



VAS ALAPANYAGÚ ESZKÖZÖK C-14 TARTALMÁNAK MÉRÉSTECHNIKAI FEJLESZTÉSE A HEKAL AMS LABORATÓRIUMBAN

Molnár Mihály^{1,2}, Baráth Balázs Áron², A. J. Timothy Jull^{2,3}

¹ ISOTOPTECH ZRT, Debrecen, Magyarország

² Atommagkutató Intézet, Debrecen, Magyarország

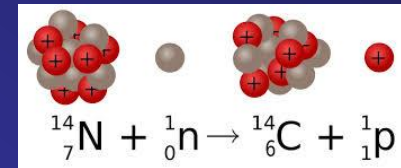
³ Arizona Egyetem, Tucson, Arizona, USA

XLVIII. Sugárvédelmi Továbbképző Tanfolyam

2023. április 18–20. Gyula

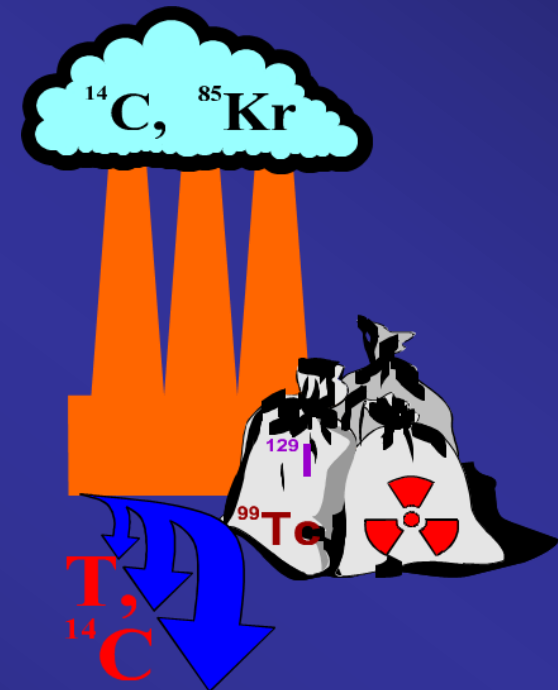
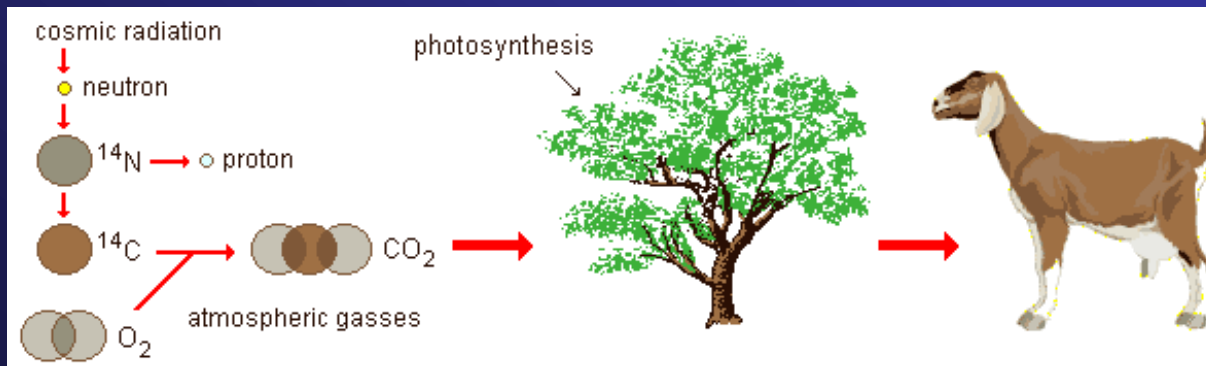
C-14 izotóp-mérések jelentősége a nukeláris ipar kapcsán

Az atomreaktorok esetén számos magreakció vezethet C-14 izotóp keletkezéséhez, más-más hatáskeresztmetszet mellett (Chudy and Povinec, 1982):



A C-14 nomrál üzemben is kikerül a környezetbe, különféle útvonalakon, eltérő fizikai fázisokban és kémiai formákban. A VVER-440 esetén például a légköri kibocsátás főként szénhidrogén formában (70-95%) történik, jóval kisebb szén-dioxid hozzájárulás mellett CO₂ (Uchrin et al., 1998).

A teljes dózis, mely az atomerőművek normál üzemi működésének számlájára írandó, jelentős mértékben a C-14 kibocsátások hatása. (pl. UNSCEAR 2000)



HEKAL Laboratórium C-14 mérései a nukleáris iparban/környezetvédelemben

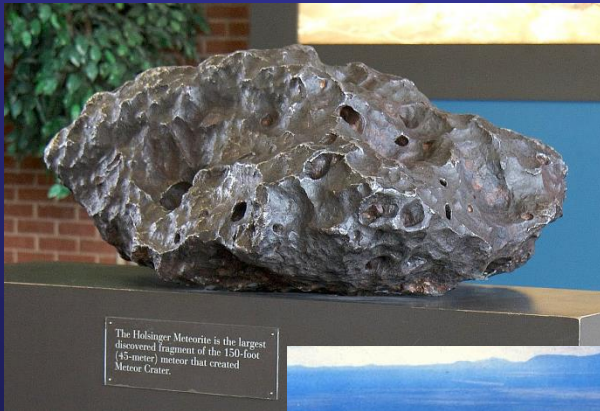
- Uchrin et al. 1992. **^{14}C release** from a Soviet-designed pressurized water reactor nuclear power plant. Health Physics 63 (6), 651–655.
- Veres et al. 1995. Concentration of **radiocarbon and its chemical forms** in gaseous effluents, environmental air, nuclear waste and primary water of a pressurized water reactor power plant in Hungary. Radiocarbon 37 (2), 473–497.
- Uchrin et al. 1998. **^{14}C measurements at PWR-type nuclear power plants** in three middle European countries. Radiocarbon 40 (1), 439–446.
-
- Kaizer J. et al., 2021. Temporal changes in tritium and radiocarbon concentrations in the **western North Pacific Ocean** (1993–2012). Journal of Environmental Radioactivity 218 Paper: 106238 (2020)
- Varga T. et al., 2021. Radiocarbon in the atmospheric **gases and PM10 aerosol around the Paks Nuclear Power Plant**, Hungary. Journal of Environmental Radioactivity 237 Paper: 106670 (2021)
- Molnár A. et al. 2022. Determination of the **total ^{14}C concentration of water** samples using the COD method and AMS. Radiocarbon 64 : 5 pp. 1065-1074.
- de „**vas (Fe)**” **méréséről eddig nem esett szó**, részünkről.... pedig pl. egy atomerőmű leszerelése során lesz sok vas hulladék, részben ^{14}C aktivációs termékkel szennyezve. ($T_{1/2} = 5700 \pm 30$ év)

„Vasak” C-14 mérése: problémás (tiszt) C kinyerés

Megoldás:

- Magas hőmérsékleten történő **égetés** (~1700°C)
- **RF indukciós kemence** alkalmazásával
- gyorsító hozzáadásával (általában Ti)
- **oxigénáramban**.

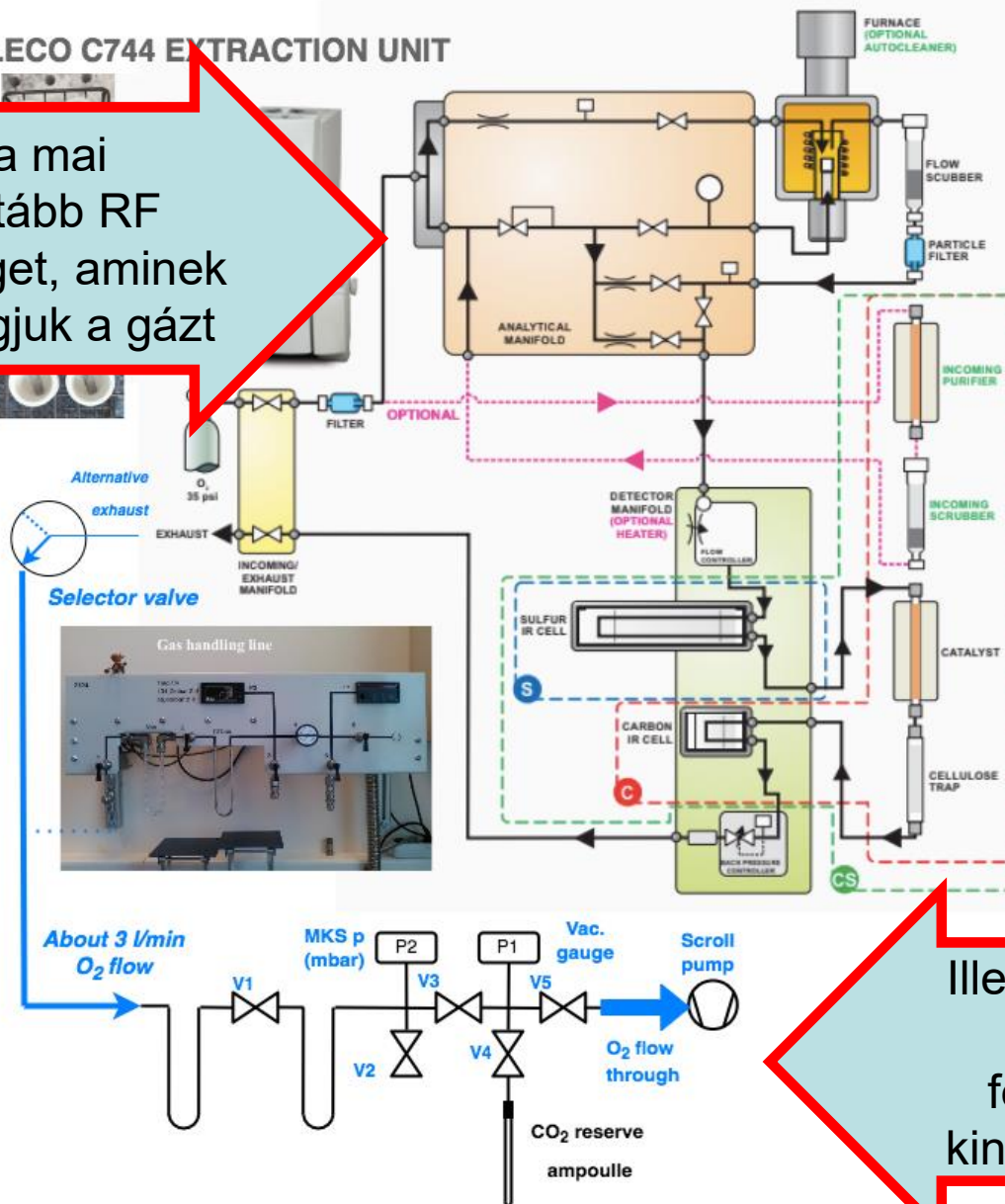
Ezt az eljárást a **Torontói Egyetemen**, **Arizonában** és **Nagoyában** sikeresen alkalmazták a C kinyerésére régészeti vasakból, meteoritokból és kőzetmintákból.



Az RF kemencés koncepció továbbfejlesztése a HEKAL-ban:

LECO C744 EXTRACTION UNIT

Használjuk a mai legjobb/legtisztább RF kemencés egységet, aminek a kimenetén elfogjuk a gázt



Illesszük „on-line” a HEKAL saját fejlesztésű CO₂ kinyerő egységébe

Az RF kemencés koncepció továbbfejlesztése a HEKAL-ban:

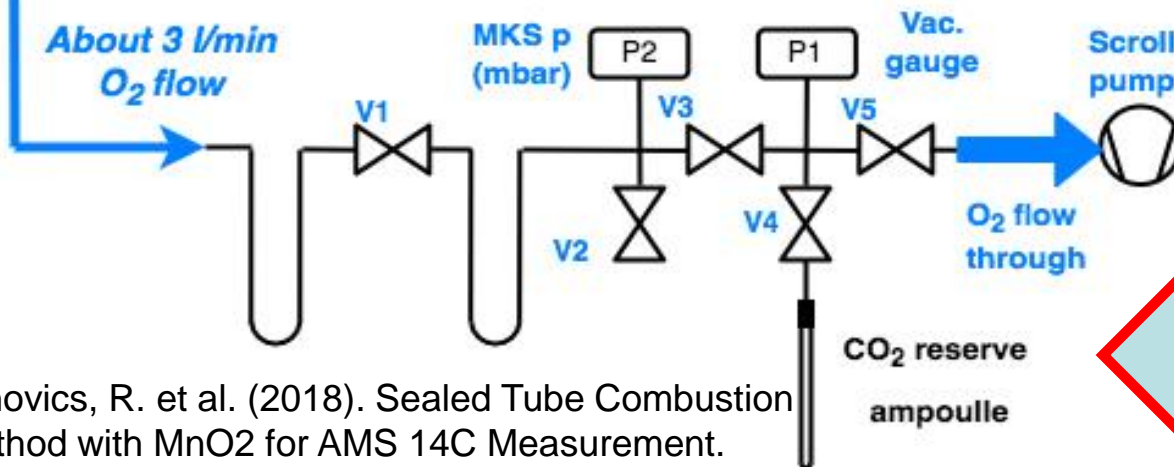
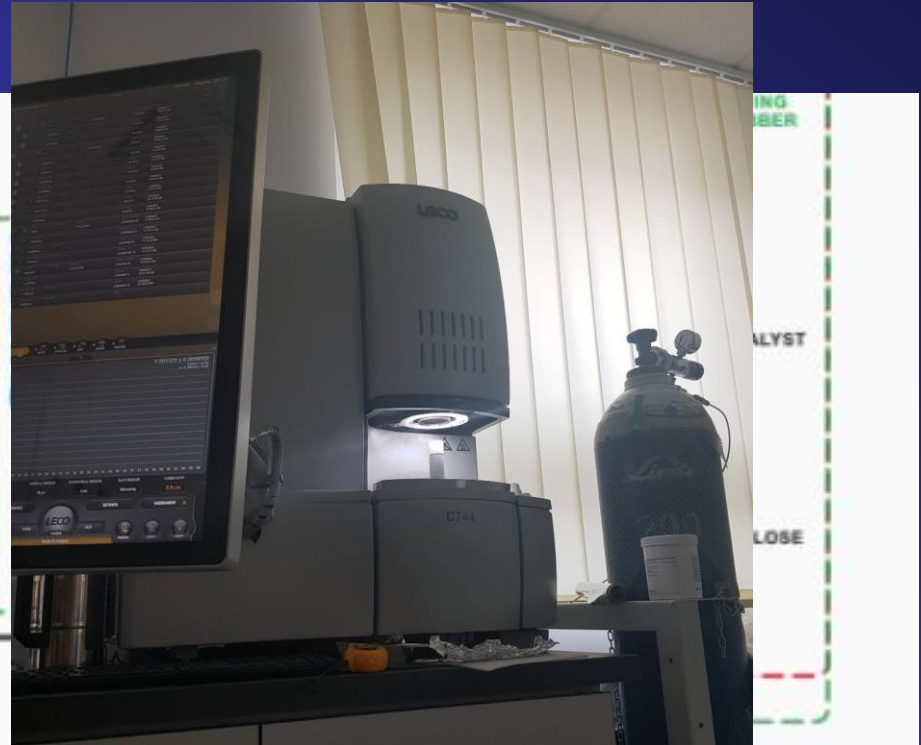
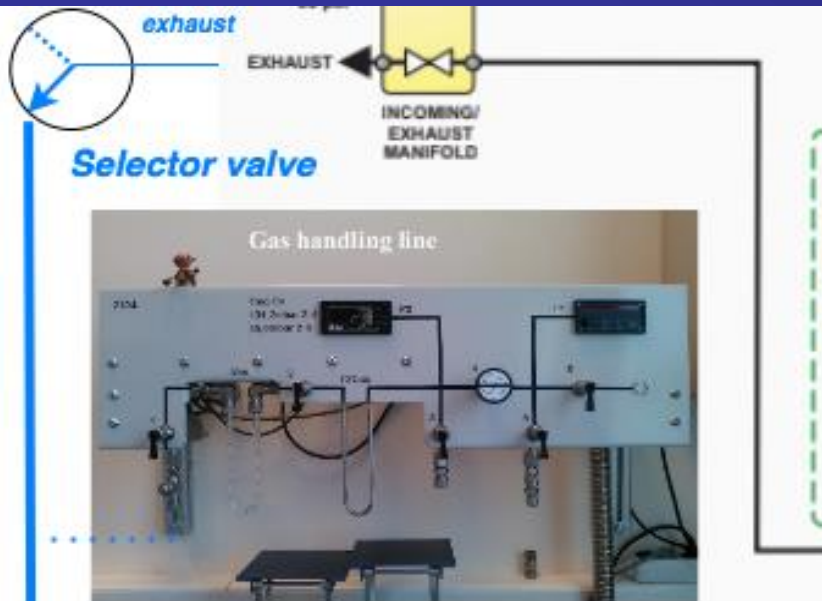
Használjuk a mai legjobb/legtisztább RF kemencés egységet, aminek a kimenetén elfogjuk a gázt



LECO C744 ipari szén analizátor fémminták feltárására, infravörös méréstechnikával (1 g Ti „gyorsító”). Analízis idő: < 2 mins.

Kérdéses volt, hogy megfelelően „tisztá”-e ez a rendszer C-izotópos méréshez és elviseli-e, hogy a szabad kipufogót egy vákuumrendszerre kössük?

Az RF kemencés koncepció továbbfejlesztése a HEKAL-ban:



Janovics, R. et al. (2018). Sealed Tube Combustion Method with MnO₂ for AMS 14C Measurement. RADIOCARBON, 60(5), 1347–1355

Illesszük „on-line” a HEKAL saját fejlesztésű CO₂ kinyerő egységéhez

Az RF kemencés koncepció továbbfejlesztése a HEKAL-ban:



Eredmény:

- A LECO 744 berendezés a gázkimeneti oldalon is eléggé gáztömör
- a nyomás- és áramlásszabályzás ($\sim 3 \text{ dm}^3 \text{ O}_2/\text{min.}$) a C elemzés során (még éppen) elviseli a sorba kötött gázkezelő rendszer „szívó hatását”.
- A gázkezelő rendszerünk képes fogadni az „on-line” érkező jelentős O_2 gáz áramot.
- A „forró” O_2 gázáramból képes kinyerni a CO_2 gázt (kifagyasztással ($-195 \text{ }^\circ\text{C}$)).

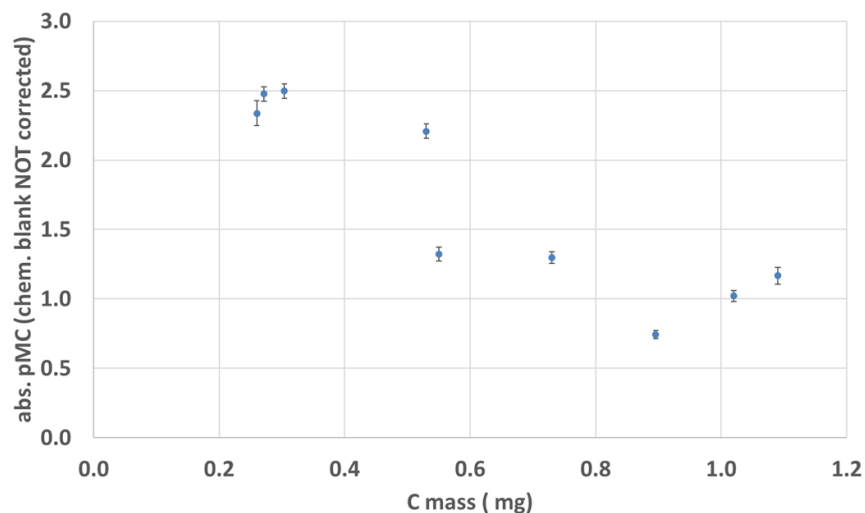
- Kevesebb, mint 2 perc alatt, komplett „fém” égetés és pontos C tartalom elemzés (2 min.)
- Megfelelő C kinyerés CO_2 formában (+5 min.)
- Az on-line gázkezelőnkben a kinyert C mennyisége egy kalibrált térfogatban a nyomásából meghatározható (+5 min.)
- Ugyanitt egyenesen egy grafitizáló reakciócsőbe jut a CO_2 (így másnap akár mérhető az **AMS-el**). (+ 3 min.)



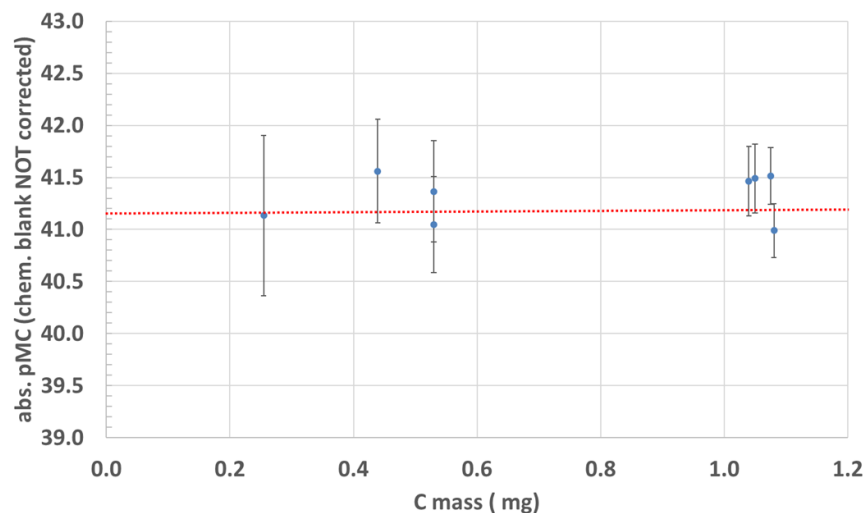
Az RF kemencés **fém ^{14}C feltárás/mérés teljesítménye** a HEKAL-ban: Ismert ^{14}C tartalmú nemzetközi referencia anyagokon (IAEA) tesztelve

AMS Lab code	Sample name/ID	Material/matrix	sample mass (mg)	C yield (m/m%)	C mass (mg)	pMC absolute	pMC unc. (1s)	conv. C-14 age (yr BP)	age unc. (1s)
DeA-37988	IAEA-C1	marble	2.50	10.4%	0.26	2.34	0.09	30,172	305
DeA-38288	IAEA-C1	marble	3.06	8.9%	0.27	2.48	0.05	29,710	172
DeA-38289	IAEA-C1	marble	4.95	6.1%	0.30	2.50	0.05	29,643	164
DeA-37983	IAEA-C1	marble	4.94	10.7%	0.53	2.21	0.05	30,631	189
DeA-37987	IAEA-C1	marble	5.11	10.8%	0.55	1.32	0.05	34,750	300
DeA-37980	IAEA-C1	marble	10.09	7.2%	0.73	1.30	0.04	34,890	261
DeA-38290	IAEA-C1	marble	9.98	9.0%	0.90	0.74	0.03	39,376	323
DeA-37985	IAEA-C1	marble	9.74	10.5%	1.02	1.02	0.04	36,829	319
DeA-37986	IAEA-C1	marble	10.40	10.5%	1.09	1.17	0.06	35,753	406
IAEA-C1 reference data		marble		12.0%		0.00	0.00	(fossil, C-14 free)	
DeA-38291	IAEA-C2	carbonate	2.99	8.5%	0.25	41.13	0.77	7136	144
DeA-38292	IAEA-C2	carbonate	5.02	8.8%	0.44	41.56	0.50	7053	94
DeA-37971	IAEA-C2	carbonate	4.93	10.8%	0.53	41.05	0.46	7153	88
DeA-37972	IAEA-C2	carbonate	5.02	10.6%	0.53	41.37	0.48	7091	92
DeA-37973	IAEA-C2	carbonate	10.02	10.4%	1.04	41.46	0.33	7072	64
DeA-37974	IAEA-C2	carbonate	10.17	10.3%	1.05	41.49	0.33	7067	63
DeA-38293	IAEA-C2	carbonate	9.96	10.8%	1.08	41.51	0.27	7062	52
DeA-38271	IAEA-C2	carbonate	9.94	10.9%	1.08	40.99	0.26	7164	50
IAEA-C2 reference data		carbonate		12.0%		41.14	0.03		

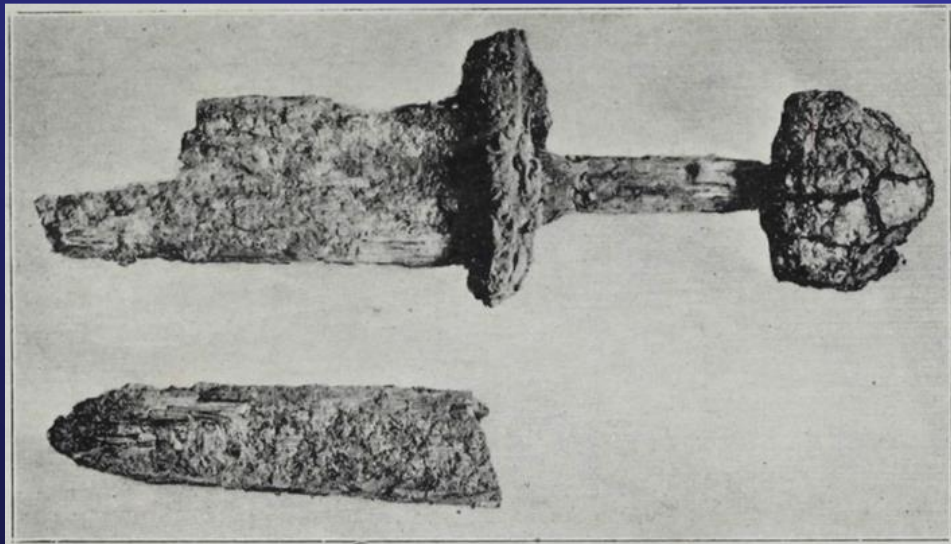
IAEA-C1 (fossil marble, C-14 dead)



IAEA-C2 (C-14 ref. material, carbonate: 41.14 ± 0.03)



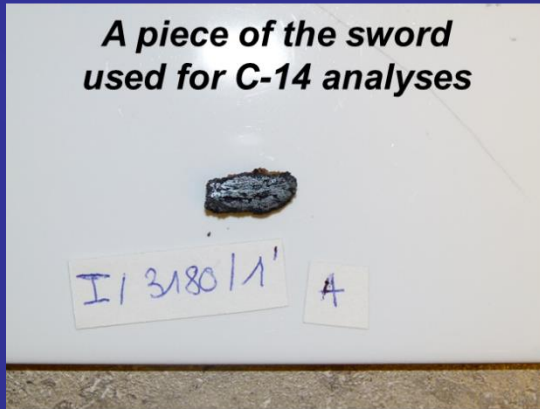
Az RF kemencés fém ^{14}C feltárás/mérés teljesítménye a HEKAL-ban:
Ismert régészeti korú vastárgyakkal



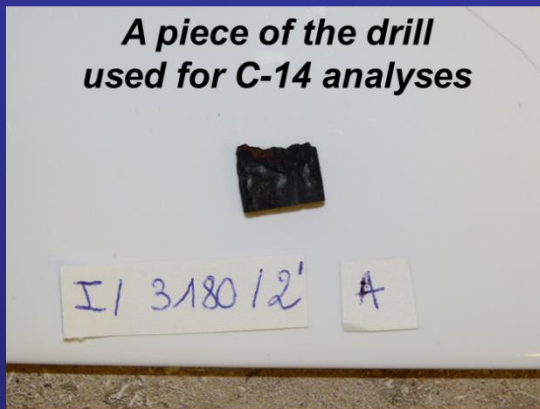
- Fúró eszköz a Kr.u. 12.-13. századból
- Sarló eszköz a Kr.u. 12.-13. századból
- Kard a Kr. 11.-12. századból.

Az RF kemencés **fém ^{14}C feltárás/mérés teljesítménye** a HEKAL-ban:
Ismert **régészeti korú** vastárgyakkal

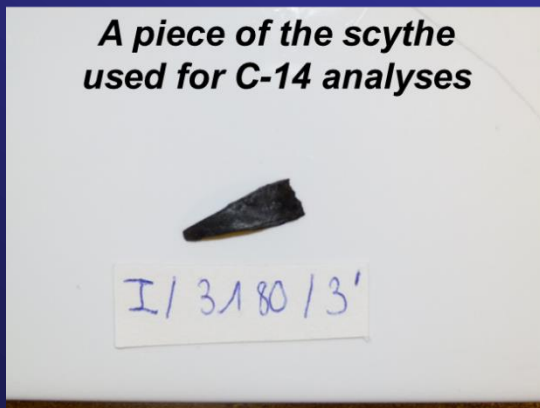
*A piece of the sword
used for C-14 analyses*



*A piece of the drill
used for C-14 analyses*

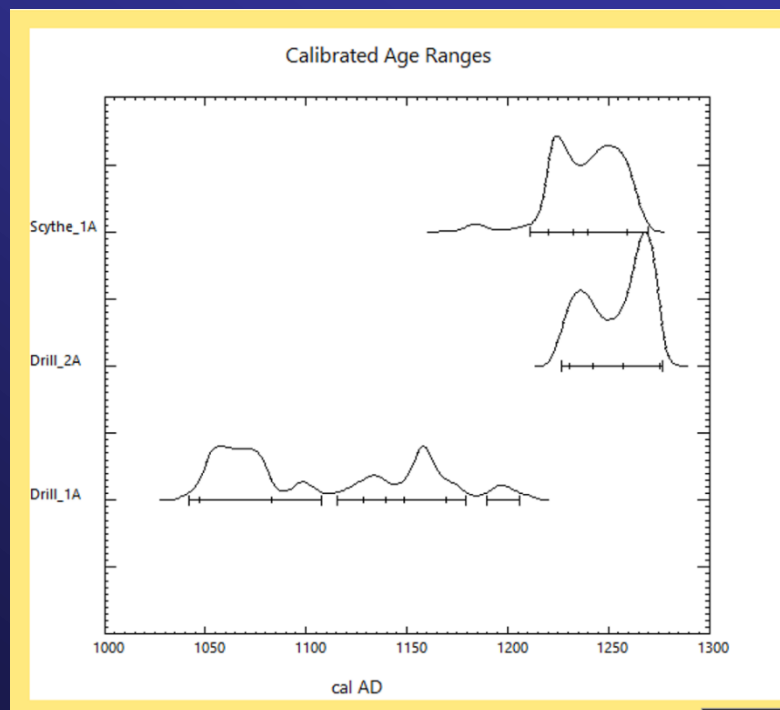


*A piece of the scythe
used for C-14 analyses*



Az RF kemencés **fém ¹⁴C feltárás/mérés teljesítménye** a HEKAL-ban: Ismert **régészeti korú** vastárgyakkal

AMS Lab code	Sample name/ID	Material/matrix	sample mass (mg)	C yield (m/m%)	C mass (mg)	pMC absolute	pMC unc. (1s)	conv. C-14 age (yr BP)	age unc. (1s)
DeA-38274	Drill_1A	cast iron	1151	0.088%	1.02	89.23	0.21	915	19
DeA-38279	Drill_2A	cast iron*	1379	0.065%	0.89	90.81	0.22	775	20
Drill artefact expected age: 1100-1300 AD									
DeA-38281	Scythe_1A	cast iron	856	0.176%	1.51	90.32	0.22	817	19
Scythe artefact expected age: 1100-1300 AD									
DeA-38277	Sword_1	cast iron**	1287	0.105%	1.35	62.37	0.23	3792	29
DeA-38278	Sword_2	cast iron**	803	0.121%	0.97	66.68	0.25	3256	30
Sword artefact expected age: 1000-1200 AD									
DeA-38287	502-863	iron, SS	999	0.033%	0.33	5.52	0.79	23270	871
DeA-38285	502-863	iron, SS	994	0.035%	0.34	13.88	0.74	15863	383
LECO 502-863, Iron std. ref. material				0.038%		n.a.			
DeA-38286	502-913	iron, SS	998	0.060%	0.60	4.31	0.47	25252	700
DeA-38276	502-913	iron, SS	1002	0.062%	0.62	6.67	0.45	21752	471
LECO 502-913, Iron std. ref. material				0.066%		n.a.			
*: Drill_1A sample was heavily contaminated by conservation paint									
**: The sword from iron was heavily oxidized									



- Sarló eszköz a Kr.u. 12.-.13. századból. **OK!**



- Fúró eszköz a Kr.u. 12.-13. századból. **OK!**



- Kard a Kr. 11.-12. századból. Nem **OK!**
- Megjegyzés: a kard töredék rendkívül rossz állapotú, porózus, szennyezett és nehezen tisztítható...

Összefoglalás

- Sikeresen adaptáltuk az RF technika alkalmazását C-14 izotópos méréshez történő feltáráshoz, „on-line” módon, vas (fém) tárgyak vizsgálatához.
- A teljes feltárási folyamat mindössze 2-3 percet vesz igénybe, a keletkezett CO₂ gáz elfogása és tisztítása, valamint grafitizálásra történő előkészítése is mindössze további 10-12 perc.
- A nemzetközi referencia anyagokra (IAEA-C1/C2) kapott C-14 eredmények jó egyezésben vannak a várt értékekkel. A kitermelés is megfelelő.
- Jobb állapotú régészeti vaseszközök esetén a várt radiokarbon kort kaptuk.
- Rossz állapotú, szivacsos, rozsdás eszköz esetében a tisztítás nem volt megfelelő.
- Egy robotosztus, igen gyors és megbízható eljárási módot alkottunk a vas (vagy bármilyen egyéb fém) eszközök, minták rutinszerű C-14 elemzéséhez.
- A módszernek szerepe juthat az atomreaktorok környezetében felaktíválódott fémtartalmú anyagok hulladékostályozása során, mivel ez így akár tömegesen is alkalmazható, nagy áteresztőképességű eljárás.



Köszönjük a figyelmet!

E-mail: molnarmihaly@isotoptech.hu

www.radiocarbon.hu