



## **Wdrożenie metody oznaczania węgla C-14 w próbkach środowiskowych i biopaliwach**

MGR JOANNA LEMAŃSKA, MGR AGNIESZKA FULARA

**Seminarium sprawozdawcze CLOR za rok 2022**

# Węgiel $^{14}\text{C}$

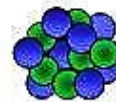
W biosferze, w sposób naturalny, występują trzy izotopy węgla:  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$ . Procentowa zawartość tych izotopów wynosi odpowiednio: 99, 1 i  $10^{-10}$  %. Izotopy  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$  są stabilne natomiast  $^{14}\text{C}$  rozpada się z okresem półrozpadu 5740(30) lat.




$^{12}\text{C}$



$^{13}\text{C}$

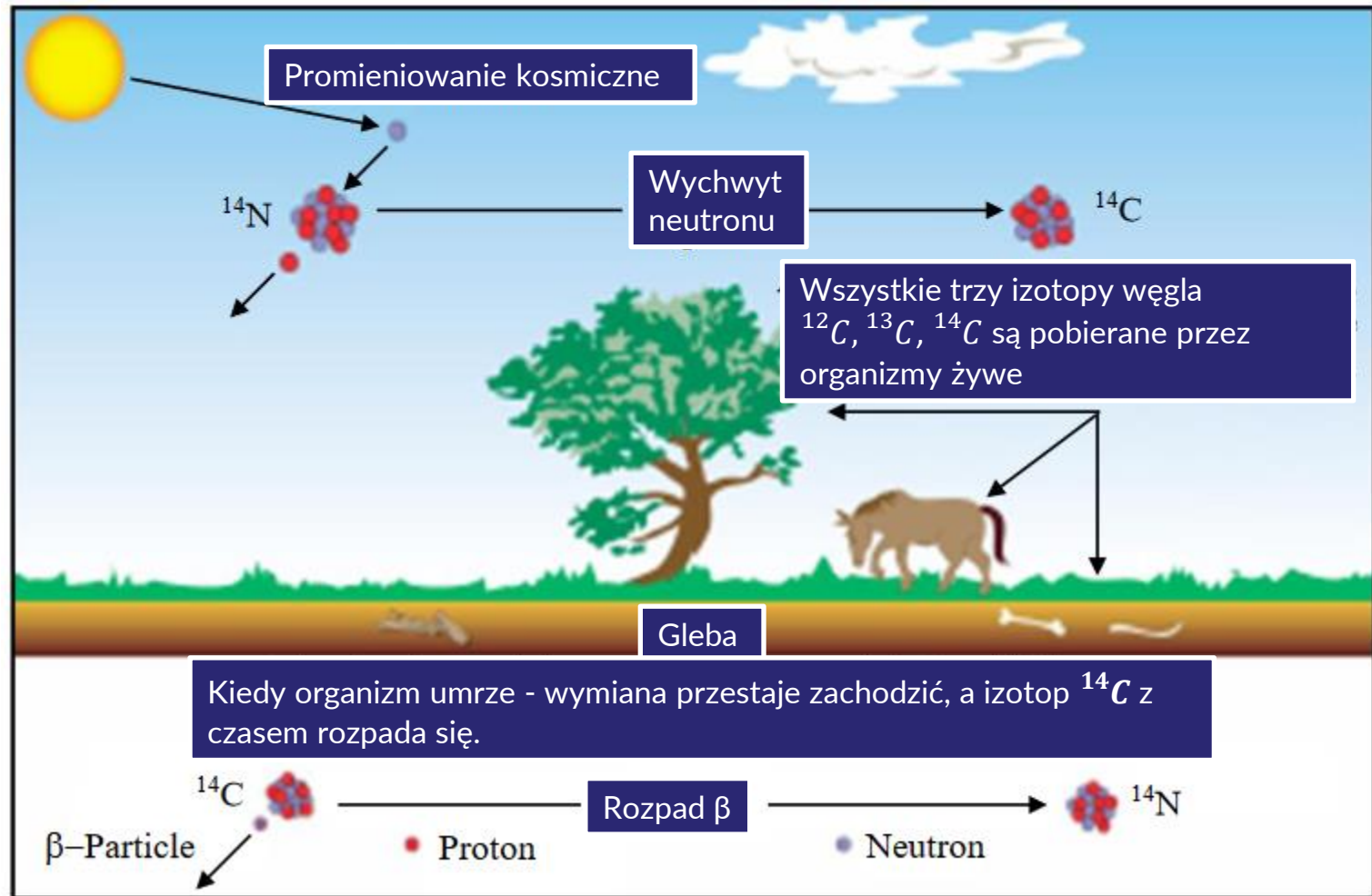


$^{14}\text{C}$

 Protons

 Neutrons

# Węgiel $^{14}\text{C}$



# Źródła węgla $^{14}\text{C}$

- Węgiel  $^{14}\text{C}$  naturalnie produkowany w atmosferze
- Źródła antropogeniczne:
  - Produkcja w wybuchach jądrowych

Podczas eksplozji jądrowej emitowane neutrony wchodzą w reakcję z azotem obecnym w atmosferze (tak jak neutrony kosmiczne), w wyniku czego powstaje węgiel  $^{14}\text{C}$ , zgodnie z reakcją:



W wyniku eksplozji nuklearnych przeprowadzanych przed 1972 rokiem wprowadzono do środowiska około  $3,5 \times 10^{17}$  Bq  $^{14}\text{C}$ . Późniejsze eksplozje zwiększyły tę liczbę o około 1%..

# Źródła węgla $^{14}\text{C}$

- **Uwalnianie z reaktora jądrowego**

Obecnie głównym producentem  $^{14}\text{C}$  jest **energetyka jądrowa**, w tym 437 reaktorów jądrowych pracujących na całym świecie.

Radioaktywny węgiel jest wytwarzany we wszystkich typach reaktorów. Powstaje w procesie pochłaniania neutronów przez azot, węgiel oraz tlen, które występują jako składniki paliwa, moderatora lub części konstrukcyjnych reaktora.

Uwolnienia  $^{14}\text{C}$  w formie gazowej ze wszystkich działających elektrowni jądrowych wynoszą  $1,1 \times 10^{14}$  Bq/rok, natomiast uwolnienia (w formie gazowej i ciekłej) z zakładów przerobu paliwa jądrowego są na poziomie  $3,7 \times 10^{13}$  Bq/rok.



# Źródła węgla $^{14}\text{C}$

- Uwalnianie z reaktora jądrowego

Główne reakcje aktywacji neutronowej w reaktorach jądrowych to:



# Źródła węgla $^{14}\text{C}$

- **Uwolnienia z zakładów przerobu wypalonego paliwa jądrowego**

W zakładach stosujących proces PUREX (metoda stosowana do oczyszczania paliwa jądrowego, skrót od Plutonium Uranium Redox EXtraction)  $^{14}\text{C}$  jest uwalniany głównie w postaci  $^{14}\text{CO}_2$ . Ma to miejsce np. w zakładach NC La Hague, AREVA.

Uruchomienie w latach 90-tych zakładów UP3 oraz UP2-800 w La Hague spowodowało zwiększenie uwolnień gazowego  $^{14}\text{C}$ .

W 2009 roku, uwolnienia radiowęgla w postaci gazowej były na poziomie  $1,45 \times 10^{13}$  Bq natomiast uwolnienia ciekłe wyniosły  $6,12 \times 10^{12}$  Bq. W tym samym roku z zakładów przerobu paliwa jądrowego w Sellafield w Wielkiej Brytanii do powietrza dostało się  $3,8 \times 10^{11}$  Bq  $^{14}\text{C}$ , natomiast do wód  $8,2 \times 10^{12}$  Bq  $^{14}\text{C}$ .

Komisja UE (2000/473/Euratom) zaleca oznaczanie zawartości węgla  $^{14}\text{C}$  w próbkach całodziennej diety w celu oceny narażenia ludności.

Również sieci monitoringu wokół obiektów jądrowych w wielu krajach prowadzą oznaczenie  $^{14}\text{C}$  m.in. w wodzie oraz innych komponentach środowiska. W Polsce obecnie nie prowadzi się oznaczeń  $^{14}\text{C}$  na potrzeby monitoringu krajowego.



## Technika scyntylacyjna, LSC

LSC – A	LSC – B	LSC – C
Bezpośredni pomiar	Absorpcja $CO_2$	Synteza benzenu

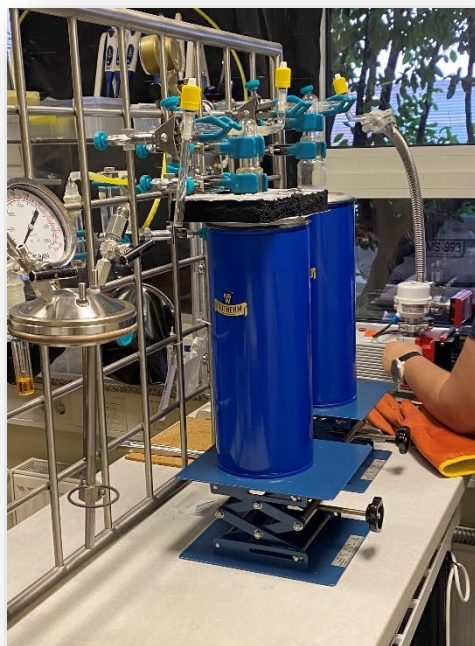
# Udział w szkoleniu

Miejsce : Ljubljana, Słowenia

Termin : 3.10.2022 r. – 14.10.2022 r.

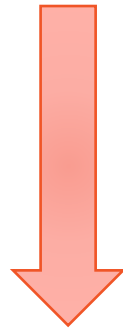
Metodyki :

- Oznaczanie węgla  $^{14}\text{C}$  metodą absorpcji  $\text{CO}_2$
- Oznaczanie trytu związanego organicznie (OBT)



# Jakie metody będą stosowane w CLOR ?

LSC – A	LSC – B
Bezpośredni pomiar	Absorpcja $CO_2$



**Biopaliwa**

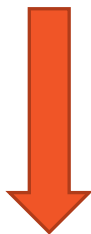


**Stałe próbki  
środowiskowe**

# Schemat metodyki LSC – A

## Pomiar bezpośredni

Przygotowanie próbki do pomiaru składa się tylko z jednego etapu



Zmieszanie próbki z koktajlem scyntylacyjnym Ultima Gold F™ Perkin Elmer w proporcji 10:10 w szklanej fiołce o pojemności 20 ml.



# LSC

- Pomiar próbki w niskotłowym liczniku do ciekłej scyntytacji (Quantulus 6220 GCT)



# Wady i zalety metody

## Zalety



- Proste przygotowanie próbki
- Personel przeszkolony jedynie w zakresie ogólnej praktyce laboratoryjnej
- Dokładność, powtarzalność

## Wady



- Różne matryce
- Skomplikowana kalibracja

# Schemat metodyki LSC – B

## Absorpcja $CO_2$

### Etap 1

Suszenie próbki w  $60^{\circ}C$  - Ponieważ analizuje się różne rodzaje próbek środowiskowych, o różnej zawartości wody, stałą masę uzyskuje się w ciągu jednego do kilku dni.

### Etap 2

Po całkowitym wyschnięciu próbkę rozdrabnia się na proszek i homogenizujemy.

### Etap 3

Odważenie 5g suchej masy



# Schemat metodyki LSC – B

## Absorpcja $CO_2$

### Etap 4

Kolejno próbka jest spalana co odbywa się w atmosferze tlenu (20 atm  $O_2$ ), gdzie próbka jest przekształcana w dwutlenek węgla i wodę. Spalanie przeprowadza się w naczyniu tlenowym Paar 1121, a następnie chłodzi się przez 30 minut w zimnej wodzie.



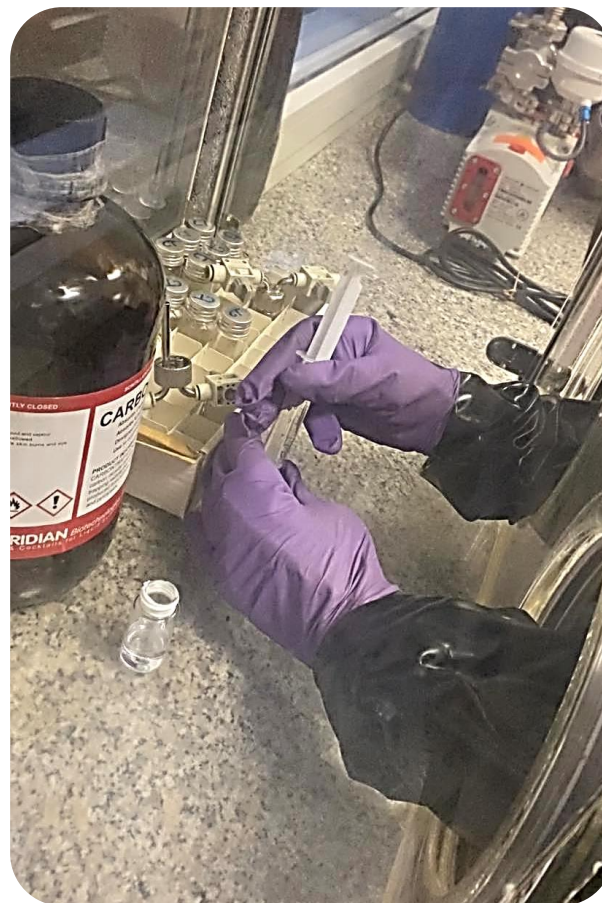


# Schemat metodyki LSC – B

## Absorpcja $CO_2$

Etap 5

Przygotowanie preparatu  
wychwytyjącego  $CO_2$



# Schemat metodyki LSC – B

## Absorpcja $CO_2$

### Etap 6

Wytworzony  $CO_2$  jest następnie uwalniany przez system zawierający dwa związki chemiczne 0,1 M  $CrO_3$  i 0,1 M  $AgNO_3$  i gromadzony w dużej pułapce (o masie około 190 g), która zawiera 10 ml CarbonTrap™.



# Schemat metodyki LSC – B

## Absorpcja $CO_2$

Etap 6

Do każdej fiolki  
dodaje się 8 ml  
CarbonCount™.



# LSC

## Etap 7

- Pomiar próbki w niskotłowym liczniku do ciekłej scyntylacji (Quantulus 6220 GCT)



# Wady i zalety metody

## Zalety



- Jednolita matryca próbki
- Bezbarwna próbka
- Nadaje się do próbek ciekłych, gazowych i stałych

## Wady



- Skomplikowane przygotowanie próbki z kilkoma możliwościami popełnienia błędu
- Wyższe granice wykrywalności
- Powtarzalność absorpcji  $CO_2$

# Co dalej ?

- Uzupelnienie sprzetu – zbieramy oferty. Czekamy na informacje zwrotne.
- Potrzeba elementow wykonanych na zamowieni - niestandardowe czesci.
- Zgloszenie do badan porownawczych, dzieki czemu zostala pozyskana probka moczu, ktora bedzie stanowic material odniesienia.

# LITERATURA

1. [https://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/TRS421\\_web.pdf](https://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/TRS421_web.pdf)
2. R. Krištof, J. Kožar Logar Direct LSC method for measurements of biofuels in fuel  
Talanta, 111 (2013), pp. 183-188
3. Krištof, Romana & Kožar Logar, Jasmina. (2017). Liquid Scintillation Spectrometry as a  
Tool of Biofuel Quantification. 10.5772/65549.
4. Krištof, Romana & Kožar Logar, Jasmina. (2015). The <sup>14</sup>C direct method counting  
protocol optimization for quenched samples.
5. Chipanovska, Natasha & Krištof, Romana & Gerjol, Polona & Logar, Jasmina. (2022).  
Method validation for determination of <sup>14</sup>C with the use of CO<sub>2</sub> absorption method.  
Journal of Environmental Radioactivity. 251-252. 106985.  
10.1016/j.jenvrad.2022.106985.



**DZIĘKUJĘ ZA UWAGĘ**

---

MGR JOANNA LEMAŃSKA, MGR AGNIESZKA FULARA

[j.lemanska@clor.waw.pl](mailto:j.lemanska@clor.waw.pl) [fulara@clor.waw.pl](mailto:fulara@clor.waw.pl)

**Seminarium sprawozdawcze CLOR za rok 2022**