



Akcelatorska masena spektrometrija ugljikovih izotopa i primjene

Dr.sc. Ines Krajcar Bronić
Institut "Ruđer Bošković"
Zagreb

Radionica RBI-AF, Zagreb, 5.11.2009.

1

- ^{14}C
- Tehnike mjerenja
- Primjena AMS - ^{14}C

2

^{12}C 98.89%
 ^{13}C 1.11%
 ^{14}C 10-10%, $T_{1/2} = 5730$ g
 β raspad, max. energija elektrona 156 keV

Nastajanje ^{14}C

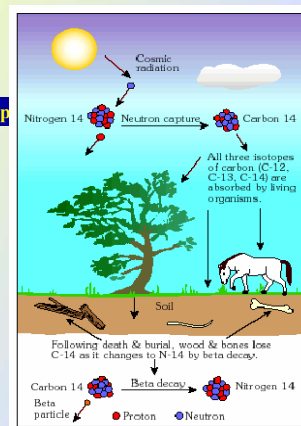
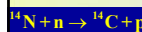
Prirodno

(ravnotežna spec. aktivnost 226 Bq/kg C)

Bomb- ^{14}C

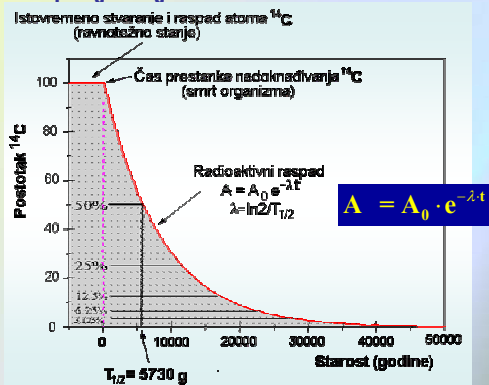
nuklearna postrojenja

3



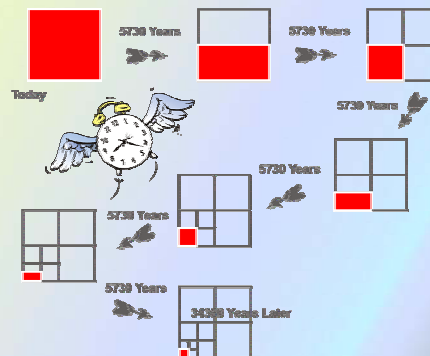
4

Princip mjerenja starosti metodom ^{14}C



5

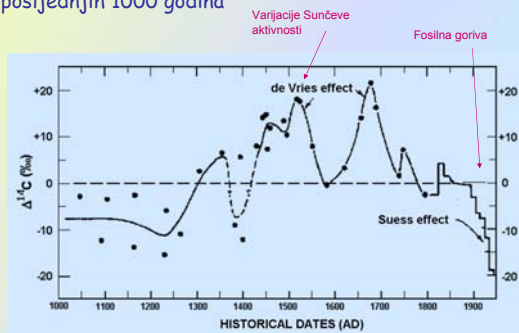
"Radiocarbon clock"



6

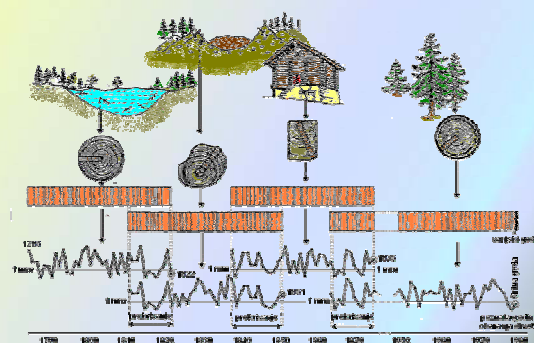
Varijacije ^{14}C u atmosferi

posljednjih 1000 godina



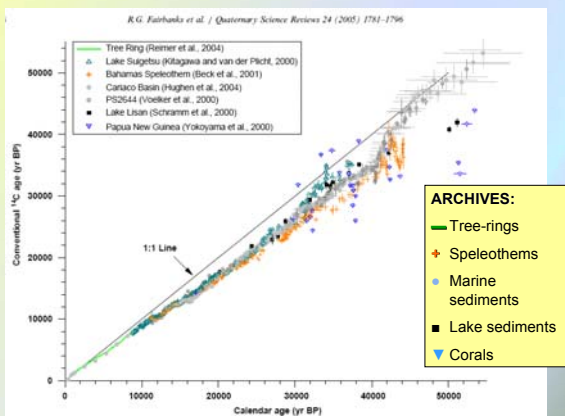
7

Dendrokronologija



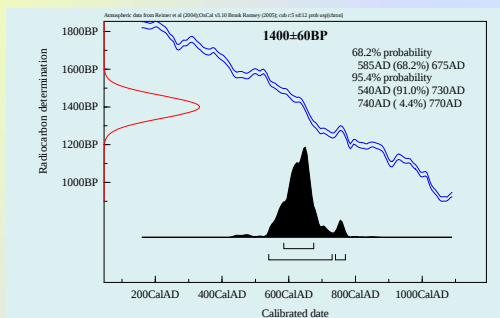
8

Kalibracijske krivulje



9

Primjer kalibracije ^{14}C starosti



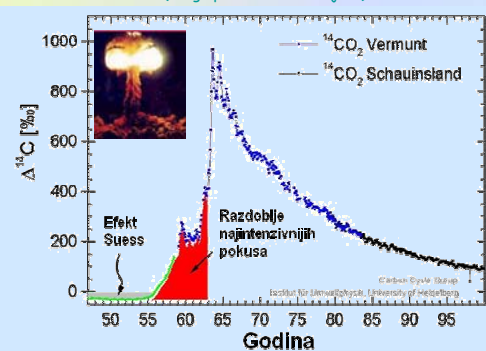
^{14}C starost: 1400 ± 60 BP

Kalibrirana starost: 585 – 675 cal AD (68.2% vjerojatnost)

10

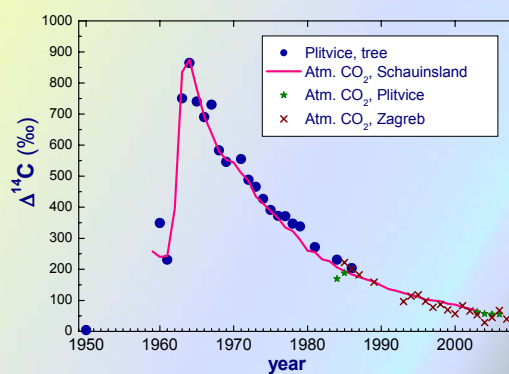
Utjecaj nuklearnih i termonuklearnih pokusa

^{14}C u atmosferskom CO_2 na sjevernoj hemisferi
(druga polovica XX. stoljeća)



11

^{14}C u atmosferi (CO_2)



12

Materijali koji se mogu datirati

- Organski materijali: drvo, drveni ugljen, treset, razne biljke, sjemenje, odjeća, kosti, ...
- Sekundarni karbonati - sadrže ugljik djelomično biogenog porijekla: sige, sedre, jezerski sediment, školjke, ...

Obrada uzorka ovisi o:

- Vrsti uzorka - materijalu
- Odabranoj metodi - veličina uzorka

13

Mjerne tehnike

(niska prirodna koncentracija ^{14}C , niska specifična aktivnost, niska energija elektrona)

Radiometrijske GPC, LSC

2-5 g ugljika

- broje se raspadi

Masena spektrometrija AMS

1-3 mg ugljika

- broje se atomi, $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$

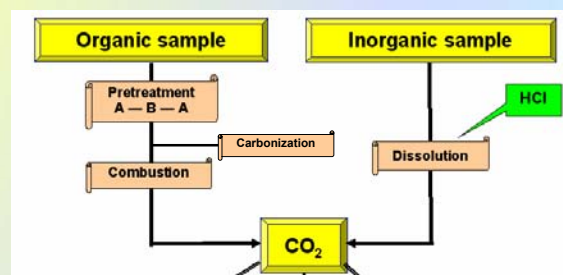
14

Razvoj metode ^{14}C na IRB od 1968.

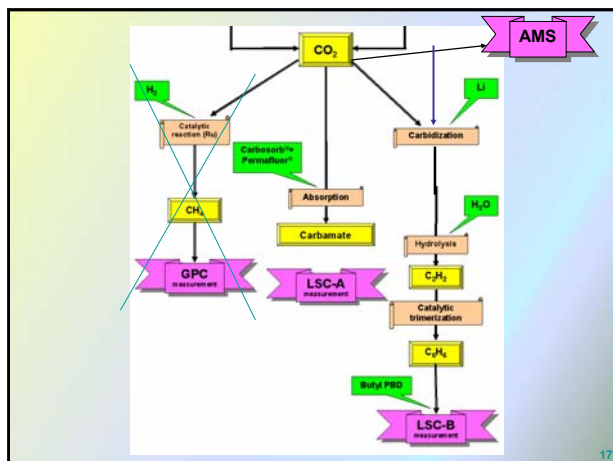
- Plinski proporcionalni brojač
Gas proportional counting GPC
(CH_4)
- Tekućinski scintilacijski brojač
Liquid scintillation counting LSC
(benzen LSC-B, apsorbirani CO_2 LSC-A)
- Akceleratoraska masena spektrometrija
Accelerator Mass Spectrometry AMS
grafit

4400 izmjerenih uzoraka
(3700 GPC, 370 LSC-A, 650 LSC-B, 160 grafita)

15



16



LSC

Value	Symbol (unit)	LSC-A	LSC-B	LSC-B	LSC-B
Measured compound and its quantity	m (g)	CO_2 , 2.2 g	benzene, 4 g	benzene, 4 g	benzene, 2 g
Amount of carbon	m (g)	0.6	3.7	3.7	1.85
Spectrum area (counting window)	(channel)	144–372	219–525	219–525	219–525
Real activity of standard ($a^{14}\text{C} = 100$ pMC)	A (dpm)	7.99	50.07	50.07	25.03
Count rate of background	B (cpm)	1.80	0.87	0.21	0.16
Net count rate of standard ($a^{14}\text{C} = 100$ pMC)	A_{net} (cpm)	4.75	40.0	40.5	16.0
Efficiency $E = A_{\text{net}}/A$	(%)	60	80	81	64
Relative Factor of Merit (Gupta and Polach, 1985)	$F = A_{\text{net}}/\sqrt{B}$	3.5	42.9	88.4	39.9
Maximum age ($t_{\text{max}} = 1200$ min)	T_{max} *	30,300	50,300	56,000	49,800

AMS - Akceleratoraska masena spektrometrija

- Broje se atomi ^{12}C , ^{13}C , ^{14}C (omjer $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$)
- Priprema uzoraka - grafit

Prednosti:

- ⦿ Nema "backgrounda"
- ⦿ Kratko vrijeme mjerenja (< 30 min)
- ⦿ Mala količina uzorka (nekoliko mg, ili manje)
- ⦿ Najveća starost ~60 000 y

Ali...

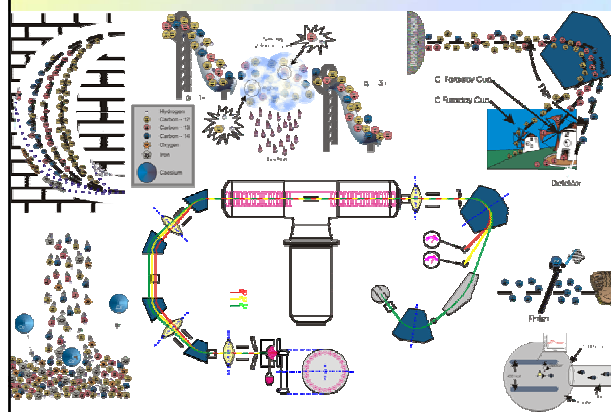
AMS - Akceleratorska masena spektrometrija

Mane:

- Velike i skupe mašine i vezana infrastruktura (danas sve manje mašine, dostupnije)
- Osjetljivost na nečistoće koje sadrže ugljik
- Reprezentativnost materijala je granični uvjet pouzdanosti AMS ^{14}C mjerenja (razvoj metoda pretpripreme uzorka, odabir...)
- Relativno dugotrajna priprema uzorka

21

AMS sustav - shema



University of Kiel - Leibniz Labor for ^{14}C



23

Preparation of carbon samples for ^{14}C dating by the AMS

technique - AMS-14C

FP6 SSA WBC 043584, 1.1.2007. - 31.12.2008.

Co-ordinator: Ines Krajcar Bronić

In cooperation with SUERC-UGLA, East Kilbride - Glasgow



TC programme CRO/8/006

"Application of isotope techniques in investigation of water resources and water protection in the Karst area of Croatia" (2005-2007)

Principal investigator:
Nada Horvatinčić



OBRADA UZORAKA za AMS

- metode kao za radiometrijske uzorke, ali prilagođene maloj količini uzorka
- velika pozornost odstranjivanju stranog materijala (mikroskop)
- termička obrada metalnog i staklenog pribora i suđa radi izbjegavanja kontaminacije suvremenim organskim materijalom

25

Spaljivanje organskog uzorka - u zataljenim vakuumiranim kvarcnim cjevčicama na 850°C

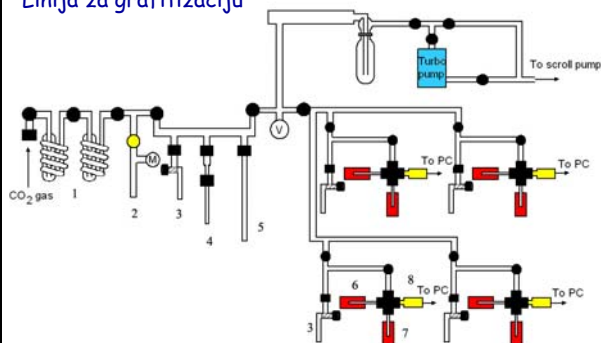
uzorak + srebrna vuna + bakrov(II) oksid

Ag - uklanja sumporne spojeve iz uzorka koji inhibiraju reakcije u daljnjim koracima
Bakrov(II) oksid je izvor kisika potrebnog za nastajanje CO₂ iz organskog materijala



26

Linija za grafitizaciju

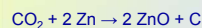


I. Krajcar Bronić, N. Horvatinčić, A. Sironić, B. Obelić, J. Barešić, I. Felja:
A new graphite preparation line for AMS ¹⁴C dating in the Zagreb Radiocarbon Laboratory, Nucl. Instr. and Meth. B (2009), doi:10.1016/j.nimb.2009.10.070

27

Grafitizacijska jedinica

Pojedinačna jedinica za grafitizaciju - redukcija CO₂ u elementarni ugljik (količina odgovara 1,5 mg ugljika)

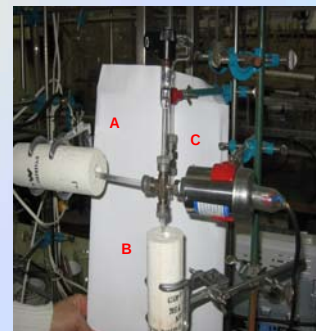


A – kvarcna cjevčica sa Zn i pećicom

B – kvarcna cjevčica sa Fe i pećicom (katalizator, 550°C)

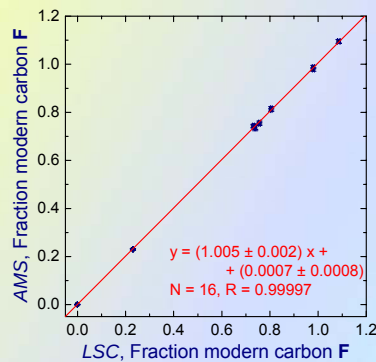
C – čitač tlaka (on-line pressure transducer)

dobivena smjesa Fe i ugljika predstavlja "grafitnu" metu



28

Usporedba LSC-AMS rezultata za VIRI uzorke



29

Arheologija

"stari" materijali - drvo, drveni ugljen, kosti, koža

"novi" materijali - ostaci hrane u posudama,
gar/ugljen na vanjskim stijenjkama keramike,
platno, knjige, pergament, ljušturice...

"stari" materijali dostupni u vrlo malim količinama

Dendrokronologija

Povijest umjetnosti, datiranje vrijednih glazbala....

30

Geologija

Karbonatni sedimenti i "soil organic matter" -
datiranje pojedinih slojeva i/ili različitih
frakcija tih slojeva, jer različite frakcije imaju
(malo) različitu ^{14}C koncentraciju

Sige - uz praćenje izotopa ^{13}C i ^{18}O u slojevima
siga moguće je praćenje paleoklime i promjena u
okolišu, te promjena razine mora

Datiranje polena

31

Ekologija i ciklus ugljika

Lokalne promjene u sastavu atm CO_2 oko nuklearnih
elektrana, ili prometnica,

Dnevni ciklus ugljika, utjecaj fosilnih goriva u
industrijskim centrima i gradovima

Omjer korištenja fosilnih i bio goriva

Periodične promjene ^{14}C produkcije - Sunčeva aktivnost,
fizika atmosfere

Oceanologija, izmjena ugljika atmosfera - ocean,
praćenje brzine miješanja površinske i duboke oceanske
vode, praćenje morskih struja

Izmjena ugljika atmosfera-ocean - ima utjecaja na
promjene klime i predviđanje klime

32

Biomedicinske primjene

Tehnike obilježavanja (markiranja) radioizotopima su dobro razvijene. Bez AMS, obično se koriste kratkoživući izotopi, uz primjenu AMS mogu se koristiti dugoživući izotopi u mnogo manjim količinama - niža radijacija u tkivu, brže sakupljanje podataka, veća osjetljivost mjerenja, manji uzorci i mnogo niže koncentracije radioizotopa - nove mogućnosti za biokemijska i biomedicinska istraživanja.

Molekule označene radioizotopima (^{14}C) koriste se u biomedicinskim znanostima u proučavanju metabolizma, farmakokinetici, istraživanju raka, odnosno svagdje gdje se prate reakcije označenih molekula. AMS se može koristiti za identifikaciju vrlo male količine biološkog materijala, što je često limitirajući faktor u biomedicinskim istraživanjima.

33

"Bomb-peak" u medicini

- jedinstvena metoda za određivanje starosti stanica/molekula ili brzine izmjene na molekularnom nivou na skali godina ili dekada u organizmima koji žive nakon 1950.
 - kromosomi u stanicama koriste ^{14}C iz okoliša u doba formiranja, dakle ^{14}C koncentracija u stanicama odgovara ^{14}C aktivnosti atmosfere u godini rođenja stanice (AMS mjerenja DNA koja ostaje stabilna nakon zadnje mitoze)
 - ^{14}C "bomb peak" također se koristi za određivanje starosti moždanih ili srčanih stanica - odnosno, mogućnosti regeneracije nekih (dijelova) organa
- Karolinska Institute, Stockholm - pokazali da ljudsko srce (odraslo) stvara nove mišićne stanice - vrlo sporo; te da se neki dijelovi mozga ipak obnavljaju
- Potencijal - određivanje mogućnosti obnavljanja pojedinih organa, proučavanje starenja kritičnih organa, istraživanje uzroka nekih bolesti (Alzheimer, srčane bolesti), istraživanje nastanka i liječenja malignih oboljenja

34

Forenzične znanosti

"bomb-peak" ^{14}C u atmosferi nakon 1950. je dobro poznat i globalno i lokalno - omogućeno "datiranje" biološkog materijala iz nuklearne ere

- primjena u forenzici (masovna ubojstva WWII, domovinski rat), zubni enamel može dati dobru procjenu godine rođenja
- određivanje porijekla i/ili primjesa u vinu, hrani; porijeklo droge;
- falsifikati u umjetnosti, arheologiji

Izotop:	^{14}C
Mjerenje	AMS
Granica:	60000 godina

35

Hvala na pozornosti!

36