:		Vértés Attila Ifjúsági Nívódíjért versenyzők
9:10	9:30	<u>Buzetzký Dóra</u> , Kovács Eszter Mária, Kónya József, M. Nagy Noémi: FOSZFOR FORMÁK ELEMZÉSE KÜLÖNBÖZŐ TALAJTÍPUSOKON HETEROGÉN IZOTÓPCSERE SEGÍTSÉGÉVEL

9:30	9:50	<u>Gyuricza Barbara</u> , P. Szabó Judit, Arató Viktória, Szücs Dániel, Vágner Adrienn, Szikra Dezső, Fekete Anikó: ⁶⁸ Ga JELZETT KETTŐS TARGETÁLÁSÚ GLIKOPEPTID ALAPÚ RADIOFARMAKON SZINTÉZISE
9:50	10:10	<u>Kovács Eszter Mária</u> , Buzetzky Dóra, Kónya József, M. Nagy Noémi: ANIONOS ÉS KATIONOS RADIOAKTIV SZENNYEZŐK MEGKÖTÉSÉRE ALKALMAS SZORBENS ELŐÁLLÍTÁSA
10:10	10:30	Kávészünet
<u>IV. szekció</u>		Elnök: Szentmiklósi László
Megjegyzés:		Vértés Attila Ifjúsági Nívódíjért versenyzők
10:30	10:50	<u>Kis Annamária</u> , Weiszburg Tamás: U–Pb KÖRMEGHATÁROZÁS PONTOSSÁGÁNAK JAVÍTÁSÁT CÉLZÓ MINTAELŐSZŰRÉSI VIZSGÁLATI MÓDSZER ALKALMAZÁSA, CIRKONKRISTÁLYOK PÉLDÁJÁN
10:50	11:10	<u>Maria Gracheva</u> , Zoltán Klencsár, Zoltán Homonnay, Krisztina Kovács: SPECTROSCOPIC STUDIES OF IRON(III) CITRATE COMPLEXES IN AQUEOUS SOLUTION
11:10	11:30	<u>Vörös Zoltán János</u> , Buzetzky Dóra, Kovács Eszter Mária, Kónya József, M. Nagy Noémi: FOSZFÁTIONOK SZORPCIÓJÁNAK VIZSGÁLATA HETEROGÉN IZOTÓPCSERÉVEL RENDZINA ÉS RÉTI TALAJOKON, VALAMINT SAVANYÚ HOMOKTALAJON
11:30	11:50	Szünet
<u>V. szekció</u>		Elnök: Kónya József
Megjegyzés:		Vértés Attila Ifjúsági Nívódíjért versenyzők
11:50	12:10	<u>Noémi Anna Buczkó</u> , Boglárka Maróti, László Szentmiklósi: CHARACTERIZATION OF ELECTRONIC WASTE WITH NEUTRON AND X-RAY BASED TECHNIQUES
12:10	12:30	<u>Béres Kende Attila</u> , Homonnay Zoltán, Kótai László: NÉHÁNY HEXAKARBAMIDO-VAS(III)-KOMPLEX SÓ SZERKEZETE, TERMIKUS BOMLÁSA ÉS KATALITIKUS VIZSGÁLATA

12:30 12:50 Forgács Viktória, Szikra Dezső, Józai István: PET
RADIOGYÓGYSZEREK MINŐSÉGELLENŐRZÉSI
RENDSZERÉNEK KIDOLGOZÁSA ÉS FENNTARTÁSA

12:50 13:00 Szavazás

13:00 14:00 Ebéd

VI. szekció

Elnök: Szemenyei Erzsébet

14:00 14:20 Környei József, Keresztes Szilvia, Szemenyei Erzsébet:
VÁLOGATOTT RADIOGYÓGYSZER PREKURZOROK:
MENNYISÉGEK, MÓLARÁNYOK

14:20 14:40 Tömböly Csaba: TRÍCIUMMAL JELÖLT KISMOLEKULÁK

14:40 15:00 P. Szabó Judit, Kálmán-Szabó Ibolya, Kis Adrienn, Arató
Viktória, Csige Katalin, Fenyvesi Éva, Sente Lajos, Kertész
István, Balkay László, Opposits Gábor, Vecsernyés Miklós,
Fenyvesi Ferenc, Hajdu István, Trencsényi György:
TUMORSPECIFIKUS ⁶⁸Ga-JELZETT CIKLODEXTRIN
SZÁRMAZÉKOK *IN VIVO* VIZSGÁLATA

15:00 15:20 Balla Viktória, Törő Gréta, Csoma Szilvia, Forgács Viktória,
Józai István: AGYTUMOROK PET LEKÉPEZÉSÉRE
ALKALMAS RADIOGYÓGYSZEREK ENANTIOMER
TISZTASÁGÁNAK FOLYADÉKKROMATOGRÁFIÁS
MEGHATÁROZÁSA OSZLOP ELŐTTI
SZÁRMAZÉKKÉPZÉSEL

15:20 15:40 Kávészünet

VII. szekció

Elnök: Vajda Nóra

15:40 16:00 Várad Balázs, Garda Zoltán, Madarasi Enikő, Brezovcsik
Károly, Tóth Imre, Szűcs Zoltán, Tircsó Gyula: AZ ⁵²Mn
RADIOIZOTÓP KOMPLEXÁLÁSÁRA ALKALMAS
PIKLÉN ALAPÚ BIFUNKCIÓS LIGANDUMOK
SZINTÉZISE ÉS JELLEMZÉSE

16:00 16:20 Molnár Anita, Janovics Róbert, Veres Mihály, Molnár Mihály:
VÍZBEN OLDOTT SZERVES ¹⁴C KINYERÉSE NEDVES
OXIDÁCIÓS MÓDSZERREL AMS MÉRÉSHEZ

16:20	16:40	<u>Brezovcsik Károly</u> , Zákány Loránd, Sándorné Mogyorósi Magdolna, Nemes Zoltán, Veres Mihály, Szűcs Zoltán: ⁷⁹ Se MEGHATÁROZÁSA RADIOAKTÍV HULLADÉK MÁTRIXBÓL
16:40	17:00	<u>Kávási Norbert</u> , Marko Štok, Sarata Kumar Sahoo: GYORS ⁹⁰ Sr MEGHATÁROZÁS TÖMEGSPEKTROMETRIÁS MÓDSZEREKKEL
17:00		A Vértés Attila Ifjúsági Nívódíj szavazatok összeszámolása, a bírálóbizottság ülése
20:00	22:00	Bankett és a konferencia Előadói Nívódíjának kihirdetése

OKTÓBER 20. SZERDA

8:00 9:00 **Reggeli**

VIII. szekció

Elnök: Kasztovszky Zsolt

9:00 9:20 Papp István, Vajda Nóra: GYORS MÓDSZER NEPTÚNIUM(IV) ELVÁLASZTÁSÁRA CSAPVÍZBŐL TEVA/(DGA+TRU) TANDEM OSZLOPON

9:20 9:40 Répánszki Réka: NEMZETKÖZI KITEKINTÉS, LESZERELÉSI TAPASZTALATOK

9:40 10:00 Osváth Szabolcs, Per Roos, Nikola Markovic, Gunnar Jakobs, Jixin Qiao, Xiaolin Hou: ⁹³Mo ÉS ⁹⁴Nb MEGHATÁROZÁSA NUKLEÁRIS REAKTOR LESZERELÉSI HULLADÉKÁBAN

10:00 10:20 **Kávészünet**

IX. szekció

Elnök: Osváth Szabolcs

10:20 10:40 Tegze Anna, Kovács Krisztina, Homlok Renáta, Tóth Tünde, Wojnárovits László, Takács Erzsébet: VÍZBEN OLDOTT FLUOROKINOLON ANTIBIOTIKUMOK ELTÁVOLÍTÁSA IONIZÁLÓ SUGÁRZÁSSAL

10:40	11:00	<u>Kovács Krisztina</u> , Simon Ádám, Tóth Tünde, Wojnárovits László: β -BLOKKOLÓK BOMLÁSI REAKCIÓI NAGYENERGIÁJÚ IONIZÁLÓ SUGÁRZÁS HATÁSÁRA VIZES OLDATOKBAN
11:00	11:20	<u>Homlok Renáta</u> , Kiskó Gabriella, Kovács András, Tóth Tünde, Dobó Viktória, Takács Erzsébet, Mohácsi-Farkas Csilla, Wojnárovits László, Szabó László: A KÖRNYEZETI SZEMPONTBÓL JELENTŐS KONCENTRÁCIÓJÚ ANTIBIOTIKUMOK HATÁSA A REZISZTENS/SZENZITÍV BAKTÉRIUMKULTÚRÁK POPULÁCIÓS ARÁNYÁRA, VALAMINT KEZELÉS GYORSÍTOTT ELEKTRONOKKAL SZENNYVÍZMÁTRIXBAN
11:20	11:40	Szünet
<u>X. szekció</u>		Elnök: Kuzmann Ernő
11:40	12:00	<u>Szarvas Csongor Kristóf</u> , Kirchknopf Péter, Almási István, Dósa Gergely, Szabó Katalin Zsuzsanna, Nguyen Cong Tam, Völgyesi Péter, Radócz Gábor, Szalóki Imre: ALACSONY HÁTTERŰ GAMMA-SPEKTROMETRIAI MÉRŐRENDSZER TERVEZÉSE ÉS OPTIMALIZÁLÁSA TÖRVÉNYSZÉKI ÉS IN-SITU ANALITIKAI CÉLOKRA
12:00	12:20	<u>Kirchknopf Péter</u> , Almási István, Radócz Gábor, Nemes Imre, Szalóki Imre, Völgyesi Péter: VVER-440 TÍPUSÚ KIÉGETT ÜZEMANYAGKAZETTÁK NUKLEÁRIS BIZTOSÍTÉKI FELÜGYELETI CÉLÚ VIZSGÁLATA A HASADÁSI TERMÉKEK GAMMA-SPEKTROMETRIAI MÉRÉSÉVEL
12:20	12:40	<u>Tolnai István</u> , Czömpöly Ottó, Osán János, Fábíán Margit: LANTANOIDA TARTALMÚ AMORF ÖSSZETÉTELEK JELLEMZÉSE DIFFRAKCIÓS MÓDSZERREL ÉS FORDÍTOTT MONTE CARLO SZIMULÁCIÓVAL
12:40	13:00	Andrási Andor, Pántya Anna, Pázmándi Tamás, <u>Zagyvai Péter</u> : C-14 INKORPORÁCIÓ DÓZISBECSLÉSÉNEK FÜGGÉSE AZ INKORPORÁLT VEGYÜLET TÍPUSÁTÓL
13:00	13:10	A konferencia zárszava – Környei József
13:10	14:10	Ebéd, hazautazás

A konferencia

ELŐADÁS-KIVONATAI

**2021. október 18.
hétfő**

NAGYENERGIÁJÚ NEHÉZION BESUGÁRZÁS HATÁSÁRA LÉTREJÖVŐ AMORF VAS ÉS SZUPERPARAMÁGNESES Fe-Si OXIDOK SiO₂/Si SZUBSZTRÁTRA PÁROLOGTATOTT ⁵⁷Fe VÉKONYRÉTEGBEN

**Kuzmann Ernő¹, Kiyoshi Nomura^{2,11}, Stichleutner Sándor^{1,3}, Akio Nakanishi⁴,
Jiri Pechousek⁵, Libor Machala⁵, Homonnay Zoltán¹, Vladimir A. Skuratov^{6,7,8},
Tomas Ingr⁵, Lubos Krupa^{6,9}, Ondřej Malina¹⁰, René Vondrasek⁵, Shiro Kubuki²**

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

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

³Energiatudományi Kutatóközpont, Budapest,

⁴ Department of Physics, Shiga University of Medical Science, Seta, Otsu, Shiga, Japan,

⁵Department of Experimental Physics, Faculty of Science, Palacky University, Olomouc, Czech Republic,

⁶Flerov Laboratory of Nuclear Reactions, Joint Institute for Nuclear Research, JINR, Dubna, Moscow region,
Russian Federation,

⁷National Research Nuclear University MEPhI, Moscow, Russia,

⁸ Dubna State University, Dubna, Moscow Region, Russia,

⁹Institute of Experimental and Applied Physics, Czech Technical University in Prague, Czech Republic,

¹⁰Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Palacký University, Olomouc, Czech Republic,

¹¹Radioisotope Research Room, Tokyo Medical University, Tokyo, Japan

160 MeV ¹³²Xe²⁶⁺ ionokkal, 5×10^{13} ion cm⁻² dózissal végzett nagyenergiájú nehéz ion besugárzás hatását tanulmányoztuk fémes SiO₂/Si szubsztrátra párologtatott fémes ⁵⁷Fe (10 nm) vékonyrétegekben. A besugárzás hatását hőmérsékletfüggő ⁵⁷Fe konverziós elektron Mössbauer spektroszkópia (CEMS) és pásztázó elektronmikroszkópia (SEM), valamint mágnesezési mérések segítségével tanulmányoztuk. Megfigyeltük, hogy az alkalmazott nagyenergiájú nehézion besugárzás jelentős változásokat idézett elő a fázis összetételében. A kristályos α-Fe relatív tartalma ~ 85%-ról (besugárzatlan eset) ~ 30% -ra csökkent, mialatt a besugárzás hatására amorf vas- és szilíciumtartalmú vas-oxid fázisok képződtek. A CEMS vizsgálatok eredménye, a mágnesezési mérésekével összhangban, igazolta amorf állapotú tiszta vas jelenlétét a besugárzott mintában. A besugárzás által kiváltott szilícium-vas-oxid fázisok szuperparamágneses viselkedést mutattak. Az eredmények a nehéz ionok energiaátadása "termikus spike" modelljének keretében, a besugárzás által gyorsított diffúziót és atomkeverést is tekintetbe véve, magyarázhatók, korábbi eredményeinkkel [1,2] összeegyeztethetően.

[1] E. Kuzmann, K. Havancsák, C. Tosello, G. Principi, Gy. Dóra, Cs. Daróczi, A. Vértes, Energetic heavy ion irradiation effect in Fe layers studied by Mössbauer spectroscopy, Radiat. Eff. Defect. S. 147 (1999) 255-263

[2] E. Kuzmann, S. Stichleutner, K. Havancsák, M.R. El-Sharif, C.U. Chisholm, O. Doyle, V. Skuratov, K. Kellner, Gy. Dóra, Z. Homonnay, A. Vértes, Amorphous iron phase formation in swift heavy ion irradiated electrodeposited iron thin films, Radiat. Phys. Chem. 75 (2006) 741-746.

ROLE OF IRON IN KAOLIN AS A PRECURSOR FOR KAOLINITE BASED CATALYSTS

**Homonnay Zoltán¹, Clara Parameswary¹, Kuzmann Ernő¹, Shiro Kubuki²,
Balázs Zsirka³, Eszter Horváth³, János Kristóf³**

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

² *Tokyo Metropolitan University, Tokyo, Japan*

³ *Institute of Environmental Engineering, University of Pannonia, Veszprém, Hungary*

The practical utilization of kaolinite-type minerals consisting of a two-dimensional arrangement of Si-centered tetrahedral and Al-centered octahedral sheets (TO or 1:1 type) depends on their surface reactivity. The industrial application of these materials as fillers, carriers or catalyst supports shows an increasing tendency.

One of the most important results in the field of clay research during the last decade was the discovery of the photocatalytic activity of exfoliated kaolinite. This is of high importance from environmental (technological) point of view. The cheap and abundant TO-type clay minerals can also contain mineral contaminants of photocatalytic nature (e.g. goethite, hematite, anatase) or structural iron incorporated in the mineral backbone. Therefore, it is important to understand the effect of parameters influencing surface reactivity in order to obtain materials (as well as composites, or hybrids) with tailored surface properties. In the light of this, Mossbauer spectroscopy proved to be a key tool in the structure elucidation of iron-contaminated clay minerals.

Kaolinites from Petény region, Hungary were studied under various conditions and treatments in order find correlation between readiness for exfoliation and the iron species found in this kaolin with naturally high iron content. Iron was found in three different forms (phases) including hematite that could be easily dissolved by acidic treatments. A species resembling most to goethite showing magnetically relaxed spectra at room temperature was also found, however this component showed high resistance to acidic dissolution that may be attributed to substantial Al impurity.

Fe^{III} and Fe^{II} species assigned to the kaolinite structure substituting for Al at the octahedral lattice sites were also identified. Comparison with kaolinite from other sources suggests that the presence of structural Fe^{II} in kaolinite may be responsible for the hindrance of the exfoliation process.

IRON NANOOXIDES APPLIED AS IRON FERTILIZERS: TRANSFORMATION AND UTILIZATION

Maria Gracheva^{1,2}, Amarjeet Singh³, Viktória Kovács Kis^{4,5}, Áron Keresztes⁶,
Zoltán May⁷, Máté Sági-Kazár³, Waqas Ahmad³, Fruzsina Pankaczi³, Brigitta Müller³,
Gyula Tolnai⁸, Zoltán Homonnay¹, Ferenc Fodor³, Zoltán Klencsár⁴, Ádám Solti³,
Krisztina Kovács¹

1. Department of Analytical Chemistry, Institute of Chemistry, Eötvös Loránd University, Pázmány P. s. 1/A, Budapest, 1117, Hungary
2. Hevesy György PhD School of Chemistry, ELTE Eötvös Loránd University, Pázmány Péter sétány 1/A, Budapest, H-1117, Hungary
3. Department of Plant Physiology and Molecular Plant Biology, Institute of Biology, ELTE Eötvös Loránd University, Pázmány Péter sétány 1/C, Budapest, H-1117, Hungary
4. Centre for Energy Research, Konkoly-Thege Miklós út. 29-33, Budapest, H-1121, Hungary
5. Institute of Environmental Sciences, University of Pannonia, Egyetem út. 10, Veszprém, H-8200, Hungary
6. Department of Plant Anatomy, Institute of Biology, ELTE Eötvös Loránd University, Pázmány Péter sétány 1/C, Budapest, H-1117, Hungary
7. Research Center for Natural Sciences, Magyar tudósok körútja 2, Budapest, H-1117, Hungary
8. Kondorosi út 8/A, 1116 Budapest, Hungary

e-mail: krisztina.kovacs@ttk.elte.hu

Iron (Fe) is an essential element for all living organisms including plants. Iron in two oxidation states: Fe(II) and Fe(III) are available in a wide variety of primary and secondary soil minerals, respectively [1]. Poorly soluble Fe(III)- (hydro-) oxide minerals such as goethite (α -FeOOH), hematite (α -Fe₂O₃) and ferrihydrite, occurs principally in soil [2, 3]. Though these Fe(III) oxides are quite insoluble [4, 5], nanoscale hematite, with a high enough surface area, may represent a good source of Fe available for plants. Although regeneration of plant Fe deficiency is widely studied, mobilization of Fe from soil modelling particles is poorly characterized.

Thus, in present work, we aimed to reveal the properties and plant accessibility of synthetically prepared suspensions of nanoscale ferrihydrite/hematite particles that stabilize in the form of nanohematite. Several nanocolloid suspensions of ferrihydrite/hematite differing in the surfactant type were prepared and fully characterized by transmission electron microscopy (TEM) and ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy before the plant treatment. To investigate the aging process of this material, spectra were measured at different times. The results indicate the slow transformation of the ferrihydrite aqueous suspensions to a mixture of goethite and hematite. The values obtained for the relative spectral area associated with the ferrihydrite made it possible to build up the time dependence of ferrihydrite concentration for all suspensions and to calculate the half life of the conversion.

The utilization of iron from the hematite nanoparticles was subsequently studied using Strategy I model cucumber (*Cucumis sativus*). The results indicate that at slightly acidic condition the particles were an effective source of Fe in restoring Fe deficiency of plants.

References

- 1) T. Mimmo, et al. Eur J Soil Sci 65, 629 (2014)
- 2) S. M. Kraemer SM, et al. Adv Agron 91, 1 (2006)
- 3) S. M. Kraemer Aquat Sci 66, 3 (2004)
- 4) R. Raliya R, et al. J Agric Food Chem 66, 6487 (2017)
- 5) R. W. Evans, et al. JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry, 13(1), 57 (2008)

SUGÁRVÉDELMI BETONOK ÖSSZETEVŐINEK VIZSGÁLATA A FELAKTIVÁLÓDÁSI HAJLAM SZEMPONTJÁBÓL

Gmélíng Katalin, Szilágyi Veronika, Harsányi Ildikó, Szentmiklósi László

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

e-mail: gmeling.katalin@ek-cer.hu

A sugárvédelmi betonok kutatásának az utóbbi időben egyre nagyobb a szerepe. Az újonnan épülő atomerőművi reaktorblokkok, illetve az üzemidő hosszabbításra váró erőművi-, kutató- és tanreaktorok esetében a betonok sugárvédelmi szerepének, sugárállóságának, és felaktiválódási hajlamának vizsgálata elengedhetetlen. A beton a leggyakrabban használt építő anyag. Míg a természetes kőzetek ásványszemcsékből, és az őket leggyakrabban összekötő üveges vagy meszes mátrixból állnak, addig a mesterséges betonokban az alap- (homok, kavics), vagy adalékanyagokat (természetes eredetű kőzet- vagy ásványszemcséket, illetve mesterséges granulátumokat, mint kohósalak) a cement köti össze.

A sugárzás típusától függ, hogy a sugárvédelmi betonokba milyen alap- és adalékanyagokat, illetve milyen minőségű cementet használnak fel. A neutronsugárzás ellen főként a könnyű, kis rendszámú elemekkel, míg a gammasugárzás ellen a nehéz, nagy rendszámú elemekkel lehetséges védekezni. Az alfa- és béta-sugárzás viszonylag nagy energiájú, de kis áthatoló képessége miatt kevésbé játszik szerepet a sugárvédelmi betonkutatásban. A neutronoknak és gammáknak az energiája kisebb, de az áthatoló képessége nagyobb, és jelentős mértékben roncsolhatja az anyagot. A neutronsugárzó térben továbbá számolnunk kell a neutronbefogás hatására keletkező gammasugárzással is. Ennek mértékét a felaktiválódási hajlammal jellemezhetjük, ami egy igen összetett fogalom, hiszen függ a neutronsugárzás energiájától, és a vele kölcsönhatásba lépő anyag atommagjainak neutronbefogási hajlandóságától, a gammakeltési hatáskeresztmetszettől.

Korábban bemutattuk az összes nagy, magyarországi kavicsbánya alapanyagának nukleáris elemvizsgálatát, és azok eredményeit. Ezt kiegészítjük a különféle természetes és mesterséges adalékanyagok (pl. agyag, mészkő, bazalt-gabbró, andezit, gránit, szerpentinit, magnetit, hematit, barit, kohósalakok, sörétek), illetve a különböző típusú cementek prompt-gamma aktivációs analitikai (PGAA), és neutronaktivációs analitikai (NAA) eredményeivel.

A bevizsgált betonalapanyagokból készülhetnek megfelelő receptúra alapján azok betonpróbatestek, amelyek besugárzásával kísérleti úton vizsgálhatnánk sugárállóságukat, illetve felaktiválódási hajlamukat. Ebben a kísérleti fázisban több problémával találtuk szemben magunkat. A törésmechanikai kísérletekhez szükséges legkisebb méretű betonpróbatestek is túl nagyok voltak a BKR kellő fluxusú besugárzó csatornához. Más besugárzó pozíciókban túl hosszán, akár évekig kellene besugározni a mintákat ahhoz, hogy elérjük a szükséges fluenst, és érdemi változást figyelhessünk meg a próbatesteken. A betontestek eközben olyan mértékben aktiválódnak fel, hogy azokon a besugárzást követően kísérletet végezni, és a sugárzásukat mérni, melegkamrán kívül nem lehet. Továbbá olyan sokféle receptúra lehetséges, ami igen nagyszámú próbatest besugárzását igényelné, ezzel pedig nagy tömegben hoznánk létre nagy aktivitású hulladékot. Ezért a betonok felaktiválódási hajlamának vizsgálatára a számítógépes modellezés nyújtja az egyetlen reális megoldást. A modellező program a kellő számú betonösszetevő pontos elemvizsgálati adataiból, a receptúrák alapján összeállítja a betontestet, amelyből a kívánt fluxusú neutronsugárzással modellezni tudja annak aktivitását az előre meghatározott időpillanatokban.

A Kutatás a 127102 számú RADCON projekt keretében, a Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból biztosított támogatással, az NN_17 V4-Korea pályázati program finanszírozásában valósult meg.

INVESTIGATING THE ACTIVATION PROPERTIES OF THE CONCRETE CONSTITUENTS USED FOR NEUTRON- AND GAMMA-SHIELDINGS

Katalin Gméling, Veronika Szilágyi, Ildikó Harsányi, László Szentmiklósi

Centre for Energy Research, 29-33 Konkoly-Thege Str., Budapest, Hungary,

e-mail: gmeling.katalin@ek-cer.hu

Recently the research on radiation shielding concretes become increasingly important. Reconstruction of new nuclear power plant units, as well as extending the operation time of already functioning power plants, research and training reactors require to study the behaviour of shielding concrete, by examining their radiation resistance and tendency of activation. Concrete is the most commonly used building material. While natural rocks consist of mineral particles with glass or calcic matrix, the artificial concretes contain aggregates (sand, gravel) or additives (natural rock or mineral particles or artificial granulates such as blast furnace slag) bound with cement.

The quality of the additives and cement used in the shielding concrete depends on the type of radiation. Against neutron radiation light elements with low atomic number, while against gamma radiation heavy elements, with higher atomic numbers are appropriate. Alpha and beta radiation have negligible role in the research of shielding materials due to their low mean free path. Neutrons and gamma rays have less energy, but greater penetration depth, and can significantly destroy matter. In the vicinity of a neutron source we have to take also into account the gamma radiation generated by the neutron capture. The extent of this phenomenon can be characterized by the tendency of activation, which is a very complex concept, as it depends on the energy of neutron radiation, the neutron capture cross section, and also the gamma emission probabilities.

Previously we presented the nuclear elemental analysis data of raw materials originating from the largest gravel and sand mines of Hungary. Now it is supplemented with the results of prompt-gamma activation analytical (PGAA), and neutron activation analytical (NAA) results of various natural and artificial additives (e.g. clay, limestone, basalt-gabbro, andesite, granite, serpentinite, magnetite, hematite, barite, blast furnace slag, etc.) and different types of cements.

From the qualified raw materials, following the required recipe, concrete test specimens can be prepared, and irradiated to make experiments on their radiation resistance, and test their levels of induced activation. However, at this phase of the experiment, we faced several problems. Even the smallest size concrete specimens required to the concrete physical tests were too large to fit in the irradiation channels with the required neutron flux. In other irradiation positions, samples would need much longer irradiation time, up to (a few) years, to achieve the required neutron fluent, and to be able to observe substantial changes in the matter. Also concretes get activated in the reactor on such a level, that it is impossible to handle them outside hot cell, and make measurements on them after the irradiation. Furthermore, a wide variety of recipes available which would require a very large number of specimens to be irradiated, thus a high amount of high-level waste would be generated. Therefore, modelling is the only acceptable solution to investigate the tendency of activation in concrete bodies. The modelling program compiles the test body based on the recipes from the exact elemental analytical data of the tested components. After it calculates the activity for the predetermined time with the required neutron flux.

This work was part of Project no. 127102 and received support from the National Research, Development and Innovation Fund of Hungary, financed under the NN funding scheme.

NEUTRONBESUGÁRZÁSNAK KITETT ANYAGOK AKTIVITÁSÁNAK MEGHATÁROZÁSA SZÁMÍTÓGÉPES SZIMULÁCIÓKKAL

Harsányi Ildikó, Kis Zoltán, Horváth András, Szentmiklósi László

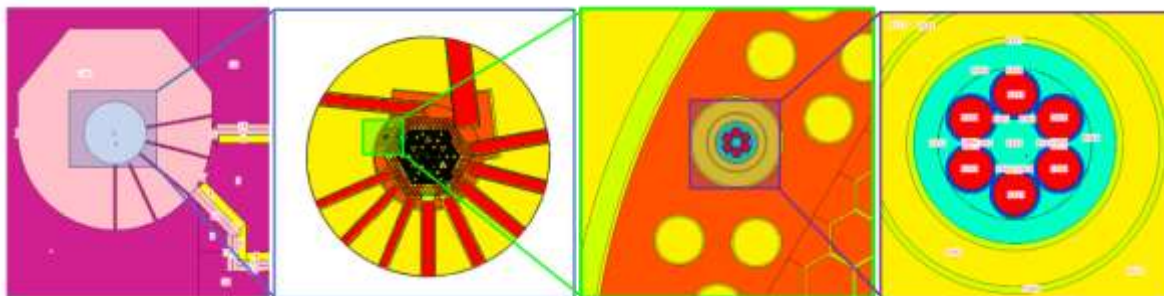
Energiatudományi Kutatóközpont, Nukleáris Analitikai és Radiográfiai Laboratórium

E-mail: szentmiklosi.laszlo@ek-cer.hu

A neutronbesugárzás hatására az anyagokban radioaktív nuklidok képződhetnek. Ez előnyösen alkalmazható anyagvizsgálati célból; ezen alapul a neutronaktivációs analízis (NAA). Másrészt a folyamat a reaktor szerkezeti anyagait és az azt körülvevő beton biológiai védelmet is érinti. Az aktiválódott szerkezeti anyagokat a nukleáris létesítmény leszerelésekor osztályozni kell. A reaktort közvetlenül körülvevő részek leszerelési költsége csökkenthető az anyagok megfelelő megválasztásával, amelyekben minimális a felaktiválódó, hosszú felezési idejű nyomelemek mennyisége. Ez különösen fontos a még épülő/újja épülő nukleáris létesítmények, pl. a Budapesti Kutatóreaktor RAD mérőállomása vagy a Paks II erőmű anyagválasztásánál.

A V4-Korea RADCON projektünk keretében szisztematikusan megmintáztuk a magyar beton és kavicsbányákat, valamint a cement és egyéb betonadalékokat a nyomelemtartalmuk szempontjából. Erre, valamint a beton receptúrákra támaszkodva célunk olyan eljárás kidolgozása volt, amellyel a Paks II blokkok aktivációs viszonyait számítógépes szimulációkkal előre jelezhetjük.

Ennek első lépéseként a módszert a Budapesti Kutatóreaktorra alkalmaztuk és validáltuk. Kidolgoztuk a Kutatóreaktor részletes MCNP6 modelljét, amellyel a neutronter tulajdonságait (integrált fluxus, hely és energia szerinti eloszlás) immár tetszőleges besugárzási pozícióra kiszámíthatjuk. Ennek birtokában bármely időpontra vonatkozó izotópleltárt készíthetünk az MCNP beépített CIDER rutinjainak, illetve a FISPACT program felhasználásával. A számítási eredményeket összevetettük a 17-es függőleges csatornában besugárzott anyagminták kísérletileg mért aktivitásaival.



Reaktor biológiai védelem Reaktortartály 17-es besugárzó csatorna Besugárzott anyagminták

Köszönetnyilvánítás

A kutatás az 127102 számú RADCON projekt keretében, a Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból biztosított támogatással, a NN_17 pályázati program finanszírozásában valósult meg.

COMPUTER SIMULATIONS TO ESTIMATE THE NEUTRON-ACTIVATION OF IRRADIATED SAMPLES

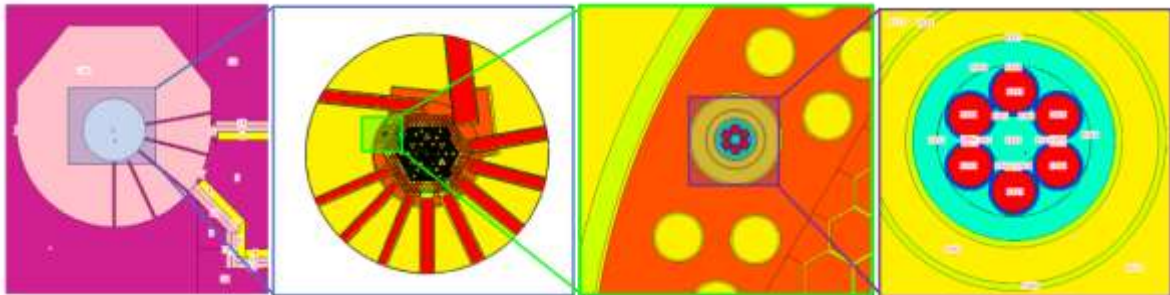
Ildikó Harsányi, Zoltán Kis, András Horváth, László Szentmiklósi

Nuclear Analysis and Radiography Department, Centre for Energy Research

E-mail: szentmiklosi.laszlo@ek-cer.hu

Neutron capture by the materials may result in the production of radionuclides. This is advantageous for research purposes when we determine the chemical composition of samples by NAA. On the other hand, neutrons can activate structural materials of a reactor, as well as its biological concrete shielding. These activated structural components shall be classified upon decommissioning. The decommissioning costs of the near-vessel concrete parts can be significantly lowered by the adequate choice of their materials that have low amounts of long-lived radionuclide precursors. This is especially important for the material choice of a planned facility, e.g. the biological shielding of our RAD station or the new power reactor units at Paks. Within the framework of the V4-Korea RADCON project, a systematic sampling study was conducted involving all significant domestic gravel and sand mines, as well as raw material suppliers of cement and other additives. Based on this comprehensive dataset, and using the mixing ratios of the concrete, our goal is to predict the activation properties of the concrete to be used in the construction of Paks II by computer simulations.

To achieve this, the first step was to establish and validate the procedure for our research reactor. A comprehensive MCNP6 simulation model of the Budapest Research Reactor was constructed, where the neutron field properties, such as the integrated intensity, spatial- and energy distributions, could be calculated for any irradiation positions. Using these neutron field parameters, a radioisotope inventory for any time instance can be obtained by using either the MCNP's built-in CINDER routines or more preferably by the FISPACT code. The results have been compared to the experimentally determined activities of selected samples irradiated in the No. 17 channel of the reactor.



Reactor biological shielding Reactor vessel Irradiation position 17 Samples in glass vials

Acknowledgment

This work was part of the RADCON Project (no. 127102) and received support from the National Research, Development and Innovation Fund of Hungary, financed under the NN_17 funding scheme.

SZABÁLYOS ALAKÚ, TÉRBEN ÖSSZETETT MINTÁK RONCSOLÁSMENTES ANALÍZISE

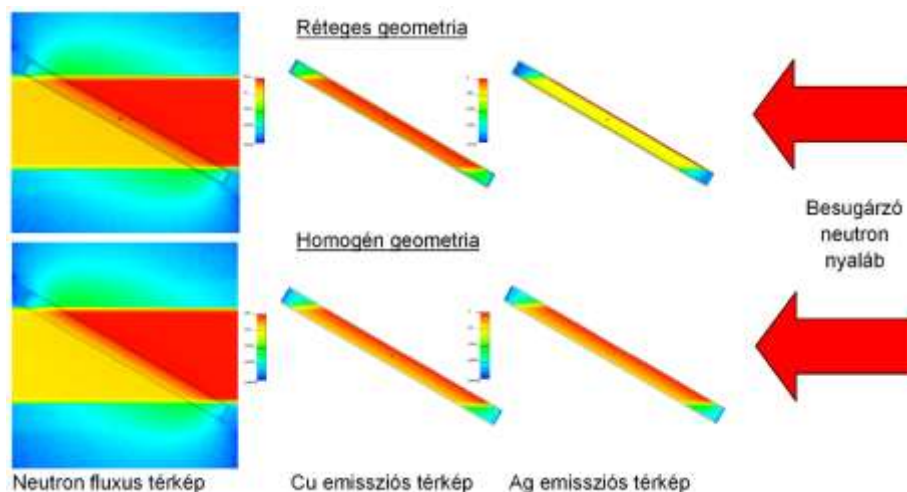
Maróti Boglárka, Kis Zoltán, Szentmiklósi László

*Energiatudományi Kutatóközpont, Nukleáris Analitikai és Radiográfiai Laboratórium,
1121 Budapest, Konkoly-Thege Miklós út. 29-33.*

A prompt-gamma aktivációs analízis (PGAA) alkalmazhatósági körét kívánjuk bővíteni az ideális – pontszerű, homogén – mintageometriától a nagyméretű, inhomogén, vagy heterogén mintákon történő felhasználásra. Ennek első lépése a szabályos formájú tárgyak vizsgálata, amely jól reprezentálja azon gyakorlati példákat, ahol a tárgyak felszínén korróziós réteg, patina, festék, vagy fémötvözetek esetén metallurgiai és készítéstechnikai okokból bekövetkezett szegregáció van jelen. Korábbi prezentációink során bemutattuk a korrekciókhoz szükséges analitikai formulákat, amelyekhez neutronradiográfia segítségével empirikus úton határoztuk meg a mérőhelyünkre jellemző neutron-gyengítési együtthatókat.

A képleteken alapuló számolások a gyakorlatban nem alkalmazhatók a kellő pontossággal, ugyanis néhány fontos paramétert – mint például a nyalábkeményedés és a szórás – figyelmen kívül hagynak. Ezen kívül a formulák párhuzamos nyalábterjedést feltételeznek, míg a kísérletek helyszínéül szolgáló mérőhelyen a neutronnyaláb kissé széttartó.

A neutronnyaláb- és a keltett gamma-fotonok terjedésének pontos leírására ezért Monte Carlo szimulációkra van szükség. A PGAA és NIPS–NORMA mérőhelyek geometriáját MCNP6 szimulációs környezetben hoztuk létre. Az MCNP-vel számolt gyengítési együtthatókat mintapozícióban, modellmintákon mért gamma- és neutrongyengítési együtthatókkal validáltuk. A módszer alkalmazhatóságát valódi tárgyon, Kennedy-féldolláros érmén vizsgáltuk, az eredményeket összevetettük az analitikus módon számolt értékekkel.



MCNP szimuláció segítségével vizualizált neutronfluxus eloszlás, valamint ezüst és arany prompt-gamma emissziós térképe ezüstben dúszult felszínű és homogénnek feltételezett érmék esetén (vízszintes keresztmetszet az érme középsíkjánál).

Köszönetnyilvánítás

A kutatás az 124068 számú projekt keretében, a Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból biztosított támogatással, a K_17 pályázati program finanszírozásában valósult meg.

NON-DESTRUCTIVE ANALYSIS OF REGULARLY-SHAPED, STRUCTURED SAMPLES

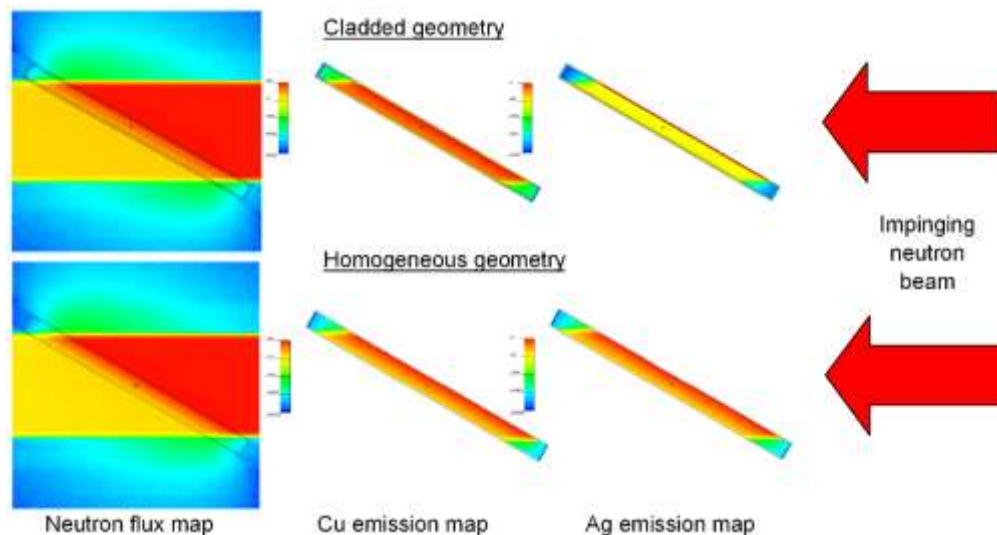
Boglárka Maróti, Zoltán Kis, László Szentmiklósi

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

Our aim is to broaden the scope of the prompt-gamma activation analysis (PGAA) from ideal – point-like, homogeneous – sample geometry towards the application on large, inhomogeneous or heterogeneous samples. The first step is to apply on regular-shaped samples that represents practical examples where the object is covered with corrosion, patina or paint layer. Another example is the segregation due to metallurgical reasons during the alloy production, where the surface is of different composition than the core metal. The analytical formulae required for the corrections were introduced in previous presentations, as well as the empirically determined neutron attenuation coefficients, valid for our facility.

The calculations have some limits for these do not include some important parameters, such as beam hardening and scattering. In addition, the formulae assume parallel beam propagation which is not valid for the facility where the experiments took place.

To accurately describe the propagation of neutrons and the emitted gamma photons, Monte Carlo simulations are required. The geometry of the PGAA and NIPS–NORMA facility was created in MCNP6 simulation environment. The attenuation coefficients calculated with MCNP were validated with gamma and neutron attenuation coefficients measured at the real position on model samples. The applicability of the method was tested on a real object, a Kennedy half-dollar coin, and the results were compared with the values calculated using the analytical formulae.



MCNP visualization of the neutron flux distribution and the gamma emission rates of Ag and Cu in case of assuming cladded or homogeneous coin geometry (top view).

Acknowledgments

This work was part of Project no. 124068 and received support from the National Research, Development and Innovation Fund of Hungary, financed under the K_17 funding scheme.

ÖSSZETETT MINTÁK RONCSOLÁSMENTES ELEMENALÍZISE

Szentmiklósi László, Maróti Boglárka, Kis Zoltán

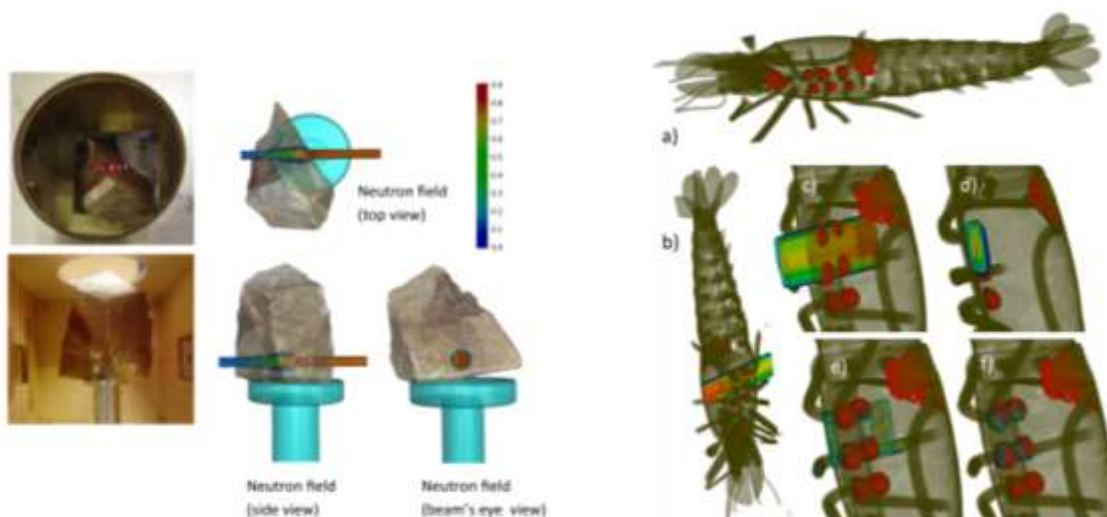
Energiatudományi Kutatóközpont, Nukleáris Analitikai és Radiográfiai Laboratórium

E-mail: szentmiklosi.laszlo@ek-cer.hu

A prompt-gamma aktivációs analízis (PGAA) eredetileg kisméretű, homogén és szabályos alakú minták elemösszetételének meghatározására szolgáló nukleáris mérés technika. A Budapesti Neutron Centrum PGAA és NIPS-NORMA mérőhelyén számos értékes, szabálytalan alakú, nagyméretű minta (geológiai minták, meteoritok, ősi kőeszközök, öntött bronz műtárgyak, mérnöki alkatrészek) reprezentatív, illetve nem homogén tárgyak lokális elemösszetétel-mérése a feladatunk. Az ilyen minták esetén jelentős a mátrixhatás, azaz a neutronok és gamma sugárzás mintán belüli gyengülése, amelyeket a megbízható analitikai eredményekhez korrekcióba kell venni.

A 124068 sz. OTKA projektünk keretében a PGAA technika versenyképesebbé tételét és annak legvonzóbb tulajdonságának, a roncsolásmentességnek tetszőleges formájú, méretű és mátrixú objektumra történő általánosítását tűztük ki célul. Ehhez 3D optikai szkennelés és/vagy a neutron/röntgenteromográfiai adatok szegmentálása alapján meghatároztuk a mért tárgyak pontos geometriáját, amelyekből egyrészt 3D nyomtatással egyedi mintatartókat készítettünk, másrészt a tárgy alakját - az orvosi anatómiai fantomokhoz hasonlóan - átvihettük az MCNP6 Monte Carlo szimulációs keretrendszerbe, ahol a mérőberendezés főbb részegységeit (detektor, sugárvédelem, mintakamra), valamint a neutronnyaláb tulajdonságait is pontosan definiáltuk. Ezekkel a szimulációkkal reprodukálni tudjuk a neutronok és a gammasugarak komplex kölcsönhatásait a minta és a detektor anyagával, pontosan az adott mérési geometriára vonatkoztatva, így kvantitatívan korrigálhatjuk a mátrixeffektust.

Az analitikai módszert ismert geometriájú és összetételű modell mintákon validáltuk, majd egy kb. 1 kg-os geológiai mintán (bal oldali ábra), továbbá egy értékes, Japánból származó középkori fém homáron (jobbra) alkalmaztuk sikerrel.



Köszönetnyilvánítás

A kutatás az 124068 számú projekt keretében, a Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból biztosított támogatással, a K_17 pályázati program finanszírozásában valósult meg.

PROMPT-GAMMA ACTIVATION ANALYSIS OF BULKY AND STRUCTURED SAMPLES

László Szentmiklósi, Boglárka Maróti, Zoltán Kis

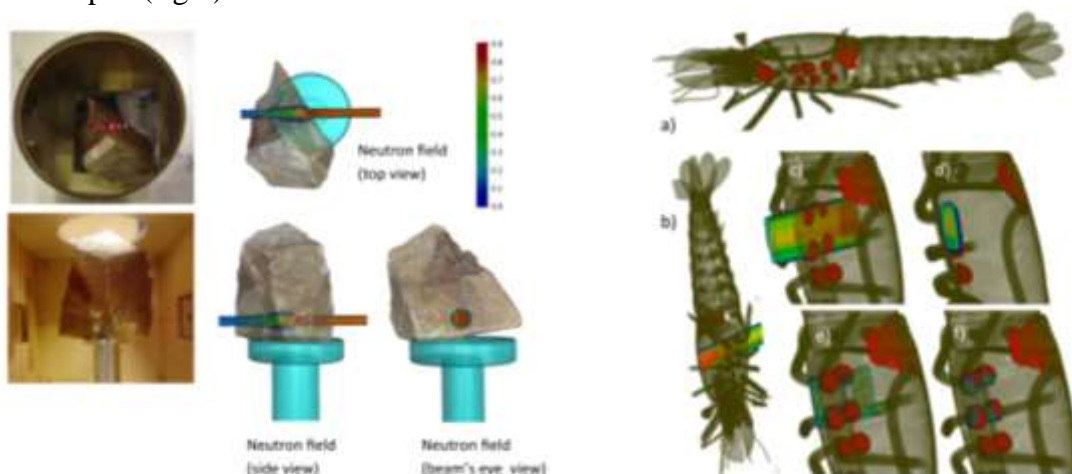
Nuclear Analysis and Radiography Department, Centre for Energy Research

E-mail: szentmiklosi.laszlo@ek-cer.hu

Prompt-gamma activation analysis (PGAA) is originally intended to measure the elemental composition of small, homogeneous, and regular-shaped samples. In the analytical practice, however, these criteria would often limit the applicability of the technique. Representative bulk composition measurement of valuable, homogeneous, but bulky objects with irregular geometrical shapes (whole-rock geological samples, meteorites, ancient stone tools, cast bronze artifacts, industrial items) is a typical task at the Budapest PGAA facility. Here, any sampling, powdering is in obvious conflict with the requirement of non-destructivity. So far, approximations had to be made when correcting the negative matrix effect, i.e. the neutron self-shielding and gamma self-absorption.

To make the PGAA technique more competitive and fully utilize its most attractive feature, the non-destructivity, even for objects with arbitrary shapes, sizes, and matrices, accurate corrections shall be determined for each studied object. The case-by-case geometry has to be defined based on data from 3D structured-light optical scanning or segmentation of neutron/X-ray tomography data. The latter is still applicable when non-homogeneous or heterogeneous samples are to be investigated. These detailed object geometries are, on the one hand, useful in creating plastic replicas of the object for measurement setup, and to produce gentle custom sample holders. On the other hand, they can be loaded into MCNP 6.2, where the instrument components (detector, shielding, sample chamber) and the properties of the neutron beam are already carefully implemented. With these simulations, we attempt to computationally reproduce the complex interactions of neutrons and gamma-rays with the sample matter.

The method was validated with model samples of known geometries and compositions, and finally applied to a whole rock sample of 1 kg mass (left), and an articulated iron lobster from Japan (right).



Acknowledgment

This work was part of Project no. 124068 and received support from the National Research, Development and Innovation Fund of Hungary, financed under the K_17 funding scheme.

HELYZETJELENTÉS A 2022-ES BUDAPESTI IRPA KONGRESSZUS SZERVEZÉSÉRŐL

Petrányi János¹

¹GAMMA Zrt.

2022-ben Magyarország fog otthont adni a 6. Európai IRPA Kongresszusnak. Ez a kongresszus a sugárvédelemmel foglalkozó szakemberek legnagyobb tudományos eseménye, amelyet négyévente rendeznek meg. A kongresszus 2022. május 30-án kezdődik, és június 3-ig várja az érdeklődőket. Az esemény házigazdája az ELFT Sugárvédelmi Szakosztálya. Jelen előadás tájékoztatást ad arról, hogy hol tart a kongresszus megszervezése és ismerteti a még előttünk álló feladatokat.

A legfontosabb dátumok:

2021. szeptember 30. szóbeli és poszter prezentációk kivonatainak leadási határideje.

2021. december 31. a kivonatok elfogadásáról határozatok kiküldésének utolsó napja.

2022. május 1. cikkek és közlemények leadási határideje.

A kongresszus témái a következők lesznek: Nem ionizáló sugárzások, oktatás és képzés, orvosi alkalmazások, mérés és szabványosítás, radioökológia, személyi dozimetria, NORM és radon, radioaktív hulladékok kezelése és elhelyezése, radioaktivitás-mérés és vészhelyzeti monitoring, szabályozás, sugárbiológia, ipar és atomerőművek, egyéb sugárvédelem.

A kongresszuson fiatal kutatók, startup cégek és gyakorlati ötletek versenyezhetnek értékes díjakért.

A résztvevők szakmai látogatást tehetnek Magyarország és Ausztria jelentősebb sugárvédelemmel foglalkozó intézményeiben, valamint részt vehetnek különböző továbbképzéseken és megismerkedhetnek a sugárvédelem területének legnagyobb szaktekintélyeivel.

PROGRESS REPORT ON THE ORGANISATION OF THE 2022 IRPA CONGRESS IN BUDAPEST

János Petrányi¹

¹GAMMA Zrt

In 2022 Hungary will host the 6th European IRPA Congress. This congress is the largest scientific event for radiation protection professionals. This congress is held every four years. The congress will start on 30 May 2022 and will close on 3 June. The event will be hosted by the Roland Eötvös Physical Society's Health Physics Section. This presentation will provide information on where the preparation of the congress is standing and outline the tasks ahead.

Important dates:

30 September 2021 is the deadline for the submission of abstracts for oral and poster presentations.

31 December 2021 is the deadline for sending out the acceptance notification for abstracts.

1 May 2022 is the deadline for the submission of full papers.

Congress topics will include: non-ionising radiation, education and training, medical applications, measurement and standardisation, radioecology, personal dosimetry, NORM and radon, radioactive waste management and geological disposal, radioactivity monitoring and emergency monitoring, regulation, radiobiology, industry and nuclear power plants, other radiation protection.

Young researchers, start-up companies and practical clever ideas will compete for valuable prizes.

Participants will have the opportunity to visit the most important radiation protection institutions in Hungary and Austria. Visitors can participate in various training courses and meet some of the most eminent experts in the field of radiation protection.

2021. október 19.

kedd

a

„Vértes Attila Ifjúsági Nívódíj”

elnyerésére benyújtott

közlemények



PÁLYÁZATI FELHÍVÁS

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

„Vértes Attila Ifjúsági Nívódíj”

elnevezéssel.

A Vértes Attila Ifjúsági Nívódíj (a továbbiakban: Nívódíj) 2021-ben azoknak a 35 évnél fiatalabb kutatóknak adományozható, akik a radiokémia tudományok területén végzett kutatási témájuk kidolgozásában az utolsó két évben kimagasló eredményt értek el.

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

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

A Nívódíj két kategóriában ítélhető oda:

I. kategória: Vértes Attila Ifjúsági Nívódíj

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

II. kategória: Vértes Attila Ifjúsági Nívódíj, Különdíj

Az I kategória nyertese nettó 100.000,- Ft, azaz százezer forint összegű Vértes Attila Ösztöndíjban részesül. Az II kategória nyertese nettó 70.000,- Ft, azaz hetvenezer forint összegű Vértes Attila Ösztöndíjban részesül. A Különdíj azoknak a sikeres pályázóknak adományozható, akik második, vagy további helyezést értek el.

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

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

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

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

Tagjai:

- Az MTA RKTB elnöke

A beérkező közleményeket bíráló szakértők:

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

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

Tanácskozási jogú tagok:

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

Állandó meghívottak:

- Az Alapítvány kuratóriuma.

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

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

A pályázat benyújtási határideje 2021. szeptember 10. A szükséges formanyomtatványok és sablonok letölthetők a konferencia honlapjáról.

Budapest, 2021. május 12.

Androsits Beáta
az MKE igazgatója

Dr. Homonnay Zoltán
a Vértes Attila Alapítvány Kuratóriumának
elnöke

FOSZFOR FORMÁK ELEMZÉSE KÜLÖNBÖZŐ TALAJTÍPUSOKON HETEROGÉN IZOTÓPCSERE SEGÍTSÉGÉVEL

Buzetzký Dóra, Kovács Eszter Mária, Kónya József, M. Nagy Noémi

*Debreceni Egyetem, Természettudományi és Technológiai Kar, Fizikai Kémiai Tanszék, Imre Lajos
Izotóplaboratórium,
4032 Debrecen, Egyetem tér 1.*

Absztrakt

Vizsgáltuk a növény által felvett foszfát mennyiségét, valamint a vízdoldható/cserélhető foszfát mennyiségének változását a növénytermesztés hatására radioizotóp nyomjelző technikával, heterogén izotópcserével. Négy típusú talajt vizsgáltunk (savanyú homok, réti talaj, rendzina és lápos réti talaj). A talajokhoz különböző dózisu P műtrágyát adtunk és különböző ideig inkubáltuk, ezután angolperjét vetettünk. Vizsgáltuk a különböző foszfor formák változásait a talajban. A vízdoldható (P_w) és izotóposan cserélhető P (P_{IE}) összege minden talajtípusnál alacsonyabb volt, mint az ammónium-laktátban oldható foszfor (P_{AL}). A $P_{IE}+P_w$ jó összefüggést mutatott a növény P-felvétellel, bizonyítva, hogy ez jó mutatója lehet a növény számára elérhető foszfornak. A kapott eredmények hozzájárulnak a talajok foszfor-anyagcseréjének megértéséhez, illetve elősegítik a hatékony műtrágya-használatot.

Abstract

The amount of phosphate taken up by the plant and the change in the amount of water-soluble/exchangeable phosphate as a result of crop production by radioisotope tracer technique, heterogeneous isotope exchange were examined. Four type of soils were examined (Dystric Arenosols (Humic), Calcic Vertisols (Gleyic), Rendzic Phaeozem (Hyperhumic), Calcic Gleysols (Arenic, Humic)). Different doses of P fertilizer were added to the soils and incubated for different times, after which perennial ryegrass was sown. The changes in different phosphate forms in the soils were also examined. The sum of isotopically exchangeable and water-soluble P was lower than ammonium lactate soluble phosphorus (P_{AL}) for all soil types. $P_{IE}+P_w$ showed a good correlation with plant P uptake, proving that this may be a good indicator of plant-available phosphorus. The results obtained contribute to the understanding of soil phosphorus metabolism and promote the efficient use of fertilizers.

BEVEZETÉS

A növénytermesztésben fontos a foszforműtrágya alkalmazása a megfelelő hozam eléréséhez, de sokszor költséges és időigényes folyamat. A túlzott műtrágyahasználat gazdasági veszteségekhez vezethet, továbbá meg kell említeni az eutrofizációt [1] és a korlátozott erőforrások kimerülését is [2]. A foszfor fontos szerepe van a növény fejlődésében és a termés hozamát is befolyásolja [3]. A foszfor nem megújuló erőforrás, és nincs helyettesítője. A minimális negatív hatású maximális hozamhoz szükséges P mennyiségének meghatározása elengedhetetlen. Egy olyan módszer alkalmazása lenne célszerű, amely pontosan, gyorsan és megbízhatóan méri a növények által felvehető foszfor mennyiségét. Jelenleg Magyarországon a savas ammónium -acetát -laktát (P_{AL}) extrakciót használják [4]. Több országban is (pl. Norvégia, Svédország, Szlovénia) ez a módszer az elfogadott a P meghatározására [5]. A P_{AL} azonban túlbecsülheti a növények által felvehető foszfor mennyiséget, melyet főként a nagy kalcium-foszfat (Ca-P) tartalmú talajokban figyeltek meg. Ez a módszer nem adja meg azt a P -mennyiséget, amelyet a növény közvetlenül felvehet [6]. Ezekkel az egy lépéses kémiai extrakciós módszerekkel az a gond, hogy a gyengén kötött P-t nem tudják pontosan meghatározni, és nem veszik figyelembe a P lassú felszabadulását a talajoldatba [7]. Viszont a heterogén izotópcseré módszer azt mutatja meg, hogy a mintavétel pillanatában mennyi ténylegesen a P specieszek mennyisége.

Ebben a kutatásban négyféle talajt vizsgáltunk (humuszos homok (nem meszes), típusos réti talaj, rendzina és lápos réti). A különböző foszfát formák (vízoldható (P_w), izotóposan cserélhető (P_{IE}), és ammónium-laktátban oldható foszfor (P_{AL}), erősen kötött foszfor ($P_{tightly}$)) változásait a talajban a P-ellátás, az inkubációs idő és a növény függvényében. Sőt, a P-formák és a növény P-felvétele közötti összefüggéseket is vizsgáltuk (P_{uptake}).

ANYAG ÉS MÓDSZER

A talajmintákat Magyarország keleti részéről, a szántóterületek felső 0-0,3 m rétegéből gyűjtöttük. A talajmintákat különböző időpontokban (1, 3, 13 hét) és foszfát dózissal inkubáltuk. A talajokhoz 40, 80, 160, 320 mg P/kg dózissal P műtrágyát adtunk. Ezután a talajmintákat 2 csoportra osztottuk. Az első csoport esetében angolperjét (*Lolium perenne* L.) vetettek, míg a második csoportban nem vetettek növényt, mindkét csoportot további 9 hetes növénytermesztés vagy inkubáció követte [8]. Az inkubációt és a növénytermesztést követően heterogén izotópcserét végeztünk hordozómentes radioaktív ^{32}P -vel jelölt foszfát hozzáadásával, hogy meghatározzuk a foszfát relatív mennyiségét és a különböző formák közötti kapcsolatot egyensúlyi körülmények között [9]. A P_{uptake} , P_w , P_{IE} és P_{AL} került meghatározásra a kísérlet végén a növényi és a növény nélküli talajmintákból. A P_w foszfort úgy határoztuk meg, hogy két órán át rázattunk 1: 200 arányú talaj-víz szuszpenziót, és a kivonat P-koncentrációját molibdén-kék fotometriás módszerrel (EN ISO 6878) mértük. A P_{IE} -t heterogén izotópcserével határoztuk meg [9], ahol a talajszuszpenzióhoz (1: 200 talaj és desztillált víz) hordozómentes ^{32}P -t (KH_2PO_4) adtunk. A részletes kísérleti technika megtalálható Kónya és Nagy, 2015 cikkében, melyről itt csak röviden lesz szó. A szuszpenziót 2 órán át rázattuk, a mintákat különböző időpontokban szűrtük, és az intenzitást folyadék szcintillációs módszerrel mértük. A cserélhető P mennyiségét a talaj és az oldat radioaktivitásának arányából számítottuk ki. Növénytermesztés után és növénytermesztés nélkül az erősen kötött P forma mennyisége a következő módon adható meg [10]:

$$P_{tightly} \text{ növény nélkül} = P_{total} - (P_{IE} + P_w) \quad (1)$$

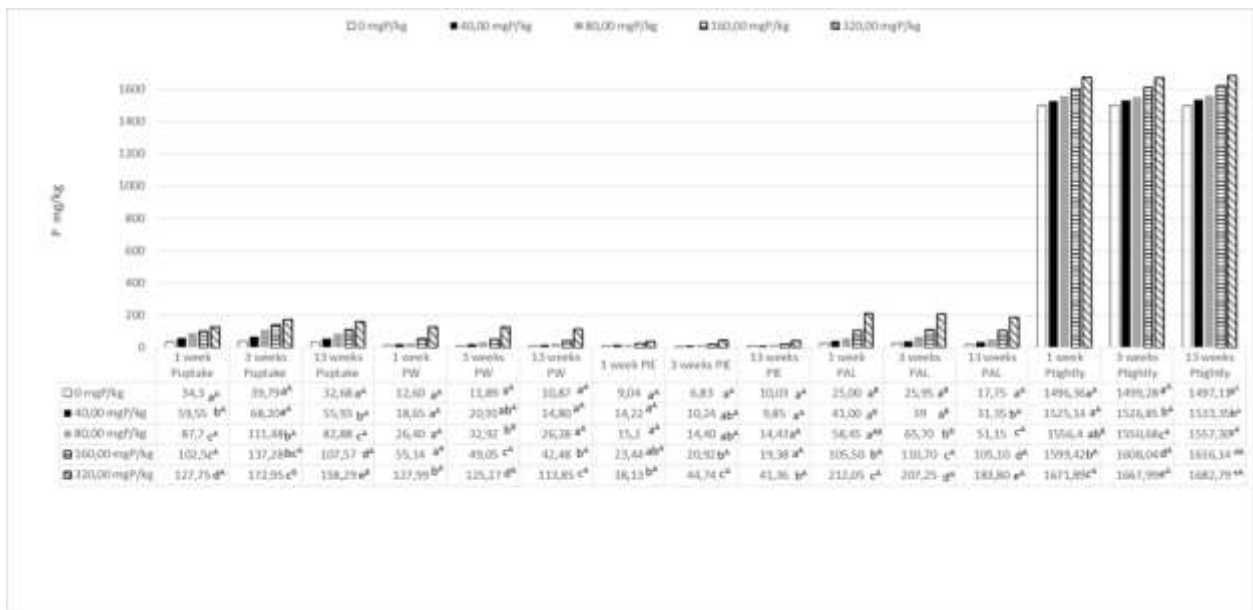
$$P_{tightly} \text{ növényvel} = P_{total} - (P_{IE} + P_w + P_{uptake}) \quad (2)$$

A P_{AL} tartalom meghatározása Egnér [4] szerint történt. A kísérlet végén a teljes biomasszát úgy határozták meg, hogy betakarították és 60° C -on szárították. A növény P -felvételét a hajtás P -koncentrációjából és a növényhajtás szárazanyag -hozamából számították ki, és mg P/kg talajban fejezték ki [8].

A statisztikai elemzést SPSS 13.0 szoftverrel végeztük. Egyirányú ANOVA elemzést végeztünk annak érdekében, hogy értékeljük a foszfor mennyiségének és az inkubációs időszaknak a növényi P felvételére és a talaj P formákra gyakorolt hatását külön-külön. A szignifikáns különbségeket a különböző betűk jelzik ($p < 0,05$ ANOVA és Tukey tesztek). A különböző foszforformák közötti kapcsolat esetében regressziós elemzést végeztünk.

EREDMÉNYEK

A vizsgált talajtípusok közül a rendzinát szeretném kiemelni és a következő két ábrán szeretném bemutatni a kapott eredményeket. A többi talajtípus esetében is hasonló ábrákat szerkesztettünk. Minden vizsgált talaj esetében ugyanezek a változások figyelhetők meg csak más mértékben.



1. ábra: Foszfát formák növénytermesztés után (P_{uptake} , P_w , P_{IE} , P_{AL} , P_{tightly}) rendzina talajon (a különböző betűk a kezelések közötti jelentős különbségeket jelzik, Tukey, $p < 5\%$)

Növénytermesztés után a P_{uptake} értékei 32,7-172,95 mg/kg között változtak. Az angolperje által kivont P a P -dózisok növekedésével nőtt. A P hozzáadása és az inkubációs idő növekedése megváltoztatta a növény P -felvételét. A növények P -felvétele a 3 hetes inkubációs időszakban volt a legmagasabb, a 13. héten alacsonyabb lett. Az inkubációs idő és a hozzáadott foszforadagok is befolyásolták a növény által kivont P mennyiségét.

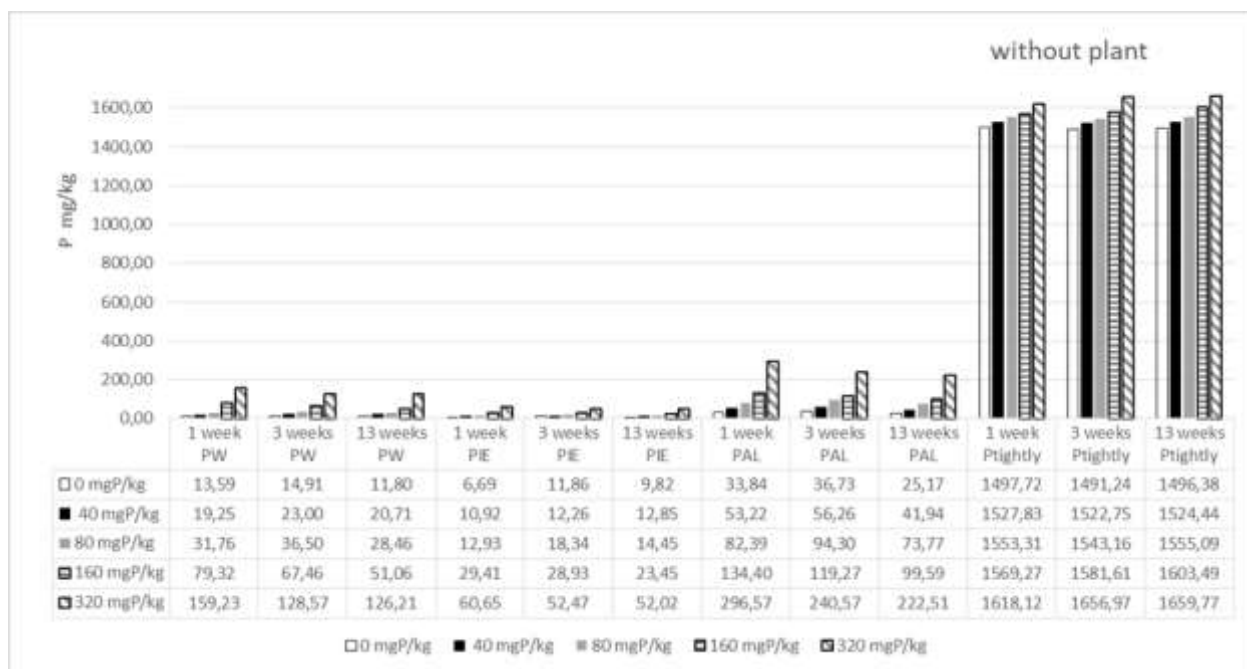
Növénytermesztés után a P_{IE} értékek 6,83-44,74 mg/kg között mozogtak (1. ábra). A P_{IE} mennyisége szignifikánsan kevesebb volt a 13 hetes inkubációs időszakban, mint az 1 és 3 hetes inkubáció során.

A P_{AL} értékek 17,75-212,05 mg/kg között mozogtak (1. ábra). Az értékek az inkubációs idővel nem változtak szignifikánsan, de a hozzáadott P mennyiségére nőttek, magasabb értéket figyeltünk meg 320 mgP/kg P hozzáadása esetén. A növény által kivont P, P_{IE} , P_w és P_{AL} szignifikánsan kevesebb volt a leghosszabb inkubációs időszak esetén, a rövidebb inkubációkhoz képest. Ez arra utal, hogy a P erősen kötött formává alakul.

A P_{tightly} értékei: 1496,36-1682,79 mg/kg (1. ábra). Az összes talaj közül a rendzina esetében volt a legmagasabb P_{tightly} értéke. A P_{tightly} -értékek esetében kismértékű növekedés figyelhető meg az inkubációs időszak növekedésével. Amint azt korábban említettük, ez azt sugallja, hogy az izotóposan cserélhető/gyengén kötött foszfát erősen kötött foszforra alakul [11].

Növény nélkül

A P_w növény nélkül 11,8-159,23 mg/kg között változtak rendzina esetén (2. ábra). A P_w értéke az inkubációs idővel csökken. A legmagasabb P_w értéket 320 mgP hozzáadott foszfát mellett figyeltük meg. A P_w változások növényvel és növény nélkül hasonlóak az inkubációs idő és a P arányok függvényében. A növényes és növény nélküli minták között kis különbség figyelhető meg.



2. ábra: Foszfát formák növénytermesztés nélkül (Puftake, Pw, PIE, PAL, Ptightly) rendzina talajon (a különböző betűk a kezelések közötti jelentős különbségeket jelzik, Tukey, $p < 5\%$)

A P_{IE} értékei növény nélkül: 6,69-60,65 mg/kg (2. ábra). Magasabb P_{IE} értékeket kaptunk növénytermesztés nélkül, mint növénytermesztés után, ami a növény P felvételével magyarázható. Hasonló megfigyeléseket tettek Cabeza és mtsai. [12] is.

A P_{AL} értékek növény nélkül 25,17-296,57 mg/kg között változtak (2. ábra). A változások növényvel és növény nélkül hasonlóak az inkubációs idő és a P arányok függvényében. Az inkubációs idő növekedésével enyhe csökkenés figyelhető meg. A 320 hozzáadott P dózisinál az egyes inkubációs idők értéke kb. megduplázódott a 160 hozzáadott P dózis értékéhez képest. A növény nélküli értékek magasabbak, mint a növényes értékek.

A $P_{tightly}$ értékei növény nélkül 1491,24-1659,77 mg/kg (2. ábra). A legmagasabb $P_{tightly}$ értékeket növénytermesztés nélkül a rendzinán tapasztaltuk. A változások növényekkel és növények nélkül is hasonlóak a funkció inkubációs idejében és a P arányok hatásaiban. A nehezen kötött értékek növényekkel és növények nélkül szinte azonosak.

2. táblázat: A P -formák és a növény által kivont P közötti összefüggések a négy vizsgált talaj esetében

	lápos réti		rendzina	
	n=30	R ²	n=30	R ²
$P_w - P_{AL}$	$P(P_{AL}) = 2,75P_w + 94,17$	0,981	$P(P_{AL}) = 1,565 P_w + 13,41$	0,965
$(P_w + P_{IE}) - P_{AL}$	$P(P_{AL}) = 1,967(P_w + P_{IE}) + 88,629$	0,979	$P(P_{AL}) = 1,211 (P_w + P_{IE}) + 6,1$	0,965
$P_w - P_{uptake}$	$P(P_{uptake}) = 31,120 \ln(P_w) - 23,579$	0,845	$P(P_{uptake}) = 49,43 \ln(P_w) - 79,89$	0,884
$(P_w + P_{IE}) - P_{uptake}$	$P(P_{uptake}) = 33,65 \ln(P_w + P_{IE}) - 46,46$	0,855	$P(P_{uptake}) = 54,05 \ln(P_w + P_{IE}) - 118,59$	0,855
	típusos réti talaj		savanyú homok	
	n=30	R ²	n=30	R ²
$P_w - P_{AL}$	$P(P_{AL}) = 1,651P_w + 41,855$	0,974	$P(P_{AL}) = 1,330P_w + 3,596$	0,950
$(P_w + P_{IE}) - P_{AL}$	$P(P_{AL}) = 1,237 (P_w + P_{IE}) + 24,205$	0,958	$P(P_{AL}) = 1,14(P_w + P_{IE}) - 4,138$	0,944
$P_w - P_{uptake}$			$P(P_{uptake}) = 2,562 \ln(P_w) - 4,694$	0,866
$(P_w + P_{IE}) - P_{uptake}$			$P(P_{uptake}) = 2,696(P_w + P_{IE}) - 5,899$	0,878

A 2. táblázat azt mutatja, hogy a P_w minden talajtípus esetében jól korrelált a P_{AL} -val. Nagyon jelentős összefüggéseket találtunk a $P_w(+P_{IE})$ és a P_{AL} értékek között is. A P_w+P_{IE} értékek összege megközelítőleg megegyezik P_{AL} értékével homoktalaj esetében, míg a többi talaj esetében a P_w+P_{IE} összege alacsonyabb, mint a P_{AL} a típusos réti talaj és a rendzina esetében, és sokkal alacsonyabb a lápos réti talaj esetében. Ez valószínűleg a savas extrakciónak köszönhető: az erősen megkötött P egy része feloldódik (például kalcium -foszfátból). Azonban a típusos réti talaj esetében nem volt összefüggés a $P_w(+P_{IE})$ és a P_{uptake} értékek között, ebben az esetben meg kell említeni, hogy a P_{uptake} értékek nagyon alacsonyak voltak. A $P_w(+P_{IE})$ és a P_{AL} összefüggéseknél a legnagyobb meredekséget a rendzinánál tapasztaltuk, amely összefügg a humusztartalommal, hiszen az összes talaj közül a rendzina rendelkezik a legnagyobb humusztartalommal. A legkisebb humusztartalommal pedig a savanyú homok rendelkezik, és a legkisebb meredekség is itt volt tapasztalható.

ÖSSZEFOGLALÁS

Megállapítható, hogy a növényi által kivont P , P_{IE} , P_w és P_{AL} szignifikánsan kisebb volt a hosszabb inkubációs idők esetében, a rövidebb inkubációkhoz képest. Ez arra utal, hogy a P erősen kötött formává alakul. A lápos réti talaj esetében csak kismértékű változások történtek a paraméterekben az inkubációs időszak növekedésével, ami arra utal, hogy kevésbé intenzív az erősen kötött formává alakulás. A $P_{IE}+P_w$ jó korrelációt mutatott a növény P felvételével, ami azt bizonyítja, hogy ez az érték jó mutatója lehet a növények által elérhető foszforok.

Szignifikáns összefüggést találtunk a $P_{IE}+P_w$ összege és a növény P felvétele között. A típusos réti talaj esetében nem találtunk korrelációt a P_w ; $P_{IE}+P_w$ és P_{uptake} között. A P_w és a P_{IE} egymással vannak egymással. Ez a módszer a P_{AL} -nál alacsonyabb. A $P_{IE}+P_w$ összege minden talajtípusnál alacsonyabb volt, mint a P_{AL} . A P_{AL} túlbecsülheti a növényekből származó P készletet a nagy kalcium-foszfát koncentrációjú talajokban. Ez a módszer nem adja meg azt a P -mennyiséget, amelyet a növény közvetlenül felvehet. Az egy lépéses kémiai extrakciós módszerek nem képesek helyesen meghatározni a gyengén kötött P -t minden talajtípusban, és nem veszik figyelembe a P lassú felszabadulását a talajoldatba. Így a $P_{IE}+P_w$ összege jobban jelzi a növényi P -frakciót, mint

a P_{IE} , a P_w és a P_{IE} is pontosan mérhető, ha heterogén izotópcseré -vizsgálatot alkalmazunk ^{32}P nyomjelzővel.

A vizsgált talajok nagyon egyediek, minden talajtípus egy komplex rendszer, így ezeket egymáshoz hasonlítva nem látszik egyértelmű kapcsolat. A talajtípusnak nagy szerepe van, a termésmennyiséget nem csak a vízdoldható/cserélhető foszfátkoncentráció határozza meg.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönettel tartozom Balla Kovács Andreának, Kremper Ritának, Kátai Jánosnak, Vágó Imrének és Vörös Zoltán Jánosnak a kísérleti munkában nyújtott segítségükért. A kutatás a Nemzeti, Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal NKFIH 120265 számú pályázat finanszírozásával valósult meg.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Schindler, D.-W., *Science* **1977**, *195*, 260–262
- [2] Cordell, D. et al., *Glob. Environ. Chang.* **2009**, *19* (2), 292–305.
- [3] Vance P. C. et al, *New Phytol.* **2003**, *157*, 423–447
- [4] Egnér H., et al., *Kungliga Lantbrukshögskolans Annaler*, Uppsala, **1960**, *26*, 199–215.
- [5] Braun, S. et al., *Soil Use. Manag.*, **2020**
- [6] Braun, S., et al *Geoderma*, **2019**, *337*, 350–358.
- [7] McLaren, T. I. et al, *Soil. Sci. Soc Am. J.*, **2014**, *78*, 139–146.
- [8] Balla Kovács A. et al, *Plant Soil Environ.*, **2021**, *67*, 367–375.
- [9] Kónya J. et al, *Soil Tillage Res.*, **2015**, *150*, 171–179.
- [10] Nagy N.M. et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem*, **2018**, *318*, 2349–2353.
- [11] Nagy N.M. et al., *Appl. Radiat.*, **2019**, *152*, 64–71
- [12] Cabeza R.A. et al, *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, **2013**, *176*, 688–695.

⁶⁸Ga JELZETT KETTŐS TARGETÁLÁSÚ GLIKOPEPTID ALAPÚ RADIOFARMAKON SZINTÉZISE

**Gyuricza Barbara^{1,2}, P. Szabó Judit^{1,3}, Arató Viktória^{1,4}, Szücs Dániel^{1,2}, Vágner Adrienn⁵,
Szikra Dezső^{1,5}, Fekete Anikó¹**

¹DE ÁOK Orvosi Képző Intézet Nukleáris Medicina Nem Önálló Tanszék

²Debreceni Egyetem Kémiai Tudományok Doktori Iskola

³Debreceni Egyetem Klinikai Orvostudományok

⁴Debreceni Egyetem, Gyógyszerészeti Tudományok Doktori Iskola

⁵Scanomed Kft.

Absztrakt

Az RGD alapú radiofarmakonokat széleskörűen alkalmazzák a tumor angiogenesis detektálására, mivel nagy affinitással és szelektivitással képesek kötődni az $\alpha\beta_3$ receptorhoz, mely a tumoros endotél sejtekben nagy mértékben fejeződik ki. A galectin-3 fehérje szintén fokozottan expresszálódik a tumoros sejtekben, melynek az egyik természetes liganduma a laktózin. A kutatásunk során két különböző targetáló molekula résszel rendelkező, glikopeptid alapú radiofarmakon szintézisét, valamint radiokémiai vizsgálatát tűztük ki célul. Először az azidopropil aglikonnal rendelkező laktózin előállítását valósítottuk meg, melyet NODAGA-NHS észterhez kapcsolunk. Az így kapott vegyületet gyűrűfeszültség indukálta klikk reakció segítségével konjugáltuk az E[cRGDfK]₂ peptidhez. Az előállított NODAGA-LacN-E[c(RGDfK)]₂ prekuzort pozitron sugárzó ⁶⁸Ga izotóppal jelöltük, majd meghatároztuk a tisztított radiotracer oktanol/víz megoszlási hányadosát, mely -2,58-nak adódott. Megvalósítottuk a [⁶⁸Ga]Ga-NODAGA-LacN-E[c(RGDfK)]₂ stabilitás vizsgálatát is. A vizsgált körülmények között 2 óra elteltével is stabil maradt a radiofarmakon.

Abstract

The RGD based radiopharmaceuticals are widely used for PET imaging of tumor angiogenesis due to their high affinity and selectivity to $\alpha\beta_3$ integrin receptor. This receptor is overexpressed in tumor endothelial cells. The galectin-3 protein also highly expressed in tumor cells. Lactosamine derivatives are natural ligands of this receptor. In our research we have developed a synthetic pathway to prepare a dual targeted glycopeptide based radiotracer for cancer diagnosis. Firstly, a lactosamine derivative with azido-propyl aglycone was synthesized. Then NODAGA-NHS ester was coupled to the amino group of lactosamine derivative. The obtained compound was conjugated to an E[c(RGDfK)]₂ peptide with strain-promoted click reaction. The synthesized NODAGA-LacN-E[c(RGDfK)]₂ precursor was labeled with positron emitting ⁶⁸Ga isotope, then purified by solid-phase extraction column. The octanol/water partition coefficient of the radiotracer was determined to be -2.58. The *in vitro* stability of [⁶⁸Ga]Ga-NODAGA-LacN-E[c(RGDfK)]₂ was investigated and it was found to be stable after 120 minutes under the examined conditions.

1. BEVEZETÉS:

A nukleáris medicinában az egyik legelterjedtebben alkalmazott molekuláris képalkotó eljárás a pozitron emissziós tomográfia (PET), mely funkcionális képalkotást tesz lehetővé. Ez a képalkotó eljárás az emberi szervezetben bekövetkező patológiás folyamatokat az anatómiai elváltozások előtt, már az anyagcsere-folyamatok szintjén képes detektálni. A klinikai gyakorlatban leginkább alkalmazott radiofarmakon a 2-dezoxi-2-[¹⁸F]fluoro- β -D-glükóz, mely nagy szenzitivitással, azonban alacsony specificitással jellemezhető, ezért indokolt a minél tumorspecifikusabb radiofarmakonok fejlesztése.

A receptor-ligand kölcsönhatáson alapuló PET radiofarmakonok nagy affinitással és szelektivitással képesek kötődni a daganatos sejtekben overexpresszálo receptorokhoz, így a tumor-háttér arány jelentősen javítható. Ebbe a csoportba tartoznak a peptid alapú radiofarmakonok, melyek ígértesek lehetnek a daganatos elváltozások detektálásban, valamint tumorelleses terápiák nyomonkövetésében [1].

A daganat növekedésével az érképződés nem tud lépést tartani, ennek következtében hipoxia jön létre, melynek hatására különböző élettani folyamatok indulnak meg, közöttük az angiogenesis, azaz az érképződés folyamata. A tumor angiogenesis a daganat növekedéséhez, valamint aggresszivitásának fokozódásához vezet [2].

Az integrin receptorok fontos szerepet töltenek be a tumor angiogenesis, valamint az áttétképzés kialakulásában. Az $\alpha_v\beta_3$ integrin receptor emelkedett mértékben megtalálható a metasztatikus erekben, ugyanakkor az egészséges erekben és szervrendszerekben nagyon kis mértékben, vagy egyáltalán nem fejeződik ki. Az arginin-glicin-aszparaginsav (RGD) tripeptid szekvenciát tartalmazó peptid analógok szelektíven kötődnek ehhez a receptorhoz, ezért alkalmasak az $\alpha_v\beta_3$ integrin receptort expresszálo tumorok detektálására [3].

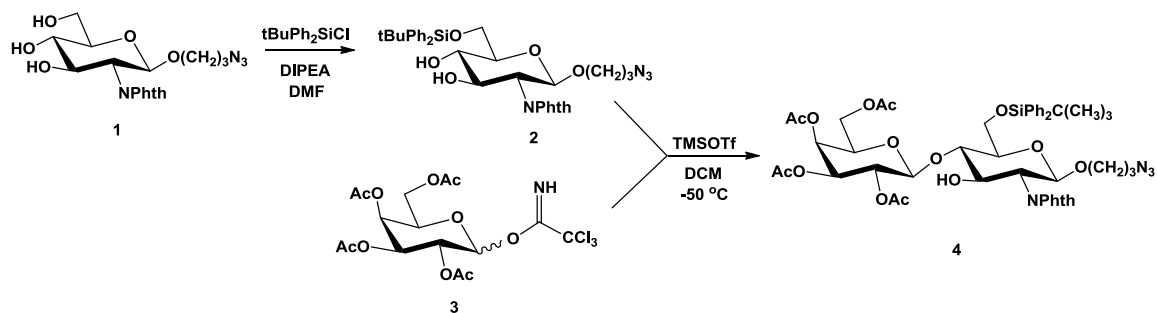
A galectin-3 (Gal3) a szénhidrát felismerő lektinek családjába tartozó fehérje, mely képes a különböző biológiailag aktív molekulákban specifikusan felismerni, a β -galaktozidos kötést, ezért a β -galaktozidok kiváló inhibitorai a Gal3 fehérjének. Számos fiziológiai és patológiai folyamatban vesz részt, mint például a sejt adhézió, gyulladás, ploriferáció, angiogenesis, és áttétképzés [4]. A Gal3 receptor különböző daganattípusokban overexpresszáloódik, például a melanoma, vagy a vastag- és végbélrák esetében [5]. Korábbi tanulmányokban kimutatták, hogy minél aggresszívabb a tumor, valamint minél fokozottabb az áttétképző hajlama, annál nagyobb mértékben fejeződik ki a tumoros sejtekben a Gal3 receptor. Tehát minél nagyobb mértékben detektálható a Gal3 a daganatos sejtekben az áttétképzés kockázata annál nagyobb lesz, a túlélési esélyek pedig romlanak. Ezen tulajdonság miatt az onkológiai diagnosztikában a Gal3 jó prognosztikus marker lehet [6,7].

A kutatásunk során egy kettős targetálású, ^{68}Ga jelzett, glikopeptid alapú radiofarmakon szintézisét tűztük ki célul, mely egyaránt képes kötődni az $\alpha_v\beta_3$ integrin, valamint a galectin-3 receptorokhoz. Azt feltételezzük, hogy az egyetlen vektormolekula részlettel rendelkező radiogyógyszerhez képest, az előállított kettős targetálású radiofarmakon tumorfelvétele magasabb lesz, valamint a farmakokinetikai tulajdonságai javulnak.

2. EREDMÉNYEK:

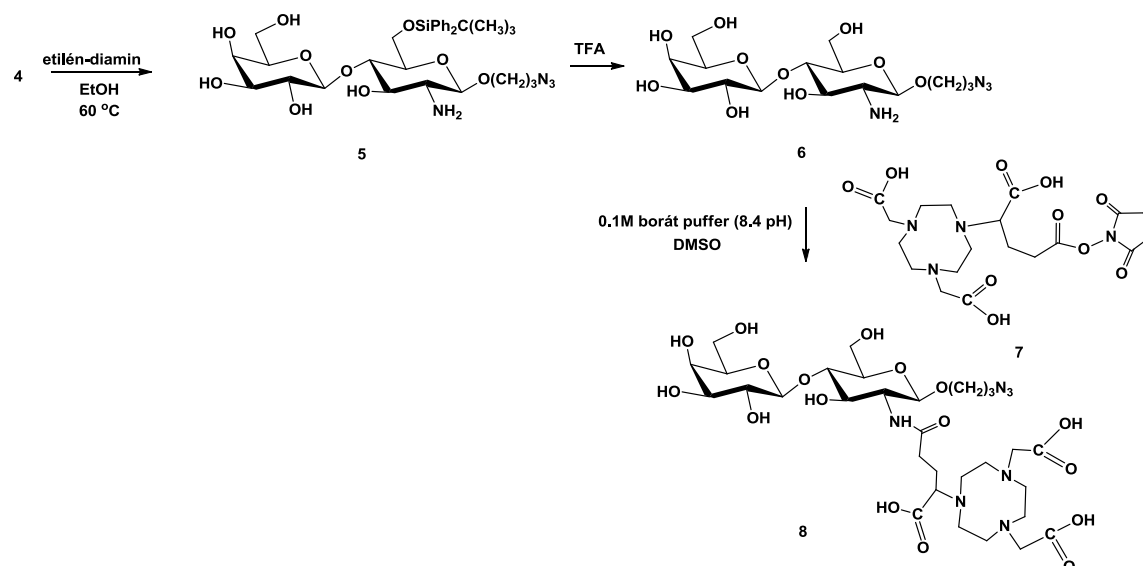
2.1. NODAGA-LacN előállítás:

Először a laktózamin származék előállítását valósítottuk meg. A szintézis kiindulási anyaga a 3-azidopropil-2-dezoxi-2-ftálimido- β -D-glükóz volt, melynek primer hidroxil csoportját terc-butil-difenil-szilil védőcsoporttal láttuk el. A reakció diisopropil-etilamin (DIPEA) jelenlétében, dimetil-formamidban (DMF) ment végbe, így nyertük a 2-es glikozil akceptort. A kapott 2-es molekulát regioszelektíven glikozileztük az irodalomból már ismert 3-as glikozil donorról, katalizátorként trimetilszilil-triflátot alkalmaztunk, a reakció $-50\text{ }^\circ\text{C}$ -on száraz diklórmetánban (DKM), argon atmoszférában zajlott. A reakció eredményeként megkaptuk a 4-es védett diszacharidot.



1.ábra

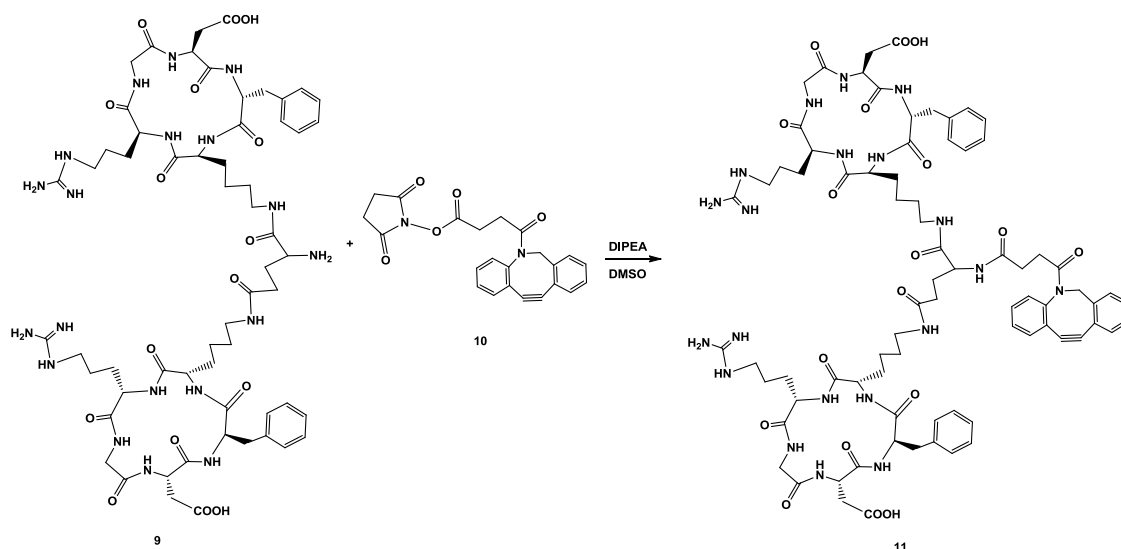
A 4-es diszacharidról a védőcsoportok eltávolítása két lépésben történt. Az acetil, illetve a ftálimido védőcsoportokat etiléndiaminnal, míg a tercbutil-difenil-szilil védőcsoportot trifluorecetsavval (TFA) távolítottuk el, így nyertük a 6-os laktózamin származékot. A 8-as vegyület előállításánál a 6-os molekulát kereskedelmi forgalomban kapható NODAGA-NHS észterhez kapcsoltuk borát puffer jelenlétében, dimetil-szulfoxidban (DMSO).



2.ábra

2.2. DBCO-E[c(RGDfK)]₂ szintézise:

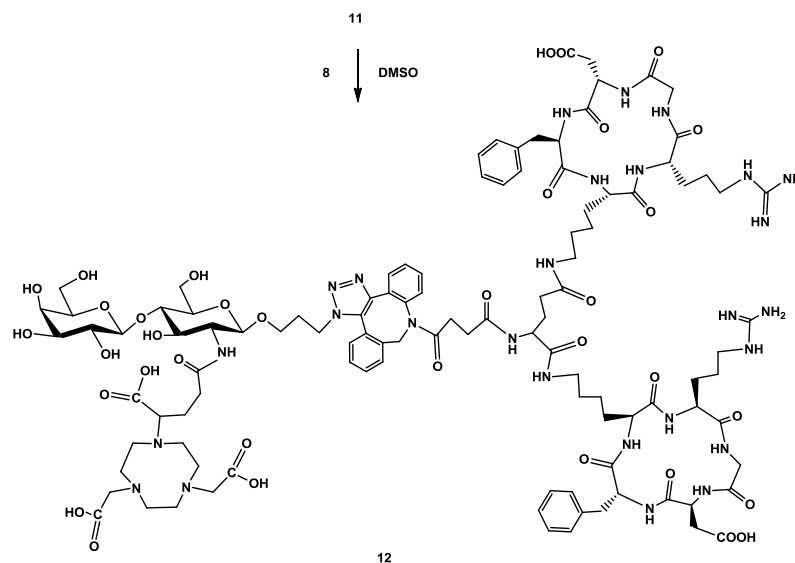
Megvalósítottuk az E[c(RGDfK)]₂ peptid dibenzociklooktin (DBCO) egységhez történő konjugálását is. A reakció DIPEA jelenlétében DMSO-ban ment végbe, így nyertük a 11-es vegyületet.



3.ábra

2.3. NODAGA-LacN-E[c(RGDfK)₂] prekursor szintézise:

A **12**-es NODAGA-LacN-E[c(RGDfK)₂] prekursor molekula szintézise a következő módon történt: gyűrűfeszültség indukálta klikk reakciót alkalmazva konjugáltuk az azidopropil aglikonnal rendelkező **8**-as NODAGA-LacN molekulát, a **11**-es DBCO egységgel funkcionizált E[c(RGDfK)₂] peptidhez.



4.ábra

Az előállított vegyületeket félpreparatív HPLC-vel tisztítottuk, szerkezetüket tömegspektroszkópiával, valamint ¹H és ¹³C NMR-rel igazoltuk.

2.4. NODAGA-LacN-E[c(RGDfK)₂]⁶⁸Ga izotóppal történő jelzésének optimalizálása:

A prekursor radiojelzéséhez a ⁶⁸Ga izotópot ⁶⁸Ge/⁶⁸Ga generátor 0,1 M sósavval történő frakcionált elúciójával nyertük. A reakcióelegyek pH-ját ammónium-acetát puffer (3 M, pH 4) segítségével 4-esre állítottuk. Az optimalizációs kísérletek során először a különböző prekursor koncentrációk hatását vizsgáltuk. A reakciókörülmények a következők voltak: 100 µl [⁶⁸Ga]GaCl₃ eluátumot, 20 µl NH₄OAc puffert, 3, 5, 7, 10 µl 1 mg/ml koncentrációjú

prekurzor oldatot alkalmaztunk külön-külön. A reakcióelegyet 95°C-on 15 percig inkubáltuk. A kapott eredményeket az 1. táblázat mutatja be.

Prekurzor koncentráció (μM)	Radiokémiai tisztaság (%)
10	85,96±5,02
17	90,80±1,51
23	92,82±1,13
32	95,02±0,62

1.Táblázat: Radiokémiai tisztaság a prekurzor koncentráció függvényében

Különböző hőmérsékleteken is megvalósítottuk a radiokémiai jelzéseket. Ebben az esetben a reakcióelegy összetétele a következő volt: 100 μl [⁶⁸Ga]GaCl₃ eluátum, 20 μl NH₄OAc puffer, 10 μl prekurzor oldat (1 mg/ml). A reakcióelegyet szobahőmérsékleten, 37, 60, 80 és 95°C-on 15 percig melegítettük. A reakcióelegyek radiokémiai tisztaságát a 2. táblázat mutatja be.

Hőmérséklet (°C)	Radiokémiai tisztaság (%)
szobahőmérséklet	0
37	8,53±1,06
60	92,84±0,96
80	94,26±0,72
95	95,02±0,62

2.Táblázat: Radiokémiai tisztaság a hőmérséklet függvényében

2.5. ⁶⁸Ga-NODAGA-LacN-E[c(RGDfK)]₂ radiokémiai vizsgálatai:

Az előállított NODAGA-LacN-E[c(RGDfK)]₂ prekurzor radiokémiai jelzését az optimalizációs kísérletek során megállapított körülmények között valósítottuk meg. A reakcióelegy összetétele a következő volt: 1000 μl [⁶⁸Ga]GaCl₃ eluátum, 200 μl NH₄OAc puffer, 100 μl prekurzor oldat. A reakcióelegyet 95°C-on 15 percig melegítettük. A radiojelzett vegyületet szilárd fázisú extrakcióval tisztítottuk Oasis HLB oszlopon. Az oszlop vizes mosásával távolítottuk el a szabad ⁶⁸Ga izotópot és puffert, a tisztított radiofarmakon pedig salsol:etanol 1:1 arányú keverékével eluáltuk. Ezután bepárooltuk, majd salsollal hígítottuk. Az előállított radiofarmakon radiokémiai tisztaságát radio-TLC módszerrel és radio-HPLC-vel, igazoltuk.

Elvégeztük az előállított radiogyógyszer stabilitás vizsgálatát humán szérum, 0,01 M EDTA, valamint 0,01 M oxálsav oldatok jelenlétében. A vizsgált körülmények között két óra elteltével is stabil maradt a radiofarmakon.

Meghatároztuk a radiotracer oktanol/víz megoszlási hányadosát, a számított log*P* érték - 2,58, mely a radiofarmakon hidrophil jellegére utal. Ez a tulajdonság igen előnyös az esetleges preklinikai, valamint klinikai felhasználás szempontjából.

Az előállított kettős targetálású glikopeptid alapú radiofarmakon biológiai vizsgálatai folyamatban vannak.

IRODALOMJEGYZÉK

A dolgozat az alábbi közlemény alapján készült:

Gyuricza, B., et al. *Pharmaceutics* **2021**, 13, 796

[1] Ambrosini, V., et al. *J. Nucl. Med.* **2011**, 52, 42s-55s.

[2] Simons, M., *Circulation* **2005**, 111, 1556-1566.

[3] Haubner, R., et al. *PLoS Med.* **2005**, 2, e70.

[4] Liu, F.T., et al. *Nat. Rev. Cancer* **2005**, 5,29-41.

[5] Lin, S., et al. *Clinica Chimica Acta* **2014**, 431, 185-191.

[6] Endo, K., et al. *Anticancer Res.* **2005**, 25, 3117-3121.

[7] Zaia Povegliano, L., et al. *J. Gastrointest. Cancer* **2010**, 42, 217-221

ANIONOS ÉS KATIONOS RADIOAKTÍV SZENNYEZŐK MEGKÖTÉSÉRE ALKALMAS SZORBENS ELŐÁLLÍTÁSA

Kovács Eszter Mária, Buzetzy Dóra, Kónya József, M. Nagy Noémi

Debreceni Egyetem TTK Fizikai Kémiai Tanszék Imre Lajos Izotóplaboratórium, 4032 Debrecen Egyetem tér 1.

Absztrakt

Munkám során MgCe- réteges kettőshidroxid (MgCe-LDH) tartalmú bentonit hibrid anyag előállításán dolgoztam. LDH tartalmú bentonit hibrid anyag fejlesztése nagy tudományos és műszaki jelentőséggel bír. Az előállított hibrid anyag szerkezetét SEM-EDX, XRD, XPS és FT-IR műszerekkel vizsgáltam. Gamma-spektrometria módszert a ^{36}Cl -izotóp migrációjának vizsgálatánál használtam, ami által megállapítható, hogy a kloridion hogyan halad előre a migráció során. Folyadékszcintillációs spektrometria mérés technikát használtam a bentonitban a ^{36}Cl - és a ^{137}Cs -izotópok időbeni helyváltozásának követésére, migrációs vizsgálatok során, ami segítségével megállapítható a látszólagos migrációs együttható.

Abstract

During this work bentonite hybrid material containing MgCe layered double hydroxide (MgCe-LDH) was produced. The preparation and the development of LDH-containing bentonite hybrid material has great scientific and technical importance. The structure of the produced hybrid material was investigated by SEM-EDS, XRD, XPS and FT-IR. Gamma spectrometry was used to study the migration of the ^{36}Cl isotope, which can be used to determine the chloride ion progresses during migration. Liquid scintillation spectrometry measurement technique was used to monitor the temporal displacement of ^{36}Cl and ^{137}Cs isotopes in bentonite during migration study, which can be used to determine migration coefficient.

1. BEVEZETÉS

A radionuklidok szorpciója fontos kérdés különböző területeken, beleértve a vizet és a szennyvíztisztítást, a környezettudományokat, az anyagtudományokat, az analitikus kémiát és a geokémiát. A nagy aktivitású nukleáris hulladékok (HLW) geológiai ártalmatlanítása során a talajvízben oldott radionuklidok migrációja a geoszféra keresztül az egyik legfontosabb mérőszám a radioaktív hulladékok ártalmatlanításában. A radionuklidok ásványokon történő szorpciója hozzájárulhat a radionuklidok koncentrációjának késleltetéséhez vagy csökkentéséhez a talajvízben a hulladéktároló közelében. A radionuklid-szorpció erősen függ a felszín alatti víz áramlási útjának fizikai-kémiai tulajdonságaitól. A radionuklidok különféle ásványokon történő szorpció viselkedésének tanulmányozása szükséges ahhoz, hogy megértsük a radionuklidok természetes környezetben való viselkedését.

A radionuklidok koncentrálására és eltávolítására különféle technikákat alkalmaznak, például membránszűrést, ioncserét, szorpciót, bioremediációt stb.[1-4]. Ezen technikák közül a szorpció módszer széles körben használják a radionuklidok eltávolítására a szennyvízből, egyszerű kezelhetősége és alacsony költsége miatt. A szorbenseknek számos fizikai-kémiai tulajdonsága, előnyei/hátrányai is vannak, pl. az ásványok, a fém -oxidok, amelyek természetes környezeti alkotórészek, képesek a radionuklidok megkötésére [2,5-9]. A környezeti stabilitás növekedésével azonban szorpció kapacitásuk és hatékonyságuk alacsony más anyagokhoz képest.

A réteges kettőshidroxidok (LDH-k) az $[\text{MII}_1\text{-xMIII}_x(\text{OH})_2]_x + [(\text{An}^-)_x / n]_x \cdot m\text{H}_2\text{O}$ képletű agyagásványok csoportjába tartoznak (ahol MII és MIII két- és háromértékűek) fémionok, An- egy rétegeközi anion (mint galéria-anion), x az MII/MIII mólarányt jelenti [10].

Kutatócsoportunk (DE TTK Fizikai Kémiai Tanszék Imre Lajos Izotóplaboratórium) a bentonit szorpció tulajdonságait tanulmányozta az elmúlt évtizedekben. Kutatási eredményeink szerint a természetes és módosított bentonitok képesek kationos radionuklidokat szorbeálni, míg az anionszorpció a negatív réteg töltése miatt csak megfelelő módosítással lehetséges [11-12]. Pár

évvel ezelőtt kutatócsoportunk megkezdte az anionos szennyeződések szorbeálására szolgáló pozitív töltésű réteges kettőshidroxidok előállítását. A probléma azonban az, hogy a kationos és anionos radionuklidok együtt fordulnak elő vizes közegben. Így ezzel a munkával kísérletet teszünk olyan szorbens anyag kialakítására, ami alkalmas lehet az anionos és kationos szennyezők megkötésére.

2. KÍSÉRLETI ELJÁRÁS

Az MgCe-LDH tartalmú bentonit előállítása a következőképpen történt. Szuszpendáltam 500 mg Ca-bentonitot [14] 60 ml háromszor desztillált vízben ultrahangos vízfürdőben 30 percig. Ezután fűthető mágneses keverőre helyeztem a bentonitos szuszpenziót. 60°C-on 0,03 mol $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar) és 0,01 mol $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Acrós Organics, 99,5%) adtam a Ca-bentonitot tartalmazó szuszpenzióhoz és tartva a hőfokot 15 percig kevertettem. Ezután 90°C-ra emeltem a hőmérsékletet és cseppenként 1 mol/dm³ töménységű NaOH-ot (Sigma Aldrich, puriss.) adagoltam az elegyhez, amíg a 10(±0,5)-es pH-t elértem. Az így elkészített szorbenst vákuumszűrőn szűrtem, majd kétszer 50 ml háromszor desztillált vízzel és kétszer 50 ml etanollal mostam, hogy a lehetséges szennyezőket eltávolítsam a szorbensről. A szorbenst 24 óra hosszát 90°C-on szárítószekrényben szárítottam. Achát mozsárban homogenizáltam, majd pasztilla formában előkészítettem a migrációs kísérletekhez.

Az előkészített hibrid anyag morfológiájának vizsgálatához pásztázó elektronmikroszkópot (LV-SEM, JEOL IT500HR) használtunk, az összetételelemzéshez JEOL Energy Dispersive X-ray rendszert (EDS) alkalmaztunk. A mérések során a mikroszkópot 20 kV-on, 0,1% -os észlelési küszöbértékkel működtettük. A mintákat töltés felhalmozódásának megakadályozása érdekében ~ 15 nm-es vastag arany (Au) réteg bevonattal láttuk el Bio-Rad E5000C porlasztóval. A mérést a debreceni Anyagtudományi Laboratóriumban (ATOMKI) végeztem.

A mintában lévő cérium kémiai állapotáról röntgen fotoelektron spektroszkópiás (XPS) mérés nyújtott információt, amit szintén az ATOMKI-ban végeztem. A műszer paraméterei: KRATOS XSAM 800 típus, Mg és Al kettős anód, a Mg K α sugárzás energiája 1253,6 eV és félértékszélessége 0,7 eV, az Al K α vonal energiája 1486,6 eV és a félértékszélesség 0,85 eV. A MgK α sugárzás energiája elegendően nagy ahhoz, hogy a legtöbb elemet tudjuk mérni vele.

Az ásványos összetételt röntgendiffrakciós (XRD) szerkezetvizsgálattal állapítottam meg. A méréseket Philips PW1710 típusú diffraktométerrel végezték a Magyar Földtani és Geofizikai Intézetben. A röntgenfotonokat Cu K α -vonalán, 30 mA áramerősséggel és 40 kV-on állították elő, grafit monokromátorral szűrték, a beolvasási sebesség 2° 2 Θ min⁻¹ volt. Az ásványos összetételt az egyes ásványokra jellemző reflexiók relatív intenzitása és az ún. kísérleti korund-faktorok alapján számították [14].

A szmektit jelenlétét Fourier transzformációs infravörös spektroszkópiás (FT-IR) méréssel is bizonyítottam. A mérést a Debreceni Egyetem Szervetlen és Analitikai kémia Tanszékén végeztem Perkin Elmer Spectrum Two műszerrel, mintavétel: ATR (visszapattanás: 1), spektrum tartomány: 4000-450 cm⁻¹, felbontás: ± 1 cm⁻¹, szkennelések száma: 8. A minta kis mennyiségét - körülbelül 100 mg - az ATR gyémánt megtisztított felületére helyeztük, és a megfelelő nyomatékkel rápréseltük a műszer beépített présével. A spektrumot a levegő háttérében vettük fel.

A Cl-36 és Cs-137 migrációs együthatójának meghatározásához a vizsgálatokat migrációs cellákban hajtottam végre. A cella középső részébe helyeztem el a MgCe-LDH tartalmú bentonit kompozitot pasztilla formájában, melyet kézi pasztillázó segítségével 150 bar nyomáson készítettem. A pasztillák paraméterei: vastagsága ~5 mm és átmérője ~25 mm.

Mindkét oldalára 0,45 μm pórusméretű nylon membránszűrőt tettem, hogy a pasztilla ne kerüljön át egyik folyadékos cellarészbe sem. A migrációs kísérletek előtt a donor és az akceptor cellákba háromszorosan desztillált vizet raktam, hogy a pasztilla megfelelően beduzzadjon a helyére. A duzzadási folyamat időtartama kb. 1 hónap volt, a bentonit által felvett vizet folyamatosan pótoltam és az értékeket lerögzítettem.

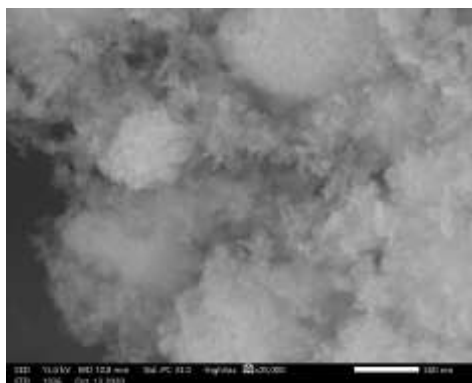
Miután a duzzadás megfelelő volt, a donor cellában az oldatot kicseréltem a radioaktív izotópot tartalmazó oldatra (kloridion (³⁶Cl; t_{1/2}: 3*10⁵év, IZINTA, 4,8 MBq/g, 2,75*10⁻⁵ mol/dm³

Cl⁻) és céziumion (¹³⁷Cs; $t_{1/2}$:30,17 év, 1kBq/kísérlet, $1 \cdot 10^{-10}$ mol/dm³). Meghatározott időpontokban a donor és az akceptor cellából is 0,5 ml mintát vettem ki, ezt háromszor desztillált vízzel pótoltam. A két radioizotóp migrálása között körülbelül két hétig háromszor desztillált vízzel mostam a MgCe tartalmú bentonit hibrid szorbenst. A 0,5 ml térfogatú mintákhoz 4,0 ml szcintillációs „koktélt” adtam. Aztán a minták radioaktivitását béta-sugárzásuk alapján folyadékszcintillációs spektrométer (Tri-Carb 4810 TR) segítségével mértem.

Miután a migrációs kísérletet befejeztem és a cellát szétszedtem, a még nedves pasztillákon 3db lyukasztást ejtettem meg. A lyukasztott darabok mindegyikét négy-hat nagyjából egyenlő részre szeleteltem fel és száradás után gamma-spektrométerrel mértem a ¹³⁷Cs-izotópok aktivitását, ill. folyadék szcintillációs módszerrel a ³⁶Cl-izotóp aktivitását.

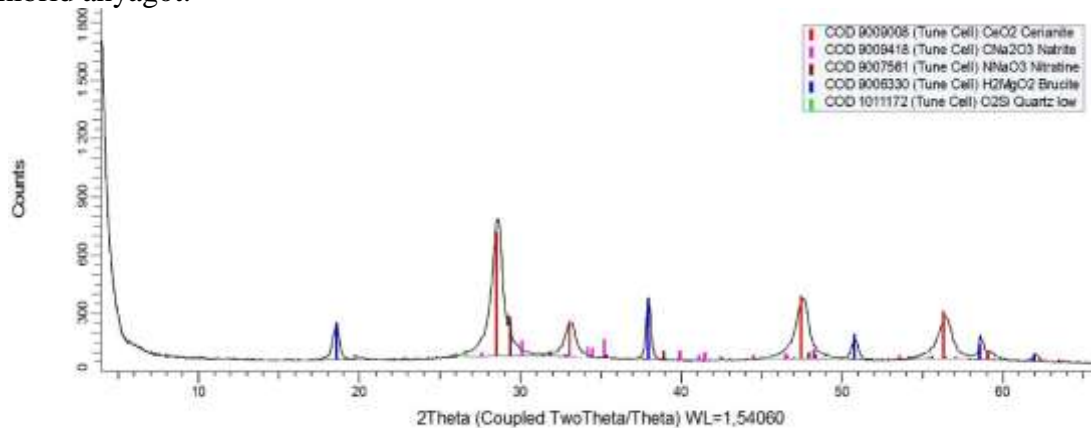
3. EREDMÉNYEK ÉS DISZKUSSZIÓ

Az 1. ábrán láthatjuk a MgCe tartalmú bentonit hibrid SEM képét. Megfigyelhető az agyagkőzetekre jellemző struktúrába ágyazott lemezes struktúrájú MgCe-LDH-ra jellemző morfológia. A MgCe tartalmú bentonit hibrid fő alkotói: a Mg ($8,28E-03$ mol/g), Ce ($3,27E-03$ mol/g), O ($1,97E-02$ mol/g), Al ($1,42E-04$ mol/g), Si ($5,43E-04$ mol/g) és szennyezőként: Na ($4,47E-04$ mol/g). A SEM eredmény alapján megállapíthatjuk, hogy előállítottam a MgCe tartalmú bentonit hibridet.



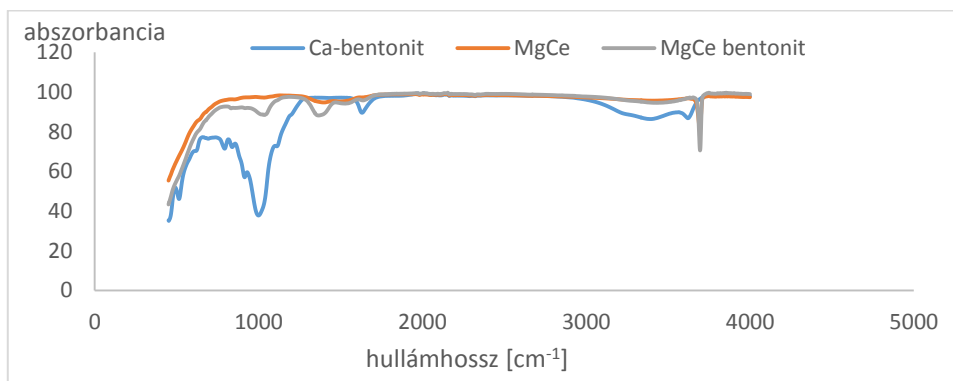
1. ábra: MgCe tartalmú bentonit hibrid SEM felvétele

A 2. ábrán a MgCe tartalmú bentonit hibridnek a röntgendiffraktogramját mutatom be. A szmektitekra jellemző 001-es reflexió kb. 6°-nál eltűnik, de 20°-nál látható a szmektitekra jellemző 110-ás reflexió. A többi helyen, ahol nagyobb szmektit csúcsnak kellene lennie (35°,55°,62°) vagy nincs semmi, vagy más ásvány jelenik meg. Jellemző ásványa a Cerianit (CeO₂) és a Brucit (MgO₂). Ezek a megállapítások azt erősítik meg, hogy sikeresen előállítottam a MgCe tartalmú bentonit hibrid anyagot.



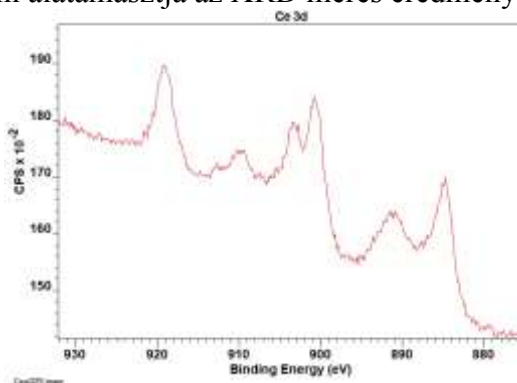
2. ábra: a MgCe-LDH-bentonit kompozit XRD diffraktogramja intenzitást (cps) ábrázolva a 2*theta [deg] függvényében

A 3. ábrán látható a szorbensek FT-IR spektruma. A MgCe tartalmú bentonit hibrid anyagban a szmektitre jellemző rezgések Si-O, Si-O-Si ($1200-1000\text{ cm}^{-1}$) figyelhetők meg. Ez a mérés bizonyítja, hogy az előállítási körülmények ellenére a szmektit szerkezete megmaradt.



3. ábra: FT-IR spektrum

A 4. ábrán a MgCe tartalmú bentonit hibridnek a Ce 3d XPS spektruma látható, ami referencia spektrum alapján (<https://xpssimplified.com/elements/cerium.php>) egyértelműen +4-es oxidációs állapotra utal, ami alátámasztja az XRD mérés eredményét.



4. ábra: A Ce 3d spektruma a MgCe tartalmú bentonitban

A $^{36}\text{Cl}^-$ és $^{137}\text{Cs}^+$ -ionok esetében a látszólagos migrációs együtthatót határoztam meg a Fick II. törvényének a cellákra alkalmazott megoldásával [15-17] a 'Scientist' kiértékelőprogram alkalmazásában. A migrációs együttható megálapításához hat párhuzamos cellában végeztem a kísérleteket. Az 1. táblázatban foglaltam össze a $^{36}\text{Cl}^-$ -ionra és a $^{137}\text{Cs}^+$ -ionra kapott migrációs együtthatók értékeit, ahol átlagolt eredményt láthatunk. A mérési hiba értéke $\pm 20\%$, ami elfogadható természetes mintákkal való munka esetén. A kloridion és a céziumion migrációs együtthatóinak értéke között két nagyságrendbeli eltérést tapasztaltam. Megállapítható, hogy a kationok migrációs sebessége az anionok migrációs sebességéhez képest kisebb, ami a kationok szorpciójával van összefüggésben. Nagy [15] és Kovács [17] eredményeihez hasonló eredményeket értem el.

Szorbens elnevezése	ionok	D [m^2/s]	Mérési hiba [\pm]
MgCe tartalmú bentonit hibrid	$^{36}\text{Cl}^-$	$5,3\text{E}-12$	$2,4\text{E}-13$
	$^{137}\text{Cs}^+$	$4,1\text{E}-14$	$2,6\text{E}-16$
Ca-bentonit	$^{36}\text{Cl}^-$	$1,7\text{E}-12$	
La-bentonit	$^{36}\text{Cl}^-$	$4,8\text{E}-12$	$9,5\text{E}-13$
	$^{137}\text{Cs}^+$	$1,4\text{E}-14$	$6,3\text{E}-15$
Pr-bentonit	$^{36}\text{Cl}^-$	$8,4\text{E}-12$	$9,2\text{E}-15$
	$^{137}\text{Cs}^+$	$2,9\text{E}-14$	$3,6\text{E}-15$

1. táblázat: Kloridionok és a céziumion migrációs együtthatói a MgCe tartalmú bentonit hibriden, a Ca-bentonit és a La-, Pr-bentoniton

4. KÖVETKEZTETÉSEK

Előállítottam a MgCe tartalmú bentonit hibridet, amelynek szerkezetét SEM-EDS, XRD, XPS, FT-IR műszeres mérésekkel igazoltam. A szerkezeti vizsgálatok kimutatták, hogy előállítottam egy olyan anyagot, aminek a főalkotó ásványai a cerianit, brucit és szmektit.

Az előállítást követően $^{36}\text{Cl}^-$ -ion és $^{137}\text{Cs}^+$ -ion migrációját végeztem el, a látszólagos migrációs együthető meghatározásához. A kutatócsoportunk [15,17] eredményeivel összehasonlítva, hasonló eredményeket kaptam a látszólagos migrációs együthetőre.

További célul tűztem ki a MgCe tartalmú bentonit kompozit előállítás körülményeinek pontosítását.

KÖSZÖNETNYÍLVÁNÍTÁS

A SEM-EDS mérésekért köszönettel tartozom Dr. Csík Attilának. Az XPS mérésekért köszönettel tartozom Dr. Fodor Tamásnak és Soha Mártonnak. Az XRD mérésekért hálás vagyok Dr. Kónya Péternek. A FT-IR mérésért köszönettel tartozom Csontos Máténak.

A kutatás a Nemzeti, Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal NKFIH 120265 számú pályázat finanszírozásával valósult meg.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] X. Wang, et al., *Sci. China Chem.*, **2017**, 60, 1149.
- [2] S. Yu et al., *Chem. Eng. J.*, **2016**, 302, 77.
- [3] S. Yu et al., *Chem. Eng. J.*, **2018**, 333, 343.
- [4] S. Zheng et al., *Int. J. Heat. Mass. Tran.*, **2019**, 129, 1232.
- [5] Z. Chen et al., *Chem. Eng. J.*, **2017**, 320, 448.
- [6] W. Yao et al., *Sci. China Chem.*, **2018**, 61, 812.
- [7] J. Liu et al., *Radiochim. Acta*, **2018**, 106, 437.
- [8] X. Wang et al., *Chem. Eng. J.*, **2015**, 273, 588 ()
- [9] Q. Cao et al., *Nanoscale* **2012**,4, 2423.
- [10] C. Forano et al., Elsevier Ltd., Oxford, Amsterdam **2006**.
- [11] N. Nagy et al., *J. Coll. Inter. Sci.*, **2004**, 278, 1, 166-172.
- [12] D. Buzetzky et al., *J. Rad. Nucl. Chem.*, **2020**, 326, 1795–1804.
- [13] E. Kovács et al., *Coll. Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, **2017**, 522, 287-294.
- [14] H.P. Klug et al., Wiley, New York, **1954**, 716.
- [15] N. Nagy et al., *J Radioanal Nucl Chem.*, **2013**, 298, 1519–1526.
- [16] J. Kónya et al., *J. Coll Interface Science.*, **2005**, 290, 350-356.
- [17] E.M. Kovács, Debreceni Egyetem, Debrecen, **2019**.

U–Pb KORMEGHATÁROZÁS PONTOSSÁGÁNAK JAVÍTÁSÁT CÉLZÓ MINTAELŐSZŰRÉSI VIZSGÁLATI MÓDSZER ALKALMAZÁSA, CIRKONKRISTÁLYOK PÉLDÁJÁN

Kis Annamária¹, Weiszburg Tamás¹

¹ *Eötvös Loránd Tudományegyetem, Ásványtani Tanszék, 1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1/C.*

Absztrakt

Mind a mai napig az U–Pb geokronológia legmegbízhatóbb ásványa a cirkon [ZrSiO₄, tetragonális], mégis annak belső, szöveti heterogenitása a kellő megbízhatóságú és időfelbontású radiometrikus kormeghatározás legfőbb akadálya lehet. Munkánk során e korlát leküzdésére az U–Pb kormeghatározás hatékonyságát segítő négylépcsős elővizsgálati eljárást alakítottunk ki: 1. A cirkonkristályok morfológiai típusainak meghatározása. 2. A cirkonkristályokban található ásványzárványok azonosítása. 3. A cirkonkristályok szöveti bélyegeinek azonosítása, 4. A cirkonkristályokban lévő zónák szerkezeti állapotának meghatározása a $\mu_3(\text{SiO}_4)$ Raman rezgési sáv félértékszélessége alapján. Ezen négylépcsős módszer segítségével a cirkon kristályok esetében 50 – 60 % helyett, 80 – 100% közötti hatékonysággal tudtuk hasznosítani koradatainkat.

Abstract

Zircon [ZrSiO₄, tetragonal] is the most common mineral used in the U–Pb dating method. Yet one of the main barriers to get properly time-resolved and reliable zircon age data is exactly the internal heterogeneity of the zircon crystals themselves. To overcome that limitation we defined a four-step pre-examination protocol to be followed before U–Pb geochronology: 1. determination of morphology types of zircon, 2. description of internal texture of zircon, 3. characterization of the structural state and chemical composition of zircon zones, 4. determination of mineral inclusions in zircon. With the help of the four-step pre-examination method of zircon crystals the yield of the age data was between 80 – 100%, instead of 50 – 60 %.

1. BEVEZETÉS, ELŐZMÉNYEK

A tetragonális cirkónium-szilikát (Zr[SiO₄]) rendkívül ellenálló kristályos vegyület. Olvadáspontja 2550 K [1], Vickers keménysége 17 GPa, törési szívóssága 2,1 MPam^{1/2}, [2], kémiai korrózióképessége is csekély [3]. A természetben cirkonként a cirkónium leggyakoribb vegyülete, így ipari és technológiai jelentősége kiemelkedő. A cirkon a magmás kőzetek általánosan elterjedt járulékos ásványa, ellenállóképessége miatt azonban képes feldúsulni a törmelékes üledékes kőzetekben, ahogy a metamorf folyamatok során is jól túlél [4]. A geológiai kutatásban jelentőségét az adja, hogy kristályrácsába a magmából történő kristályosodás során képes befogadni olyan ún. nagy térerejű (HFS) elemeket, mint a hafnium, az urán, a tórium vagy a ritkaföldfémek, eszközt adva a geokémikusnak, petrológusnak bizonyos magmagenetikai kérdések megválaszolásához.

További geológiai jelentősége, hogy a befogadott elemek közül több is rendelkezik olyan természetes radioaktív izotópokkal, amelyek a radiometrikus geokronológiában jól használhatóak [5, 6, 7]. Ezek közül alkalmazási gyakoriságában kiemelkedik az urán, elsődlegesen az U–Pb kormeghatározás révén [7, 8]. A cirkon jellegzetessége, hogy kristályosodása során érzékenyen reagál környezete geokémiai állapotára, így egykristályainak (tovább)növekedése során gyakorta megjelenik finom kémiai zónáság. Ez a zónás továbbnövekedés kötődhet egyazon, időben elhúzódó magmás eseményhez, de történhet a magmába került, korábbi magmás folyamatok során keletkezett cirkonkristályokon is. Mindezekon felül gyakori még a szektorzónáság kialakulása is [9, 10].

Ezen jelenségek miatt egy-egy cirkonkristály általában nem tekinthető a radiometrikus kormeghatározás szempontjából homogénnek, tulajdonságainak leírásához nélkülözhetetlen a

kristály belső szövetének megismerése. Az eredeti, keletkezéskori belső szöveti képet a fentebb felsorolt elsődleges bélyegek alkotják. A geokronológiában e soktényezős, bonyolult kölcsönható folyamatrendszer két nehézséget okoz. A rendszer nyílttá tételével (kristályosodás utáni U/Pb arány módosulása, Ra kioldás, Rn (gáz)diffúziója, Pb (szilárd) diffúziója) növeli a nem értelmezhető mérési koradatok esélyét, ezáltal eleve csökkentve a statisztikusan jól felhasználható adatok számát egy konkrét, a kutató számára mindig korlátos számú mérést lehetővé tevő sorozatban. Ráadásul e csökkenő szám a korméréseknél megnehezíti azon kérdés feltehetőségét, hogy az eltérő koradatokat időben egy, az adott felbontás mellett „pontoszerű” eseményhez kössük (jelentősebb szórással), vagy merjük azokat olyan modellben vizsgálni, ahol az adott folyamat, például egy mélységi magmás közettest több millió éves hülési története is megragadható. Jelen munkánk egy olyan komplex, U–Pb cirkon geokronológiai célú műszeres elővizsgálati módszert mutat be, amellyel lényegesen növelhető a geológiailag jól értelmezhető mérések aránya, és ezen keresztül, az eredmények statisztikus feldolgozása során az időbeni szórás csökkentésének, a valós korfelbontás javításának esélye.

2. ANYAG ÉS VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

Kutatásunk tárgyát képező cirkonkristályokból mind szemcsepreparátumok, mind pedig vékonycsiszolatok (vastagság = 40 μm) is készültek. A minták leporítása és átszitalása után a 63–125 μm -es méretfrakció nehézasványainak leválasztása történt. Az így nyert szemcsehalmozatot alkoholba helyezve sztereomikroszkóp alatt vizsgáltuk és szeparáltuk. Megfigyeltük a cirkonkristályok színét, átlátszóságuk mértékét és morfológiáját. A kiválogatott cirkonkristályokat méretük szerint szénkorongra rögzítettük, majd helyzetüket és morfológiájukat SEM-SE képalkotással dokumentáltuk. Műgyantába ágyazással (kétkomponensű Araldit) 2,5 cm átmérőjű tömböket készítettünk, majd a szénkorong leválasztása után ezek felszínét csiszoltuk és políroztuk (gyémántpaszta; 3 μm , ill. 1 μm). A felszín egyenletességét pásztázó elektronmikroszkóp segítségével szekunder elektron-képeken (SEM-SE) ellenőriztük. A cirkonok morfológiai vizsgálatát, szövetük részletes jellemzését pásztázó elektronmikroszkópban (SEM) végeztük másodlagos elektron (SE), katódlumineszcens (CL) és visszaszórt elektronképek (BSE) segítségével. A CL-képek a Bécsi Egyetem Litoszférakutató Tanszékén FEI Inspect S50 típusú pásztázó elektronmikroszkóppal, az SE-képek és BSE-képek az ELTE Közöttani és Geokémiai Tanszékén AMRAY 1830 I típusú pásztázó elektronmikroszkóppal készültek. A SE-képek és BSE-képek készítéséhez 15 kV gyorsítófeszültséget és 1 nA sugáráramot, míg a CL-képekhez 10 kV gyorsítófeszültséget és 1 nA sugáráramot alkalmaztunk.

A cirkonzónák szerkezeti állapotának (FWHM), meghatározásához Raman-spektroszkópiát alkalmaztunk. A méréseket az ELTE TTK FFI Műszerközpont Horiba Lab RAM HR UV-Vis-NIR típusú Raman-spektrométerével, Olympus 100 \times objektív segítségével készítettük. A minták gerjesztésére HeNe-lézer 632,8 nm-es vonalát használtuk. A spektrumok illesztését LabSpec5 programmal végeztük. A cirkonokban jelen lévő ásványzárványok fő-, mellék és nyomelem-összetételének meghatározása a Bécsi Egyetem Litoszférakutató Tanszékén Cameca SX100 típusú, 4 hullámhossz- és 1 energiadiszperzív spektrométerrel ellátott mikroszonda segítségével történt. A mérések készítéséhez 15 kV gyorsítófeszültséget, 20 nA sugáráramot, 1 μm sugárátmérőt alkalmaztunk.

3. EREDMÉNYEK ÉS DISZKUSSZIÓ

3.1 A cirkonok U–Pb kormeghatározásához szükséges elővizsgálatok lépései és eszközei

Eljárásunk, mely a cirkonok geokronológiai-célú elővizsgálataira irányul, összesen négy lépésből áll. 1. a cirkonkristályok morfológiai típusainak és ezek közetszöveten belüli helyzetének meghatározása, 2. a cirkonok ásványzárványainak azonosítása, 3. a cirkonkristályok belső

szövetének részletes leírása, 4. a cirkonzónák szerkezeti állapotának és kémiai összetételének meghatározása.

3.1.1 Cirkonok kristálymorfológiai típusai

A cirkonok morfológiája változatos [11], ugyanakkor a Pupin szerinti cirkonmorfológiai osztályozás nem alkalmazható általánosan közvetlen petrogenetikai következtetések levonására [12]. A kristálymorfológia megfigyelése és — több morfológiai típus jelenléte esetén — a típusok gyakoriságának, valamint közetszöveten belüli helyzetének statisztikai értékelése azonban értékes adatokat szolgáltat az ásványparagenezis kialakulásának és ezzel együtt koruk részleteiről. Ez a morfológiai elemzés összetett, időt igénylő, önmagában is többlépcsős feladat. Ennek oka, hogy a szöveti információt adó petrográfiai kép kétdimenziós, viszont a morfológia azonosítása, különösen hasonló morfológiai típusok esetén csak 3D-ben lehetséges. Utóbbi szeparált kristályokon valósítható meg sztereomikroszkópos előválogatás után pásztázó elektronmikroszkópos (SEM-SE) vizsgálattal. Itt viszont a szöveti kapcsolat vesz el. Ennek megfelelően mind vékonycsiszolatokra, mind szeparált cirkonkristályokból készített szemcsepreparátumokra szükség van. A két vizsgálatot párhuzamosan, többszörös visszacsatolással kell végezni addig, amíg a 3D információ szöveti kapcsolatának meghatározása megnyugtatóan reprodukálható.

3.1.2 A cirkonkristályokban előforduló ásványzárványok azonosítása

A cirkonok elsődleges, kogenetikus ásványzárványaira jelen kérdésfeltevésünk szempontjából kizárólag, mint a cirkon lokális kémiai összetételének meghatározását zavaró tényezőre tekintünk. Különösen zavaróak azon ásványok, amelyek — a cirkonhoz hasonlóan — képesek kristályrácsukba HFS elemeket befogadni. Ilyen ásvány például az apatit. A másodlagos folyamatokhoz köthető ásványzárványok — kémiai zavarásuk mellett — jelzői lehetnek a cirkonkristályt ért utólagos folyamatoknak, így megfigyelésük különösen fontos. Az ásványzárványok esetében külön figyelmet kell fordítani arra, hogy zárványokban gazdagabb kristályokban/zónákban gyakran a zárvány nem éri el a vizsgálatkor a preparátum felszínét, szélsőséges esetben nem is látszik sem optikailag, sem a visszaszórt elektronképen (SEM-BSE), de a kémiai elemi és/vagy az izotópelemzés mélysége már eléri. Az ilyen — kivédhetetlen — zavarás hatását csak az adott zónába tervezett nagyobb számú elemzéssel tudjuk csökkenteni. A zárványok kémiai összetételének meghatározását — a számunkra fontos elemek jellemzően erős nyomelemkénti jelenlétére tekintettel — célszerű hullámhosszdiszperzív mikroanalitikával (EPMA) végezni.

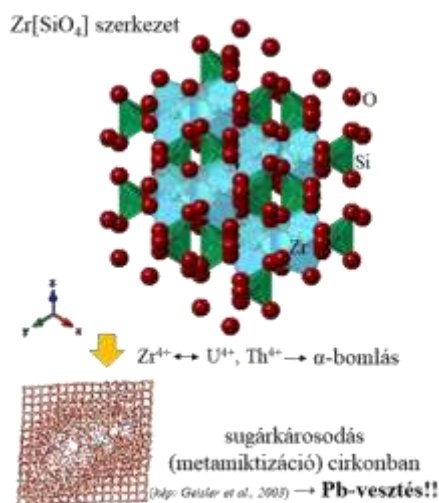
3.1.3 Cirkonkristályok belső szövetének megfigyelése, leírása

A cirkonkristályok belső szöveti képét a különböző elsődleges zónásságok (növekedési zónásság, szektorzónásság, xenokristályos mag), valamint másodlagos felülbélyegzések (konvolút zónásság) alakítják. Utóbbiba beleértjük a kristályban kialakuló repedéseket és a kristály egyes zónáinak jelentős porozitást tartalmazó szivacsos átalakulását is. Ez a szöveti kép széles méretskálán lenne leírható, de praktikus szempontból e skála alsó határát érdemes mesterségesen kijelölni. A jelenleg a geokronológiában használt lokális elemző módszerek térbeli felbontóképessége legfeljebb mikrométer körüli (SIMS, SHRIMP), ráadásul a közülük legszélesebb körben hozzáférhető lézeralblációs technikák ennél is egy nagyságrenddel rosszabb felbontásúak: cirkon esetében pont-, illetve vonalelemzésnél több 10 µm körüliek. Ennek megfelelően a szövet leírásában felbontási határként a néhány mikrométert elegendő választani. Ez azért szerencsés, mert ez a felbontás még éppen elérhető olyan rutin eszközökkel, mint az optikai mikroszkóp és a pásztázó elektronmikroszkópok visszaszórt elektronos (SEM-BSE), valamint katódlumineszcens (SEM-CL) képalkotása. A szöveti képet közvetlenül a később kémiai elemi/izotópelemzésre kerülő, sík

mintafelszínen vizsgáljuk. Szemcsepreparátumok esetén a műgyantába ágyazás és csiszolás/polírozás előtt minden szemcsén elvégzendő a morfológiai (SEM-SE) dokumentálás is. A visszaszórt elektronképek (BSE) esetében figyelembe kell venni azt a cirkonra egyedi jelenséget, hogy a kontrasztot nem csupán az eltérő átlag rendszám, hanem az eltérő szerkezeti állapot is befolyásolja [13, 14, 15, 16].

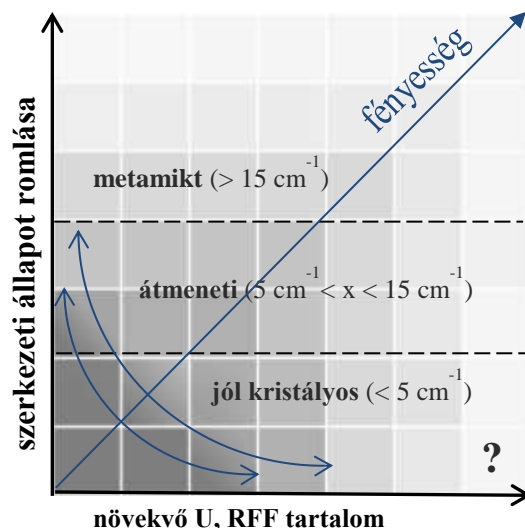
3.1.4 Cirkonzónák szerkezeti állapotának és kémiai összetételének meghatározása

A cirkon kristályrácsa a beleépült radioaktív izotópok bomlása során roncsolódik, szerkezeti állapota romlik (elindul a metamiktizáció folyamata), számszerűsítése — lokálisan, zónánként — elengedhetetlen a kormeghatározásra való előkészítés során (**1. ábra**). Ennek eszköze a Raman-spektroszkópia [17, 18]. Az egyes zónák szerkezeti állapotát a $\mu_3(\text{SiO}_4)$ rezgési sáv félértékszélessége (FWHM) alapján három kategóriába sorolják [17]: 1. jól kristályos ($<5 \text{ cm}^{-1}$ FWHM), 2. átmeneti ($5\text{--}15 \text{ cm}^{-1}$ FWHM), 3. metamikt ($>15 \text{ cm}^{-1}$ FWHM). A vizsgálatot az elemzésre előkészített, véglegesen polírozott mintákon végeztük. A Raman spektroszkópiával vizsgálandó területek szűkítéséhez már felhasználtuk a SEM-BSE és SEM-CL vizsgálatok alapján kialakított előzetes modellt, és a mért adatok visszacsatolásával, az eredeti modell több körös finomításával jutottunk el a kívánt végeredményhez, a geokronológiai célú elemzési pontok kijelöléséhez.



1. ábra Sugárkárosodás (metamiktizáció) hatása a cirkon szerkezetére

A cirkonzónák kémiai összetételét elektronmikroszondás vizsgálatok segítségével határozhatjuk meg. A kémiai összetétel és a szerkezeti állapot megismerése lehetővé teszi, hogy állást foglaljunk a cirkon SEM-BSE képeken megjelenő belső szöveti típusainak, pl.: zónássága értelmezésében is. Ezt a zónásságot okozhatják – az elektronvisszaszórás hagyományos leírásának megfelelően [13] – a cirkonba zónánként eltérő mennyiségben beépülő nyomelemek (U, Th, RFF), de kémiai inhomogenitás nélkül, pusztán a szerkezeti állapot romlása (metamiktizáció) és az ebből adódó merevebb, rugalmatlanabb felszín is eredményezhet fokozott elektronvisszaszórást [14].



2. A cirkonzónák fényességének kvalitatív jellemzése a szerkezeti állapot romlásának és a nyomelem tartalom növekedésének függvényében

Ha két zóna közel azonos ($\pm 1-2 \text{ cm}^{-1}$ FWHM) szerkezeti állapotban van, akkor a kémiai összetételbeli változás okozza a kontrasztot a SEM-BSE képen. Ha a két zóna sugárkárosodásának mértéke között ennél nagyobb a különbség, akkor a SEM-BSE kontraszt kialakításában már a szerkezeti állapot változása is fontos szerepet játszik [15]. Ha a két tényező együttes változása azonos előjelű (rossz szerkezeti állapot és emelkedett nyomelemtartalom, ill. nyomelemszegény jó szerkezeti állapot), akkor az eredmény (világos, ill. sötét zóna) egyértelmű [16]. A két tényező ellentétes hatása esetén az eredő elektronvisszaszórást jelenleg csak kvalitatívan tudjuk megadni (2. ábra).

3.2 Az elővizsgálati módszer alkalmazása

A néglépcsős elővizsgálati módszer lépéseit követve egy tetszőlegesen választott vizsgálati területre jellemző kőzet típus(ok)ban előforduló összes cirkonmorfológiai és cirkonzöveti típus kiválogatását követően olyan pár 10 mikrométeres területeket kellett kijelölnünk U–Pb kormeghatározásra, melyek azonos geológiai folyamat bélyegeit hordozzák, a legkevésbé sugárkárosodtak, közel homogének és mentesek HFS elemeket tartalmazó, illetve másodlagos folyamatokhoz kötött repedéskitöltő ásványzárványoktól. Biztosítandó ezzel az előválogatott cirkonzemcséken kijelölt néhány $10 \mu\text{m}$ átmérőjű terület kémiai és szerkezeti homogenitását. Ez utóbbit a fluidumaktivitással vezérelt utólagos geológiai folyamatok által felülbélyegzett területek esetén az általános protokollon felül, kiemelt hangsúllyal kell kezelni. Ezekben az esetekben ez azért elengedhetetlen, mert a szerkezeti sérült (metamikt) zónák már kevésbé ellenállóak ezen fluidumgazdag (képes viszkózus áramlásra) folyamatokkal szemben [19] és fennáll az ólomvesztés lehetősége (1. ábra), ami torzíthatja az U–Pb kormeghatározás adatait, rontva a koradatok statisztikáját és értelmezhetőségét.

Az U–Pb kormeghatározásához elengedhetetlen elővizsgálataink összesen 600 cirkonzemcsén és 44 db vékonycsiszolaton végzett megfigyeléseken alapulnak. A 600 szeparált cirkonkristály közül előzetesen 120 olyan szemcsét válogattunk ki U–Pb kormeghatározási célra, melyek a néglépcsős elővizsgálati módszert alkalmazva a legrepresentatívabbnak bizonyultak a területek fejlődés történetének interpretációjához. A javasolt és bemutatott módszer lépéseit szigorúan követve, a cirkonmorfológia meghatározása és a cirkonzárványok lehatárolása mellett azonosítottuk a cirkonkristályok belső szöveti típusait, végül meghatároztuk a kormeghatározásra szánt cirkonzónák szerkezeti állapotát is — a felülbélyegző folyamatok ismeretében — különös gondot fordítva a metamikt területek U–Pb kormeghatározásból való kizárására.

4. KONKLÚZIÓ

Mindezen elővizsgálatok alapján tehát 350 jól lehatárolt, ép, repedésmentes területet jelöltünk ki összesen 120 zónás cirkonkristályon az LA-ICP-MS U–Pb kormeghatározásra, melyből végül 313 kis hibával és nagy pontossággal rendelkező, konkordáns (az $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ és $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ izotóp korok azonosak és ezekhez tartozó diszkordancia érték \leq kb. 10%) koradatot tudtunk használni a kormeghatározás adatainak kiértékelés során. Tehát végül a négylépcsős elővizsgálat segítségével a módszer alkalmazása nélküli szokásos 50 – 60 %-os hasznosítással szemben cirkonmagok esetében 80%-os, növekedési és szektorzónáknál 94%-os, konvolút zónák kormeghatározása során 100%-os kihozattal tudtuk hasznosítani koradatainkat a geológiai folyamatok korának és időtartamának jellemzésére.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Bindeman I.N. & Melnik O.E. *Journal of Petrology*, **2016**, 57, 437–460.
- [2] Kato, K. & Araki, N., *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1986**, 80/1–3, 681–687.
- [3] Nakamori F. et al., *Journal of Nuclear Science and Technology*, **2017**, 54/11, 1267–73.
- [4] Hoskin P. W. O. & Schaltegger U., *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **2003**, 53, 27–62.
- [5] Valley J.W., *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **2003**, 53, 343–385.
- [6] Hermann J. & Rubatto D., *Chemical Geology*, **2009**, 265, 512–526.
- [7] Kempe U. et al., *Cathodoluminescence in Geosciences*. Berlin, Springer, **2000**, 415–455.
- [8] Hanchar J. M. & Hoskin P. W. O. (eds), *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **2003**, 53, 500 p.
- [9] Hanchar J. M. & Miller C.F., *Chemical Geology*, **1993**, 110, 1–13.
- [10] Corfu F. et al. *Zircon*, **2003**, 469–502.
- [11] Pupin J.P., *Contribution to Mineralogy and Petrology*, **1980**, 73, 207–220.
- [12] Finger F. & Steyrer H.P., *Acta Geodynamica et Geomaterialia*, **1988**, 2, 75–87.
- [13] Finch, J.R. & Hanchar, J.M., *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **2003**, 53, 1–25.
- [14] Nasdala L. et al. *Am. Mineral.*, **2003**, 91, 1738–1746.
- [15] Kis A. et al., 21st General Meeting of IMA South Africa 2014: Abstract Volume, Johannesburg, Dél-Afrikai Köztársaság: Geological Society of South Africa, **2014**, 215–215.
- [16] Kis A. Tisia Konferencia, Pécs, Magyarország: Molnár Nyomda és Kiadó, **2015**, 46–50.
- [17] Nasdala L. et al. *European Journal of Mineralogy* **1995**, 7, 471–478.
- [18] Nasdala et al., *Mineralogy and Petrology*, **1998**, 62, 1–27.
- [19] Putnis A., *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **2009**, 70, 87–124.

SPECTROSCOPIC STUDIES OF IRON(III) CITRATE COMPLEXES IN AQUEOUS SOLUTION

Maria Gracheva¹, Zoltán Klencsár², Zoltán Homonnay¹, Krisztina Kovács¹

¹ *Department of Analytical Chemistry, Institute of Chemistry, Eötvös Loránd University, Pázmány P. s. 1/A, Budapest, 1117, Hungary*

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

Abstract

Iron(III) citrate complexes are among the most important coordinated forms of ferric iron in plants, bacteria and mammals. Despite its biological relevance, the coordination chemistry of these systems remains rather unclear. In this work the aqueous speciation of iron(III) citrate was investigated by means of Mössbauer and electron paramagnetic resonance spectroscopies applying the frozen solution technique. Some details of the dependence of the structure and the nuclearity of the complexes on the pH and iron:citrate ratio were clarified. The polynuclear species predominate at 1:1 iron:citrate molar ratio, while the amount of monoiron complexes increases with the excess of citrate. The coexistence of several monoiron species was confirmed.

1. INTRODUCTION

Iron(III) citrate is a common summarizing name for a large group of various organometallic complexes containing ferric ions and citrate ligands with various degrees of protonation. These complexes play an important role in the iron metabolism of living organisms. Due to the affinity of citric acid to metal ions, it is secreted by plant roots and certain bacteria to mobilize iron from insoluble iron pools of the medium and even transport iron through the cell membranes [1]. In the plant xylem sap iron was suggested to be found in the form of tri-iron tri-citrate complex [2], while in mammals (including humans) citrate is present in the blood plasma and serves as one of the major components of a pool of iron(III) that is not bound to transferrin [1]. Nevertheless, the aqueous speciation and coordination chemistry of ferric citrate remains unclear. To date, six iron(III) citrate complexes obtained in solid state are structurally characterized showing six different modes of coordination of the citrate ligand [3]. It is difficult to correlate the structural studies of solid samples and the solution investigations. The aqueous speciation of metal citrates remains generally ambiguous [4]. There has been considerable controversy in the literature on iron citrate speciation at different concentrations and pH values. Several structures were proposed for monoiron, diiron and triiron species by different authors. Recent mass spectrometry data [5] demonstrated simultaneous presence of the monoiron dicitrate $[\text{Fe}(\text{Cit})_2]^{5-}$ complex and polynuclear species of low nuclearity.

Of the many spectroscopic techniques that are routinely used to characterize iron compounds, ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy plays a key role. It allows to detect the presence of iron with any electronic configuration, irrespective of oxidation and spin states, providing qualitative and quantitative information. Although the Mössbauer effect can occur only in solids, it was shown to be an effective way to study the chemical structures of solutions by freezing them [6]. In the case of rapid cooling applied, the coordination and bonding conditions of the dissolved species in the solution are preserved. Therefore, such method gives reliable information on the oxidation state and chemical form of iron in the original solution.

In paramagnetic iron molecules (such as iron(III) citrates), the unpaired electrons bound to the iron can induce magnetic interaction with the nucleus, which results in the splitting of nuclear states. Iron(III) in its high-spin ground state ⁶S has a full *d* subshell of parallel spin electrons. Therefore, the expected values of electronic spin *S* and magnetic moment are non-zero. Consequently, the magnetic hyperfine structure may be observed even in zero magnetic field [7]. When the direction of electronic spin changes rapidly compared to the Larmor precession of the nucleus, the hyperfine field sensed by the nucleus is time averaged to zero. However, if the

electronic relaxation time is long compared to the Larmor precession time of the nucleus, the nuclear magnetic moment can couple strongly to the electronic moment giving rise to magnetically split Mössbauer component. The time of spin relaxation may be increased by increasing the distance between the paramagnetic atoms or ions, since in this way the probability of spin-spin interaction decreases [8]. The magnetic structure in the Mössbauer spectrum together with the electric quadrupole interaction provides information about the symmetry of the local environment. This theory can be applied even for randomly oriented samples, such as frozen solutions, providing unambiguous data concerning the mono- and polynuclear structures of solvates [9].

Mössbauer spectroscopy is even more powerful when combined with electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy, since the two methods rely on the same theoretical concept (the spin Hamiltonian formalism) to describe the spectral features. EPR having narrower resonance line is more sensitive, therefore the method provides more detailed insight into the small changes in the electronic state [7].

2. METHODS AND MATERIALS

2.1 Chemicals

Stock solution of enriched ferric chloride $^{57}\text{FeCl}_3$ (enriched in ^{57}Fe , ca. 90%) was prepared and analyzed by means of Mössbauer spectroscopy. Citric acid monohydrate >99.7 % purity (VWR Chemicals, BDH Prolabo, Belgium, CAS 77-92-9) was used as citrate source. To investigate iron speciation, samples with Fe:citrate molar ratios ranging from 1:1 to 1:100 were prepared at physiological pH values of 5.5 (plant xylem sap) and 7.0 (cell cytoplasm). During all preparation process the pH of the solutions was kept in the investigated range with appropriate portions of KOH solutions of various concentrations. The final iron concentration of solutions was 0.01 M, if not stated differently.

2.2 Mössbauer spectroscopy

Immediately after the preparation, the solutions were quickly frozen on the surface of a metal slab soaked in liquid nitrogen and placed in a liquid nitrogen bath type cryostat. To reveal the valence state and the microenvironment of iron, ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy measurements were performed on the frozen solutions at $T = 80$ K, using a conventional Mössbauer spectrometer (WissEl, Starnberg, Germany) operating in the constant acceleration mode with ^{57}Co source in Rh matrix.

Spectra were evaluated with the assumption of Lorentzian line shape by standard computer-based statistical analysis methods that included fitting the experimental data using a least-squares minimization procedure with the help of the MOSSWINN program [10]. The parameters calculated for the spectral components correspond to hyperfine parameters of Mössbauer nuclei such as isomer shift (δ), quadrupole splitting (Δ), linewidth (Γ) and partial resonant absorption areas. ^{57}Fe isomer shifts are given relative to α -iron at room temperature.

2.3 Electron paramagnetic resonance spectroscopy

X-band electron paramagnetic resonance measurements were carried out with a Bruker ElexSys E500 X-band spectrometer on the frozen solutions. The conditions of EPR measurements involved a modulation frequency of 100 kHz, modulation amplitude of 1 G or 2 G, microwave power of 2.07 mW and microwave frequency of $f \approx 9.3$ GHz. The samples with a volume of 400-500 μL were transferred to the EPR quartz tube sample holder and were cooled down to 150 K in a slow manner. The sample geometry with respect to the EPR cavity and the spectrometer settings were kept uniform for all the samples, in order to avoid associated differences in the signal amplitude and make the EPR signal intensities comparable. Spectrometer background reference was measured separately by using 500 μL of distilled water (frozen at 150 K) and was subsequently subtracted from the measured spectra before further processing.

3. RESULTS AND DISCUSSION

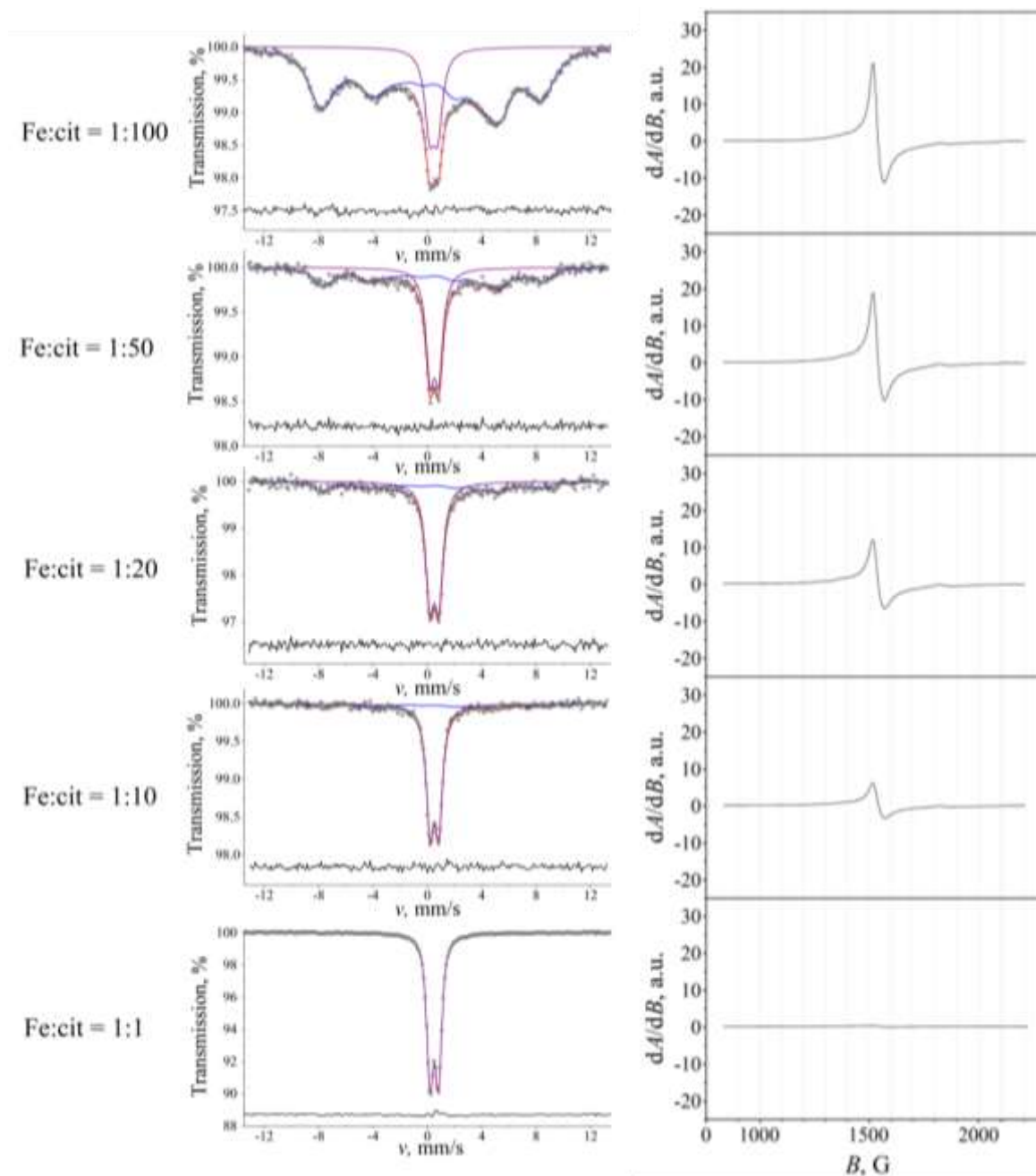


Figure 1. Mössbauer and EPR spectra of iron(III) citrate frozen solutions at pH= 5.5 at different Fe: citrate molar ratios

Mössbauer spectra of rapidly frozen solutions of iron(III) citrate (Figure 1, left) allowed to distinguish two main constituents: a paramagnetic doublet and a peculiar magnetic component fitted using the paramagnetic hyperfine structure model [10]. The quantitative information for the species can be obtained from the relative subspectral areas considered to be approximately proportional to the relative concentration of the corresponding species. As the ratio of Fe: citrate increased, the relative area of the magnetic component decreased gradually and totally disappeared at Fe: citrate = 1:1 leaving only the doublet with isomer shift $\delta = 0.48 \pm 0.01$ mm/s and quadrupole splitting $\Delta = 0.63 \pm 0.01$ mm/s. The disappearance of magnetic hyperfine structure can be expected, if the average distance between ferric ions becomes less than 1 nm [9]. Therefore, it was assumed that polynuclear and mononuclear species of iron(III) citrate are represented in the Mössbauer spectrum as a doublet and a magnetic component correspondingly. The presence of a single doublet at Fe: citrate molar ratio 1:1 suggests that all iron is coordinated into polynuclear complexes. The linewidth of the observed doublet is quite large $\Gamma = 0.55 \pm 0.03$ mm/s. The broadness of the lines is a consequence of iron being present in a variety of slightly different

environments, which in turn is also caused by the polynuclear structure of the studied complexes. It is worth mentioning that the same single doublet was observed at Fe:citrate = 1:1 in the whole investigated pH range (from 3 to 7) and iron concentration range (from 0.01 M to 0.15 M).

In order to prove that the magnetic component is associated with mononuclear species, additional EPR studies were conducted. Mononuclear ferric compounds usually are represented in the EPR spectra as a characteristic signal at $g = 4.3$, while polynuclear complexes containing oxygen-bridged ferric ions were shown to be silent in EPR spectrum due to the spin coupling [5, 11]. The samples exhibiting magnetic component in the Mössbauer spectrum showed the presence of a peak in the EPR spectrum at around 1540 G, $g = 4.28$ (Figure 1, right). This signal can be associated with iron(III) high-spin monomers. The sample of Fe:citrate = 1:1 showed no magnetic components and no EPR signal in the expected range. This observation confirms that the doublet observed in the Mossbauer spectrum is associated with polynuclear iron(III) citrate complex.

Amplitude of the EPR peak can be considered to be approximately proportional to the amount of monomers in the frozen solution. Therefore, the respective amplitudes of the different spectra can be compared. Mössbauer spectroscopy provides more precise information about the ratio of iron associated to monomers but, nevertheless, a strong correlation between two methods can be observed.

The evaluation of the EPR and Mössbauer spectra was performed with respect of the crystal field Hamiltonian. $\hat{H}_{cf} = \hat{H}_{ax} + \hat{H}_{rh} + \hat{H}_{cub}$, where $\hat{H}_{ax} = D \left(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1) \right)$, $\hat{H}_{rh} = E \left(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2 \right)$, $\hat{H}_{cub} = \frac{a}{6} (\hat{S}_\xi^4 + \hat{S}_\eta^4 + \hat{S}_\zeta^4 - \frac{1}{5}S(S+1)(3S^2 + 3S - 1))$.

The parameter D of the axial term of the crystal field Hamiltonian describes uniaxial distortion of the cubic crystal field. Instead of E , the relative value of the multiplier of the rhombic term E/D describing a rhombic distortion was calculated during the evaluation. The latter parameter can also be determined from Mössbauer experiments but not to such a high accuracy as from EPR [7].

The evaluation allowed to distinguish three components corresponding to monomers in all EPR spectra (Figure 2, left). The plateau (marked with green) has the largest area and clearly shows wide distribution of E/D in the range of $[0, 0.33]$ with parameter $|D|$ centered at around 0.19 cm^{-1} . The second component (marked with orange) is well-defined with $E/D \approx 0.33$, $|D| \approx 0.34 \text{ cm}^{-1}$. This component represents extreme rhombic symmetry and gives a symmetric signal in the EPR spectrum, as it can originate from an isotropic transition. The third component (marked with blue) has the lowest amplitude and parameters of $E/D \approx 0.24$, $|D| \approx 0.21 \text{ cm}^{-1}$. In the Mössbauer spectrum (Figure 2, right) it is not possible to distinguish all three components. Therefore, the evaluation of the magnetic component was performed by only two subspectra using the paramagnetic hyperfine structure model with parameters D and E/D obtained for the two most intense components of EPR signal. The relative areas of the components calculated from two methods are in good agreement within error.

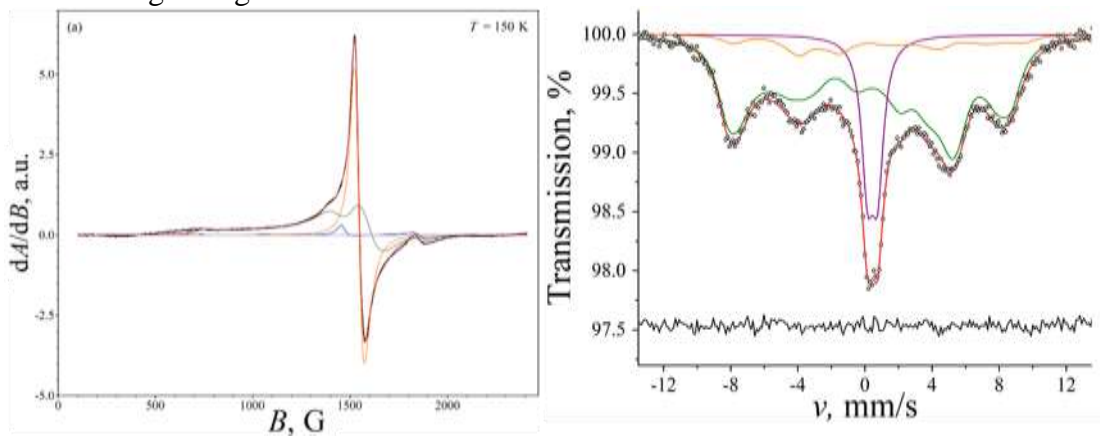


Figure 2. Correlated evaluations of EPR (left) and Mössbauer (right) spectra of iron(III) citrate frozen solutions

Results of mass spectroscopy and spectrophotometry [3, 5] suggest the possible coexistence of several mononuclear species of iron citrate: the partially coordinated FeLH and the fully coordinated FeL_2 , FeL_2H_2 , FeL_2H , where the ligand L is defined as the tetrabasic citrate ion $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7^{4-}$. Based on the data obtained on the symmetry of the components, it can be assumed that the second component (orange) exhibiting extreme rhombic symmetry corresponds to the FeL_2 complex. The value obtained for the relative amount of iron coordinated into this complex is in good agreement with the theoretically calculated speciation plots in ref. [5]. Therefore, the possible identification of the most abundant component exhibiting distribution of parameters was based on the mentioned plot. The calculation suggests that the monoiron complex with the highest concentration has structure of FeL_2H . The distribution of E/D value may be caused by dynamic exchange of hydrogen ions between the alcoholic OH groups of the two L ligands, since on time average, only one is protonated.

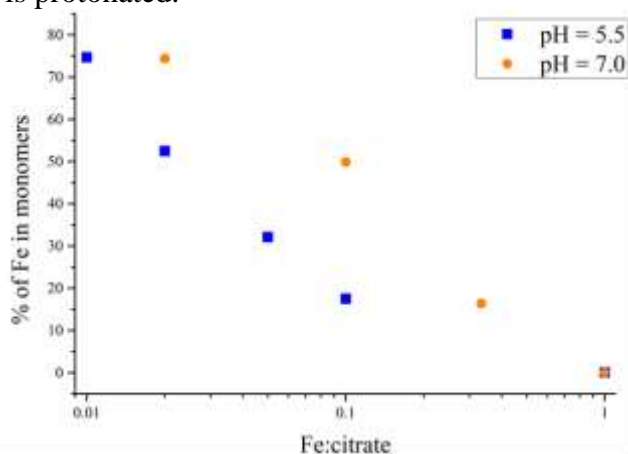


Figure 3. Relative area of the component associated with monomers at different Fe:citrate molar ratios

Due to the high biological relevance of the investigated complexes, samples with neutral $\text{pH} = 7.0$ were prepared at Fe:citrate ratio of 1:1, 1:3, 1:10 and 1:50. Mössbauer analysis of the solutions revealed that the same components appear in the spectrum but the ratios of their relative areas are different from the ones observed at the same iron concentrations for $\text{pH} = 5.5$ (Figure 3). For all ratios except 1:1 the relative amount of iron coordinated into mononuclear complexes was higher at $\text{pH} = 7.0$ than at $\text{pH} = 5.5$. In the presence of citrate excess the formation of ferric polymers resulting from iron hydrolysis and stabilized by citrate competes with the formation of monomer complexes depending on the protonation of the citrate [12]. The rates of both reactions depend on pH. The observed tendency is in agreement with the calculations made in ref. [5]. At Fe:citrate = 1:1 ratio the strong need for coordination saturation of Fe^{3+} by citrate requires the formation of polynuclear structures, and the effect of pH in the investigated range becomes negligible.

4. CONCLUSIONS

The investigation of iron complexation based on EPR and Mössbauer spectra exhibited the presence of a mixture of polynuclear and mononuclear species at physiological pH and provided a novel quantitative and qualitative information on iron speciation in the presence of citrate excess which has high relevance for the understanding of iron citrate chemistry in biological systems.

1. Connection between the excess of citrate and the effect of pH on the ratio of mononuclear and polynuclear complexes was found.

2. The ratio of iron incorporated into the monomeric species is negligible when iron and citrate are present at equimolar concentration but starts to predominate gradually when the citrate concentration is increased.

3. Comparative evaluation of both EPR and Mössbauer spectra exhibited the presence of several mononuclear species with different structure and allowed to assume the ratio between them.

REFERENCES

- [1] Knutson, M. D. *Free Radical Biol. Med.*, **2019**, 133, 101.
- [2] Rellán-Álvarez, R., et al., *Plant Cell Physiol.*, **2010**, 51(1), 91.
- [3] Gautier- Luneau, I., et al., *Chem.-Eur. J.*, **2005**, 11.7, 2207.
- [4] Bodor, A., et al., *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 228(2), 175.
- [5] Silva, A. M., et al., *Dalton Trans.*, **2009**, 40, 8616.
- [6] Vértes, A., et al., *Akadémiai Kiadó*, Budapest, **1990**.
- [7] Oosterhuis W. T., *Biochemistry*, **1974**, 59.
- [8] Vértes, A., and Parak F., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1972**, 19, 2062.
- [9] Vértes, A., et al., *J. Phys. Chem.*, **1978**, 82, 1469.
- [10] <http://www.mosswinn.com>
- [11] Evans, R. W., et al., *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2008**, 13(1), 57.
- [12] Spiro, T. G., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89(22), 5559.

FOSZFÁTIONOK SZORPCIÓJÁNAK VIZSGÁLATA HETEROGÉN IZOTÓPCSERÉVEL RENDZINA ÉS RÉTI TALAJOKON, VALAMINT SAVANYÚ HOMOKTALAJON

Vörös Zoltán János, Buzetky Dóra, Kovács Eszter Mária, Kónya József, M. Nagy Noémi

Debreceni Egyetem Fizikai Kémiai Tanszék, Imre Lajos Izotóplaboratórium, 4032 Debrecen, Egyetem tér 1.

Absztrakt

Foszfátionok megkötődését vizsgáltuk ^{32}P heterogén izotópcserével különböző talajtípusokon, steady-state körülmények között. A rendzina talaj esetében az izotópcseré kinetikája nem volt leírható a kutatócsoportunkban korábban használt, egyféle kicserélhető foszfátot feltételező kinetikai egyenlettel (egy kötőhelyes modell), attól szisztematikus eltérést tapasztaltunk. Ezért felállítottunk egy kétféle kicserélhető foszfátot feltételező kinetikai modellt (két kötőhelyes modell), az ebből kapott kinetikai egyenletre pedig már jól illeszkedtek a pontok. A kétféle modellt más talajtípusokon is teszteltük, és azt tapasztaltuk, hogy a humuszban gazdag talajok (réti talaj, rendzina) a két kötőhelyes modellel írhatók le helyesen, míg a humuszban szegény savanyú homoktalaj egy kötőhelyes viselkedésű.

Abstract

Phosphate sorption on several types of soil was studied in steady-state by ^{32}P heterogenous isotopic exchange. As for rendzina soil, kinetic points did not fit well the one-site model (assuming one type of exchangeable phosphate) used before in our research group. That is why a new kinetic model was established, which assumes two types of exchangeable phosphate (two-sites model), and kinetic equation obtained from that already fitted well data points. The two kinetic models were tested on other types of soil, too. It turned out, that soils with high humus content (meadow soil, rendzina) can be described by the two-sites model, but acidic sandy soil, which is poor in humus, has only one type of bonding site.

1. BEVEZETÉS

A foszfor a növények számára nélkülözhetetlen elem, amelyet gyökereiken keresztül a talajoldatból vesznek fel foszfátionok formájában [i]. Mivel a növényi anyag jelentős része a mezőgazdasági termelés során az adott területről elszállításra kerül, a talajból felvett foszfátot műtrágyázás vagy organikus trágya alkalmazása útján időről időre pótolni kell. A foszfátionok egy része megkötődik a talajszemcsék felületén, és részben erősen, részben gyengén kötött formába kerül [i]. A gyengén kötött foszfát reverzibilis kötődést jelent, azaz a foszfátionok deszorpció révén képesek visszajutni a talajoldatba, így a növények számára potenciálisan továbbra is elérhetőek maradnak. Az erősen kötött foszfát ugyanakkor irreverzibilisen van kötve, azaz a növények számára nem, vagy csak nehezen elérhető (az utóbbi időben folynak kutatások az erősen kötött foszfát újra elérhető formába való visszaalakítására pl. mikroorganizmusok segítségével [ii]). Mivel az erősen kötött foszfát hányada meglehetősen nagy, így a foszfátutánpótlás hatékonysága csekély. Ugyanakkor előrejelzések szerint a Föld ásványi foszfátkészlete a jelenlegi fogyasztási tendenciák mellett legkésőbb a 21. század végéig elég [iii], éppen ezért a kutatások fókuszában van a foszfátutánpótlás hatékonyságának növelése. Ehhez viszont elengedhetetlenül szükséges a foszfátionok talajban való fizikai-kémiai viselkedésének megértése.

A gyengén kötött foszfátionok képesek kicserélődni a talajoldatbeli foszfátionokkal, ezért heterogén izotópcserével tanulmányozhatók. Ennek a módszernek a lényege, hogy a talajmintát meghatározott ideig desztillált vízzel kevertetik (előkevertetés), ezalatt beáll a steady-state (más szóval egyensúly), azaz a szorpció és deszorpció sebessége egyenlővé válik. Ezután a talajoldathoz

radioaktív ^{32}P -vel jelzett foszfátionokat juttatunk, majd időben követjük a talaj relatív radioaktivitását. Utóbbi az idő függvényében ábrázolva a kapott pontokat illeszthetjük empirikus egyenletekkel [i]. Nagy és mtsai levezettek egy egzakt formulát is, amely számos esetben jól írta le a heterogén izotópcseré kinetikáját (továbbiakban: egy kötőhelyes modell) [iv]. Előző munkánkban a rendzina talaj heterogén izotópcseréjét tanulmányoztuk, és az egy kötőhelyes kinetikai egyenletet alkalmaztuk [v]. A pontok azonban nem illeszkedtek megfelelően, szisztematikus eltérést mutattak, ezért felállítottunk egy új kinetikai modellt, amelyet később más talajtípusokon is teszteltünk. Jelen munkánkban ezt a modellt mutatjuk be, illetve megvizsgáljuk alkalmazhatóságát az egyes talajtípusokon.

2. KÍSÉRLETI RÉSZ

A heterogén izotópcseré kísérletek során a talajmintákat meghatározott ideig (esetünkben 1 óra) desztillált vízzel kevertettük (előkevertetés) – ennek célja az volt, hogy beálljon az egyensúly (más szóval steady-state), azaz a szorpció és deszorpció sebessége egyenlővé váljon. Ezt követően mintát vettünk a reakcióelegyből fotometria céljára, amelynek során a folyadékfázist szűrés útján elválasztottuk a szilárd fázistól. A fotometriás mérés célja, hogy a talajoldatbeli foszfátkoncentrációt meghatározzuk steady-state állapotban. Miután kivettük a mintát, a reakcióelegyhez kis (az összes foszfátkoncentrációhoz képest elhanyagolható) mennyiségben radioaktív ^{32}P -vel jelzett foszforsavat adtunk, innentől kezdve indult a heterogén izotópcseré a talajoldatbeli nyomjelzett és a szilárd fázison gyengén kötött inaktív foszfátionok között. A nyomjelző mennyisége olyan kicsi, hogy a beállt szorpció egyensúlyt nem zavarja meg. A talajoldatból meghatározott időközönként azonos térfogatú mintákat vettünk, a folyadékfázist minden esetben elválasztottuk a szilárd fázistól, majd folyadékszintillációs módszerrel meghatároztuk a minták intenzitását. Összeállítottunk egy, a reakcióelegyével megegyező térfogatú, de talajmintát nem tartalmazó elegyet is, amelybe ugyanannyi nyomjelzőt adagoltunk, mint a reakcióelegybe: ebből vettük a nullmintát, amelyből az összintenzitást határoztuk meg. A foszfátionok fotometriás meghatározása során az ammónium-molibdátos módszert alkalmaztuk.

A méréseket 3 különböző rendzina talajmintával végeztük: az első (R56) nem kapott foszfátos kezelést (kontroll minta), a másodikat (R57) és a harmadikat (R58) pedig előzőleg 3 héten keresztül 40 illetve 80 $\mu\text{gP/g}$ inaktív KH_2PO_4 -tal érlelték; ezt követően 9 hétre beültették növényvel, majd a kísérletek elvégzéséig még kb. 2 hétig álltak a minták. A rendzina talajon végzett kísérletek részletes leírása megtalálható előző munkánkban [v]. A réti talaj és a savanyú homoktalaj esetében a kutatócsoportunkban korábban végzett vizsgálatok eredményeit dolgoztuk fel, a kísérletek részletes leírása itt található: [vi]. A vizsgált réti talaj mintákat előzőleg 1 héten keresztül 0 (kontroll minta), 40, 80, 160, illetve 320 $\mu\text{gP/g}$ inaktív KH_2PO_4 -tal érlelték, a savanyú homoktalaj pedig 3 hónapig 0, 40, illetve 80 $\mu\text{gP/g}$ foszfáttal lett érlelve.

3. A KÉT KÖTŐHELYES KINETIKAI MODELL

A rendzina talajon elvégzett kísérletek kiértékelését először az egy kötőhelyes modell segítségével végeztük [v]. Az egy kötőhelyes egyenlet a következő alakú:

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

ahol m_1 és m_2 a talajoldatban lévő, illetve a talajon gyengén kötött (azaz kicserélhető) foszfor tömege (μg), C a steady state kicserélődési sebesség ($\mu\text{g/perc}$), t az eltelt idő (perc), x pedig a talaj relatív radioaktivitása. A pontok azonban nem illeszkedtek megfelelően az egy kötőhelyes egyenletre, szisztematikus eltérés volt tapasztalható, rövidebb időknél a pontok az illesztett görbe alatt, míg hosszabb időknél fölötte helyezkedtek el, amint azt az 1. ábrán láthatjuk. Ebből arra a következtetésre jutottunk, hogy valószínűleg nem egy, hanem két különböző formában található a gyengén kötött foszfát a talajon, amelyek közül az egyik lassabban, a másik gyorsabban képes

kicszerélődni. Ez alapján felállítottunk egy kétféle gyengén kötött foszfátot tartalmazó kinetikai modellt, a továbbiakban ezt ismertetjük.

Kiinduláskor feltételezzük itt is a steady-state állapotot, azaz mindkét típusú gyenge kötőhelyen a heterogén izotópcseré ideje alatt a szorpció és deszorpció sebessége megegyezik. Az oldatbeli foszfor tömegét jelöljük m_1 -gyel, az 1. típusú kötőhelyen megkötött foszfor tömegét m_{2a} -val, a 2. típusún megkötöttét m_{2b} -vel, a steady-state sebességek pedig C_1 és C_2 . Az egyes kötőhelyeken, illetve a talajoldatban található radioaktív foszfor tömegét jelöljük m_1^* -gal, m_{2a}^* -gal, illetve m_{2b}^* -gal, az összes radioaktív foszfor mennyiségét pedig m^* -gal. Mivel beállt a steady-state, a C_1 és C_2 a szorpció és deszorpció sebességét egyaránt jelenti. Az 1. kötőhelyen az összes ott megkötött foszfor $\frac{m_{2a}^*}{m_{2a}}$ hányada radioaktív, így a C_1 deszorpció sebesség $\frac{m_{2a}^*}{m_{2a}}$ hányada jut a radioaktív foszforra, a talajoldatban lévő foszfornak pedig $\frac{m_1^*}{m_1}$ hányada radioaktív, így a C_1 szorpció sebesség $\frac{m_1^*}{m_1}$ hányada jut a radioaktív foszforra. Ezzel analóg módon a 2. kötőhelynél a C_2 deszorpció sebesség $\frac{m_{2b}^*}{m_{2b}}$ hányada, a C_2 szorpció sebességnek pedig $\frac{m_1^*}{m_1}$ hányada radioaktív. (Itt kihasználtuk, hogy a radioaktív foszfor az inaktívhoz képest elhanyagolható mennyiségű). Mindezek alapján az alábbi sebességi differenciálegyenlet-rendszert írhatjuk fel:

$$\frac{dm_{2a}^*}{dt} = C_1 \cdot \frac{m_1^*}{m_1} - C_1 \cdot \frac{m_{2a}^*}{m_{2a}} \quad (2)$$

$$\frac{dm_{2b}^*}{dt} = C_2 \cdot \frac{m_1^*}{m_1} - C_2 \cdot \frac{m_{2b}^*}{m_{2b}} \quad (3)$$

Mivel a reakcióelegyben lévő összes radioaktív foszfor mennyisége időben állandó, csupán a különböző formák közötti megoszlás változik az idő előrehaladtával a kicszerélődés révén, így a különböző radioaktív foszforformákra felírhatjuk az anyagmérleget:

$$m^* = m_1^* + m_{2a}^* + m_{2b}^* \quad (4)$$

A (2-4) egyenletekből az alábbi differenciálegyenlet-rendszert kapjuk:

$$\begin{pmatrix} \frac{dx_1}{dt} \\ \frac{dx_2}{dt} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} -(A+B) & -A \\ -D & -(D+E) \end{bmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} A \\ D \end{pmatrix} \quad (5)$$

ahol $x_1 = \frac{m_{2a}^*}{m^*}$; $x_2 = \frac{m_{2b}^*}{m^*}$; $A = \frac{C_1}{m_1}$; $B = \frac{C_1}{m_{2a}}$; $D = \frac{C_2}{m_1}$; $E = \frac{C_2}{m_{2b}}$. Ezt a $t = 0 \rightarrow x_1 = 0$; $x_2 = 0$

kezdeti feltétellel megoldva az alábbi biexponenciális kinetikai egyenlethez jutunk:

$$\begin{aligned} \mathbf{x} &= \frac{A \cdot E}{A \cdot E + B \cdot D + B \cdot E} + \frac{B \cdot D}{A \cdot E + B \cdot D + B \cdot E} + \\ &+ K_1 \cdot \left(A + \frac{-(A+B)-(D+E) - \sqrt{(A+B+D+E)^2 - 4 \cdot (A \cdot E + B \cdot D + B \cdot E)}}{2} \right) \cdot \exp \frac{-(A+B+D+E) + \sqrt{(A+B+D+E)^2 - 4 \cdot (A \cdot E + B \cdot D + B \cdot E)}}{2} \cdot t + \\ &+ K_2 \cdot \left(D + \frac{[(A+B)-(D+E)] + \sqrt{(A+B+D+E)^2 - 4 \cdot (A \cdot E + B \cdot D + B \cdot E)}}{2} \right) \cdot \exp \frac{-(A+B+D+E) - \sqrt{(A+B+D+E)^2 - 4 \cdot (A \cdot E + B \cdot D + B \cdot E)}}{2} \cdot t \quad (6) \end{aligned}$$

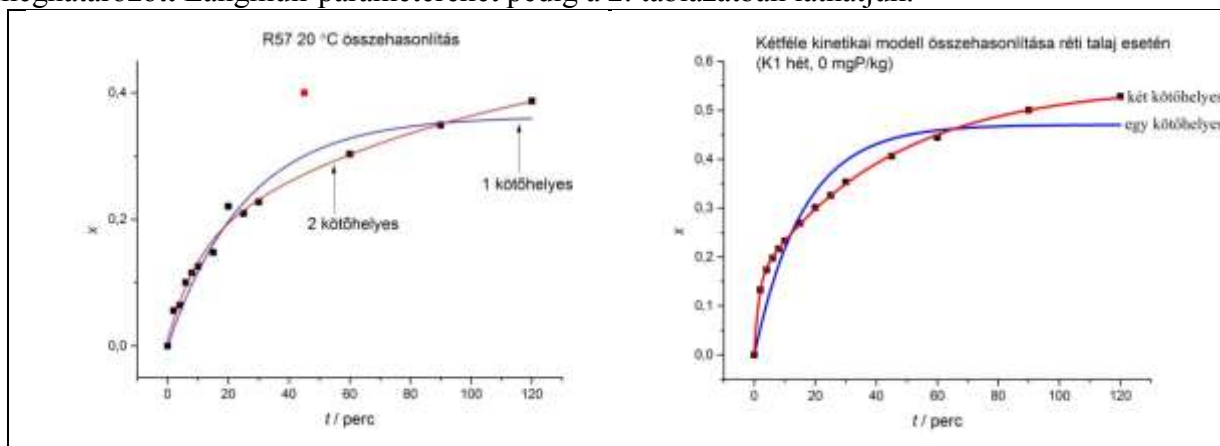
ahol

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{B \cdot D}{A \cdot E + B \cdot D + B \cdot E} \cdot \frac{[(A+B)-(D+E)] + \sqrt{(A+B+D+E)^2 - 4 \cdot (A \cdot E + B \cdot D + B \cdot E)}}{2} \cdot \frac{A \cdot E \cdot D}{A \cdot E + B \cdot D + B \cdot E} \\ &A \cdot D + \left(\frac{[(A+B)-(D+E)] + \sqrt{(A+B+D+E)^2 - 4 \cdot (A \cdot E + B \cdot D + B \cdot E)}}{2} \right)^2 \\ K_2 &= \frac{A \cdot E}{A \cdot E + B \cdot D + B \cdot E} \cdot \frac{-(A+B)-(D+E) - \sqrt{(A+B+D+E)^2 - 4 \cdot (A \cdot E + B \cdot D + B \cdot E)}}{2} \cdot \frac{A \cdot B \cdot D}{A \cdot E + B \cdot D + B \cdot E} \\ &A \cdot D + \left(\frac{[(A+B)-(D+E)] + \sqrt{(A+B+D+E)^2 - 4 \cdot (A \cdot E + B \cdot D + B \cdot E)}}{2} \right)^2 \end{aligned}$$

A két kötőhelyes kinetikai modell részletes ismertetése, és az ebből származó egyenlet levezetése itt található: [vii].

4. EREDMÉNYEK

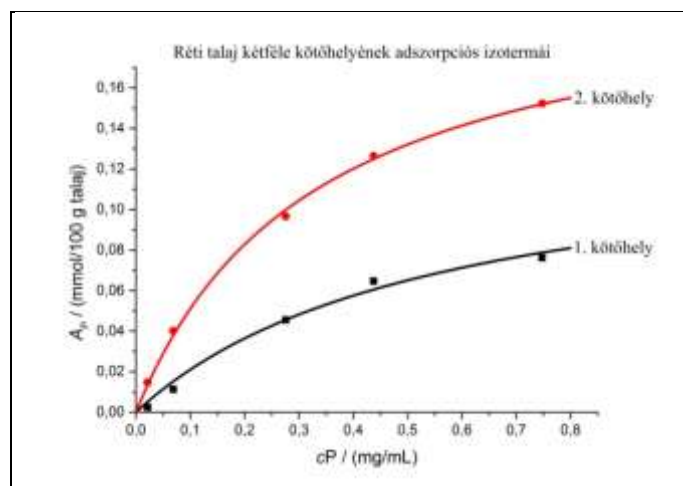
A rendzina talaj esetében az előzőekben bemutatott két kötőhelyes kinetikai egyenlet (6) sokkal jobban leírja a heterogén izotópcsera kinetikáját, mint az előző munkánkban [v] használt egy kötőhelyes, ezt láthatjuk az 1. ábrán. Ezért érdekesnek láttuk a kutatócsoportban korábban más talajokon (savanyú homoktalaj, réti talaj) végzett kísérletek adatait is megvizsgálni, és tesztelni rajta a kétféle kinetikai egyenletet. Azt tapasztaltuk, hogy a réti talaj a rendzinához hasonlóan két kötőhelyes viselkedésű, míg a savanyú homoktalaj az egy kötőhelyes kinetikai egyenlettel írható le. A réti talaj esetében a részletes kinetikai kiértékelést is elvégeztük 5 különböző talajmintával, amelyek előzőleg 1 héten át 0, 40, 80, 160, illetve 320 $\mu\text{gP/g}$ KH_2PO_4 -tal lettek érlelve. A kapott kinetikai adatokat (steady-state sebességek, oldatbeli, illetve a két különböző típusú kötőhelyen megkötött foszfor mennyiségei) az 1. táblázatban láthatjuk. A kinyert adatok lehetővé teszik szorpciós izoterma felvételét is (azaz kinetikai adatokból termodinamikai információhoz is juthatunk). A módszer előnye, hogy a két különböző kötőhely külön-külön vizsgálható. A 2a, illetve 2b kötőhelyen megkötődött foszformennyiséget ábrázoltuk a talajoldatbeli foszforkoncentráció függvényében, a kapott pontokat pedig a Langmuir izotermával illesztettük. Mindkét kötőhely esetében jó illeszkedést kaptunk, az illesztést a 2. ábrán, az ebből meghatározott Langmuir paramétereket pedig a 2. táblázatban láthatjuk.



1. ábra: Egy és két kötőhelyes kinetikai modell összehasonlítása a 40 $\mu\text{gP/g}$ foszfáttal érlelt rendzina (bal), illetve a kontroll réti (jobb) talajminta példáján bemutatva

Minta	$m_1 / \mu\text{g}$	$m_{2a} / \mu\text{g}$	$m_{2b} / \mu\text{g}$	$C_1 / (\mu\text{g/perc})$	$C_2 / (\mu\text{g/perc})$
0 $\mu\text{gP/g}$	4,30	0,736	4,546	0,432	2,522
40 $\mu\text{gP/g}$	13,75	3,493	12,42	2,159	8,497
80 $\mu\text{gP/g}$	55,14	14,09	29,94	8,933	34,96
160 $\mu\text{gP/g}$	87,51	20,04	39,21	13,39	58,46
320 $\mu\text{gP/g}$	149,5	23,61	47,21	20,19	127,9

1. táblázat: Réti talaj minták (1 hetes érlelés után) steady-state kinetikai paraméterei



2. ábra: Réti talaj szorpciós izotermája a két különböző kötőhelyen

Kötőhely	$K /$ (ml/mmol $\cdot 10^{-3}$)	$\sigma(K) /$ (ml/mmol $\cdot 10^{-3}$)	$M /$ (mmolP/100g talaj)	$\sigma(M) /$ (mmolP/100g talaj)
1.	1,808	0,52	0,137	0,021
2.	3,04	0,25	0,2189	0,0075

2. táblázat: Réti talaj Langmuir paraméterei és azok standard hibája (K a szorpciós állandó, M a maximális szorpciós kapacitás)

5. KÖVETKEZTETÉSEK

Az eddigi kutatási eredmények alapján elmondható, hogy a rendzina és réti talajok esetében kétféle gyengén kötött foszfát van jelen, amelyek két különböző steady-state sebességgel képesek kicserélődni. Ugyanakkor a savanyú homoktalaj csak egyféle gyengén kötött foszfátot tartalmaz. Az eltérő kinetikai viselkedés oka feltehetően az eltérő humusztartalom, hiszen a rendzina és a réti talaj humuszban gazdag, míg a savanyú homoktalaj humuszban szegény. Ez alapján kézenfekvőnek tűnhetne az a magyarázat, hogy a humuszban gazdag talajok esetében az egyik kötőhelyet a humusz, míg a másikat a szervesetlen komponensek szolgáltatják. Ez azonban nincs összhangban azokkal a kutatásokkal, amelyek szerint a foszfátionok reverzibilis kötődéséért egyértelműen a szervesetlen komponensek (agyagásványok, vas- és alumínium-oxidok, hidroxidok) a felelősek, míg a szerves anyagokon a foszfátionok irreverzibilisen kötődnek [iv, viii, ix]. Sokkal valószínűbb, hogy a humusz hatása a kötőhelyek minőségére közvetetten nyilvánul meg, pl. a szervesetlen ásványok szerkezetének befolyásolása révén. Ezt alátámasztják azok a kutatások, amelyek szerint a humuszanyagoknak meghatározó szerepük lehet a talajalkotó szervesetlen ásványok szerkezetének kialakulásában, így pl. elősegítik a sziderit goethitté alakulását [x], illetve ásvány-humusz komplexeket képeznek [xi]. A kötőhelyek azonosítása, kémiai minőségének részletes feltárása további vizsgálatokat igényel.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A kutatás a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal – NKFIH 120265. számú pályázata, valamint a GINOP-2.3.2-15-2016-00008 számú projekt keretében, az Európai Unió támogatásával, az Európai Regionális Fejlesztési Alap társfinanszírozásával valósult meg. Köszönettel tartozunk a DE Talajtani és Agrokémiai Tanszék munkatársainak, Balla Kovács Andreának, Kátai Jánosnak és Vágó Imrének a vizsgálatokhoz szükséges talajminták biztosításáért.

IRODALOMJEGYZÉK

- [ⁱ] J. C. Fardeau et al., *Fertilizer Research*, **1996**, 45, 91.
- [ⁱⁱ] D. H. Sauka et al., *Applied Soil Ecology*, **2021**, 160, 103839.
- [ⁱⁱⁱ] D. P. Van Vuuren et al., *Global Environmental Change*, **2010**, 20, 428-439.
- [^{iv}] J. Kónya, N. M. Nagy, *Soil&Tillage Research*, **2015**, 150, 171-179.
- [^v] J. Z. Vörös et al., *Őszi Radiokémiai Napok*, **2019**
- [^{vi}] N. M. Nagy et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2018**, 318, 2349.
- [^{vii}] J. Z. Vörös, TDK dolgozat, OFKD **2020**
- [^{viii}] Filep György: Talajkémia; *Akadémiai Kiadó*, Budapest, **1988**, 7.3. fejezet
- [^{ix}] D. Muljadi et al., *Journal of Soil Science*, **1966**, 17, 212.
- [^x] B. Xing et al., *Communications Chemistry*, **2020**, 3, 38.
- [^{xi}] I. V. Kovalev et al., *Eurasian Soil Science*, **2011**, 44, 29.

CHARACTERIZATION OF ELECTRONIC WASTE WITH NEUTRON AND X-RAY BASED TECHNIQUES

Buczko Noémi Anna, Maróti Boglárka, Szentmiklósi László

Nuclear Analysis and Radiography Department, Centre for Energy Research, Eötvös Loránd Research Network, 29-33 Konkoly-Thege Miklós street, Budapest, Hungary

Absztrakt

A körforgásos gazdaság fontos területe az elektronikus hulladékok újrahasznosítása. A hulladékokban található értékes és/vagy veszélyes elemek mennyiségi meghatározásához szükség van analitikai módszertan kidolgozására. Munkánk során multielemes neutronos technikákat, PGAA-t, műszeres és in-beam NAA-t használtunk személyi számítógépekből származó memóriamodulok térfogatra reprezentatív elemösszetételének meghatározására. Roncsolásmentes elemzést végeztünk az eredeti, összetett mintákon, majd a módszert örölt és homogenizált mintákkal validáltuk. A módszerek kombinációjával meghatároztuk a hulladékokban található fő- és mellékalkotókat, néhány nyomelemet, illetve a jellemző kimutatási határokat. Vizsgáltuk a gyorsabb, olcsóbb és jobban hozzáférhető hordozható röntgen fluoreszcens spektroszkópia alkalmazhatóságának korlátait is. A módszerek kereszt-validálására azokat az elemeket használtuk, amelyek több módszerrel is mérhetőek.

Abstract

The recycling of electronic waste is an important aspect of the circular economy. An analytical methodology needs to be developed for the determination of the valuable and/or hazardous elements in such waste. Multi-elemental neutron-based techniques, i.e. PGAA, instrumental and in-beam NAA, were used to determine the bulk elemental compositions of memory cards from personal computers. Non-destructive analysis performed on the intact, structured samples was validated with those after grounding and homogenization. With the combination of the methods, the major, minor, and some trace constituents, as well as the detection limits were quantified. The limitations in the applicability of the faster, cheaper, and more accessible handheld X-ray fluorescence spectroscopy also were identified. The elements measured by more than one technique were used for the cross-validation.

1. INTRODUCTION

The worldwide demand for electric and electronic equipment is increasing, and at the same time, the average service time of electrical appliances becomes shorter. As a result, waste electric and electronic equipment (WEEE) has become one of the fastest-growing waste categories. Nowadays, WEEE has become one of the major environmental problems. [1][2] For this reason, the concept of the circular economy has gained significant importance in recent years. WEEE has the potential to become a significant secondary resource for precious and rare earth metals. [3][4] Some hazardous elements present in WEEE such as Cd, Hg, Pb, and Br can cause environmental and health risks during the recycling process. [5]

The elemental composition of the WEEE is primarily determined with spectroscopic methods e.g. inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-OES) and atom absorption spectroscopy (AAS). These techniques require suitable solvents capable of completely bringing the elements of interest into a solution. [3] The number of detectable elements is also limited by the available standards. The lack of matrix-matched WEEE certified reference material makes the quality assurance of the analysis difficult. [3][6]

Both neutron activation analysis (NAA) and prompt-gamma neutron activation analysis (PGAA) are nuclear analytical techniques to determine the concentrations of multiple elements

simultaneously in solid samples, i.e. without previous dissolution. Moreover, due the internal standardization feature of these techniques, no standard is necessary. The Instrumental NAA (INAA) is used frequently as a reference technique for other analytical methods, due to its sensitivity for many trace elements, accuracy, and absence of matrix effects. [7] INAA is one of the best techniques for the analysis of most rare-earth elements (REEs). [8] However, the applicability of INAA is limited if an element does not produce well-measurable radionuclides during neutron irradiation.[8] PGAA is yet another non-destructive bulk analytical technique, suitable to analyse large samples without any sample preparation. [8] In theory, all elements could be measured with PGAA (except for the He). The analytical sensitivities of the elements vary by orders of magnitude, even between neighbouring elements, and the detection limits of the elements of interest depend on the matrix. [9] A unique property of PGAA is that light elements, e.g. H, C, can also be determined, which are the main components of plastics. [10] In this context, PGAA and NAA provide complementary information on the elemental composition. [8]

2. METHODOLOGY AND MEASUREMENTS

The elemental compositions of legacy memory cards used in personal computers were determined with nuclear analytic techniques as well as with X-ray fluorescence spectroscopy (XRF). The measurements were focused on the main components, the valuable (e.g., Au, Ag, REEs, etc.), and the hazardous elements, such as Cd, Hg, Pb, and Br.

First, the memory cards were analysed without sample preparation, in a non-destructive way with PGAA and XRF. XRF measurements were carried out at different spots of the printed circuit boards (PCBs) and integrated circuits (ICs). These results are considered semi-quantitative, due to the inhomogeneity of the samples and the low penetration depth of X-rays. Local PGAA measurements were carried out at positions representative to the base plastic of the PCB, or where both PCB and ICs were located. Corresponding neutron imaging measurements helped to localize the measurement spots.

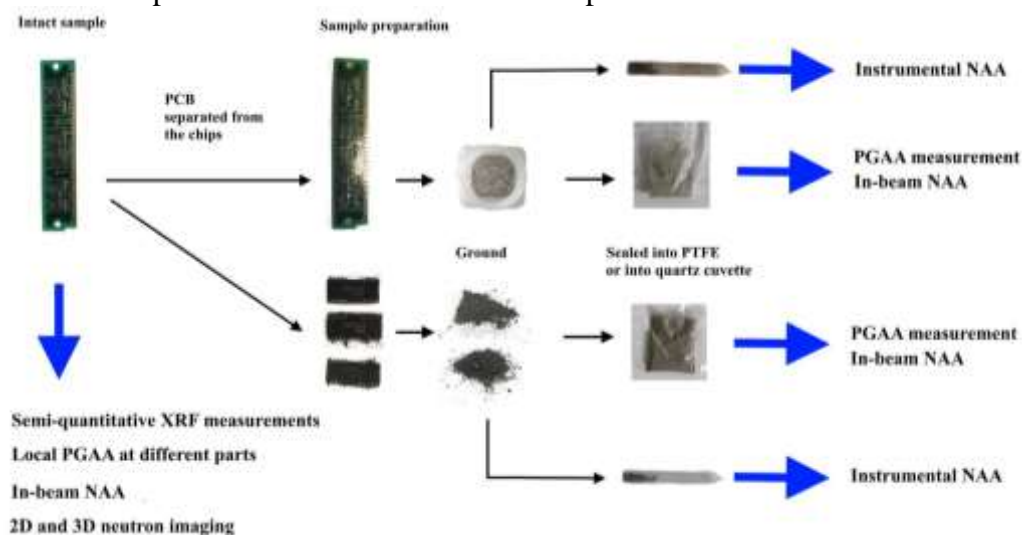


Figure 1.: The flow-chart of the measurements on the PCB samples.

To validate the non-destructive PGAA results of the intact samples, the PCBs and the ICs were separated and milled. The ground and homogenized PCBs and ICs were also analysed with PGAA. The PGAA measurements were combined with in-beam NAA to identify the components that have daughter radionuclides with short or medium half-lives, thus, to increase the number of detectable elements and to improve their detection limits. In the prompt-gamma spectra, both prompt and decay peaks are present, but the background in the decay spectra is

lower, and the possible interferences with prompt peaks are also avoided. So, this technique could enable better quantification of the low-intensity decay peaks. To improve the detection limit and to reduce the acquisition time, some samples were also measured in close-in geometry. To confirm the PGAA and in-beam NAA results, the ground samples were measured with INAA. This technique is also suitable to measure various trace elements, in lower concentrations than detectable by PGAA. Finally, the ground samples were also measured with a handheld XRF device.

2.1. Prompt gamma neutron activation analysis

The local PGAA measurements and neutron radiograms of the intact samples were made at the NIPS-NORMA (Neutron Induced Prompt Gamma Spectrometry – Neutron Optics and Radiography for Material Analysis) station of the Budapest Research Reactor. A coaxial HPGe detector (Canberra GR 2318/S) with 23% relative efficiency was used, coupled with BGO scintillators to provide the Compton suppression. The typical neutron flux was $2 \times 10^7 \text{ n cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. PGAA measurements of ground samples were carried out at the PGAA (Prompt Gamma Activation Analyses) facility of the Budapest Research Reactor. Compton-suppressed Canberra GR 2720/S coaxial HPGe detector with a relative efficiency of 27% was used for the measurements. The typical neutron flux was also higher, about $7.7 \times 10^7 \text{ n cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. The Hypermet PC software was used for the evaluation of the spectra, while the ProSpeRo program [11] was applied to perform the qualitative and quantitative analysis.

2.2. In-beam neutron activation analysis

In-beam NAA spectra were taken right after PGAA measurements. Either the detectors of the PGAA and NIPS-NORMA facilities were used, in this case, the sample was not moved, only the beam was shut off, or a coaxial HPGe detector Canberra GR 1319 of the DÖME low-level counting chamber was employed, where the sample could be transferred within a minute. In the DÖME station, the geometrical solid angle is higher and adjustable with the sample-detector distance. Measurements made in close-in geometry required a special efficiency correction due to the presence of true-coincidence summing effects, and because the sample can no longer be considered as a point source. The efficiency corrections were made with the EFFTRAN program.[12]

2.3. Instrumental neutron activation analysis

Sample irradiations for NAA were performed in a vertical, rotating channel (17/2) of the Budapest Research Reactor. The typical value of neutron flux is $1.86 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, the typical thermal-to-epithermal neutron flux ratio is $f=42$, the typical epithermal flux shape parameter is $\alpha=0.031$. The ‘Bare Triple Monitor’ method was used for the measurements of these neutron flux parameters: a Zr foil, Al-0.1 % Au alloy wire, and Fe foil were packed into each irradiation batch. The gamma spectra were taken with a coaxial Canberra GC3518-7500 SL HPGe detector with a relative efficiency of 36% and a coaxial Ortec GEM-55195-P HPGe detector with a relative efficiency of 55%. 3 hours of irradiation was used to quantify medium and long half-lived radionuclides. Repeated gamma measurements were made at different cooling times to improve the detection limits of the long-lived nuclides. Evaluation of the spectra was carried out with the Hyperlab software. The k_0 standardization method was used for the analysis, as implemented in the KayZero program [13].

2.4. X-ray fluorescence spectroscopy

The X-ray fluorescence spectroscopy measurements were performed using an Innov-X Delta Premium handheld XRF spectrometer. As no matrix-matched calibrations were available in the device, different factory calibrated modes were applied (e.g., alloy, alloy with light element identification, mining, etc.).

3. RESULTS

3.1. Prompt gamma activation analysis

With PGAA measurements on the intact sample, the following main components were determined in PCBs and/or ICs: metallic Cu, Ni, Ca, Ti, Al, Sn, and the non-metallic H, C, Cl. Further valuable elements, such as Si, Ag, B, Sb, and Gd were also identified. Au, a presumed component of memory cards was not detected this way. Among the hazardous elements, Cd and Br were identified, and a low detection limit for Hg was determined.

The elemental composition of the ICs and the PCBs were estimated separately with the joint interpretation of the local PGAA results and the neutron radiography data. The measured elemental concentrations for the samples with and without sample preparation were similar, except for the identification of Au and Cd. Au was successfully quantified in the powdered ICs samples that were separated from the PCBs (the ICs consist of about 0.08-0.12 m/m% Au). The reason for the higher detection limit for Au in the case of intact samples was the unexpectedly high boron content of the PCBs. Element Boron has an intense prompt-gamma peak at 477.6 keV, and the Compton plateau of this peak worsens the detection conditions of prompt peaks in the lower-energy region, where most of the useful gamma peaks of Au appear. Another difference was the presence of Cd. The local PGAA measurements implied that Cd is present in the ICs, while the results of the ground samples revealed that Cd is in the PCBs.

3.2. In-beam neutron activation analysis

The gold contents of both the PCBs and ICs could be quantified by using in-beam NAA. In the case of the ground ICs, the Au results obtained from the decay and prompt spectra were in good agreement. To cross-validate the in-beam NAA and PGAA result, the elements that can be measured by both decay and prompt spectra were used. For Cu, Br, Au, and Mn there were no significant differences between the calculated masses. The masses were in agreement at $k=2$ confidence interval. The uncertainty of Br was reduced using in-beam NAA, and the presence of Na, Mn, Sb, Au, and W could be determined in lower amounts than with PGAA.

The acquisition time was successfully reduced and the detection limits could be improved thanks to the close-in geometry measurements. The element ratios calculated with the corrected efficiency were in good agreement. However, a 10-15% systematic error was found in the calculated quantities of the elements compared to the PGAA and in-beam NAA (measured in far geometry) results. The reason for this bias is further investigated.

3.3. Instrumental neutron activation analysis

Some other valuable elements were quantified with INAA such as Eu, Sm, Ce, Nd, Sc, Hf, and Sr in low concentrations. Au, Ag, Sb content of PCBs was successfully quantified (they were only measured in ICs with PGAA). Good agreement was found in the element ratios determined with PGAA and INAA in the case of PCBs for elements that were measurable by both techniques. Nevertheless, concentrations measured with PGAA were systematically higher. The difference is can be due to the different concentration calculation methods. In INAA the calculated masses of the elements are divided by the mass of the sample, thus, the concentrations are determined via the ratio of the calculated elemental mass and the balance mass of the sample. In PGAA, however, if the sample is larger than the beam spot, the exact irradiated volume, therefore, the mass is unknown (it is dependent on the neutron flux distribution at the sample position and the beam temperature, etc.). The apparent masses of elements are divided by the sum of the calculated apparent mass of all detected elements, thus, the results can only be absolutized if all constituents are successfully identified. An undetected main component that has e.g. too low sensitivity, may result in the overestimation of the concentration for all detected elements. The most typically used substrate for PCBs is the FR-4. It is composed of glass fibre and epoxy resin. [14] H, C, and Si content of PCBs were

measured with PGAA. This defines the polymer and glass-fibre contents of PCBs. Both polymer and glass fibre contain oxygen as a main component which was not detected with PGAA in our experiments. We assume that the presence of undetected oxygen causes the above discussed difference between concentrations measured by PGAA and INAA. To overcome this bias, a long PGAA measurement of the plastic part is needed as soon as the Budapest Research Reactor will be again operational, and the oxygen content could thereby be included.

element	conc. PGAA (m/m %)	rel. unc. (%) (k=1)	DL (m/m%)	conc. NAA (m/m %)	rel. unc. (%) (k=1)	DL (m/m%)
H	2.79	2.2		N.D.		-
B	1.25	2.1		N.D.		-
C	28	5		N.D.		-
Al	6.7	2.8		N.D.		-
Si	17	2.7		N.D.		-
Cl	0.077	2.7		N.D.		-
Ca	9.6	3.1		6.12	10	
Sc	<LD		92 ppm	2.86 ppm	1.8	
Ti	0.47	3.3		<L.D.		4.1
Cr	<LD		0.054	478 ppm	1.8	
Fe	0.4	16		0.257	1.9	
Co	<LD		150 ppm	27.3 ppm	1.8	
Ni	1.8	3.5		1.34	1.8	
Cu	23	2.6		N.D.		-
Zn	<LD		0.63	0.052	1.8	
Br	8.9	3.8		6.28	1.8	
Sr	<LD		0.17	0.0725	2.5	
Zr	<LD		1.62	252 ppm	2.6	
Ag	<LD		0.087	369 ppm	2.1	
Sn	<LD		1.4	0.838	1.8	
Sb	<LD		0.38	7.0 ppm	1.8	
Cs	<LD		0.13	4.7 ppm	1.8	
Ba	<LD		0.48	0.256	2.7	
La	<LD		0.30	15.2 ppm	7.5	
Ce	<LD		7.1	25.3 ppm	2.0	
Eu	<LD		3.2 ppm	0.32 ppm	1.9	
Gd	2.3 ppm	9		1.4 ppm	16	
Tb	<LD		0.073	0.17 ppm	3.8	
Yb	<LD		0.069	0.58 ppm	5.7	
Hf	<LD		190 ppm	5.8 ppm	2.0	
Ta	<LD		0.15	0.30 ppm	3.8	
Au	<LD		0.08	260 ppm	1.8	
Th	<LD		1.7	3.97 ppm	2.2	

Table 1.: Elemental composition of a representative PCB measured by PGAA and INAA (N.D.: not detectable, <L.D.: lower than the detection limit)

Based on repeated measurements of ICs we concluded that they were not homogenous enough for the INAA measurements and the grounding process shall be improved. At this point, these results can also be considered only as semi-quantitative. Generally, it was found that the ICs contain less valuable trace components than the PCBs, except for the higher amounts of Au and Ag in the ICs.

3.4. X-ray fluorescence spectroscopy

With XRF, the following elements were determined at various parts of the memory cards in case of intact sample: Al, Si, Ti, Ni, Cu, Sb, Sn, Pb, and Ag. The Pb content of PCBs and ICs

were also successfully identified with XRF. Pb, which is considered a hazardous element, was not detectable using any of the three nuclear analytical techniques. For the other elements, significant differences were observed between surface XRF and bulk PGAA quantitative results, due to the lateral and in-depth inhomogeneity of the samples. This confirms the need for choosing a volume-representative analysis technique. In the case of ground samples, the measured concentrations were still significantly different compared to nuclear analytical techniques. Both the measured concentrations and elemental ratios were different, even though the grounded sample is more homogenous and the average of some repeated measurements were used to decrease the effect of the inhomogeneity of the powder. Significant differences were also found between the measured concentrations if different testing modes were considered. The reason for the difference is that there is no matrix-matched factory calibration method in the evaluation software of the Innov-X Delta Premium handheld XRF device, which is suitable for polymer matrices. The WEEE calibration works only for Cd. One of our plans is to establish a new, external calibration and evaluation procedure, better applicable to quantify the relevant elements in a polymer matrix.

4. CONCLUSION

A combination of PGAA, in-beam NAA, and INAA was found to be suitable to quantify the most valuable and/or hazardous elements present in PCBs and ICs, such as Au, Ag, REEs, Br, Cd, etc. PGAA successfully identified main or minor components (e.g. H, C, Si, Cl, Cu, Ni, Ca, Ti, Al, Sb, and Sn). Amongst the valuable elements, Ag, B, Sb, and Gd were identified. Cd and Br, both hazardous elements, were measured and a low detection limit for Hg was determined. It was proven that in-beam NAA measurements can decrease the detection limit of some valuable or hazardous elements (e.g. Au, Br, Sb, W, etc.). Au contents of both PCBs and ICs were successfully quantified with in-beam NAA. INAA was suitable to measure the concentration of Au, Ag, Sb, Co, Sc, Sr, Hf, La, Ce, Eu, Tb, and Yb, all of which have high importance in the circular economy. The PGAA concentrations we measured so far were systematically higher than the INAA results. To match the results of the two methods needs further investigation. Pb contents that were not quantified by the nuclear analytic techniques, were successfully identified by the built-in concentration calculation software of the handheld XRF equipment. At present, the available calibration methods are not suitable to quantify other elements in a polymer matrix, so the establishment of a new matrix-matched calibration is planned in the future.

5. REFERENCES

- [1] H. G. Ni et al., *Environ. Sci. Technol.*, **2009**, *43*, 3991.
- [2] S. Holgersson et al., *Resour. Conserv. Recycl.*, **2018**, *133*, 300.
- [3] D. F. Andrade et al., *J. Anal. At. Spectrom.*, **2019**, *34*, 2394.
- [4] N. Singh et al., *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2018**, *6*, 13016.
- [5] G. D. Iop et al., *J. Anal. At. Spectrom.*, **2017**, *32*, 1789.
- [6] M. Sahan et al., *Int. J. Environ. Res. Public Health.*, **2019**, *16*, 887.
- [7] http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/te_1215_prn.pdf [Accessed on 26/08/2021]
- [8] K. Gméleng et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2014**, *300*, 507.
- [9] R. M. Lindstrom et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2017**, *314*, 843.
- [10] A. Otsuki et al., *J. Compos. Sci.*, **2017**, *314*, 843.
- [11] Z. Révay, *Anal. Chem.*, **2009**, *81*, 6851.
- [12] T. Vidmar et al., *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, **2001**, *470*, 533.
- [13] F. De Corte., *Appl. Radiat. Isot.*, **2001**, *55*, 347.
- [14] <https://emsginc.com/resources/basics-pcb-design-composition/> [Accessed on 30/08/2021]

NÉHÁNY HEXAKARBAMIDO-VAS(III)-KOMPLEX SÓ SZERKEZETE, TERMIKUS BOMLÁSA ÉS KATALITIKUS VIZSGÁLATA

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

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

²ELKH, TTK, Anyag- és Környezatkémiai Intézet, Plazmakémiai Kutatócsoport, Budapest

Absztrakt

Vizsgálataim során a hexakarbamido-vas(III) komplex kation különböző oxidáló anionokkal (nitrát, permanganát, dikromát) alkotott sóinak előállításával, szerkezetének, valamint a komplexek redukáló karbamid ligandumja és oxidáló anionjai közötti termikusan indukált kvázi-intramolekuláris redoxireakciók vizsgálatával foglalkoztam. Az előállított komplexeket por- és egykristály-röntgendiffrakció, Mössbauer-, infravörös és Raman-spektroszkópia, valamint termikus analízis módszerrel vizsgáltam. Mind a három vizsgált komplex kiterjedt, erős N-H...O-X (X = N, Mn vagy Cr) típusú hidrogénhid-kötéseket tartalmaz.

Tanulmányoztam a hexakarbamido-vas(III)-permanganát és -dikromát hőkezelése során lejátszódó folyamatokat és a bomlástermékek összetételét. Ezekben a folyamatokban alacsony hőmérsékleten (~100 °C) különféle mikro- és nanokristályos vas-mangán és vas-króm vegyes oxidok keletkeztek. A Palacký University-vel (Olomouc, Csehország) együttműködésben a kapott vas-mangán vegyes oxidok katalitikus tulajdonságait a CO₂ hidrogénezésénél vizsgáltuk. Ezek közül több aktívnak bizonyult, változó szelektivitással és konverzióval CO, CH₄, C₂H₆ és C₃H₈ keletkezett.

Abstract

The aim of this work was preparation and structural analysis of various salts of hexakis(urea)-iron(III) complexes having oxidizing anions like nitrate, permanganate and dichromate. Structural characterizations have been performed by single crystal and powder X-ray diffraction as well as by various spectroscopic (Mössbauer, IR and Raman) methods. All the three complexes have extended hydrogen bond networks through N-H and X-O (X=N, Mn or Cr) functionalities.

Studies on thermal treatment of the complex salts have also been performed. The products were found to be – even upon moderate temperature (~100 °C) treatment – micro- and nanosized mixed iron-manganese and iron-chromium oxides. The mixed iron-manganese oxides are catalytically active with various selectivity and conversion rates in the hydrogenation of CO₂ producing CO, CH₄, C₂H₆ and C₃H₈.

1. BEVEZETÉS

Jelen munkámban a hexakarbamido-vas(III) kation oxidáló anionokkal alkotott sóinak, elsődlegesen a nitrát (NO₃⁻) permanganát (MnO₄⁻) és a dikromát (Cr₂O₇²⁻) sók előállítását és szerkezetét vizsgáltam. A téma előzménye korábbi munkám [1], továbbá Sell [2,3], Barbieri [4,5] valamint Russo és mtsai [6] publikációi. Célkitűzésem a komplexek szintézis-módszerének optimalizálása, valamint a vegyületek szerkezetének és tulajdonságainak részletesebb vizsgálata minden elérhető módszer segítségével. A vegyületek redukáló ligandumot és oxidáló aniont egyidejűleg tartalmaznak, így ezek szilárd fázisú kvázi-intramolekuláris reakciója viszonylag alacsony hőmérsékleten vas-mangán-oxid és vas-króm-oxid – potenciális katalizátorokat – eredményezhet. Mivel az előállított komplexek központi atomja vas, így a szokásos vizsgálati módszerek mellett elsősorban a Mössbauer-spektroszkópiát alkalmaztam, mivel a γ -sugarak visszalökődésmentes magrezonancia-abszorpciója különlegesen érzékeny a vas körüli elektronszerkezet finom változásaira. Bővebb szerkezeti információk, valamint a hőkezelés hatására keletkező vegyes vas-mangán- és vas-

króm-oxidok kialakulási folyamatainak megértése érdekében röntgendiffrakciós analízist (por és egykristály), rezgési spektroszkópia módszereket, ezen belül infravörös és Raman-spektroszkópiát, illetve pásztázó elektronmikroszkópiát is alkalmaztam. Ipari alkalmazhatóság céljából egy együttműködés keretében a vas-mangán vegyes oxidok katalitikus alkalmazhatóságát vizsgáltuk CO₂ hidrogénezése során.

2. KÍSÉRLETI MUNKA

2.1. Komplexek előállítása

A karbamido-vas(III) komplex sóit a Természettudományi Kutatóközpont laboratóriumában állítottam elő az [1] munkám alapján.

2.2. Spektroszkópai módszerek

A Mössbauer-spektroszkópiás méréseket az ELTE, Kémia Intézet, Magkémiai Laboratóriumában végeztem. A szobahőmérsékletű méréseket egy Ranger (USA), a 80K-es méréseket egy WISSEL típusú spektrométerrel, állandó gyorsulású üzemmódban, ± 3 , ± 6 , ± 10 mm·s⁻¹ sebességtartományban végeztem. A ⁵⁷Co(Rh) forrás aktivitása 0,74 GBq volt. A hőmérsékletet folyékony nitrogén és JANIS típusú kriosztát segítségével állítottam be. A spektrométerek kalibrációja α -vas segítségével történt, amire a megadott izomereltolódások is vonatkoznak. A spektrumok kiértékelése MossWinn 4.0 program használatával történt. Minden mintaelőkészítés során kismennyiségű polietilén port is adtam a mintákhoz. Ennek az a jelentősége, hogy Mössbauer-spektrumokban a textúra effektus miatt fellépő esetleges vonalintenzitás-aszimmetriákat elkerüljük.

A pásztázó elektronmikroszkóp felvételeket a Természettudományi Kutatóközpontban készítettem egy Zeiss EVO40 mikroszkóppal, 20 kV gyorsító feszültséget alkalmazva.

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

A hexakarbamido-vas(III)-nitrát és -dikromát egykristály-röntgendiffrakció mérése RIGAKU R-AXIS RAPID II készüléken történt (Mo K α -sugárzás, $\lambda=0,71073\text{Å}$, -145 °C), a Természettudományi Kutatóközpontban Dr. Nagyné Bereczki Laura segítségével. A hexakarbamido-vas(III)-permanganát egykristály-röntgendiffrakció mérése egy Rigaku XtaLAB Synergy R típusú diffraktométer (Cu K α -sugárzás, $\lambda=1,540562\text{Å}$, -173,15 °C) készüléken történt az ELTE, Kémia Intézet, Szerkezeti Kémia és Biológia Laboratóriumában Dr. Harmat Veronika és Dürvanger Zsolt segítségével.

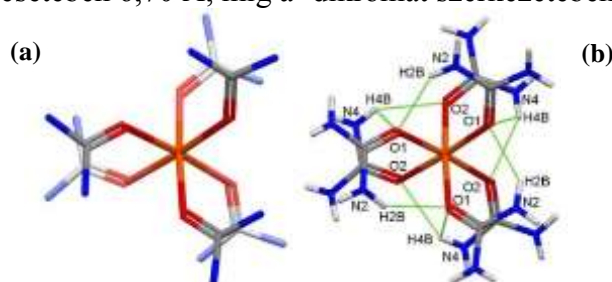
3. EREDMÉNYEK ÉS DISZKUSSZIÓ

3.1 Egykristály-röntgendiffrakció

A hexakarbamido-vas(III)-nitrát monoklin kristályrendszerű C₂ tércsoportba, a hexakarbamido-vas(III)-permanganát trigonális kristályrendszerű R-3 tércsoportba, a hexakarbamido-vas(III)-dikromát pedig trigonális kristályrendszerű R-3c tércsoportba tartozik. A nitrát ($a:52,2722\text{Å}$) és permanganát ($a;b:36,2116\text{Å}$) sók cellamérete jóval nagyobb mint a dikromát tartalmú komplexé ($a;b:18,6756\text{Å}$). Az eltérés annak köszönhető, hogy a komplex kationok helyzete kismértékben eltér, továbbá annak is, hogy a nitrát és permanganát anionok a dikromáthoz képest további rendezetlenséget mutatnak.

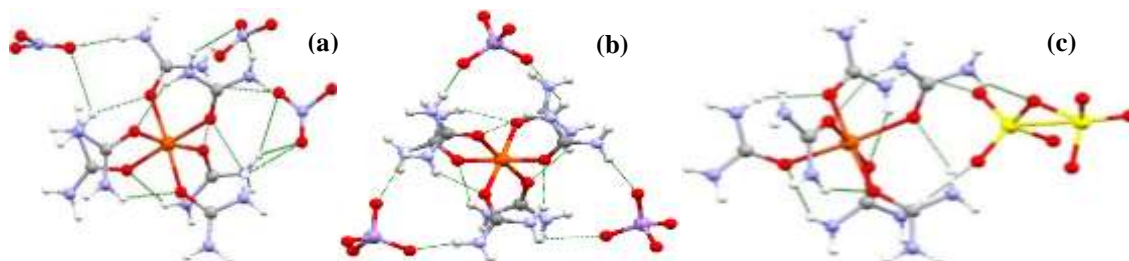
A karbamid ligandumok oktaéderesen helyezkednek el a vas(III)-ion körül (1. ábra (a)), a szerkezetet belső hidrogénkötések stabilizálják (1. ábra (b)). A ligandumok elrendeződése hasonlít a hajócsavarhoz, és a ligandumok iránya azonos a kation egy bizonyos oldalán (a ligandumok csavarodása ellentétes a két oldalon), így centroszimmetrikus. Az anionok oxigén atomjai hidrogénkötések keresztül kapcsolódnak a karbamid ligandum hidrogénjeihez és

nitrogénjeihez (3. ábra). A legkisebb vas-vas távolság hexakarbamido-vas(III)-nitrát esetén 6,73 Å, a -permanganát esetében 6,70 Å, míg a -dikromát szerkezetében 7,15 Å.



1. ábra. A hexakarbamido-vas(III) komplex kation:

(a) szerkezete (— szén, — hidrogén, — oxigén, — nitrogén, — vas) és (b) (----) belső hidrogénkötések.



2. ábra. A hexakarbamido-vas(III) komplexek szerkezete

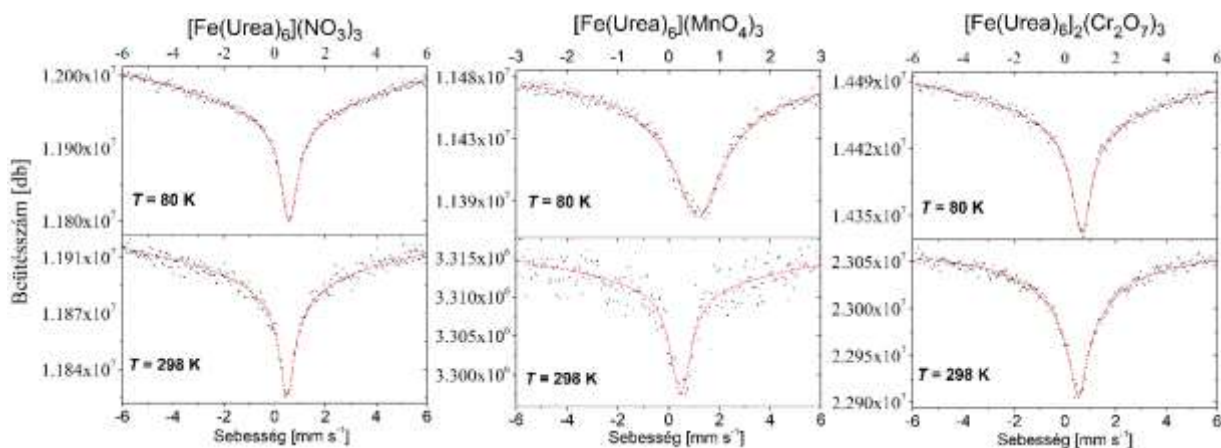
(● szén, ○ hidrogén, ● oxigén; ● nitrogén, ● vas, ● mangán, ● króm, ---- hidrogén kötés)

(a) $[\text{Fe}(\text{urea})_6](\text{NO}_3)_3$; (b) $[\text{Fe}(\text{urea})_6](\text{MnO}_4)_3$; (c) $[\text{Fe}(\text{urea})_6]_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$.

3.2 Mössbauer-spektroszkópia

A kapott Mössbauer-paramétereket a 1. táblázatban foglaltam össze. A mérések során Lorentz-típusú dubletteket tartalmazó Mössbauer-spektrumokat vártam. Ennek ellenére ettől eltérő, kiszélesedett, relaxációt mutató vonalat tartalmazó spektrumokat kaptam (3. ábra). Az izomer eltolódás értékek megfelelnek a nagyspínű vas(III) komplexek esetén vártak. A relaxáció megjelenése a spektrumokban feltételezésem szerint a nagy vas-vas távolságnak köszönhető, amelyet az egykristály-röntgendiffrakciós mérések is bizonyítanak. Ennek következtében a spin-spin kölcsönhatás lecsökken, ezért a relaxációs idő megnő, összemérhető lesz a ^{57}Fe -mag Larmor-precessziós idejével, így egy kiszélesedett relaxációs spektrum alakul ki. A nagy vas-vas távolság következtében megjelenő spektrumtorzulást támasztja alá az Nozik és Kaplan munkája is [7], melyben arra a következtetésre jutottak, hogy legalább 6 Å vas-vas távolság már elégséges a kiszélesedés megjelenésére. Az általam előállított komplexekben a legkisebb vas-vas távolságok az egykristály-röntgendiffrakció alapján megfelelnek ennek a feltételnek. A spin-spin kölcsönhatás okozta spektrum-vonalalakot bizonyítja az is, hogy nem változik hűtés hatására sem (80K), tehát a spin-rács kölcsönhatás ezen a hőmérsékleten nem számottevő.

A Mössbauer-Lamb-faktor a szoba- és 80 K hőmérsékletű mérés során is igen kicsi volt, megállapításom szerint ez a szerves molekuláknak (karbamid) köszönhető, mivel így egy flexibilis rácskörnyezet alakul ki, amely csökkenti a visszalökődésmentesség valószínűségét. Ezek alapján feltételezhető, hogy a Debay-hőmérséklet is igen alacsony, ennek további vizsgálata jelenleg is folyamatban van.



3. ábra. A hexakarbamido-vas(III) komplexek Mössbauer-spektrumai 80 K és 298 K hőmérsékleten.

1. táblázat. A hexakarbamido-vas(III) komplexek Mössbauer-paramétereit*.

Komplex anion	NO ₃ ⁻		MnO ₄ ⁻		Cr ₂ O ₇ ²⁻	
	298	80	298	80	298	80
δ (mm·s ⁻¹)	0,495 (± 0,079)	0,5892 (± 0,029)	0,488 (± 0,024)	0,574 (± 0,016)	0,538 (± 0,037)	0,638 (± 0,068)

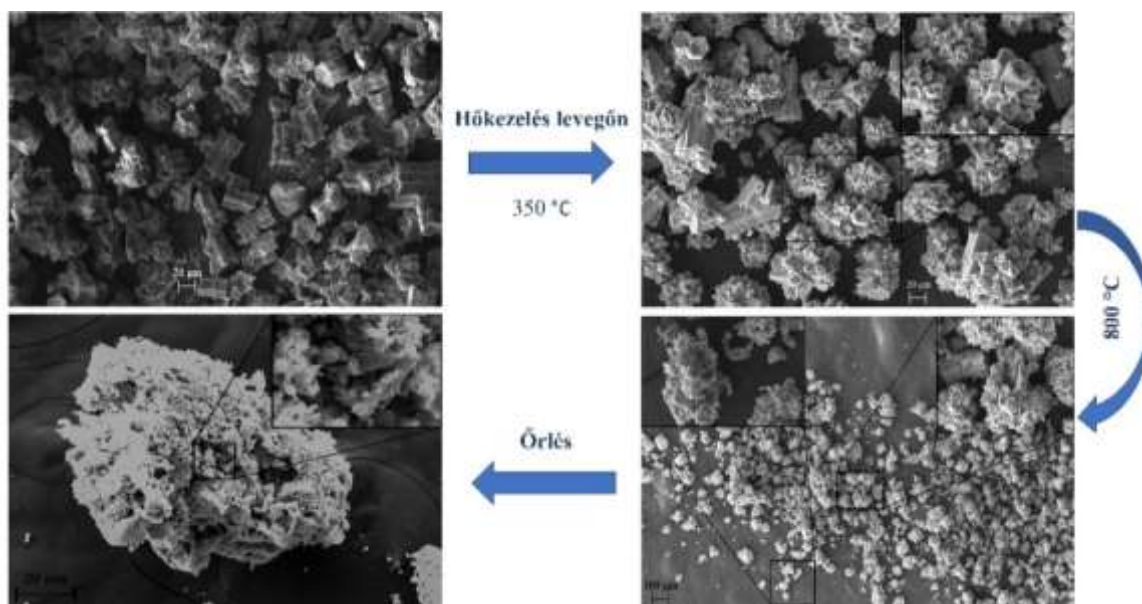
*T: hőmérséklet, δ : izomereltolódás

Russo és mtsai. megállapították, hogy a perklorát anion hidrogénkötésen keresztül képes befolyásolni a vas központi atom s-elektronjainak sűrűségeloszlását [6], így ebben az esetben alacsonyabb izomereltolódás mérhető (0,33 mm·s⁻¹), mint a hidrogénkötést nem tartalmazó hexakarbamido-vas(III) komplexek esetén, pl. szobahőmérsékleten Cl⁻ (0,58 mm·s⁻¹) vagy Br⁻ (0,57 mm·s⁻¹). A hexakarbamido-vas(III)-nitrát, -permanganát és -dikromát esetében a perklorátnál észlelt efféketust tapasztaltam, vagyis alacsonyabb izomereltolódási értékeket mértem mint a klorid és bromid esetében. Ennek alapján az egykristály-röntgendiffrakció (valamint rezgési spektroszkópiák) mellett Mössbauer-spektroszkópia segítségével is alátámasztható, hogy hidrogénkötések alakulnak ki a karbamid ligandum és a komplexek anionjai között, amelyek befolyásolják a spektrumok paramétereit. A dikromát esetében tapasztalt valamivel nagyobb érték összefügghet az itt nem észlelt anionrendezetlenséggel, az ebből esetleg következő gyengébb hidrogénkötéssel.

3.3. A komplexek hőkezelése és katalitikus vizsgálatok

A minták hőkezelése során különböző összetételű vas-mangán és vas-króm vegyes oxid vegyületek alakulnak ki. Ezekben a fémek vegyértékét és a fázisösszetételt a kezelési hőmérséklet, valamint a levegő jelenléte is befolyásolja.

A [Fe(urea)₆](MnO₄)₃ hőkezelések során kapott eredményeket már egy korábbi munkánkban összegeztem [1]. Az abban tett megállapítást – a kristályrácsban belül lejátszódó redoxirekciót – támasztja alá egy új SEM mérésorozat. A 4. ábrán látható, hogy a kristályok a hőkezelés során egészen 800 °C-ig megtartják a kiindulás morfológiát, nagyobb rózsacsokorszerű kristályokká aggregálódnak. A katalitikus alkalmazhatóságot támasztja alá, hogy a kristályok őrlése után láthatóvá válik a belső, nagyfelületű, porózus szerkezet. A Palacký University-vel (Olomouc, Csehország) együttműködésében a CO₂ katalitikus redukcióját vizsgáltuk a vas-mangán vegyes oxidok esetében. A vizsgálatok kimutatták, hogy minden hőkezelési termék katalitikusan aktívnak bizonyult és a konverzió minden esetben legalább 50% volt. Termékként főként CO keletkezett, de emellett további termékként megjelent CH₄, C₂H₆ és C₃H₈ is különböző arányban. Megállapítható tehát, hogy a vas-mangán vegyes oxidok ígéretes katalizátor jelöltek és például hordozón történő alkalmazás esetén a konverzió és a szelektivitás is javítható.

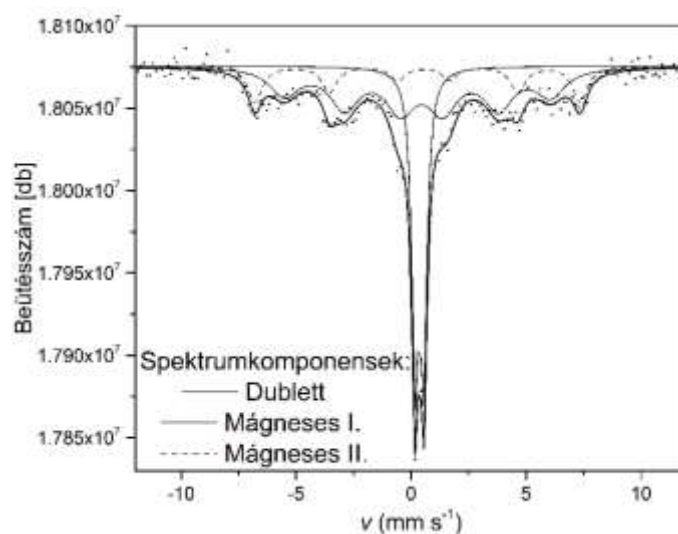


4. ábra. A hexakarbamido-vas(III)-permanganát hőkezelés termékeinek SEM felvételei.

A $[\text{Fe}(\text{urea})_6]_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$ esetében levegő és inert atmoszférás hőkezelés során 165 °C és 550 °C között a por-röntgendiffrakciós mérések alapján amorf szerkezetű anyag keletkezik. A levegőn történő hőkezelés esetében 550 °C és 800 °C hőmérsékleten a termék már kristályos anyag, amely a por-diffrakciós mérés alapján eszkolait (Cr_2O_3) szerkezetéhez hasonló vas-krom vegyes oxid $[(\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3]$. A $(\text{Cr}_{1,3}\text{Fe}_{0,7})_2\text{O}_3$ összetételű fázishoz hasonló (5. ábra) Mössbauer-paramétereket (2. táblázat) találtam [8]. A SEM mérések alapján nanokristályos anyag keletkezik. Inert atmoszférában 800 °C hőmérsékleten történő hőkezelés során kétféle termék alakul ki: eszkolait jellegű vas-krom vegyes oxid $[(\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3]$ – azonos összetételű, mint a levegőn hőkezelt termék –, valamint vas-kromit (FeCr_2O_4).

2. táblázat. Az $[\text{Fe}(\text{urea})_6]_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$ 800 °C -on kapott minta Mössbauer-paraméterei ($T=\text{RT}$).

Spektrumkomponens	Mágneses I.	Mágneses II.	Dublett
Mössbauer-paraméterek	$A = 52,11\%$ $\delta = 0,370\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1} (\pm 0,069\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1})$ $\Delta = -0,158\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1} (\pm 0,058\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1})$ $B = 42,7\text{ T} (\pm 1,1\text{ T})$	$A = 24,66\%$ $0,379\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1} (\pm 0,016\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1})$ $\Delta = -0,215\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1} (\pm 0,032\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1})$ $B = 49,8\text{ T} (\pm 0,1\text{ T})$	$A = 23,23\%$ $\delta = 0,350\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1} (\pm 0,017\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1})$ $\Delta = 0,405\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1} (\pm 0,035\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1})$



5. ábra Az $[\text{Fe}(\text{urea})_6]_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$ 800 °C -on kapott termék Mössbauer-spektruma.

4. ÖSSZEGZÉS

Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálataimnak azzal a feltételezéssel kezdtem neki, hogy a hexakarbamido-vas(III) vegyületek esetén valamilyen Lorentz-típusú dubletteket, fogok kapni. Ezzel szemben kiszélesedett, relaxációt mutató vonalat tartalmazó spektrumokat kaptam szobahőmérsékleten és 80 K-en is. Az izomereltolódás értékek vizsgálata során nagymértékű különbségeket tapasztaltam, függően attól, hogy a komplex anionja képes e hidrogénkötés kialakítására a kationnal.

Egykristály-röntgendiffrakcióval meghatároztuk a komplexek szerkezetét, így pedig sikerült magyarázatot találni a Mössbauer-mérések során tapasztalt jelenségekre. A szerkezetek ismeretében alátámasztható az a feltételezés, hogy a kiszélesedett, relaxációt mutató vonalak kialakulása tisztán a nagy vas-vas távolság okozta spin-spin kölcsönhatás csökkenése miatt következik be. Szintén sikerült összefüggést találni az erős hidrogénkötések által okozott elektronsűrűség-változás és az alacsony izomereltolódási értékek között.

A hőkezelés hatására mikro- és nanokristályos, nagyfelületű vas-mangán és vas-króm vegyes oxidok alakultak ki, viszonylag alacsony hőmérsékleten, köszönhetően a kation és az anion között lejátszódó redoxireakcióknak. A hőkezelés hőmérsékletének és közegének változtatásával a bomlástermékek fázisösszetétele befolyásolható. A permanganát tartalmú komplex esetében SEM képekkel alátámasztottam, hogy ténylegesen a kristályrácsban belül játszódik le a redoxireakció.

A permanganát tartalmú komplex hőkezelési termékei esetében katalitikus aktivitás figyelhető meg a CO₂ redukciója során, melynek konverziója 50% feletti. A kapott termék minden esetben alapvetően CO viszont bizonyos esetekben további termékek is megjelennek: CH₄, C₂H₆ és C₃H₈.

KÖSZÖNETNYÍLVÁNÍTÁS

Ez úton szeretnék köszönetet mondani témavezetőimnek, Prof. Dr. Homonnay Zoltánnak és Dr. Kótai Lászlónak. Szakértelmük, tanácsaik és támogatásuk nagyban hozzájárult dolgozatom elkészültéhez. Bármilyen szakmai kérdéssel fordultam hozzájuk, munkám során bármilyen akadályba ütköztem, mindig szívesen fogadtak és tudásuk legjavával járultak hozzá szakmai fejlődésemhez.

Szeretnék köszönetet mondani Prof. Dr. Kuzmann Ernőnek, aki szintén hozzájárult a Mössbauer-spektroszkópia terén szerzett szakmai tudás elsajátításához, kérdéseimmel hozzá is bármikor bizalommal fordulhattam.

AZ INNOVÁCIÓS ÉS TECHNOLÓGIAI MINISZTERIUM ÚNKP-21-3 KÓDSZÁMÚ ÚJ NEMZETI KIVÁLÓSÁG PROGRAMJÁNAK A NEMZETI KUTATÁSI, FEJLESZTÉSI ÉS INNOVÁCIÓS ALAPBÓL FINANSZÍROZOTT SZAKMAI TÁMOGATÁSÁVAL KÉSZÜLT.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Béres K. A. et al., *Őszi Radiokémiai Napok*, Balatonszárszó, **2019**, 66.
- [2] W. J. Sell, *Proc. R. Soc. Lond.*, **1881 - 1882**, 33, 267.
- [3] W. J. Sell and W. J. Lewis, *Proc. R. Soc. Lond.*, **1888 -1889**, 45, 321.
- [4] G. A. Barbieri, *Atti accad. Rend. Lincei.*, **1913**, 22, 867.
- [5] G. A. Barbieri, *Atti accad. Rend. Lincei.* **1915**, 24, 916.
- [6] A. J. Nozik and M. Kaplan, *J. Chem. Phys.*, **1968**, 49, 4141.
- [7] U. Russo et al. *Transit. Met. Chem.*, **1981**, 6, 325.
- [8] S. Musić et al. *J. Mater. Sci.*, **1996**, 31, 4067.

PET RADIOGYÓGYSZEREK MINŐSÉGELLENŐRZÉSI RENDSZERÉNEK KIDOLGOZÁSA ÉS FENNTARTÁSA

Forgács Viktória¹, Szikra Dezső¹, Jósza István¹

¹ Debreceni Egyetem ÁOK Orvosi Képző Intézet, Nukleáris Medicina Tanszék
4032 Debrecen, Nagyterdei krt. 98.

Absztrakt

Bármely gyógyszerkészítmény humán felhasználását minden esetben szigorú minőségellenőrzési vizsgálatok előzik meg. Ez nincs másképp a radiofarmakonok esetében sem. A gyártott készítmények forgalombahozatalának körülményeit hazai hatósági rendeletek[1] és nemzetközi irányelvek, szabványok határozzák meg[2-4], melyeknek a minőségellenőrzésnek maradéktalanul eleget kell tennie. Munkánk során ismertetjük a Debreceni Egyetem Nukleáris Medicina radiogyógyszergyártóhelyén működtetett minőségellenőrzési rendszer felépítését, annak elhelyezkedését a gyógyszergyártás folyamatában. Bemutatunk néhány minősítési vizsgálat által kapott eredményt, sarzsok mérésénél tapasztalt trendeket, eltéréseket és nem megfelelést.

Abstract

The human use of any pharmaceutical product is always preceded by severe quality control tests, as also the case for radiopharmaceuticals. Conditions for the placing on the market of manufactured preparations are determined by domestic official regulations[1] and international directives and standards[2-4], which must be fully complied with by quality control. We describe the structure of our own quality control system and its location in the process of pharmaceutical production. We present the results of some trends, qualifications, deviations and non-compliances in batch measurements.

1. BEVEZETÉS

A minőségellenőrzés mintavételezéssel, specifikációkkal és vizsgálatokkal foglalkozik, illetve azokkal a rendszerezési, dokumentációs és felszabadítási eljárásokkal, amelyek biztosítják, hogy a szükséges vizsgálatok el legyenek végezve, és hogy se anyagok ne legyenek használatra felszabadítva, se termékek eladásra vagy szállításra felszabadítva, amíg a minőségük nem lett megfelelőnek ítélve. A minőségellenőrzés a gyógyszergyártástól való függetlensége alapvető fontosságú, mind térben mind a személyzetet nézve. De miért is ennyire kulcsfontosságú a minőségellenőrzés? A helytelen minőségi paraméterek megadása során termékviisszahívásra kerülhet sor, aminek súlyos gazdasági következményei lehetnek, a gyógyszer nem megfelelő tisztasága és hatékonysága veszélyezteti a felhasználók egészségét, valamint nem utolsósorban romlik a laboratórium megítélése. Ebből kifolyólag az analitikai tevékenység a gyógyszergyártás egyik magas kockázatú része, ami rendszerint a hatósági inspekciók kiemelt ellenőrzési területe.

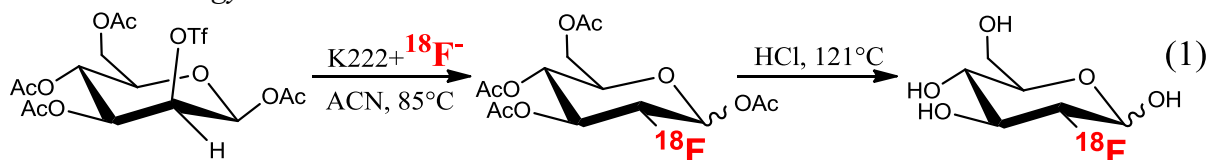
A minőségellenőrzés a késztermékek mintavételét és vizsgálatát jóváhagyott utasítások alapján végzi. Radiofarmakonok esetében a vizsgálatok eredményei a gyógyszerkészítmény felszabadításához elengedhetetlenül szükségesek, azokat a lehető legrövidebb idő alatt el kell végezni, és a mérési eredményeket késedelem nélkül ki kell adni a minőségbiztosítási csoport számára, ahol a meghatalmazott személy a mérési eredmények birtokában dönt a készítmény felszabadításáról. A vizsgálatoknál alkalmazott utasítások magába foglalják a mintavételt és a vizsgálatokat, a berendezések használatát, karbantartását, a minősítési feladatokat, a

dokumentumok készítését, felülvizsgálatát és megőrzését, a stabilitási programot és a rendszeralkalmassági vizsgálatokat.

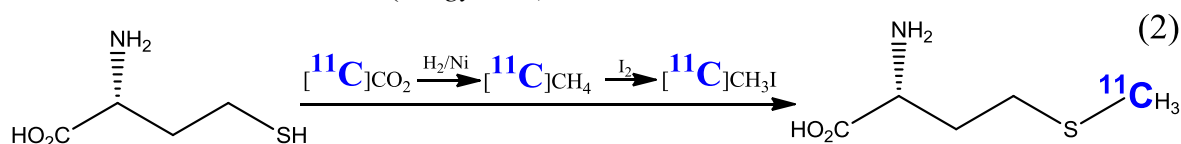
A berendezések minősítését a hatályos kvalifikálási protokollok (KP) és validálási protokollok (VP) alapján kell elvégezni megfelelő időközönként. A berendezéseken fel kell tüntetni az azonosítójukat, a karbantartás esedékességét vagy az előző karbantartás érvényességi idejét és a minősített állapot lejáratát. A kvalifikálási vizsgálatoknak különböző egymást követő szintjei vannak. A legelső a tervezési kvalifikálás-D.Q. (Design Qualification), ami a dokumentált igazolása annak, hogy a létesítmények, berendezések, vagy rendszerek előterjesztett műszaki tervei alkalmasak a tervezett célokra. Ez az első lépés, mely során a GMP (Helyes Gyógyszergyártási Gyakorlat) megfelelését bizonyítani és dokumentálni kell. A telepítési kvalifikálás-I.Q. (Installation Qualification) a következő, mely igazolja a már felszerelt vagy módosított berendezések/rendszerek megfelelnek a jóváhagyott műszaki terveknek, a gyártói ajánlásoknak és/vagy a felhasználói követelményeknek. A működési kvalifikálás-O.Q. (Operational Qualification) igazolja, hogy a felszerelt vagy módosított berendezések/rendszerek az előírtaknak megfelelően működnek az előrelátható működési tartományokban. Végül az üzemelési kvalifikálás-P.Q. (Performance Qualification) biztosítja, hogy az egymással összekapcsolt berendezések/rendszerek képesek a jóváhagyott módszer és specifikációk alapján történő hatékony és reprodukálható teljesítmény nyújtására. Az IQ és OQ sikeres elvégzése után következik. Olyan vizsgálatokat tartalmaz, amelyekben a gyártás során használt anyagokat, vagy szimulált terméket alkalmaznak, amelyeket folyamatok, rendszerek, vagy berendezések ismeretében fejlesztettek ki; melyek az alsó és felső működési határértéket felölelő körülményeket is tartalmazzák. A sikeres kvalifikálási jelentések előfeltételei az eljárások validálásának, mellyel igazoljuk az alkalmazott módszer teljeskörű megfelelését. A minőségellenőrzés utolsó fontos lépése a késztermék stabilitás vizsgálata (SP), melynek feltétele a módszerek és eszközök érvényes minősítésére vonatkozó előzőekben ismertetett jelentések megléte (KR, VR). Így, például a [¹⁸F]FDG tartalmú készítmények stabilitás vizsgálatának célja, hogy a terméket a lejáratát ideje végéig monitorozzuk és megállapítsuk, hogy az előírt tárolási körülmények között a farmakon megfelel-e az elvárt minőségi követelményeknek. A stabilitásvizsgálati programot a hatályos GMP, a cGRPP (Helyes Radiógyógyszergyártási Gyakorlat) és az EMEA irányelvei alapján dolgoztuk ki.

2. KÍSÉRLETI RÉSZ

A legtöbb méréshez felhasznált 2-¹⁸Ffluoro-2-dezoxi-D-glükóz ([¹⁸F]FDG) radiofarmakon előállításához szükséges ¹⁸F izotópot GE PETtrace típusú ciklotronnal legalább 95% ¹⁸O izotóppal dúsított vegytiszta víz besugárzásával állítottuk elő ¹⁸O(p,n)¹⁸F magreakció alapján. Az izotóptermeles során átlagosan 70 μA proton nyalábbal, 95 percen át tartó besugárzással, 45 perces szintézis időt követően 110-140 GBq aktivitású [¹⁸F]FDG-t nyertünk az 1-es reakcióegyenlet által.



A ¹¹C tartalmú L-[metil-¹¹C]metionint ([¹¹C]MET) ¹⁴N(p,α)¹¹C magreakció során, 44 μA proton nyalábbal, 20 percen át tartó besugárzással, 30 perces szintézis időt követően 5-13 GBq aktivitás értékkel állítottuk elő (2. egyenlet).



A radiokémiai tisztaság a készítmény farmakológiai tulajdonságait legnagyobb mértékben befolyásoló paraméter, hiszen a más kémiai formában vagy szabadon jelenlévő radionuklidnak eltér a biodisztribúciója a kívánt molekuláétól. A radiokémiai tisztaságot a rövid felezési idejű PET radiofarmakonoknál (pozitron emittáló izotópot tartalmaznak) TLC és HPLC módszerekkel határozzuk meg. Az egyik ilyen folyadékkromatográfiai módszer a [¹⁸F]F⁻-ion, a [¹⁸F]FDM (2-[¹⁸F]fluoro-2-dezoxi-*D*-mannóz) és a [¹⁸F]FDG kimutatására alkalmas.

$$RKT = 100\% \times \frac{A_{FDG}}{A_{teljes}} \quad (3)$$

A mérésekhez Jasco típusú készüléket használtunk, melyhez ATOMKI gyártmányú radioaktivitás detektort kapcsolunk. Az adatgyűjtést és a kromatogramok kiértékelését ChromNav szoftverrel végeztük el. A komponensek izokratikus elválasztására DIONEX CarboPac PA10 4x250 mm állófázist alkalmaztuk 100 mM NaOH 1 mL/perc térfogat-áramlási sebesség mellett. A hatóanyag azonosításához és a radiokémiai tisztaság meghatározásához a referencia oldatot és a vizsgálandó mintát 1:1 arányban elegyítettük és a kapott oldat 50 µL-es térfogatát injektáltuk az oszlopra. A [¹⁸F]FDG azonosítása a radiokémiai detektoron mért T_R (retenciós idő) értéke és a törésmutató detektoron (RI) mért FDG referencia anyag retenciós ideje alapján történt. A [¹⁸F]FDG a két detektor közötti úthosszból adódó időkülönbséggel korrigált T_R értéke ±5%-on belül meg kell egyezzen az FDG referencia anyag T_R értékével. A kromatográfiai módszer a [¹⁸F]F⁻-ion, a [¹⁸F]FDM és a [¹⁸F]FDG kimutatására alkalmas.

A radio-TLC-s vizsgálatokat miniGita Star (raytest) GMC béta detektorral végeztük el szilikagél alapú kromatográfiai vékonyréteget alkalmazva. Kifejlesztőszerként acetonitril: víz 95:5 V/V% arányú elegyét használva a futtatási idő átlagosan 8 perc volt. A vizsgálatához a [¹⁸F]FDG oldatos injekcióból maximum 2,5 MBq aktivitásnak megfelelő térfogatú mintaoldatot használtunk, amit egy 10 cm hosszúságú és legalább 1,5 cm szélességű Silica Gel 60 (Merck) TLC csík startpontjára cseppentettünk. A futtatás után a kapott kromatogramokat a GINA-Star TLC szoftverrel értékeltük ki.

A radiógyógyszerek oldószer tartalmának meghatározásához Shimadzu GC-2010 Plus gázkromatográf készüléket és GCsolution kiértékelő szoftvert használtunk. Az elválasztást ZB-624-es kapilláris kolonnán végeztük el 4 mg/mL metanol oldatot alkalmazva belső standardként. A módszer a megfelelő kalibrációs egyenes megválasztásával képes [¹⁸F]FDG és [¹¹C]MET minták acetone, acetonitril és etanol tartalmának meghatározására. A minta oldatok pH értékét 30 µL-es részleteikbe 5,0-8,0 tartományú Duotest indikátor papírt helyezve színskálához viszonyítva határoztunk meg.

3. EREDMÉNYEK

3.1. Minősítési eredmények

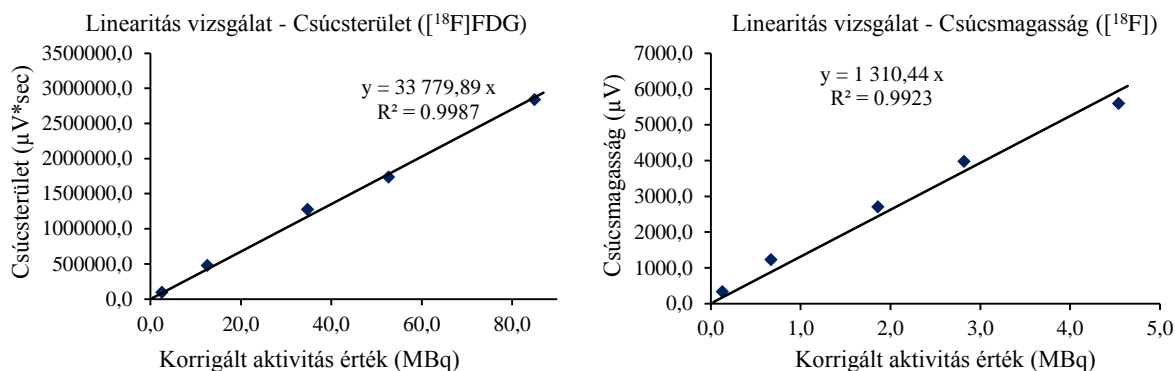
A [¹⁸F]FDG és [¹¹C]MET teljes minőségellenőrzése során figyelt vizsgálati paramétereket, módszereket és határértékeket az 1. táblázat foglalja össze.

1. táblázat: Minőségellenőrzés felépítése [¹⁸F]FDG és [¹¹C]MET farmakonok esetén

Vizsgálati paraméter	Vizsgálati módszer	Határérték (¹⁸ F]FDG)	Határérték (¹¹ C]MET)
Vizuális ellenőrzés	Szemrevételezés	Tiszta, szálmentes	Tiszta, szálmentes
pH mérés	Indikátorpapír	5-8	4,5-8,5
Kriptofix 2.2.2. tartalom	Színfolt teszt	< 275 µg/mL	-
Oldószermaradvány (mg/mL)	GC	EtOH: 0,80 - 6,25 Aceton < 6,25 ACN < 0,51	EtOH: 45 - 70
Radiokémiai tisztaság	radio-TLC	> 95%	-
Radiokémiai tisztaság	HPLC	> 95%	> 95%
Kémiai tisztaság (µg/mL)		FDG < 62,5	* < 200
Enantiomer tisztaság		-	> 90%
Jodid-ion tartalom		-	< 10 µg/mL
Radionuklidos azonosság	HPGe gamma spektrométer	510,5 - 511,5 keV	-
Felezési idő		105 - 115 perc	19,9 - 20,9 perc
Radionuklidos tisztaság		< 0,1%	< 0,1%

*DL-homocisztein és homocisztiin együttes tartalom, valamint DL-metionin koncentráció

A bevezetőben említett dokumentációs előfeltételek szükségesek a minőségellenőrző vizsgálatok elvégzéséhez. Ilyen a módszerek validálása is, melyet a saját minőségbiztosítási rendszerünkben 3 évente végzünk el. Az ismertetett folyadékromatográfiás módszerünk validálása során vizsgáljuk az eljárás linearitását, specifikusságát, precizitását, robusztusságát, visszanyerését, a kimutatási- és meghatározási határértékeit (LOD, LOQ), valamint kalibrációt készítünk az általunk alkalmazni kívánt tartományon belül. Ezek a mérések biztosítanak minket a módszer megbízhatóságáról. Az 1. ábrán bemutatott linearitás görbék segítségével megadható például az LOQ érték a [¹⁸F]⁻ radiokémiai szennyező esetében (0,07 MBq), vagy az a tartomány is, ahol a módszer lineáris: 0,07 – 84,9 MBq.



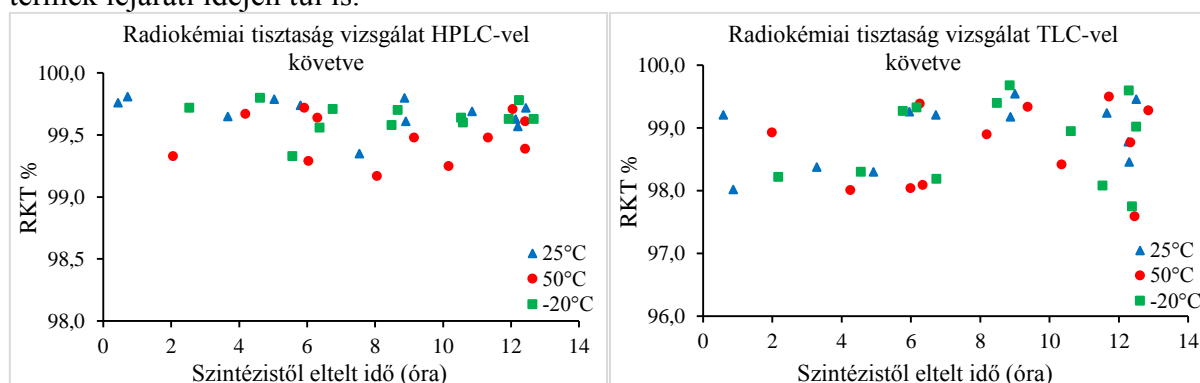
1. ábra: [¹⁸F]FDG hatóanyagának azonosítására, radiokémiai- és kémiai tisztaságának meghatározására alkalmazott HPLC eljárás validálásának linearitás vizsgálatai

Forgalomba hozatal után monitorozni kell a gyógyszer stabilitását egy folytonos program szerint. A termékkövető stabilitási vizsgálat célja a termék ellenőrzése annak lejáratí ideje alatt, illetve annak meghatározása, hogy a termék megmarad a megfelelő specifikációkon belül a megjelölt tárolási körülmények között. Például a [¹⁸F]FDG tartalmú injekciók stabilitási vizsgálata során évente két gyártási tételt vizsgálunk meg, félévente egyet. A gyártási tételt a forgalombahozatali engedély szerint kell előállítani és csomagolni. Azonban a farmakont nem csak a helyszínen használják fel, hanem közúton több partner számára is szállítmányozunk. Felmerült így a kérdés, hogy a szállító autóban (még ha az klimatizált is) stabil marad-e a készítmény a különböző időjárási körülmények között is. Ezt legegyszerűbben 3 hőmérsékleten végzett mérésekkel tudjuk modellezni. A stabilitási vizsgálat során három gyártási tételt követtünk a 2. táblázatban szereplő minőségi paraméterek meghatározásával.

2. táblázat: [¹⁸F]FDG stabilitás vizsgálatának módszerei és kritériumai

Vizsgálati paraméter	Vizsgálati módszer	Határérték
pH mérés	Indikátorpapír	5-8
Radiokémiai tisztaság	radio-TLC	> 95%
Radiokémiai tisztaság	radio-HPLC	> 95%

A stabilitási vizsgálat során legalább négy mérést kellett végrehajtani, valamint a vizsgálatok során a legnagyobb megengedett radioaktivitás koncentrációból kellett kiindulni. Az 2-es ábrán látható a HPLC-vel és TLC-vel +25°C-on, -20°C és +50°C-on több, mint 12 órán át követett radiokémiai tisztasága a vizsgált sarzsoknak. A folyadékkromatográfiás vizsgálatok során 99,2 -99,8% közötti szórást tapasztaltunk a kapott eredmények alapján és leginkább a +50°C-ra fűtött minták esetében. A vékonyréteggel követett radiokémiai tisztaság értékek 97,6-99,7% között alakultak, de így is a megengedett határérték fölött maradtak a termék lejáratí idején túl is.

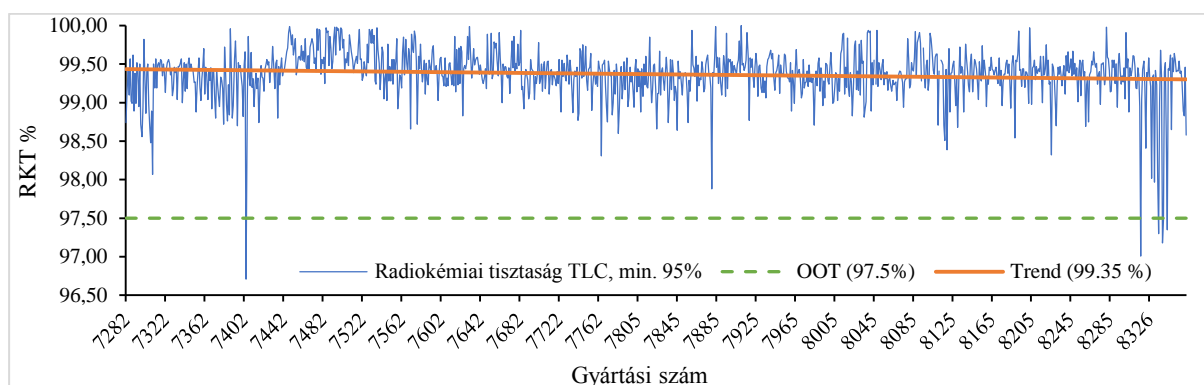


2. ábra: A stabilitás vizsgálat során HPLC-vel és TLC-vel mért radiokémiai tisztaság

A készítmény kémhatását is vizsgáltuk minden mintavételi időpontban a lejáratí ideő végéig, mely alapján elmondható, hogy mind a három vizsgált hőmérsékleten a kritériumoknak eleget téve 6,5 – 6,8 között maradtak a pH értékek.

3.2. Eltérések a minőségellenőrzésben

A minőségellenőrzés során azonban előfordulnak eltérések, nem megfelelések is. Ezek egyrészt adódhatnak a [¹⁸F]FDG vizsgált paramétereinek a megengedett határértéken kívül eső eredményeiből, másrészt a használt műszerek váratlan meghibásodásaiból fakadóan, valamint személyi hibákis okozhatják. A stabilitás vizsgálatoknál az előzőekben már bemutatott TLC mérések 2 év gyártási tételeinek eredményeit láthatjuk a 3. ábrán.

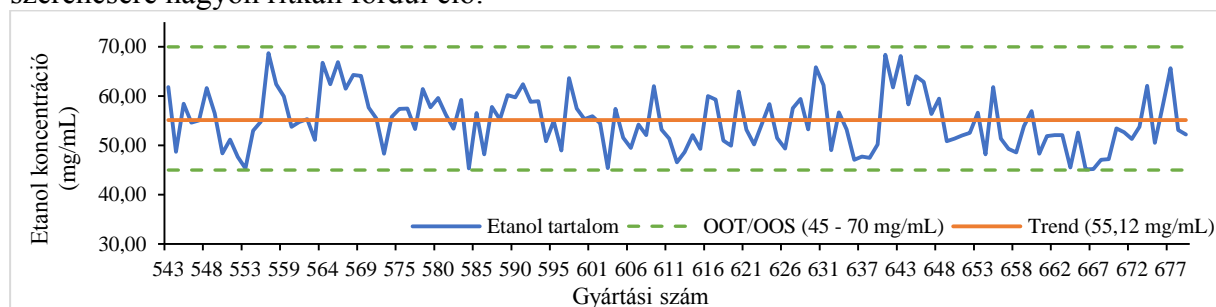


3. ábra: 2019-től 2021-ig gyártott [¹⁸F]FDG sarzsok TLC-vel követett RKT%-ának trendanalízise

A radiokémiai tisztaság minden esetben a megengedett 95% fölötti, így az felhasználható volt humán diagnosztika céljából. Azonban látható, hogy néhány esetben egy úgynevezett OOT, vagyis Out of Trend értéket meghaladott az adott sarzs tisztasága. Trenden kívüli

vizsgálati eredmények azok az értékek, melyek az előzetes eredmények alapján készített és előrejelzett trendet nem követik, a trend alapján felállított határértékeken kívül esnek, előlött kivizsgálásra kerül az eltérő eredmény feltételezhető oka, de még nem éri el az OOS-t, vagyis a Specifikáción kívüli értékét, amit a gyógyszerkönyv ír elő. Tehát a sarzs felhasználható PET-CT vizsgálatokhoz, azonban meg kell keresni a megszokottól eltérő eredmény valószínűsíthető okát. Az OOS határértéket túllépve már nem szabadítható fel a farmakon.

Bizonyos paramétereknél az OOT és OOS értékek megegyezhetnek, ilyen például a [¹¹C]MET farmakon egyik legkritikusabb vizsgálata az etanol tartalom meghatározása. A 4. ábrán jól látható, hogy az oldószerként használt etanol a 45-70 mg/mL koncentráció között a teljes tartományt lefedő, ingadozó értékeket mutat. Minőségellenőrzésből fakadó nem megfelelés leggyakrabban ezen paraméter határértékeken túli eredményéből adódik, bár ez szerencsére nagyon ritkán fordul elő.



4. ábra: 2019. januártól 2021. júliusig gyártott [¹¹C]MET sarzsok etanol tartalmának trendanalízise

Váratlan meghibásodások esetére szinte minden minőségellenőrzésben használt készülékből rendelkezésünkre áll egy-egy tartalék berendezés, melyek ugyanúgy érvényes dokumentációkkal rendelkeznek, így azonnal bevethetőek. Kivételt ez alól a folyadékkromatográfiás rendszerek képeznek, ahol az esetleges problémákat a lehető legrövidebb időn belül meg kell oldanunk. A számos eset közül néhány példa: manuális injektor kopása miatt azonnali csere, vagy az analitikai kolonna gyors cseréje, szelepek, csőszakaszok eldugulása, detektorok jel továbbítási nehézségei.

4. ÖSSZEFOGLALÁS

Összefoglalásként elmondhatjuk, hogy a [¹⁸F]FDG és [¹¹C]MET radiofarmakonok minőségellenőrző méréseihez megfelelően minősített készülékekkel rendelkezünk, melyek az elvárt specifikációk tartományain belüli eredményeket szolgáltatnak.

A minőségellenőrzés területén is felléphetnek időnként meghibásodások és eltérések, azonban a megfelelő képesítések, a helyi GMP oktatások és a tapasztalat segít a minőségellenőröknek a szakszerű és gyors probléma megoldásban.

5. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] 52/2005. (XI. 18.) EüM rendelet: az emberi alkalmazásra kerülő gyógyszerek forgalomba hozataláról
- [2] A Helyes Gyógyszergyártási Gyakorlat (GMP) irányelvei. A hatályos európai irányelv (Eudralex Volume IV) fordítása 3. verzió, 2008. július 1.
- [3] ISO 9001: 2000
- [4] International Conf. on Harmonization (ICH), Q2(R1): Validation Of Analytical Procedures: Text And Methodology

**2021. október 19.
kedd**

további előadások

VÁLOGATOTT RADIOGYÓGYSZER PREKURZOROK: MENNYISÉGEK, MÓLARÁNYOK

Környei József, Keresztes Szilvia, Szemenyei Erzsébet

Izotóp Intézet Kft, Budapest

Radiógyógyszer prekurzornak minősül minden, jelzési célra előállított *radioizotóp*, továbbá minden *vektor*, azaz minden jelzendő szerv- vagy szövetspecifikus molekula. Előbbieket *radionuklid prekurzornak*, utóbbiakat *kémiai prekurzornak* nevezzük. A radiógyógyszer prekurzor elnevezés felcserélhetően alkalmazható bármelyikükre (Ph. Eur. meghatározás).

A radionuklid prekurzoroknál a kiválasztási szempont az volt, hogy rendelkezzen valamilyen gyógyszerészeti minősítéssel, engedéllyel. Jelenleg kilenc ilyen készítmény létezik: a [¹⁸F]NaF, [⁶⁴Cu]CuCl₂, [⁶⁸Ga]GaCl₃, [⁹⁰Y]YCl₃, [^{99m}Tc]NaTcO₄, [¹¹¹In]InCl₃, [¹²³I]NaI, [¹³¹I]NaI és [¹⁷⁷Lu]LuCl₃. Kémiai prekurzornak olyan molekulákat választottunk, melyek a tumordiagnosztikában, ill. -terápiában relevánsak: ¹⁸F esetén a dezoxi-fluor-glükózt (FDG), ¹²³I és ¹³¹I esetén a meta-jód-benzil-guanidint (MIBG), radioaktív fémkomplexek esetén a tumor-receptor specifikus peptideket (TOC/TATE ill. PSMA-ligandum), vagy antigénhez kötődő antitestet (Ibritumomab). A másik kiválasztási szempont az volt, hogy – ahol lehet – saját kísérleti eredmény is bemutatható legyen.

A kémiai prekurzor / radionuklid prekurzor molarány alakításában kulcsfontosságú tényező a jelzendő molekula mennyisége és molekulatömege, ill. a radioizotóp fajlagos aktivitása. Az irodalmi példákon túl, saját kísérleteinkből is adódott, hogy radiohalogénezésnél célszerű tartani a > 400 : 1 molarányt. Diagnosztikus célú ¹³¹I-MIBG esetén ez teljesül, és így a radiokémiai tisztaság ≥ 99 %. Terápiás célú ¹³¹I-MIBG-nél azonban a molarány csak 78-250 közé esik, aminek következtében a radiokémiai tisztaság a 92-99 % között változik (utólagos tisztítás nélkül).

Saját formulázású peptid-kitek (együttműködő partnereknél történő) vizsgálata megmutatta, hogy amíg a tetraaza-dodekán makrociklus kelátort viselő DOTA-TOC kémiai prekurzor a hordozómentes ⁶⁸Ga-mal 12 014 : 1 molarány mellett is csak 92-98 %-ban jelződik, addig a helyettesített etilén-diamin-diecetsav (HBED) PSMA-ba minden esetben ≥ 99 % a ⁶⁸Ga beépülése, 1 170 : 1 molarány esetén is. Ugyanakkor a DOTA-TOC formulázásunk ¹⁷⁷Lu-mal szintén ≥ 99 %-ban jelezhető 2 : 1 molarány mellett is. A ¹⁷⁷Lu-jelzés azonban erősen függ a reakciókörülményektől és radionuklid prekurzor minőségétől, mivel más mérési sorozatokban ennél lényegesen kisebb volt a beépülés mértéke. A saját formulázású, merkaptacetil-triszerin kelátort hordozó PSMA kit > 96 %-ban jelezhető ^{99m}Tc-pertechnetáttal, 15 : 1 molarány mellett.

Az irodalmi példákkal kiegészítve megállapítható, hogy amíg radiohalogénezésnél célszerű a > 400 : 1 molarány, addig fémkomplexek esetén a ≥ 2 : 1 molarány is elegendő lehet. Amennyiben a fém hordozómentes, és a kémiai prekurzor molekulatömege < 1500 Da, nagyon könnyen létrehozható a > 10³ : 1 molarány. De ez a molarány sem elegendő a kvantitatív jelzéshez, amennyiben a fém – kelátor párosítás nem optimális, mint pl. a Ga – DOTA pár esetében.

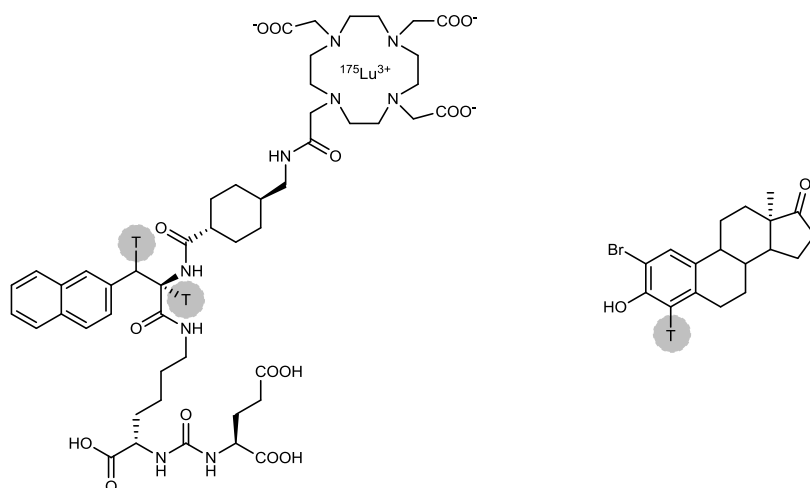
TRÍCIUMMAL JELÖLT KISMOLEKULÁK

Tömböly Csaba

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

tomboly@brc.hu

A receptorkutatás és hatóanyag fejlesztés során nagy jelentőséggel bírnak a vizsgált fehérjék radioaktívan jelzett ligandumai. Mivel szinte minden ilyen célra alkalmas ligandum molekula tartalmaz hidrogént, ezért a trícium alkalmazása kézenfekvő és széles körben elterjedt ezen nyomjelzéses kísérletekben. A tríciumot érzékeny detektálhatósága és változatos jelölés kémiai háttere a farmakológiai kutatások gyakori szereplőjévé teszi. Előadásomban az utóbbi év során a laboratóriumunkban előállított tríciummal jelzett kismolekulák (1. ábra) radiokémiáját és biokémiai felhasználását foglalom össze.¹



1. Ábra Tríciummal jelzett PSMA-617 és 2-Br-epiösztron.

1. R. Laczkó-Rigó, É. Bakos, R. Jójárt, Cs. Tömböly, E. Mernyák, Cs. Özvegy-Laczka “Selective antiproliferative effect of C-2 halogenated 13α -estrones on cells expressing Organic anion-transporting polypeptide 2B1 (OATP2B1).” *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 115704 (2021)

TUMORSPECIFIKUS ⁶⁸Ga-JELZETT CIKLODEXTRIN SZÁRMAZÉKOK *IN VIVO* VIZSGÁLATA

P. Szabó Judit¹, Kálmán-Szabó Ibolya¹, Kis Adrienn¹, Arató Viktória¹, Csige Katalin¹, Fenyvesi Éva², Sente Lajos², Kertész István¹, Balkay László¹, Opposits Gábor¹, Vecsernyés Miklós³, Fenyvesi Ferenc³, Hajdu István¹, Trencsényi György¹

¹Debreceni Egyetem, ÁOK, Orvosi Képző Intézet, Nukleáris Medicina nem Önálló Tanszék

²Cyclolab Kft., Budapest

³Debreceni Egyetem, Gyógyszerésztudományi Kar, Gyógyszertechnológiai Tanszék

A ciklooxygenáz-2 (COX-2)/prostaglandin E2 (PGE2) útvonal fontos szerepet játszik a daganatok fejlődésében és az áttétek kialakulásában. Korábbi vizsgálatok beszámoltak arról, hogy a ciklodextrin származékok nagy affinitással alakítanak ki komplexeket a PGE2-vel. Ezen előzetes eredmények alapján a radioaktívan jelölt ciklodextrinek - új radiofarmakonként - új utat nyithatnak a PGE2 pozitív daganatok *in vivo* képalkotó diagnosztikájában. Vizsgálataink célja, hogy szintetizáljunk PGE2-specifikus ⁶⁸Ga-jelzett NODAGA-konjugált ciklodextrineket (⁶⁸Ga-NODAGA-RAMEB, ⁶⁸Ga-NODAGA-HPBCD), és megvizsgáljuk tumort célzó tulajdonságaikat. A NODAGA-RAMEB-et és NODAGA-HPBCD-t Gallium-68-al jelöltük és meghatároztuk a radiokémiai tisztaságukat (RCP%), oldékonyságukat (logP értékek), valamint *in vitro* és *in vivo* stabilitásukat. A ⁶⁸Ga-NODAGA-RAMEB és HPBCD intravénás injektálása után a szervekben és szövetekben történő felhalmozódást *in vivo* pozitron emissziós tomográfiával (PET) és *ex vivo* gamma számlálóval vizsgáltuk tumoros CB17 SCID egerekben és F-344 patkányokban. Az újonnan szintetizált ⁶⁸Ga-NODAGA-RAMEB és HPBCD RCP%-a magasabb volt, mint 98%. A moláris aktivitás kb. 15 GBq/μmol volt. A ⁶⁸Ga jelzésű ciklodextrinek logP értéke átlagosan -3,63 volt. A biológiai eloszlási vizsgálatok azt mutatták, hogy a ⁶⁸Ga-NODAGA-RAMEB és HPBCD jelentős mértékben halmozódott a PGE2 pozitív tumorokban; megközelítőleg 15-20-szor nagyobb radiotracer felvételt figyeltünk meg, mint a háttérben. A ⁶⁸Ga-jelzett RAMEB és HPBCD ciklodextrinek ígéretes farmakonok lehetnek a PGE2-pozitív tumorok PET-diagnosztikájában.

AGYTUMOROK PET LEKÉPEZÉSÉRE ALKALMAS RADIOGYÓGYSZEREK ENANTIOMER TISZTASÁGÁNAK FOLYADÉKKROMATOGRÁFIÁS MEGHATÁROZÁSA OSZLOP ELŐTTI SZÁRMAZÉKKÉPZÉSSEL

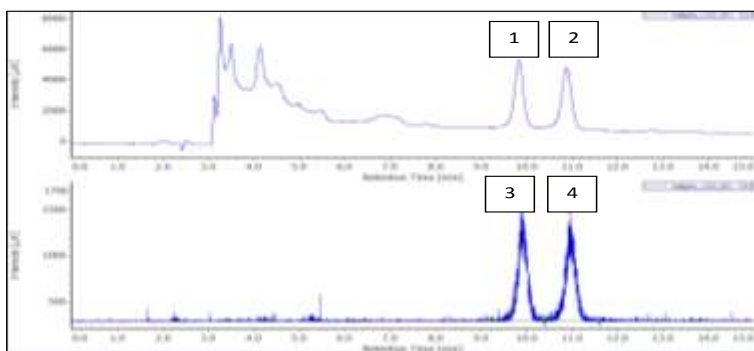
Balla Viktória¹, Törő Gréta¹, Csoma Szilvia¹, Forgács Viktória¹, Jószai István¹

¹ Debreceni Egyetem ÁOK Orvosi Képző Intézet Nukleáris Medicina Tanszék
4032 Debrecen, Nagyerdei krt. 98.

A Debreceni Egyetemen agytumordiagnosztikára jelenleg két PET radiogyógyszer áll rendelkezésre: L-[¹¹C]metionin és L-[¹⁸F]fluoroetil-tirozin. A készítmények humán felhasználásának egyik feltétele a 90% feletti enantiomer tisztaság. A D- és L-izomerek elválasztására az Európai Gyógyszerkönyv folyadékkromatográfiás elválasztást ajánl királis analitikai kolonna alkalmazásával [1]. Ugyanakkor a drága eljárás kiváltható fordított fázisú kolonna alkalmazásával oszlop előtti származékképzés mellett [2]. A munkánk során N-izobutiril-L-cisztein és o-ftálaldehid származékképzőt alkalmaztuk a mintaelőkészítés során.

A vizsgálatokat Jasco típusú HPLC rendszeren hajtottuk végre, ami magába foglalta az eluensszállító egységet, az automata injektort, a gradiensképzőt, a gázmentesítő egységet, az UV és radioaktivitás detektort. Az adatgyűjtés és kiértékelés ChromNav szoftver segítségével történt. A módszerfejlesztéshez analitikai minőségű vegyszereket alkalmaztunk, melyek a Merck és VWR termékei voltak.

Az L-[¹¹C]metionin vizsgálata során Phenomenex C18 250 × 4,6 mm; 5 μm típusú állófázist használtunk. A mérés indításakor 0,1% foszforsav-oldat és acetonitril 95/5 V/V%-os elegyét alkalmaztuk, majd ezt követően 12 percig 60/40 értéken tartottuk ezt az arányt. Az áramlási sebesség 1,5 ml/perc volt. A csúcsokat 334 nm hullámhosszon detektáltuk. A minta D- és L-izomerei >3,1 felbontással eluálódtak. A vizsgálati idő 15 percre adódott. Az L-[¹⁸F]fluoroetil-tirozin vizsgálata alkalmával Lichrospher RP-18 250 × 4,6 mm; 5 μm kolonnát alkalmaztunk. Az optimális áramlási sebesség 0,6 ml/perc volt. Az alábbi gradiens elúciót javasoljuk az optikai izomerek elválasztására: 0 perc 0,1% foszforsav-oldat/acetonitril 40/60 V/V%, 50 perc 0,1% foszforsav-oldat/acetonitril 0/100 V/V%. Az elérhető felbontás 1,6. A mérési idő 25 perc. A kifejlesztett módszerek validálását az ICH irányelveinek megfelelően végeztük el. Meghatároztuk módszerek linearitását ($R^2=0,9989-0,9999$), ismételhetőségét ($RSD\%=0,9-1,9\%$), specifikusságot ($R_S=1,6-3,1$).



1. ábra. A metionin D- és L-izomerjeinek elválasztása gradiens elúcióval.
(1: L-metionin, 2: D-metionin, 3: L-[¹¹C]metionin, 4: D-[¹¹C]metionin)

[1] Fluoroethyl-L-tyrosine (¹⁸F) solutio iniectionabilis, Ph. Eur. 9.3 07/2015:2466 cikkely.

[2] D. Mueller, I. Klette, F. Kalb, R. P. Baum, *Nucl. Med. Biol.* 38 (2011) 653-658.

DETERMINATION OF ENANTIOMERIC PURITY OF PET RADIOPHARMACEUTICALS BY HPLC METHOD USING PRE-COLUMN DERIVATIZATION METHOD

Viktória Balla¹, Gréta Törő¹, Szilvia Csoma¹, Viktória Forgács¹, István Józsa¹

¹ Division of Nuclear Medicine and Translational Imaging, Department of Medical Imaging, Faculty of Medicine, University of Debrecen, Nagyerdei St. 98, Debrecen, 4032, Hungary

L-[¹¹C]methionine and L-[¹⁸F]fluoroethyl-tyrosine are used for PET diagnosis of brain tumors in University Hospital of Debrecen. Determination of enantiomeric purity is a critical quality parameter for release of the radiopharmaceuticals for human use. For this purpose the European Pharmacopoea recommends an HPLC method based on separation of D- and L-isomers with chiral analytical column [1]. However, the analysis could be performed cost effectively using reverse phase stationary phase and pre-column derivatization method. [2]. In this work a derivatization procedure with N-isobutyryl-L-cysteine and o-phthalaldehyde was applied during the sample preparation.

Examinations were performed on Jasco HPLC system which consisted of the following units: pump, sampler, degasser, column manager, low pressure gradient mixer, UV and radioactivity detector. Acquisition and data processing were performed with ChromNav software. Analytical grade chemicals of Merck and VWR were used for method development and validation process.

A Phenomenex C18 250×4.6 mm; 5 μm analytical column was used for analysis of L-[¹¹C]methionine. Initial elution was performed with mixture of 0.1 m/m% phosphoric acid and acetonitrile at ratio of 95/5 V/V%. After the injection the eluent was changed to 60/40% of H₃PO₄ solution and acetonitrile for 12 min. The flow rate was adjusted to 1.5 mL·min⁻¹. Peaks were detected at 334 nm wavelength. D- and L-isomers were separated at resolution of 3.1. Examination time was 15 min. L-[¹⁸F]fluoroethyl-tyrosine was examined using Lichrospher RP-18 250×4.6 mm; 5 μm column. Optimal flow rate was 0.6 mL·min⁻¹. The following gradient elution profile could be recommended: initial 0.1% phosphoric acid solution/acetonitrile 40/60 V/V%, 50 min 0.1% phosphoric acid solution/acetonitrile 0/100 V/V%. The resolution of peaks was 1.6 and the measurement time was 25 min. The developed methods were validated according to the ICH guidelines. Linearity (R²=0.9989-0.9999), reproducibility (RSD%=0.9-1.9%) and specificity (R_S=1.6-3.1) was examined.

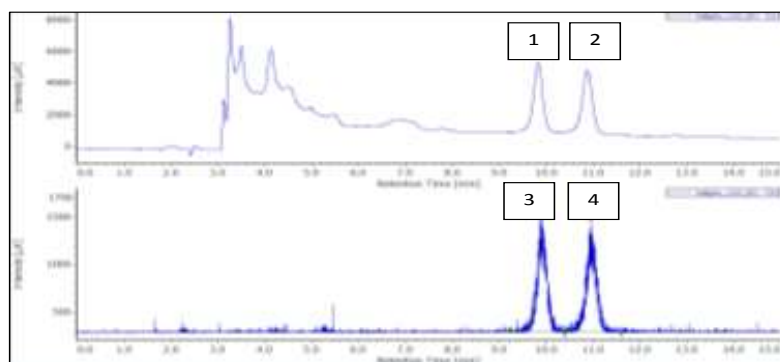


Fig. 1. Separation of D- and L-isomers of methionine using gradient elution. (1: L-methionine, 2: D-methionine, 3: L-[¹¹C] methionine, 4: d-[¹¹C] methionine)

[1] Fluoroethyl-L-tyrosine (¹⁸F) solutio iniectionabilis, Ph. Eur. 9.3 07/2015:2466.

[2] D. Mueller, I. Klette, F. Kalb, R. P. Baum, *Nucl. Med. Biol.* 38 (2011) 653-658.

AZ ^{52}Mn RADIOIZOTÓP KOMPLEXÁLÁSÁRA ALKALMAS PIKLÉN ALAPÚ BIFUNKCIÓS LIGANDUMOK SZINTÉZISE ÉS JELLEMZÉSE

Váradi Balázs^{a,b,c}, **Garda Zoltán**^a, **Madarasi Enikő**^{a,b}, **Brezovcsik Károly**^c, **Tóth Imre**^a, **Szűcs Zoltán**^c, **Tircsó Gyula**^a

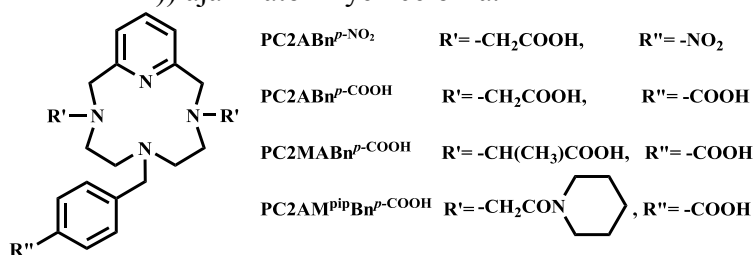
^a Debreceni Egyetem, Természettudományi és Technológiai Kar, Fizikai Kémiai Tanszék;

^b Debreceni Egyetem, Kémia Tudományok Doktori Iskola;

^c Atommagkutató Intézet, Debrecen.

e-mail: varadi.balazs@science.unideb.hu

A Mn(II)-komplexek kutatását kitüntetett figyelem övezi mivel ezen kelátok fizikokémiai paramétereinek finomhangolását követően alkalmazhatók lehetnek az MRI (Mágneses Rezonanciás Képképzés) során. A hosszú felezési idejének köszönhetően ($t_{1/2}=5,59$ nap) a $^{52}\text{Mn(II)}$ izotóp pedig az immunoPET (PET = Pozitron Emissziós Tomográfia) vizsgálatok eszközeivé válhatnak. A bifunkciós kelátorokkal (BFC) képzett komplexei kiváló jelöltek lehetnek mindkét modalitás kontrasztanyagaként. Az irodalom alapján a Mn(II)-komplexálását többnyire nyíltláncú ligandumokra alapozzák azonban a köztudottan jobb paraméterekkel rendelkező makrociklusos BFC kelátorok ritkák. Munkánk során négy piklén származék BF ligandumot állítottunk elő (1. ábra), és vizsgáltuk a Mn(II)-ionnal képződő kelátjaik fontosabb paramétereit, hogy összehasonlíthatók legyenek az MRI és a PET diagnosztikai alkalmazásuk tekintetében. Munkánk során meghatároztuk a komplexképzők protonálódási állandóit, a Mn(II)-ionnal képződő komplexeik stabilitását, tanulmányoztuk a komplexek disszociációs kinetikáját és meghatároztuk a kelátok relaxivitását. Ezt követően elvégeztük a komplexképzők ^{52}Mn izotóppal való jelölését, különböző hígításoknál, illetve vizsgáltuk a megjelölt komplexek disszociációját *transz*-CDTA kicserélő ligandum jelenlétében. A komplexek disszociációs kinetikai paramétereit alapján a bisz(amid) típusú kelátképző (PC2AM^{Pip}Bn^{p-COOH}) lenne a legjobb megoldás a biokonjugációs vizsgálatokhoz, de a radiokémiai vizsgálatok során megfigyelt amidcsoportok lassú hidrolízise miatt a diacetát-származékok (PC2ABn^{p-COOH}) ajánlhatók ilyen célokra.



1. ábra. Az előállított és vizsgált ligandumok szerkezeti képlete.

Köszönetnyilvánítás: A vizsgálatainkat a Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Hivatal (NKFIH) K-120224 és 134694 sz. pályázatai támogatták.

A publikáció, illetve az annak keretében ismertett tudományos eredmény a Richter Gedeon Nyrt. által létrehozott Richter Gedeon Talentum Alapítvány (székhely: 1103 Budapest, Gyömrői út 19-21.) támogatásával, „Richter Talentum PhD. ösztöndíj” keretében készült.

AZ INNOVÁCIÓS ÉS TECHNOLÓGIAI MINISZTERIUM KOOPERATÍV DOKTORI PROGRAM DOKTORI HALLGATÓI ÖSZTÖNDÍJ PROGRAMJÁNAK A NEMZETI KUTATÁSI, FEJLESZTÉSI ÉS INNOVÁCIÓS ALAPBÓL FINANSZÍROZOTT SZAKMAI TÁMOGATÁSÁVAL KÉSZÜLT.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A VARIETY OF PYCLEN BASED BIFUNCTIONAL LIGANDS FOR THE COMPLEXATION OF ^{52}Mn RADIOISOTOPE

Balázs Váradi^{a,b,c}, **Zoltán Garda**^a, **Enikő Madarasi**^{a,b}, **Károly Brezovcsik**^c, **Imre Tóth**^a, **Zoltán Szűcs**^c, **Gyula Tircsó**^a

^a University of Debrecen, Institute of Chemistry, Department of Physical Chemistry;

^b University of Debrecen, Doctoral School of Chemistry;

^c ELKH Institute for Nuclear Research, Debrecen.

e-mail: varadi.balazs@science.unideb.hu

Mn(II) complexes has attracted considerable attention recently as they can be used as contrast agents (CAs) in Magnetic Resonance Imaging (MRI) after fine-tuning the physicochemical parameters of these chelates. Thanks to its long half-life ($t_{1/2}=5.59$ days) complexes of the ^{52}Mn (II) isotope can be considered as tools in immunoPET (PET = Positron Emission Tomography) applications. Based on the literature data, the complexation of Mn(II) is mostly performed by using open-chain ligands, whereas macrocyclic chelators (known to possess better parameters) are rare. In our work, we have synthesized four pycLEN derivative bifunctional chelators (Figure 1) and investigated the most important physicochemical parameters of their chelates formed with Mn(II). We have evaluated the protonation constants of the BFCs, the stability of their complexes formed with the Mn(II) ion, studied the dissociation kinetics of the complexes and determined the relaxivity of the chelates. Subsequently, the labelling of the ligands with ^{52}Mn isotope at different dilutions was performed and the dissociation of the labelled chelates was also studied in the presence of *trans*-CDTA transchelating ligand. Based on the dissociation kinetic parameters of the complexes, the bis(amide) type chelator (PC2AM^{Pip}Bn^{p-COOH}) would be the best option for the bioconjugation studies, yet due to the slow hydrolysis of the amide functionalities observed during the labelling studies, the diacetate derivatives (PC2ABn^{p-COOH}) can be recommended for such purpose.

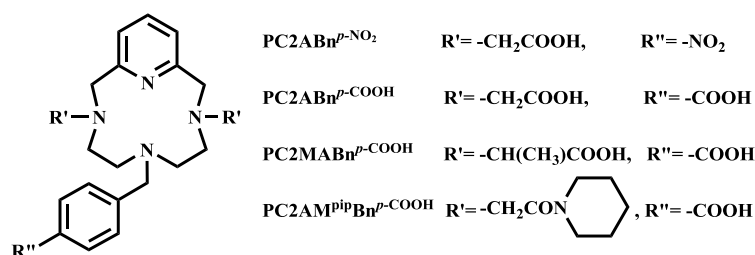


Figure 1.Formulae of the ligands synthesized and studied.

Acknowledgement: Our studies were supported by the Hungarian National Research, Development and Innovation Office (Projects NKFIH K-(NKFIH K-120224 and 134694), This publication and the scientific research were supported by the Gedeon Richter's Talentum Foundation established by Gedeon Richter Plc (Gedeon Richter Ph.D.Fellowship)

„SUPPORTED BY THE COOPERATIVE DOCTORAL PROGRAMME FOR DOCTORAL SCHOLARSHIPS BY THE MINISTRY FOR INNOVATION AND TECHNOLOGY FROM THE SOURCE OF THE NATIONAL RESEARCH, DEVELOPMENT AND INNOVATION FUND.”

VÍZBEN OLDOTT SZERVES ^{14}C KINYERÉSE NEDVES OXIDÁCIÓS MÓDSZERREL AMS MÉRÉSHEZ

Molnár Anita^{1,2}, **Janovics Róbert**¹, **Veres Mihály**¹, **Molnár Mihály**^{2,3}

¹Isotoptech Zrt., Debrecen

²Debreceni Egyetem, Fizikai Tudományok Doktori Iskola, Debrecen

³Atommagkutató Intézet, Debrecen

A radiokarbon (^{14}C) meghatározása az oldott szerves frakcióban (Dissolved Inorganic Carbon: DIC) a nukleáris környezet- és vízbázisvédelemben kiemelt jelentőséggel bír. Ennek a meghatározásához tartozó mintaelőkészítési technika és mérési módszer mára már rutinszerű, gyors eljárássá vált.

Az oldott szerves frakció mérése azonban gyakran nehézségekbe ütközik a víz-kor, illetve víz tartózkodási idő értelmezése tekintetében, ugyanis a vízben oldott DIC több forrásból is származhat: mélyégi CO_2 feláramlásból, illetve az alapkőzet beoldódásából is, nem csak a leszivárgáskori felszíni, biogén környezetből. Ebből kifolyólag a ^{14}C mérése a DOC (Dissolved Organic Carbon) mérése egyre inkább teret nyer nukleáris létesítmények környezetében is az érzékenysége miatt, illetve mert ennél a kémiai formánál gyakran egyértelműbben elkülöníthető az antropogén hatás.

A szerves formájú ^{14}C mérése azonban körülményes, időigényes feladat és jelenleg nem rendelkezünk kidolgozott, rutinszerű eljárással annak végrehajtására. Mivel a szerves széntartalom anyagmennyisége gyakran μg -os tartományban mozog, a minták nehezen kezelhetők és előfordulhat, hogy jelentősebb fajlagos aktivitással bírnak. A módszer érzékenyebb a preparálás során bevihető modern és fosszilis szénzennyezők jelenlétére is. A DO^{14}C mintaelőkészítés egyik alternatív megoldása a nedves oxidációs módszer alkalmazása, mely során az oldott szerves komponenseket vegyszeresen roncsoljuk el, ezáltal szén-dioxid gázt nyerünk ki.

A tesztek során kétféle roncsolóoldat megfelelőségét vizsgáltam nemzetközi referenciaanyagok segítségével. A megfelelő vegyszerek és oldatok kiválasztása kritikus pontja az eljárásnak, hiszen ezek szén és esetleges radiokarbon tartalma alapvetően befolyásolják a módszer analitikai teljesítőképességét, például az alsó méréshatárt és ronthatják a kinyert minta tisztaságát. Ezen zavaró hatások és effektusok kiküszöbölésére különböző tesztekre került sor annak érdekében, hogy az esetlegesen bevitt szennyezések forrását detektáljam és optimalizáljam a bevitt vegyszerek mennyiségét és minőségét.

Az új mintaelőkészítési módszer megfelelő háttérének elérésével a nukleáris környezetvédelmi alkalmazáson túl lehetőségünk nyílik az idős vizek korának meghatározására is.

„AZ INNOVÁCIÓS ÉS TECHNOLÓGIAI MINISZTERIUM KOOPERATÍV DOKTORI PROGRAM DOKTORI HALLGATÓI ÖSZTÖNDÍJ PROGRAMJÁNAK A NEMZETI KUTATÁSI, FEJLESZTÉSI ÉS INNOVÁCIÓS ALAPBÓL FINANSZÍROZOTT SZAKMAI TÁMOGATÁSÁVAL KÉSZÜLT.”

EXTRACTION OF DISSOLVED ORGANIC ^{14}C IN WATER WITH WET OXIDATION METHOD FOR AMS MEASUREMENT

Molnár Anita^{1,2}, Janovics Róbert¹, Veres Mihály¹, Molnár Mihály^{2,3}

¹*Isotoptech Zrt., Debrecen*

²*University Of Debrecen, Doctoral School of Physics, Debrecen*

³*Institute for Nuclear Research, Debrecen*

The determination of C-14 in dissolved inorganic carbon (DIC) fraction has an important role in nuclear environment and water base protection. The reason for this is that the sample preparation technique and measurement method have become a routine. However, it is often difficult to interpret water date and water residence time by measurement of dissolved inorganic fraction, because DIC dissolved in water can come from several sources: deep CO_2 uptake and bedrock dissolution, not only from the surface biogenic environment at the time of seepage. Therefore, the measurement of dissolved organic carbon (DOC) component gets more importance around nuclear facilities because of its efficiency in detection of anthropogenic effect.

The extraction of DO^{14}C component is a very time-consuming and difficult task and it currently is still an undeveloped method. The amount of dissolved organic carbon in water is often only a few μg , so the treatment of samples is difficult and, in some cases, they have large specific radioactivity. Because of this is, the method is more sensitive to modern and fossil carbon contamination.

One of the solutions for DO^{14}C sample preparation is the application of wet oxidation method. In this case the organic components are oxidized by acid and CO_2 is extracted. I tested the suitability of two oxidants with national reference standard materials. The carbon content of used chemicals affects the efficiency of chemical recovery, the limit of detection, and it can lower the purity and usability of the extracted carbon sample.

To eliminate these interfering effects, I carried out some tests to identify the source of contamination and to optimize the quality and quantity of the used chemicals.

After the achievement of suitable background for this sample preparation method, it can be applicable not only for nuclear environment protection but also for determining the radiocarbon age of older waters.

„PREPARED WITH THE PROFESSIONAL SUPPORT OF THE DOCTORAL STUDENT SCHOLARSHIP PROGRAM OF THE CO-OPERATIVE DOCTORAL PROGRAM OF THE MINISTRY OF INNOVATION AND TECHNOLOGY FINANCED FROM THE NATIONAL RESEARCH, DEVELOPMENT AND INNOVATION FUND”

⁷⁹Se MEGHATÁROZÁSA RADIOAKTÍV HULLADÉK MÁTRIXBÓL

**Brezovcsik Károly¹, Zákány Loránd¹, Sándorné Mogyorósi Magdolna¹, Nemes Zoltán¹,
Veres Mihály¹, Szűcs Zoltán¹**

¹Isotoptech Zrt.

brezovcsikkaroly@isotoptech.hu

Az atomerőművek működése során a fűtőelemekből többféle radioizotóp keletkezik. Ezeknek a mennyiségét a hűtővizekben az erőmű működése során folyamatosan nyomonkövetik. Az üzemeltetés során keletkező radioizotópokkal szennyezett terméket megfelelően tárolják, küldik radioaktív hulladék tárolókba. A radioizotópok közül számos könnyen és jól mérhető (¹³⁷Cs, ⁶⁰Co), viszont több olyan izotóp van amelyek nehezen mérhetőek (¹²⁹I, ³⁶Cl, ¹⁰⁷Pd, ⁷⁹Se).

A ⁷⁹Se ($T_{1/2}=3,27 \times 10^5$ év) tiszta bétabomló ($E_{\beta}=0,2$ MeV, nincs γ vonala), mely az ²³⁵U hasadása során keletkezik kis képződési valószínűséggel. A nukleáris hulladéklerakók kezelése szempontjából fontos, hosszúéletű radionuklidnak számít. A ⁷⁹Se meghatározásához a szelén dúsítására van szükség. A szelént a mintákból HCl-HBr közegből, desztillációval nyertük ki, majd hidroxilamin és titán-triklorid segítségével elemi szelénre redukáltuk, majd kiszűrtük a desztillátumokból. Az egyes elválasztási lépések hozamának nyomon követésére ⁷⁵Se gamma-sugárzó izotópot alkalmaztunk. Minden mintákhoz hordozóként makro-mennyiségű szelenitet (NaHSeO₃) is adtunk, hogy a reakciók szemmel is nyomon követhetők legyenek, illetve lejátszódjanak. A végső mérések folyadék szcintillációs spektrométerrel történtek.

MEASUREMENT OF ^{79}Se FROM RADIOACTIVE WASTE MATRIX

**Károly Brezovcsik¹, Loránd Zákány¹, Magdolna Sándorné Mogyorósi¹, Zoltán Nemes¹,
Mihály Veres¹, Zoltán Szűcs¹**

¹*Isotoptech Zrt.*

brezovcsikkaroly@isotoptech.hu

During the operation of nuclear power plants, several radioisotopes are formed from fuel elements. The amount of these in the cooling waters is constantly monitored during the operation of the power plant. The product contaminated with radioisotopes generated during operation is properly stored and sent to radioactive waste repositories. Many of the radioisotopes are easily and well measurable (^{137}Cs , ^{60}Co), but there are several isotopes that are difficult to measure (^{129}I , ^{36}Cl , ^{107}Pd , ^{79}Se).

^{79}Se ($T_{1/2}=3,27 \times 10^5$ years) is a pure beta decay ($E_{\beta} = 0.2$ MeV, no γ line) that occurs during fission of ^{235}U with low probability of formation. It is an important long-lived radionuclide for the management of nuclear waste disposal sites.

Selenium enrichment is required to determine ^{79}Se . Selenium was extracted from the samples by HCl-HBr medium distillation, and then it was filtered off in elemental form from the distillates using hydroxylamine/titanium trichloride reducers. ^{75}Se gamma-emitting isotope was used to monitor the yield of each separation step. Macro-amounts of selenite (NaHSeO_3) were also added to the samples as a carrier so the chemical reactions could be monitored and performed. Measurements were performed with a liquid scintillation spectrometer.

GYORS ^{90}Sr MEGHATÁROZÁS TÖMEGSPEKTROMETRIÁS MÓDSZEREKKEL

Kávási Norbert¹, Marko Štok¹, Sarata Kumar Sahoo²

¹ *Jožef Stefan Institute, 1000 Ljubljana, Slovenia*

² *National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology (QST)
263-8555 Chiba, Japan*

e-mail: norbert.kavasi@ijs.si

^{90}Sr meghatározása általában radiometrikus módszerekkel történik, a ^{90}Sr radioaktív bomlása során felszabaduló béta részecskék detektálása révén. Ugyanakkor az utóbbi években egyre több sikeres ^{90}Sr mérés került publikálásra tömegspektrometriai eszközökkel, köszönhetően az újabb detektor fejlesztéseknek és a spektrális interferenciát jelentősen csökkentő technikai megoldásoknak [1].

A radiometrikus módszerekkel szemben a tömegspektrometriás módszerek legfőbb előnye a rövid mérési idő (néhány perc) ami lehetővé teszi nagy számú minta analizálását. Nukleáris baleset esetén kritikus fontosságú a döntéshozókat minél gyorsabban ellátni megbízható információval a radioaktív szennyezettség mértékére vonatkozóan. Ennek az igénynek a hatására egy új trend fedezhető fel a szervesetlen tömegspektrometria területén, ahol is egyre több eszköz kerül tanulmányozásra és tesztelésre a minél gyorsabb ^{90}Sr meghatározása érdekében [2].

A pontosság, precizitás és detektálási határ szempontokat figyelembe véve a tömegspektrometriás módszerek versenyképesek a klasszikus radiometrikus módszerekkel, amit egy a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség által szervezett független jártassági teszt eredményei is bizonyítottak [3].

Jelen munkában a tömegspektrometria (hő ionizációs és induktív csatolású plazma) legújabb módszerfejlesztési eredményei kerülnek bemutatásra a ^{90}Sr meghatározásának területéről.

Köszönetnyilvánítás

Ezen projekt az Európai Unió (European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement No 101003359) támogatásával valósult meg.

REFERENCES

1. W. Bu et al., "Mass spectrometry for the determination of fission products ^{135}Cs , ^{137}Cs and ^{90}Sr : A review of methodology and applications," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, 119, pp. 65-75 (2016).
2. J. Feuerstein et al., "Determination of ^{90}Sr in soil samples using inductively coupled plasma mass spectrometry equipped with dynamic reaction cell (ICP-DRC-MS)," *J Environ. Radioact.*, 99 (11), pp. 1764-1769 (2008).
3. N. Kavasi et al., "Accurate and precise determination of ^{90}Sr at femtogram level in IAEA proficiency test using Thermal Ionization Mass Spectrometry," *Sci. Report*, DOI: 10.1038/s41598-019-52890-3 (2019).

RAPID ^{90}Sr ANALYSIS WITH INORGANIC MASS SPECTROMETRY

Norbert Kávási¹, Marko Štrok¹, Sarata Kumar Sahoo²

¹ *Jožef Stefan Institute, 1000 Ljubljana, Slovenia*

² *National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology (QST)
263-8555 Chiba, Japan*

e-mail: norbert.kavasi@ijs.si

Radiometric methods have been mainly used for ^{90}Sr measurement, detecting beta particles emitted by the radioactive decay of ^{90}Sr with different types of detectors. In recent years, owing to the significant developments in sample introduction, in addition to detector and interference removal techniques, many successful ^{90}Sr determinations have been reported using mass spectrometry instruments [1].

The main advantage of mass spectrometry methods over radiometric methods is the short analysis time, e.g. 20-30 minutes, which allows for a large sample throughput. In a nuclear accident situation, it is critical to support decision-makers quickly with reliable information regarding the degree of radioactive contamination. This demand has opened a new trend in mass spectrometry, motivating the study and improvement of the abilities of mass spectrometry instruments for rapid radionuclide determinations of ^{90}Sr [2].

Considering the accuracy, precision and detection limit, recently developed mass spectrometry methods are very competitive with the traditional radiometric methods as it was confirmed by an independent proficiency test organized by IAEA [3].

In this work, the latest development of mass spectrometry method (Thermal Ionization Mass Spectrometry, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) for ^{90}Sr analysis will be presented.

ACKNOWLEDGMENTS

This project has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement No 101003359.

REFERENCES

1. W. Bu et al., "Mass spectrometry for the determination of fission products ^{135}Cs , ^{137}Cs and ^{90}Sr : A review of methodology and applications," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, 119, pp. 65-75 (2016).
2. J. Feuerstein et al., "Determination of ^{90}Sr in soil samples using inductively coupled plasma mass spectrometry equipped with dynamic reaction cell (ICP-DRC-MS)," *J Environ. Radioact.*, 99 (11), pp. 1764-1769 (2008).
3. N. Kavasi et al., "Accurate and precise determination of ^{90}Sr at femtogram level in IAEA proficiency test using Thermal Ionization Mass Spectrometry," *Sci. Report*, DOI: 10.1038/s41598-019-52890-3 (2019).

**2021. október 20.
szerda**

⁹³Mo ÉS ⁹⁴Nb MEGHATÁROZÁSA NUKLEÁRIS REAKTOR LESZERELÉSI HULLADÉKÁBAN

Osváth Szabolcs*, Per Roos, Nikola Markovic, Gunnar Jakobs, Jixin Qiao, Xiaolin Hou

DTU Nutech (DTU Risø Campus), Roskilde, Dánia

**Jelenlegi munkahely: Nemzeti Népegészségügyi Központ, Budapest*

Atomerőművekben a Mo és a Nb szerkezeti anyagok ötvözőjeként fordul elő. A 14,65%-os természetes gyakoriságú ⁹²Mo neutronaktivációs terméke a ⁹³Mo, míg a 100%-os természetes gyakoriságú ⁹³Nb-é a ⁹⁴Nb. Mivel a ⁹³Mo és a ⁹⁴Nb felezési ideje egyaránt hosszú ($(4,0 \pm 0,8) \times 10^3$ illetve $(2,03 \pm 0,16) \times 10^4$ év); ezek a radionuklidok a nukleáris erőművek (elsősorban leszerelési) hulladékaiban figyelmet érdemelnek.

A ⁹³Mo elektronbefogással bomlik, ezért mérése nagyon nehéz; Röntgen-spektrometria, folyadékszcintilláció (LSC) illetve tömegspektrometria (ICP-MS) jöhet szóba. Kémiai elválasztásra (a mintamátrix zavaró komponenseinek eltávolítására) mindegyik mérés technika alkalmazása előtt szükség van. A ⁹⁴Nb β^- -bomló ($E_{\beta, \max} = 470$ keV). Mérése a nagy gyakoriságú γ -vonalainak köszönhetően γ -spektrometriával könnyen megoldható, de kémiai elválasztásra többnyire nála is szükség van, ugyanis a nukleáris erőművi minták több γ -sugárzó komponensének (elsősorban a ⁶⁰Co-nak) az aktivitása nagyságrendekkel nagyobb a ⁹⁴Nb aktivitásánál.

Nukleáris létesítmények leszerelési mintái esetében a ⁹³Mo és a ⁹⁴Nb meghatározásához az eddig publikált módszereknél hatékonyabb eljárásokra van szükség, ugyanis egyes radionuklidok (pl. ⁵⁵Fe, ⁶⁰Co, ¹²⁵Sb, ⁶⁵Zn) aktivitása akár 3-8 nagyságrenddel is felülmúlhatja a vizsgálandó radionuklidok aktivitását. Ezért egy új módszert fejlesztettünk ki erre a célra.

Egy nukleáris erőmű számos mintáját megelemeztük. Minden mintát királyvízben illetve HF-ban roncsoltunk, majd bepárlás után híg HF-ban oldottunk. A Mo-t és a Nb-ot egy kombinált kromatográfiás eljárással választottuk el a mátrixtól és a mérést zavaró radionuklidoktól.

Az aktivitás zömét kationcserélő oszlopon távolítottuk el, ugyanis a legtöbb aktivációs termék (⁵⁴Mn, ⁵⁵Fe, ⁶⁰Co, ⁵⁹Ni, ⁶³Ni, ⁶⁵Zn) kationos formájú, tehát kationcserélőn megkötődik. Ellenben a Mo és a Nb anionokat képeznek (pl. MoF_7^- , MoOF_5^- , MoO_2F_3^- , $\text{MoO}_2\text{F}_4^{2-}$; NbF_6^- , NbOF_5^{2-}), tehát átfolyanak az oszlopon – csakúgy, mint a ⁹³Zr és a ⁹⁹Tc anionos komplexei (ZrF_6^{2-} ; TcO_4^-).

A Zr, a Mo és a Nb egymástól és a többi komponens-től való elválasztása TEVA oszlopon történt. Az egyes ionoknak az oszlophoz való affinitása eltér, ennek következtében a zavaró komponensek többsége eltávolítható. Ez után – a γ -sugárzó komponensektől való hatékony elválasztásnak köszönhetően – a ⁹⁴Nb γ -spektrometriával mérhető.

Az elválasztott ⁹³Mo-nek az LSC mérés előtt további tisztításra van szüksége (elsősorban a ¹²⁵Sb miatt), ezért bepárlás után híg HNO₃-ban oldva egy alumina (Al₂O₃) oszlopra töltöttük; majd híg HNO₃-as mosás után az oszlopon megkötött ⁹³Mo-t NH₃ oldattal eluáltuk. Ezt a frakciót bepárlás után vízben vettük fel, majd szcintillációs kottéllal elegyítve LSC készülékben mértük.

A Mo és a Nb visszanyerését az eljárás elején és végén mért stabil Mo- és Nb-koncentrációkból számoltuk. A méréseket ICP-OES készülékkel végeztük, a visszanyerések 30% fölöttinek bizonyultak. A fontos zavaró radionuklidok dekontaminációs tényezői jellemzően 10⁵-nél nagyobbak voltak.

Egy protonokkal besugárzott Nb céltárgy darabjait feldolgozva tiszta ⁹³Mo oldathoz jutottunk, aminek az aktivitását HPGe detektoros Röntgen-spektrométerrel (a ⁹³Mo Röntgen-vonalait mérve) határoztuk meg. Ezt az oldatot használtuk az LSC készülék kalibrálásához és a ⁹³Mo kvantitatív meghatározásához.

DETERMINATION OF ^{93}Mo AND ^{94}Nb IN DECOMMISSIONING WASTE FROM A NUCLEAR REACTOR

Szabolcs Osváth*, Per Roos, Nikola Markovic, Gunnar Jakobs, Jixin Qiao, Xiaolin Hou

DTU Nutech (DTU Risø Campus), Roskilde, Denmark

**Present affiliation: National Public Health Center, Budapest*

Mo and Nb are both alloying components of structural materials used in nuclear power plants. The activation product of stable ^{92}Mo (whose abundance is 14.65%) is ^{93}Mo , the activation product of stable ^{93}Nb (whose abundance is 100.0%) is ^{94}Nb . Both ^{93}Mo and ^{94}Nb have long half-lives ($(4.0\pm 0.8)\times 10^3$ years and $(2.03\pm 0.16)\times 10^4$ years, respectively); so they are important contributors of nuclear power plant wastes (especially dismantling wastes).

As ^{93}Mo decays by electron capture; its proper detection is very difficult. X-ray spectrometry, LSC and mass spectrometry (ICP-MS) can be used, but chemical separation is needed to separate ^{93}Mo from the matrix and interferences before detection. ^{94}Nb decays by β -decay ($E_{\beta,\text{max}} = 470$ keV), but its determination is less challenging than that of ^{93}Mo , as ^{94}Nb can be measured by γ -spectrometry using its intensive γ -lines. However, chemical separation is typically needed before measurement, as activities of other γ -emitting activation products being present in a nuclear power plant sample (mainly ^{60}Co) can be higher with orders of magnitude.

Although some methods have been reported for determination of these radionuclides, a more thorough isolation is required in case of nuclear decommissioning waste, where activities of ^{55}Fe , ^{60}Co , ^{125}Sb , ^{65}Zn and many other radionuclides are 3-8 orders of magnitude higher, than that of the analytes. So a new method for this purpose was developed.

Several metallic samples from a nuclear power plant were analyzed. Each sample was dissolved using aqua regia and HF, and prepared in diluted HF acid for separation. A combined chromatographic separation procedure was applied to separate Mo and Nb from the matrix and interfering radionuclides.

The majority of activity was removed using cation exchange chromatography, as the activation products of most metallic components (^{54}Mn , ^{55}Fe , ^{60}Co , ^{59}Ni , ^{63}Ni , ^{65}Zn) were retained on a cation exchange resin as cations. However, Mo and Nb as anions (e. g. MoF_7^- , MoOF_5^- , MoO_2F_3^- , $\text{MoO}_2\text{F}_4^{2-}$; NbF_6^- , NbOF_5^{2-}) pass through the cation exchange column and remain in effluent; just like anion complexes of ^{93}Zr and ^{99}Tc (ZrF_6^{2-} ; TcO_4^-).

Separation of anions of Zr, Mo and Nb from each other and from other interferences was performed utilizing the different affinities of these anions to TEVA resin. By this procedure most of interferences can be removed. Due to the removal of the main γ -emitters at this stage, ^{94}Nb in the effluent can directly be measured using γ -spectrometry.

For further purification (mainly from ^{125}Sb) before the LSC measurement, the separated ^{93}Mo was prepared in a diluted HNO_3 solution, and loaded onto an alumina (Al_2O_3) column. After rinsing with diluted HNO_3 , the adsorbed ^{93}Mo was finally eluted with NH_3 solution. This effluent was concentrated and prepared in water for LSC measurement after adding scintillation cocktail.

The recoveries of Mo and Nb in the whole procedure were determined by measuring stable Mo and Nb in the initial and separated solutions using ICP-OES, and found to be more than 30 %. The decontamination factors for the key interfering radionuclides were higher than 10^5 .

An internal solution of ^{93}Mo was prepared from a proton irradiated Nb target, and standardized using X-ray spectrometry using a HPGe detector (to determine the activity of ^{93}Mo due to its X-ray radiation). This solution was used for the calibration of the LSC instrument and quantitative measurement of ^{93}Mo in the separated sample solutions.

GYORS MÓDSZER NEPTÚNIUM(IV) ELVÁLASZTÁSÁRA CSAPVÍZBŐL TEVA/(DGA+TRU) TANDEM OSZLOPON

Papp István^{1,2}, Vajda Nóra^{2,3}

¹Isotoptech Zrt., 4001 Debrecen, Pf. 390

²Debreceni Egyetem Kémia Tudományok Doktori Iskola, 4002 Debrecen, Pf. 400,

³Radanal Kft., 1121 Budapest, Konkoly-Thege M. út 29-33., XXI/101., H

A neptúnium lényegesen mobilisabb a környezetben, mint a többi aktinoida, ezért monitorozása kiemelt jelentőségű a nukleáris létesítmények és radioaktív hulladéktárolók környezeti- és sugárbiztonsága szempontjából. A Np környezeti mintákból való meghatározása - többi transzurán elemhez hasonlóan – nem könnyű feladat, dúsítási és elválasztási módszerek nélkül szinte lehetetlen.

Az extrakciós kromatográfiás módszereket széles körben használják az aktinoidák elválasztására. A 4-vegyértékű aktinoidák elválasztására leggyakrabban kvaterner aminokat (pl. TEVA gyanta), trialkil-foszfónátokat (pl. UTEVA gyanta), karbamoil-metil-foszfinoxidokat (TRU) és tetraalkil-diglikol-amidokat használnak. Az utóbbi időben megjelentek a kevert gyanták is, pl. a Triskem TK221, ami TRU és DGA gyanták keveréke. E gyanták magas analitikai hozamot biztosítanak jó szelektivitás mellett, ezért, megbízható és hatékony elválasztási műveleteket tesznek lehetővé. Legjobb tudásunk szerint még nem történtek kísérletek a Np elválasztására TEVA/TK221 oszlopokon. Jelen tanulmányban a csapvízből történő neptúnium (IV) elválasztási kísérletünk eredményét mutatjuk be.

800 ml csapvizet ²³⁷Np (0,1 Bq) és ²³⁹Np (2 Bq) nyomjelzőkkel jelöltünk. A neptúniumot Ca-foszfátos együttleválasztással dúsítottuk, majd a csapadékot salétromsavban oldottuk. Az oxidációs állapot beállítása után sorba kötött TEVA/TK221 oszlopokon választottuk el az aktinoidákat. A Np(IV), a Th(IV) és a Pu(IV) a TEVA gyantán kötődött meg, az U(VI) és az Am(III) pedig a TK221 gyantán. A két oszlopról külön-külön eluáltuk az aktinoidákat [1]. Az eluátumokból NdF₃ mikrocsapadékot együttleválasztással készítettük az alfa-forrásokat. A Np(IV) visszanyerése a saját frakciójából 97% volt, a többi frakció nem tartalmazott neptúnium szennyezést. E biztató előzetes eredmények után bonyolultabb mátrixokkal (tengervíz, talaj, üledék) tervezzük folytatni a kísérleteket.

[1] N. Vajda et al. (RadAnal): “Report: Investigation on TEVA/TK221 resins for separation of actinides”, Budapest, April 2021.

RAPID SEPARATION OF NEPTUNIUM(IV) FROM TAP WATER ON TEVA/(DGA+TRU) STACKED COLOUMNS

Papp, István^{1,2}, Vajda, Nóra^{2,3}

¹*Isotoptech Ltd., P.O. Box 390, H-4001 Debrecen, Hungary*

²*University of Debrecen Doctoral School of Chemistry, P.O. Box 400, H-4002 Debrecen, Hungary*

³*Radanal Ltd., 1121 Budapest, Konkoly-Thege M. út 29-33., XXI/101., Hungary*

Environmental monitoring of neptunium at nuclear facilities is substantial, since Np is significantly more mobile in the environment than other actinides. Like other transuranic elements, determination of Np in environmental samples is challenging, preconcentration and separation procedures are crucial.

Extraction chromatographic methods are widely used in radioanalytical methods for the separation of actinides. The most commonly used extractants for the separation of tetravalent actinides are quaternary amines (e.g. TEVA resin), trialkyl-phosphonates (e.g. UTEVA resin), carbamoyl-methyl-phosphine-oxides (e.g. TRU resin), and tetraalkyl-diglycolamides (e.g. DGA resins). Recently, mixed resins became available such as Triskem TK221, a mixture of DGA and TRU resins. The advantages of mixed resins are the improved selectivity and high recovery, thus making effective and reliable analytical procedures possible.

According to our best knowledge, no Np experiments with TEVA/TK221 stacked columns were made before. In this study, an experiment of Np(IV) separation from tap water matrix on a stacked TEVA/TK221 column is discussed.

800 ml tap water sample was spiked with ²³⁷Np (0,1 Bq) and ²³⁹Np (2 Bq) as tracers. A Calcium phosphate preconcentration procedure was followed by dissolution in nitric acid and redox state adjustment. Np(IV), Th(IV) and Pu(IV) were retained on TEVA resin, U(VI) and Am(III) were retained on TK221 resin. The stacked columns were separated and the actinides were sequentially eluted [1]. Alpha sources were prepared by NdF₃ micro-coprecipitation method. Np(IV) recovery was 97%. Other eluent fractions were free of Np contamination. These promising results encourage experiments with more difficult matrices, such as seawater, soil and sediment samples.

[1] N. Vajda et al. (RadAnal): "Report: Investigation on TEVA/TK221 resins for separation of actinides", Budapest, April 2021.

NEMZETKÖZI KITEKINTÉS, LESZERELÉSI TAPASZTALATOK

Répánszki Réka

Országos Atomenergia Hivatal

2019. októberében 2 hetet töltöttem Japánban, NAÜ-tanulmányúton, melynek alapja a 2018. év végén kiadott INSAG 27-jelentés volt. A jelentés a Fukushima Dai-ici Erőmű balesetét és annak következményeit, tanulságait dolgozza fel. Az események után Fukushima prefektúra vezetése úgy döntött: leszereli a sérült, valamint a rendben leállt és lehűtött Dai-ici erőműveket. A tartomány szennyezett területeinek dekontaminálásához és a települések helyreállításához külön hulladéklerakót hoztak létre, míg az erőművek leszerelését a telephelyeken belüli hulladékkezelő és tároló létesítményekben oldják meg. Előadásomban szeretném bemutatni a Fukushima Dai-ici Erőműben eddig végrehajtott intézkedéseket, a leszerelési munkálatokat, a további terveket, kutatási eredményeket, továbbá a médiából is ismert problémák kezelését, egy dózistérképet és a sérült reaktorok jelenleg ismert állapotát.

Az előadás második felében, az ukrán hatóság jóvoltából, a Csernobili Atomerőmű leszerelési stratégiáját és ütemtervét mutatom be. 2000-ben állították le az utolsó blokkot, mellyel elmondható, hogy mára az atomerőmű összes blokkja már hideg, hűtött leszerelésre váró állapotban van. A "szoviet hagyatéék" a nem hétköznapi problémák és a költségek óriási hátránnyal indították el az ukrán hatóság legkomolyabb feladatát. Szeretném bemutatni hol járnak most, illetve milyen további tervek vannak a leszerelés utáni telephelyre.

INTERNATIONAL OUTLOOK, DECOMMISSIONING EXPERIENCES

Réka Répánszki

Hungarian Atomic Energy Authority

In October 2019, I spent 2 weeks in Japan on an IAEA workshop which was based on the INSAG 27 report (issued at the end of 2018). The report deals with the Fukushima Dai-ici Nuclear Power Plant accident and its consequences and lessons learned. After the accident, the leadership of Fukushima Prefecture decided to decommission the damaged Dai-ici and the shut down and cooled down Dai-ici NPP. Separate radioactive waste repository had been set up for processing and storing waste from the decontamination of contaminated sites in the prefecture, while the waste from decommissioning of power plants will be treated in on-site waste management and storage facilities. In my presentation, I would like to present the actions that have been carried out up to now at the Fukushima Dai-ici Power Plant, the decommissioning work, further plans and research results. In addition, the management of other issues well known from the media, a dose map, and the current state of damaged reactors.

In the second half of the presentation, thanks to the Ukrainian Authority, I will present the strategy and timetable for the decommissioning of Chernobyl Nuclear Power Plant. The last unit was shut down in 2000, which means that by now all units of the nuclear power plant are already in a cold, cooled-down state. The "Soviet heritage", with its extraordinary problems and costs, gave the Ukrainian authorities' most serious task at a huge disadvantage. Photographic report and where they are now, with further plans for a post-decommissioning site will be presented.

VÍZBEN OLDOTT FLUOROKINOLON ANTIBIOTIKUMOK ELTÁVOLÍTÁSA IONIZÁLÓ SUGÁRZÁSSAL

**^{1,2}Tegze Anna, ¹Kovács Krisztina, ¹Homlok Renáta, ^{1,3}Tóth Tünde, ¹Wojnárovits László,
^{1,2}Takács Erzsébet**

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

²Óbudai Egyetem, 1034 Budapest, Bécsi út 96b.

³Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, 1111 Budapest, Szent Gellért tér 4.

A fluorokinolon antibiotikumokat hagyományos szennyvízkezelő eljárásokkal nem lehet teljes mértékben eltávolítani a szennyvizekből. Munkánk célja két gyakran alkalmazott fluorokinolon típusú antibiotikum, a ciprofloxacín és norfloxacín eltávolítása vizes oldatban nagyenergiájú ionizáló sugárzással. Az eredmények azt mutatták, hogy a fluorokinolonok hatékonyan távolíthatóak el ionizáló sugárzással. 0,5 kGy elnyelt dózis alkalmazásával 70%-nál nagyobb eltávolítási arány érhető el, míg 2 kGy hatására a kiindulási anyag koncentrációja a kimutatási határnál kisebb, mindeközben a mineralizáció és az oxidáltság mértékei a kiindulási értékek 40, illetve 50%-ára csökkentek. Impulzusradiolízis kísérletekben többféle köztermék felépülését és lecsengését figyeltük meg. A fluorkinolonok és a hidroxilgyök reakciója során egy átmeneti fényelnyelési sáv jelenik meg 425 nm körül, míg a hidratált elektronok reakcióiban egy jól elkülöníthető abszorpciós sáv jelenik meg 600 nm körüli maximummal. A hidroxilgyök reakciója esetében számolt sebességi állandók értékei ciprofloxacínra $7,2 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ és norfloxacínra $5,5 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$. A hidratált elektron reakciója során mért sebességi együttható értékek ciprofloxacínra $8,2 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ és norfloxacínra $7,3 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$. A reakciósebességi állandók kevesebb, mint egy nagyságrenddel kisebbek, mint a diffúzió kontrollált határ, tehát a diffúzió és a kémiai reaktivitás is befolyásolja a reakciók lefolyását.

A lebontást követően számos bomlásterméket határoztunk meg LC-MS/MS módszerrel. Feltételezhető a termékek szerkezete alapján, hogy csökkent vagy megszűnt az antibakteriális aktivitásuk. A bomlás során elsősorban hidroxilált termékek, dezetilén-ciprofloxacín és -norfloxacín, a kiindulási vegyületek antranilsav analógjai és defluorozott termékei keletkeznek. A biológiai lebonthatóságot a biológiai és kémiai oxigén igény arányából (BOI₁₀/KOI) határoztuk meg. A kiindulási antibiotikumok és a lebontás kezdeti lépéseiben keletkező termékek nem bizonyultak biodegradálhatónak. A besugárzott mintákban jelentősen nőtt a biológiai bonthatóság a dózis növelésének függvényében egészen 4 kGy-ig, ahol elérte a maximumot. A 4 és a 6 kGy-re kapott értékek között nem volt számottevő különbség. A maximális BOI₁₀/KOI érték a ciprofloxacín esetében 0,09, a norfloxacínra pedig 0,16. A *Vibrio fischeri* akut toxicitási tesztek alapján a kezdeti termékek toxikusabbak a kiindulási vegyületeknél, azonban az elnyelt dózis növelésével a toxikus hatás csökkenthető. Az antibakteriális aktivitás mérésekor azt tapasztaltuk, hogy a kiindulási anyag eltávolításával párhuzamosan, 2 kGy elnyelt dózisonál megszűnt az antibakteriális aktivitás. Ez az eredmény összhangban van azzal, amit a bomlástermékek szerkezete alapján feltételeztünk.

RADIATION INDUCED DEGRADATION OF FLUOROQUINOLONE ANTIBIOTICS IN AQUEOUS SOLUTION

^{1,2}Anna Tegze, ¹Krisztina Kovács, ¹Renáta Homlok, ^{1,3}Tünde Tóth, ¹László Wojnárovits, ^{1,2}Erzsébet Takács

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

²Óbudai University, 1034 Budapest, Bécsi út 96b.

³Budapest University of Technology and Economics, 1111 Budapest, Szent Gellért tér 4.

Conventional wastewater treatment plants remove fluoroquinolone antibiotics from wastewater with low efficiency. In this work we show that using the ionizing radiation induced degradation the two investigated fluoroquinolone antibiotics, ciprofloxacin and norfloxacin can be completely eliminated in aqueous solutions. The results showed that 0.5 kGy absorbed dose was sufficient to achieve a percentage removal of more than 70%. Complete elimination needed prolonged irradiation, the antibiotic concentration was lower than the detection limit at 2 kGy absorbed dose. At this dose the degrees of mineralization and oxidation were low (40% and 50%, respectively). Short-lived intermediates (radicals) were studied with the pulse radiolysis technique. Absorption bands of several intermediates were observed on the pulse radiolysis spectra. During the reaction of hydroxyl radical, the build-up of an intermediate with a maximum at 425 nm is seen. During the reaction of hydrated electron, there was a well-separated absorption band with a maximum around 600 nm. The rate constants were $7.2 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ and $5.5 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ for hydroxyl radical reaction and $8.2 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ and $7.3 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ for hydrated electron reaction of ciprofloxacin and norfloxacin, respectively. These values are less than an order of magnitude lower than the diffusion controlled limit showing that both diffusion and chemical reactivity have some role in controlling the rate constants.

Several degradation products were separated and identified by LC-MS/MS method. Based on their structures the products presumably have no antibiotic effect or have lower antibacterial activity. The main degradation products were hydroxylated variations of the starting compounds, desethylene-ciprofloxacin and -norfloxacin, defluorinated products and anthranilic acid analogues of ciprofloxacin and norfloxacin. Biodegradability was determined from the ratio of biological and chemical oxygen demand values ($\text{BOD}_{10}/\text{COD}$). The biodegradability of the original compounds and the degradation products formed at lower doses was very low. Significant increase in $\text{BOD}_{10}/\text{COD}$ ratio was seen at higher doses, the maximum was at 4 kGy. There is no significant difference between the values obtained for 4 and 6 kGy. The $\text{BOD}_{10}/\text{COD}$ ratio at 6 kGy was 0.09 and 0.16 for ciprofloxacin and norfloxacin respectively. Based on *Vibrio fischeri* toxicity tests, the early degradation products are more toxic than the initial fluoroquinolones. However, the toxicity decreased by prolonged irradiation. In the case of the antibacterial susceptibility testing the antibacterial activity disappeared parallel with the removal of initial molecules at 2 kGy. The results are in accordance with what was assumed based on the structure of the degradation products.

β-BLOKKOLÓK BOMLÁSI REAKCIÓI NAGYENERGIÁJÚ IONIZÁLÓ SUGÁRZÁS HATÁSÁRA VIZES OLDATOKBAN

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

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

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

A β-receptor-blokkolók széles körben alkalmazhatók szív- és érrendszeri megbetegedések terápiás kezelésére. Jelentős mértékű felhasználásuk és a vízkezelésben használatos kevésbé hatékony tisztítási módszerek miatt kimutathatók a vízi környezetben [1,2]. Eltávolítási hatékonyságukat már részletesen vizsgálták az irodalomban különböző nagyhatékonyságú oxidációs eljárások alkalmazásával [3-5].

E tanulmány célja két gyakran használt β-blokkoló, az atenolol és a propranolol bomlási folyamatainak nyomon követése sugárkémiailag alkalmazásával, valamint a kiindulási molekulák és a keletkező bomlástermékek jellemzése a szennyvízkémiában használatos összegparaméterek segítségével. A bomlás során keletkező gyökök és a lejátszódó lehetséges reakciók értelmezésére külön hangsúlyt fektettünk.

A besugárzás során a hidroxilgyökök reakciói a jellemzőek, ezek addícióval és H-absztrakcióval játszódnak le, a reakciók mintegy 85%-ban az aromás gyűrűn mennek végbe addíció formájában. A H-absztrakció főként a célvegyület oldalláncán következik be, mely során ketil, α-aminoalkil és aminium típusú gyökök keletkezhetnek. Összehasonlítva a sebességi együtthatókat, a propranolol reakciója (sebességi állandó, $7.55 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$) nagyobb sebességgel játszódik le az atenololhoz képest ($4.80 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$). Ez a reaktivitásbeli különbség a propranolol kondenzált gyűrűjével magyarázható, mely nagyobb elektronsűrűséggel rendelkezik az egyszerűbb benzolgyűrűhöz képest. A hidratált elektron reakciója propranolol esetén jelentős ($8.6 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$). Ahogy a kinetikai mérések alapján várható, mind az oxidáció, mind a mineralizáció nagyobb sebességgel játszódik le propranolol esetében. A propranolol bomlásakor, a kezdeti reakciók során nagy toxicitású termékek keletkeznek, ezek feltételezhetően hidroxil-csoportot tartalmazó naftalinszármazékok [6].

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] M. Maurer et al., *Water Research*, **2007**, *41*, 1614.
- [2] A. C. Alder et al., *Water Research*, **2014**, *44*, 936.
- [3] J. Santiago-Morales et al., *Applied Catalysis B: Environmental*, **2013**, *129*, 13.
- [4] Y. Chen et al., *Chemical Engineering Journal*, **2020**, *385*, 123884.
- [5] Y. Yang et al., *Water Research*, **2019**, *149*, 543.
- [6] S. Ren, P. D. Frymier, *Water Research*, **2002**, *36*, 4406.

HIGH ENERGY IONIZING RADIATION INDUCED DEGRADATION REACTIONS OF β -BLOCKERS IN AQUEOUS SOLUTIONS

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

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

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

β -blockers can be applied widely for therapy of cardiovascular diseases. They can be detected in the aquatic systems due to their considerable consumption and the less effective water purification treatments [1, 2]. Their elimination efficiency has already been investigated using Advanced Oxidation Processes in the literature [3-5].

In this study the degradation reactions of two known β -blockers, atenolol and propranolol were studied by transient kinetics and redox titration methods, the starting molecules and their degradation products were also featured by sum parameters used in wastewater analysis. The forming radicals and the presumable degradation mechanism were interpreted in details.

The $\cdot\text{OH}$ reactions take place on the aromatic ring by addition and on the side chain by H-abstraction. In the reactions in $\sim 85\%$ hydroxycyclohexydenyl radicals form. Ketyl, α -aminoalkyl and aminium type radicals may evolve in H-abstraction from the side chains. Compared the rate coefficients, the reaction between $\cdot\text{OH}$ and propranolol occurs with higher rate ($7.55 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$) than in the case of atenolol ($4.80 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$). This difference in reactivity can be elucidated by the condensed ring of propranolol having higher electron density compared to a simple benzene ring. Contribution of the hydrated electron to degradation of propranolol is significant ($8.6 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$). As it can be expected from the kinetic measurements, both oxidation and mineralization take place with higher rate in the case of propranolol. Degradation products with high toxicity form in degradation of propranolol suggesting the presence of hydroxylated naphthalene derivatives [6].

REFERENCES

- [1] M. Maurer et al., *Water Research*, **2007**, *41*, 1614.
- [2] A. C. Alder et al., *Water Research*, **2014**, *44*, 936.
- [3] J. Santiago-Morales et al., *Applied Catalysis B: Environmental*, **2013**, *129*, 13.
- [4] Y. Chen et al., *Chemical Engineering Journal*, **2020**, *385*, 123884.
- [5] Y. Yang et al., *Water Research*, **2019**, *149*, 543.
- [6] S. Ren, P. D. Frymier, *Water Research*, **2002**, *36*, 4406.

A KÖRNYEZETI SZEMPONTBÓL JELENTŐS KONCENTRÁCIÓJÚ ANTIBIOTIKUMOK HATÁSA A REZISZTENS/SZENZITÍV BAKTÉRIUMKULTÚRÁK POPULÁCIÓS ARÁNYÁRA, VALAMINT KEZELÉS GYORSÍTOTT ELEKTRONOKKAL SZENNYVÍZMÁTRIXBAN

**Homlok Renáta¹, Kiskó Gabriella², Kovács András³, Tóth Tünde^{1,4}, Dobó Viktória²,
Takács Erzsébet¹, Mohácsi-Farkas Csilla², Wojnárovits László¹, Szabó László^{1,5}**

¹*Energiatudományi Kutatóközpont, Energia- és Környezetbiztonsági Intézet, Sugárkémiai Laboratórium, H-1121 Budapest, Konkoly-Thege Miklós út 29-33.*

²*MATE Élelmiszertudományi és Technológiai Intézet, Élelmiszer-mikrobiológiai, Higiéniai és Biztonsági Tanszék, H-1118 Budapest, Somlói út 14-16.*

³*AEMI Atomenergia Mérnökiroda Kft., H-1121 Budapest, Konkoly-Thege Miklós út 29-33.*

⁴*Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Szerves Kémia és Technológia Tanszék, H-1111 Budapest, Szent Gellért tér 4.*

⁵*International Center for Young Scientists, National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan*

A szennyvíztisztító telepeken az antibiotikumokkal szembeni rezisztencia kialakulásának visszaszorításához elengedhetetlen a sokféle mikrobiális populációban található rezisztens baktériumok viselkedésének ismerete nyomnyi mennyiségű antibiotikum jelenlétében. Munkánk során a rezisztens/érzékeny *Staphylococcus aureus* együttes kultúrák populációdinamikáját vizsgáltuk. Egyrészt betekintést nyertünk a nyomnyi mennyiségekben előforduló antibiotikumok (piperacillin és eritromicin) baktériumokra gyakorolt hatásáról különböző szennyvízmátrixokban, másrészt az elektronsugárzás alkalmazhatóságáról is képet kaptunk az antibakteriális hatás megszüntetésére.

Eredményeink alapján az antibiotikumok nyomnyi mennyisége a rezisztens törzsre hat. Feltehetően olyan biológiai folyamatokat indít el a rezisztens baktériumokban, amelyek nem versenyelőnyt, hanem hátrányt jelentenek a szenzitív altípussal szemben, a szenzitív altípusra, úgy tűnik, a jelenlévő antibiotikum nyomnyi szintje nincs hatással. E körülmények populációdinamikára gyakorolt hatása csökken gyorsított elektronok alkalmazásakor, feltehetően annak következtében, hogy a szennyvízmátrix alkotóelemeinek (például a huminsavnak) bomlástermékei is hozzájárulnak a kémiai átalakulásokhoz.

Továbbá az is nyilvánvalóvá vált, hogy a nyomnyi mennyiségű antibiotikum jelenléte egyrészt biokémiai folyamatokat indít el a rezisztens altípusban, másrészt érzékenyíti a baktériumokat az elektronsugárzás során keletkező szabad gyökök támadásával szemben. A rezisztens baktériumok viselkedése környezeti körülmények között sejtszintű és populációs szinten egyértelműen nagyobb figyelmet érdemel.

ANTIBIOTICS IN WASTEWATER MATRIX AT ENVIRONMENTALLY RELEVANT CONCENTRATIONS AFFECT COEXISTING RESISTANT/SENSITIVE BACTERIAL CULTURES WITH PROFOUND IMPACT ON ELECTRON BEAM TREATMENT

Renáta Homlok¹, Gabriella Kiskó², András Kovács³, Tünde Tóth^{1,4}, Viktória Dobó², Erzsébet Takács¹, Csilla Mohácsi-Farkas², László Wojnárovits¹, László Szabó^{1,5}

¹*Institute for Energy Security and Environmental Safety, Centre for Energy Research, Konkoly-Thege Miklós út 29-33, H-1121 Budapest, Hungary*

²*Department of Food Microbiology, Hygiene and Safety, MATE Institute of Food Science and Technology*

³*Atomic Energy Engineering Company Ltd., Konkoly-Thege Miklós út 29-33, H-1121 Budapest, Hungary*

⁴*Department of Organic Chemistry and Technology, Budapest University of Technology and Economics, Szent Gellért tér 4, H-1111 Budapest, Hungary*

⁵*International Center for Young Scientists, National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan*

Antibiotic resistance containment strategies at wastewater treatment plants need to be supported by a firm knowledge of the behavior of resistant bacteria within a diverse microbial population in the presence of trace amount of antibiotics.

In this study via investigating the population dynamics of resistant/sensitive *Staphylococcus aureus* co-cultures in several model wastewater matrix systems, valuable insights were obtained into the effect of trace amount of antibiotics (piperacillin and erythromycin) on bacteria, and into the suitability of electron beam treatment (electron beam irradiation) as a remediation measure. It appears that environmentally relevant concentration levels of the antibiotic present in a wastewater matrix lead to a shift in the population in favor of the sensitive subtype, presumably on account of triggering protective biochemical processes in the resistant mutant, which confer no selective advantage since the sensitive strain remains unaffected in this concentration range. The impact of these conditions on the population dynamics can be diminished by using electron beam treatment, considering that degradation products from the wastewater matrix constituents (such as humic acid) might also have an effect.

Furthermore, it became also apparent that the presence of trace amount of antibiotics while triggers biological processes in the resistant subtype, concomitantly makes the bacteria more sensitive towards the attack of free radicals during electron beam treatment. The behavior of resistant bacteria under environmental conditions at the cellular and population level clearly merits more attention.

ALACSONY HÁTTÉRŰ GAMMA-SPEKTROMETRIAI MÉRŐRENDSZER TERVEZÉSE ÉS OPTIMALIZÁLÁSA TÖRVÉNYSZÉKI ÉS IN-SITU ANALITIKAI CÉLOKRA

Szarvas Csongor Kristóf¹, Kirchknopf Péter^{1,2}, Almási István², Dósa Gergely², Szabó Katalin Zsuzsanna², Nguyen Cong Tam², Völgyesi Péter², Radócz Gábor¹, Szalóki Imre¹

¹ *Nukleáris Technikai Intézet, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
1111 Budapest, Műegyetem rakpart 9.*

² *Sugárbiztonsági Laboratórium, Energiatudományi Kutatóközpont, Eötvös Loránd Kutatási Hálózat
1121 Budapest, Konkoly-Thege Miklós út 29-33.*

Alacsony háttérű gamma-spektrometriai mérőhelyekre sok területen szükség van a környezeti minták radioaktivitásának elemzésétől a törvényszéki analitikai vizsgálatokig. Az ilyen jellegű vizsgálatokat általában kis radioaktivitású mintákon végzik, amely feladathoz kiemelt fontosságú az optimálisan kialakított alacsony háttérű gamma-spektrometriai mérőhelyek alkalmazása. Az ilyen körülmények között végzett gamma-spektrometriai mérések során fellépő egyik zavaró hatás a természetes bomlási sorozatok izotópjainak gamma-sugárzása, amelyek közül a legjelentősebbek a radon és leányelemei. Ezen izotópok jelenléte jelentősen befolyásolja az uránminták gamma-spektrometriai módszerrel történő életkor-meghatározásának pontosságát, mivel a technika az uránból származó radon leányelemek gamma-vonalainak detektálásán alapul. Az említett minták esetében kulcsfontosságú tudni, hogy az időbe nem állandó mennyiségű (a mért mintától eltérő forrásból származó) radon leányelemei hogyan járulnak hozzá a mért spektrumhoz. Ennek a hatásnak a jellemzéséhez meg kell határozni a használt detektor 4π -detektálási határfokát, amelyet Monte-Carlo szimulációkkal lehet kiszámítani. Kutatásunk során az Energiatudományi Kutatóközpont Sugárbiztonsági Laboratóriumának egy alacsony háttérű kamráját, valamint a labor által az említett mérési rutinokhoz használt HPGe detektort vizsgáltuk. Először a detektor pontos szimulációs modelljét készítettük el, elsőként a gyártó által biztosított detektorspecifikáció alapján. A számítások validálását röntgenradiográfiás felvételek, valamint ismert gamma-energiájú izotópok pontforrásaival végzett relatív hatásfokmérésekkel végeztük el. Az optimalizált modellel szimulált hatásfokértékek a 26 keV (^{241}Am) és az 1332 keV (^{60}Co) közötti energiatarományban minden energián a mért értékekkel 5%-on belüli egyezést adnak. A modell jóságát egy szegényített uránpellet urántömegének meghatározására elvégzett rutinnal is igazoltuk. A vizsgálat során összehasonlítottuk egy hengeres forrásra, valamint egy önabszorpció korrekciójával elvégzett pontforrásra vett hatásfokértékekből kapott eredményeket, ami alapján az előbbi módszert bizonyult pontosabbnak.

A radon levegőben mérhető koncentrációjának időbeli alakulását és a leányelemek gamma-sugárzásának a mért spektrumokra gyakorolt hatását az Energiatudományi Kutatóközpont Sugárbiztonsági Laboratóriumának egy alacsony háttérű kamrájában vizsgáltuk. A radon aktivitáskoncentrációjának értékeit AlphaGUARD radonmonitorokkal, a gamma-spektrumokat a modellkészítéshez használt HPGe detektorral rögzítettük. A vaskamrán belüli radontermelő és -fogyasztó folyamatokon túl, a kamrában elhelyezett vasoszlopban, valamint az oszlop nitrogénöblítésekor végbemenő folyamatokat is tanulmányoztuk. A mérési eredmények alapján a radon aktivitáskoncentrációja a kamrán kívül erősen változó időjárási körülmények hiányában közel állandónak tekinthető. A kamrán belüli mérések alapján a Dewar-edényből elpárolgó nitrogén miatt a radon a közel zárt térből a radioaktív bomlásból várt csökkenésnél gyorsabban távozik. A radon fogyasztásának felezési ideje csökkenthető további árnyékolás (vasoszlop), valamint nitrogénöblítés alkalmazásával. A vizsgálati eredmények, valamint további, a radon koncentrációjának időbeli változását befolyásoló tényezők vizsgálata alapján Monte-Carlo szimulációkkal tervezhető lesz egy optimalizált anyagi és geometriai paraméterekkel rendelkező alacsony háttérű kamra.

DESIGN AND OPTIMIZATION OF A LOW-BACKGROUND GAMMA SPECTROMETER FOR FORENSIC AND IN-SITU ANALYSIS

Csongor Kristóf Szarvas¹, Péter Kirchknopf^{1,2}, István Almási², Gergely Dósa², Katalin Zsuzsanna Szabó², Cong Tam Nguyen², Péter Völgyesi², Gábor Radócz¹, Imre Szalóki¹

¹ *Institute of Nuclear Techniques, Budapest University of Technology and Economics
1111 Budapest, Műgyetem rakpart 9.*

² *Nuclear Security Department, Centre for Energy Research, Eötvös Loránd Research Network
1121 Budapest, Konkoly-Thege Miklós út 29-33.*

Low-background gamma spectrometric measurement set-ups are needed in various nuclear analysis, such as for the analysis of radioactivity in environmental samples or nuclear safety and forensic analytical studies. The target samples of these type of experiments usually have low-radioactivity, therefore the existence of an optimally designed low-background gamma spectrometric measurement site is of primary importance. One of the confounding effects is the gamma radiation of the isotopes of natural decay series of which the most significant isotopes are the radon and its daughter elements. The presence of these isotopes significantly affects the accuracy of the age determination of uranium samples by gamma spectrometry, since this technique requires the detection of gamma lines of the daughter elements of the radon originated from uranium. In case of the above-mentioned samples, it is important to know the contribution of the daughter elements of non-time-constant radon (originated from other sources than the measured sample) on the measured spectrum. To specify this effect, the 4π -detection-efficiency must be determined, which can be executed by Monte-Carlo simulations. This study was carried out to characterize the HPGe detector used in a low-background chamber of the Nuclear Security Department of the Centre for Energy Research. An accurate detector model was created first using the detector characterization given by the manufacturer. The calculations were validated by X-ray radiographic images and relative efficiency measurements with point sources of isotopes of known gamma energies. The model was optimized within the energy range of 26 keV (²⁴¹Am) and 1332 keV (⁶⁰Co) with an uncertainty of less than 5 % for all energy values. The goodness of the model was also verified with a measurement routine performed to determine the uranium mass in a depleted uranium pellet. The efficiencies given by simulations of a cylindrical source were compared with that of given by the results of a self-absorption corrected point source model. The analysis showed that the calculations of the simulated efficiencies gave more accurate result on the cylindrical source.

The time development of the concentration of radon in the air and the effect of the gamma radiation of the daughter elements on the measured spectra were studied in a low-background chamber of the Nuclear Security Department of the Centre for Energy Research. The specific radioactivity was determined with AlphaGUARD radon monitors. The gamma spectra of the radon daughter isotopes were recorded with a HPGe detector previously used for modelling. In addition to the radon production and reduction processes in the iron chamber, the processes that take place in an iron cylinder placed inside the chamber with and without nitrogen purging were also studied. Based on the measurement results, the concentration of radon activity can be considered almost constant in the absence of strongly changing weather conditions outside the chamber. Due to the nitrogen evaporating from the Dewar vessel, the radon leaves the near-enclosed system faster than the expected decrease in radioactive decay. The half-life of radon depletion can be reduced by using additional shielding (iron cylinder) and nitrogen purging. Other factors influencing the change in radon concentration over time could be considered in further research, allowing Monte-Carlo simulations to be carried out to design a low-background chamber with optimized material and geometric parameters.

VVER-440 TÍPUSÚ KIÉGETT ÜZEMANYAGKAZETTÁK NUKLEÁRIS BIZTOSÍTÉKI FELÜGYELETI CÉLÚ VIZSGÁLATA A HASADÁSI TERMÉKEK GAMMA-SPEKTROMETRIAI MÉRÉSÉVEL

Kirchknopf Péter^{1,2}, Almási István¹, Radócz Gábor², Nemes Imre³, Szalóki Imre², Völgyesi Péter¹

¹Energiatudományi Kutatóközpont, Sugárbiztonsági Laboratórium

²Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Nukleáris Technikai Intézet

³MVM Paksi Atomerőmű Zrt.

Az Energiatudományi Kutatóközpont Sugárbiztonsági Laboratóriuma több mint egy évtizede rendszeresen hajt végre ellenőrző méréseket a Paksi Atomerőmű VVER-440 típusú kiégett üzemanyagkazettáin. A helyszíni nagyfelbontású gamma-spektrometriai méréseket az atomerőmű főépületében, a blokkok 1-es számú aknáján belül, az erre a célra kijelölt mérőhelyen hajtottuk végre. A 2020-as évig bezáróan 119 db kiégett fűtőelem gamma-spektrumát rögzítettük. A mért kazetták jellemzői széles tartományokat fednek le: a kiégés 10-52 GWnap/tU, a hűlési idő 200-4500 nap, a kezdeti dúsítás 1,6-4,7% értékek között változnak. A spektrumokban a ¹³⁷Cs, ¹³⁴Cs, ¹⁵⁴Eu, ¹⁴⁴Ce, ¹⁰⁶Ru, ¹²⁵Sb, ^{110m}Ag, ⁹⁵Zr, ¹⁰³Ru és ⁹¹Y hasadási termékeket azonosítottuk, a speciális mérési körülmények kizárják a hasadóanyagok gamma-sugárzásának detektálását. A hasadási termékek aktivitásainak egymáshoz képesti arányait magukból a spektrumokból származtatott relatív detektálási határfok-kalibráció alapján határoztuk meg.

Az előadásban bemutatjuk a mért aktivitásarányok és a kazetták paramétereinek közötti empirikus összefüggések vizsgálatnak alkalmazott módszereit és az így nyert eredményeket. A kiégés, hűlési idő és kezdeti dúsítás aktivitásarányoktól való függését regressziós analízissel, míg a kazetták kiégés szerinti üzemeltetési történetének meghatározásának lehetséges módját klaszter-analízissel vizsgáltuk. A regressziós analízis során hatványfüggvénnyel leírható kapcsolatokat találtunk. Az eredményeink alapján a kiégés 5-6%, a hűlési idő 13-14% pontosságon belül megbecsülhető rendre a $^{134}\text{Cs}^2/(^{106}\text{Ru}/^{137}\text{Cs})$ és $^{110\text{m}}\text{Ag}/^{134}\text{Cs}$ aktivitásarányok használatával. A kezdeti dúsítás kategóriáját az esetek kétharmadában találtuk el, ennek a paraméternek a kísérleti meghatározása egyelőre folyamatban van. Klaszter-analízissel sikerült kapcsolatokat találni az aktivitásarányokból előálló klaszterek és a hasonló üzemeltetési történetű kazetták csoportjai között. A kutatás során elért eredményeink egy olyan új, kísérleti vizsgálati módot nyújtanak, ami előre mozdíthatja a kiégett üzemanyagok nukleáris biztosítéki felügyeleti, valamint nukleáris törvényszéki analitikai célú mérési módszereinek továbbfejlesztését.

LANTANOIDA TARTALMÚ AMORF ÖSSZETÉTELEK JELLEMZÉSE DIFFRAKCIÓS MÓDSZERREL ÉS FORDÍTOTT MONTE CARLO SZIMULÁCIÓVAL

Tolnai István¹, Czömpöly Ottó¹, Osán János¹, Fábián Margit¹

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

A kiégett fűtőelem reprocesszási folyamata során nagy aktivitású radionuklidok keletkeznek, melyek legnagyobb része a hosszú élettartamú izotópok, mint például a Th, Np, Am és Cm, amelyek eltérő mennyiségben és kémiai formában jelennek meg és nagy aktivitású radioaktív hulladékként definiáljuk. Biztonságos és hosszútávon inert mátrixanyagokra van szükség, hogy a nagy aktivitású hulladékot stabilizáljuk, és ezt követően mélygeológiai tárolókba kerülhessenek. A stabilizálásra az egyik legjobb módszer a boroszilikát üvegben történő beágyazás, mely üvegek kiváló mechanikai és szerkezeti tulajdonságokkal rendelkeznek: a radionuklidok beépülnek a mátrix szerkezetébe, a kimosódási arány elfogadhatóan alacsony, az előállításuk gazdaságos. Az aktinoidák helyettesíthetők lantanoidákkal a nagyon hasonló kémiai tulajdonságaiknak köszönhetően. A boroszilikát üvegbe ágyazott lantanoidák hatása nagy jelentőséggel bír a hulladékkezelés szempontjából, ahol a Ce^{4+,3+} ionokkal modellezzük a Pu^{4+,3+} ionokat, míg a Nd³⁺ ionokat Am³⁺ ionokkal és az Eu³⁺ ionokat Cm³⁺ ionokkal helyettesítjük. A lantanoidák beépülését, az üveg szerkezetét diffrakciós és spektroszkópiai módszerekkel jellemezzük. A neutron- és röntgendiffrakciós méréseket a fordított Monte Carlo szimulációs számolással dolgoztuk fel, az így kapott atomi távolságok és koordinációs környezetek jó egyezést mutatnak a röntgenabszorpciós finomszerkezetekkel. A kapott eredmények alátámasztják, hogy a lantanoidák minden esetben beépülnek a boroszilikát üveg alapszerkezetébe, az alapszerkezet felépítésében pedig a ^{[4]Si-O-^{[3]B}} és ^{[4]Si-O-^{[4]B}} kapcsolódások vesznek részt. A trigonális BO₃ és a tetraéderes BO₄ egységek arányára vonatkozóan koncentráció-függést tapasztaltunk, mely arra utal, hogy a lantanoida koncentráció befolyásolja az izomerizációt. A lantanoida tartalmú boroszilikát üvegek szerkezeti jellemzésének részletei kerülnek bemutatásra az előadás során.

CHARACTERIZATION OF LANTHANIDE ENVIRONMENTS IN AMORPHOUS SYSTEMS WITH DIFFRACTION METHODS AND REVERSE MONTE CARLO SIMULATIONS

István Tolnai¹, Ottó Czompoly¹, János Osan¹, Margit Fabian¹

¹*Centre for Energy Research, Konkoly Thege St. 29-33., Budapest, 1121, Hungary*

During the reprocessing of spent nuclear fuel, high level radioactive wastes are generated as side products containing mainly long-lived isotopes such as Th, Np, Am and Cm in different quantities and chemical forms. Safe long-term-inert immobilizer matrices are needed to stabilize the high level radioactive actinides for disposal in a geological repository. Borosilicate glasses are one of the best candidates for waste immobilization due to their excellent mechanical and structural properties as they are satisfying the following requirements: the radioactive elements stabilizing in the host material, the leaching rate of radionuclides is acceptably low and the encapsulation cost is reasonable. Lanthanides are considered as minor actinide surrogates based on their very similar chemical properties e.g. Ce^{4+,3+} are used to model Pu^{4+,3+}, while Nd³⁺ is a model for Am³⁺ and Eu³⁺ for Cm³⁺. Understanding the effects of lanthanide addition to a borosilicate glass is of great importance in view of waste management. The local structure of glasses and the incorporation of Ce^{4+,3+}, Nd³⁺ and Eu³⁺ ions in borosilicate glass have been investigated by diffraction and spectroscopic techniques. Bond lengths and coordination environments derived from neutron and X-ray diffraction, in combination with Reverse Monte Carlo simulations show correlation with X-ray absorption fine structure data. The results show that the lanthanides are incorporated into the basic borosilicate glass structure and the basic network structure is built up by mixed ^[4]Si-O-^[3]B and ^[4]Si-O-^[4]B linkages. Concentration dependence was also found for the trigonal BO₃ and tetrahedral BO₄ fraction in the common network, implying that higher Ln concentration promotes isomerization. Details of the structural characteristics of lanthanide-containing borosilicate glasses will be presented.

C-14 INKORPORÁCIÓ DÓZISBECSLÉSÉNEK FÜGGÉSE AZ INKORPORÁLT VEGYÜLET TÍPUSÁTÓL

Andrási Andor, Pántya Anna, Pázmándi Tamás, Zagyvai Péter

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

zagyvai.peter@ek-cer.hu

Sugárveszélyes munka során inkorporált kis mennyiségű, ^{14}C -gyel nyomjelzett szerves vegyület által okozott dózis becslését végeztük el, miután a munkahelyi szakértők által elvégzett számítások alternatív ellenőrzését kérték. A vizsgálatokhoz hónapokon keresztül naponta vett vizeletmintákat elemeztek, ezek analitikai vizsgálati eredményeit kaptuk meg a munkához. A szakirodalomban leírt és hasonló esetekben alkalmazott számítási eljárásokról megállapítottuk, hogy jelentősen túlbecsülik az effektív dózist, az inkorporált vegyületre alkalmazott retenciós függvények alkalmatlansága miatt. Ezért az adott esetre specifikus számítási modellt állítottunk fel, amiből becsültük a ^{14}C -tartalom kiürülési függvényét, ezen át a felvett radioaktivitás lassan ürülő hányadának nagyságát és az ehhez kapcsolt lekötött effektív dózist. Az így kapott reális dózisbecslés valószínűsítette, hogy a vizsgált személy nem szenvedett a foglalkozási dóziskorlátot meghaladó, tehát balesetnek értékelendő sugárterhelést.

RÉSZTVEVŐK LISTÁJA
LIST OF PARTICIPANTS

Balla Borbála

Izotóp Intézet Kft.
1121 Budapest, Konkoly Thege út 29-33.
balla@izotop.hu

Béres Kende Attila

ELTE TTK Analitikai Kémiai Tanszék
Magkémiai Laboratórium
1117 Budapest Pázmány Péter sétány 1/A
beres.kende@gmail.com

Boris Balázs

MVM Paksi Atomerőmű Zrt.
7030 Paks, hrsz.: 8803/17
7031 Paks, Pf. 71.
borisb@npp.hu

Brezovcsik Károly

Isotoptech Zrt.
4026 Debrecen, Bem tér 18/C
brezovcsikkaroly@isotoptech.hu

Buczko Noémi Anna

Energiatudományi Kutatóközpont
1121 Budapest, Konkoly-Thege út 29-33.
buczko.noemi@ek-cer.hu

Buda Csaba

Canberra-Packard Kft.
1118 Budapest, Pannonhalmi út 35/A
c.buda@cpce.net

Buzetky Dóra

Debreceni Egyetem
4032 Debrecen, Egyetem tér 1.
dorabeata@science.unideb.hu

Eszenyi Gergely

GAMMA Műszaki Zrt.
1097 Budapest, Illatos út 11/b
eszenyi@gammatech.hu

Forgács Viktória

Debreceni Egyetem
Orvosi Képző Intézet
4032 Debrecen, Nagyerdei krt 98.
forgacs.viktoria@med.unideb.hu

Gméling Katalin

Energiatudományi Kutatóközpont
1121 Budapest, Konkoly Thege út 29-33.
gmeling.katalin@ek-cer.hu

Gracheva Maria

Kémiai Intézet
Eötvös Loránd Tudományegyetem
1117 Budapest, Pázmány P. s. 1/A
gracheva@student.elte.hu

Gyuricza Barbara

Debreceni Egyetem
Orvosi Képző Intézet
Nukleáris Medicina Nem Önálló Tanszék
4032 Debrecen, Nagyerdei krt. 98.
gyuricza.barbara@med.unideb.hu

Homlok Renáta

Energiatudományi Kutatóközpont
1121 Budapest, Konkoly-Thege út 29-33.
homlok.renata@ek-cer.hu

Homonnay Zoltán

Eötvös Loránd Tudományegyetem
1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1/a
homonnay.zoltan@ttk.elte.hu

Jónás Jácint

GAMMA Műszaki Zrt.
1097 Budapest, Illatos út 11/b
Jonas.Jacint@gammatech.hu

Jószai István

Debreceni Egyetem
Orvosi Képző Intézet
Nukleáris Medicina Tanszék
4032 Debrecen, Nagyerdei krt. 98.
joszai.istvan@med.unideb.hu

Kalocsai Tibor

Izotóp Intézet Kft.
1121 Budapest, Konkoly Thege út 29-33.
kalocsai@izotop.hu

Kasztovszky Zsolt

Energiatudományi Kutatóközpont
1121 Budapest, Konkoly-Thege út 29-33.
kasztovszky.zsolt@ek-cer.hu

Kávási Norbert

Jozef Stefan Institute
Jamova cesta 39, 1000 Ljubljana
norbert.kavasi@ijs.si

Kerner Zsolt

Energiatudományi Kutatóközpont
1121 Budapest, Konkoly-Thege út 29-33.
kerner.zsolt@energia.mta.hu

Kirchknopf Péter

Energiatudományi Kutatóközpont
1121 Budapest, Konkoly-Thege út 29-33.
kirchknopf.peter@ek-cer.hu

Kis Annamária

ELTE TTK Ásványtani Tanszék
1117 Budapest, Pázmány P. sétány 1/C
annamari.kis@gmail.com

Kónya József

Debreceni Egyetem
4032 Debrecen, Egyetem tér 1.
konya.jozsef@science.unideb.hu

Kovács Eszter Mária

Debreceni Egyetem
4032 Debrecen, Egyetem tér 1.
kovacs.eszter.maria@science.unideb.hu

Kovács Krisztina

Energiatudományi Kutatóközpont
1121 Budapest, Konkoly-Thege út 29-33.
kovacs.krisztina@ek-cer.hu

Kovács Krisztina

ELTE Kémiai Intézet
1117 Budapest, Pázmány Péter s. 1/A
krisztina.kovacs@ttk.elte.hu

Környei József

Izotóp Intézet Kft.
1121 Budapest, Konkoly Thege út 29-33.
kornyei@izotop.hu

Kuzmann Ernő

ELTE Kémiai Intézet
1117 Budapest, Pázmány P. s. 1/A
erno.kuzmann@ttk.elte.hu

Lázár István

Országos Atomenergia Hivatal
1036 Budapest, Fényes Adolf utca 4.
lazar@haea.gov.hu

Lázár Károly

Energiatudományi Kutatóközpont
1121 Budapest, Konkoly Thege út 29-33.
lazar.karoly@ek-cer.hu

Maróti Boglárka

Energiatudományi Kutatóközpont
1121 Budapest, Konkoly-Thege út 29-33.
maroti.boglarka@ek-cer.hu

Molnár Anita

Isotoptech Zrt.
4026 Debrecen, Bem tér 18/C
molnaranita@isotoptech.hu

Nagy Noémi

Debreceni Egyetem
4032 Debrecen, Egyetem tér 1.
nagy.noemi@science.unideb.hu

Nagy Péter

Paks II Atomerőmű Zrt.
7030 Paks, Gagarin utca 1. 3. em. 302/B.
nagy.peter@paks2.hu

Németh Péter Zoltán

MVM Paksi Atomerőmű Zrt.
7030 Paks, hrsz.: 8803/17
7031 Paks, Pf. 71.
nemethpeter@npp.hu

Németh Zoltán

Wigner Fizikai Kutatóközpont
1121 Budapest, Konkoly-Thege M. 29-33.
nemeth.z@wigner.hu

Nényei Árpád

Paksi Atomerőmű
7030 Paks, Pf. 71.
nenyeia@npp.hu

Osváth Szabolcs

Nemzeti Népegészségügyi Központ
1097 Budapest, Albert Flórián út 2-6.
osvath.szabolcs@osski.hu

Papp István

Isotoptech Zrt.
4025 Debrecen, Piac utca 53.
pappistvan@isotoptech.hu

Petrányi János

GAMMA Műszaki Zrt.
1097 Budapest, Illatos út 11/b
petranyi@gammatech.hu

Pintér Tamás

PAKS II Atomerőmű Zrt.
7030 Paks, Gagarin utca 1. 3. em. 302/B
pinter@paks2.hu

Poscher János

Izotóp Intézet Kft.
1121 Budapest, Konkoly-Thege út 29-33.
poscher@izotop.hu

Répánszki Réka

Országos Atomenergia Hivatal
1036 Budapest, Fényes Adolf u. 4.
repanszki@haea.gov.hu

Schiller Róbert

ELKH Energiatudományi Kutatóközpont
1121 Budapest, Konkoly-Thege út 29-33.
schiller.robort@ek-cer.hu

Szarvas Csongor Kristóf

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Nukleáris Technikai Intézet
1111 Budapest, Műegyetem rakpart 9.
szarvas.csongor97@gmail.com

Stefánka Zsolt

Országos Atomenergia Hivatal
1036 Budapest, Fényes Adolf utca 4.
stefanka@haea.gov.hu

Süvegh Károly

ELTE Kémiai Intézet
1117 Budapest, Pázmány Péter s. 1/a
karoly.suvegh@tk.elte.hu

Szántó Zoltán Árpád

Országos Atomenergia Hivatal
1036 Budapest, Fényes Adolf utca 4.
szantoz@haea.gov.hu

Szemenyei Erzsébet

Izotóp Intézet Kft.
1121 Budapest, Konkoly-Thege út 29-33.
szemenyei@izotop.hu

Szentmiklósi László

Energiatudományi Kutatóközpont
1121 Budapest, Konkoly-Thege út 29-33.
szentmiklosi.laszlo@ek-cer.hu

Szinger-Szilágyi Veronika

Energiatudományi Kutatóközpont
1121 Budapest, Konkoly-Thege út 29-33.
szilagyi.veronika@ek-cer.hu

Szűcs Zoltán

Isotoptech Zrt.
4026 Debrecen, Bem tér 18/C.
zsuzcs60@yahoo.com

Szűcs Péter

Izotóp Intézet Kft
1121 Budapest, Konkoly Thege út 29-33.
szucsp@izotop.hu

Taba Gabriella

Semmelweis Egyetem
1085 Budapest, Üllői út 26.
tabagabi@gmail.com

Takács Erzsébet

Energiatudományi Kutatóközpont
1121 Budapest, Konkoly-Thege út, 29-33.
takacs.erzsebet@ek-cer.hu

Tátrai Dániel

Izotóp Intézet Kft.
1121 Budapest, Konkoly Thege út 29-33.
tatrai@izotop.hu

Tegze Anna

Energiatudományi Kutatóközpont
1121 Budapest, Konkoly-Thege út 29-33.
tegze.anna@ek-cer.hu

Tolnai István

Energiatudományi Kutatóközpont
1118 Budapest, Regős köz 5. 6. em/25.
tolnai.istvan@ek-cer.hu

Tömböly Csaba

Szegedi Biológiai Kutatóközpont
6726 Szeged, Temesvári krt. 62.
tomboly@brc.hu

Trencsényi György

Debreceni Egyetem
Nukleáris Medicina
4032 Debrecen, Nagyerdei Krt. 98.
trencsenyi.gyorgy@med.unideb.hu

Tóth Tünde

Energiatudományi Kutatóközpont
1121 Budapest, Konkoly-Thege út 29-33.
toth.tunde@ek-cer.hu

Vajda Nóra

RADANAL Kft.
1121 Budapest, Konkoly-Thege út 29-33.
vajdanor@gmail.com

Váradi Balázs

Debreceni Egyetem
Természettudományi és Technológiai Kar
Fizikai Kémiai Tanszék
4032 Debrecen, Egyetem tér 1.
varadi.balazs@science.unideb.hu

Veres Mihály

ISOTOPTECH ZRT.
4025 Debrecen, Piac utca 53. 2.em. 9.
4001 Debrecen, Pf.: 390
veresmihaly@isotopech.hu

Vörös Zoltán János

DE-TTK Fizikai Kémiai Tanszék
Imre Lajos Izotóplaboratórium
4032 Debrecen, Egyetem tér 1.
voros.janos@science.unideb.hu

Wojnárovits László

Energiatudományi Kutatóközpont
1121 Budapest Konkoly-Thege út 29-33.
1525 Budapest Pf. 49.
wojnarovits.laszlo@ek-cer.hu

Wolf István

MVM Paksi Atomerőmű Zrt.
7030 Paks, hrsz.: 8803/17
7031 Paks, Pf. 71.
wolfi@npp.hu

Zagyvai Péter

Energiatudományi Kutatóközpont
1121 Budapest, Konkoly-Thege út 29-33.
1525 Budapest Pf. 49.
zagyvai.peter@ek-cer.hu

Zsoldos Balázs

Izotóp Intézet Kft.
1121 Budapest, Konkoly-Thege út 29-33.
zsoldosbal@gmail.com