



MJERENJE NISKIH ^{14}C AKTIVNOSTI UZORAKA U OBLIKU BENZENA U TEKUĆINSKOM SCINTILACIJSKOM BROJAČU

Jadranka Barešić, Ines Krajcar Bronić, Nada Horvatinčić i Bogomil Obelić
Institut "Ruđer Bošković", Bijenička c. 54, 10000 Zagreb
e-mail: jbaresic@rudjer.irb.hr

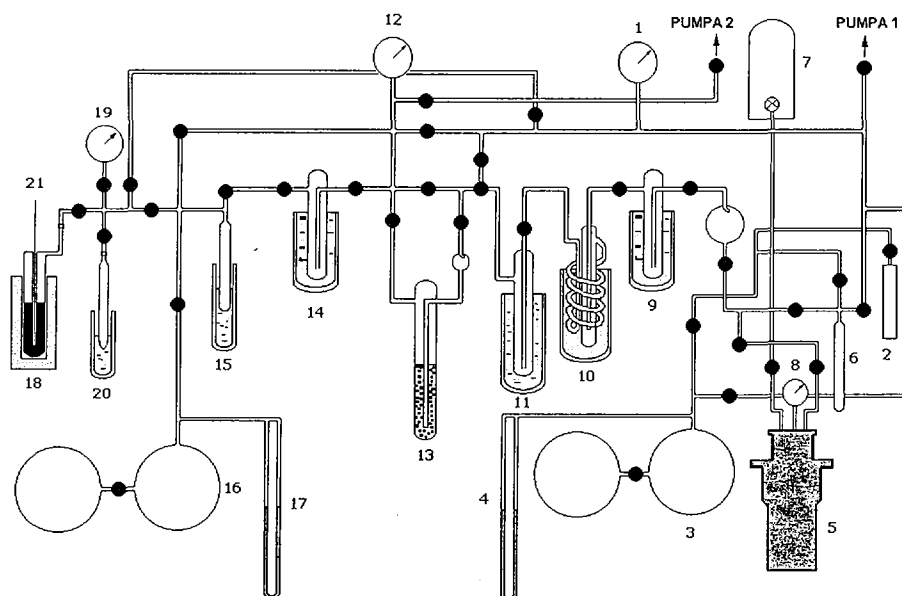
UVOD

U Laboratoriju za mjerenje niskih aktivnosti Instituta "Ruđer Bošković" određuje se starost (do 40000 godina) arheoloških, geoloških i hidroloških uzoraka metodom ^{14}C datiranja, a mjerenjem aktivnosti ^{14}C u okolišu može se pratiti ciklus ugljika u prirodi [1,2]. Za mjerenje ^{14}C aktivnosti koristi se plinski proporcionalni brojač (GPC), a od 2001. i tekućinski scintilacijski brojač (LSC) *Quantulus 1220*. Za dobivanje uzoraka u obliku pogodnom za mjerenje pomoću LSC razvijene su dvije nove metode kemijske pripreme uzoraka [3]. Na Petom simpoziju HDZZ-a prikazana je metoda apsorpcije CO_2 iz uzorka u odgovarajućem apsorpcijskom sredstvu [4]. U ovom radu prikazana je metoda sinteze benzena iz uzorka, te određivanje optimalnih uvjeta sinteze benzena i mjerenja u LSC. Uspoređeni su osnovni mjerni parametri svih triju tehnika pripreme i mjerenja uzoraka, kao i rezultati mjerenja.

PRIPREMA BENZENA

CO_2 koji se dobiva spaljivanjem organskih uzoraka (drvo, ugljen, kosti), odnosno otapanjem anorganskih (sige, sedre, sediment) u kiselini, kemijskim se postupkom prevodi u metan za mjerenje u GPC-u, dok se za mjerenje u LSC-u CO_2 apsorbira u apsorpcijskom sredstvu (LSC-A metoda, [4]) ili se iz CO_2 sintetizira benzen (LSC-B metoda).

Sinteza benzena se sastoji od više faza, a provodi se u staklenoj vakuumskoj liniji (Slika 1). U reakcijskoj posudi od nehrđajućeg čelika (5) CO_2 reagira s rastaljenim litijem pri čemu nastaje Li_2C_2 . Nakon hlađenja posude, slijedi hidroliza Li_2C_2 (7). Nastali C_2H_2 pročišćava se prolaskom kroz klopke za uklanjanje vlage (9, 14) i klopku s fosfornom kiselinom (13). C_2H_2 se reakcijom trimerizacije na katalizatoru (V_2O_5 na alumosilikatnom nosaču) prevodi u C_6H_6 , koji se ekstrahira s katalizatora grijanjem pomoću peći (18), i istovremeno se zamrzava tekućim dušikom u epruvetu (20).



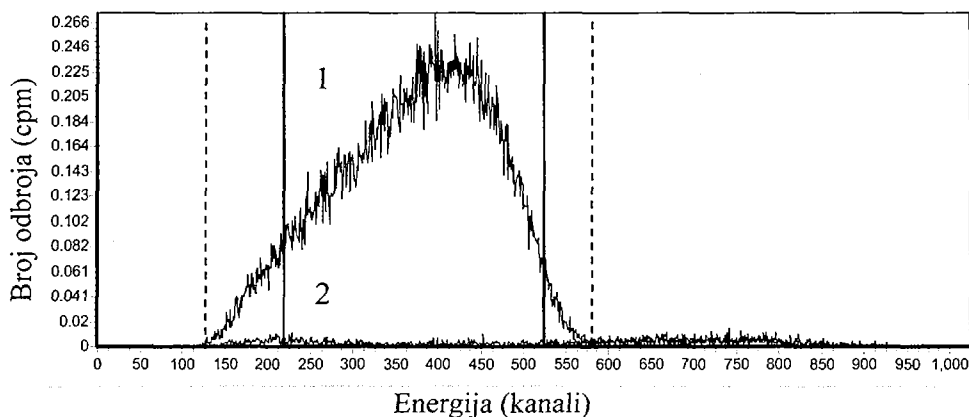
Slika 1. Vakuumska linija za sintezu benzena iz CO₂: 1. digitalni vakuumetar, 2. čelični rezervoar s uzorkom (CO₂), 3. baloni za CO₂, 4, 17 Hg manometri, 5. reakcijska posuda, 6. epruveta za CO₂, 7. posuda s destiliranom vodom, 9, 14 klopke za vodu, 8, 12, 19 mehanički manometri, 10, 11. klopke za acetilen, 13. klopka s H₃PO₄, 15. epruveta za acetilen, 16. baloni za C₂H₂, 18. posuda s katalizatorom, 20. epruveta za zamrzavanje C₆H₆, 21. termočlanak.

Radi postizanja što bolje ukupne iskoristivosti reakcije sinteze C₆H₆ iz CO₂, testirane su pojedine faze. Pokazalo se da je optimalno trajanje reakcije dobivanja Li₂C₂ 20-25 minuta ako je početni volumen CO₂ oko 10 L. Reakcija je egzotermna pa se brzinom dodavanja CO₂ na rastaljeni Li posredno kontrolira temperatura karbidizacije koja mora biti viša od 700°C. Radi sprječavanja sporednih reakcija koje snižavaju iskoristivost dobivanja Li₂C₂, odnosno C₂H₂, reakcijska posuda s dobivenim karbidom grije se 30 minuta. Optimalno vrijeme trajanja hidrolize Li₂C₂ je 30-40 minuta. U navedenim uvjetima postižu se iskoristivosti dobivanja C₂H₂ 95-98%. Testiranjima je pokazano da reakciji trimerizacije C₂H₂ u C₆H₆ pogoduje povišena početna temperatura katalizatora (iznad 40°C), a porast temperature uslijed egzotermne reakcije trimerizacije može iznositi i do 180°C, tj. nije potrebna stroga kontrola temperature reakcije. Za ekstrakciju benzena s katalizatora izabrana je temperatura od 150°C na kojoj je čistoća benzena zadovoljavajuća (99,3%), a ekstrakcija je uspješna. U navedenim uvjetima postižu se iskoristivosti reakcije trimerizacije 87-90%.

MJERENJE U TEKUĆINSKOM SCINTILACIJSKOM BROJAČU

^{14}C aktivnost pripremljenih uzoraka benzena mjeri se u LSC *Quantulus 1220* zajedno s uzorcima aktivnog standarda i neaktivnog uzorka (tzv. *background*) koji prolaze sve faze pripreme benzena kao i uzorci nepoznate ^{14}C aktivnosti.

^{14}C prozor, tj. područje u kojem se opaža ^{14}C spektr (Slika 2), nalazi se između kanala 127 i 580. Pomicanjem granica prozora i praćenjem promjene faktora dobrote $FM = S^2/B$ [S - odbroji aktivnog standarda (cpm- *counts per minute*), B - odbroj osnovnog zračenja (cpm)], odredili smo tzv. mjerni prozor između kanala 219 i 525 u kojem je faktor dobrote najviši (Tablica 1). Efikasnost brojanja određuje se iz omjera izmjerenih odbroja u minuti (A_{mj}) i poznate ^{14}C aktivnosti standarda (A): $E = A_{mj}/A$. U ^{14}C prozoru efikasnost mjerenja iznosi 90%, a u mjernom prozoru 82%, ali je pri tome značajno smanjeno osnovno zračenje B (Tablica 1). Svaki uzorak benzena mjeri se u 45-50 ciklusa po 30 minuta, što odgovara efektivnom mjerenju od jednog dana.



Slika 2. Karakteristični ^{14}C spektri dobiveni mjerenjem uzoraka u obliku benzena. 1 - aktivni standard, 2- neaktivni uzorak, - - - ^{14}C prozor, ——— mjerni prozor.

Sva navedena mjerenja odnose se na mjernu geometriju od 5 mL benzena koja se pokazala optimalnom. Ukoliko je iz manje početne mase uzorka dobiven manji volumen benzena, vrši se nadopuna neaktivnim benzenom do optimalnog volumena.

REZULTATI

Osnovni mjerni parametri triju metoda pripreme i mjerenja ^{14}C aktivnosti (Tablica 1) ukazuju na prednosti i nedostatke pojedine metode. LSC-B metoda je najosjetljivija, granica detekcije je niža (tj. maksimalna starost koja se može izmjeriti je najveća), a pogreška mjerenja najmanja. Glavna prednost LSC-A metode je jednostavnost i brzina pripreme uzorka, dok je kod LSC-B metode

postupak pripreme benzena vrlo složen. GPC metoda se po svim karakteristikama nalazi između LSC-A i LSC-B metode.

Tablica 1. Osnovni mjerni parametri različitih tehnika (LSC-B, LSC-A i GPC) mjerena ^{14}C aktivnosti (100 pMC = 13,56 Bq/g ugljika)

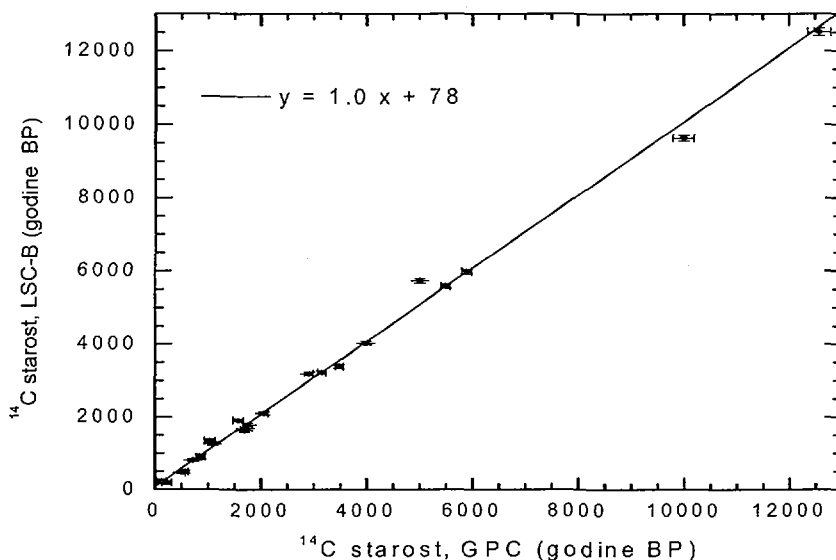
| Veličina (jedinica) | LSC-B | | LSC-A [3] | GPC |
|--|------------------------|----------------------|---------------|-------------|
| | ^{14}C prozor | Mjerni prozor | Mjerni prozor | |
| Količina ugljika (g) | 4,5 | | 0,59 | 2,0 |
| Područje spektra (kanali) | 127-580 | 219-525 | 144-372 | — |
| Aktivnost suvremenog standarda (100 pMC) (dpm) | 61,06 | | 7,98 | 27,34 |
| Broj odbroja neaktivnog uzorka (0 pMC) (cpm) | 1,360 | 0,870 ± 0,026 | 1,47 ± 0,03 | 5,54 ± 0,08 |
| Neto broj odbroja suvremenog standarda (cpm) | 54,6 | 50,30 ± 0,19 | 5,20 ± 0,08 | 20,5 ± 0,2 |
| Efikasnost mjerenja (%) | 90 | 82 | 65 | 75 |
| Faktor dobrote FM | 2196 | 2908 | 18,4 | 75,7 |
| Maksimalna ^{14}C starost ($t_{mjer}=1200$ min) (godine) | 51050 | 52160 | 31800 | 37500 |

Na Slici 3 je prikazana usporedba ^{14}C starosti različitih uzoraka izmjerenih metodama GPC i LSC-B. Rezultati se vrlo dobro slažu (nagib pravca korelacije je 1,0), a uočljiva je nešto veća pogreška GPC metode.

ZAKLJUČAK

Rezultati mjerenja uzoraka pripremljenih i izmjerenih GPC i LSC-B metodom ukazuju na veću preciznost, osjetljivost i nižu granicu detekcije LSC-B metode koja iznosi oko 50000 godina u odnosu na granicu detekcije GPC metode od 37000 godina. Stoga je LSC-B metoda pogodna za datiranje uzoraka za koje se traže precizni rezultati, kao što su arheološki uzorci ili praćenje varijacija ^{14}C u okolišu.

LSC-A metoda je najmanje precizna metoda, s granicom detekcije 30000 godina, ali njene prednosti su jednostavnost i brzina pripreme uzoraka, te je pogodna za datiranje geoloških i hidroloških uzoraka, kao i za brzu detekciju kontaminacije okoliša.



Slika 3. Usporedba ^{14}C starosti izmjerenih LSC-B metodom (sinteza benzena) i GPC metodom. Pravac korelacije: $y = (1,000 \pm 0,005) x + (78 \pm 15)$, $n = 22$, $r = 0,997$.

LITERATURA

- [1] Horvatinčić N. Radioaktivni izotopi ^{14}C i ^3H u okolišu. U: Obelić B, Franić Z, ur. Zbornik radova Četvrtoga simpozija Hrvatskoga društva za zaštitu od zračenja; 11-13. studenoga 1998; Zagreb, Hrvatska. Zagreb: HDZZ; 1998. str. 145-149.
- [2] Horvatinčić N, Obelić B, Krajcar Bronić I. ^{14}C u atmosferi. U: Obelić B, Franić Z, ur. Zbornik radova Četvrtoga simpozija Hrvatskoga društva za zaštitu od zračenja; 11-13. studenoga 1998; Zagreb, Hrvatska. Zagreb: HDZZ; 1998. str. 213-217.
- [3] Horvatinčić N, Barešić J, Krajcar Bronić I, Obelić B, Measurement of low ^{14}C activities in a liquid scintillation counter in the Zagreb radiocarbon laboratory. *Radiocarbon* 2004;46/1:105-116.
- [4] Barešić J, Krajcar Bronić I, Horvatinčić N, Obelić B. Mjerenje niskih ^{14}C koncentracija uzoraka pripremljenih metodom apsorpcije CO_2 . U: Krajcar Bronić I, Miljanić S, Obelić B, ur. Zbornik radova Petog simpozija Hrvatskoga društva za zaštitu od zračenja; 9-11. travnja 2003; Stubičke Toplice, Hrvatska. Zagreb: HDZZ; 2003. str. 267-272.

LSC MEASUREMENT OF LOW ^{14}C ACTIVITIES OF SAMPLES PREPARED BY THE BENZENE SYNTHESIS METHOD

*Jadranka Barešić, Ines Krajcar Bronić, Nada Horvatinčić
and Bogomil Obelić*

Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54, HR-10000 Zagreb, Croatia

e-mail: jbaresic@rudjer.irb.hr

In the Laboratory for Low-Level Radioactivity at the Institute Ruđer Bošković, archaeological, geological and hydrological samples have been dated using the ^{14}C method. Gas proportional counter (GPC) has been used for more than thirty years to measure ^{14}C activity, as well as a liquid scintillation counter (LSC) *Quantulus 1220* since 2001. Two methods have been developed to prepare chemical samples: benzene synthesis (LSC-B) and CO_2 absorption (LSC-A). Here we present benzene synthesis and compare it with GPC. CO_2 obtained by combustion of organic samples or by dissolving inorganic samples in hydrochloric acid is the basic reactant for all three methods. Benzene synthesis from CO_2 consists of several stages: reaction between CO_2 and Li (production of Li_2C_2), Li_2C_2 hydrolysis (production of C_2H_2) and C_2H_2 trimerisation into C_6H_6 . Optimisation of individual processes resulted in total reaction yield of 80%. Optimal parameters for measurement in LSC were also determined: counting in 45-50 cycles of 30 minutes, the counting window between 219 and 525 channels, the total efficiency of ^{14}C measurement of 82%. ^{14}C activities measured by LSC were compared with those measured by GPC and a good agreement was achieved (slope of the regression line was 1.0 and the correlation coefficient $r=0.997$). When compared with GPC and LSC-A methods, LSC-B method had the highest sensitivity and precision and the lowest detection limit (i.e., the maximal age that can be determined is about 52000 years). Therefore, the LSC-B method is suitable for dating archaeological samples and monitoring environmental ^{14}C fluctuations. The disadvantage of the LSC-B method is relatively complex sample preparation.

BIOLOŠKI UČINCI ZRAČENJA

BIOLOGICAL EFFECTS OF RADIATION

