

# REZULTATI LABORATORIJA ZA MJERENJE NISKIH RADIOAKTIVNOSTI (IRB) U MEĐUNARODNIM INTERKOMPARACIJAMA TRIC2012 I SIRI-<sup>14</sup>C

*Ines Krajcar Bronić, Nada Horvatinčić i Jadranka Barešić*  
Institut Ruđer Bošković, Zagreb  
e-mail: [krajcar@irb.hr](mailto:krajcar@irb.hr)

## UVOD

Laboratorij za mjerenje niskih radioaktivnosti Instituta Ruđer Bošković (IRB) u Zagrebu redovito sudjeluje u međunarodnim interkomparacijama za određivanje koncentracije aktivnosti tricija (<sup>3</sup>H) u vodama i aktivnosti <sup>14</sup>C u raznim vrstama materijala. U ovom radu prikazani su rezultati sudjelovanja u dvjema interkomparacijama, IAEA-TRIC2012 za <sup>3</sup>H i SIRI (*Sixth International Radiocarbon Intercomparison*) za <sup>14</sup>C.

## METODE

Koncentracija aktivnosti (*A*, nadalje: aktivnost) <sup>3</sup>H u vodama određuje se tehnikom elektrolitičkog obogaćenja vode tricijem i mjerenjem tekućinskim scintilacijskim brojačem (LSC) Quantulus 1220. Scintilacijski koktel sastoji se od 8 mL obogaćene vode i 12 mL scintilatora UltimaGold LLT. Uređaj za elektrolitičko obogaćenje sastoji se od 20 ćelija volumena 500 mL, a prosječni faktor obogaćenja je  $E = 23,6 \pm 2,3$  [1].

Relativna specifična aktivnost <sup>14</sup>C (*a<sup>14</sup>C*, nadalje: aktivnost) uzoraka iz kojih se može izdvojiti 4 g ugljika određuje se radiometrijski tehnikom pripreme benzena i mjerenjem u LSC-u [2]. Za mjerenje aktivnosti <sup>14</sup>C u uzorcima znatno manje mase, <100 mg, koristi se tehnika akceleratorске masene spektrometrije (AMS). Iz uzoraka je potrebno pripremiti grafit (1,5 mg) [3], a aktivnost <sup>14</sup>C grafitnih meta mjeri se akceleratorским masenim spektrometrom u University of Atlanta, Georgia, SAD.

## INTERKOMPARACIJA TRIC2012

Međunarodnu interkomparaciju TRIC2012 organizirala je Međunarodna agencija za atomsku energiju (IAEA) krajem 2012. godine, a sinteza rezultata objavljena je u kolovozu 2014. godine [4]. Sudjelovalo je 58 laboratorija, od kojih se u 43 koristila metoda elektrolitičkog obogaćenja i mjerenje u LSC. Laboratoriji su dobili 6 uzoraka (po 500 mL) niskih

aktivnosti  $^3\text{H}$  ( $A < 15$  TU), koje je trebalo najprije elektrolitički obogatiti. Aktivnost  $^3\text{H}$  uobičajeno se izražava u tricijevim jedinicama TU ( $1 \text{ TU} = 0,118 \text{ Bq L}^{-1}$ ). Dodatna dva uzorka (po 25 mL) trebalo je izmjeriti bez prethodnog obogaćenja.

U Tablici 1 prikazani su rezultati interkomparacije TRIC2012. Referentna vrijednost  $A_{IAEA}$  uspoređena je s IRB rezultatima  $A_{IRB}$  tako da se odredila  $z$ -vrijednost kao mjera točnosti,  $z = (A_{IRB} - A_{IAEA})/\sigma_{IRB}$ , gdje je  $\sigma_{IRB}$  mjerna nesigurnost IRB rezultata. Svi uzorci izmjereni na IRB imaju  $z$  vrijednosti unutar intervala prolaznosti,  $-2 < z < +2$ , kao što je bilo i u prethodnoj interkomparaciji TRIC2008 [1]. U analizi rezultata [4] posebno se naglašava važnost točnosti rezultata za uzorke T26 i T27 mjerene direktno u LSC, jer oni ukazuju na kvalitetu mjernih uređaja, mjernih standarda te procedure obrade podataka i procjene mjernih nesigurnosti. Prolaznu ocjenu dobili su laboratoriji kojima je  $z$  vrijednost za oba uzorka bila unutar intervala  $[-2, +2]$ . Preciznost mjerenja ocijenjena je prihvatljivom ako je vrijednost parametra  $p = [\sigma_{IAEA}^2 + \sigma_{IRB}^2]^{1/2} \times 100\%$  niža od ranije definirane vrijednosti  $LAP$  (*Limit of acceptable precision*) [4]. Za IRB uzorke vrijedi  $p < LAP$ , osim za uzorak T25, koji nije prihvatljiv glede preciznosti zbog veće mjerne nesigurnosti iako je rezultat točan,  $z = 0$ .

*Tablica 1.* Rezultati interkomparacije TRIC2012: referentna aktivnost  $A_{IAEA}$ , izmjerena aktivnost u laboratoriju IRB  $A_{IRB}$ ,  $z$  vrijednost kao mjera točnosti, te parameter  $p$  kao mjera preciznosti. Prihvatljive vrijednosti:  $p < LAP$ .

uzorak	$A_{IAEA}$ (TU)	$A_{IRB}$ (TU)	$z$	$p$ (%)	$LAP$ (%)
T20	0 + 0,02/-0	0,19 ± 0,20	0,9	-	-
T21	0,430 ± 0,018	0,45 ± 0,23	0,1	51	230
T22	1,121 ± 0,033	1,2 ± 0,3	0,3	25	89
T23	2,741 ± 0,074	2,2 ± 0,3	-1,8	14	36
T24	4,37 ± 0,12	4,3 ± 0,7	-0,1	17	23
T25	7,51 ± 0,20	7,5 ± 1,1	0,0	15	13
T26	475 ± 13	477 ± 9	0,1	3	5
T27	111,7 ± 2,9	122 ± 5	1,8	5	10

#### $^{14}\text{C}$ INTERKOMPARACIJA SIRI

Međunarodnu interkomparaciju  $^{14}\text{C}$  mjerenja SIRI (*Sixth International Radiocarbon Intercomparison*) organizirali su Sveučilište u Glasgowu i SUERC (*Scottish Universities Environmental Research Centre, East Kilbride, UK*) tijekom jeseni 2013. godine. Preliminarna analiza rezultata iz

50 laboratorija prikazana je u [5], a potpuna analiza rezultata slijedi na 22<sup>th</sup> *International Radiocarbon Conference*, Dakar, Senegal, 16.-20.11.2015.

Uzorci obuhvaćaju različite vrste materijala i pokrivaju cjelokupni raspon starosti koje je moguće odrediti <sup>14</sup>C metodom, od suvremenog uzorka do onih na granici <sup>14</sup>C metode (> 40 000 godina) (Tablica 2). Za radiometrijske laboratorije namijenjen je manji broj uzoraka (5) nego za AMS laboratorije (13). Zajednički uzorci A, C, D i K koriste se za usporedbu dviju tehnika.

U Tablici 2 prikazani su rezultati mjerenja <sup>14</sup>C aktivnosti SIRI uzoraka u Laboratoriju IRB-a kao:  $a^{14}C$  (jedinice pMC, postotak modernog ugljika) ili kao konvencijska <sup>14</sup>C starost u godinama BP (Before Present, 0 BP = AD 1950) [6] ili kao kalendarska godina podrijetla (AD). Uz svaki uzorak navedena je i  $\delta^{13}C$  vrijednost (koristi se za normiranje <sup>14</sup>C rezultata [6]).

Uzorci A, C, K i L su uzorci raznih materijala (drvo, kost, karbonat) starosti blizu granice metode ili potpuno bez <sup>14</sup>C. Obje mjerne tehnike korištene u IRB laboratoriju (LSC i AMS) daju očekivane rezultate unutar mjernih nesigurnosti. Nešto veće odstupanje AMS rezultata za uzorak K ukazalo je na mogućnost onečišćenja, što je kasnije pomno istraženo.

Očekivana starost uzoraka B (kost) i J (drveni ugljen) je više od 15 000 godina. Naš rezultat za uzorak J odgovara očekivanoj starosti (paleolitik), a medijan raspodjele rezultata svih laboratorija za uzorak B razlikuje se od našeg rezultata za 280 godina ili  $1,2 \sigma_{IRB}$ , odnosno  $z = 1,2$ .

Uzorci E i I su uzorci drva iz razdoblja mlađeg drijasa (*Younger Dryas*). Dok za E nema dodatnih informacija, uzorak I datiran je u razdoblje 11300 – 11170 cal BP (raspon kalibriranih godina) [5]. Naš rezultat (9920 ± 25 BP) nakon kalibracije (program OxCal, [7]) daje raspon 11325 – 11255 cal BP (68%,  $1\sigma$ ), što je gotovo identično očekivanom rasponu godina. Uzorak M distribuiran je samo radiometrijskim laboratorijima i mlađi je od 15 000 godina, što potvrđuje i naš rezultat.

Uzorak N (humusna kiselina) je ponovljen uzorak iz interkomparacije VIRI (*Fifth Int. Radiocarbon Intercomparison*), oznaka VIRI-T, median 65,821±0,033 pMC, 3358 BP. Naš rezultat za uzorak SIRI-N (Tablica 2) odgovara očekivanom,  $z$  vrijednost je unutar intervala [-2,+2], kao i za VIRI-T uzorak, kada smo izmjerili 65,61 + 0,20 pMC (3385 BP) [3].

Uzorak D je suvremeni uzorak ječma (zrna) iz godine 2013., očekivane <sup>14</sup>C aktivnosti jednake onoj suvremene atmosfere. Naši rezultati dobiveni objema tehnikama LSC i AMS su nešto viši od te vrijednosti, ali međusobno jednaki u okviru mjernih nesigurnosti.

Tablica 2. Usporedba izmjerenih  $^{14}\text{C}$  aktivnosti  $a^{14}\text{C}$  (jedinice pMC) odnosno konvencijskih  $^{14}\text{C}$  godina (godine BP) u laboratoriju IRB-a s očekivanim vrijednostima za uzorke iz interkomparacije SIRI. Z – laboratorijski broj, AMS – akceleratora masa spektrometrija, LSC – tekućinski scintilacijski brojač.

SIRI oznaka	Vrsta uzorka	Očekivana starost (BP, AD), $a^{14}\text{C}$ (pMC) [5]	Z broj	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	tehnika mjerenja	$a^{14}\text{C}_{\text{IRB}} \pm \sigma_a$ (pMC)	starost <sub>IRB</sub> $\pm \sigma$ (BP)
<b>A</b>	drvo	0 pMC	5283	-21,7	LSC	$0,00 \pm 0,05$	>55800
					AMS	$0,00 \pm 0,02$	>64000
<b>C*</b>	kost	>46550 BP	5315	-21,7	AMS	$0,12 \pm 0,01$	$54025 \pm 220$
<b>K</b>	karbonat	0 pMC	5286	-4,0	LSC	$0,29 \pm 0,10$	$47000 \pm 1500$
					AMS	$0,52 \pm 0,04$	$42250 \pm 620$
<b>L</b>	drvo	0 pMC	5324	-24,4	AMS	$0,18 \pm 0,01$	$50928 \pm 377$
<b>B</b>	kost	39 165 BP	5284	-21,4	AMS	$0,80 \pm 0,03$	$38785 \pm 200$
<b>J</b>	drv. ugljen	paleolitik	5322	-23,7	AMS	$2,02 \pm 0,02$	$31335 \pm 75$
<b>E</b>	drvo	mlađi drijas	5317	-23,7	AMS	$26,28 \pm 0,09$	$10736 \pm 26$
<b>I</b>	drvo	11300–11170 cal BP	5321	-24,3	AMS	$29,09 \pm 0,09$	$9920 \pm 25$
<b>M</b>	drvo	<15 000	5287	-25,0	LSC	$71,17 \pm 0,71$	$2732 \pm 80$
<b>N</b>	humusna kiselina	3358 BP [2]	5325	-28,2	AMS	$66,08 \pm 0,18$	$3328 \pm 21$
<b>F</b>	drvo	AD 1487	5318	-24,3	AMS	$96,39 \pm 0,30$	$295 \pm 25$ (medijan cal AD 1562)
<b>G</b>	drvo	AD 1479	5319	-23,7	AMS	$95,54 \pm 0,24$	$366 \pm 20$ (medijan cal AD 1510)
<b>H</b>	drvo	AD 1475	5320	-24,4	AMS	$95,89 \pm 0,24$	$337 \pm 20$ (medijan cal AD 1567)
<b>D</b>	ječam	~103 pMC	5285	-31,5	LSC	$104,9 \pm 0,5$	suvremeni uz.
					AMS	$105,26 \pm 0,29$	suvremeni uz.

\*uzorak je namijenjen i radiometrijskim laboratorijima, ali dostavljena masa nije bila dovoljna za ekstrakciju kolagena

Posebno su zanimljivi uzorci drva iz pojedinačnih godina istog stabla (F, G, H) kojima je starost im je dendrokronološki određena (godine AD). IRB rezultat za uzorak F nakon kalibracije je nešto mlađi (1512 – 1655 cal AD, 95%, medijan cal AD 1562) od očekivane godine AD 1487, kalibrirani raspon godina za uzorak G (1466 – 1618 cal AD, 68,2%, medijan cal AD 1510) obuhvaća i očekivanu godinu AD 1479, a raspon godina za uzorak H (1480 – 1637 cal AD, 95 %) je vrlo blizu očekivanoj godini AD 1475.

## ZAKLJUČAK

Rezultati interkomparacije IAEA-TRIC2012 pokazali su dobru preciznost i točnost tehnike mjerenja niskih aktivnosti  $^3\text{H}$  u vodama uz elektrolitičko obogaćenje, kao i direktnog mjerenja viših aktivnosti.

Rezultati interkomparacije SIRI za  $^{14}\text{C}$  mjerenja pokazuju većinom dobro slaganje s preliminarnim vrijednostima. Obje mjerne tehnike (AMS i LSC) daju jednake rezultate unutar granica mjernih nesigurnosti.

## LITERATURA

- [1] Barešić J, Krajcar Bronić I, Horvatinčić N, Obelić B, Sironić A, Kožar-Logar J. Mjerenje tricija u uzorcima voda tekućinskim scintilacijskim brojačem uz elektrolitičko obogaćenje. U: Krajcar Bronić I, Kopjar N, Milić M, Branica G, ur. Zbornik radova Osmog simpozija Hrvatskog društva za zaštitu od zračenja: 13.-15. travnja 2011; Krk. Zagreb: HDZZ, 2011. str. 461-7.
- [2] Horvatinčić N, Barešić J, Krajcar Bronić I, Obelić B. Measurement of low  $^{14}\text{C}$  activities in liquid scintillation counter in the Zagreb Radiocarbon Laboratory. Radiocarbon 2004;46:105-116.
- [3] Sironić A, Krajcar Bronić I, Horvatinčić N, Barešić J, Obelić B, Felja I. Status report on the Zagreb radiocarbon laboratory – AMS and LSC results of VIRI intercomparison samples. Nucl Instrum Methods B. 2013;294:185-8.
- [4] Hillegonds DJ, Wassenaar LI, Klaus PM, Aggarwal PK. Synthesis report: Intercomparison test for the determination of low-level tritium activities in natural waters for age dating purposes (TRIC2012). IAEA Internal document, 19 August 2014.
- [5] Scott EM, Naysmith P, Cook G. Continuing development in the  $^{14}\text{C}$  community inter-comparisons (SIRI) - A (very) preliminary report from SIRI. In: AMS-13: The Thirteenth International Conference on Accelerator Mass Spectrometry, 24-29 August 2014, Aix en Provence, France, 2014. p.202.
- [6] Mook WG, van der Plicht J. Reporting  $^{14}\text{C}$  activities and concentrations. Radiocarbon 1999;41:227-239.
- [7] Bronk Ramsey C. The OxCal program v 4.2. The Oxford Radiocarbon Accelerator Unit, University of Oxford. 2014. URL: <https://c14.arch.ox.ac.uk/oxcal/OxCal.html>

## **RESULTS OF THE LABORATORY FOR LOW-LEVEL RADIOACTIVITIES (RBI) IN INTERNATIONAL INTERCOMPARISONS TRIC2012 AND SIRI-<sup>14</sup>C**

*Ines Krajcar Bronić, Nada Horvatinčić and Jadranka Barešić*  
Ruđer Bošković Institute, Zagreb, Croatia  
e-mail: [krajcar@irb.hr](mailto:krajcar@irb.hr)

Laboratory for low-level radioactivities of the Ruđer Bošković Institute (RBI) in Zagreb, Croatia, regularly takes part in international intersomparisons for both <sup>3</sup>H and <sup>14</sup>C measurements.

Intercomparison study TRIC2012 was organized in 2012 by International Atomic Energy Agency (IAEA). Six samples of low <sup>3</sup>H activities ( $A < 15$  TU) had to be electrolytically enriched before measurement while two samples having higher activities ( $A > 100$  TU) had to be measured directly. All samples measured in the RBI laboratory passed the test concerning accuracy: the  $z$ -values of all samples were within the acceptable limit  $-2 < z < +2$ . In terms of precision 7 samples satisfied the pre-defined limits of acceptable precision, while one sample was not accepted due to relatively high reported uncertainty, although the result itself was accurate ( $z = 0$ ).

Sixth International Radiocarbon Intercomparison SIRI was organized in 2013 by the University of Glasgow and the Scottish Universities Environmental Research Centre, East Kilbride, UK. A total of 14 samples of different materials and various expected <sup>14</sup>C activities (ages) ranging from modern samples to the ones close to the limit of the method were distributed to radiocarbon laboratories, 13 of them were designated for AMS laboratories and 5 for radiometric laboratories. Among them, 4 samples were distributed to both AMS and radiometric laboratories with the aim of comparison of the two measurement techniques. The results of the RBI laboratory mostly lie within acceptable limits. Results obtained by both AMS and LSC measuring techniques at RBI agreed with each other within uncertainties. However, a more detailed analysis will be performed after the official SIRI values are available to the radiocarbon community by the end of this year.