ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1973

Seria: MATEMATYKA-FIZYKA z. 23 Nr kol. 485

E. Kostkiewicz, W. Mościcki, A. Pazdur,
M. Pazdur, A. Zastawny, W. Pomykała
Instytut Fizyki Politechniki Śląskiej

APARATURA CHEMICZNA I METODYKA PREPARATYKI PRÓBEK W POMIARACH RADIOWĘGLOWYCH

Streszczenie. W artykule opisano metodę preparatyki wstępnej próbek drzewnych, kostnych, atmosferycznych i wodnych, aparaturę chemiczną służącą do ich spalania lub wyzwalania chemicznego oraz oczyszczania otrzymanego CO_2, stosowaną w Laboratorium C-14 Zespołu Fizyki Jądrowej Instytutu Fizyki Politechniki Śląskiej w Gliwicach.

Wstęp

Próbki organiczne, które podlegają pomiarom koncentracji C-14 lub ewentualnie wieku wymagają specjalnej preparatyki wstępnej, zależnej od rodzaju badanego materiału oraz procesów chemicznych dla otrzymania czystego[x)] CO_2 stanowiącego wypełnienie licznika pomiarowego.

W artykule tym zostaną omówione: wstępna preparatyka próbek drzewnych, kostnych wodnych i atmosferycznych, sposób ich spalania oraz oczyszczania w układach oczyszczających.

1. Preparatyka wstępna

Proces jakiemu podlega badany materiał w preparatyce wstępnej ma na celu usunięcie wszelkich substancji, a przede wszystkim szczątków organicznych, zawierających węgiel innego pochodzenia niż badany materiał.

Najczęściej spotykane w próbkach biosfery i trudne do usunięcia na podstawie oględzin zanieczyszczenia występują w postaci węglanów, kwasów humusowych i mikroorganizmów. Udaje się często odseparować większe kawałki szczątków organicznych wyraźnie innego pochodzenia niż materiał próbki. W przypadku natomiast stwierdzenia procesów gnicia lub pleśnienia materiał badany nie nadaje się do pomiarów radiowęglowych. Sposób usuwania za-

x) Ciśnienie cząstkowe gazów elektroujemnych nie powinno w zasadzie przekraczać 10^{-8} ciśnienia CO_2 wymagana czystość CO_2 o dwa rzędy wielkości przekracza możliwości chemicznego wykrycia tych zanieczyszczeń.

nieczyszczeń zależy od rodzaju materiału próbki, który ze względu na stosowaną preparatykę można podzielić następująco: materiał drzewny, kości i rogi, próbki wodne i próbki atmosferyczne.

1.1. Materiał drzewny

Materiał drzewny należy do najbardziej nadających się materiałów do datowania metodą radiowęgla [1]. Bardzo często spotykanym zanieczyszczeniem w próbkach drzewnych są zanieczyszczenia mechaniczne w postaci: przerostów, szczątków gleby lub materiału, w którym próbka zalegała.

W pierwszej fazie próbkę oczyszcza się mechanicznie, usuwając wyraźne obce zanieczyszczenia i przepłukując ją kilkakrotnie wrzącą wodą destylowaną. Tak wstępnie oczyszczoną próbkę, po osuszeniu, rozdrabnia się na kawałki o długości około 1 cm i traktuje przez pół godziny gorącym 4% roztworem Na OH celem usunięcia kwasów humusowych, które mogą być obecne w próbkach takich jak torf, gleba lub niektóre próbki drzewne w zależności od ich stanu i miejsca zalegania. Następnie traktuje się gorącym 2 n roztworem HCl celem usunięcia CO_2, który mógłby być zaabsorbowany z powietrza przez próbkę w trakcie traktowania zasadą oraz rozłożenia obecnych w próbce węglanów, płucze się gorącą wodą destylowaną tak długo aż odczyn roztworu stanie się obojętny. Tak spreparowaną próbkę suszy się w piecu w temperaturze około 50°C celem usunięcia wody.

1.2. Kości

Zawartość organicznego materiału we współczesnych kościach wynosi około 50%, a w starszych zależy znacznie od warunków i miejsca zalegania.

Kości składają się z części organicznej, którą stanowi kolagen słabo rozpuszczalny w kwasach, zasadach i gorącej wodzie oraz części nieorganicznej, w skład której wchodzi między innymi węglan wapnia w ilości około 10%. Część nieorganiczna kości może podlegać wymianie izotopowej z atmosferycznym CO_2 lub węglanami i kwaśnymi węglanami rozpuszczonymi w gruntowych wodach. Natomiast organiczne części kości narażone są na działanie kwasów humusowych rozpuszczonych w wodach gruntowych. Preparatyka wstępna kości ma na celu oddzielenie części organicznych służących do datowania (przez traktowanie kwasem) i usunięcie kwasów humusowych (przez traktowanie zasadą). Metodyka preparatyki wstępnej materiału kostnego nie jest jeszcze dotychczas całkowicie opracowana. Pomiędzy metodami stosowanymi w różnych laboratoriach istnieją zasadnicze różnice poglądów co do stężenia roztworów i czasu traktowania [2, 3, 4, 5, 6, 7].

Laboratorium C-14 ma w chwili obecnej małe doświadczenia własne dotyczące preparatyki materiału kostnego. W chwili obecnej zaadoptowano metodę podaną przez Libby'ego [6].

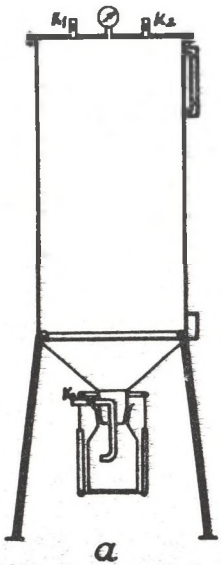
1.3. Próbki wodne

Pobieranie i preparatyka próbek wodnych opisana została w pracy [8]. Metodyka pobierania próbek wodnych ma zasadnicze znaczenie dla interpretacji wyników pomiarów koncentracji izotopu C-14 w węglanach wód kopalnianych i określania pochodzenia tych wód.

Ze względu na możliwość kontaktu wody, występującej w warunkach kopalnianych, z atmosferycznym CO_2, względnie ze źródłami wód innego pochodzenia, z rozpuszczonymi śladowymi ilościami atmosferycznego CO_2, dąży się do opracowania indywidualnej dla każdego przypadku metody zapewniającej pobór wody bezpośrednio ze źródła jej wypływu.

Pierwsze pomiary stężenia C-14 w wodach kopalnianych Laboratorium C-14 wykonało dla Legnickiego Zagłębia Miedziowego. W tym celu opracowano metodę preparowania próbek w miejscu pobrania. Ostatnio wykonuje się pomiary próbek z Rybnickiego Okręgu Węglowego. Wodę przywozi się w szczelnych plastikowych karnistrach zabezpieczających brak kontaktu próbki z atmosferycznym CO_2.

W celu przygotowania próbki wodnej do pomiaru należy z pobranej wody wytrącić węglan wapnia $CaCO_3$. Ilość wody potrzebna do wytrącania takiej ilości węglanu, aby zapewniała ona możliwość wypełnienia stosowanego licznika o objętości 2,5 litra CO_2, waha się w zależności od stopnia zmineralizowania wody od 30 do 100 litrów.



Rys. 1a. Zbiornik do strącania osadu $CaCO_3$ z wody gruntowej

Rys. 1b. Szklane naczynie używane do przygotowania roztworu $CaCl_2$ i NH_4OH

Do wytrącania węglanu wapnia zbudowany został specjalny zbiornik o pojemności 60 litrów rys. 1a. Przed wprowadzeniem wody zbiornik odpompowywano, a badaną wodę wlewano z karnistra przez kran k_1. Po wlaniu 1/3 ilości wody, w celu związania rozpuszczonego w wodzie CO_2, wprowadzono 0,5 mola NH_3 przygotowanego w postaci NH_4OH w specjalnej butelce (rys. 1b). Po całkowitym napełnieniu zbiornika dodawano 0,5 mola $CaCl_2$ w postaci wodnego roztworu, przygotowanego również w butelce (rys. 1b). Następnie podgrzewano wodę w zbiorniku do temperatury 80°C. W trakcie grzania następowało strącanie osadu $CaCO_3$ na dnie zbiornika, w którym umieszczano szklaną butelkę. Po ostygnięciu wody wylewano ją przez kran k_3 wpuszczając jednocześnie powietrze oczyszczone z CO_2 płuczką z roztworem NaOH przez kran k_2.

Po wylaniu wody i dokładnym przepłukaniu osadu przegotowaną wodą destylowaną aż do obojętnego odczynu wyciekającej wody, otrzymuje się węglan wapnia, z którego można już wyzwalać CO_2. W przypadku wytrącania $CaCO_3$ z wód kopalnianych zdarza się bardzo często, że wraz z węglanem strącają się bliżej nie zdefiniowane domieszki nieorganiczne, a być może również i szczątki organiczne, transportowane przez przesączającą się wodę

W tych przypadkach bezpośrednie traktowanie węglanu w sposób opisany w rozdziale 2, może prowadzić do zanieczyszczenia CO_2 w stopniu tak znacznym, że opisana dalej metodyka oczyszczania CO_2 nie daje pożądanych rezultatów. W związku z tym przed wprowadzeniem węglanu wapnia do aparatury próżniowej, otrzymany w preparatyce wstępnej wód kopalnianych $CaCO_3$ poddaje się działaniu HCl, a otrzymany CO_2 w fazie lotnej po absorbcji z NH_4OH ponownie strąca się przy pomocy $CaCl_2$.

W każdym etapie preparatyki chemicznej, w przypadkach kiedy kontakt z powietrzem jest nieunikniony zapobiega się wprowadzeniu atmosferycznego CO_2 do preparatu przez stosowanie pułapek CO_2 (roztwór NaOH lub tp.).

1.4. Próbki atmosferyczne

W związku z podjętą w Laboratorium C-14 pracą nad badaniem zmian aktywności C-14 w atmosferycznym CO_2 związanych z wybuchami jądrowymi na przestrzeni lat 1953-1962, zaistniała konieczność pobierania i preparatyki próbek pochodzenia atmosferycznego. Pierwsze pomiary tych próbek opublikowano w artykule [9].

Laboratorium dysponuje serią 75 próbek atmosferycznych pobieranych w latach 1961 do 1966. Dotychczas pomierzono 20 próbek z czego 10 wyników opublikowano w pracy [9], w której również podano szczegółowy opis metody ich pobierania i preparowania.

Próbki pobierane były w rejonie Mikoszewa metodą absorbcji na swobodnej powierzchni 0,75-1,5 n roztworu NaOH w wodzie destylowanej o objętości 1,25-2 litrów. Roztwór znajdował się w kuwetach fotograficznych o powierzchni około 20 cm^2. Kuwety z roztworem wystawiono na kontakt z powietrzem na okres 40-70 godzin. Kilka z zebranych próbek pobierano również

znacznie szybszą metodą (8-10 godzin) absorbcji objętościowej. Powstały w wyniku absorbcji CO_2 roztwór Na_2CO_3 wraz z nadmiarem NaOH zamykano w szczelnych naczyniach i następnie otrzymywano z niego $CaCO_3$ lub $BaCO_3$. Proces ten odbywał się w szklanej kolbie z kranem, z której do roztworu dodawano $CaCl_2$ lub $BaCl_2$ w nadmiarze zakładając, że cały NaOH został przetworzony na Na_2CO_3. Kolbę w trakcie reakcji podgrzewano do temperatury 70°C. W czasie reakcji oprócz węglanu powstaje również zasada wapniowa, która może łatwo absorbować CO_2. Z tego względu odsączenie i płukanie przeprowadzano w specjalnym urządzeniu zapewniającym brak kontaktu powstałych w wyniku reakcji związków z atmosferą. Po dokładnym przepłukaniu otrzymany $CaCO_3$ lub $BaCO_3$ suszono i zamykano w szczelnym naczyniu, w którym mógł być przechowywany dłuższy czas, aż do momentu wyzwalania CO_2 używanego do pomiaru.

2. Wyzwalanie i oczyszczanie CO_2

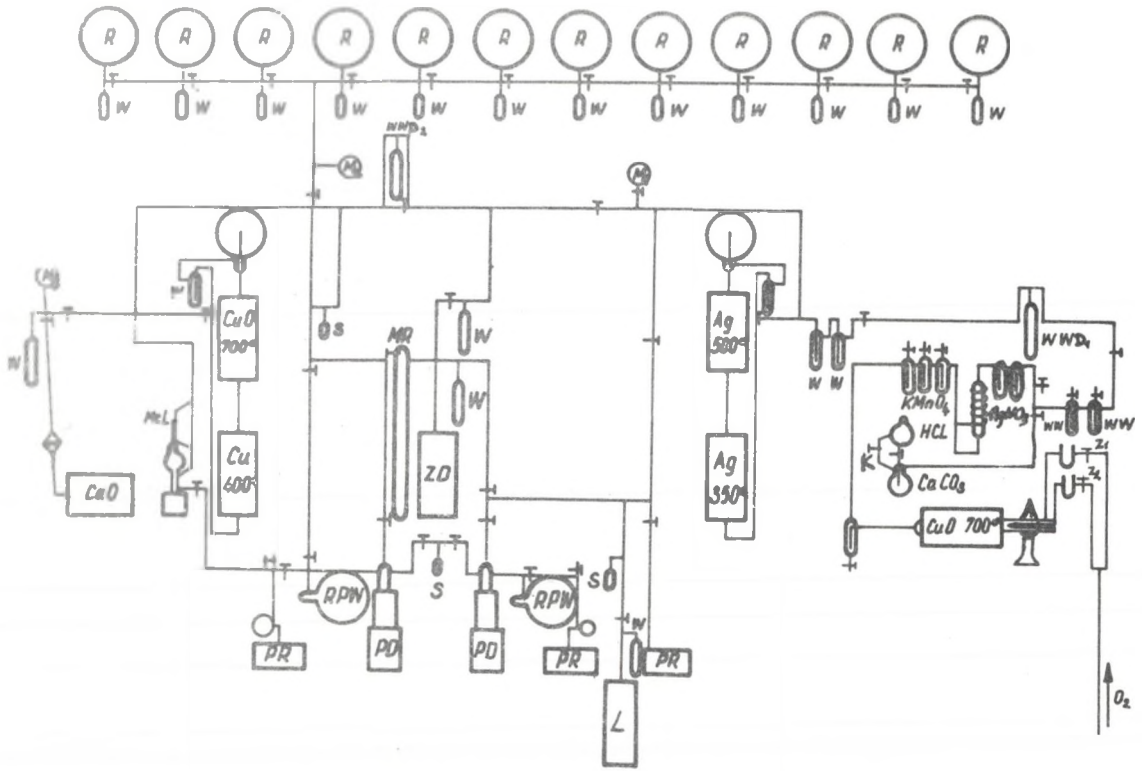
Aparatura chemiczna służąca do wyzwalania i oczyszczania CO_2 stanowiącego wypełnienie licznika proporcjonalnego została zbudowana na bazie aparatury chemicznej opisanej w pracy [10]. Obecnie po przeniesieniu Laboratorium C-14 do Gliwic i przebudowie wprowadzono pewne zmiany i udoskonalenia. Zmodyfikowaną aparaturę chemiczną przedstawia rysunek 2. Ze względu na dokonane modyfikacje w artykule podano dokładnie obecnie stosowaną metodę preparatyki i oczyszczania CO_2.

Istnieją dwa sposoby wyzwalania dwutlenku węgla w zależności od rodzaju próbki. Próbki takie jak drzewo, węgiel drzewny, torf, kolagen kości, a w niektórych wypadkach i kości podlegają spalaniu, a w wypadku próbek wodnych i atmosferycznych z otrzymanych węglanów produkuje się CO_2 przez traktowanie ich kwasem HCl.

Próbki podlegające spalaniu umieszcza się w piecu o dwóch współśrodkowych rurach kwarcowych zapewniających dopływ tlenu bezpośrednio do próbki umieszczonej w wewnętrznej rurze oraz do produktów lotnych wychodzących z przewężenia wewnętrznej rury.

Część zewnętrznej rury wypełniona jest watą azbestową, azbestem platynowanym i tlenkiem miedzi, w celu katalizy procesu spalania i zatrzymania zanieczyszczeń mechanicznych. Spalanie odbywa się w strumieniu tlenu regulowanym zaworem z_1 i z_2 i kontrolowanym przepływomierzami p_1 i p_2. Zawór z_1 reguluje przepływ tlenu w rurze zewnętrznej, a z_2 w rurze kwarcowej z próbką.

Próbka i wata azbestowa ogrzewane są od zewnątrz palnikiem, a część rury wypełniona CuO znajduje się w piecu i grzana jest do temperatury 700°C. Ciśnienie powstającego podczas spalania gazu kontrolowane jest monometrem M_1.



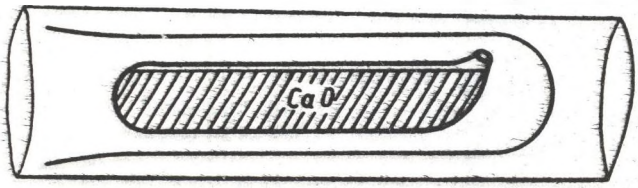
Rys. 2. Schemat chemicznej aparatury

Z_1 Z_2 - zawory, WW - wymrażarki, wody, WWD_1, WWD_2 - wymrażarki wody de Vriesa, W - wymrażarki CO_2, M_1 M_2 M_3 - manometry, MR - manometr rtęciowy, Mcl - manometr Mac Leoda, ZD - zbiornik dozujący, R - rezerwuary CO_2, S - sondy próżniowe, PD - pompy dyfuzyjne, L - licznik

Gaz przechodzi następnie przez płuczki z $KMnO_4$, $AgNO_3$, przez wymrażarki wody o temperaturze -80°C i chwytany jest w dwóch pułapkach z ciekłym powietrzem. W tej części usuwane są główne zanieczyszczenia gazami elektroujemnymi oraz następuje utlenianie węgla. Kolejnym procesem oczyszczania jest przejście gazu przez dwa piece ze srebrem grzane do temperatur 350°C i 500°C, gdzie usuwane są zanieczyszczenia jak SO_3, halogenki oraz tlenki azotu. W wprowadzonej modyfikacji na tym etapie oczyszczania jest pionowe ustawienie pieców, które połączone są z rezerwuarem o objętości 10 litrów i systemem przewodów umożliwiających krążenie grawitacyjne. Proces oczyszczania w piecach trwa od jednej do dwóch godzin. Następnie po przejściu przez wymrażarkę wody de Vriesa WWD_2 gaz oczyszcza się w piecach z miedzią w temperaturze 450°C i tlenkiem miedzi w temperaturze 700°C gdzie następuje dotlenienie powstałego podczas spalania CO i wyłapywanie resztek tlenu. Krążenie w piecach trwa od 1 do 2 godzin i odbywa się na takiej samej zasadzie jak w piecach ze srebrem.

Ostatnim procesem oczyszczania jest oczyszczanie w piecu z CaO, w którym wykorzystuje się ciśnienie równowagi w funkcji temperatury reakcji: $CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$. CO_2 zebrany w pułapce W rozmnażając się jest absorbowany przez tlenek wapnia w piecu w temperaturze 640°C. Ciśnienie absorbowanego gazu kontrolowane jest na manometrze M_3. Po zasbsorbowaniu gazu temperaturę pieca obniża się do 400°C i pompuje się go do ciśnienia 10^{-3} Tr. Następnie po odcięciu pompy grzeje się piec do temperatury 730°C wymrażając gaz w pułapce Tz ciekłym powietrzem przez 1,5 do 2 godzin.

Praktyka wykazała, że najdogodniejszą metodą wprowadzania CaO do pieca zapobiegającą jego rozsypywaniu się i umożliwiającą lepsze zdefiniowanie temperatury reakcji jest umieszczanie go w podwójnej rurze kwarcowej (rys. 3).



Rys. 3. Układ rur kwarcowych z CaO w piecu wapniowym

Wyzwalanie próbek w postaci węglanu odbywa się w aparacie K przez traktowanie węglanu 10% HCl. Roztwór kwasu znajduje się w górnym naczyniu, a $CaCO_3$ w dolnym. Produkowany gaz przechodzi przez wymrażarki wody, przez płuczki z $KMnO_4$ i $AgNO_3$ i zbierany jest w pułapkach z ciekłym powietrzem.
W pierwszej fazie nie stosowano płuczek $KMnO_4$ i $AgNO_3$, jednak stwierdzono że w przypadku nadmiaru kwasu HCl istnieje możliwość zanieczyszczenia ga-

zu parami kwasu, które następnie reagują z parami rtęci z pomp dyfuzyjnych i manometru, dając w rezultacie sublimat $HgCl_2$.

Wypadek taki zdarzył się w Laboratorium i na skutek tego aparatura chemiczna została zanieczyszczona. Po usunięciu awarii postanowiono poddać produkowany gaz dokładniejszemu oczyszczaniu i zastosować płuczki $AgNO_3$, mające na celu usuwanie powstających par kwasu.

Dalszy proces oczyszczania CO_2 jest taki sam jak w przypadku spalanych próbek. Po przejściu przez układy oczyszczające CO_2 gromadzony jest w jednym z jedenastu rezerwuarów R lub wprowadzany do licznika L.

W aparaturze zbudowanej w Gliwicach zmieniono sposób pomiaru ciśnienia gazu wprowadzanego do licznika, Ponieważ pomiary aktywności C-14 wprowadzanego do licznika CO_2 mają charakter względny, zrezygnowano z pomiaru bezwzględnej wartości ciśnienia CO_2 w liczniku.

Wprowadzanie reprodukowalnej ilości CO_2 do licznika dokonuje się w zbiorniku dozującym ZD zbudowanym w kształcie cylindra ze stali o objętości 11,8 litra, osłoniętego płaszczem wodnym. Temperaturę wody ustala się przy pomocy termostatu.

Wprowadzony do licznika gaz wymraża się w pierwszej pułapce przy zbiorniku dozującym i rozmrażając wprowadza do zbiornika. Ciśnienie wprowadzonego gazu mierzy się przy pomocy rtęciowego manometru MR, uwzględniając poprawkę na temperaturę otoczenia. Położenie ramion kontrolują dwie suwmiarki umocowane w stałej znanej odległości. Ciśnienie gazu w zbiorniku odpowiadające ciśnieniu w liczniku jednej atmosfery w temperaturze 0^oC, określone zostało na podstawie stosunku objętości zbiornika do objętości licznika, który wynosi 4,08. Po wprowadzeniu odpowiedniej porcji gazu i zamknięciu kranu, wymraża się go w pułapce bezpośrednio przy zbiorniku. Następnie podstawiając pod pułapkę mieszaninę o temperaturze -80^oC wprowadza się gaz do licznika wymrażając go równocześnie w pułapce przy liczniku, wymrażanie prowadzi się do ciśnienia gazu kontrolowanego na próżniomierzu równego 10^{-3} Tr. Po zamknięciu kranu gaz po rozmrożeniu wypełnia licznik i można przystąpić do pomiaru.

Zastosowana metoda wprowadzania CO_2 do licznika umożliwia reprodukowalność ciśnienia gazu wypełniającego licznik zredukowanego do 0^oC do 1,5 Tr.

LITERATURA

1. E.A. Olson, The Problem of sample contamination in Radiocarbon Dating, Submitted in portial fulfillment of requirements for the degree of Doctor of Philosophy in the Faculty of Pure Science, Columbia University (1963).
2. M.A. Arsłanow, L.N. Gramow, Trudy 67, (1970).
3. Ł.A. Orłowa, Radiougljerod, 187 (1971).

4. W. Dyck, Geological Survey of Canada Radiocarbon Dating Laboratory, 66-45, 1 (1967).
5. J.A. Lawdon, R. Wilmeth, W.Jr. Blake, Geological Survey of Canada Radiocarbon Dates VIII 69-2Bi, 22 (1969).
6. A.R. Berger, W.F. Libby, Radiocarbon, 8, 467 (1966).
7. S. Hakansson, Radiocarbon 12, 53 (1970).
8. A. Bujko, J. Dudkiewicz, W. Mościcki, A. Zastawny, Zesz. Nauk. Polit. Gdańskiej, nr 113, 135 (1967).
9. W. Mościcki, A. Bujko, J. Dudkiewicz, A. Zastawny, Zesz. Nauk. Polit. Gdańskiej, nr 113, 67 (1967).
10. W. Mościcki, A. Zastawny, Nukleonika, 7, 801 (1962).

ХИМИЧЕСКАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ОБРАЗЦОВ В ИЗМЕРЕНИЯХ РАДИОУГЛЕРОДА

Р е з ю м е

В работе представлена методика предварительной обработки образцов древесины, костей, образцов воды и атмосферной двукиси углерода. Описана тоже химическая установка для сгорания, химической подготовки и очистки CO_2 в радиоуглеродной лаборатории Института физики Силезского политехнического института.

THE CHEMICAL APARATUS AND THE METHODS OF TREATMENTS OF THE SAMPLES FOR RADIOCARBON DATING

S u m m a r y

The methods of pretreatment of the samples of wood, bones, atmospheric CO_2 and carbon from water have been described. The aparatus and especially the original devices used in C-14 Laboratory of the Institute of Physics at the Silesian Technical University, for developing and treatment of CO_2 obtained from combustion or decomposing $CaCO_3$ by means of chloric acid were also given.