Využití a porovnání metod stanovení ^{14}C

Světlík[1,2], I., Černý[1,3], R., Fejgl[2,1], M., Tomášková[1], L.

[1] CRL ODZ ÚJF AV ČR, v.v.i., Na Truhlářce 39/64, 180 86 Praha 8
[2] SÚRO, v.v.i., Bartoškova 28, 140 00 Praha 4
[3] KDAIZ FJFI ČVUT, Břehová 7, 115 19 Praha 1

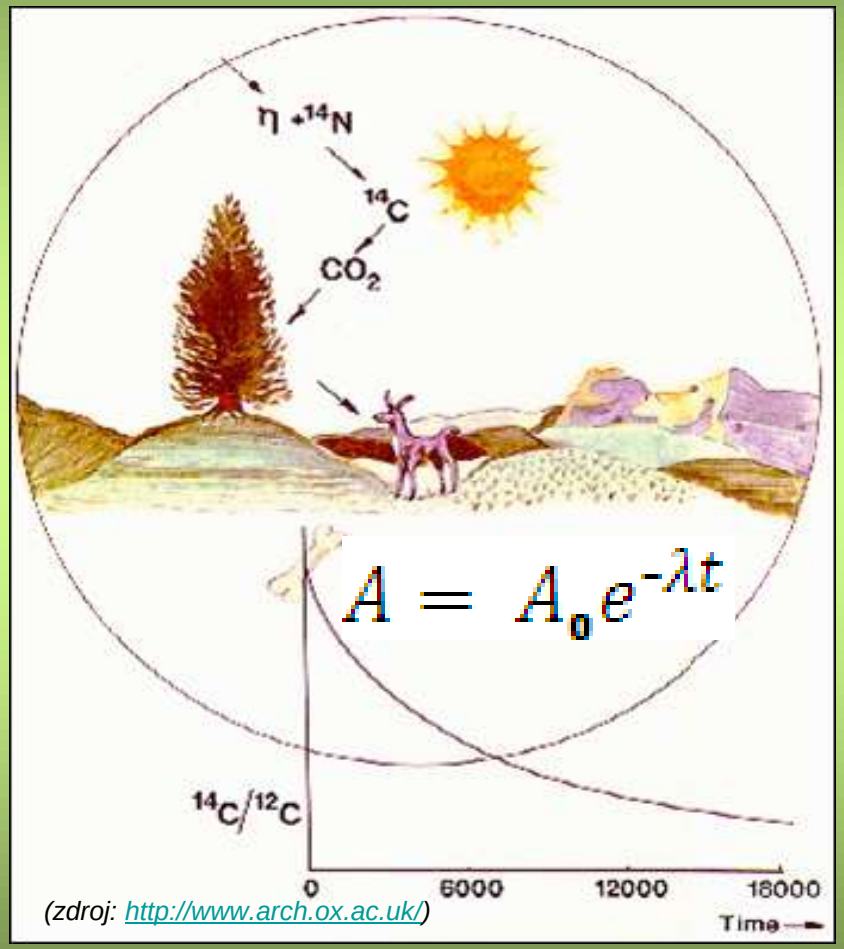
Využití analýz ^{14}C

- Radiouhlíkové datování
- Sledování vlivu spalování fosilních paliv na rostoucí koncentraci CO_2
- Predikční modely - upřesnění parametrů transportu uhlíku a CO_2 v současnosti a minulosti
- Sledování úrovně aktivity ^{14}C v okolí jaderných elektráren
- Farmaceutické studie
- Ověřování přírodního původu potravin, farmaceutických a kosmetických preparátů

Radiouhlíkové datování

- ^{14}C vzniká přirozeně v atmosféře z jader ^{14}N na kterých jsou zachytávány nízkoenergetické neutrony generované kosmickým zářením, reakce $^{14}N(n,p)^{14}C$
- Vzniklý ^{14}C je následně oxidován na $^{14}CO_2$
- $^{14}CO_2$ se podobně jako oxid uhličitý účastní přirozeného uhlíkového oběhu a vstupuje také do potravního řetězce
- Po vyloučení vzorku z uhlíkového oběhu postupně klesá aktivita ^{14}C následkem radioaktivní přeměny
- Pokud předpokládáme poměrně stabilní výchozí aktivitu ^{14}C ve vzorku, dokážeme vypočítat jak dlouho byl vzorek izolován z uhlíkového oběhu
- Pro upřesnění stáří vzorku používáme opravu na kolísání aktivity ^{14}C v dobách minulých (tzv. radiouhlíkové kalibrační křivky, až do 50 tisíc let, např. IntCal09).

Schéma vzniku a pohybu ^{14}C

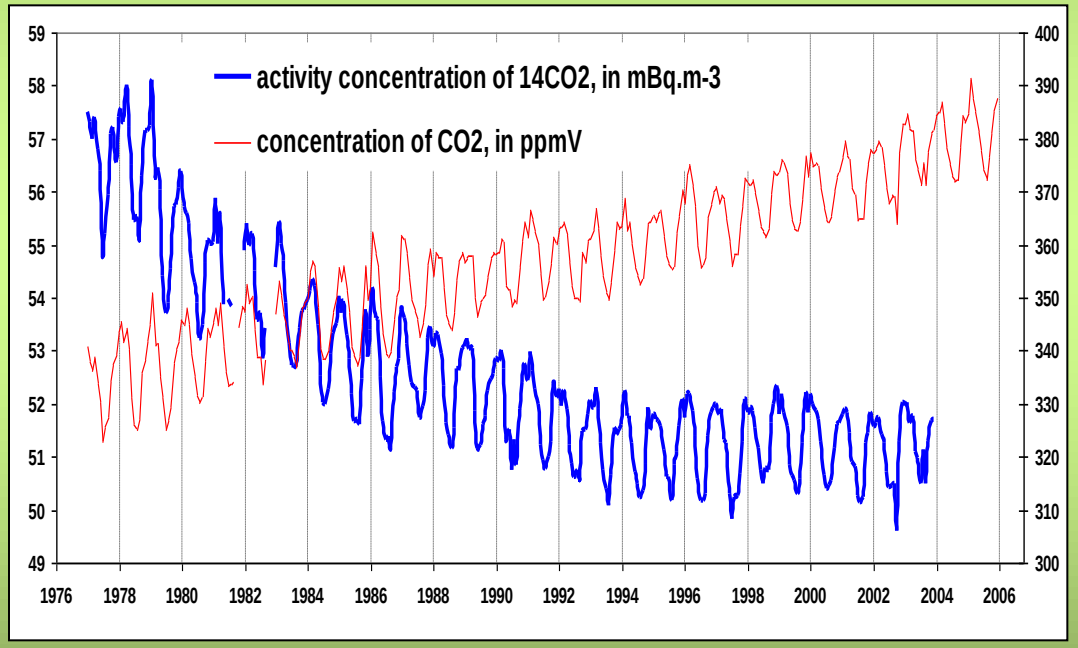


(zdroj: http://www.arch.ox.ac.uk/)

Spalování fosilních paliv

- Isotopická směs fosilního uhlíku neobsahuje ^{14}C.
- Z rozdílů aktivit atmosférického oxidu uhličitého v čisté oblasti (např. Jungfaujoch v Alpách) a v místech s lokální zátěží od spalování fosilních paliv proto můžeme vypočítat míru příměsi fosilního uhlíku na lokální a regionální úrovni (lokální a regionální Suessův efekt).
- Výpočtem objemové aktivity $^{14}CO_2$ je možné sledovat průběh globálního Suessova efektu.

Časový průběh objemové aktivity atmosférického $^{14}CO_2$ vypočtené s použitím dostupných výsledků ze stanice Schauinsland v Německu

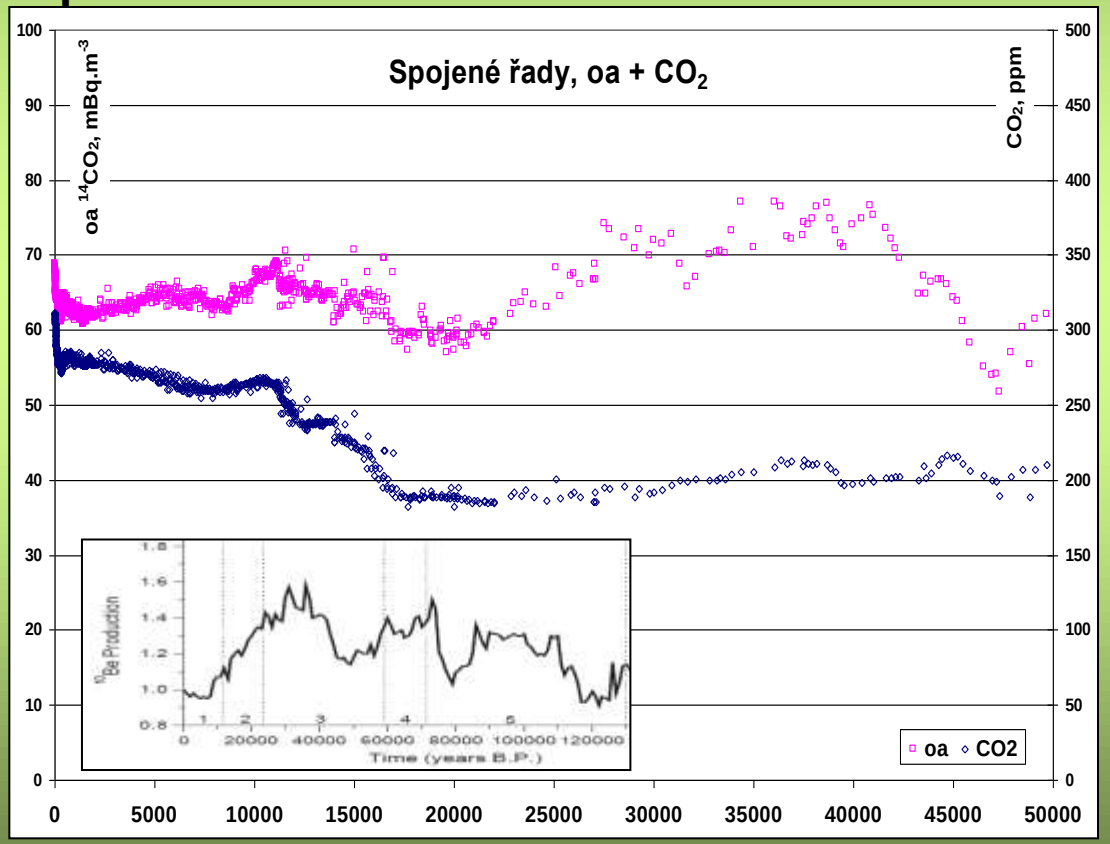


(zdroje: Levin a Kroner 2004, http://gaw.kishou.go.jp/wdcgg/PlotData.php, Svetlik et al. 2009)

Parametry přirozeného pohybu uhlíku, $^{14}CO_2$ a CO_2 v dobách minulých

- Pro uhlíkové predikční modely je zapotřebí znát parametry související s pohybem uhlíku bez vlivu člověka.
- Pouze použití přesných matematických modelů může zabránit značným ztrátám plynoucím z podceňování či naopak přeceňování vlivu člověka na klimatické změny.

Změny koncentrace CO_2 a obsahu $^{14}CO_2$ (objemová aktivita) v atmosféře za posledních 50 tisíc let



(Zdroje: Reimer et al. 2009, NOAA 2012)

Sledování ^{14}C v okolí JE

Z hlediska dávkové zátěže okolní populace je ^{14}C **nejvýznamnějším** radionuklidem uvolňovaným JE do ovzduší za běžného provozu.

Okolí JE a referenční oblasti, 2007 – 2008, vzorky kopřiv, $\Delta^{14}C$ (‰)

	EDU+ETE	Ref. oblasti
2007, průměr	**38,3**	**33,8**
2007, směrodatná výběrová odchylka	**4,9**	**6,6**
2008, průměr	**35,7**	**30,2**
2008, směrodatná výběrová odchylka	**4,7**	**2,3**

(Zdroj: Světlík et al. 2012)

Další aplikace stanovení ^{14}C

- Mikrodosing – farmakologické studie sledující v těle pohyb látek značených ^{14}C o velmi nízkých koncentracích, tj. látky jsou pod prahem metabolické účinnosti.
- Chemická výroba organických sloučenin vychází z fosilních surovin (ropa, uhlí). Pro takové látky je zpravidla typická velmi nízká aktivita ^{14}C. Některé poživatiny, farmaceutické a kosmetické preparáty mohou být připravovány ze syntetických sloučenin, ačkoliv je deklarován přírodní původ takových preparátů.
- Kontrola zákonem nařízeného obsahu biosložky v kapalných palivech (např.: nafta – methyester řepkového oleje; benzín – etanol).

Metody přesného stanovení ^{14}C - princip

Cílem těchto metod je stanovit zastoupení ^{14}C v uhlíkové isotopické směsi, obvykle s nejistotou řádu jednotek promile.

a) **Konvenční postupy (LSC, GPC):** počítání radioaktivních přeměn za časovou jednotku – aktivita je poté vztažena na gram uhlíkové isotopické směsi. Za tři dny měření můžeme pozorovat radioaktivní přeměnu od přibližně jedné miliontiny přítomných jader ^{14}C (což je dáno poměrně dlouhým poločasem přeměny 5730 let).

b) **Urychlovačová hmotnostní spektrometrie (AMS):** počítání atomů ^{14}C v uhlíkové isotopické směsi na bázi AMS. V průběhu měření je spočítána podstatná část přítomných jader ^{14}C.

Metody přesného stanovení ^{14}C - parametry

Typické potřebné hmotnosti uhlíku od vzorku pro konvenční metody činí jednotky **gramů**, pro AMS jednotky **miligramů**. Špičkově pro AMS postačují pouze desítky mikrogramů uhlíku.

Čím menší vzorek je zpracováván, tím je náchylnější na možné ovlivnění:

a) recentním uhlíkem (z aerosolových a prachových částic, případně atmosférický CO_2) – aktivita vzorků se zdánlivě zvyšuje,

b) fosilním uhlíkem (z reagencií a některých plastů) - aktivita ^{14}C ve vzorku se tímto snižuje.

Datovatelná forma uhlíku je po izolaci a vyčištění převedena na CO_2 (spalování, rozklad karbonátů). Přečištěný CO_2 je poté převáděn do chemické formy vhodné pro měření. Společné pro konveční metody i AMS.

Konvenční metody stanovení ^{14}C

a) **LSC** – CO_2 od vzorku je převeden do formy benzenu cestou: syntézy karbidu lithného (Li_2C_2), ze kterého je hydrolýzou připraven acetylén (C_2H_2). Přečištěný acetylén je poté katalyticky trimerizován na benzen (C_6H_6). Po uplynutí jednoho měsíce (vymření rušivého ^{222}Rn) je benzen dávkován do měřicích kyvet a dlouhodobě proměřován na nízkopozaďovém kapalinovém scintilačním spektrometru.

b) **GPC** – Přečištěný CO_2 je proměřován nebo dále převáděn na formu vhodnou k měření (v závislosti na konstrukci velkoobjemového plynového proporcionálního počítače CH_4 nebo C_2H_2).

Stanovení ^{14}C cestou AMS

1. Grafitizace: CO_2 od vzorku (spalování, rozklad karbonátů) je redukován na elementární uhlík, obvykle s použitím H_2. Zpravidla se používá pro hmotnosti uhlíku od dolních jednotek miligramů do horních stovek mikrogramů.

2. Přímé měření CO_2: vzorek je spálen a CO_2 je veden na vstup urychlovače. Používá se pro hmotnosti v rozmezí od dolních stovek do cca 10 mikrogramů uhlíku od vzorku.

Z uhlíku od vzorku jsou při AMS měření generovány záporné ionty uhlíku, které jsou měřeny na principu hmotnostní spektrometrie.

Proč záporné ionty? Proč je k jejich měření zapotřebí speciální druh urychlovače se spektrometrickou trasou? Bude vysvětleno v následujícím příspěvku.

Zpracování mikrovzorků v naší laboratoři

- Co bylo (je) zapotřebí se (na)učit:
- Provozování bezolejových výměv ☺;
- Práce s křemenným sklem ☺;
- Mechanické operace se vzorky pod lupou (dosud v rozvoji);
- Výběr materiálů vhodných pro zpracování vzorků;
- Těsnost aparatur (alespoň na úrovni desetin Pa), ☹ především se dosud vyskytuje problém s dostatečnou těsností reaktoru;
- Ultrafiltrace kolagenu (dosud ve stádiu experimentů);
- Zpracování dalších typů mikrovzorků (dosud bylo zavedeno pouze zpracování dřeva, uhlíků a kostí).

Vlastní AMS měření námi připravených grafitizovaných vzorků bude realizováno ve spolupráci s vybaveným zahraničním pracovištěm, zejména ATOMKI HAS v Debrecenu.

Děkuji za pozornost