

Захищено технологією Blockchain
00000000000000000000000000000000



ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор ТОВ «Ін Консалтинг»

О.М. Жукевич

ПРОТОКОЛ
експертного дослідження

від 07.06.2023

м. Київ

Вступна частина

Шифр (Report no): 00-00-00-0;
Замовник (Customer): Петренко Василь Миколайович (0501234567, test@mail.me);
Кількість зразків: 1;
Опис зразків: 1) _____;

Дослідна частина

Вид аналізу (Type of analysis): визначення віку деревини методом радіовуглецевого датування з калібруванням IntCal13 та одинарним нормальним розподілом (determination of the relative specific activity of $^{14}\text{C}/\text{age}$);
Засоби вимірювань (Measuring instruments): методика визначення радіовуглецю бензолним методом рідинної сцинтиляції (Method Radiocarbon Determination by the Benzene Method Liquid Scintillation Counting); Лінія синтезу бензолу (Benzene sintez line); Ультра-низькофононий рідинно-сцинтиляційний спектрометр Quantulus 1220 (LSC); LNA-PS 5.4/2 Determination of relative specific activity $^{14}\text{C}/\text{age}$ by AMS technique (Laboratory for low-level radioactivities, Ruđer Bošković Institute, Croatia); 0.5 MeV AMS (^{14}C); IRMS (^{13}C); OxCal v4.4.2 Bronk Ramsey (2020) з калібрувальною кривою IntCal20 atmospheric curve (Reimer et al 2020); Discussion Reporting of ^{14}C Data [Radiocarbon, Vol. 19, No. 3, 1977, 355-363];

1. На експертизу надійшов зразок _____ коричневого кольору у кількості 1 шт. (рис. 1). Від наданого зразка відділена проба вагою _____ г.
2. Попередня обробка зразка. Загалом, вважається, що будь-які зразки мають ті чи інші забруднення. Забруднювачі – це матеріали, що містять вуглець, який не є первинними оригінальним органічним матеріалом. Метою попередньої обробки зразка є виділення вуглецевої фракції, необхідної для радіовуглецевого датування, та видалення вуглецевих фракцій, які заміщені або забруднені. Зразок піддається обстеженню для визначення відповідного плану попередньої обробки.



Рисунок 1 – Загальний вигляд проби

3. Очищення зразка передбачає фізичне, а не хімічне видалення очевидно неоригінальних матеріалів. Поверхневий бруд видаляється промиванням в ультразвуковій ванні, фізичним видаленням самого зовнішнього шару зразка за допомогою скальпеля та шліфування.
4. Хімічна обробка зразка передбачає видалення хімічно розчинних забруднень. Для зразка використано протокол ААА та протокол екстракції органічними розчинниками.
5. Протокол Кислота/Луг/Кислота (ААА). Протокол ААА використовується для попередньої обробки широкого спектру зразків, включаючи рослинний матеріал, деревне вугілля, деревину, ґрунти, осад, торф та текстиль на рослинній основі.
6. Протокол ААА включає три етапи: (1) кислотна обробка для видалення вторинних карбонатів та кислоторозчинних сполук; (2) лужна обробка для виділення гумінових кислот; (3) повторна кислотна обробка для видалення атмосферного CO_2 .
7. Для невеликих або погано збережених зразків лужна обробка може бути скорочена або повністю опущена, або гумінові кислоти можуть осадитися з лужного розчину для радіовуглецевого датування.
8. Зразок поміщають в 1н HCl і нагрівають до 80°C протягом 1 години, центрифугують і декантують. Потім зразок промивають 0.1М NaOH для видалення можливих забруднень гуміновими кислотами. Потім зразок обробляють розведеною HCl , промивають деіонізованою водою і сушать при 105°C .

9. Протокол обробки гарячою HCl. Ґрунти та осади обробляють гарячою кислотою для видалення карбонатів та кислоторозчинних сполук. Зразок поміщають в 1н HCl і нагрівають до 80°C протягом 1 години, центрифугують і декантують. Зразок промивають деіонізованою водою і сушать при 105°C.
10. Протокол екстракції колагену. Колаген – це волокнистий структурний білок у позаклітинному просторі в кістках і тканинах. Колагенова фракція з видаленням мінеральної частини (біоapatиту) є кращим матеріалом для радіовуглецевих зразків кісток, коли це дозволяє консервація.
11. Фізично попередньо оброблений зразок кістки розбивається на більш дрібні частинки, але не подрібнюється, щоб збільшити площу поверхні. Зразок обробляють холодною (4°C) 1н HCl протягом 24 годин для демінералізації кістки. Залишки фільтрують, промивають 0.1н NaOH для видалення гумінових кислот, потім промивають HCl для видалення CO₂, поглиненого з атмосфери. Зразок промивають деіонізованою водою до рН 4 (слабокислою) і нагрівають при 80°C протягом 8-12 годин. Потім розчин фільтрують через скловолокнистий фільтр і сушать для виділення загальної кислотної нерозчинної фракції ("колаген").
12. Протокол гідролізу оцтовою кислотою (протокол біоapatиту). У випадках, коли зразки кісток містять мало або не містять колаген через погану консервацію або прожарювання, правильно попередньо оброблений кістковий біоapatит може забезпечити надійні дати, якщо вторинні або діагенетичні карбонати можна буде видалити. Попередня обробка оцтовою кислотою використовується для виділення біоapatиту з зубної емалі, повністю кремованої кістки та погано збережених зразків кісток. Біоapatит утворює відносно стійку кристалічну решітку, і не розчинний у слабких кислотах. Вторинні карбонати можна видалити за допомогою 1н оцтової кислоти.
13. Аликвоту зразка акуратно подрібнюють на фрагменти ~ 1 мм і в колбі реагують з 1н оцтовою кислотою. Зразку дають можливість реагувати протягом 12 годин. Коли реакція припиняється, очищений зразок багаторазово промивають в деіонізованій воді і сушать при 60°C.
14. Протокол вилуговування поверхні HCl. Ця обробка використовується для видалення зовнішньої поверхні зразків карбонатів, які підозрюються в перекристалізації, обміні або заміні. Зразок поміщають в об'єм 1н HCl, необхідний для зменшення маси зразка щонайменше на 10% у теплій ультразвуковій ванні до припинення виділення CO₂. Зразок промивають неодноразово в деіонізованій воді і сушать.

15. Протокол екстракції органічними розчинниками. У процедурах збереження музейних цінностей можуть використовуватися воски, смоли, олія або клеї, які забруднюють органічні фракції предметів. Ці матеріали видаляються за допомогою органічних розчинників, таких як ацетон.
16. Після процедури попередньої обробки вуглець у зразку виділяється у вигляді графіту для аналізу за допомогою AMS. Спочатку вуглець перетворюється на газ у вигляді CO_2 за допомогою кислотного гідролізу для неорганічних карбонатів, таких як оболонка та біоapatит, та спалювання для некарбонатів, таких як колаген та вугілля. Очищений CO_2 , отриманий із зразка, перетворюється на твердий графітовий вуглець для аналізу.
17. Кислотний гідроліз. Попередньо оброблені зразки карбонатів, такі як оболонки, форамініфера та біоapatит, реагують із 100% фосфорною кислотою (H_3PO_4) у закритій вакуумованій скляній посудині для отримання CO_2 . Розчинений неорганічний вуглець (DIC) отримують із зразків води з використанням 85% фосфорної кислоти у закритій вакуумній скляній посудині.
18. Спалювання. Попередньо оброблений зразок (грунти, осади та інші матеріали, що містять органіку) герметизують в вакуумних кварцових ампулах, що містять CuO , і спалюють при 900°C для отримання CO_2 . Зразки колагену спалюють при більш низькій температурі, 575°C , в ампулах з боросилікатного скла.
19. Очищення CO_2 . Вуглекислий газ, що утворюється в результаті гідролізу кислоти або горіння, кріогенно очищається від інших продуктів реакції, таких як водяна пара та азотний газ, і конденсується в пастках на вакуумній лінії з використанням рідкого азоту. У деяких випадках необхідні додаткові дії для видалення інших домішок, наприклад, сірки.
20. Графітизація. Очищений газ CO_2 перетворюється на твердий графітовий вуглець. Це досягається розкладання CO_2 у присутності водню (H_2) при 580°C в вакуумованій закритій системі в присутності заліза. Залізо функціонує як каталізатор, теплопровідник і в'язуча основа, що полегшує поведінку з графітованим вуглецем. Вода, яка утворюється в міру протікання реакції, поглинається перхлоратом магнію.
21. Отриманий графітований зразок досліджують за допомогою AMS.
22. Визначення радіовуглецевого віку є мірою кількості радіоактивного вуглецю у досліджуваному зразку. Будь-який живий організм накопичує радіоактивний вуглець поглинаючи його з атмосфери. Після того, як живий організм перестає функціонувати («помирає»), кількість радіоактивного вуглецю поступово знижується через радіоактивний розпад.

23. Умови дослідження подано у таблиці 1.

Таблиця 1 – Умови та результати заміру методом радіовуглецевого датування

Параметр	Проба 00-00-00-0(0)_0	Проба 00-00-00-0(0)_0
Маса бензолу (benzene mass), грам (g)	_____	_____
Час вимірювання (counting time), хв. (minutes)	_____	_____
Швидкість лічення проби (sample count rate), CPM	_____	_____
Фон (імп./хв.) (background count rate), CPM	_____	_____
Ефективність реєстрації (counting efficiency), %	_____	_____
Дата початку відліку 0 BP (BP – before present, A.D. – Anno Domini)	_____ A.D.	_____ A.D.
Некалібрований радіовуглецевий вік ($\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$, Uncalibrated radiocarbon age)	_____	_____
Загальноприйнятий радіовуглецевий вік ^{14}C (Conventional radiocarbon age ^{14}C)	_____ BP	_____ BP

Таблиця 1 – Умови та результати заміру методом радіовуглецевого датування

Параметр (Parameter)	Значення (Value)
Відносна питома активність ^{14}C (pMC – Percent of Modern Carbon; Relative specific activity of ^{14}C)	(_____) %
Виміряне ізотопне фракціонування зразка (M $\delta^{13}\text{C}$; Measured isotopic fractionation of the sample)	_____‰ VPDB
Довідкове ізотопне фракціонування зразка для рослин з типом фотосинтезу C3 (R $\delta^{13}\text{C}$; Reference isotopic fractionation of the sample for plants with type of photosynthesis C3,)	_____‰ – -20‰
Дата початку відліку 0 BP (BP – before present, A.D. – Anno Domini)	_____ A.D.
Період напіврозпаду ^{14}C (half-life ^{14}C by Libby)	_____ років (years)
Некалібрований радіовуглецевий вік ($\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$, Uncalibrated radiocarbon age)	_____
Загальноприйнятий радіовуглецевий вік ^{14}C (Conventional radiocarbon age ^{14}C)	_____ BP

24. Відносна питома активність ^{14}C – активність ^{14}C що вимірюється у зразку і виражається як частка сучасного вуглецю $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$.
25. Вимірне ізотопне фракціонування зразка $\delta^{13}\text{C}$ – відносна різниця ізотопного відношення $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ у зразку від того ж співвідношення у міжнародно прийнятому референтному матеріалі. Pee Dee belemnite (PDB) раніше використовувався як референтний матеріал, проте запаси були вичерпані. Сьогодні його замінює еквівалентний Vienna PDB (VPDB).
26. Загальноприйнятий радіовуглецевий вік ^{14}C – абсолютний вік, виражений у роках «до теперішнього часу» (BP), де AD _____ приймається за опорний рік, із застосованою нормалізацією фракціонування до значення $\delta^{13}\text{C}$ -25 ‰ та умовно прийнятим періодом напіврозпаду ^{14}C – 5568 років (так званий період напіврозпаду Ліббі).
27. Загальноприйнятий радіовуглецевий вік ^{14}C розраховується за спрощеним припущення, що кількість радіонуклідів у атмосфері завжди була однаковою. Це не зовсім так для будь-якого віку, крім дуже давніх віків. Отримані вимірювання необхідно відкалібрувати.
28. Калібрування здійснюється шляхом порівняння кількості радіоактивного вуглецю в зразку з матеріалами вік яких точно відомий (зазвичай деревні кільця). Це порівняння дозволяє визначити можливий календарний вік проби.
29. Результати розрахунку каліброваної дати (calibrated date) подано на рис. 1.

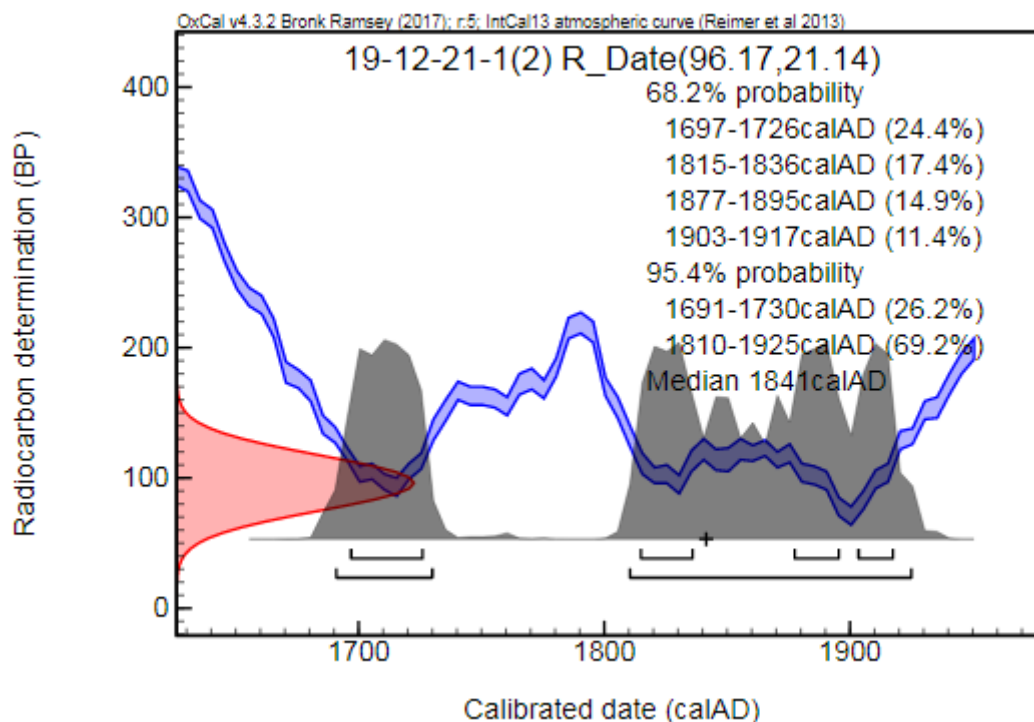


Рисунок 1 – Калібрування радіовуглецевої дати за IntCal13

30. Червоний пік на лівій осі – загальноприйнятий радіовуглецевий вік досліджуваного зразка.
31. Подвійна ламана синя лінія – показники вимірювання матеріалів з відомим віком.
32. Сірі піки – ймовірність різних можливих вікових груп вибірки досліджуваного зразка.
33. Результат калібрування подається з невизначеністю вимірювання, яка відповідає комбінованій стандартній невизначеності вимірювання з коефіцієнтом покриття $k = 1$, що для одинарного нормального розподілу (1σ) відповідає ймовірності покриття 68.2% та з коефіцієнтом покриття $k = 2$, що для подвійного нормального розподілу (2σ) відповідає ймовірності покриття 95.4%.
34. Незважаючи на низьку невизначеність вимірювання _____ рік, отримано широкий калібрований діапазон дат, це зумовлено формою калібрувальної кривої в період _____ рр. (рис. 2).

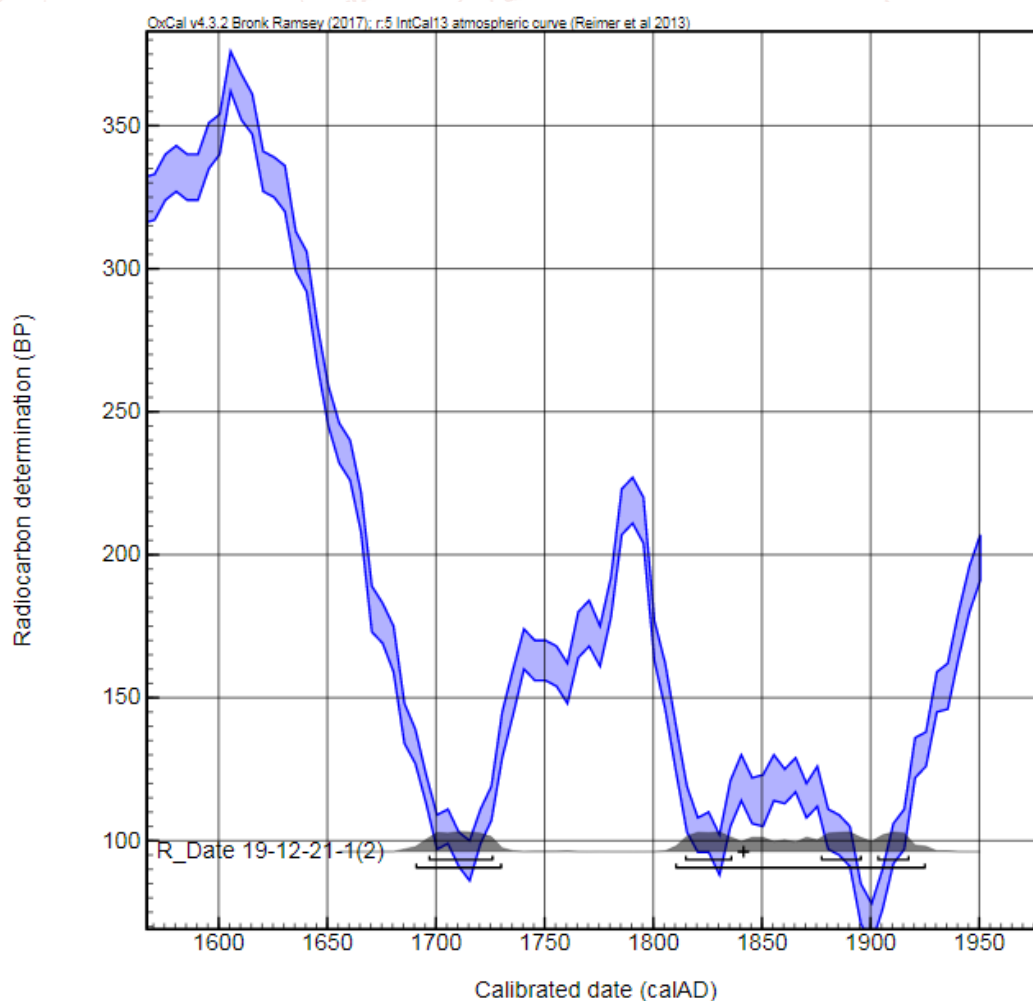


Рисунок 2 – Накладання отриманих даних на калібрувальну криву

35. Загальноприйнятий радіовуглецевий вік ^{14}C наданого зразка складає _____ ± 20 ВР.
36. Результати аналізу отриманих даних свідчать, що вік наданого на дослідження зразка calAD _____ (1 σ , 24.4%), але при використанні подвійного нормального розподілу існує розумний шанс, що вік зразка calAD _____ (2 σ , 69.2%).

Примітки:

1. Даний документ виданий за результатами експертизи на основі наданих зразків та розповсюджується лише на них. Даний документ не гарантує загальну якість партії.
2. Дані у вступній частині подано з інформації наданої замовником, згідно документів наданих замовником.
3. Даний документ не може використовуватись у рекламних цілях, не може бути доказом у судовій справі без постанови слідчого чи судді, не може бути сертифікатом відповідності або бути використаний у інших цілях без попереднього погодження.
4. Заборонено повне або часткове передрукування або копіювання даного документу без дозволу ТОВ «Ін Консалтинг».
5. Даний документ складено у кількості відповідній кількості сторін. Один примірник залишено у ТОВ «Ін Консалтинг», інші – передані сторонам.
6. Документ дійсний лише за наявності оригіналів голограми, відбитка печатки та підпису експерта. Виправлення або доповнення в документі після його затвердження не допускаються.
7. Даний документ діє впродовж 30 календарних днів з дати видачі.
8. Контрольні зразки (проби) не зберігаються.

Експерт не несе відповідальності за достовірність наданої йому замовником вхідної інформації про зразок (об'єкт), за прямі чи непрямі збитки, підміну чи фальсифікацію об'єкту чи його частин, не має прямої або опосередкованої зацікавленості в результатах експертизи та не може відповідати за вартісні показники вільного продажу або купівлі об'єкта. У випадку визнання експертом ненавмисно допущеної помилки в даному документі, експерт несе матеріальну відповідальність у розмірі вартості наданих послуг або безоплатно проводить додаткові дослідження на тому ж об'єкті.

Експерт**О.П. Портянко**

Зауважень, претензій до висновку/протоколу та повернення зразків не маю.

Замовник**Експерт****О.П. Портянко**