ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1985

Seria: MATEMATYKA-FIZYKA z. 47 Nr kol. 832

Anna PAZDUR, Romuald AWSIUK,
Tomasz GOSLAR, Mieczysław F. PAZDUR

Instytut Fizyki Politechniki Śląskiej
w Gliwicach

SPALANIE PRÓBEK ORGANICZNYCH I OCZYSZCZANIE CO_2 PRZEZNACZONEGO DO POMIARÓW RADIOWĘGLOWYCH

Streszczenie. Artykuł przedstawia pełny opis stosowanej obecnie w Laboratorium C-14 w Gliwicach metody spalania próbek i oczyszczania CO_2 oraz wykorzystywanej w tym celu aparatury próżniowej. Całkowity proces przygotowania próbki do pomiaru aktywności ^{14}C składa się z następujących etapów: 1) zwęglania próbek, 2) spalania próbek i wstępnego oczyszczania CO_2 w układzie przepływowych pieców zawierających Ag (720 K), Cu (620 K), Ag (720 K) i Cu (620 K) oraz wymrażarki H_2O, 3) końcowego oczyszczania w termograwitacyjnym obiegu zawierającym dwa piece z Ag (620 K i 770 K) oraz sezonowania. Każdy z etapów przeprowadzany jest na oddzielnym stanowisku laboratoryjnym. Ilość CO_2 do pomiaru odmierza się poprzez pomiar ciśnienia w termostatowanym zbiorniku dozującym, połączonym przewodami próżniowymi z zestawami liczników L1 i L3.

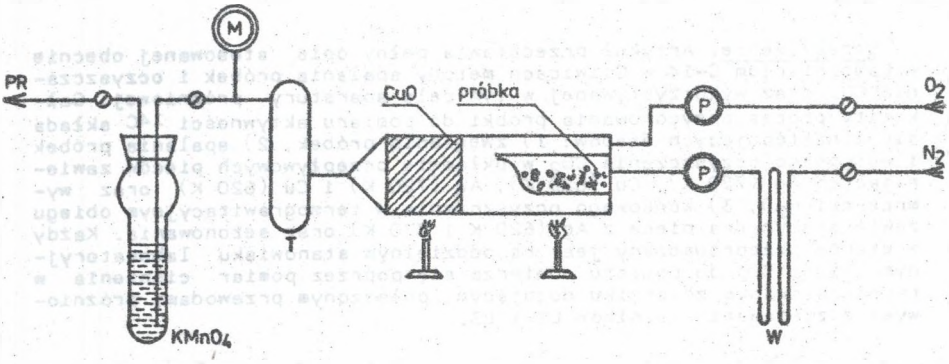
1. WSTĘP

Technika pomiarów radiowęglowych wykorzystująca liczniki proporcjonalne wypełnione dwutlenkiem węgla, uważana przez wielu autorów za najdoskonalszą realizację chronometrii radiowęglowej, stawia bardzo wysokie wymagania dotyczące czystości CO_2 używanego do pomiaru.
W Laboratorium C-14 w Gliwicach stosowano w przeszłości dwie różne metody spalania próbek i oczyszczanie CO_2. Ich skrótową charakterystykę przedstawiono w jednym z wcześniejszych artykułów w obecnym tomie (Pazdur, Pazdur, 1985).
Artykuł obecny przedstawia pełny opis obecnie stosowanej metody spalania próbek i oczyszczania CO_2 oraz aparatury próżniowej, uruchomionej w 1981 roku, wzorowanej na rozwiązaniach z Laboratorium C-14 w Groningen (Grootes, 1977, de Jong, 1981). Proces przygotowania próbki do pomiaru aktywności izotopu ^{14}C w liczniku proporcjonalnym składa się z trzech etapów: 1) zwęglania próbek, 2) spalania próbek i wstępnego oczyszczania CO_2, 3) końcowego oczyszczania i sezonowania CO_2. Każdy z tych etapów jest przeprowadzany na oddzielnym stanowisku laboratoryjnym. Proces zwęglania

jest przy tym całkowicie niezależny od dalszych operacji, co znacznie usprawnia organizację prac laboratoryjnych.

2. ZWĘGLANIE PRÓBEK ORGANICZNYCH

W procesie zwęglania próbek usuwane są lotne substancje zawarte w próbce zarówno organiczne, jak i nieorganiczne. W grupie substancji organicznych są to przede wszystkim substancje smoliste, tłuszcze i ich pochodne, estry, lekkie węglowodory itp. Z substancji nieorganicznych odgazowaniu podlegają m.in. związki siarki obecne w wielu osadach organogenicznych (mułkach, glebach, iłach itp.).



Rys. 1. Schemat układu do zwęglania próbek organicznych
P - przepływomierze, M - manowakuometr tarczowy, P - pompa rotacyjna

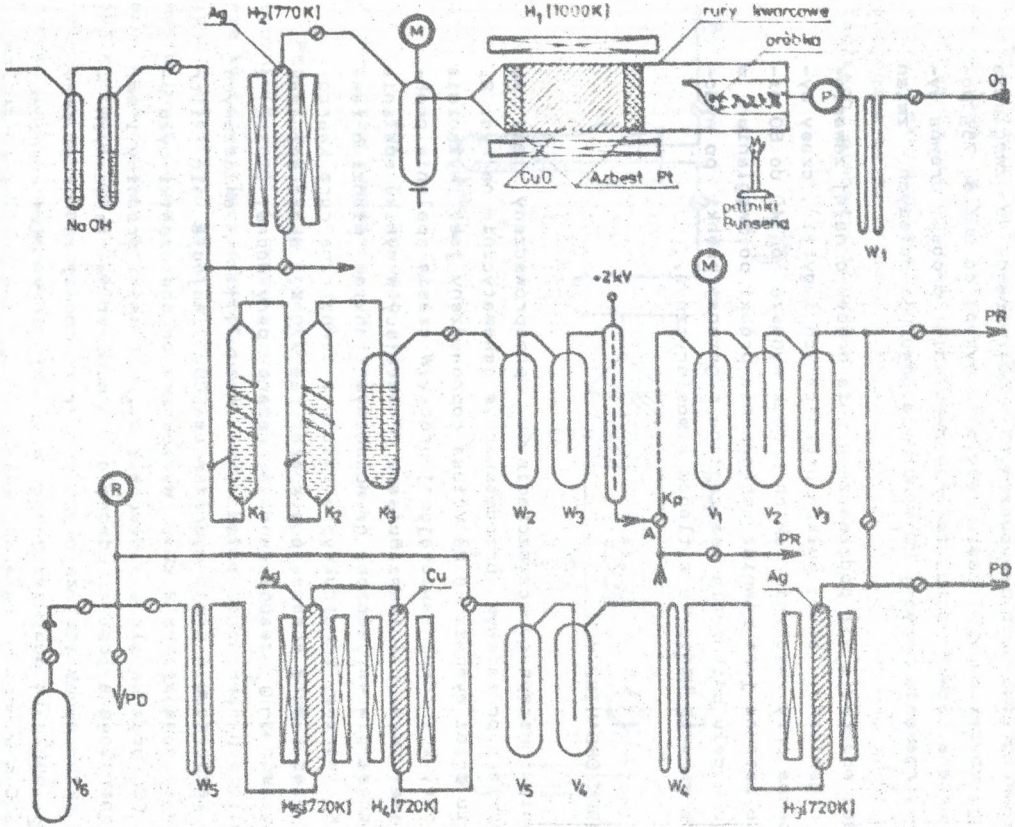
Proces zwęglania przeprowadza się w aparaturze przedstawionej schematycznie na rys. 1. Próbka o znanej masie znajduje się w wewnętrznej rurze kwarcowej (przed zwęglaniem każdej kolejnej próbki rura ta jest wypalana w płomieniu palnika tlenowego w temp. > 1300 K w celu usunięcia ewentualnych pozostałości po poprzedniej próbce), do której doprowadza się azot przechodzący wcześniej przez wymrażarki chłodzone do temperatury 193 K mieszaniną zestalonego CO_2 i alkoholu. Wymrażarki te stosuje się w celu usunięcia pary wodnej, a przede wszystkim śladowych ilości węglowodorów. Próbka podgrzewana jest dwoma palnikami gazowymi, które przesuwane są wzdłuż rury kwarcowej na odcinku zawierającym próbkę w miarę postępu procesu ulatniania się frakcji lotnych. Wydzielające się w procesie zwęglania gazy spalane są poza rurą zawierającą próbkę w strumieniu tlenu doprowadzanego do rury zewnętrznej. Produkty spalania przeprowadzane są przez płuczkę zawierającą roztwór $KMnO_4$, a następnie wydalane poza laboratorium.

Prędkości przepływu azotu i tlenu kontroluje się za pomocą przepływomierzy i reguluje dwoma szklanymi kranami przelotowymi, zwykle stosowane prędkości przepływu wynoszą odpowiednio ok. 0,5 l/min i ok. 2 l/min. Ciśnienie gazów wylotowych kontrolowane jest manometrem tarczowym. Proces zwęglania przeprowadzany jest przy ciśnieniu 600-800 hPa.Czas zwęglania wynosi od 20 do 40 minut w zależności od masy i rodzaju próbek, dla typowych, dobrze rozdrobnionych i wysuszonych próbek drewna do zwęglania używa się 8-12 g, ubytek masy w czasie zwęglania wynosi od 60% do 75% początkowej masy drewna. Stwierdzono, że przy zwęglaniu próbek drewna wydłużanie czasu wygrzewania powyżej 20 minut nie powoduje dalszych zmian masy.
Istotne trudności obserwuje się podczas zwęglania próbek o małej zawartości substancji organicznej (gleb, mułków organicznych i gytji), czasy wygrzewania stosowane przy zwęglaniu takich próbek wynoszą od 40 do 60 minut, szczególnie istotne jest również schłodzenie próbki po zwęglaniu w atmosferze azotu w celu uniknięcia samozapłonu nagrzanej próbki po wydobyciu jej z rury wskutek kontaktu z tlenem atmosferycznym.

3. SPALANIE PRÓBEK ORGANICZNYCH

Proces spalania i wstępnego oczyszczania CO_2 przeprowadzany jest na oddzielnym stanowisku próżniowym, przedstawionym schematycznie na rys. 2. Tlen po przejściu przez wymrażarkę de Vriesa doprowadzany jest wyłącznie do wewnętrznej rury kwarcowej zawierającej próbkę.W czasie spalania próbka podgrzewana jest dwoma palnikami Bunsena. Powstający w wyniku spalania CO_2 przechodzi przez piec wypełniony granulowanym tlenkiem miedzi o temperaturze 1000 K, tworzący konstrukcyjną całość z zewnętrzną rurą kwarcową, a następnie piec z watą srebrną o temperaturze 770 K, układ spłuczek zawierających roztwór $KMnO_4$, zespół dwóch wymrażarek pary wodnej (193 K) i zbierany jest w trzech szeregowo połączonych wymrażarkach, chłodzonych ciekłym azotem. Bezpośrednio przed wymrażarkami CO_2 znajduje się filtr elektrostatyczny (pod napięciem 2 kV), wyłapujący drobne cząstki pyłu unoszonego przez CO_2 oraz kapilara o długości ok. 250 mm i średnicy 1 mm. Ciśnienie CO_2 kontrolowane jest za pomocą dwóch manometrów tarczowych - pierwszy z nich umieszczony jest za wylotem rury kwarcowej,zaś drugi przy wymrażarkach CO_2. Spalanie odbywa się przy ciśnieniu przy rurze kwarcowej wynoszącym ok. 300 hPa, ciśnienia w wymrażarkach CO_2 nie przekracza wówczas 50 hPa. Nadmiar tlenu jest w sposób ciągły odpompowywany pompą rotacyjną. Podczas spalania pozostała część aparatury próżniowej jest odcięta kranem próżniowym.

Po zakończeniu spalania i odpompowaniu odcinka zawierającego wymrażarki CO_2 najpierw pompą rotacyjną, a następnie pompą dyfuzyjną dwutlenek węgla jest przeprowadzany przez odcinek linii próżniowej,zawierający piec



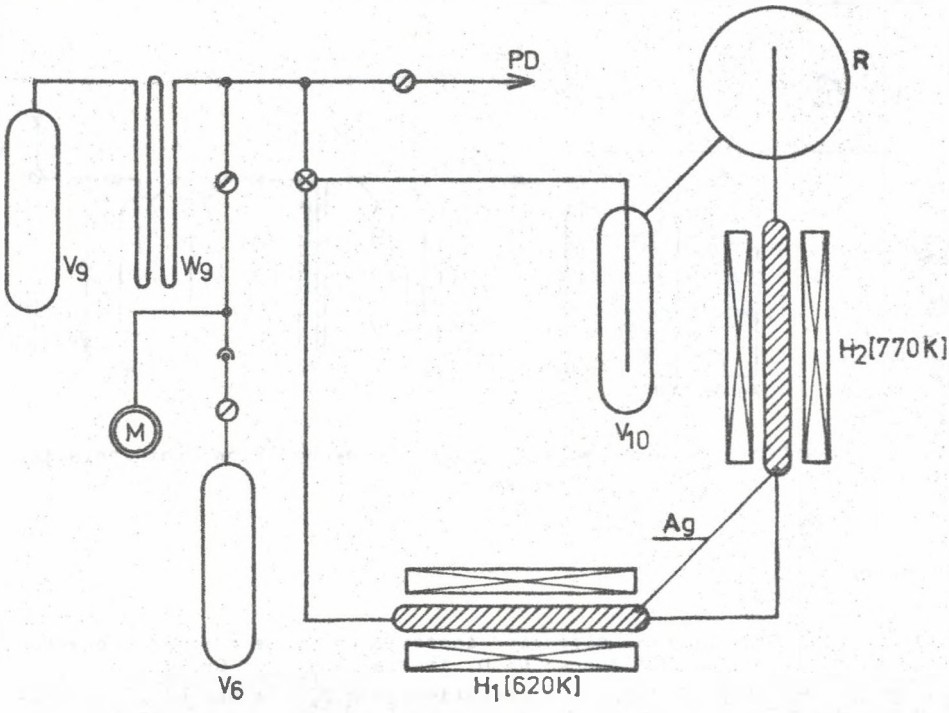
Rys. 2. Schemat układu próżniowego do spalania i wstępnego oczyszczania CO_2

H_1-H_5 - piece, V_1-V_5 - wymrażarki CO_2 chłodzone ciekłym azotem, V_6 - przenośna wymrażarka CO_2 służąca do zbierania i przenoszenia CO_2 do aparatury przedstawionej na rys. 3, W_1-W_5 - wymrażarki pary wodnej, chłodzone mieszaniną suchego lodu i alkoholu, K_1-K_3 - płuczki z wodnym roztworem $KMnO_4$, M - manowakuometry tarczowe, R - głowica próżniomierza oporowego, Kp - kapilara, P - przepływomierz, PR - pompa rotacyjna, PD - pompa dyfuzyjna, A - kran trójdrożny (miejsce przyłączenia części aparatury przedstawionej na rys. 4)

wypełniony watą srebrną w temperaturze 720 K oraz wymrażarkę pary wodnej. Po zebraniu całości CO_2 w dwóch wymrażarkach jest on przepuszczany przez końcowy odcinek linii próżniowej, zawierający szeregowo połączone piece wypełnione watą miedzianą (720 K) i watą srebrną (720 K) oraz wymrażarkę pary wodnej. Na końcu linii próżniowej CO_2 zbierany jest w przenośnej wymrażarce z kranem próżniowym, podłączonej na szlif kulisty do aparatury. Dwutlenek węgla zebrany w przenośnej wymrażarce po wstępnym odpompowywaniu resztek tlenu i innych zanieczyszczeń jest przenoszony do oddzielnej aparatury próżniowej.

4. KOŃCOWE OCZYSZCZANIE CO_2

Zestalony dwutlenek węgla po przenoszeniu go do aparatury próżniowej przedstawionej na rys. 3 i odpompowywaniu niewymrożonych zanieczyszczeń jest dwukrotnie przeprowadzany przez wymrażarkę pary wodnej, a następnie wprowadzany do jednego z dwóch obiegów termograwitacyjnych zawierających piece z watą srebrną o temperaturach 620 K i 770 K.
W zależności od ilości CO_2 otrzymanego ze spalania czas przebywania w obiegu ze srebrem wynosi od 2 do 5 godzin, a ciśnienie CO_2 od 100 do

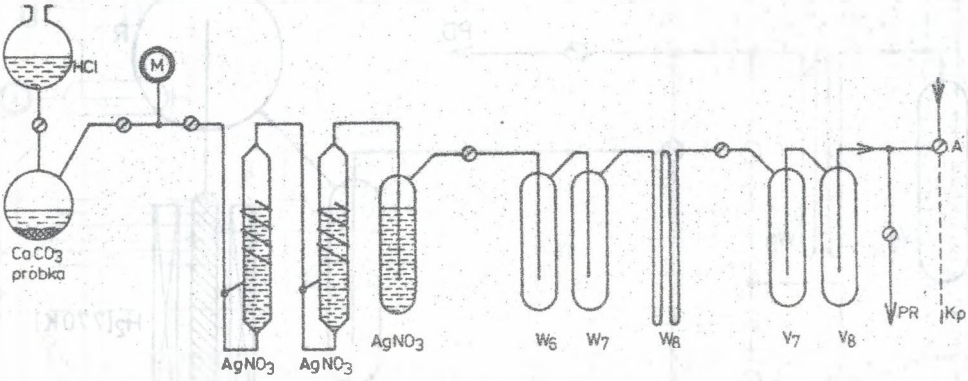


Rys. 3. Schemat układu końcowego oczyszczania CO_2. Oznaczenia jak na rys.2

800 hPa. Po tym oczyszczaniu CO_2 przeprowadzany jest ponownie przez wymrażarkę pary wodnej do jednego z rezerwuarów szklanych o pojemności 10 dcm^3, gdzie przechowywany jest przez 3-4 tygodnie w celu wyeliminowania radonu ^{222}Rn.

5. OTRZYMYWANIE I OCZYSZCZANIE CO_2 Z PRÓBEK WĘGLANÓW

Przy pomiarach koncentracji ^{14}C w próbkach węglanowych dwutlenek węgla uwalniany jest przez traktowanie próbki 8% NCl roztworem HCl w aparaturze próżniowej przedstawionej na rys. 4. Pod względem konstrukcyjnym stanowi ona element stanowiska do spalania próbek organicznych i wstępnego oczyszczania CO_2, opisanego w punkcie 3 i przedstawionego na rys. 2. Otrzymany z rozkładu węglanu CO_2 przechodzi przez układ trzech płuczek wypełnionych roztworem $AgNO_3$, gdzie usuwane są pary kwasu solnego, a następnie przez zespół połączonych szeregowo wymrażarek pary wodnej i przez trójdrożny kran oznaczony na rys. 2 i 4 symbolem A wprowadzany jest do odcinka linii próżniowej wstępnego oczyszczania, które przebiega w identyczny sposób jak oczyszczanie CO_2 otrzymanego ze spalania (por. punkt 3). Po oczyszczaniu wstępnym gaz jest poddawany dalszej procedurze (oczyszczanie końcowe i sezonowanie) w sposób opisany w punkcie 4.



Rys. 4. Schemat układu do wyzwalania CO_2 z próbek węglanów. Oznaczenia jak na rys. 2

LITERATURA

Grootes P.M., 1977, Thermal diffusion isotopic enrichment and radiocarbon dating beyond 50,000 years; Ph.D. Thesis, Univ. of Groningen.

De Jong A.F.M., 1981, Natural ^{14}C variations; Ph.D. Thesis Univ. of Groningen.

СЖИГАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ И ОЧИСТКА CO_2
ДЛЯ РАДИОУГЛЕРОДНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

Р е з ю м е

В статье представлено подробное описание методики и лабораторного оборудования применяемого при сжигании органических образцов и очистке двуокиси углерода в радиоуглеродной лаборатории Института Физики Силезского Политехнического Института в Гливице. Процесс подготовки органических образцов к измерении активности радиоуглерода состоит из следующих этапов: 1) обугливание образцов, 2) сжигание и вступительная очистка CO_2 в системе печей выполненных Ag (770 K), Cu (720 K), Ag (720 K) и Ag (720 K), 3) окончательная очистка в системе двух печей Ag (770 K и 620 K) с термогравитационно индицированным кружением CO_2. Каждый из этих этапов проводят на отдельном лабораторном стенде.

COMBUSTION OF ORGANIC SAMPLES AND PURIFICATION OF CO_2
FOR NATURAL RADIOCARBON MEASUREMENTS

S u m m a r y

The article presents detailed description of the method and apparatus for combustion of samples and purification of CO_2 used actually in Gliwice Radiocarbon Laboratory. The full process of preparation of organic samples to the measurement of ^{14}C activity consists of following three steps 1 - charring of sample, 2 - combustion and preliminary purification of CO_2 in a system of furnaces filled with Ag (770 K), Cu (720 K), Ag(720 K) and Ag (720 K), 3 - final purification of CO_2 in the thermogravitationally - induced closed - flow system with two Ag furnaces (770 K and 620 K) and storage. Each step is accomplished on separate laboratory stand.