

Szerves ^{14}C mint a nukleáris ipar technológiai rendszereinek, környezeti hatásvizsgálatának kulcsizotópja

Molnár Anita^{1,2} 

¹Debreceni Egyetem, Fizikai Tudományok Doktori Iskola, Debrecen, Magyarország

²Isotoptech Zrt., Debrecen, Magyarország

E-mail-cím: molnaranita@isotoptech.hu

Beérkezett: 2023. november 30.; elfogadva: 2024. március 7.

Összefoglalás

A nukleáris létesítmények és radioaktív hulladéktárolók radiokarbon kibocsátásának környezeti ellenőrzése általában a szervesen kötött radiokarbon mérése alapján történik a talajvízben. Pontosabb dózisszámítás azonban csak akkor lehetséges, ha a szerves formával együtt, a teljes ^{14}C aktivitás ismert. A kutatás keretében az Isotoptech Zrt. laboratóriumában olyan eljárásokat sikerült kidolgozni ^{14}C AMS mérésre, amely alkalmas vízminták oldott szerves, valamint teljes széntartalmának radiokarbon meghatározására is. A kidolgozott oldott szerves és teljes ^{14}C mérés technika lehetőséget nyit arra, hogy teret nyerjen a szerves szénkomponensek radiokarbon vizsgálata is, és szükség szerint beépíthető legyen a környezet-ellenőrzés monitoring programjaiba, akár kampányszerű ellenőrzések keretében.

Kulcsszavak: radioaktív hulladék, atomerőmű, szerves szén, ^{14}C izotóp, AMS

Organic ^{14}C as a key isotope for nuclear industry technology systems and environmental impact assessment

Anita Molnár^{1,2}

¹University of Debrecen, Doctoral School of Physics, Debrecen, Hungary

²Isotoptech Zrt., Debrecen, Hungary

Summary

Environmental monitoring of the radiocarbon emissions from nuclear-, waste disposal- facilities into the groundwater was mainly performed on inorganically bound radiocarbon in most of the countries where nuclear waste is stored. However, a more exact dose calculation would be possible, if not only the inorganic forms but the total radiocarbon activity of the samples is known. As our previous studies have shown, dissolved organic ^{14}C can play also an important role, so the determination of organic/total dissolved radiocarbon have been added into some monitoring programmes in Hungary. This novel approach is becoming more and more common in environmental monitoring, not only for research purposes but also as a requirement of operators and authorities worldwide.

We have demonstrated that the ^{14}C activity of the dissolved organic fraction can be estimated with a good approximation ($\pm 10\%$) if the difference between inorganic and total radiocarbon content is accurately determined. On the other hand the development of direct NPDO ^{14}C (non purgeable dissolved organic radiocarbon) sample preparation method for ^{14}C analyses provides a unique opportunity to perform highly sensitive and early detection of possible unattended emissions.

A routine chemical procedure was developed at our AMS laboratory (Isotoptech Zrt. and ATOMKI, Debrecen) to measure the dissolved organic radiocarbon content of groundwater samples, besides the dissolved inorganic and total carbon fractions. Typical background of the presented preparation of non purgeable dissolved organic radiocarbon (NPDO ^{14}C) is less than 0.6 pMC using constant contamination correction, and 1-2 pMC in the case of total dissolved ^{14}C (TD ^{14}C) sample preparation.

The more complete (total, inorganic and organic forms) ^{14}C analyses of groundwater and surface water samples of nuclear power plants and radioactive waste disposal facilities would provide a more comprehensive picture about the condition of the engineering barriers. The developed organic ^{14}C analyses is such a highly sensitive method, that could provide timely information on the dispersion pathways in case of potential accidents or unattended events, thus would allow rapid intervention.

Keywords: nuclear waste, nuclear power plant, organic carbon, ^{14}C isotope, AMS

Előszó

Korunk egyik legnagyobb globális környezeti kihívása a modern társadalom energiaéhsége, illetve az ezzel járó környezetszennyezés. Egyelőre megkerülhetetlen ebben a nukleáris energiatermelés használata, annak minden előnyével és hátrányával. Molnár Anita PhD-hallgató éppen a biztonságosabb nukleáris környezet-ellenőrzéshez járul hozzá nagymértékben azzal, hogy az egyik leginkább ellenőrizni kívánt izotópnak, a radiokarbonnak (^{14}C) a mérési módszerét fejleszti tovább. A bemutatott mintaelőkészítési és mérési fejlesztés egy a korábbiaknál egyszerűbb és megbízhatóbb módszert ad, úgy, hogy elérhetővé teszi a vízmintákban oldott fázisban jelen lévő szerves komponensek mérését is, ezzel bővítve és érzékenyebbé téve az eddig használt környezet-ellenőrzési módszereket. Munkája során a módszerfejlesztés minden egyes fázisát nagy körültekintéssel és kreativitással oldotta meg, beleértve a legmegfelelőbb vegyszerek szisztematikus kiválasztását, a lehetséges eltérő receptúrák kritikai elemzését és adaptálását, majd egyedi, optimalizált mintafeltárási eszközök tervezését. Fejlesztései eredményeként egy a korábbiakhoz képest könnyebben kivitelezhető és stabilabb analitikai jellemzőkkel bíró ^{14}C mérési módszertan jött létre, mely már bevetésre is került ipari alkalmazásokban a vállalati partner részéről. Az elévzett munka tudományos igényességét mutatja, hogy máris több rangos nemzetközi referált tudományos közlemény alapját adták a szerző eredményei a kifejlesztett új módszerek használatával.

Dr. Molnár Mibály
tudományos főmunkatárs
Atommagkutató Intézet

Az Isotoptech Zrt. fő tevékenysége atomerőművek és radioaktív hulladék-tárolók ellenőrzése, azok környezeti hatásainak vizsgálata, speciális technológiai vizsgálatok. Ezen tevékenységeket és azok mikéntjét legtöbbször hatósági, rendszertechnológiai előírások szabályozzák, de kiemelt szerepük van a társadalmi elvárásokkal szembeni megfelelés igazolásában is. Az, hogy minél érzékenyebb módszereket alkalmazzunk az adott létesítmény, azok rendszerei megfelelő működésének igazolására, vagy a nem megfelelések felismerésére, a létesítmény üzemeltetőjének érdeke. Cégünknek ez folyamatos kihívást jelent, és meghatározza a kutatás-fejlesztési témákat. Az, hogy egy rendszer állapotának romlásáról már akkor is képesek vagyunk információt szerezni, amikor annak környezeti terhelése még elhanyagolható, azt jelenti, hogy a szükséges beavatkozásokat előre meg lehet tervezni, ütemezni lehet, és költséghatékonyan végre lehet hajtani. Ehhez általában új, a piacon nem elérhető technikákra, mérési módszerekre van szükség. A Zrt. világszínvonalú műszerparkja, a kapcsolódó laboratórium, műhelyháttér lehetővé teszi ezen módszerek kifejlesztését, több évtizedes együttműködésünk az ipar szereplőivel pedig a kapcsolódó pilot projektek kivitelezését is. Molnár Anita PhD-dolgozata pontosan egy ilyen módszer kidolgozására irányul, ami meglehetősen újszerű a nukleáris ipar számára. Az, hogy hazai és nemzetközi érdeklődés, sőt megrendelés is kapcsolódik már hozzá, jelzi annak fontosságát, hasznosíthatóságát.

Veres Mihály
cégvezető
Isotoptech Zrt.

Bevezetés

A szén radioaktív, 14-es tömegszámú izotópja, a radiokarbon (^{14}C) természetes úton a kozmikus sugárzás hatására keletkezik a sztratoszférában, majd a légkörben oxidálódik, és a többi, stabil CO_2 molekulához hasonlóan belép a szén ciklusba. Számos emberi tevékenység, mint például a nukleáris fegyverkísérletek, az atomreaktorok működtetése és az abból származó hulladékok tárolása, valamint a kutatásból származó, orvosi és egyéb radioaktív hulladékok kezelése mind okoznak mesterséges eredetű ^{14}C kibocsátást is, mely további járulékot ad a ^{14}C természetes aktivitásán felül.

A fentiek miatt a radiokarbon mérésnek kiemelt szerepe van a környezet-ellenőrzésben, hiszen a természetes-

hez hasonlóan a mesterséges forrásból származó radiokarbon is gyorsan terjed a talaj- és felszíni-vizekben különböző kémiai formában, mint oldott szervesetlen (CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-}) és oldott szerves vegyületek formájában is (Geyh 2000; Clark–Fritz 1997). A nukleáris létesítmények és radioaktív hulladéktárolók környezeti vizekbe történő radiokarbon kibocsátásának ellenőrzése a nemzetközi gyakorlatban általában csak az oldott szervesetlen formában (dissolved inorganic carbon – DIC) jelen lévő szén aktivitásának meghatározása alapján történt mindaddig, amíg lehetőség nem nyílt a teljes oldott ^{14}C AMS mérésére (Dissolved Total Carbon – TDC). A nemzetközi irodalomban bár már fellelhetők olyan publikációk, melyek az oldott szerves frakciót (dissolved organic carbon – DOC) is vizsgálják (Cook et al. 2004;

Wolstenholme et al. 1998), azonban a rutinszerű gyakorlatban máig is túlnyomórészt csak a ^{14}C szervesetlen komponense az alapja a környezeti kibocsátás vizsgálatoknak. Pontosabb dózisszámítás azonban a környezetbe jutó teljes aktivitás ismeretében lehetséges, mivel egyes létesítményekből adott esetben akár jelentős mennyiségű szerves formában kötött radiokarbon is a környezetbe juthat (*Véres et al. 1995*). A talajvizekben természetes módon jelen lévő nagy mennyiségű oldott szervesetlen szén jelentősen felhígítja az esetleges radiokarbon-tartalmú kibocsátásokat, csökkentve ezzel az adott mérési módszer detektálási érzékenységét.

Az atomerőművek normál üzemi működése során is termelődik radiokarbon a maghasadás során, mivel a keletkező neutronok reakcióba lépnek a hűtőközzel, moderátorral, fűtőelemmel és szerkezeti anyagokkal. A nyomottvízes reaktorok (Pressurized Water Reactor – PWR), mint például a paksi atomerőmű is, redukáló kémiai környezetben működnek, így a kibocsátott gázok legnagyobb része szerves kémiai formában kötött. Ezért a légkörbe kibocsátott radiokarbon csak kisebb része CO_2 (5–25%), és nagyobb része (75–95%) szénhidrogénként kerül kibocsátásra (*Hou 2018; IAEA 2004*), ezzel is alátámasztva a szerves frakciójú ^{14}C vizsgálatok jelentőségét.

Szintén mesterséges ^{14}C kibocsátással járó tevékenység még azok a radioaktív hulladéklerakók és üzemeltetésük is, ahol a szerves radiokarbonnak relevanciája van. Az itt betárolt hulladékok gyakran tartalmazzak szerves oldószereket, szcintillációs koktélokot, egyéb orvosi biológiai kutatásból származó szerves anyagokat is. A radioaktív hulladékokra, azok tárolására és végső elhelyezésére meghatározott feltételek (Hulladékvételi Kritériumok) különös figyelmet szentelnek a ^{14}C izotópnak és annak kémiai formáinak, mert legtöbb esetben ez a radionuklid az, amely limitálja az adott telephelyen elhelyezhető maximális hulladékmennyiséget, a környezet és az ember veszélyeztetése nélkül. Ugyanakkor a radiokarbon-tartalmú hulladék meghatározhatja a hulladékkondicionálás és -tárolás módját, ezáltal a hulladékkezelés költségeit is. A radioaktív hulladék-tárolók biztonsági elemzése nagy jelentőséget tulajdonítanak a szerves formákhoz kötött ^{14}C -es izotópnak, mivel vízben jól oldódik, mobilis, és akár gázfázisban is terjedhet. Mindezek miatt a végső elhelyezés során ez a legjelentősebb effektív dózis-hozzájáruló izotóp. Ahhoz hogy a környezet-ellenőrzések során pontosabb képet kapjunk a teljes ^{14}C kibocsátásról, nem elegendő csupán a szervesetlen formák ellenőrzése, hanem a szerves és szervesetlen formák együttes vizsgálata is szükséges.

Amennyiben egy nukleáris létesítmény vagy radioaktív hulladék-lerakó környezetében nagy érzékenységű méréseket végeznek, akkor egy esetleges műszaki hiba (csőtörés, tároló cella szivárgása, nem tervezett légköri kibocsátás) még abban a fázisban felismerhető lehet, amikor még egyszerűbb módszerekkel és kisebb költségekkel megoldható a kárelhárítás. Ellenkező esetben

jóval nagyobb kármentesítési költségekkel, illetve nagyobb mennyiségű radioaktív hulladék keletkezésével kell számolni, ezért indokolt a lehető legérzékenyebb ellenőrző módszerek használata.

Egy korábbi kutatás rámutatott arra, hogy a környezet-ellenőrzések során vizsgált szervesetlen kötésben lévő ^{14}C vizsgálata önmagában nem elegendő a teljes kibocsátás monitoringjához – ahogyan azt világszerte végzik, hanem vizsgálni kell a szerves alkotókhoz kötött radiokarbon-t is. Ennek értelmében laboratóriumban kidolgoztunk egy olyan minta-előkészítési technikát, mely lehetővé teszi vízmintákból a teljes oldott szén ^{14}C (TD^{14}C) meghatározását, melyet mára már be is építettek a hazai környezeti monitoring programokba mint vizsgált paramétert.

A teljes oldott széntartalomra vonatkozó (TD^{14}C) radiokarbon meghatározás egyik hátránya azonban, hogy a szervesetlen szénformák jelentős hígító effektust okoznak, melyek nagyrészt az alapkötetből és a talajból oldódnak ki. A talajvizek teljes oldott széntartalmának több mint 90%-a természetes eredetű szervesetlen szén, ami csökkenti a módszer érzékenységét a mesterséges kibocsátások detektálására. A mesterséges szennyezésekre vonatkozó kimutatási érzékenység növelése érdekében ezért kifejlesztettünk egy újabb módszert a sokkal kevésbé híguló szerves ^{14}C kibocsátások detektálására is. Ennek során a nagyon kicsi mérhető anyagmennyiségek (0,01–0,1 mg C/L víz minta) miatt, különös körültekintéssel kellett eljárni a felhasználható kémiai reagensek és eszközök tisztasága és tisztítása során, mely alapvetően meghatározta az elérhető alsó méréshatárt, kimutathatóságot.

Anyag és módszer

Mintavétel és mintatárolás módszere és jelentősége

A szerves és szervesetlen szénformák elkülönített radiokarbonos vizsgálatának jelentőségére egy saját megfigyelés hívta fel a figyelmet, melyet egyes, környezet-ellenőrzésből származó és egymás után többször megmért vízminták mutattak. A vízminták időben eltolt többszöri méréseivel megfigyeltük, hogy a néhány esetben a minták radiokarbon koncentrációja a tárolási idővel a természetes szintet lényegesen meghaladó mértékben növekedett. Ez csak úgy volt lehetséges, ha valamilyen, a rutinszerű szervesetlen ^{14}C méréssel nem detektált formában, de a vízben oldva volt jelen a többlet radiokarbon-tartalom. Ez a „rejtett” izotópmennyiség a hosszabb tárolás során, feltehetően bakteriális tevékenység és egyéb biológiai bomlás eredményeként, szervesből szervesetlen oldott fázisba mehett át, és így vált „láthatóvá”, azaz mérhetővé a rutin, szervesetlen ^{14}C ellenőrzőmérések során. Feltehetőleg a szobahőmérsékleten történt mintatárolás alatt a biológiai bomlási folyamatok hatására a vízminta oldott szerves széntartalma szervesetlen formákká alakult, ami így már hozzáférhető lett a később megis-

mételt hagyományos (DI^{14}C) feltárási módszerrel. Ez a jelenség is rámutatott arra, hogy a szerves formák vizsgálata releváns a környezeti monitoringok szempontjából, a megfelelő tárolás és a mintavétel módja ezen izotópnál kritikus a megfelelő mérési eredmények eléréséhez.

A felszín alatti vizek mintavételezéséhez radiokarbon méréshez több MSZ szabvány ad iránymutatást (pl. MSZ ISO 5667-11:2012 és MSZ EN ISO 5667-3), melyek értelmében a mintát sötét helyen $3\pm 2^\circ\text{C}$ -on tároljuk feldolgozásig, illetve barna üvegedényt alkalmazunk mind a szerves és szerves komponens esetében. Az oldott szerves széntartalom (DOC) meghatározása esetén javasolt a mintavételi helyszínen való szűrés, a minta savanyítása (H_3PO_4 adagolásával), illetve lehetőség szerint -18°C -ra való hűtése. A mérendő komponens nagyon kicsi anyagmennyisége miatt a bevitt esetleges szennyeződések hatása igen jelentős lehet, ezért a szerves ^{14}C mintavétel esetében egyes szakirodalmak az elősavazott (10% HCl) üvegedények használatát írják le, melyet 3 órán át tartó 500°C -os kikályházással is előkezelnek (Murseli et al. 2019). Továbbá a terepi szűréshez alkalmazott szűrők (GF 0,7 μm) kiizzítása is lényeges lépés, ezért azokat 450°C -on 5 órán át kifűtjük a mintavétel előtt (Lang et al. 2016).

Egy átfogó vizsgálati program keretében megvizsgáltuk, hogy az eltérő kezelési és tárolási módok hogyan befolyásolják a ^{14}C eredményeket a vízminták esetében. A vizsgálatokból arra a következtetésre jutottunk, hogy lényeges tényező a jól záródó barna üvegedény alkalmazása és a mintavételt követő hűtés mindenféle prezervációszerke alkalmazásának mellőzése. Ezen feltételek mellett a vízminták két hónapon keresztül is eltarthatók voltak biztonságosan, bármilyen effektus megjelenése nélkül.

Mérési módszerek

Vízben oldott széntartalom meghatározása

A vízminták abszolút ^{14}C aktivitáskoncentrációjának számításához (Bq/L) a minta szerves és szerves széntartalmának (g/L) pontos ismerete is szükséges, ezért egy TOC-TN mérőműszerrel (Shimadzu TOC-V_{CPN}) meghatározzuk külön-külön a vizek oldott szerves (DIC), teljes oldott (TDC) és szerves kötésben lévő széntartalmát (NPDOC). Az oldott szerves széntartalom ismerete fontos abból a szempontból is, hogy információt kapjunk arról, mennyi kiindulási mintatérfigat szükséges ahhoz, hogy a ^{14}C mérés elvégezhető legyen. Az oldott anyagmennyiségek mérésének jelentőségét az is adja, hogy a kapott szénkoncentrációk (TDC-DIC-NPOC), valamint a két könnyebben mérhető frakció radiokarbon eredményeiből (DI^{14}C és TD^{14}C) a harmadik, nehezebben mérhető oldott szerves ^{14}C frakció aktivitáskoncentrációjára becslés adható az anyagmérlegen keresztül. A becslés hibája a szerves ^{14}C -re jelentős lesz, a több

nagyságrenddel eltérő mennyiségek összevetése miatt, de ez egy jó kiindulási alapot ad a várható szerves radiokarbon aktivitásszintek megismerésére.

^{14}C AMS mérési módszer

A hagyományos ^{14}C mérés technikákkal (pl. gázproporcionális számláló, folyadékszintillációs mérés technika) a nyomokban jelen lévő szerves frakciók mérése kezelhetetlenül nagy térfogatú minta feldolgozását igényelné (100–1000 L/minta). A gyorsító tömegspektrometria alkalmazásával azonban lehetőség nyílik a szerves frakciók radiokarbon koncentrációjának rutinszerű vizsgálatára is akár 10–500 ml vízmintából attól függően, hogy teljes ^{14}C vagy szerves ^{14}C meghatározás a cél.

Amennyiben a radiokarbon-méréseket gyorsító tömegspektrometriás (accelerator mass spectrometry – AMS) módszerrel végezzük, ekkor az nem radioaktív bomlásokat számol, hanem a mintákból közvetlenül $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ izotóparányt mér. Az AMS-alapú radiokarbon vizsgálat során a minták szenének fajlagos ^{14}C tartalmát szilárd grafit formájában mértük, az Isotopech Zrt. EnvironMICADAS (ETHZ, 2011) típusú gyorsító tömegspektrométere segítségével. A grafit előállítása redukatív közegben zárt csöves grafitizálási technikával történt (Rinyu et al. 2013). A módszer nagy előnye, hogy általánosan ~1 mg széntartalmú minta mérése végezhető el, de különleges módszerekkel akár mindössze 0,01 mg C minta mérése is kivitelezhető közvetlenül gázmintából (Molnár et al. 2021). A MICADAS AMS berendezéssel $\pm 3\%$ számlálási statisztikus bizonytalanság érhető el modern/mai minta esetén, mindössze 30 perces mérési idő mellett. Ugyanez a pontosság a hagyományos ^{14}C mérés technikákkal (pl. gázproporcionális számláló) csak többnapos méréssel lett volna biztosítható, ezerszeres mintamennyiség felhasználása mellett.

A méréseink során a módszerek megfelelőségét nemzetközi referenciaanyagokkal ellenőriztük, melyek fajlagos ^{14}C aktivitása jól meghatározott volt. A szerves minták mérésénél ^{14}C -mentes, fosszilis márvány (IAEA-C1), valamint jól ismert ^{14}C aktivitású édesvízi travertinó mészkő (IAEA-C2: $41,14 \pm 0,03$ pMC) sztenderdek alkalmaztunk, míg a szerves minták esetében ^{14}C -mentes petrokémiai anyag (kálium-hidrogén ftalát), illetve egy fosszilis fa (IAEA-C9: 0,3 pMC), valamint jelenkori szukróz (IAEA-C6: $150,61 \pm 0,11$ pMC), és ismert korú cellulózminták (IAEA-C3 és IAEA-C5) preparálását végeztük a minták mellett, azokkal azonos előkészítési technikával (Murseli et al. 2019).

A kálium-hidrogén ftalát (KHP, ^{14}C mentes) és a szukróz (IAEA-C6, ismert ^{14}C tartalom) is jó vízzoldható szerves anyagok, melyek jól alkalmazhatók a vizek szerves ^{14}C AMS minta-előkészítésének minőség-ellenőrzésére. Több teszt sorozat elvégzésével meghatároztuk a minta-előkészítés során alkalmazott vegyszerek okozta széntöbblet, illetve bevitt ^{14}C szennyezést is.

Vízminták oldott szervesetlen ^{14}C (DI^{14}C) mérésének minta-előkészítése

A szervesetlen széntartalom radiokarbon előkészítésére egy mára már rutinszerű, egyszerű minta-előkészítési technikát fejlesztettünk ki az AMS mérések esetén. A DI^{14}C preparálás során sav hozzáadásával felszabadítjuk a szervesetlen szénalkotókat a mintából (Molnár *et al.* 2013).

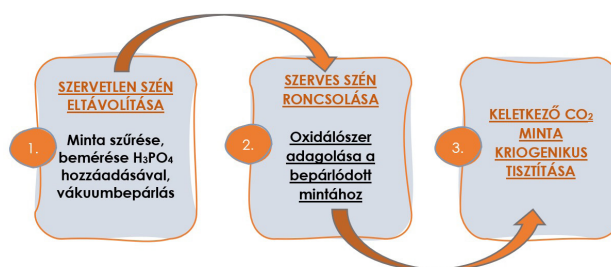
A minta-előkészítés első lépéseként 10–20 ml vízmin-tát beinjektálunk egy előzetesen levákuumozott szep-tumos reakciócellába fecskendőszűrőn keresztül, majd 2 ml 85%-os foszforsav hozzáadásával ($\text{pH} < 3$) felszaba-dítjuk a szén-dioxidot. A reakciócellát ezt követően ter-mosztaľjuk fűtőblokkban 1 órán keresztül $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on, és a mintából keletkezett CO_2 -ot kriogenikusan tisztítjuk egy gázkezelő rendszeren, hogy tiszta gázmintát nyer-jünk, melyből mérhető grafitmintát (AMS target) állí-tunk elő (Rinyu *et al.* 2013).

Vízminták oldott teljes ^{14}C (TD^{14}C) mérésének minta-előkészítése

Doktori munkám során egy olyan minta-előkészítési módszert sikerült kidolgozni vízmin-ták oldott teljes ^{14}C (TD^{14}C) méréséhez, melynek alapja a MSZ ISO 6060:1991-es szabványban leírt kémiai oxigénigény meghatározásának módszere volt, az abban közölt re-ceptúra módosításával. A szerves és szervesetlen kom-po-nensek együttes roncsolására Ag_2SO_4 és $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{SO}_4$ oldat került felhasználásra. A teljes oldott szerves szén-frakció meghatározásához az új módszerrel elegendő 10 ml vízmin-ta, melyhez 6 ml roncsolóoldatot injektálunk egy tefloncsapos reakció ampullába, melyet előzetesen vákuum alá helyezünk. A roncsolás során a mintát $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on termosztáljuk 2 órán át, majd a keletkező CO_2 -mintát ugyanúgy kezeljük tovább, mint a DI^{14}C feltárás után. A módszer nagy előnye, hogy a szerves és szervesetlen frakció együttes meghatározására alkalmas kö-zel ugyanannyi idő és energiabefektetéssel, mint a DI^{14}C meghatározása, és ezzel implementálható a pontosabb dózisszámításokhoz, mivel nem hagyja figyelmen kívül a szerves frakciót (Molnár *et al.* 2022).

Vízmin-ták oldott szerves ^{14}C (NPO^{14}C) közvetlen AMS mérésének minta-előkészítése

A szerves ^{14}C minta-előkészítési technika igen érzékeny a szénszennyezésre, hiszen a vizsgált min-ták szerves szén-tartalma jellemzően rendkívül alacsony (a felszín alatti vizek esetében átlagosan $0,4\text{--}0,8\text{ mg/l}$). A módszerünk-höz szükséges vízmennyiség $400\text{--}800\text{ ml}$ közötti, tehát a kinyerhető széntartalom $0,2\text{--}0,4\text{ mg/minta}$ lesz, me-lyet már a legkisebb bevitt szénkontamináció (akár $0,01\text{ mg C}$) is nagymértékben befolyásolhat. A preparálás során nem az oldott szerves szén (DOC) vizsgálatát



1. ábra

NPDO ^{14}C minta-előkészítési eljárás fő lépései

Forrás: saját szerkesztés

végezzük, mivel a minta-előkészítés korai szakaszában (vákuumbepárlás) az illékony szerves anyagok eltávo-znak a mintából, így a módszer a nem kiűzhető oldott szerves szén (NPDOC) meghatározására korlátozódik, mely jellemzően a DOC frakció döntő hányada.

Az Isotoptech Zrt. és a debreceni Atommagkutató In-tézet közösen működtetett laboratóriumában a szerves ^{14}C mérésére olyan nedves oxidációs eljárást sikerült ki-dolgoznunk, melynek fő három lépését az 1. ábra szem-lélteti.

Első lépésként oldott szerves széntartalomtól függően bemérjük a reakciólombikba az előzetesen leszűrt víz-min-tát, és hozzáadunk 2 ml 85%-os foszforsavat (extra pure ACROS H_3PO_4). A foszforsavas vizet tartalmazó lombikot egy vákuumbepárló rendszerre csatlakoztatjuk (lásd 2. ábra), mely egy fűtőegységből ($40\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on ter-mosztaľ), egy liofilizálóból és egy olajmentes vákuumszi-vattyúból áll. A bepárlás során a víztartalom kifagy, és a folyamat végére csak a tömény foszforsavas párlatban maradt szerves anyag (Leonard *et al.* 2013).



2. ábra

NPDO ^{14}C minta-előkészítés vákuumbepárlási folyamatának szemléltetése

Forrás: Molnár 2022

Ehhez a koncentrált mintához harmadik lépésként hozzáadunk 6 ml-t a TD^{14}C feltárás során is alkalmazott krómkénsavas roncsolóoldatból úgy, hogy a lombikban 2×10^{-2} mbar vákuumot tartunk. Az oxidálószer utólagos beadagolását a vákuumtérbe egy saját fejlesztésű, egyedi kialakítású feltárási lombik használata teszi lehetővé, melyen egyszepetumos injektálófej lett kialakítva, ahol az üvegfecskendővel és tűvel megoldható a folyékony oxidálószer vákuumtérbe injektálása. Az oxidációt egy órán át tartó 120°C -os termosztálással segítjük. A kinyert CO_2 gázt, mint minden AMS mérésre készített mintát, kriogenikus úton megtisztítjuk egy gáztisztító rendszeren. A vízminták szerves radiokarbon-előkészítésénél előfordul, hogy a gázkezelő rendszeren kezelt gáz nem elegendően tiszta és jó minőségű ahhoz, hogy mérhető grafit álljon elő, ezért az esetlegesen jelen lévő kén-tartalom és egyéb szennyezők tisztítására egy extra tisztítást végzünk a keletkezett gázmintán, mangán-oxiddal és ezüst gyapottal történő égetéssel (Janovics et al. 2018).

A vízben oldott szerves ^{14}C aktivitás becslése a szerves és összes oldott szén mérése alapján

Amennyiben az (általában) nagyon kis mennyiségű oldott szerves szén frakció közvetlen radiokarbon mérése nem megoldható, úgy lehetőség van a DO^{14}C (oldott szerves szén) kalkulációjára is, egy körülbelül $\pm 10\%$ -os relatív hibásáv mellett. Az oldott teljes szén (TDC) és a szerves (DIC) frakciók radiokarbon minta-előkészítése közel azonos időbefektetés és a szénkoncentrációk

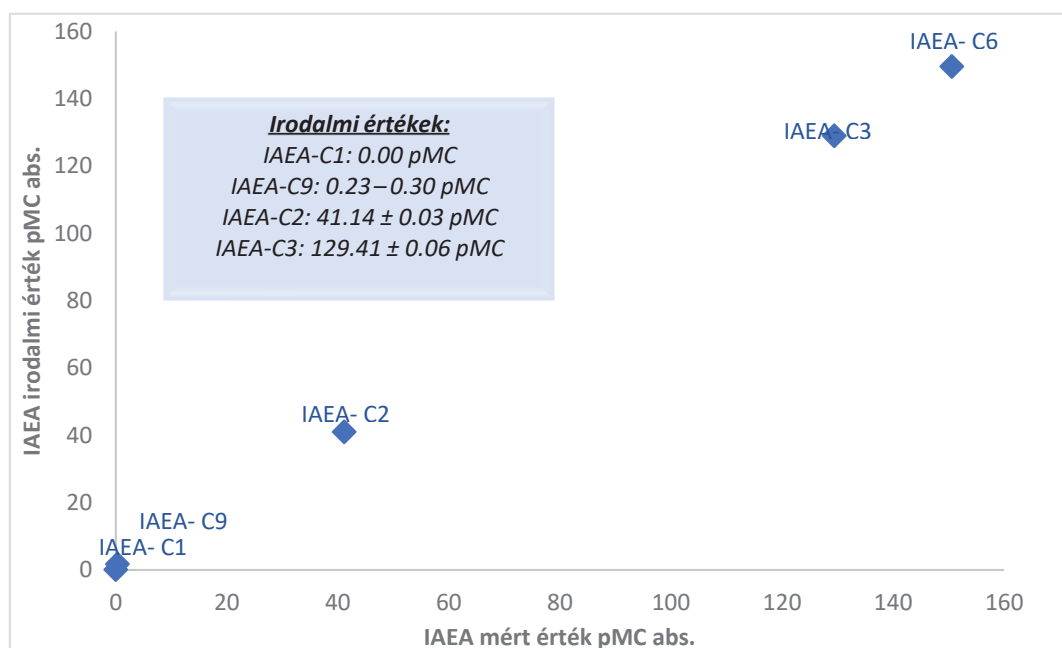
meghatározásának kiegészítésével a DOC fajlagos ^{14}C aktivitás koncentráció meghatározható az anyagmérleg szerint, a következő összefüggés értelmében (1. egyenlet):

$$\text{DO}^{14}\text{C} [\text{pMC}] = \frac{\text{TD}^{14}\text{C} \cdot \text{TDC} - \text{DI}^{14}\text{C} \cdot \text{DIC}}{\text{DOC}}, \quad (1)$$

ahol a TD^{14}C , DI^{14}C és a DO^{14}C az egyes frakciók fajlagos ^{14}C aktivitását jelentik (pMC mértékegységben), míg a TDC, DIC és DOC pedig az egyes frakciókra mért oldott széntartalmakat (mg/l-ben) (Molnár et al. 2022.). A pMC (percent Modern Carbon, modern szén százaléka) mértékegységet a környezeti minták és az atom-bomba-kísérletek utáni alkalmazások esetén használják. A magasabb mesterséges ^{14}C radioaktivitáshoz kötődő dózisszámítások esetén (nukleáris ipar, orvosi biológiai kutatások) a minták abszolút fajlagos aktivitására (Bq/l) van szükség. Ehhez szükségesek a fent leírt oldott széntartalom mérések, illetve a pMC értékek átszámítása aktivitássá (Bq), melyet a Mook-van der Plicht 1999 és Stenström et al. 2011 munkáiban közölt módszerrel tehetünk meg.

Eredmények

A vízben oldott összes szénre (TD^{14}C) kidolgozott ^{14}C minta-előkészítés megfelelőségét szerves (IAEA-C9, IAEA-C3, IAEA-C6) és szerves (IAEA-C1 és IAEA-C2) nemzetközi referenciaanyagok 5-5 párhuzamos mérésével vizsgáltuk. A 3. ábra szemlélteti a mért értékeket



3. ábra

IAEA nemzetközi referenciaanyagok irodalmi értékeinek és TD^{14}C mérési eredményeinek összehasonlítása (a TD^{14}C mérési hiba $\leq 1,2$ pMC) (*Grön- ing et al. 2007)

Forrás: Molnár 2022

a várt értékek függvényében. Látható, hogy nem tapasztaltunk szignifikáns különbséget a várt értékekhez képest, az eltérések hibán belüliek, a módszer háttere szerves anyagnál $1,8 \pm 1,2$ pMC-nek adódott, ami a környezet-ellenőrzésben igen jó, alacsony kimutatási határt jelent.

A 6 ml hozzáadott roncsolóoldatból $0,006 \pm 0,004$ mg széntöbbség lett detektálva, ezért azt 6 órán keresztül 120°C -on való termosztálással és N_2 gázáramlással mentesítettük a széntartalomtól. A vízminták eredetileg mért TDC széntartalmát átlagosan $77 \pm 2\%$ -os, rendkívül jó reprodukálhatósággal sikerült visszanyerni, ahonnan a CO_2 feltárási hatásfok megközelítette a 100%-ot.

Meghatározva a króm-kénsavas roncsolóoldat fajlagos ^{14}C tartalmát, megállapítható volt, hogy az alkalmazott vegyszer mai/modern szénnel (~ 103 pMC) szennyezi a valós mintákat, azonban ez a mennyiség kevés széntöbbség és annak ^{14}C bevitelle a vakminták eredményeinek felhasználásával korrekcióba vehető. A megfelelő háttérkorrekció alkalmazásával, a nagyobb aktivitású IAEA referenciaanyag-minták (IAEA-C2, C3 és C6) esetében a mért értékek nagyon jó egyezést mutattak a várt névleges értékekkel, 2σ bizonytalansági szinten belül.

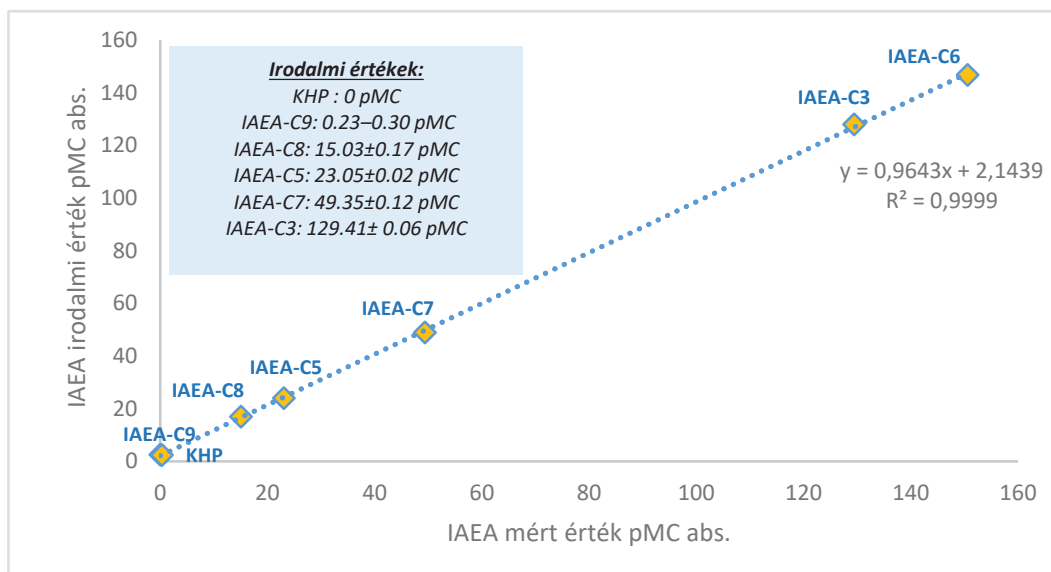
A kifejlesztett, nem kiűzhető oldott szerves széntartalom (NPDO ^{14}C) feltárási módszer ellenőrzésének mérési eredményeit a 4. ábra szemlélteti. A teszt-sorozat során minden szerves IAEA nemzetközi referenciaanyag, valamint a KHP referencia-vegyszer (kálium-hidrogén ftalát) 5-5 párhuzamos beméréssel és roncsolással lett előkészítve.

A szerves frakció roncsolási hatásfoka kitűnőnek és stabilnak mondható ($>80\%$) a preparált referenciaanyagok esetében. Alapvetően elmondható, hogy a fosszilis

minták esetében a mért értékek a várt értéktől kissé magasabbak, míg aktívabb/modern minták esetén pedig kissé alacsonyabbak a várt értéknél. Ezt az effektust egy olyan, a feltárási során bevitt (csekély mennyiségű) szennyező komponens okozza, mely fosszilis és recens szén keveréke. A feltárási módszerben alkalmazott vegyszerekkel és eszközökkel bevitt (csekély) ^{14}C szennyezés felderítésére, annak pontos fajlagos ^{14}C aktivitáskoncentrációja meghatározásához, egy vakteszt-sorozat mérését végeztük el. Ennek eredménye azt mutatta, hogy az alkalmazott nagy tisztaságú foszforsav kis mennyiségben ugyan, de fosszilis eredetű szenet (a foszfor alapanyag természetéből adódóan), míg a dikromátos króm-kénsav oldat pedig kis mennyiségben, de recens szenet tartalmaz, ahogyan azt már korábban is észleltük (103 pMC) a TD ^{14}C eljárás kidolgozása során.

A fenti vegyszerek okozta szénkontamináció vak mintákon lett vizsgálva, mely során a foszforsavból és a roncsolóoldatból felszabaduló CO_2 -ot nyertük ki 5-5 párhuzamos beméréssel. A vegyszeregyüttesből (H_3PO_4 és dikromátos kénsavoldat) átlagosan $70\ \mu\text{g}$ mennyiségű szén keletkezik mintánként, melynek fajlagos aktivitáskoncentrációja 50 pMC. A mérési eredményeket és az irodalmi értékeket a 4. ábra mutatja be, mely szemlélteti a referenciaanyagokhoz tartozó várt értékeket is.

A ^{14}C mentes minták, mint az IAEA-C9 $2,43 \pm 0,04$ pMC, a kálium-hidrogén ftalát $2,54 \pm 0,11$ pMC-t adott, azonban az alkalmazott szénkontamináció korrekcióval ezek az értékek közel 2 pMC-vel lecsökkentek. A modern minták esetében az értékek nem mutatnak szignifikáns eltérést a várt értékektől. A mért értékek magasabbak a fosszilis minták esetében, viszont a szénkontamináció korrekció elvégzésével már közel ekvivalens az iro-



4. ábra

Ismert fajlagos ^{14}C aktivitású referenciaanyagok irodalmi értékeinek összehasonlítása a (NPDO ^{14}C) feltárási módszer alkalmazásával nyert mérési eredményekkel (hiba < 0,6 pMC) (*Gröning et al. 2007)

Forrás: saját szerkesztés

dalmi/várt ^{14}C értékekkel. Az IAEA-C3 ($128,02 \pm 0,33$), IAEA-C5 ($24,01 \pm 0,14$), valamint az IAEA-C7 ($48,94 \pm 0,12$) mért értékeit tekintve kevesebb mint 1 pMC-s különbségeket látunk a konszenzusos értékekhez képest. A mért értéket háttér korrigálva ez a differencia csökken, így kevesebb mint 0,5 pMC-vel ad nagyobb fajlagos aktivitáskoncentrációt a mért érték. A kidolgozott szerves szén feltárási módszer rendkívül megbízhatóan működik, nagyon széles ^{14}C aktivitás tartományban.

Összefoglalás

A kutatás során két új minta-előkészítési technikát fejlesztettem ki vízmintákra, melyek közül a teljes oldott szén ^{14}C (TD^{14}C) vizsgálatát mára sikerült a hazai környezeti monitoringprogramokba is beépíteni. A módszer háttére a felhasználás szempontjából kiváló (< 2 pMC), és az eddig alkalmazott oldott szerves szén ^{14}C (DI^{14}C) meghatározás mellett a szerves és szervesetlen alkotók együttes vizsgálatára ad lehetőséget, közel ugyanolyan energia-, idő- és költségbefektetés mellett. A teljes oldott szénmennyiség ^{14}C vizsgálata további potenciált rejt, amennyiben a minták pontos szénkoncentrációi (szerves, szervesetlen és teljes komponensek) valamint a szervesetlen ^{14}C fajlagos aktivitáskoncentráció adatai is rendelkezésre állnak, ugyanis ezen adatokból jó közelítéssel ($\pm 10\%$) már a vízben oldott szerves szén (DOC) frakció ^{14}C fajlagos aktivitáskoncentrációja is becsülhető. Az így számolt érték a dózisszámításokhoz megfelelő becslést adhat a szerves szénhez kötött ^{14}C aktivitáskoncentrációjáról is.

Fontos megjegyezni, hogy a teljes szén vizsgálatával a szervesetlen szén hígító hatása ugyanúgy fellép, hiszen a talajvizek szervesanyag-tartalma jelentősen kisebb a szervesetlen frakcióhoz képest, amennyiben együttesen alkalmazzuk és összevetjük a szervesetlen és teljes ^{14}C eredményeket és azok szignifikáns különbséget mutatnak, mindenképpen érdemes a szerves komponens ténylegesen meghatározni. Az oldott szerves komponens közvetlen ^{14}C mérését célzó eljárás azonban egyelőre rendkívül időigényes és költséges technikát igényel.

A vízmintákban oldott szerves szén közvetlen ^{14}C mérésére és preparálására egy nedves oxidációs eljárást sikerült kidolgozni, melynek roncsolóoldata rendkívül jó hatásfokkal (80–90%) oxidálja a minták szerves komponenseit. Maga a szerves ^{14}C preparálási technika rendkívül szenzitív a bevitt szénzennyezőkre, a minták (főként a felszín alatti vizek) kis koncentrációjú szerves széntartalma miatt, így szükséges volt minden lehetséges szénforrást detektálni és azok szennyező hatását korrekcióba venni. A vakmintákon végzett többszörös tesztmérések eredményei alapján, a nagy vegyszerigény miatt az alkalmazott foszforsav és dikromátos krómkénsav oldat okozott jelentős széntöbbletet. Ennek a szénforrásnak a mennyiségét és fajlagos ^{14}C aktivitás koncentrációját meghatározva a szénkontamináció mértéke korrekcióba vehető lett. A minta-előkészítési eljárás ismert fajlagos

^{14}C aktivitáskoncentrációjú nemzetközi referenciaanyagokkal lett tesztelve, melynek eredményei bizonyítják a kidolgozott mérési technika megfelelőségét és alkalmaságát.

A szénkontamináció korrekció alkalmazásával a mérési eredmények kisebb mint $\pm 1\%$ pMC-s közelítéssel adják vissza a standard anyagok irodalmi várt értékét. A módszer háttére $2,43 \pm 0,04$ pMC-nek adódott, mely a szénkontamináció korrekció elvégzésével $0,52 \pm 0,33$ pMC-re volt redukálható, ami a mai természetes ^{14}C szint mindössze 0,5%-a.

Mára már bizonyított, hogy a szerves formák vizsgálati relevánsak a nukleáris környezet-ellenőrzésben, így a vizekben oldott összes szén (TDC) radiokarbon meghatározásra irányuló mérések bekerültek a hazai monitoring programokba, így egyre nagyobb teret kapnak a környezet-ellenőrzések során, nemcsak kutatási céllal, hanem megrendelői, hatósági igényként is.

Mindemellett a kifejlesztett újabb előkészítési technika a vizek oldott szervesanyag frakciójának (NPDO^{14}C) közvetlen ^{14}C mérésére lehetőséget ad arra, hogy a ^{14}C szerves formáit önmagában is detektáljuk, melynek jelentősége a módszer nagy érzékenységeiben rejlik, hiszen sokkal korábban képes lehet jelezni a mérnöki gátak sérülését, és az esetleges ellenőrizetlen környezetikibocsátásokat, mint a nagy hígításban megjelenő szervesetlen ^{14}C önmagában.

Köszönetnyilvánítás

Az Innovációs és Technológiai Minisztérium Kooperatív Doktori Program Doktori Hallgatói Ösztöndíj programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült.



Irodalomjegyzék

- Cook, G., MacKenzie, A. B., Muir, G. K. P., Mackie, G. & Gulliver, P. (2004) Sellafield-derived anthropogenic ^{14}C in the marine intertidal environment of the NE Irish Sea. Radiocarbon. Vol. 46. No. 2. pp. 877–883.
- Geyh, M. A. (2000) An Overview of ^{14}C Analysis in the Study of Groundwater. Radiocarbon, Vol. 42. No. 1. pp. 99–114. <https://doi.org/10.1017/S0033822200053078>

- Gröning, M., (2007) Reference Sheet for Quality Control Materials. Vienna: IAEA Isotope Hydrology Laboratory
- Hou, X. (2018) Tritium and ^{14}C in the Environment and Nuclear Facilities: Sources and Analytical Methods. *Journal of the Nuclear Fuel Cycle and Waste Technology*, Vol. 16. pp. 11–39. <https://doi.org/10.7733/jnfcwt.2018.16.1.11>.
- IAEA (International Atomic Energy Agency) (2004) Management of Waste Containing Tritium and Carbon-14. IAEA, Technical Reports Series, No. 421, Vienna
- Janovics R., Futó I., Molnár M. (2018) Sealed Tube Combustion Method with MnO_2 for AMS ^{14}C Measurement. *Radiocarbon*. 60(5) 1347–1355. <https://doi.org/10.1017/RDC.2018.110>
- Lang, S., McIntyre, C., Bernasconi, S., Fröh-Green, G., Voss, B., Eglington, T., & Wacker, L. (2016) Rapid ^{14}C Analysis of Dissolved Organic Carbon in Non-Saline Waters. *Radiocarbon*, Vol. 58. No. 3. pp. 505–515. DOI: <https://doi.org/10.1017/RDC.2016.17>
- Leonard, A., Castle, S., Burr, G., Lange, T., & Thomas, J. (2013) A Wet Oxidation Method for AMS Radiocarbon Analysis of Dissolved Organic Carbon in Water. *Radiocarbon*, Vol. 55. No. 2. pp. 545–552. DOI: <https://doi.org/10.1017/S0033822200057672>
- Molnár, A., Molnár, M., Veres, M., Czébely, A., Rinyu, L., Rozmanitz, P., & Janovics, R. (2022) Determination of the Total ^{14}C Concentration of Water Samples Using the COD Method and AMS. *Radiocarbon*, Vol. 64. No. 5. pp. 1065–1074. <https://doi.org/10.1017/RDC.2022.42>
- Molnár, M., Janovics, R., Major, I., Orsovski, J., Gönczi, R., Veres, M., ... Jull, A. J. T. (2013) Status report of the new AMS ^{14}C sample preparation lab of the Hertelendi laboratory of environmental studies (Debrecen, Hungary). *Radiocarbon*, Vol. 55. No. 2–3. pp. 665–676.
- Molnár, M., Mészáros, M., Janovics, R., Major, I., Hubay, K., Buró, B., ... Jull, A. (2021) Gas Ion Source Performance of the Environmental MICADAS at HEKAL Laboratory, Debrecen, Hungary. *Radiocarbon*, Vol. 63. No.2. pp. 499–511. <https://doi.org/10.1017/RDC.2020.109>
- Mook, W., & Van der Plicht, J. (1999) Reporting ^{14}C Activities and Concentrations. *Radiocarbon*, Vol. 41. No. 3. pp. 227–239. <https://doi.org/10.1017/S0033822200057106>
- Murseli, S., Middlestead, P., St-Jean, G., Zhao, X., Jean, C., Crann, C., ... Clark, I. (2019) The Preparation of Water (DIC , DOC) and Gas (CO_2 , CH_4) Samples for Radiocarbon Analysis at AEL-AMS, Ottawa, Canada. *Radiocarbon*, Vol. 61. No. 5. pp. 1563–1571. <https://doi.org/10.1017/RDC.2019.14>
- Rinyu, L., Molnár, M., Major, I., Nagy, T., Veres, M., Kimák, Á., Wacker, L., & Synal, H-A. (2013) Optimization of sealed tube graphitization method for environmental C-14 studies using MICADAS. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Vol. 294. pp. 270–275.
- Stenström, K. E., Skog, G., Georgiadou, E., Genberg, J., & Johansson, A. (2011) A Guide to Radiocarbon Units and Calculations Lund University. Department of Physics, Division of Nuclear Physics, Internal Report LUNFD6(NFFR-3111)/1e17/(2011)
- Veres, M., Hertelendi, E., Uchirin, G., Csaba, E., Barnabás, I., Ormai, P., ... Futó, I. (1995) Concentration of Radiocarbon and its Chemical Forms in Gaseous Effluents, Environmental Air, Nuclear Waste and Primary Water of a Pressurized Water Reactor Power Plant in Hungary. *Radiocarbon*, Vol. 37. No. 2. pp. 497–504. <https://doi.org/10.1017/S0033822200030976>
- Varlam, C., Stefanescu, I., Varlam, M., Popescu, I., & Faurescu, I. (2007) Applying the Direct Absorption Method and LSC for ^{14}C concentration measurement in aqueous samples. *Radiocarbon*, Vol. 49. No. 2. pp. 281–289.
- Wolstenholme, A., Cook, G. T., MacKenzie, A. B., Naysmith, P., Meadows, P. S., & McDonald, P. (1998) The behavior of Sellafield-derived ^{14}C in the Northeast Irish Sea. *Radiocarbon*, Vol. 40. No. 1. pp. 447–458.