



# Kako odrediti udio biogene komponente primjenom metode radioaktivnog ugljika $^{14}\text{C}$ ?

Ines KRAJCAR BRONIĆ

Jadranka BAREŠIĆ, Andreja SIRONIĆ,  
Matea KRMPOTIĆ, Damir BORKOVIĆ

Institut Ruđer Bošković

Zagreb

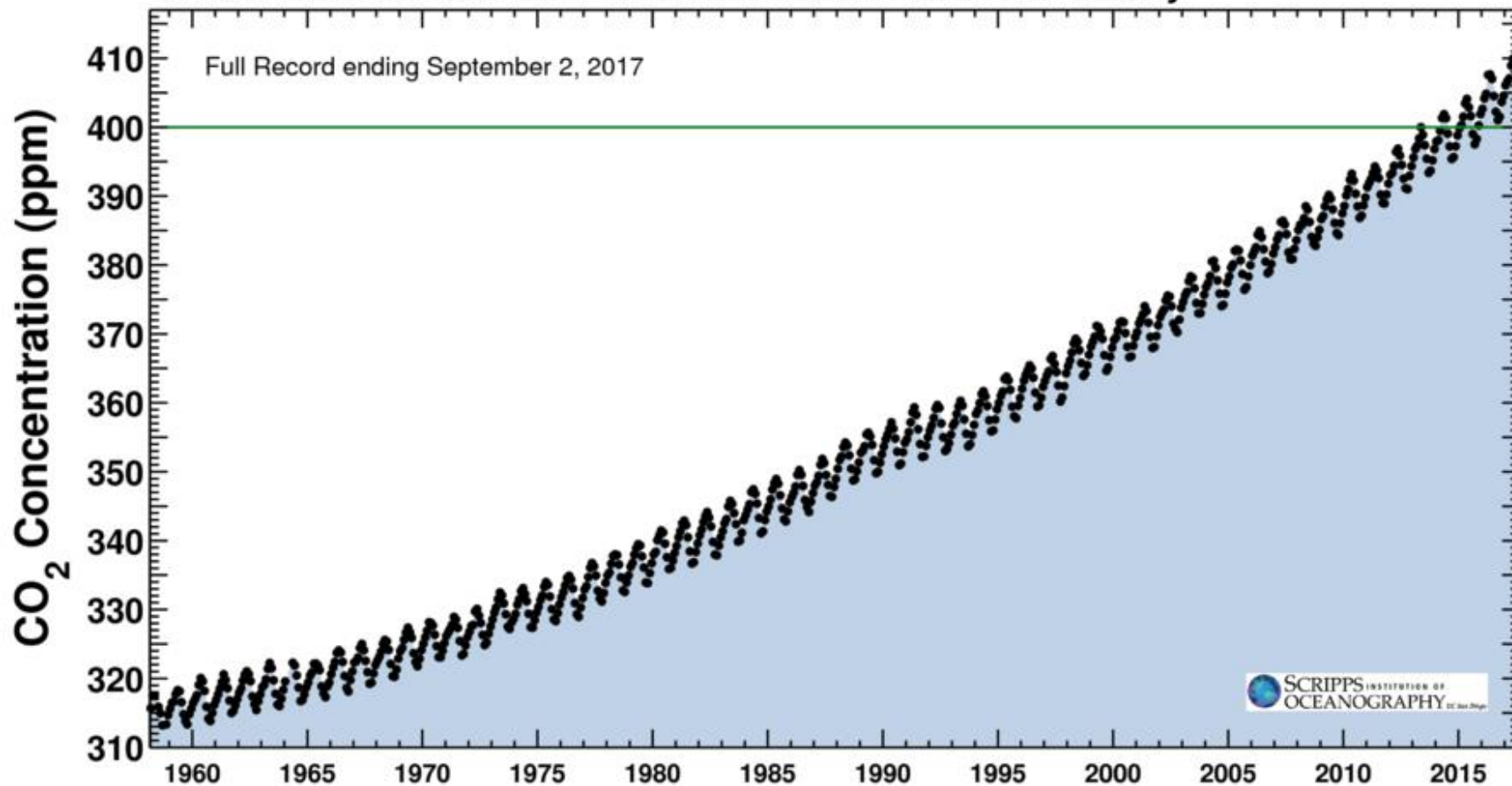
[krajcar@irb.hr](mailto:krajcar@irb.hr)

Tijekom 20. stoljeća opažen je porast koncentracije CO<sub>2</sub> u atmosferi.

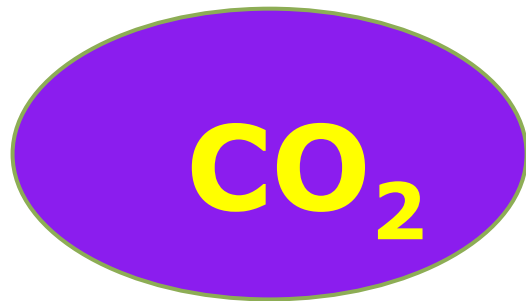
Latest CO<sub>2</sub> reading  
September 02, 2017

404.09 ppm

Carbon dioxide concentration at Mauna Loa Observatory



# Ciklus ugljika



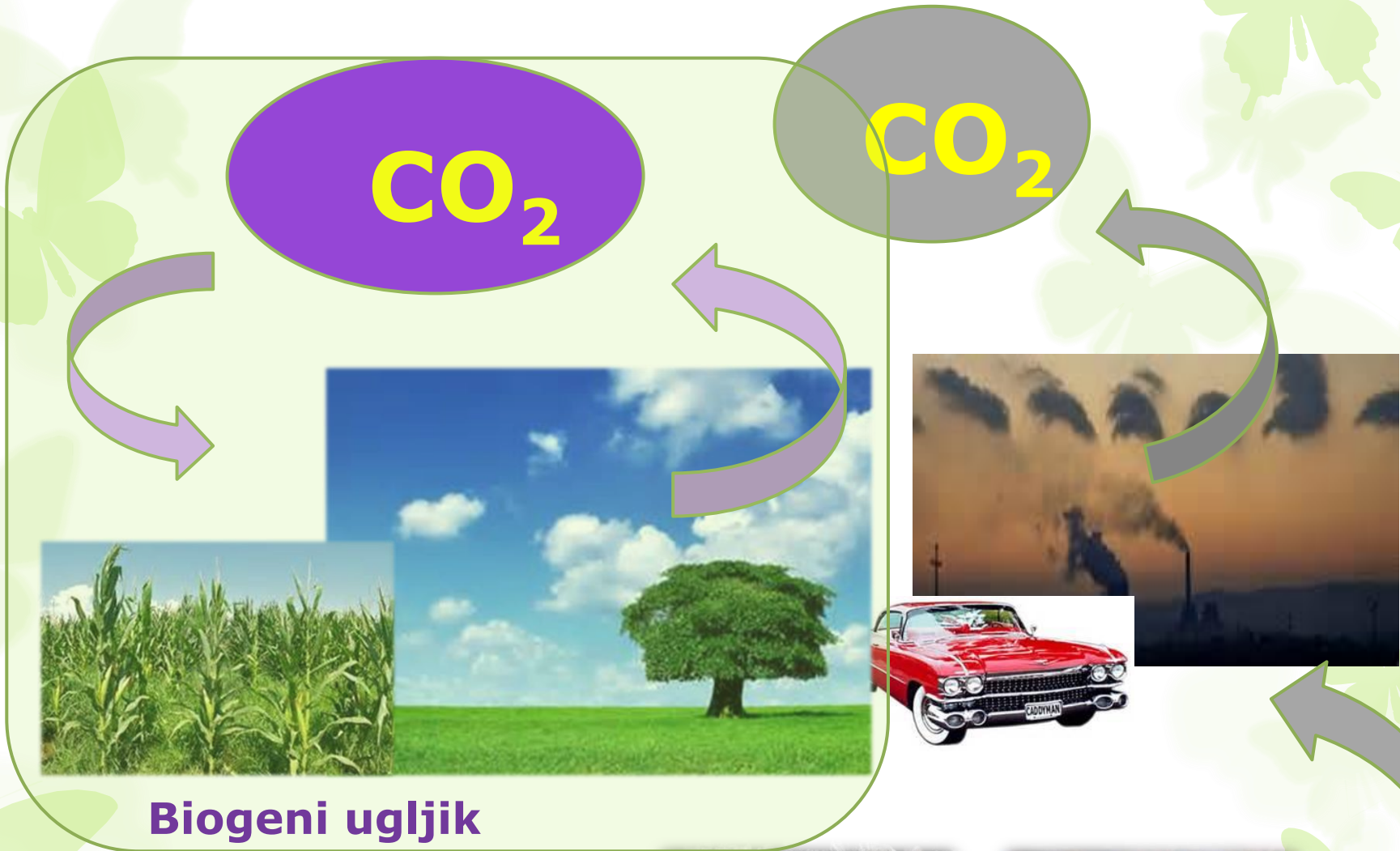
**Biogeni ugljik**

Svi izotopi ugljika  
sudjeluju u prirodnom  
ciklusu ugljika

$^{12}\text{C}$

$^{13}\text{C}$

$^{14}\text{C}$



**Biogeni ugljik**

**Fosilni ugljik**

# Ugljikovi izotopi

## Atmosfera

$a^{14}\text{C} = 100 \text{ pMC}$   
 $\delta^{13}\text{C} = -8 \text{ ‰}$

$\text{CO}_2$

$\text{CO}_2$



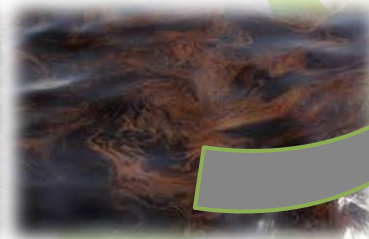
Biogenic carbon

## Bilje (biosfera)

$a^{14}\text{C} = 100 \text{ pMC}$   
 $\delta^{13}\text{C} = -25 \text{ ‰} (-12 \text{ ‰})$

## Fosilni ugljik

$a^{14}\text{C} = 0 \text{ pMC}$   
 $\delta^{13}\text{C} = -25 \text{ ‰}$



Zaključujemo

Intenzivna uporaba fosilnih goriva za proizvodnju energije i u prometu tijekom 20. stoljeća uzrokovala je porast koncentracije CO<sub>2</sub> u atmosferi

Što učiniti kako bi se zaustavio ili barem usporio porast koncentracije CO<sub>2</sub> u atmosferi?

→ Uporaba biogenih materijala za proizvodnju energije i transport!



Proizvodnja biogoriva je skuplja od proizvodnje fosilnih goriva

"environmentally kind politics" Europske Unije stimulira uporabu biogoriva poreznom politikom (niže trošarine i porezi)

Države određuju ciljeve za najmanji udio biogenih materijala u gorivima (EU Directive 2009/28/EC – najmanje 10 % biogoriva u svim tekućim gorivima - do 2020.)

→ Potreba neovisnog određivanja udjela biogene komponente u različitim vrstama goriva primjenom pouzdane i točne metode

# Metoda?

- Metoda: jednostavna, brza, pouzdana, osjetljiva, ne preskupa
- EN 15440:2011 definira 3 metode: selektivno otapanje (kemijske reakcije) miješanog otpada, ručno odvajanje, i  $^{14}\text{C}$  metodu
- metoda radioaktivnog ugljika ( $^{14}\text{C}$ ) koja se zasniva na različitoj koncentraciji aktivnosti  $^{14}\text{C}$  u biogenim i fosilnim materijalima:  
**biogeni** - odražava  $^{14}\text{C}$  aktivnost atmosfere tijekom rasta  
**fosilna goriva** – ne sadrže  $^{14}\text{C}$

ASTM D6866-12 Standard Test Methods for Determining the Biobased Content of Solid, Liquid, and Gaseous Samples Using Radiocarbon Analysis. ASTM International. 2012.



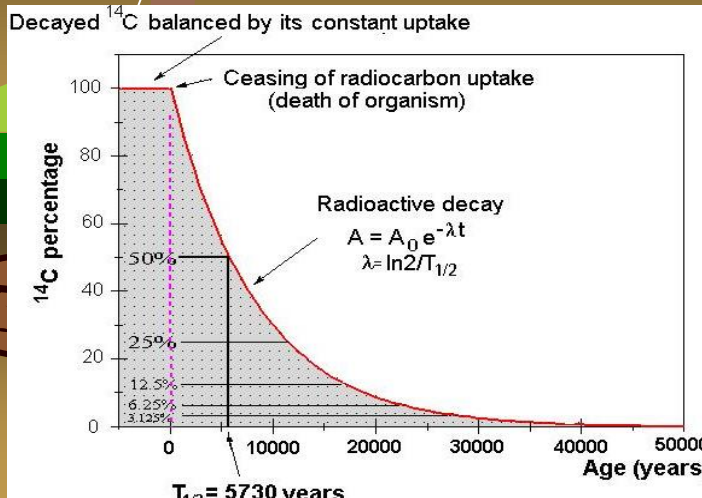
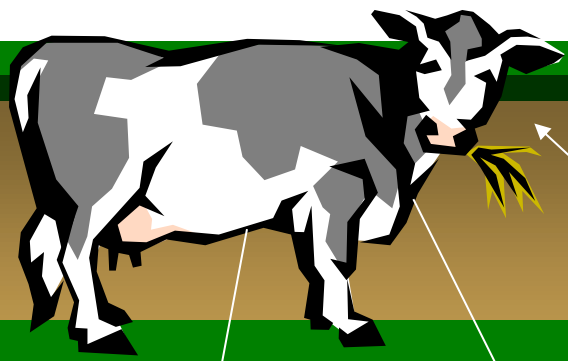


### Carbon on Earth

$^{12}\text{C}$ : 98.89 %

$^{13}\text{C}$ : 1.1 %

$^{14}\text{C}$ :  $1.18 \times 10^{-12}$  %



$^{14}\text{C}$  metoda se može primijeniti na različite materijale (mješoviti komunalni otpad, iskorištene auto-gume, drvena građa, tekuća goriva, proizvodi široke potrošnje,  $\text{CO}_2$  nastao spaljivanjem otpada, i slično).

Ovisno o vrsti materijala, mogu se primijeniti različite tehnike mjerenja.

ASTM D6866-12 Standard Test Methods for Determining the Biobased Content of Solid, Liquid, and Gaseous Samples Using Radiocarbon Analysis. ASTM International. 2012.

Neki materijal se sastoji od biogene komponente s udjelom  $f_{bio}$  i fosilne komponente s udjelom  $f_f$ :

$$f_f + f_{bio} = 1$$

Izmjerena aktivnost  $^{14}\text{C}$  miješanog materijala,  $a^{14}\text{C}_{mix}$ , je kombinacija biogene i fosilne komponente:

$$a^{14}\text{C}_{mix} = f_f a^{14}\text{C}_f + f_{bio} a^{14}\text{C}_{bio}$$

Fosilna goriva ne sadrže  $^{14}\text{C}$ ,  $a^{14}\text{C}_f = 0$  pMC,  
→ udio biogene komponente je određen kao

$$f_{bio} = a^{14}\text{C}_{mix} / a^{14}\text{C}_{bio}$$

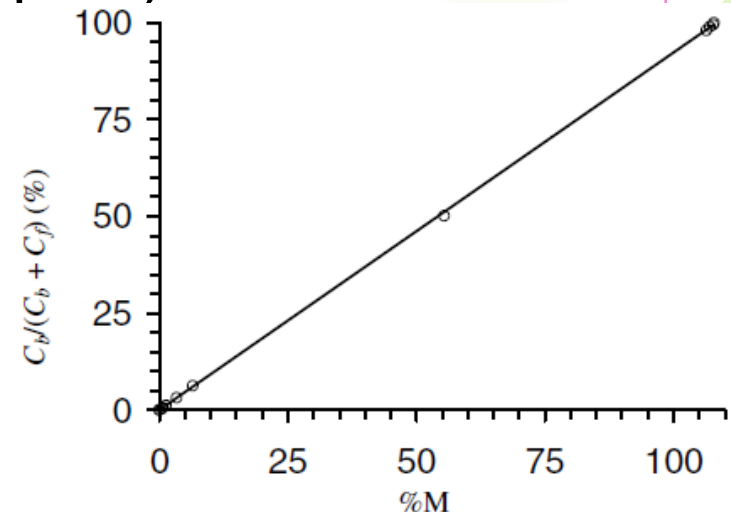
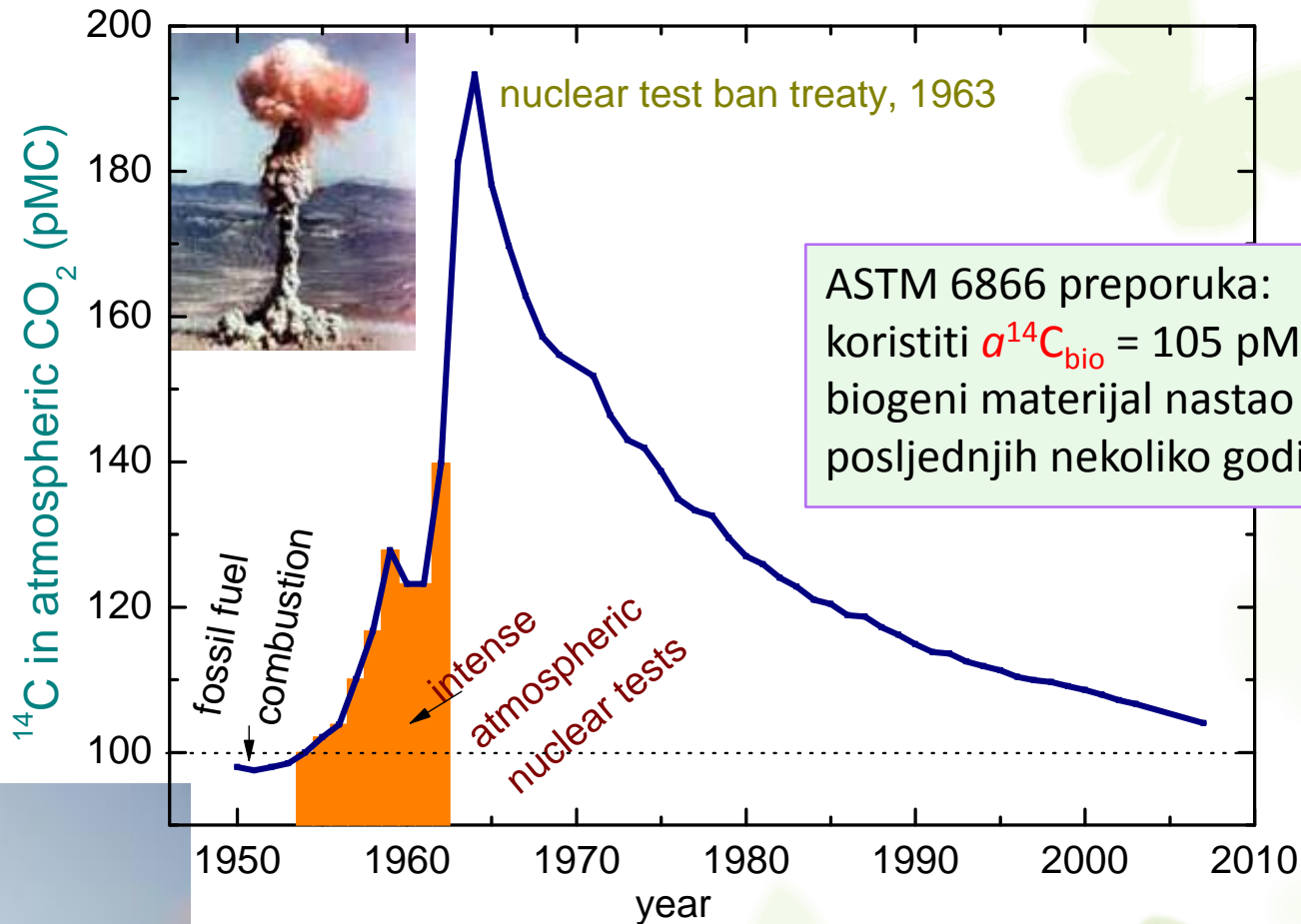


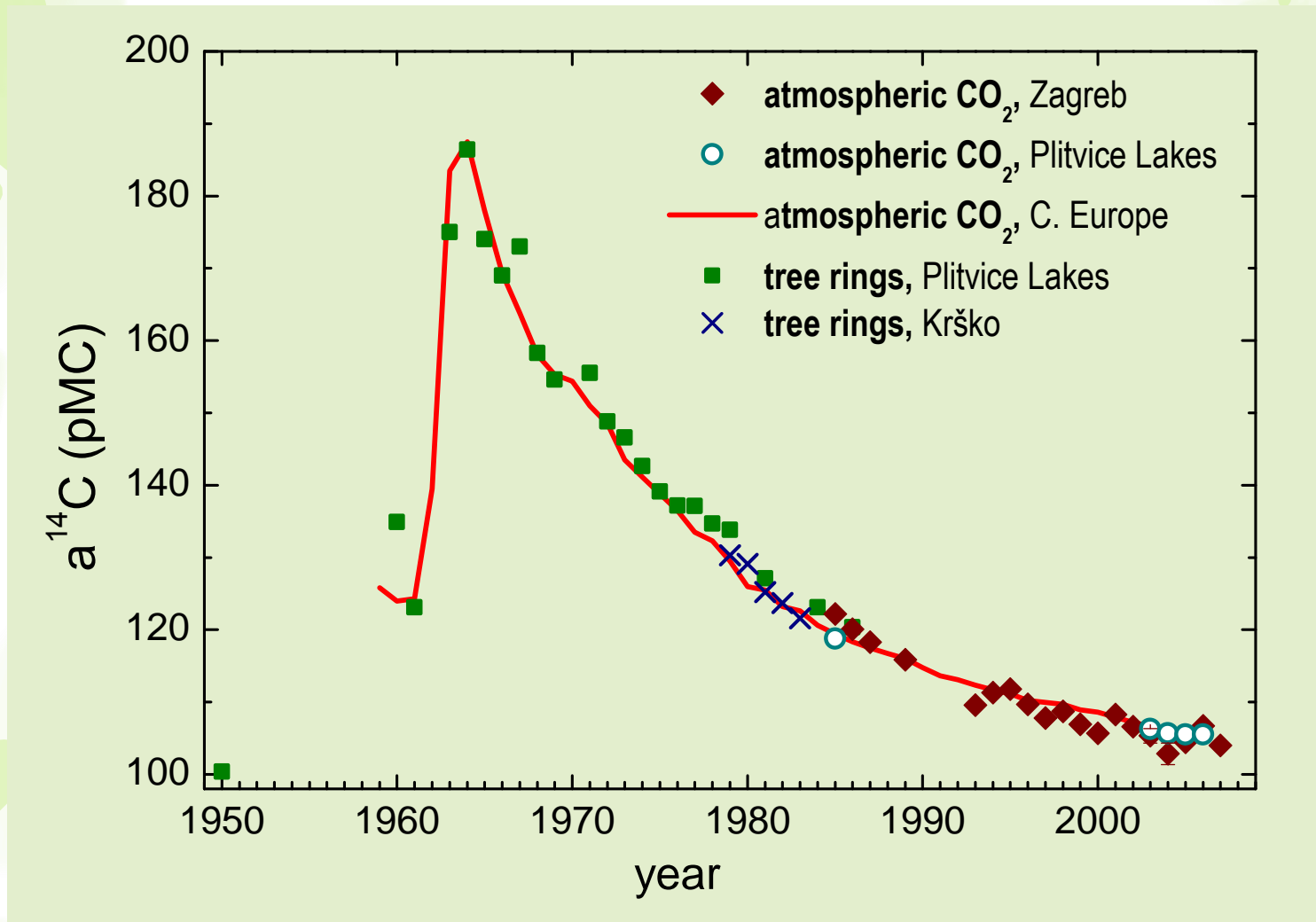
Figure 2 Biofuel carbon : total carbon ratio in the fuel sample ( $C_b / (C_b + C_f)$ ) versus percent Modern (%M) by  $^{14}\text{C}$  LSC, 5.5 hr counting; linear fit:  $C_b / (C_b + C_f) = 0.9231 \times \%M$ ,  $R^2 = 0.9999$ .

# Antropogene aktivnosti

$^{14}\text{C}$  u atmosferskom  $\text{CO}_2$  na sjevernoj Zemljinoj hemisferi

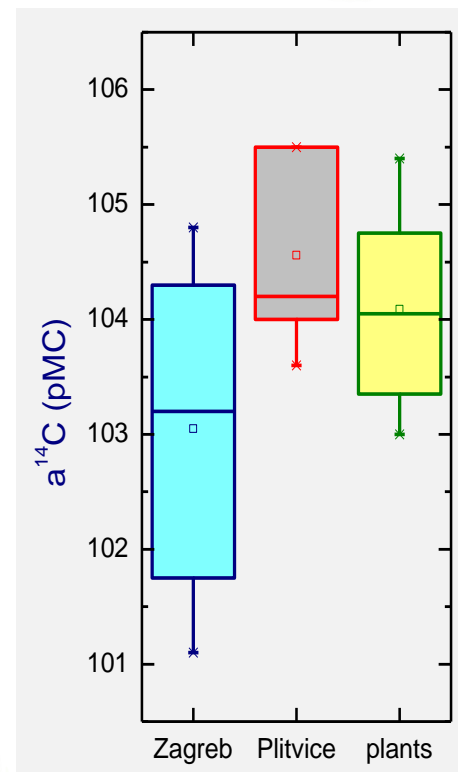
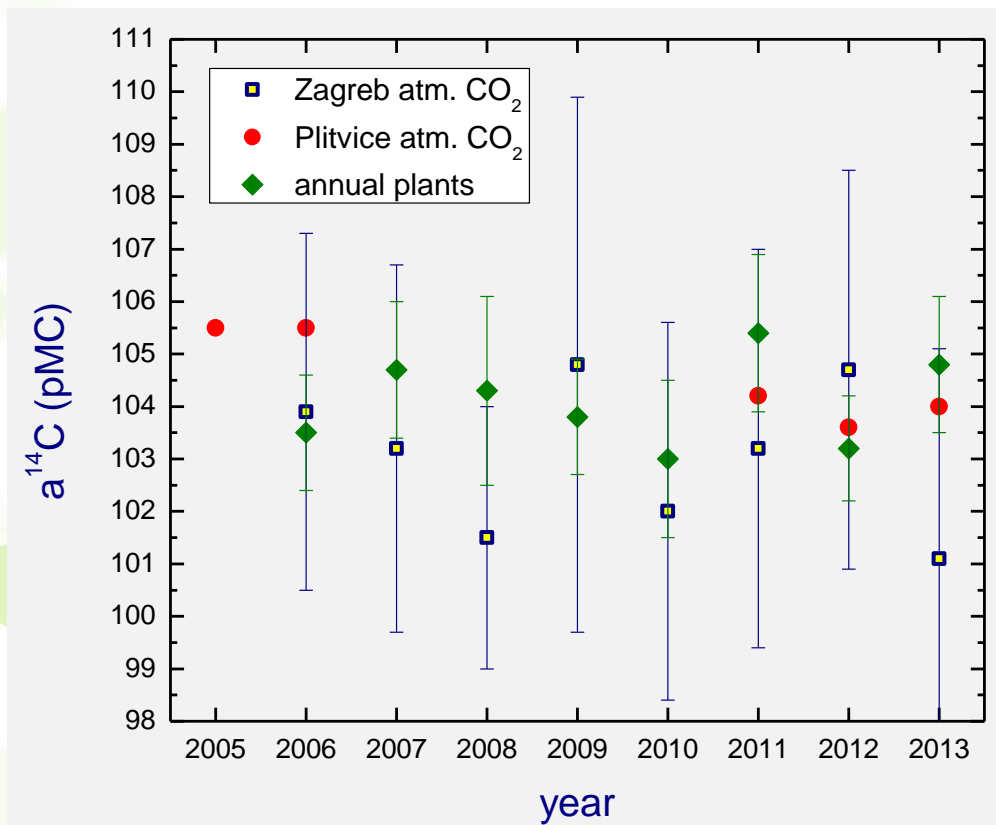


# $^{14}\text{C}$ aktivnost atmosferskog $\text{CO}_2$ - Hrvatska



I. Krajcar Bronić et al., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 619 (2010) 491–496

- Srednja aktivnost  $^{14}\text{C}$  atmosfere se nije značajno mijenjala tijekom posljednjih 10tak godina → biogeni materijal nastao u tom razdoblju ima stalnu aktivnost  $^{14}\text{C}$
- ISO 13833/ASTM D6866:  $^{14}\text{C}$  activity of modern biogenic fuels is taken/defined as 105 pMC, or  $1.05 \cdot 226 \text{ Bq/kgC}$



**Ali!**

Aktivnost  $^{14}\text{C}$  drva, drvene građe, drvenih proizvoda iz druge polovice 20. stoljeća može se kretati u rasponu 105 – 190 pMC, ovisno o godini rasta drveta, pa bi korištenje  $a^{14}\text{C}_{\text{bio}} = 105$  pMC dalo nerealistične vrijednosti  $f_{\text{bio}} > 1$

Z-	oznaka	Vrsta materijala	LSC-B $a^{14}\text{C}$ (pMC)	$\sigma$
3871	X	Smjesa bilja i plastike, #1	58,48	0.31
3872	D	Drvo (piljevina), #2	140,25	0.59
3873	D	Papir, #3	109,82	0.64
3874	X	Plastika, #4	7,61	0.19
3875	X	Plastika, raznobojna, #5	1,45	0.08
3876	X	Miješani komunalni otpad, #6	57,31	0.31

## Kako? (kojom tehnikom mjerenja $^{14}\text{C}$ )

- Mogu se primijeniti sve tehnike mjerenja  $^{14}\text{C}$  kao i za datiranje, dovoljno precizne, pitanje cijene
- AMS – akceleratoraska masena spektrometrija
- LSC-B – mjerenje tekućinskim scintilacijskim brojačem, priprema benzena
- LSC-A – mjerenje tekućinskim scintilacijskim brojačem, apsorpcija  $\text{CO}_2$
- Direktno mjerenje tekućih goriva u LSC uz dodatak odgovarajućeg scintilacijskog sredstva (Ultima Gold F, 10 mL : 10 mL)



## Usporedba mjernih tehnika za određivanje udjela biogene komponente metodom $^{14}\text{C}$

Mjerna tehnika	Vrsta uzorka	Masa ugljika	Kompleksnost *	Preciznost *	cijena *	Glavni nedostatak
<b>AMS</b>	svi	~1 mg	3	4	4	Reprezentativnost uzorka ##
<b>LSC-benzen#</b>	svi	~4 g	4	3	3	dugotrajno
<b>LSC-CO<sub>2</sub> #</b>	svi	~0.6 g	2	2	2	Veća mjerna nesigurnost Mala osjetljivost
<b>LSC-direkt</b>	tekući	10 ml	1	1	1	quenching (gušenje)

\* Veći broj – kompleksnije, preciznije, skuplje

# Oksidacija je kritičan korak – eksplozija tekućih goriva

## kod heterogenih uzoraka poželjno je obraditi veću količinu/masu uzorka

## <sup>14</sup>C aktivnost korištenih auto-guma

Neke industrije koriste iskorištene auto-gume kao zamjenu za tradicionalna goriva (industrija cementa).

Gume imaju toplinski učinak petrol-koksa i/ili ugljena, i omogućavaju smanjenje emisija fosilnog CO<sub>2</sub> jer gume sadrže značajnu frakciju biomase, čak i do 20-30 %.

C. Clauzade: Using used tyres as an alternative source of fuel: Reference values and characterisation protocols. Reference document. ALIAPUR, R/D Department. 2009.

Gume su vrlo heterogeni materijal, pa je uzorkovanje za biogenu frakciju kritičan korak pri metodi <sup>14</sup>C.



IRB  $^{14}\text{C}$  laboratorij:  
gume kao goriva cementne industrije.

Nehomogenizirani uzorci  $\sim 1$  kg, nekoliko vrsta materijala

- Predobrada: odstranjivanje očitih nečistoća (metalni dijelovi...)
- oko 90 g homogeniziranih ostataka gume - karbonizacija 15 min na  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  te 15 min na  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- 7.5 g karbonizirane gume odvojeno za oksidaciju/spaljivanje za LSC tehnike
- AMS - oko 14 mg uzorka

CAR TYRE  
CARBONIZED



# $^{14}\text{C}$ aktivnosti nekoliko uzoraka guma uz primjenu različitih mjernih tehnika

Sve 3 tehnike daju konzistentne rezultate

AMS uzorak (14 mg) vjerojatno ne predstavlja homogeniziran uzorak

AMS daje najmanju, a LSC- $\text{CO}_2$  najveću mjernu nesigurnosts

Svi rezultati za udio  $f_{\text{bio}}$  su niži od očekivane vrijednosti (18 – 29 %).

Uz.	AMS		LSC-benzen		LSC- $\text{CO}_2$	
	$a^{14}\text{C}$ (pMC)	$f_{\text{bio}}$ (%)	$a^{14}\text{C}$ (pMC)	$f_{\text{bio}}$ (%)	$a^{14}\text{C}$ (pMC)	$f_{\text{bio}}$ (%)
A	$4.32 \pm 0.05$	$4.11 \pm 0.05$			$8.3 \pm 1.5$	$7.9 \pm 1.4$
B					$8.7 \pm 0.9$	$8.3 \pm 0.9$
C					$6.2 \pm 1.0$	$5.9 \pm 1.0$
D			$5.8 \pm 0.2$	$5.5 \pm 0.2$		
E					$6.0 \pm 0.9$	$5.7 \pm 0.9$
F			$4.3 \pm 0.1$	$4.1 \pm 0.2$		

# Tekuća goriva

Prema EU Directive 2009/28/EC sva (tekuća) goriva trebaju sadržavati najmanje 10 % biogoriva do 2020.

**Fosilna matrica goriva:** benzin ili plinsko ulje (diesel)

**biogene primjese/komponente:** bioetanol, fatty acid methyl esters (FAME), hydrogenated vegetable oil (HVO), biodiesel, biogas, biomethanol, biodimethylether, bio-ETBE (ethyl-tertio-butyl-ether), bio-MTBE (methyl-tertio-butyl-ether), synthetic biofuels, biohydrogen and pure vegetable oil. (Directive 2003/30/EC)

# Direktno mjerenje tekućih goriva u LSC

## Prednosti

Brza priprema  
Relativno brzo  
mjerenje  
Cijena - niska

## Problemi

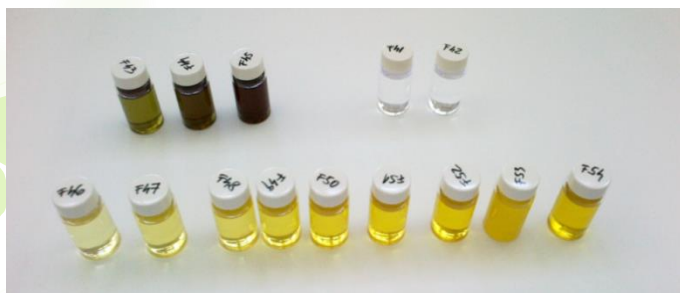
Veći uzorak (10-20 g, *nije bitno*)

Manja preciznost

**Problem gašenja**  
(*color quenching*)

nije standardizirana za sve  
vrste tekućih goriva

Za niske koncentracije biogene  
komponente nepouzdana

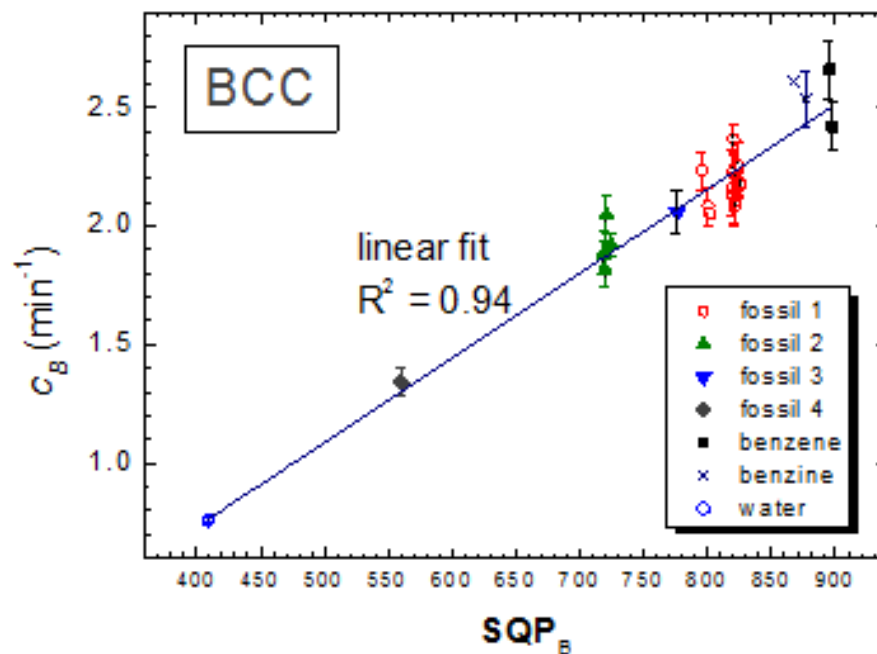


Razvili smo novu metodu obrade mjernih podataka kojom smo najveći nedostatak pretvorili u osnovu metode – različito gašenje zbog različitih boja iskoristili smo kao osnovu za kalibraciju.

Kalibracijsku krivulju za uzorke bez  $^{14}\text{C}$  (background) (background calibration curve - BCC) dobili smo uspoređujući vrijednosti SQP (standard quench parameter u LSC brojaču Quantulus1220) i odbroje tekućina koje ne sadrže  $^{14}\text{C}$ .

### Background calibration curve (BCC)

relates the SQP and count rates of various background samples, i.e. samples that do not contain  $^{14}\text{C}$

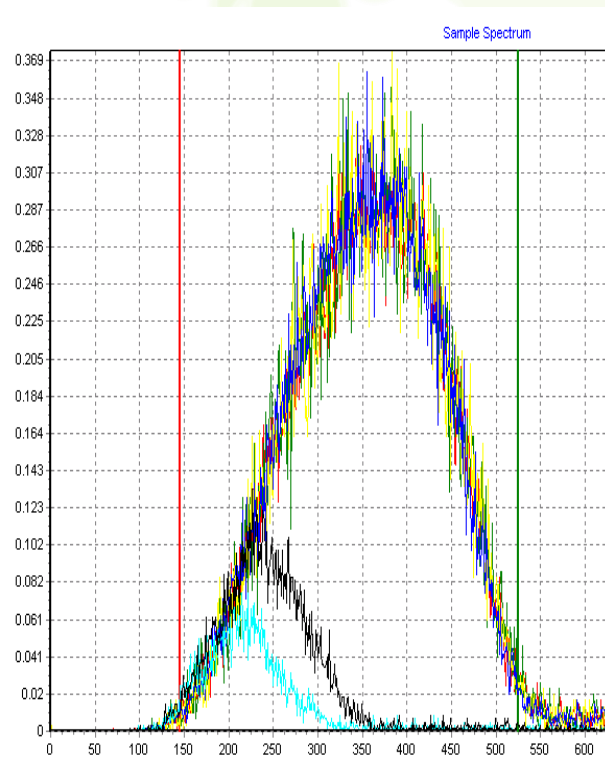
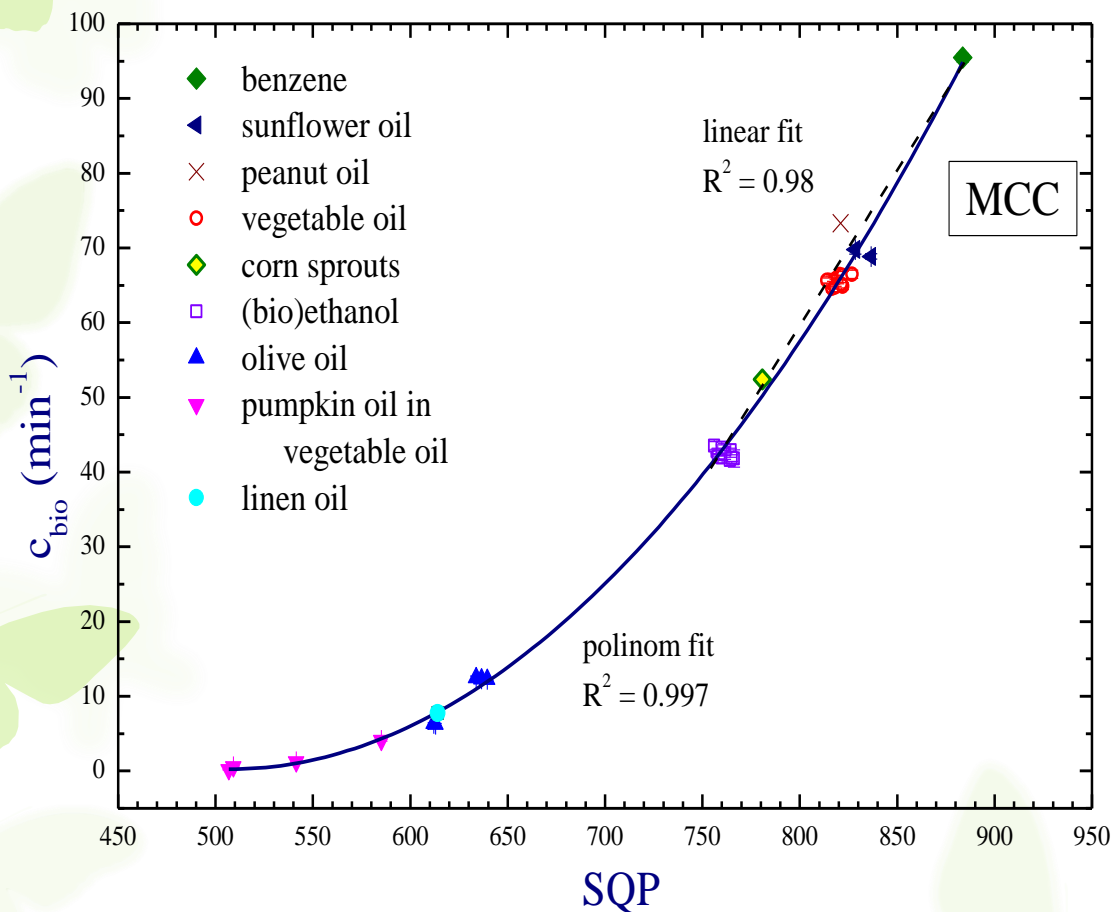


Krajcar Bronić, I, et al. **Determination of biogenic component in liquid fuels by the  $^{14}\text{C}$  direct LSC method by using quenching properties of modern liquids for calibration.**

*Radiation physics and chemistry* (1993). (2016)

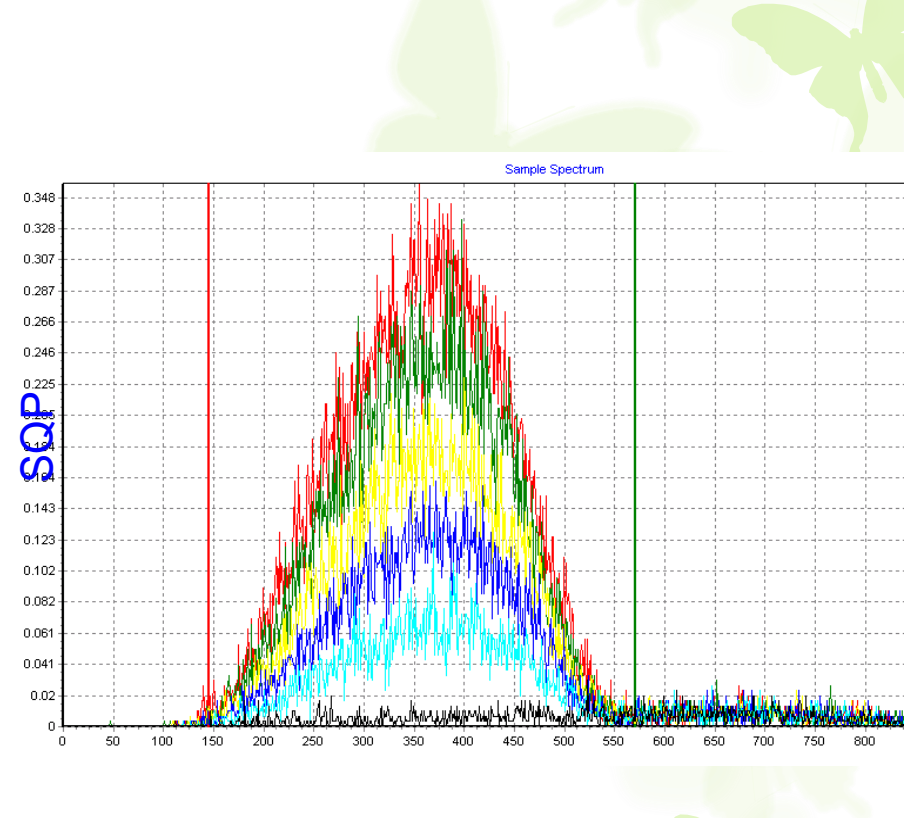
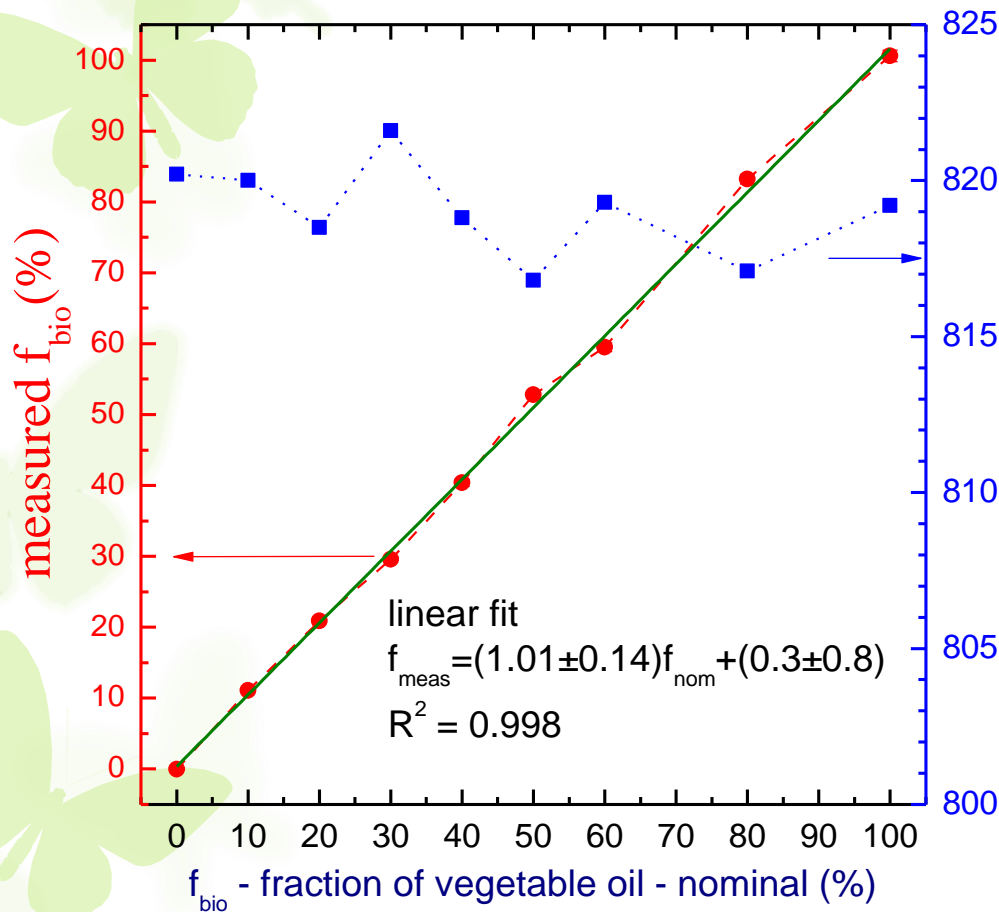
doi: 10.1016/j.radphyschem.2016.01.041

Različite suvremene organske tekućine (različite vrste ulja za domaćinstvo, benzen, bioetanol) koristili smo za konstrukciju „moderne kalibracijske krivulje” (modern calibration curve - MCC) koja povezuje odbroje i SQP modernih tekućina.





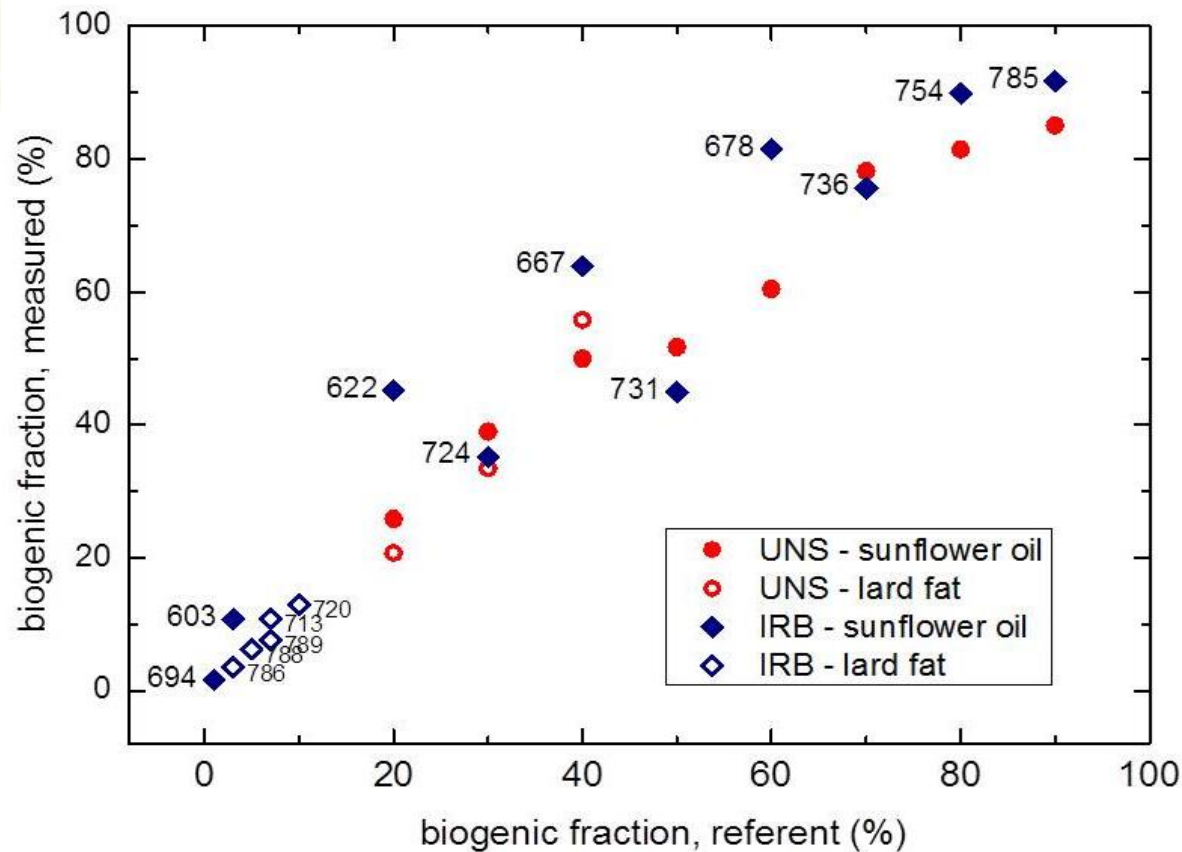
# Smjesa biogenog ulja i fosilne matrice, slični SQP, različiti omjeri



## Usporedba rezultata dobivenih novom tehnikom obrade mjernih podataka s rezultatima „standardne” tehnike obrade:

Krajcar Bronić I., J. Barešić, N. Horvatinčić, R. Krištof, J. Kožar-Logar: New technique of determination of biogenic fraction in liquid fuels by the  $^{14}\text{C}$  method. Proc. 10th Symp. of Croatian Radiation Protection Association, pp. 390-395, Šibenik, Croatia, 2015.

br.	vrsta goriva	IRB		IJS	
		SQP	$f_{\text{bio}}$ (%)	SQP	$f_{\text{bio}}$ (%)
1	plinska ulja	636,3	$8,2 \pm 0,8$	657,3	7 (nominalno)
2		716,9	$2,2 \pm 0,3$	742,4	$1,73 \pm 0,10$
3		758,3	$5,8 \pm 0,3$	771,8	$5,17 \pm 0,26$
4		885,8	$0 (< 0,5)$	880,3	$0,5 \pm 0,3 (< 0,52)$
5		776,8	$0,64 \pm 0,30$	776,2	$0,62 \pm 0,37$
6	benzini	841,6	$0,1 \pm 0,1 (< 0,5)$	838,9	$0,26 \pm 0,19 (< 0,57)$
7		790,7	$3,1 \pm 0,2$	790,6	$5,22 \pm 0,57$
8		823,4	$3,4 \pm 0,2$	828,4	$4,44 \pm 0,43$



Nikolov J., I. Krajcar Bronić, I. Stojković, N. Todorović, J. Barešić, M. Krmpotić, M. Tomić: Comparison of two different methods for determination of biogenic fraction in liquid fuels. Proc. 11th Symp. of CRPA, pp. 206-211, Osijek, Croatia, 2017.

## Umjesto zaključka

Određivanje udjela biogene komponente u različitim materijalima je vrlo zanimljiva tema za znanstvena istraživanja, razne industrije i okoliš.

Metoda  $^{14}\text{C}$  je vrlo pogodna i primjenjiva na razne (organske) materijale

Razvija se primjena metode  $^{14}\text{C}$  za određivanje udjela biogene komponente u raznim vrstama goriva;

**čvrsta goriva** (uglavnom miješani komunalni otpad) – primjenjuje se neka od postojećih mjernih tehnika;

**tekuća goriva** – razvijamo direktnu metodu (brza, jeftina) (za potrebe carine, naftne industrije ...)