

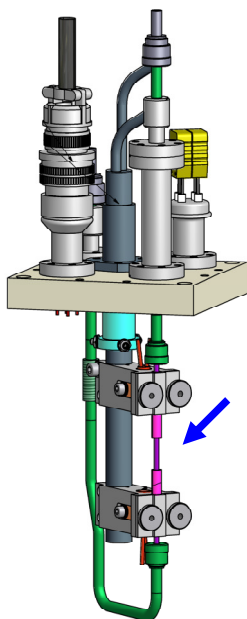
Kiemelten sikeres kutatások 2008-ban az MTA Izotópkutató Intézetben

1. Katalizátorok felületközeli rétegeiben lejátszódó változások nyomon követése reakciók közben

A katalizátorok vizsgálata során az elmúlt években kiderült, hogy nem csak a legkülső felületi atomsor vesz részt a katalitikus folyamatokban, hanem a felület alatti rétegekben lejátszódó változások is befolyásolhatják a felületen zajló reakciókat. Részben ezen a területen végzett vizsgálataiért kapott 2007-ben Nobel díjat G. Ertl, a Max-Planck Társaság berlini Fritz-Haber egyik intézetének korábbi igazgatója. A Nobel díjjal elismert kutatások egyik részletébe annak korai szakaszában intézetünk munkatársai is bekapcsolódtak. A kapcsolat és az együttműködés azóta is fennmaradt. Legújabb modern szerkezetvizsgáló módszerek alkalmazásával értek el kiváló eredményeket a két intézet kutatói a közös munka során.

A vizsgálat tárgya annak tisztázása volt, hogy mi a magyarázata annak, hogy a kísérleti körülményektől függően palládium katalizátorok telítetlen hármas kötést tartalmazó szénhidrogéneket egyes esetekben szelektíven hidrogéneznak telítetlen kettős kötésű szénhidrogén molekulákká, míg más esetekben a hidrogénezés nem szelektív, és a hármas telítetlen kötés teljesen hidrogéneződik és telített szénhidrogén keletkezik.

A palládium katalizátor fémszemcséiben kétfajta atom, a hidrogén, és a szén reakció közben történő vizsgálatát kellett megoldani. Ennek a két elemnek atomjai igen kicsik, a reakciók folyamán beépülhetnek a fémszemcsék rácsközi helyeire, és kissé megváltoztatják a palládium szerkezetét is. A hidrogén vizsgálatára az Izotópkutató Intézetben kifejlesztett és évek óta különböző vizsgálatokra alkalmazott ún. „hideg” neutronokkal gerjesztett, Prompt Gamma Aktivációs Analízis (PGAA) módszerét használták. A módszer a fémekben oldott kismennyiségű hidrogént is nagy érzékenységgel képes kimutatni. (A kísérletekhez használt fémkatalizátor mennyisége néhányszor 10 mg volt, az abban oldott ezreléknyi mennyiségű hidrogén néhányszor 10 mikrogramnyi változásait mérték.)



1 ábra

A PGAA mérésekhez használt katalitikus mikroreaktor.

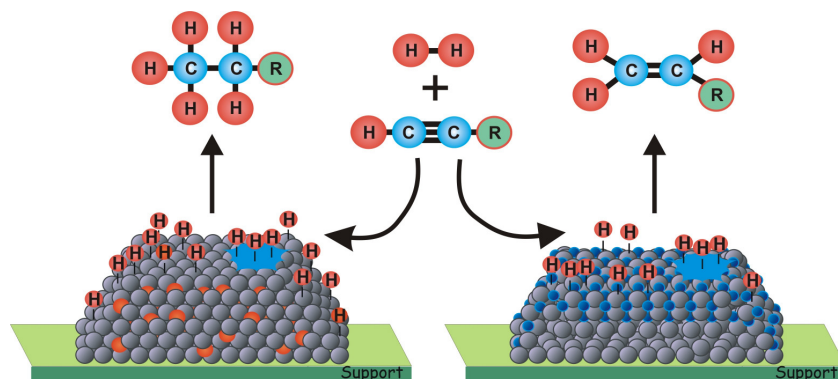
A nyíllal jelölt elkeskenyített részben volt a kismennyiségű katalizátor, amin az analízáló neutronsugár áthaladt.

A szén felületközeli rétegekben történő kimutatására a berlini BESSY szinkrotronnál működő speciális röntgen fotoelektron spektrométert (XPS) használták. A fotoelektron spektroszkópiás méréseket általában igen nagy vákuumban lehet csak végezni, a szinkrotronnál üzemelő berendezés specialitása, hogy 1-10 mbar nyomású áramló gázkeverékekben is végezhetőek mérések.

A két in situ módszer segítségével sikerült a katalizátorok aktivitása, a reakcióban mutatott szelektivitása, illetve a felületi és tömbi összetétele közötti összefüggéseket feltárni. Az XPS eredmények azt mutatták, hogy alkinek hármas kötéseinek kettős kötésekké történő (azaz parciális) szelektív hidrogénezésekor az

adszorbeált alkin molekulák egy része teljesen összetöredezik a felületen, és az így keletkező atomos szén a palládium felület közeli rétegeibe oldódik be. Ez megakadályozza, hogy a fém belsejében oldott és aktivált hidrogén részt vegyen a felületi reakcióban. Ilyenkor alacsony a palládium hidrogén tartalma (H/Pd-mólarány: 0,1–0,3). Ezzel ellentétben teljes hidrogénezés közben nem, vagy csak jelentéktelen mennyiségben található szén a fém kristályrácsában, és a katalizátor palládium-hidrid formában van jelen (azaz a H/Pd mólarány egyhez közeli érték).

A PGAA kísérletek során kiderült, hogy ha a szelektív parciális hidrogénezést közvetlenül a teljes hidrogénezés után végzik, a H/Pd arány meglepően magas érték, 0,72. Ez azzal magyarázható, hogy ekkor is Pd-C réteg képződik a felület alatt, ami elválasztja egymástól a tömbi és a felületi folyamatokat, s így a tömbi Pd-hidrid továbbra is jelen van, viszont teljes-hidrogénező hatása nem érvényesül. A katalizátor hidrogén tartalmát tehát nemcsak a jelenlévő reakcióelegy, hanem a katalizátor „előélete” is befolyásolja.



2. ábra. Az eredményeket szemléltető vázlat.

A hármas kötésű telítetlen alkin molekulák (középen) kétféleképp alakulhatnak át. Ha a palládium katalizátor felületközeli rétegeiben szénatomok vannak oldva (késsel jelezve), a hidrogénezés szelektív, kettős telítetlen kötet tartalmazó alkének keletkeznek (jobb oldali folyamat). Ha a fém palládiumban hidrogén van oldva (pirossal jelzett atomok) a bal oldalon mutatott, teljes hidrogénezés játszódik le.

A mérések során még egy érdekes jelenséget sikerült kimutatni, a C–C és a C=C termékek közötti „spontán adiabatikus szelektivitás fluktuációt”, amelyet a hőmérséklet váltakozása is kísér. Ezt a tömbi palládium-hidrid fázist a felületi folyamatoktól elválasztó Pd-C réteg ismétlődő kialakulásával, majd eltűnésével magyarázták. A réteg kialakulásakor a reakció az erősen exoterm teljes hidrogénezésből a szelektív parciális hidrogénezésbe vált. Adiabatikusan vezetett reakció esetén ez a hőmérséklet csökkenését vonja maga után. Ezek után ez az adszorbeált alkin-molekulák töredezésének visszaszorulását és a szén diffúziós sebességének csökkenését eredményezi, ami a hidrogén bediffundálását erősíti. Így spontán módon megszűnik a tömbi palládium-hidrid fázis és a felület Pd-C általi szeparációja, ettől teljes hidrogénezésbe fordul a reakció, ismét növelve a hőmérsékletet. Majd a ciklus újraindul.

A kutatók az eredményekről több jelentős nemzetközi tudományos folyóiratban (Science, Angewandte Chemie, Analytical Chemistry) számoltak be.

2. Roncsolásos és kvázi-roncsolásmentes szervetlen tömegspektrometriai módszerek fejlesztése nukleáris törvényszéki alkalmazásokra

A nukleáris anyagok csempészete az utóbbi években új feladatot adott a nemzeti laboroknak. Az ismeretlen eredetű – lefoglalt vagy talált – anyagokat részletes elemzésnek kell alávetni az esemény bünyügyi és egészségügyi megítélése, valamint az anyag eredetének kiderítése céljából. A nukleáris anyag azonosításához elengedhetetlen paraméterek meghatározása, az azokból levonható következtetések megfelelő értelmezése speciális – radiokémiai, analitikai, nukleáris technológiai – szakértelmet igényel (1. táblázat), mindez együttesen eredményezte az analitikai kémiai egy új ágának, a nukleáris törvényszéki analitikának létrejöttét.

1. táblázat: Lefoglalt nukleáris minták eredet-meghatározására alkalmas paraméterek és fontosabb vizsgálati módszerek

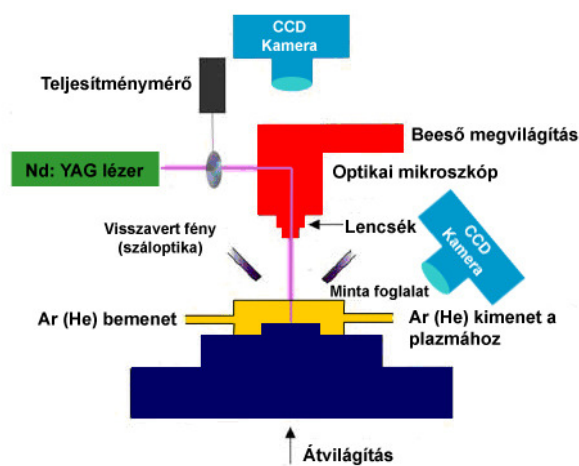
Vizsgált paraméter	Kapott információ	Analitikai technika
Megjelenés	Anyagtípus (pl. pasztilla)	Optikai mikroszkóp
Méret	Reaktortípus	Adatbázisból
Pu, Urán-tartalom	Kémiai összetétel, felhasználás	Titrlás, ICP-MS, HKED, HRGS, PNCC
Izotóparány	Dúsítás Felhasználás, reaktortípus	ICP-MS, HRGS, TIMS, SIMS
Nyomszennyezők	Gyártás helye, gyártási eljárás	ICP-OES, ICP-MS, GDMS
Kor	Gyártás ideje	AS, TIMS, ICP-MS, HRGS
$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	Gyártás helye	SIMS, TIMS
Mikrostruktúra	Gyártási eljárás	SEM, TEM
Felszíni egyenetlenség	Gyár	Profilometria
Reprocesszáltság	Gyártási eljárás	HRGS, ICP-MS

Rövidítések: ICP-OES: induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometria; ICP-MS: induktív csatolású plazma tömegspektrometria; GDMS: parázskisüléses (glow discharge) tömegspektrometria; PNCC: passzív neutronkoincidenencia számlálás; AS: alfa-spektrometria; HRGS: nagyfelbontású gamma spektrometria; TIMS: termikus ionizációs tömegspektrometria; SIMS: szekunder ionizációs tömegspektrometria, SEM: pásztázó elektronmikroszkópia; TEM: transzmissziós elektronmikroszkópia; HKED: Hidrid K-él denzitometria.

A Magyar Tudományos Akadémia Izotópkutató Intézet (MTA IKI) egy 1996-ban született kormányrendeletben (17/1996 (I.31.)) megbízást kapott az országhatáron átcsempészni próbált és lefoglalt nukleáris anyagok helyszíni majd laboratóriumi azonosítására, fizikai, kémiai jellemzőinek meghatározására. A feladat igen fontos része a lefoglalt minták dúsítási fokának ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ arány) valamint gyártási idejének meghatározása, amely az MTA IKI-ben hagyományosan gamma spektrometriával történt. Az intézet analitikai lehetőségei a 2004-ben létrehozott induktív csatolású plazma tömegspektrometriai (ICP-MS) laboratóriummal jelentősen bővültek, így a kutatások tárgya a hagyományosnak tekinthető gamma spektrometriai módszerek ICP-MS eljárásokkal történő kiegészítése lett az ismeretlen eredetű minták még teljesebb körű karakterizálása céljából.

A munka lényege az MTA IKI nukleáris törvényszéki analitikai kapacitásának az ICP-MS módszerrel történő bővítése. Ezért a kutatók a lefoglalt urán-oxid minták izotóp-

összetételének, gyártási idejének és nyomszennyezőinek meghatározására roncsolásos ICP-MS módszereket dolgoztak ki. A módszereket nemzetközi körmérésekben való részvétellel és független módszerekkel történő összehasonlítással sikeresen validálták.



1. ábra Lézerablációs mintabevitel
sematikus felépítése

A módszer lényege, hogy egy fókuszált lézernyalábbal az ablációs cellába helyezett szilárd minta felületéről kis mennyiségű (ng- μ g nagyságrendű) anyagot- párologtatunk el. A keletkező aeroszolt közvetlenül az ICP-MS készülékbe vezetjük (1. ábra). A módszereket független analitikai módszerekkel validálták, és sikeresen alkalmazták Magyarországon lefoglalt urán-oxid fűtőelemek eredetének meghatározására.

A kifejlesztett módszerek – a **lefoglalt minta megsemmisülése nélkül** – **információt szolgáltatnak a hatóságoknak a hasadóanyag eredetéről és gyártási helyéről**, így segítik a nukleáris anyagok illegális forgalma elleni küzdelmet, valamint növelik a nukleáris biztonságot. Az eljárás továbbfejleszthető mikrométeres méretű szennyezések nukleáris törvényszéki vizsgálatához.

A kutatók az eredményekről több jelentős nemzetközi tudományos folyóiratban (Analytica Chimica Acta, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, Analytical and Bioanalytical Chemistry) számoltak be.

Mivel a vizsgált minták törvényszéki eljárások bizonyítékai, különös figyelmet fordítottak a vizsgálatokhoz szükséges mintamennyiség csökkentésére. Ezért **elsőként dolgoztak ki eljárást** nukleáris törvényszéki analitikai alkalmazásokra, mely során **a szilárd nukleáris minták közvetlen elemzésére** alkalmas lézerablációs (LA) mintabevitelt követő ICP-MS detektálással gyakorlatilag a minták roncsolása nélkül lehetőség nyílt a fenti paraméterek meghatározására (kvázi-roncsolásmentes elemzés).