



FOI MEMO

Projekt/Project
Mätning av kol-14 i marina miljöprover

Sidnr/Page no
1 (6)

Projektnummer/Project no Kund/Customer
E4495 Strålsäkerhetsmyndigheten
FoT-område
Inget FoT-område

Författare/Author
Petra Lagerkvist, Annika Tovedal

Datum/Date Memo nummer/Number
2020-12-15 FOI Memo 7495

Bestämning av ^{14}C -aktivitetskoncentration i havsvatten med vätskescintillationsmätning

Sändlista

Karin Aquilonius, Strålsäkerhetsmyndigheten

Maria Nordén, Strålsäkerhetsmyndigheten

Titel

Bestämning av ^{14}C -aktivitetskoncentration i havsvatten med vätskescintillation

Memo nummer/Number

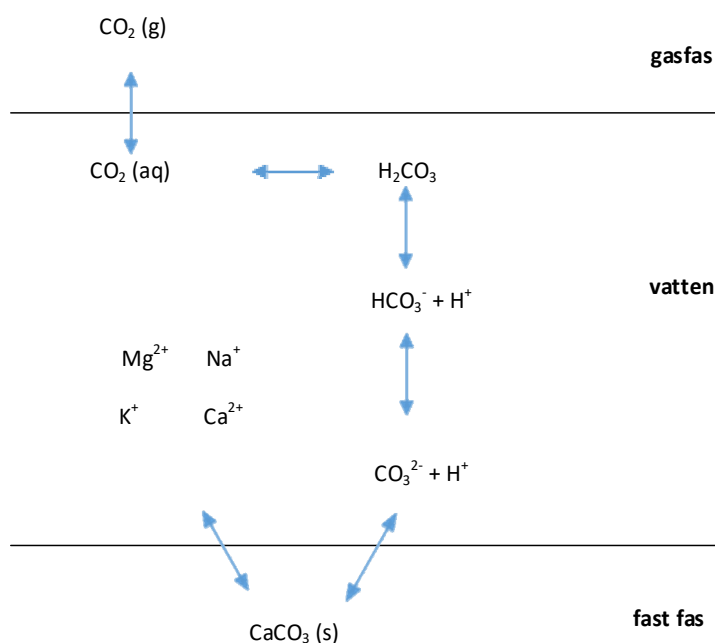
FOI Memo

Inledning

FOI har på uppdrag av Strålsäkerhetsmyndigheten (SSM 2018-1476) arbetat vidare med att utveckla en metod för att mäta ^{14}C i havsvatten. Arbetet bygger på den metodutveckling som påbörjades under 2019 och som redovisas i bilaga A i FOI-rapporten ”Bestämning av ^{14}C i marin biota under en årscykel” [Lagerkvist 2019]. För förståelsen och läsbarheten har därför vissa delar av texten i bilaga A återanvänts i detta memo.

Bakgrund

Kol-14 (^{14}C) tas upp i havsvatten i form av koldioxid och tillgängliggörs där för fotosyntetiserande växter och djur. Den största andelen kol i havsvatten förekommer i oorganisk form i karbonatsystemet. I ett öppet karbonatsystem förekommer koldioxid (CO_2 , både i gas- och vätskefas), kolsyra (H_2CO_3), hydroxidjoner (OH^-), oxoniumjoner (H_3O^+), vätekarbonatjoner (HCO_3^-), karbonatjoner (CO_3^{2-}), kalciumkarbonat (CaCO_3) samt komplex av dessa joner, se figur 1. Alla dessa former av kol härstammar från koldioxids och karbonatmineralers löslighet i vatten och HCO_3^- är det dominerande species.



Figur 1. Karbonatsystemet i havsvatten.

Karbonatsystemet reglerar pH och kontrollerar cirkulationen av CO_2 mellan biosfär, litosfär och atmosfär [Millero 2000]. Havsvattens salinitet kan variera mellan 7 och 43 g/kg, medan pH i havens ytvatten oftast är mellan 7,7 och 8,3. Utöver species i karbonatsystemet är de sex främst förekommande species i havsvatten kalium (K^+), kalcium (Ca^{2+}), klorid (Cl^-), magnesium (Mg^{2+}), natrium (Na^+) och sulfat (SO_4^{2-}). Alla dessa species interagerar och bildar både jonkomplex och salter, t.ex. CaCO_3 och $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

De species i karbonatsystemet som innehåller kol utgör tillsammans *det lösliga oorganiska kolet, DIC*. Douville *et al.* [2004] såg att ^{14}C i DIC är proportionellt mot antropogena utsläpp av $^{14}\text{CO}_2$. Huang *et al.* [2015] mätte ^{14}C i naturliga vatten och fann att koncentrationen i ytvatten var ca 190 Bq ^{14}C /kg kol. Den specifika aktiviteten ^{14}C i atmosfären och i biota har uppskattats till ca 230 Bq/kg kol [UNSCEAR 2008].

Titel/Title

Memo nummer/Number
FOI Memo 7495

Bestämning av ^{14}C i havsvatten har gjorts med flera olika metoder, av vilka de flesta har etablerats för mätning med accelerator-masspektrometri (AMS) [Gospodinova 2016]. ^{14}C kan även bestämmas med vätskescintillationsmätning (LSC). Skillnaden mellan de två mätteknikerna LSC och AMS är bland annat känsligheten. För LSC krävs avsevärt större provvolym, 10-50 ggr mer, för att kunna mäta samma aktivitetskoncentrationer som är möjligt med AMS [Gospodinova 2016, Douville 2004, Magnusson 2008]. Det finns ett fåtal vetenskapliga publikationer som presenterar metoder för bestämning av ^{14}C med LSC i naturliga vatten. Douville *et al.* [2004] mätte ^{14}C i DIC från havsvatten med LSC efter bensensyntes: 120 l havsvatten surgjordes, bubblades med kvävgas och filtrerades sedan med 0,45 μm filter. Den koldioxid som frigjordes fångades i en natriumhydroxidlösning och fälldes därefter som bariumkarbonat. Vidare behandling av bariumkarbonaten beskrivs inte och inte heller metodutbyte eller detektionsgräns.

Huang *et al.* [2015] etablerade en metod där 20 l färskvatten våtoxiderades, varefter den bildade koldioxiden samlades upp i natriumhydroxid, fälldes med kalciumklorid till kalciumkarbonat. Fällningen löstes sedan upp med saltsyra. Den bildade koldioxiden samlades upp i Carbo-Sorb E, som när den blandats med scintillationsvätskan mättes med vätskescintillationsräknare (LSC). För att förbättra absorptions effektiviteten hos Carbo-Sorb E kylades lösningarna på ett isbad under absorptionsprocessen. Metoden gav ett utbyte för oorganiskt kol på nära 100 % och en detektionsgräns på 20 Bq $^{14}\text{C}/\text{kg}$ kol samt en mätosäkerhet på 14,3 % för ett naturligt vatten med en ^{14}C -aktivitetskoncentration på 2,42 Bq/l.

Nackdelen med ovanstående metoder är att vattenprovet inte konserveras efter provtagning och således skulle förluster av avgående koldioxid kunna förekomma vid provhantering. Douglas *et al.* [2007] mätte ^{14}C i grundvatten och använde sig av en metod i vilken ^{14}C uppkoncentrerades från 50 l vatten genom tillsats av bariumklorid och ammoniak, vilket ledde till utfällning av bariumkarbonat. Därefter analyserades fällningen med avseende på ^{14}C . Författarna har inte angivit till vilket pH vattnet justerats, vilken mätteknik som använts eller vilket utbyte som erhöles.

Douglas *et al.* [2007] metod för grundvatten har i detta arbete använts som utgångspunkt för att utveckla en metod för bestämning av ^{14}C i havsvatten. I korthet går metoden ut på att fälla kolet till CaCO_3 , förbränna fällningen och samla den frigjorda koldioxiden i Carbo-Sorb E (Pyrolyser) och sedan mäta ^{14}C med LSC. I tidigare arbeten med bestämning av ^{14}C i marin biota [Tovedal 2017, Lagerkvist 2019] användes ett ^{14}C -referensmaterial (i form av natriumbensoat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Na}$) för utbytesbestämning och för kvalitetskontroll. I det arbetet genomfördes pilotförsök med havsvatten där referensmaterialet användes för utbytesbestämning. Trots att fällningsreaktionen fungerade väl, baserat på den mängd fällning som erhöles, visade utbytesbestämningen att bara ca 20 % av den mängd ^{14}C som tillsattes återfanns i fällningen. Resultatet ledde till hypotesen att referensmaterialets kemiska form, natriumbensoat, innebar att det tillsatta ^{14}C inte fälldes ut i samma utsträckning som kolet i havsvattnet, som enligt ovan främst förekommer i form av vätekarbonat-joner.

I det här arbetet har ett nytt pilotförsök för bestämning av ^{14}C i havsvatten genomförts. Ett ^{14}C -referensmaterial i form av natriumkarbonat, Na_2CO_3 , har använts istället för natriumbensoat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Na}$.

Metod

Fyra prov om vardera 25 liter havsvatten samlades in i havet utanför kärnkraftverken i Ringhals (juli 2019). Två prov togs i målområdet och två i referensområdet [SSM 2021]. Till samtliga vattenprov sattes 250 ml ammoniumhydroxid 25 % och 25 g kalciumklorid ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Till

Titel

Bestämning av ^{14}C -aktivitetskoncentration i havsvatten med vätskescintillation

Memo nummer/Number

FOI Memo

två av vattenproven, ett från vardera området, tillsattes även ca 30 Bq ^{14}C (i form av Na_2CO_3 , P. O no P711199, Eckert & Ziegler Analytics, Atlanta, Georgia, USA) för utbytesbestämning. Tillsatserna till proverna resulterade i att kolet i havsvattnet fälldes ut i form av kalciumkarbonat (CaCO_3). Den resulterande fällningen filtrerades (Munktell, Grade 00H), torkades (60 °C i ett dygn) och homogeniserades. Cirka halva fällningen (15 g) förbrändes och koldioxiden samlades in (Pyrolyser) och mättes med LSC [Tovedal 2017]. För att kontrollera att förbränningsmetoden fungerade med det nya referensmaterialet analyserades tre kontrollprover av vardera referensmaterialet och jämfördes.

Resultat

Kontroll av förbränningsutbytet med de två olika ^{14}C -referensmaterialen

Vid jämförelse mellan de två olika referensmaterialen sågs ingen statistisk signifikant skillnad i förbränningsutbytet, och därför kommer härnäst det nya referensmaterialet (^{14}C i form av Na_2CO_3 , P. O no P711199, Eckert & Ziegler Analytics, Atlanta, Georgia, USA) att användas både som kontrollprov och vid utbytesbestämningar.

Havsvatten

Det kemiska utbytet för fällningssteget i kombination med förbränningen blev 67 respektive 79 %. Om vi antar att förbränningsutbytet är detsamma som för biota, 81,5(1,2) % [Lagerkvist 2019], blir utbytet i fällningssteget 82 % respektive 97 %. Datamängden är för liten för att kunna bestämma mätosäkerheten i utbytet men den uppskattas här till $\pm 10\%$ ($k=2$).

Den specifika aktiviteten ^{14}C i atmosfären, ca 230 Bq/kg kol [UNSCEAR 2008], är idag nära den nivå som var innan de atmosfäriska kärnvapensprängningarna. Havsvattnet utanför Ringhals innehåller ca 100 mg oorganiskt kol/liter i form av det dominerande species HCO_3^- (motsvarande ca 20 mg kol) [SSM 2021], vilket motsvarar en ^{14}C -aktivitetskoncentration på ca 4,5 mBq/l havsvatten om man antar samma specifika aktivitet i havet som i atmosfären. Aktiviteten i det provtagna havsvattnet uppmättes till 6,5(1,3) mBq/l (målområdet) respektive 5,2(1,4) mBq/l (referensområdet).

Diskussion

Antalet prover (två) som har analyserats i denna pilotstudie är för få för att kunna diskutera resultaten i en vidare utsträckning. Det kan dock ses att de ^{14}C -aktivitetskoncentrationer som uppmättes i de två proverna är i samma storleksordning som den aktivitetskoncentration som beräknats utifrån kolkoncentrationen (20 mg/l) i havsvattnet utanför Ringhals.

För att öka metodens känslighet är det angeläget att provvolymen är så stor som möjligt. I detta pilotförsök var mängden fällning (ca 30 g från 25 l havsvatten) för stor för att kunna förbrännas i sin helhet och därmed reduceras den analyserade provvolymen till ca 12 l. Att rena fällningen från MgO , som fälls ut tillsammans med CaCO_3 i fällningssteget [Lagerkvist 2019]), kan ses som en attraktiv lösning på problemet då det skulle minska den totala mängden fällning och därmed möjliggöra en ökning av provvolymen. Dessvärre skulle en upplösning av MgO -fällningen troligen också innebära en upplösning av CaCO_3 -fällningen, som kan resultera i förluster av kol eftersom en del av löst koldioxid i vatten övergår till gasfas. Ett enklare sätt för att kunna öka den maximala provmängden vore att skaffa större förbränningskärl. Provvolymer skulle då kunna utökas från ca 12 l (15 g fällning) till ca 19 l (24 g fällning). Ytterligare ett enkelt sätt för att förbättra detekterbarheten för ^{14}C i havsvatten vore att förlänga mättiden. Det

Titel/Title

Memo nummer/Number
FOI Memo 7495

kan också vara värt att undersöka om kylning av Carbo-Sorb E under insamling av CO₂ kan förbättra absorptionseffektiviteten, vilket i sin tur ökar metodens känslighet.

Slutsatser

Bytet av ¹⁴C-referensmaterialet från natriumbensoat till natriumkarbonat visar att fällningsmetoden som redan användes i de initiala försöken under 2019 [Lagerkvist 2019] fungerar. Metoden ger ett fällningsutbyte på över 80 %.

De uppmätta aktivitetskoncentrationerna i havsvattnet överensstämmer med de teoretiskt beräknade.

Efter ytterligare metodutveckling finns det förutsättningar för att validera metoden. Fokus bör ligga på att öka metodens känslighet.

Referenser

- Douville 2004 Douville E., Fiévet B., Germain P., Fournier M., *Radiocarbon behaviour in seawater and the brown algae Fucus serratus in the vicinity of the COGEMA La Hague spent fuel reprocessing plant (Goury)-France*, J. Environm. Radioact., 77, 355-368.
- Douglas 2007 Douglas A.A., Osienky J.L., Keller K., *Carbon-14 dating of ground water in the Palouse Basin of the Columbia river basalts*, J. Hydrology, 334, 502-512.
- Gospodinova 2016 Gospodinova K., McNichol A.P., Gagnon A., Shah Walter S. R. *Rapid extraction of dissolved inorganic carbon from seawater and groundwater samples of radiocarbon dating*, Limnol. Oceanogr.:Methods 14, 2016, 24-30.
- Huang 2015 Huang Y.-J., Guo G.-Y., Wu L.-S., Zhang B., Chen C.-F., Zhang H.-Y., Qin H.-J., Shang-Guan Z.-H., *An analytical method for ¹⁴C in environmental water based on a wet-oxidation process*, J. Environm. Radioact., 142, 1-8
- Lagerkvist 2019 Lagerkvist P., Tovedal A., *Bestämning av ¹⁴C i marin biota under en årscykel*, FOI-R--4861—SE.
- Magnusson 2008 Magnusson Å., Stenström K., Aronsson P.-O., *¹⁴C in spent ion-exchange resins and process water from nuclear reactors: A method for quantitative determination of organic and inorganic fractions*, J. Radioanal. Nucl. Chem., 275, 261-273.
- SSM 2021 *Sampling of marine organisms around Ringhals during an annual cycle – a data report*. Medins Havs och Vattenkonsulter AB, Göteborg 2019. Kommande publikation i SSM:s rapportserie.

Titel

Bestämning av ^{14}C -aktivitetskoncentration i havsvatten med vätskescintillation

Memo nummer/Number

FOI Memo

Millero 2000

Millero F.J. *The Carbonate System in Marine Environments*. In: Gianguzza A., Pelizetti E., Sammartano S. (eds) *Chemical Processes in Marine Environments*. Environmental Science. Springer, Berlin, Heidelberg

Tovedal 2017

Tovedal A., Lagerkvist P., *Utveckling och validering av en metod för bestämning av ^{14}C i blåstång med LSC*, FOI-R--4353--SE.

UNSCEAR 2008

Sources and effects of ionizing radiation, Report Vol 1: Exposures of the public and workers from various sources of radiation
www.unscear.org/unscear/en/publications/2008_1.html