

Stanovení ^{14}C s využitím urychlovačové hmotnostní spektrometrie (AMS)

Fejgl^{1,2}, M., Černý^{1,3}, R., Světlík^{1,2}, I., Tomášková¹, L.

¹ CRL ODZ ÚJF AV ČR, v.v.i., Na Truhlářce 39/64, 180 86 Praha 8

² SÚRO, v.v.i., Bartoškova 28, 140 00 Praha 4

³ KDAIZ FJFI ČVUT, Břehová 7, 115 19 Praha 1

AMS - výhody

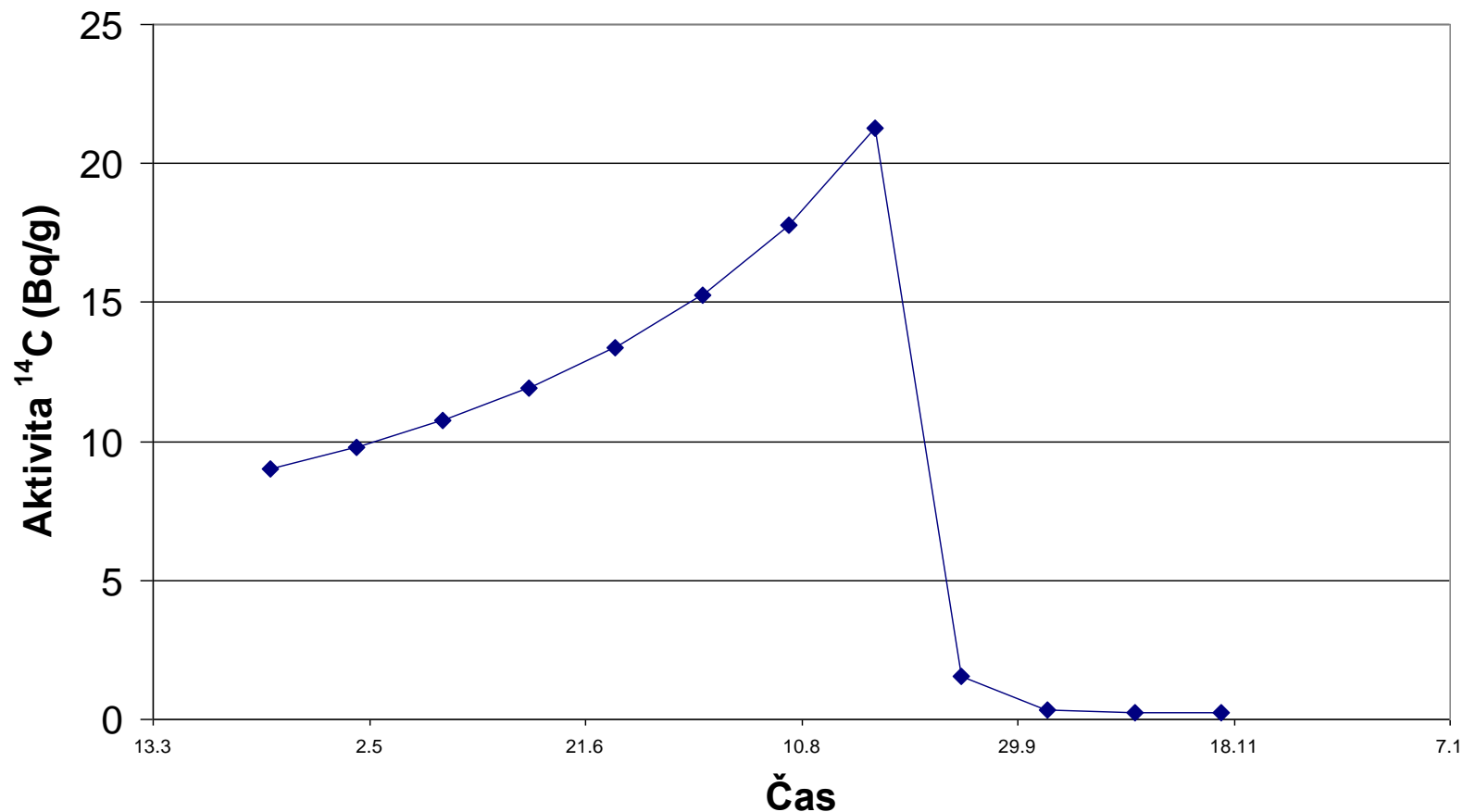
- **Možnost analýzy mikrovzorků:** Metoda AMS je založena na hmotnostní spektrometrii, tj. počítá atomy ^{14}C přítomné ve vzorku. V průběhu měření trvajících desítky minut je spočítána značná část přítomných atomů ^{14}C .
- Oproti konvenčním metodám měření aktivity není proto zapotřebí čekat na radioaktivní rozpad atomů. S ohledem na poločas přeměny 5730 let, za přibližně tři dny měření aktivity může být pozorována přeměna pouze jedné milióntiny přítomných atomů ^{14}C . Pro stanovení aktivity ^{14}C s nejistotou na úrovni jednotek promile proto postačují hmotnosti uhlíku od vzorku kolem jednoho miligramu. Konvenční metody vyžadují měření aktivity několika gramů uhlíku od vzorku.
- **Vysoká průchodnost aparatury:** Příprava vzorků pro AMS založená na grafitizaci umožňuje paralelní zpracování několika vzorků v průběhu jednoho dne. U konvenčního postupu založeného na syntéze benzenu trvá zpracování jednoho vzorku nejméně dva dny.

AMS – vyplývající možnosti pro datovací účely

- Pokud jsou datovány vzácné či drahé předměty, odebráním několika miligramů vzorku obvykle nedochází k jejich znehodnocení.
- Škálu vzorků lze rozšířit o materiály, které nejsou obvykle k nalezení v množství potřebném pro konvenční metody stanovení ^{14}C , např.: pylové koncentráty, chitin, vosky, pryskyřice, tuky, přírodní vlákna, uhlík z historických ocelí.
- Nálezy základních typů vzorků (kosti, dřevo, uhlíky) o hmotnostech pod jeden gram jsou řádově častější.

AMS – vyplývající možnosti pro další aplikace

Vzorkování mikrovzorků bioty



Předpokládaná aktivita ^{14}C v patrech kopřivy dvojdomé v případě kontaminace rostliny během vegetačního období

Princip stanovení ^{14}C pomocí AMS

- Preparace vzorku – převedení vzorku do formy grafitu.
- Stanovení poměru $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ a $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ pomocí hmotnostní spektrometrie.
- Lze analyzovat jen pomocí AMS, umožňuje měření uhlíku v podobě záporných iontů, tím se eliminuje vliv atomů ^{14}N .

Měření AMS – tandemový urychlovač se spektrometrickou trasou

- Oproti konvenčnímu měření aktivity umožňuje pozorovat řádově větší počty atomů ^{14}C ve vzorku (není zapotřebí čekat na radioaktivní přeměnu atomů ^{14}C s poločasem 5730 let).
- AMS vychází ze záporně nabitých iontů C^- . Jelikož dusík netvoří záporné ionty, je tímto odstraněno **rušení isobarickým ^{14}N** .
- Svazek generovaných iontů C^- je předběžně hmotnostně filtrován a vstupuje do tandemového urychlovače s pracovním napětím zpravidla v rozmezí 200 – 6000 kV. Záporné ionty jsou urychlovány do centrální části (central stripper channel), kde dochází ke kolizi s molekulami zředěného plynu nebo tenkou fólií.
- Kolizí dochází ke změně polaritě iontů (zpravidla C^+ až C^{3+}), které jsou poté směrovány do výstupní části urychlovače. Kolizí při dostatečně vysoké energii dochází k destrukci **rušivých isobarických molekulárních iontů $^{13}\text{CH}^-$, $^{12}\text{CH}_2^-$** .
- Svazek kladně nabitých iontů je z urychlovače veden do spektrometrické trasy, kde při těchto energiích dochází k vysoce selektivní separaci iontů o hmotnostech 12, 13, 14.
- Ionty ^{14}C jsou měřeny citlivými plynovými nebo polovodičovými detektory. Toky iontů ^{12}C a ^{13}C jsou měřeny pomocí Faradayových detektorů.

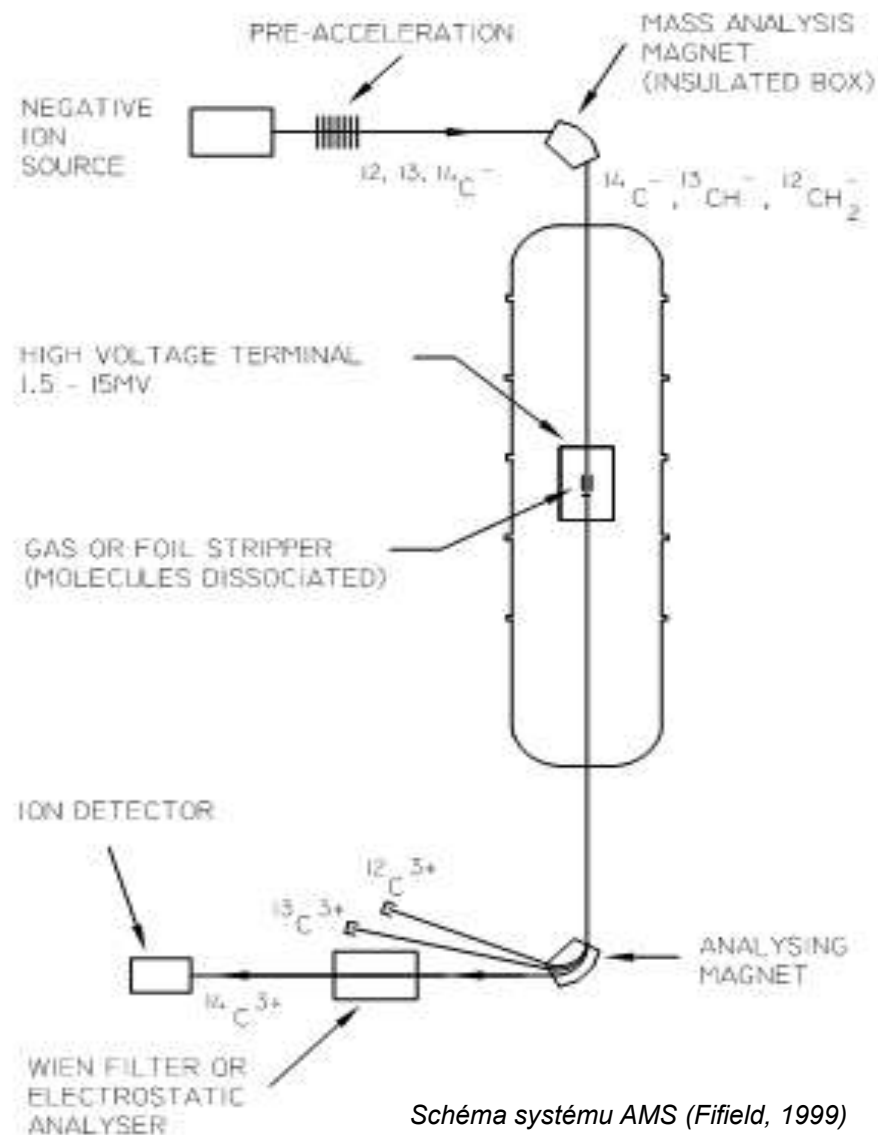


Schéma systému AMS (Fifield, 1999)

Postup zpracování mikrovzorku pro AMS

- 1. Izolace a čištění vhodné chemické formy uhlíku**
 - 2. Spalování**
 - 3. Sušení a dávkování CO₂**
 - 4. Grafitizace**
-

Mikrovzorky - izolace a čištění vhodné chemické formy uhlíku

Bylo zapotřebí zvládnout nové postupy mechanického zpracování vzorků. Také bylo zapotřebí ověřit vlastnosti materiálů a reagensů, aby bylo zamezeno kontaminaci mikrovzorků fosilním uhlíkem. Základní typy vzorků: kolagen z kostí, alfa-celulóza ze dřeva, odstranění karbonátů a huminových kyselin ze zuhelnatělého dřeva.



Mikrovzorek přečištěného kolagenu.



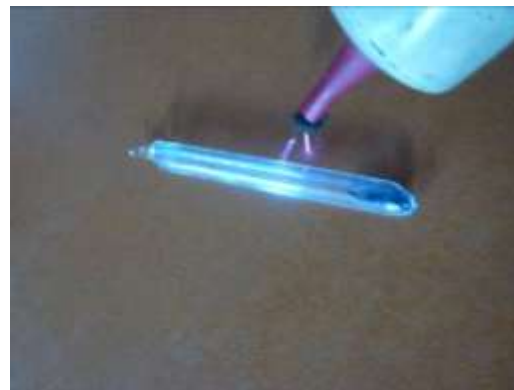
Ultrafiltr Vivaspin 15 pro izolaci a čištění bílkoviny o hmotnosti > 30 kDa.

Mikrovzorky - spalování

Vzorky jsou spolu s CuO (oxidační činidlo) a kovovým Ag (odstranění sloučenin S, P, N) zataveny do ampulí z křemenného skla pod dynamickým vakuem. Po kontrole těsnosti jsou vzorky spáleny při teplotě 950 °C.



Aparatura pro vakuové zatavení vzorků



Zkouška těsnosti ampule



Ampule z křemenného skla se vzorky



Vzorky po spálení

Mikrovzorky – otevírání ampulí, sušení a dávkování CO₂

Po spalování jsou ampule otevírány pod vakuem a ze směsi je vymražována voda. Suchý CO₂ je poté odpařován do dávkovací části aparatury (se známým objemem) až do dosažení tlaku odpovídajícímu přibližně 2 mg C (ve formě CO₂).



Aparatura pro rozlamování ampulí pod vakuem

Mikrovzorky - grafitizace

CO₂ je dávkován do reaktoru spolu s přebytkem čistého H₂ (1,4x -2,5x oproti stechiometrii). Vlastní grafitizace probíhá na aktivovaném katalyzátoru z čistého Fe za teploty 600 °C. Pro zvýšení výtěžku grafitizace je z reakční směsi průběžně vymražována voda.



Ampule pro skladování dávkovaných 2 mg C ve formě CO₂



Reaktor



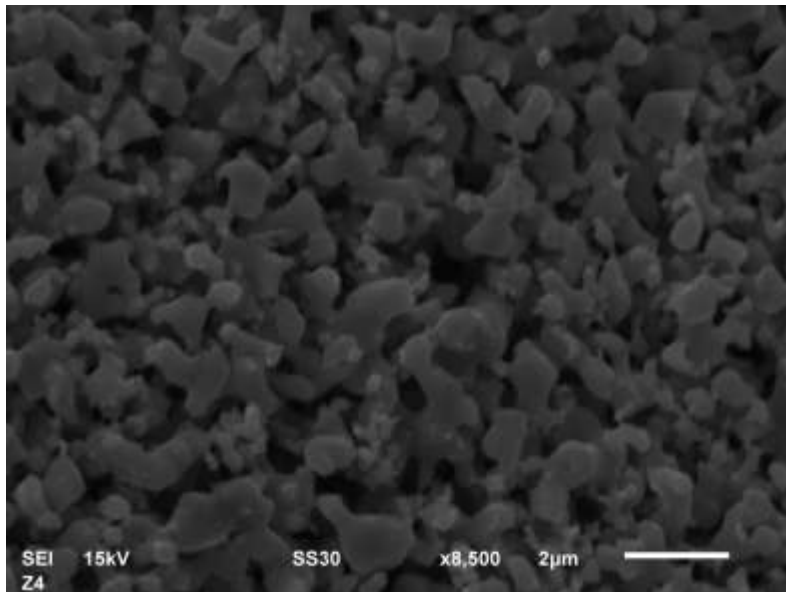
Grafitizační aparatura



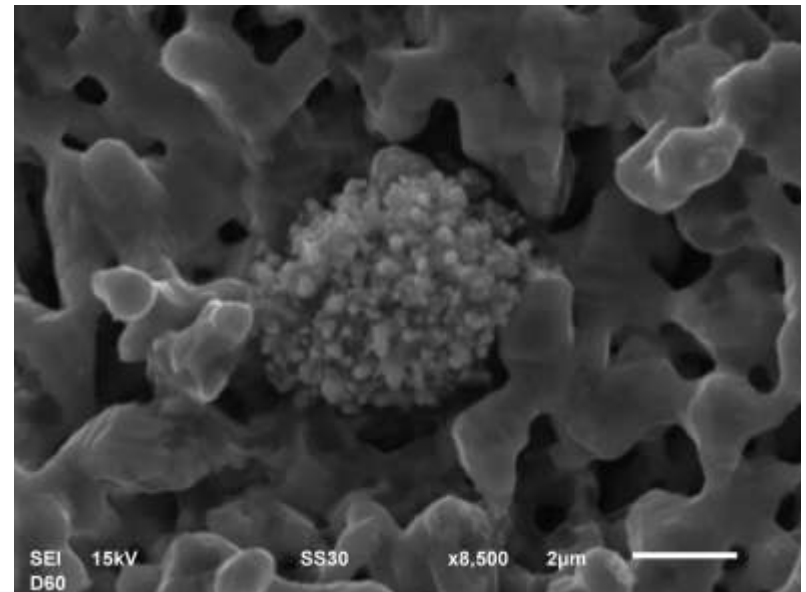
Grafitizovaný vzorek

Finální mikrovzorky

Výsledná směs po grafitizaci obsahuje elementární uhlík připravený katalytickou redukcí CO_2 od vzorku a práškové Fe. V této podobě může být lisována do kovových držáků a zakládána do generátoru negativních iontů systému AMS. Pokud je ve směsi zvýšený obsah těžkých uhlovodíků docházelo by k interferencím od molekulárních iontů. Pokud by struktura připraveného grafitu nebyla dostatečně členitá, výsledný iontový proud by byl příliš malý a zvýšila by se tak nejistota měření AMS.



Snímek SEM, katalyzátor Fe připravený redukcí Fe_2O_3 ve vodíkové atmosféře



Snímek SEM, uprostřed je experimentálně připravený grafit ze vzorku na katalyzátoru Fe

Děkuji za pozornost