

Romuald AWSIUK, Mieczysław PAZDUR,
Andrzej ZASTAWNY

SYNTEZA ACETYLENU I BENZENU DLA POMIARÓW RADIOWĘGLOWYCH

Streszczenie. W artykule przedstawiono metodykę syntezy acetyleny dla celów pomiarów naturalnych aktywności izotopu C-14 oraz omówiono rozwiązania zastosowane w Laboratorium C-14 Instytutu Fizyki Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Zaprojektowana aparatura próżniowa umożliwia syntezę acetyleny bezpośrednio ze zwęglonej próbki albo też z dwutlenku węgla otrzymanego ze spalania frakcji organicznej lub wyzwolonego z frakcji węglanowej przez działanie kwasem solnym.

Przedstawiono metodę trymerzacji acetyleny w benzeny.

1. Wstęp

Spośród ponad stu działających laboratoriów, wykonujących pomiary chromatyczne metodą C-14, około dwie trzecie stosuje technikę liczników proporcjonalnych, używając jako gazu roboczego dwutlenku węgla, metanu lub acetyleny, a jedna trzecia technikę scyntylicyjną. W ostatnich latach technika scyntylicyjna staje się coraz powszechniejsza i niektóre z laboratoriów stosują równocześnie obie metody pomiarowe.

Licząca 25 lat technika liczników proporcjonalnych wypełnionych dwutlenkiem węgla [1, 2] jest nadal uznawana za najbardziej wiarygodną, i stanowi - do pewnego stopnia - wzorcową technikę pomiarową w chronometrii metodą C-14. Wszystkie laboratoria pracujące nad kalibracją dendrochronologiczną radiowęglowej skali czasu stosują wyłącznie liczniki proporcjonalne wypełnione dwutlenkiem węgla. Do niedogodności tej techniki pomiarowej zaliczyć można dużą wrażliwość CO₂ na obecność śladowych zanieczyszczeń gazami elektrycznymi, zmniejszającymi w znaczny sposób wydajność detekcji. Dla uzyskania dostatecznie dużej statystyki impulsów stosuje się liczniki o bardzo dużej objętości (np. w laboratorium C-14 w Filadelfii liczniki o objętości 8 l [3]), co wymaga użycia bardzo czystych materiałów konstrukcyjnych dla uzyskania niskiego tła lub też stosuje się podwyższone ciśnienia (od 2 do 4 atm [4-6]), co z kolei powoduje zwiększenie wymagań dotyczących czystości gazu.

Ogólnie wiadomo, że acetylen i metan są gazami znacznie mniej czułymi na obecność zanieczyszczeń gazami elektrycznymi. Pozwala to na stosowanie znacznie większych ciśnień gazu (np. w laboratorium C-14 w Belfaście 5 atm [7] a w Glasgow, nawet większych [8]).

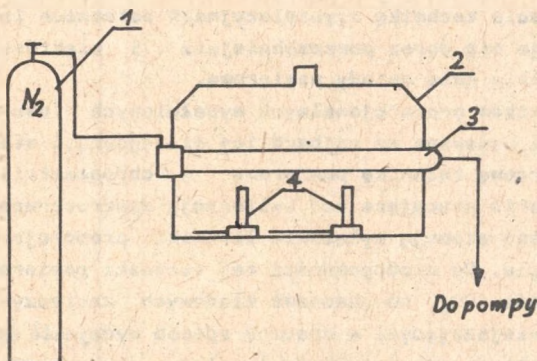
Ponadto, ponieważ w jednej cząsteczce acetyleny znajdują się dwa atomy węgla, przy wypełnianiu licznika proporcjonalnego acetylenem uzyskuje się dodatkową korzyść w postaci dwukrotnego zwiększenia szybkości zliczeń próbki w porównaniu z wypełnieniem dwutlenkiem węgla do tego samego ciśnienia. Pozwala to na uzyskanie tej samej dokładności pomiaru przy znacznie krótszym czasie trwania pomiaru i z reguły prowadzi do zwiększenia granicznego mierzalnego wieku.

2. Produkcje acetyleny

Obecnie w większości laboratoriów C-14 do produkcji acetyleny z próbki wykorzystuje się reakcja węgla lub dwutlenku węgla z ciekłym litem [9-11]. W zależności od formy występowania i zawartości węgla w próbce proces otrzymywania acetyleny jest odmienny. Dla próbek organicznych, takich jak węgiel, drewno, liście, żywność, sukno pierwszym etapem jest zwęglania. Próbka po procesie zwęglania powinna zawierać ponad 50% czystego węgla.

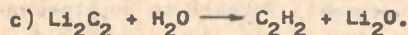
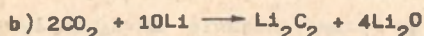
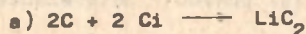
Zwęglania przebiega według reakcji: próbka + gaz obojętny \rightarrow C + ..., która przeprowadzona może być dwojako: albo przez wygrzewanie próbki w próżni w kotle reakcyjnym, albo przez wygrzewania próbki w rurze kwarcowej w atmosferze gazów obojętnych, np. azotu.

Na rys. 1 przedstawiono stanowisko do zwęglania próbek. Próbki nie nadające się do zwęglania, takie jak gleby, muszle, próbki węglanowe lub kości poddaje się preparatyce mającej na celu uwolnienia CO_2 . W laboratorium C-14 w Gliwicach stosuje się procedurę opisaną w bibliografii [12, 13]. Proces konwersji acetyleny z węgla lub CO_2 polega na poddaniu hydrolizie karbideku litu (c) otrzymanego z reakcji węgla (a) lub CO_2 (b) z ciekłym litem:

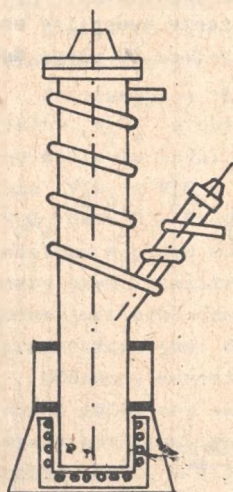


Rys. 1. Schemat urządzenia do zwęglania próbki

1 - butla z azotem, 2 - okap, 3 - rura kwarcowa, 4 - palniki gazowe



Reakcje te są przeprowadzane w specjalnym kotle pokazanym na rysunku 2.



Rys. 2. Kocioł reakcyjny do produkcji acetylenu ..

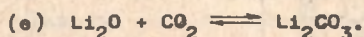
Przy produkcji karbidku litu z próbki zwęglonej wykorzystuje się reakcję (a).

Zwęgloną próbkę wraz z ditem umieszcza się na dnie kotła reakcyjnego, po czym kocioł odpompowuje się do ciśnienia około 10^{-4} mm Hg. Następnie grzeje się dolną część kotła i chłodzi – jego ściany. Reakcja (a) zachodzi w temperaturze około 800°C i kończy się zużyciem nadmiaru litu, co powoduje podniesienie się temperatury do około 900°C .

Całość reakcji trwa około 30 min. Wydajność reakcji powinna wynosić ponad 95%.

Proces konwersji karbidku litu z CO_2 jest bardziej skomplikowany. CO_2 doprowadzany jest z prędkością około 3000 ml/min do kotła reakcyjnego od chwili, gdy stopniony lit uzyskuje temperaturę około 700°C .

W czasie doprowadzania CO_2 temperatura reakcji (b) podnosi się spontanicznie do około 900°C , co powoduje wyczerpanie się CO_2 . Wydajność reakcji (b) zredukowana jest przez następujące reakcje:



Straty te zmniejszają się jednak w końcowej fazie procesu, gdy temperatura reakcji wynosi około 900°C . Począwszy od temperatury 600°C reakcja (e) szybciej przebiega w kierunku odwrotnym. Wówczas CO_2 z reakcji (e) konwertorowany jest w karbidkę litu przez reakcję (b), zaś węgiel uzyskany w reakcji (d) konwertorowany jest przez reakcję (a).

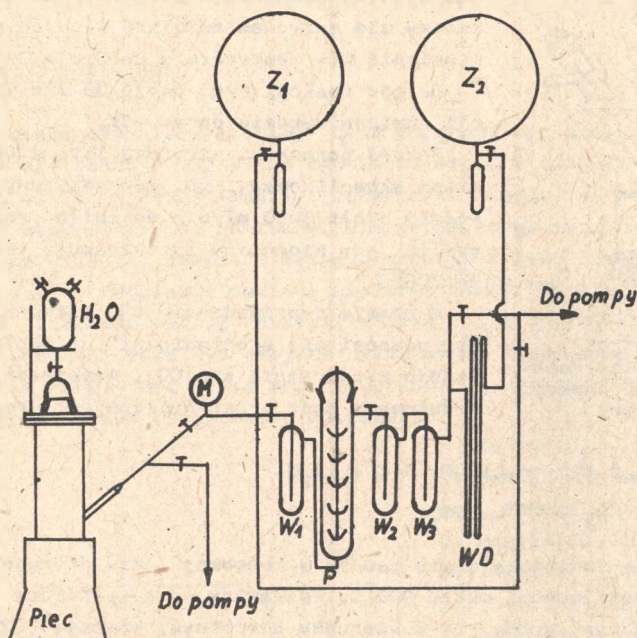
Dlatego też po wyczerpaniu się CO_2 temperatura 900°C powinna być utrzymywana jeszcze przez około 15 min, po czym kocioł reakcyjny ochładzany jest do temperatury pokojowej i przez odpompowania usuwa się ewentualne pozostałości po reakcji. Bardzo ważne jest dokładne oczyszczanie i osuszenie systemu reakcyjnego przed produkcją oraz jego szczelność, gdyż powietrze i para wodna zużywają znaczne ilości litu (np. 1 mol powietrza powoduje stratę mniej więcej 5,5 mola litu).

W praktyce do reakcji używa się około 10% litu więcej od ilości określonej warunkami stechiometrycznymi reakcji.

Acetylen otrzymywany przez hydrolizę karbidku litu przeprowadzony jest przez linię próżniową pokazaną na rys. 3. Hydrolizę karbidku litu przeprowadza się w kotle reakcyjnym. Do zimnego kotła doprowadzana jest woda z prędkością około 250 ml/min.

Gazy wytworzone podczas hydrolizy przechodzą przez wymrażarkę wody W_1 chłodzoną mieszaniną suchego lodu i alkoholu oraz przez płuczkę P zawie-

rającą P_2O_5 . Następnie acetylen zbierany jest w wyrażarkach W_2 i W_3 chłodzonych ciekłym powietrzem. Niewielkie ilości wodoru powstałe w czasie hydrolizy usuwane są przez odpompowanie. Po zakończeniu hydrolizy acetylen sublimuje się i przechodząc przez wyrażarkę de Vriessa WD ulega dokładnemu osuszeniu i zostaje składowany w zbiorniku Z_2 .



Rys. 3. Schemat linii próżniowej do otrzymywania i oczyszczania acetylenu

Przy produkcji acetyleny należy unikać stosowania litu przechowywanego w oleju parafinowym, gdyż autoprodukcja acetyleny może dla małych próbek stanowić do około 15% zawartości węgla, co powoduje znaczne błędy w datowaniu próbek [14]. Do hydrolizy należy używać wód starych, nie zawierających trytu, na przykład pochodzących z bardzo głębokich źródeł. Acetylen po produkcji może zawierać również ślady radonu, które usuwane są w standardowy sposób przez sezonowanie. Tak wyprodukowany acetylen może być użyty do wypełnienia licznika proporcjonalnego bądź do trymeryzacji w benzen.

3. Otrzymywanie benzenu

Trymeryzacja acetyleny w benzen przeprowadzana jest w pyreksowych kolunach o długości 150 mm, szerokości 30 mm, zakończonych szlifem i wypeł-

nionych katalizatorem. Najczęściej używanymi katalizatorami są glinokrzemiany (w formie kulek o średnicy 2 mm) aktywowane tlenkiem wanadu V_2O_5 [15] lub chromianem potasu K_2CrO_4 [11].

Noakes [9] stwierdził, że kationy z wysoką wartościąowością znacznie u efektywniają proces trymeryzacji.

Poszczególne tlenki wanadu posiadają charakterystyczne barwy: V_2O_5 jest żółty, V_2O_4 niebieski, V_2O_3 jasnoszary, V_2O_2 czarny. Ponieważ dostępny w handlu katalizator ma barwę żółtozieloną, świadczy to o mieszaninie V_2O_5 z V_2O_4 . Dlatego pierwszym etapem procesu musi być utlenienie V_2O_4 do V_2O_5 . Proces utleniania przeprowadzany jest przez grzanie w powietrzu w piecu muflowym w temperaturze $550^\circ C$ przez minimum 48 godzin, przy czym katalizator umieszczony jest w porcelanowym rondlu. Następnie piec jest ochładzany, a gdy temperatura spadnie poniżej $150^\circ C$, katalizator przenoszony jest do suszarki.

Odważony bezpośrednio przed użyciem katalizator umieszczamy w kolumnie i poddajemy aktywacji. Proces aktywacji polega na dwugodzinny wygrzewaniu katalizatora w piecu horyzontalnym w próżni. Temperatura winna wynosić $125^\circ C$, a ciśnienie 0,1 mm Hg. Parametry procesu aktywacji muszą być ściśle przestrzegane, gdyż w przeciwnym wypadku nastąpi częściowa redukcja V_2O_5 do V_2O_4 , co znacznie zmniejsza wydajność procesu trymeryzacji. Następnie kolumnę dołącza się do linii próżniowej i odpompowuje do 10^{-5} mm Hg. Kolumnę umieszczamy w naczyniu Dewara z rozdrobnionym lodem i przez 15 do 20 minut ochładzamy celem osiągnięcia stanu równowagi, po czym przez otwarcie zaworu rezerwuaru doprowadza się acetylen.

Przeprowadzenie reakcji w temperaturze około $0^\circ C$ znacznie podwyższa jej wydajność oraz pozwala uniknąć parowania benzenu do zbiornika.

Po wyczerpaniu się acetylenu katalizator pokryty zostaje kropelkami cieczy. Zbiornik zostaje zamknięty, a kolumna jest odpompowana. Benzen odzyskiwany jest przez wygrzewanie kolumny w temperaturze $80^\circ C$ przez około 2 godz. W tym czasie pary benzenu skraplane są w wymrażarce chłodzonej mieszaniną CO_2 i alkoholu. Do reakcji używany z reguły 50 g katalizatora. Katalizator podczas reakcji ulega redukcji i może być ponownie użyty po utlenieniu i aktywacji.

LITERATURA

- [1] De VRIES H., BARENSEN G.W.: *Physica* **18**, (1952), 651.
- [2] De VRIES H., BARENSEN G.W.: *Physica* **22**, (1956), 357.
- [3] FISHMAN B., FORBES H., LAWN B.: *Radiocarbon* **19** (1977), 188.
- [4] BURKHARDT W., SZEHEMESSER H., MANIA D.: *Radiocarbon* **12**, (1970), 40.
- [5] ALSSON I.U., SHAWHY-el-GAMMAL, GÖHSU Y.: *Radiocarbon* **11**, (1969), 515.
- [6] LOWDON J.A., WILMETH R., BLAKE W., Jr.: *Radiocarbon* **11**, (1969), 22.
- [7] SMITH A.G., PEARSON G.W., PILCHER J.R.: *Radiocarbon* **12**, (1970), 285.

- [8] BAXTER M.S., ERGIN M., WALTON A.: Radiocarbon 11, (1969), 43.
- [9] NOAKES J.E., KIM S.M., STIPP J.J.: Proc. Int. Radiocarbon and Tritium Dating Conf. Pullman, Washington, USA (1965).
- [10] POLACH H.A., STIPP J.J.: Int. J. appl. Radiation Isotopes 18, (1967) 359.
- [11] TAMERS M.A.: Int. J. appl. Radiation Isotopes, 26, (1975), 676.
- [12] KOSTKIEWICZ E., MOŚCICKI W., PAZDUR A., PAZDUR M., ZASTAWNY A., POMYKAŁ W.: Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, seria "Mat.-Fiz." z. 23 (1973), 15.
- [13] MOŚCICKI W., ZASTAWNY A., POMYKAŁA W.: Materiały Konferencji Naukowo-Technicznej "Zastosowanie Naturalnych Izotopów Promieniotwórczych w Hydrogeologii", Katowice (1974).
- [14] GEYH M.A.: Int. J. appl. Radiation Isotopes, 20, (1969), 463.
- [15] COLEMAN D.D., LIN C.L., DICKERSON D.R.: Proc. 8th Int. Radiocarbon Dating Conf., Lower Hutt, New Zealand (1972), s. 145.

СИНТЕЗ АЦЕТИЛЕНА И БЕНЗОЛА ПРИ ИЗМЕРЕНИЯХ РАДИОУГЛЕРОДА

Резюме

В работе представлено методику синтеза ацетилена для измерений натуральных концентраций радиоуглерода. Описано химическую и вакуумную установку для синтеза ацетилена с двуокиси углерода или непосредственно из обугленной пробы. Представлено метод тримеризации ацетилена в бензол.

SYNTHESIS OF ACETYLENE AND BENZENE FOR RADIOCARBON DATING

Summary

The method of acetylene synthesis for natural radiocarbon measurements is presented. The apparatus built up in Gliwice Radiocarbon Laboratory is described. It enables the possibility of acetylene synthesis immediately from carbonized sample or from CO₂ obtained either by combustion of the sample in a stream of oxygen or by treating the sample with HCl. The method of benzene trimerization from acetylene is also described.

Wpłynęło do Redakcji 20.XII.1977 r.

Recenzent

Doc. dr hab. inż. Józef Szpilecki