

Doktori (PhD) értekezés tézisei

**Vízminták alternatív radiokarbon mérési
módszereinek fejlesztése és alkalmazása a
nukleáris környezetellenőrzésben és
vízbázisvédelemben**

Molnár Anita

Témavezető: Dr. Molnár Mihály



DEBRECENI EGYETEM

Fizikai Tudományok Doktori Iskola

Debrecen, 2024.

Bevezetés

A vizekben lévő radiokarbon (^{14}C) vizsgálatok kulcsszerepet játszanak a vízbázisvédelem és a környezetvédelem területén. Az ilyen célú vizsgálatok világszerte nagyrészt a szerves szénformák radiokarbon mérésével történnek. Azonban a szerves kötésben lévő ^{14}C -re épülő vízvizsgálatok nem feltétlenül biztosítanak számunkra elegendő információt, valamint a természetes fosszilis karbonátok beoldódásának hígító hatása befolyásolhatja a mérési adatokat és ezáltal nehezíti azok reális értékelését. A fellépő hidrokémiai folyamatokra kevésbé érzékeny az oldott szerves szén frakció, melynek ^{14}C vizsgálata jó szolgálatot tehet az idős felszín alatti vizek kormeghatározásában is (Geyh M. 2000, Tamers, 1975; Burr et al. 2001; James M. Thomas et al. 2021).

Mára már bizonyossá vált, hogy a szerves formákhoz kötött ^{14}C izotóp vizsgálatoknak kiemelt szerepe van, mivel vízben jól oldódik, mobilis, relatíve hosszú a felezési ideje ($T_{1/2} = 5700 \pm 30$ év) és akár gázfázisban is terjedhet. Semleges és lúgos körülmények között a geoszférában az ásványi felületekkel gyenge a kölcsönhatása, az emberi táplálékláncba könnyen beépül, ezáltal egy radioaktív hulladéktároló életidejének első néhány tízezer évében a legjelentősebb dóziszárulékkal bír az emberre és környezetre (Guillemot et al. 2022).

A nukleáris ipar és a radioaktív hulladéktárolók környezetellenőrzésének részeként leginkább a vizek szerves ^{14}C vizsgálatai terjedtek el, azonban egyes atomerőmű típusok esetén, mint a hazánkban is üzemelő PWR típusú paksi atomerőmű, jellemzően a működésük során csak 5-25%-ban szerves (CO_2) míg 75-95%-ban szerves (CH_4 , C_2H_6) formákhoz kötött a gáznemű radiokarbon kibocsátás (IAEA, 2004). A radioaktív hulladéktárolók esetén is jelentős mértékben számolhatunk szerves ^{14}C jelenlétével a betárolt szerves alapanyagú hulladékok miatt.

Ahhoz, hogy a vizek és egyéb folyadékok szerves ^{14}C vizsgálatát elvégezhessük, megbízható, egyszerű és költséghatékony módszer kidolgozására van szükség, hogy az alkalmazható legyen az ipar számára.

Célkitűzések

Doktori kutatómunkámat az ISOTOPTECH Zrt. valamint az Atommagkutató Intézetrel közösen működtetett Hertelendi Ede Környezetanalitikai Laboratóriumban végezhettem el.

Munkám célja az volt, hogy megbízható, hatékony mintaelőkészítési módszereket fejlesszek a vizekben oldott szerves széntartalom ^{14}C meghatározására gyorsító tömegspektrometriai (AMS) mérésekhez, mely hasznos vizsgálati eszköz lehet az ipar, környezetvédelem- és vízbázisvédelem területén.

A teljes oldott ^{14}C frakció mintaelőkészítésének kidolgozásával pontosabb képet kaphatunk nukleáris létesítmények teljes ^{14}C kibocsátásáról, mellyel nem csupán a szerves, hanem a szerves kötésben lévő radiokarbon is monitorozható, közel megegyező idő- és energiabefektetéssel mintha csak a szerves komponens vizsgálánánk. A vizek különböző széntartalmának mérésével és a szerves, valamint teljes oldott ^{14}C mérésekkel az oldott szerves széntartalom becslésére is lehetőség van. A kidolgozott módszert célom volt ipari környezetben is alkalmazni, melyet az MVM Paksi Atomerőmű Zrt. területén üzemelő monitoringkutak vizsgálatával valósítottam meg.

További célom volt, hogy az oldott szerves komponensek direkt meghatározására is módszert fejlesszek, mellyel a becslés viszonylagos nagy hibája és a teljes oldott radiokarbon szerves komponenséből eredő zavaró hatás kiküszöbölhető legyen. Ezen frakció vizsgálatára nedves oxidációs eljárást dolgoztam ki. A mintaelőkészítési módszer rendkívül érzékeny a szénzennyezőkre, ezért a technika kidolgozása összetett és időigényes feladat volt, azonosítanom kellett a szénkontamináció eredetét és mértékét, melynek segítségével az eljárás nem csupán a környezetellenőrzések területén, de akár idős vizek tartózkodási idejének meghatározására is alkalmas lehet. A módszer megfelelőségét nemzetközi referenciaanyagon teszteltem és a módszer alkalmazási területként a Püspökszilágyi Radioaktív Hulladék Feldolgozó- és Tároló Telephely talajvízfigyelő kútjait választottam.

Az oldott szerves radiokarbon vizsgálatokra olyan preparálási technikát is kívántam kidolgozni, amely egyszerűbb, gyorsabb eljárást biztosít, amennyiben a vizsgált folyadékok és vizes oldatok magas oldott szervesanyag tartalommal rendelkeznek. A módszer megfelelőségét bormintákon végzett összemérésekkel és a esettanulmánnyal terveztem igazolni.

Anyag és módszer

A debreceni ^{14}C AMS laboratóriumban végzett módszerfejlesztéseim segítségével a rutinszerűen alkalmazott oldott szervesetlen forma mellett már több frakcióból (teljes szén, szerves szén) is lehetséges a víz- és folyadékminták radiokarbon meghatározása.

A minták szerves ^{14}C tartalmáról a teljes oldott radiokarbon (TD^{14}C) is információt szolgáltathat egy gyors eljárással, továbbá kiegészítve a szervesetlen ^{14}C és a minta széntartalmának mérési adataival, segítséget nyújt az oldott szerves ^{14}C (DO^{14}C) tartalmának becslésében.

A TD^{14}C mintaelőkészítési módszer alapja a kémiai oxigénigény módszere. Az eljárás során erélyes oxidálószer alkalmaztam, mellyel a szerves és szervesetlen alkotók roncsolhatóak mindössze 10 ml vízmintából. Ugyanezt a roncsolóoldatot felhasználtam az a nedves oxidációs módszerrel elkészített oldott szerves ^{14}C meghatározás során is. Az oldott szerves szén ^{14}C direkt kinyerését és mérését megnehezíti a vizsgált minták jellemzően alacsony oldott szervesanyag tartalma, azonban az AMS mérés technika $100\mu\text{g}$ -nyi minták mérésére is lehetőséget ad. Ugyanakkor a kis mintamennyiség egyben negatívum is, hiszen a módszert rendkívül érzékeny módszerré teszi a mintaelőkészítés során fennálló szénkontaminációra. Ezért körültekintően minden felhasznált eszköz (fecskendők, szűrők) és vegyszerek szénhozzájárulását is vizsgálni kell és a legoptimálisabb mennyiség és minőség megválasztása is fontos szempont.

A szerves frakció elkülönült kinyeréséhez nedves oxidációs módszert fejlesztettem, amely során először a szervesetlen formák eltávolítását szükséges elvégezni (85%-os foszforsav hozzáadásával), majd egy vákuumbepárló rendszer segítségével a szervesetlen alkotókat és a víztartalmat eltávolítjuk és ezt követően a fennmaradó szerves komponenseket elroncsoljuk oxidálószer hozzáadásával. Oxidálószerként elsősorban rendkívül erélyes dikromátos kénsavoldatot alkalmaztam, de kevésbé toxikus, és egyben felhasználóbarátabb nátrium-perszulfát oldat tesztjei is rendkívül biztatóak. A fejlesztett módszerek megfelelőségét és megbízhatóságát szerves nemzetközi referenciaanyagokon teszteltem.

A magas szervesanyag tartalmú oldatok, vizes oldatok esetén gyors, egyszerű megoldások is alkalmazhatóak, mint például a beszárításos és égetéses módszer, melyet borok vizsgálatánál hatékonyan alkalmaztam.

Kutatási Eredmények

1. *Teljes oldott ^{14}C vízmintaelőkészítési módszer fejlesztése AMS méréshez*

A kutatás során sikerült olyan mintaelőkészítési módszert fejleszteni teljes oldott ^{14}C AMS mérésekre, mely gyors eljárást biztosít 10-20 ml vízmintából. A kidolgozott módszer szerves és szervesetlen nemzetközi referenciaanyagokon lett vizsgálva, (hiszen a TDC mindkét frakciót tartalmazza) melyek együttesen oxidálásra kerülnek a folyamat során. Az oxidáció hatékonyságát 5-5 párhuzamos minta készítésével vizsgáltam, amelyek különböző típusú, ismert széntartalmú és ^{14}C koncentrációjú IAEA ^{14}C referenciaanyagokból (IAEA-C1-C9) készültek. Mintatípustól függetlenül a modellminták széntartalmát $77\pm 2\%$ -os hozammal, jó reprodukálhatósággal nyertem vissza. Az elérhető legjobb háttér IAEA-C9 (idős fa, ^{14}C mentes) nemzetközi referenciaanyag esetén $1,8\pm 1,2$ pMC, illetve ennél jelentősen jobb háttérrel tudtam elérni fosszilis kálium-hidrogén ftalát belső referenciaanyag esetén ($0,68\pm 0,03$ pMC). Ezen frakció vizsgálatát kiegészítve az oldott szervesetlen ^{14}C mérési eredményekkel valamint a minták széntartalom értékeivel (teljes oldott, oldott szervesetlen és szerves szénkoncentráció), a DO^{14}C értéke $\pm 10\%$ -os relatív hibával megbecsülhető. **(P1)**

2. *Teljes oldott ^{14}C vízmintaelőkészítési módszer alkalmazása a Paksi Atomerőmű környezetellenőrzésében*

A kifejlesztett teljes oldott ^{14}C mintaelőkészítési módszert a PWR típusú Paksi Atomerőmű 12 db talajvízfigyelő kútján, valamint 2 felszíni víz mintán alkalmaztam.

Az oldott szervesetlen és teljes oldott ^{14}C mérési adatokból a DO^{14}C becslését is elvégeztem, ezzel becsülve az eddig nem vizsgált oldott szerves ^{14}C mennyiségét a mintákban. Megállapítottam, hogy a TDC legnagyobb része, azaz 75-95%-a szervesetlen karbonátokhoz kötődött, míg a szerves komponensek az összes széntartalomnak csak az 5-25%-át tették ki.

Megállapítottam, hogy a teljes oldott és oldott szervesetlen ^{14}C eredmények korrelálnak, a becsült DO^{14}C hozzájárulása az összes ^{14}C aktivitáshoz 5 és 25% között változik, valamint a vizsgált kutakban nem szignifikánsan, de magasabb

a $\text{DO}^{14\text{C}}$ érték, mint a $\text{DI}^{14\text{C}}$ érték. Tehát a vizsgált területen elemzett vizek teljes oldott ^{14}C értékének akár negyede is lehet a DOC formához kötötten. (P1)

3. Mintaelőkészítési technika fejlesztése vizek oldott szerves ^{14}C tartalmának meghatározására

Az oldott szerves szén ^{14}C mintaelőkészítéshez meghatároztam a lehetséges szennyező szénforrásokat, illetve elvégeztem a módszer megfelelőségének vizsgálatát. A vizsgálat során 0-150 pMC közötti tartományban alkalmaztam szerves IAEA referencia-, illetve fosszilis (^{14}C mentes) anyagokat. A mintaelőkészítés során fellépő szénkontamináció mértékét meghatároztam és a kapott ^{14}C eredményeken háttérkorrekciót végeztem. A ^{14}C mentes, fosszilis minták, mint az IAEA-C9 és a kálium-hidrogén ftalát hasonló, 2,5 pMC körüli preparálási blank értékeket adtak, ami az alkalmazott szénkontamináció kalkulációval 1,0 pMC alá csökkentette a végeredményt. A modern minták esetében a kontamináció korrigált mért ^{14}C végeredmények már nem mutatnak szignifikáns eltérést a várt értékektől. A módszer ezáltal nem csupán a környezetellenőrzéseknél nyújthat segítséget, hanem vizek tartózkodási idejének meghatározásánál is alkalmazható. (P2)

4. Oldott szerves ^{14}C vízmintaelőkészítési technika alkalmazása a Püspökszilágyi Radioaktív Hulladék Feldolgozó és Tároló (RHFT) területéről gyűjtött felszíni és felszín alatti vízmintákon

A kidolgozott oldott szerves szén mintaelőkészítési módszert valós vízmintákon alkalmaztam a Püspökszilágyi Radioaktív Hulladék Feldolgozó és Tároló területéről. Összesen 16 db kútból és 4 mintavételi ponton 4 felszíni vízből (3 felszíni vízfolyás és egy halastó) vettem mintát szénanalizátoros mérésre, valamint szerves, szervesetlen és teljes szén ^{14}C AMS mérésre.

A legtöbb kút esetében a szerves frakció, a teljes széntartalom mindössze 1-4 %-át tette ki (1-3 mg/l). A vizsgált kutak ^{14}C értékeit tekintve látható, hogy a szervesetlen formák vizsgálati eredményei 3 kút esetében jeleznek természetes szintet (100 pMC) minimálisan meghaladó fajlagos aktivitáskoncentrációt, a teljes oldott frakciónál 5 kútnál láthatunk ^{14}C növekményt (maximálisan 112-246 pMC közötti értékek). Azonban a szerves ^{14}C eredmények jól mutatják a 192-6180 pMC tartomány közötti fajlagos aktivitáskoncentrációkkal, hogy mennyivel érzékenyebb ez a módszer, és képes sokkal korábban jelezni az

esetleges szivárgásokat, mérnöki gátak sérülését, mint a szervesetlen vagy a teljes ^{14}C frakció. (P2)

5. Magas oldott szervesanyagtartalmú minták gyors előkészítési technikájának fejlesztése és alkalmazása ^{14}C méréshez, esettanulmánnyal

Egy különleges alkalmazási terület, a borok, mint vizes oldatok ^{14}C vizsgálata az oldott szerves frakció egyszerű és gyors mintaelőkészítésének megfelelőség vizsgálatában nyújtott segítséget.

Egy IAEA által szervezett összemérés keretén belül felmérésre került három laboratórium közötti ^{14}C mérési reprodukálhatóság élelmiszerek esetében, a különböző preparálási eljárások és AMS berendezések alkalmazása mellett. A debreceni AMS laboratóriumban alkalmazott beszárítós és égetéses technikával kapott eredményeket összevetve a másik két laboratóriumban mért radiokarbon-koncentrációiról elmondható, hogy a három laboratórium által mért értékek szóráson belül megegyeznek, és az elemzések bizonytalanságán belül összhangban voltak a termőévekben a légköri ^{14}C -szintekkel.

Egy tanulmány keretein belül 20 db 1999-2018 közötti évjáratú aszú bor vizsgálata történt meg. Az elemzések során több módon előkészített minta ^{14}C eredményeit vetettük össze. Összességében a három vizsgált frakció (alkohol, desztillációs maradék és teljes borminta) között nem találtunk jelentős különbséget. Az elválasztás nélküli eljárás költség- és időhatékonyabb lehet borvizsgálatoknál, valamint egyéb magas oldott szervesanyagtartalmú folyadékok DO^{14}C frakciójának meghatározásánál minimális mintaszükséglet mellett (<10 μL). (P3, P4)

Irodalomjegyzék

Burr GS, Thomas JM, Reines D, et al. Sample Preparation of Dissolved Organic Carbon in Groundwater for AMS ^{14}C Analysis. Radiocarbon. 2001;43(2A):183-190. doi:10.1017/S0033822200037991

Geyh, M. (2000). An Overview of ^{14}C Analysis in the Study of Groundwater. Radiocarbon, 42(1), 99-114. doi:10.1017/S0033822200053078

Typhaine Guillemot, Gary Salazar, Martin Rauber, Dominik Kunz, Sönke Szidat, Erich Wieland, Carbon-14 release and speciation during corrosion of irradiated steel under radioactive waste disposal conditions, Science of The Total Environment, Volume 817, 2022, 152596, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152596>.

International Atomic Energy Agency. Management of waste containing tritium and carbon-14. IAEA, Techni-cal Reports Series No. 421, Vienna (2004).

James M. Thomas, Ronald L. Hershey, Wyatt Fereday, George Burr, Using Carbon-14 of dissolved organic carbon to determine groundwater ages and travel times in aquifers with low organic carbon, Applied Geochemistry, Volume 124, 2021, 104842, ISSN 0883-2927, <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104842>.

(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S088329272030334>)

Tamers, M.A. Validity of radiocarbon dates on ground water. Geophysical Surveys 2, 217–239 (1975). <https://doi.org/10.1007/BF01447909>



Nyilvántartási szám: DEENK/474/2024_PL
Tárgy: PhD Publikációs Lista

Jelölt: Molnár Anita
Doktori Iskola: Fizikai Tudományok Doktori Iskola
MTMT azonosító: 10078646

A PhD értekezés alapjául szolgáló közlemények

Idegen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (4)

1. Molnár, A., Veres, M., Varga, T., Turza, P., Jull, A. J. T., Janovics, R., Molnár, M.: Novel dissolved organic 14C analyses method applied in a case study at a LILW waste repository.
Radiocarbon. Accepted by publisher (-), 1-21, 2024. ISSN: 0033-8222.
IF: 2 (2023)
2. Varga, T., Molnár, M., Molnár, A., Jull, A. J. T., Palcsu, L., László, E.: Radiocarbon dating of microliter sized Hungarian Tokaj wine samples.
J. Food Compos. Anal. 118 (2), 1-8, 2023. ISSN: 0889-1575.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfca.2023.105203>
IF: 4
3. Molnár, A., Molnár, M., Veres, M., Czébely, A., Rinyu, L., Rozmanitz, J. P., Janovics, R.: Determination of the total 14c concentration of water samples using the COD method and AMS.
Radiocarbon. 64 (5), 1065-1074, 2022. ISSN: 0033-8222.
DOI: <https://doi.org/10.1017/RDC.2022.42>
IF: 8.3
4. Quarta, G., Hajdas, I., Molnár, M., Varga, T., Calcagnile, L., D'Elia, M., Molnár, A., Dias, J. F., Jull, A. J. T.: The IAEA forensics program: results of the ams 14 C intercomparison exercise on contemporary wines and coffees.
Radiocarbon. 64 (6), 1513-1524, 2022. ISSN: 0033-8222.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1017/RDC.2022.19>
IF: 8.3





További közlemények

Magyar nyelvű tudományos közlemények hazai folyóiratban (1)

5. Molnár, A.: Szerves 14C, mint a nukleáris ipar technológiai rendszereinek, környezeti hatásvizsgálatának kulcszotópjá.
Scient. Sec. Közlésre elfogadva (-), 1-14, 2024. EISSN: 2732-2688.

Idegen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (3)

6. Varga, T., Hajdas, I., Calcagnile, L., Quarta, G., Major, I., Jull, A. J. T., Molnár, A., Molnár, M.:
Intercomparison exercise on fuel samples for determination of biocontent ratio by 14c
accelerator mass spectrometry.
Radiocarbon. 65 (2), 539-548, 2023. ISSN: 0033-8222.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1017/RDC.2023.7>
IF: 2
7. Povinec, P. P., Papadopoulos, V. P., Krokos, G., Abualhaja, Y. O., Pavlidou, A., Kontul, I., Kaizer, J., Cherkinsky, A. E., Molnár, A., Molnár, M., Palcsu, L., Alghamdi, A. S., Anber, H., Al, O. A., Hoteit, I.: Tritium and radiocarbon in the water column of the Red Sea.
J. Environ. Radioact. 256, 1-9, 2023. ISSN: 0265-931X.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvrad.2022.107051>
IF: 1.9
8. Molnár, M., Mészáros, M., Janovics, R., Major, I., Hubay, K., Buró, B., Varga, T., Kertész, T., Gergely, V., Vas, Á., Orsovicski, G., Molnár, A., Veres, M., Seiler, M., Wacker, L., Jull, A. J. T.: Gas ion source performance of the environmental laboratory, Debrecen, Hungary.
Radiocarbon. 63 (2), 499-511, 2021. ISSN: 0033-8222.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1017/RDC.2020.109>
IF: 6.324





Idegen nyelvű absztrakt kiadványok (1)

9. Molnár, A., Janovics, R., Veres, M., Molnár, M.: Water preparation methods of dissolved organic fraction determination for C-14 AMS measurements.

In: EGU General Assembly 2023, European Geosciences Union, Munchen, 1 (EGU23-15199), 2023.

A közlő folyóiratok összesített impakt faktora: 32,824

A közlő folyóiratok összesített impakt faktora (az értekezés alapján szolgáló közleményekre): 22,6

A DEENK a Jelölt által az iDEa Tudóstérbe feltöltött adatok bibliográfiai és tudományometriai ellenőrzését a tudományos adatbázisok és a Journal Citation Reports Impact Factor lista alapján elvégezte.

Debrecen, 2024.09.10.



Short thesis for the degree of doctor of philosophy (PhD)

**Development and application of alternative
radiocarbon measurement methods for water
samples nuclear environmental monitoring and
water protection**

by Anita Molnár

Supervisor: Dr. Mihály Molnár



UNIVERSITY OF DEBRECEN

Doctoral School of Physics

Debrecen, 2024

Introduction

Radiocarbon (^{14}C) examination in water plays a key role in aquifer and environmental protection. Such studies are largely carried out worldwide by radiocarbon measurements of inorganic carbon forms. However, water examinations based on inorganic ^{14}C in bonded form can not provide us with sufficient information in addition the diluting effect of the dissolution of natural fossil carbonates can affect the measured data, making it difficult to evaluate them realistically. The dissolved organic carbon fraction is less sensitive to the occurring hydrochemical processes, and the ^{14}C analysis of which can also be useful for age determination in aged groundwater (Geyh M. 2000, Tamers, 1975; Burr et al. 2001; James M. Thomas et al. 2021).

Nowadays, it's well established that ^{14}C isotope studies bound to organic forms are of particular importance, as it is highly soluble in water, mobile, has a relatively long half-life ($T_{1/2} = 5700 \pm 30$ years) and can even scatter in the gas phase. Under neutral and alkaline conditions, it interacts poorly with mineral surfaces in the geosphere and is readily incorporated into the human food chain, thus having the highest dose contribution to humans and the environment in the first few tens of thousands of years of the lifetime of a radioactive waste repository (Guillemot et al. 2022).

As part of the environmental monitoring of the nuclear industry and radioactive waste repositories, inorganic ^{14}C examinations of water has become widespread, but for some types of nuclear power plants, such as the Paks PWR nuclear power plant in Hungary, gaseous radiocarbon emissions are typically associated with 5-25% inorganic (CO_2) and 75-95% organic (CH_4 , C_2H_6) forms during operation (IAEA, 2004). Also in the case of radioactive waste storage facilities, a significant presence of organic ^{14}C can be expected due to the stored organic waste.

In order to perform organic ^{14}C analysis of water and other liquids, it is necessary to develop a reliable, simple and cost-effective method that can also be used by industry.

Aims of the research

My presented PhD work was carried out at the Ede Hertelendi Environmental Analysis Laboratory, jointly operated by ISOTOPTECH Zrt. and the Nuclear Research Institute.

The aim of my work was to develop reliable and efficient sample preparation methods for the determination of dissolved organic carbon ^{14}C for accelerator mass spectrometry (AMS) measurements, which can be a useful analytical tool in the fields of industry, environmental and water base protection.

By developing the sample preparation of the total dissolved ^{14}C fraction, the total ^{14}C emission of nuclear facilities can be determined, with which both inorganic and organically bound radiocarbon can be monitored, with almost the same investment of time and energy as if only the inorganic component were examined. By measuring the different carbon contents of the water and the inorganic and total dissolved ^{14}C measurements, it is also possible to estimate the dissolved organic carbon content. My aim was to apply the developed method in an industrial environment by examining monitoring wells at the MVM Paks Nuclear Power Plant.

A further aim was to develop a method for the direct determination of the dissolved organic components, which would eliminate the relatively large error of estimation and the interfering effect of the total dissolved radiocarbon inorganic component. A wet oxidation method has been developed to investigate this fraction. The sample preparation method is extremely sensitive to carbon contamination, so the development of the technique was a complex and time-consuming task, and the origin and extent of carbon contamination had to be detected, which would allow the technique to be used not only for environmental monitoring but also for the determination of residence times in older waters. The suitability of the method was examined on international reference material and the groundwater monitoring wells of the Püspökszilággy Radioactive Waste Processing and Storage Facility were chosen as the application areas for the method.

My aim was to develop a preparation technique for dissolved organic radiocarbon studies that would provide a simpler, faster preparation when the liquids and water contain high dissolved organic matter. The adequacy of the method was verified by comparisons on wine samples and the case study.

Materials and methods

With the help of my method developments in the ^{14}C AMS laboratory in Debrecen, in addition to the routinely used dissolved inorganic form, radiocarbon determination of water and liquid samples is now possible from several fractions (total carbon, organic carbon).

The total dissolved radiocarbon (TD^{14}C) can also provide information on the organic ^{14}C content of samples in a rapid procedure, and supplemented with the measurement data on inorganic ^{14}C and sample carbon content of the sample, and helps in estimating the dissolved organic ^{14}C (DO^{14}C) content..

The TD^{14}C sample preparation method is based on the chemical oxygen demand method. The method uses a strong oxidizing agent to destroy organic and inorganic components from only 10 ml of water sample. The same destructant solution was used for the determination of dissolved organic ^{14}C prepared by the wet oxidation method. The direct recovery and measurement of dissolved organic carbon ^{14}C is made difficult by the typically low dissolved organic matter content of the samples tested, however the AMS measurement technique allows the measurement of 100 μg samples, but this is a negative, as it makes the method a highly sensitive to carbon contamination during sample preparation. Therefore, the carbon contribution of all instruments (syringes, filters) and chemicals used must be carefully considered and the choice of the most optimal quantity and quality is also an important aspect.

For the separate recovery of the organic fraction, a wet oxidation method was developed, which requires first the removal of the inorganic forms (by adding 85% phosphoric acid), followed by the removal of the inorganic components and water content by a vacuum evaporation system, and then the destruction of the remaining organic components by the addition of an oxidizing agent. As an oxidizing agent, a highly concentrated dichromate sulphuric acid solution was primarily used, but tests with a less toxic, more user-friendly sodium persulphate solution were also very encouraging.

The compliance and reliability of the developed methods were tested on organic international reference materials.

For solutions and waters with high organic matter content, quick and simple solutions can be applied, such as the drying and combustion method, which has been used effectively for wine testing.

Scientific Results

1. Development of a total dissolved ^{14}C water sampling method for AMS measurement

This research has succeeded in developing a sample preparation method for total dissolved ^{14}C AMS measurements that provides a rapid procedure from 10-20 ml water samples. The solution was then tested on organic and inorganic international reference materials (since TDC contains both fractions) which were oxidised during the process. The oxidation efficiency was investigated by preparing 5-5 parallel samples of different types of IAEA ^{14}C reference materials (IAEA-C1-C9) with known carbon content and ^{14}C concentration.

Independently of the sample type, the carbon content of the model samples was recovered with a yield of $77\pm 2\%$ and good reproducibility. The best background available was 1.8 ± 1.2 pMC for IAEA-C9 (old wood, ^{14}C -free) international reference material, and a significantly better background was obtained for fossil potassium hydrogen phthalate internal reference material (0.68 ± 0.03 pMC). By complementing the analysis of this fraction with the results of the dissolved inorganic ^{14}C measurements and the carbon content values of the samples (total dissolved, dissolved inorganic and organic carbon concentrations), the DO^{14}C can be estimated with a relative error of $\pm 10\%$. (P1)

2. Application of the total dissolved ^{14}C water sampling method in the environmental monitoring of the Paks Nuclear Power Plant

The TD^{14}C method was applied to 12 groundwater monitoring wells and 2 surface water samples of the PWR-type Paks Nuclear Power Plant.

DO^{14}C was also estimated from the DI^{14}C and TD^{14}C measurements, thus estimating the amount of dissolved organic ^{14}C in the samples that has not been examined so far. It was found that most of the TDC 75-95% was bound to inorganic carbonates, while organic components accounted for only 5-25% of the total carbon content.

The ^{14}C results obtained for 5 wells indicate a power plant excess (> 120 pM) in both the dissolved inorganic, total and estimated organic fractions.

It was found that total dissolved and dissolved inorganic ^{14}C results are correlated, and the estimated DO^{14}C contribution to total ^{14}C activity varying between 5 and 25%, and non-significantly higher DO^{14}C values than DI^{14}C values in the wells studied. Thus, in the study area may be DOC was up to a quarter of the total dissolved ^{14}C in the waters analysed waters. (P1)

3. Development of a sampling technique for the determination of dissolved organic ^{14}C in water

For the preparation of dissolved organic carbon ^{14}C samples, potential sources of contaminating carbon were identified and the adequacy of the method was examined. The range used in the study was between 0-150 pMC, using organic IAEA reference and fossil (^{14}C -free) materials. During the sample preparation was determined the extent of the carbon contamination and background correction was performed on the ^{14}C results. The carbon contamination was tested on blank (^{14}C -free) samples. The average carbon contribution of the chemical mixture (2 ml H_3PO_4 and 6 ml dichromated sulphuric acid solution) was 70 μg of carbon per sample with a specific activity concentration of 50 pMC (\pm rel. 10%, $n=10$). ^{14}C -free fossil samples such as IAEA-C9 and potassium hydrogen phthalate gave similar preparation blank values of around 2.5 pMC, which reduced the final result to below 1.0 pMC by the applied carbon contamination calculation. For the modern samples, the contamination corrected ^{14}C final results no longer show significant deviations from the expected values. The method can thus be used not only for environmental monitoring but also for the determination of groundwater residence times (P2)

4. Application of dissolved organic ^{14}C water sampling technique on surface and groundwater samples collected from the Radioactive Waste Processing and Storage Facility (RHFT) in Püspökszilágy

The developed dissolved organic carbon sample preparation technique was applied to real samples collected from the area of the Püspökszilágyi Radioactive Waste Processing and Storage Facility. In total, 16 wells and

4 sampling points from 4 surface waters (3 surface watercourses and one fish pond) were sampled for carbon analyser measurements and for organic, inorganic and total carbon ^{14}C AMS measurements.

In most of the wells, the organic fraction, the total carbon content, was only 1-4% (1-3 mg/l). In the case of ^{14}C values of the wells analysed, the results of the inorganic forms indicate a specific activity concentration in 3 wells with a minimum specific activity concentration above the natural level (100 pMC), while the total dissolved fraction shows an increase in ^{14}C in the case of 5 wells (maximum values between 112-246 pMC). However, the organic ^{14}C results with specific activity concentrations in the 192-6180 pMC range clearly show how much more sensitive this method is and how it is able to indicate potential leaks and breaches of engineering barriers much earlier than inorganic or total ^{14}C fraction. (P2)

5. Development and application of rapid preparation techniques for ^{14}C measurement of samples with high dissolved organic matter content, with case study

A specific application area, ^{14}C analysis of wines as aqueous solutions, has been used to test the suitability of simple and rapid sample preparation of the dissolved organic fraction.

Within the framework of an IAEA-organised interlaboratory comparison, the reproducibility of ^{14}C measurement in foodstuffs was assessed between three laboratories using different preparation procedures and AMS equipment. Comparing the results obtained with the drying and combustion technique at the AMS laboratory in Debrecen with the radiocarbon concentrations measured in the other two laboratories, it can be said that the values measured by the three laboratories agree within the standard deviation and were consistent with the atmospheric ^{14}C levels in the productive years within the uncertainty of the analyses.

In one study, 20 aszú wines from the 1999-2018 vintage were analysed. The analyses compared ^{14}C results from samples prepared in several ways. Overall, no significant differences were found between the three fractions analysed (alcohol, distillation residue and whole wine sample). The method without separation can be more cost and time efficient for wine analyses and for the determination of the DO^{14}C fraction of other liquids

with high dissolved organic matter content with minimal sample requirements (<10 μ L). **(P3,P4)**

References

Burr GS, Thomas JM, Reines D, et al. Sample Preparation of Dissolved Organic Carbon in Groundwater for AMS ¹⁴C Analysis. *Radiocarbon*. 2001;43(2A):183-190. doi:10.1017/S0033822200037991

Geyh, M. (2000). An Overview of ¹⁴C Analysis in the Study of Groundwater. *Radiocarbon*, 42(1), 99-114. doi:10.1017/S0033822200053078

Typhaine Guillemot, Gary Salazar, Martin Rauber, Dominik Kunz, Sönke Szidat, Erich Wieland, Carbon-14 release and speciation during corrosion of irradiated steel under radioactive waste disposal conditions, *Science of The Total Environment*, Volume 817, 2022, 152596, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152596>.

International Atomic Energy Agency. Management of waste containing tritium and carbon-14. IAEA, Technical Reports Series No. 421, Vienna (2004).

James M. Thomas, Ronald L. Hershey, Wyatt Fereday, George Burr, Using Carbon-14 of dissolved organic carbon to determine groundwater ages and travel times in aquifers with low organic carbon, *Applied Geochemistry*, Volume 124, 2021, 104842, ISSN 0883-2927, <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104842>.

(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S088329272030334>)

Tamers, M.A. Validity of radiocarbon dates on ground water. *Geophysical Surveys* 2, 217–239 (1975). <https://doi.org/10.1007/BF01447909>



Registry number: DEENK/474/2024.PL
Subject: PhD Publication List

Candidate: Anita Molnár
Doctoral School: Doctoral School of Physics
MTMT ID: 10078646

List of publications related to the dissertation

Foreign language scientific articles in international journals (4)

1. Molnár, A., Veres, M., Varga, T., Turza, P., Jull, A. J. T., Janovics, R., Molnár, M.: Novel dissolved organic 14C analyses method applied in a case study at a LILW waste repository.
Radiocarbon. Accepted by publisher (-), 1-21, 2024. ISSN: 0033-8222.
IF: 2 (2023)
2. Varga, T., Molnár, M., Molnár, A., Jull, A. J. T., Palcsu, L., László, E.: Radiocarbon dating of microliter sized Hungarian Tokaj wine samples.
J. Food Compos. Anal. 118 (2), 1-8, 2023. ISSN: 0889-1575.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfca.2023.105203>
IF: 4
3. Molnár, A., Molnár, M., Veres, M., Czébely, A., Rinyu, L., Rozmanitz, J. P., Janovics, R.: Determination of the total 14c concentration of water samples using the COD method and AMS.
Radiocarbon. 64 (5), 1065-1074, 2022. ISSN: 0033-8222.
DOI: <https://doi.org/10.1017/RDC.2022.42>
IF: 8.3
4. Quarta, G., Hajdas, I., Molnár, M., Varga, T., Calcagnile, L., D'Elia, M., Molnár, A., Dias, J. F., Jull, A. J. T.: The IAEA forensics program: results of the ams 14 C intercomparison exercise on contemporary wines and coffees.
Radiocarbon. 64 (6), 1513-1524, 2022. ISSN: 0033-8222.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1017/RDC.2022.19>
IF: 8.3





List of other publications

Hungarian scientific articles in Hungarian journals (1)

5. Molnár, A.: Szerves 14C, mint a nukleáris ipar technológiai rendszereinek, környezeti hatásvizsgálatának kulcszótópjá.
Scient. Sec. Közlésre elfogadva (-), 1-14, 2024. EISSN: 2732-2688.

Foreign language scientific articles in international journals (3)

6. Varga, T., Hajdas, I., Calcagnile, L., Quarta, G., Major, I., Jull, A. J. T., Molnár, A., Molnár, M.:
Intercomparison exercise on fuel samples for determination of biocontent ratio by 14c accelerator mass spectrometry.
Radiocarbon. 65 (2), 539-548, 2023. ISSN: 0033-8222.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1017/RDC.2023.7>
IF: 2
7. Povinec, P. P., Papadopoulos, V. P., Krokos, G., Abualnaja, Y. O., Pavlidou, A., Kontul, I., Kaizer, J., Cherkinsky, A. E., Molnár, A., Molnár, M., Palcsu, L., Alghamdi, A. S., Anber, H. A., Al, O. A. S., Hoteit, I.: Tritium and radiocarbon in the water column of the Red Sea.
J. Environ. Radioact. 256, 1-9, 2023. ISSN: 0265-931X.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvrad.2022.107051>
IF: 1.9
8. Molnár, M., Mészáros, M., Janovics, R., Major, I., Hubay, K., Buró, B., Varga, T., Kertész, T., Gergely, V., Vas, Á., Orsovskzi, G., Molnár, A., Veres, M., Seiler, M., Wacker, L., Jull, A. J. T.: Gas ion source performance of the environmicadas at hekal laboratory, Debrecen, Hungary.
Radiocarbon. 63 (2), 499-511, 2021. ISSN: 0033-8222.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1017/RDC.2020.109>
IF: 6.324





Foreign language abstracts (1)

9. Molnár, A., Janovics, R., Veres, M., Molnár, M.: Water preparation methods of dissolved organic fraction determination for C-14 AMS measurements.

In: EGU General Assembly 2023, European Geosciences Union, Munchen, 1 (EGU23-15199), 2023.

Total IF of journals (all publications): 32,824

Total IF of journals (publications related to the dissertation): 22,6

The Candidate's publication data submitted to the iDEa Tudóstér have been validated by DEENK on the basis of the Journal Citation Report (Impact Factor) database.

10 September, 2024

