

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE



Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská



Katedra jaderné chemie



**Příprava vzorků pro urychlovačovou hmotnostní
spektrometrii**

HABILITAČNÍ PRÁCE

v oboru jaderná chemie

Ing. Mojmír Němec, Ph.D.

Praha 2015

Obsah

1 ÚVOD.....	3
2 AMS.....	4
2.1 Historie AMS.....	4
2.1.1 Spojení hmotnostní spektrometrie a urychlovačů.....	4
2.1.2 Zrození klasické AMS.....	5
2.2 Základní princip.....	7
2.2.1 Cesiový iontový zdroj.....	7
2.2.2 Nízkoenergetická (LE) část.....	8
2.2.3 Tandemový urychlovač.....	9
2.2.4 Vysokoenergetická (HE) část.....	9
2.2.5 Detekce.....	9
2.3 Současní výrobci a vybraná instalovaná zařízení.....	10
2.3.1 NEC – VERA.....	10
2.3.2 HVE – CNA Sevilla.....	12
2.3.3 IonPlus – MICADAS.....	13
3 Analýza metodou AMS.....	17
3.1 Požadavky na použití AMS.....	17
3.1.1 Potlačení izobarických interferencí.....	17
3.1.2 Normalizace výsledků.....	19
3.2 Nuklidy pro AMS.....	19
3.3 Příprava vzorků k měření stopových koncentrací.....	22
4 Radiouhlíkové datování.....	25
4.1 Stanovení a korekce izotopického poměru $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$	28
4.1.1 Přirozené změny izotopického poměru $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	28
4.1.2 Popis OXA konvence.....	29
4.1.3 Převod naměřených AMS dat na konvenční ^{14}C hodnoty.....	30
4.2 Odběr a předpříprava vzorků.....	32
4.2.1 Vzorky kostí – kolagen.....	33
4.2.2 Vzorky uhličitanů.....	34
4.2.3 Vzorky dřeva a separace celulózy.....	34
4.3 Navržené alternativní metody separace celulózy.....	37
4.3.1 BABAB.....	37
4.3.2 Viskózní metoda.....	38
4.3.3 Extrakce iontovou kapalinou.....	41
4.3.4 Shrnutí testovaných metod.....	43
4.4 Grafítizace.....	44
4.4.1 Používané způsoby vymrazování CO_2 a H_2O	46
4.4.2 Redukce CO_2 pevnými činidly.....	46
4.4.3 Redukce CO_2 vodíkem.....	48
4.5 AGE – Automated Graphitization Equipment.....	55
4.5.1 Komponenty AGE-1.....	57
4.5.2 Celkový popis sestavení a funkcí AGE-1.....	62
5 Stanovení ^{236}U a jeho význam.....	68
5.1 Vznik a výskyt izotopu.....	69
5.2 Měření ^{236}U	71
5.3 Separace uranu a příprava vzorků.....	72
5.3.1 TiO-PAN a NaTiO-PAN	75
5.3.2 Příprava čistých materiálů na bázi TiO_2	76
5.3.3 Nové terčové matrice pro AMS.....	81

5.3.4 Návrh metody stanovení ^{236}U	82
6 Závěr.....	85
7 Citovaná literatura.....	86
8 Přílohy.....	101
8.1 Autorské publikace zvolené jako podklad pro habilitační práci.....	103
8.2 Další autorské publikace související s tématem práce.....	103
8.3 Plné texty článků na nichž je habilitační práce založena.....	105
Preparation of pure TiO_2 sorption material.....	107
Alternative methods for cellulose preparation for AMS measurement.....	117
Optimization of the graphitization process at AGE-1.....	133
A revolutionary graphitisation system: Fully automated, compact and simple.....	149

Děkuji všem spolupracovníkům KJCH a zejména prof. Ing. Janu Johnovi, CSc. za odborné směřování, podporu a všestrannou pomoc, dále také doktorandům i studentům, především Ing. Ireně Špendlíkové a Ing. Jakubu Raindlovi, kteří pod mým vedením spolupracovali na uvedené problematice a mají podíl na dosažených výsledcích.

I would like to acknowledge all friends and colleagues from Laboratory of Ion Beam Physics for their support and collaboration, namely to dr. Lucas Wacker, prof. dr. Hans-Arno Synal and prof. Heinz Gäggeler, who offered me opportunity of the postdoc stay at ETH Zürich and Universität Bern.

1 ÚVOD

Tato práce vznikla jako soubor komentovaných publikací, které se zabývají problematikou spojenou s přípravou vzorků pro urychlovačovou hmotnostní spektrometrii (Accelerator Mass Spectrometry, AMS), která v současnosti je jednou z nejcitlivějších dostupných analytických metod vůbec. Na druhou stranu se jedná o metodu instrumentálně náročnou, která vyžaduje relativně rozsáhlou infrastrukturu a její rozšíření je omezeno na instituce, které jsou schopny ji zajistit, udržovat i rozvíjet. To však neznamená, že tato metoda není ekonomicky soběstačná. Od svého vzniku v roce 1977 počet AMS laboratoří neustále roste i přes nároky metody na finanční, personální a technické zázemí. Tento růst je podporován a v posledních 15 letech se zrychluje jak díky vývoji technologií a poklesu jejich cen, tak velkou poptávkou po analýzách, které stávající laboratoře nestíhají plnit.

Kromě popisu a doplnění souvislostí, které nejsou v komentovaných publikacích zmíněny, si práce za hlavní cíl klade seznámit čtenáře se základy této analytické metody a jejími potřebami, které jsou důležité i pro zasazení výsledků do kontextu přípravy vzorků pro ultrastopové analýzy. V následující, druhé kapitole je proto popsána historie vývoje AMS a také princip metody, na které navazuje v kapitole 3 popis možností a požadavků analýzy metodou AMS. Jádrem této práce jsou kapitoly 4 a 5, které obsahují popis a komentáře prací týkající se zpracování vzorků pro analýzu AMS zasazených do pozadí technických a chemických znalostí potřebných pro zhodnocení dosahu a významu komentovaných výsledků.

Komentovaný souhrn výsledků v podkapitolách části „Radiouhlíkové datování“ (kap. 4.3, 4.4 a 4.5) vychází z prací vzniklých během postdokorátčního pobytu autora na pracovišti Laboratory of Ion Beam Physics, ETH Zürich, Švýcarsko, která je jednou z vedoucích výzkumných a vývojových laboratoří zaměřených na AMS ve světě. Během pobytu jsem pracoval na vývoji a zprovoznění grafitizační aparatury, kromě spolupráce na jejím sestavení jsem se v první řadě zabýval optimalizací grafitizačního procesu a tvorbou ovládacího softwaru, navázanou problematikou byl samostatný výzkum a vývoj v oblasti zpracování vzorků pro radiouhlíkové datování.

Kapitola 5 je zaměřena na stanovení stopového izotopu uranu ^{236}U a vznikla za podpory grantů MPO (FR-TI3/245, 2011-2014) a MOBILITY (7AMB12AT022, 2012-2013) ve spolupráci s AMS pracovištěm VERA ve Vídni, které je spolu s ETH Zürich průkopníkem ve vývoji nových metod stanovení stopových radionuklidů. Cílem mého výzkumného týmu bylo nalézt chemický systém vhodný pro separaci a měření uranu, který omezí negativní vlastnosti stávajících postupů rozvedené v příslušných kapitolách. Publikované výsledky jsou shrnuty a komentovány v kap. 5.3.

Na základě získaných zkušeností bych chtěl v textu ukázat, že i v takto instrumentálně náročné metodě, která využívá poznatky jaderné a urychlovačové fyziky a která je i v dnešní době doménou především fyzikálních laboratoří, je velmi důležité a pro získání správných výsledků nezbytné, aby byla nastavena intenzivní a oboustranná spolupráce jak ze strany fyziků provozujících AMS, tak chemiků i dalších souvisejících uživatelů, kteří by měli vstupovat do procesu odběru, zpracování a přípravy vzorků. A že tato spolupráce vede k oboustranně výhodné synergii.

Text nemá suplovat detailní a odbornou práci týkající se urychlovačové techniky, jednotlivé části AMS zařízení jsou zde popsány pro základní porozumění principu AMS jako metody a také pro seznámení se s její historií.

2 AMS

Urychlovačová hmotnostní spektrometrie (Accelerator Mass Spectrometry, AMS) je analytická metoda využívající poznatky jaderné fyziky a techniky k detekci ultrastopových množství látek. Do dnešní podoby se vyvinula na základě poptávky širokého spektra oborů po stále citlivějších a přesnějších metodách pro stanovení (radio)izotopů s ultrastopovým zastoupením.

AMS je rozšířením klasické hmotnostní spektrometrie (MS) o tandemový urychlovač, který zvyšuje energie iontů ve svazku z řádu keV u MS na MeV. Tím jsou díky dostatečné ionizaci a rozpadu molekulárních iontů potlačeny izobarické interference a zlepšeno hmotnostní rozlišení pro separaci izotopů.

AMS je i ve srovnání s ostatními ultrastopovými technikami relativně komplikovaná a velmi drahá, umožňuje ale stanovení izotopických poměrů v řádech až 10^{-16} při navážkách vzorků okolo 1 mg. V současnosti je základní oblastí použití AMS radiouhlíkové datování a dále se využívá hlavně analýz ^{10}Be – ^{26}Al , ^{36}Cl , ^{41}Ca a ^{129}I . Rozsah a využitelnost AMS pro již zmíněné, ale i řadu dalších radionuklidů, je prokazována už téměř 40 let (Hellborg et al. 2003; Hellborg a Skog 2008; Kutschera 2013b; Litherland et al. 2011) a za tu dobu bylo vyvinuto velké množství technik, které dále rozšiřují použití metody, zlepšují selektivitu a detekční limity (Hou a Roos 2008; Povinec et al. 2009). AMS si tak získala výlučné postavení mezi ultrastopovými analytickými metodami.

2.1 Historie AMS

Vznik a vývoj AMS je historicky spojen s rozvojem urychlovačové techniky, vývojem iontových zdrojů a rozvojem hmotnostní spektrometrie. Počátky metody tak sahají až do doby rozvoje hmotnostně spektrometrických metod na počátcích 20. století a jako ostatní MS metody vychází z úvahy, že za určitých okolností je mnohem výhodnější počítat atomy stanovovaného nuklidu ve vzorku, než čekat na jejich rozpad (kap. 3.2). Rozvoj a vznik AMS je také přímo spojen s detekcí ^{14}C a radiouhlíkovým datováním (Currie 2004; Povinec et al. 2009), stala se totiž metodou, která po několika desetiletích od původní předpovědi Libbyho (Libby 1946) o potenciálu využít přírodní ^{14}C k určení stáří vzorků dokázala měřit poměry izotopů uhlíku s vysokou přesností a to i ve velmi malých vzorcích. Současně výzkumné laboratoře a jednotlivé týmy navázaly a propojily s AMS zmíněná desetiletí výzkumu v oblastech měření ^{14}C radiometrickými metodami, jejichž vývoj pro stanovení měkkých zářičů beta je velmi podstatnou a dodnes rozvíjenou kapitolou radiometrie.

2.1.1 Spojení hmotnostní spektrometrie a urychlovačů

Vývoj hmotnostní spektrometrie na počátku 20. století a paralelní objevy v jaderné fyzice vyústily v několik důležitých objevů a nových aplikací, které měly přímý vliv na budoucí vznik AMS. V roce 1934 byly objeveny izotopy helia a vodíku o hmotnosti 3 – ^3He a ^3H . Objev ^3He byl překvapující neboť se předpokládalo, že jediným stabilním nuklidem o hmotnosti 3 je ^3H a tedy že „lehká alfa částice“ ^3He musí být nestabilní. V té době však nebylo jednoduché tyto dva nuklidy odlišit a díky jejich zastoupení v přírodě ani jednoznačně určit, který z nich je radioaktivní (Litherland et al. 2011). Při izotopických měřeních prvními MS metodami se poměrně brzy přišlo na problém isobarických interferencí, kdy molekulární iont nebo stabilní izotop mají velmi blízkou hmotnost a rozlišení těchto částic bylo pod hranici citlivosti tehdejších zařízení. Při měření izotopů helia a vodíku se jednalo například o interference HD^+ a H_3^+ . Pro potlačení isobarických interferencí či jejich odlišení od požadovaného signálu byla k základním MS připojována další přídatná zařízení.

O vyřešení ^3He - ^3H problému se pokusil Alvarez připojením cyklotronu k jednoduchému hmotnostnímu spektrometru (Alvarez a Cornog 1939; Alvarez 1939, 1982) Podařilo se mu změřit zastoupení ^3He ve vzorcích hélia a také změřit radioaktivitu ^3H , které získal ozařováním deuteria

urychlenými deuterony. Použití spojení cyklotronu a MS se stalo důležitým mezníkem pro vývoj AMS. V té době existující urychlovače byly používány pro studium jaderných reakcí nebo produkci važitelných množství vzácných nuklidů, kromě intenzivních iontových svazků byly také schopny urychlovat ionty na energie dostatečné pro destrukci molekulárních iontů. Existovaly také metody produkce iontových svazků o proudtech postačujících i hmotnostní spektrometrii. První „AMS“ zařízení tak vznikaly v laboratořích jaderné fyziky, a i když se z AMS postupně vyvinula (radio)analytická metoda, jsou díky své ceně a nezbytnému technologickému zázemí stále budovány hlavně na fyzikálních pracovištích.

Vývojem technologie cyklotronu došlo i k jeho širšímu využití v hmotnostně spektrometrických metodách, ale tento typ urychlovače není primárně určen pro urychlování těžkých iontů. Jiné typy v té době vyvíjených a pro MS vhodnějších urychlovačů nebyly dobře dostupné. Problémem, který brzdil další rozvoj AMS byl právě nedostatek vhodných urychlovačů. Bylo technicky mnohem obtížnější vyvinout zařízení a materiály využívající vysoké a stabilní napětí v řádech MV než malých potenciálů a magnetických polí, jaké využívají cyklotrony (Litherland et al. 2011). Vývoj elektrostatických urychlovačů započal ve 30. letech 20. století pracemi například (Van de Graaff et al. 1933) a dalších (McKay 2005). Tandemový urychlovač byl navržen Bennettem (1937) a myšlenku, že by mohl být vhodnější pro urychlování těžkých iontů než cyklotrony a že by mohl být využitelný pro AMS, nezávisle vyslovili Alvarez (1951) a Bennett (1953). Vhodný tandemový urychlovač byl vyvíjen v letech 1956 – 1959 a byl poprvé spuštěn pro jaderně-fyzikální výzkum v Atomic Energy of Canada, Chalk River (Gove et al. 1958).

Průběžně s vývojem urychlovačů vyvstaly požadavky na dostatečně výkonné a variabilní iontové zdroje. Pro aplikace v oblastech jaderné fyziky byly využívány hlavně pozitivní svazky a tak vývoj negativních iontových zdrojů započal až s vývojem a rozšířením tandemových urychlovačů a s nimi spojenými aplikacemi svazků těžkých iontů. První používané plynové iontové zdroje záporných iontů nebyly pro AMS příliš vhodné neboť vykazovaly velké paměťové efekty a při měření uhlíku nebyly vyřešeny interference s dalšími ionty například křemíku. Na konci 60. a počátku 70. let se začalo v iontových zdrojích využívat par cesia jako doplňkového prostředí při produkci záporných iontů bombardováním ionty kryptonu. Samotné využití par cesia a urychlených cesných iontů bylo poprvé publikováno v roce 1974. Cesiový iontový zdroj byl dále rozvíjen a modifikován podle oblastí použití – pro pevné či plyné vzorky a pro maximální proudy záporných iontů. Kromě tohoto zdroje vzniklo několik dalších typů zdrojů produkujících záporné ionty, nedosáhly však takového rozšíření nebo parametrů. Některé laboratoře i v současnosti využívají různé druhy hybridních iontových zdrojů, ve kterých jsou nejdříve vytvořeny různě ionizované kladné ionty, které jsou poté ještě ve zdroji konvertovány na ionty záporné většinou parami alkalických kovů (Li, Rb, Cs). Tyto speciální zdroje mají stále svůj význam při stanovení některých radioizotopů (Litherland et al. 2011).

2.1.2 Zrození klasické AMS

Od Alvarezových experimentů v roce 1939 trvalo tak téměř 40 let, než došlo k opětovnému využití urychlovačů jako součásti AMS. Během tohoto období byly nové typy urychlovačů využívány hlavně v oblastech jaderné a částicové fyziky a byly používány převážně pozitivních iontových svazky, které při analytické aplikaci – hlavně při měření ^{14}C hmotnostní spektrometrií – nedovolovaly potlačení izobarických interferencí. Během vývoje iontových zdrojů byly však také zkoumány podmínky a tvorba molekulárních iontů, přičemž bylo zjištěno, že ne všechny prvky periodické tabulky tvoří záporné ionty s dostatečnou dobou života. Ke zlomu došlo v roce 1977, který se tak považuje za rok zrození novodobé AMS. Nejprve v publikaci

- R.A. Muller, Radioisotope dating with a cyclotron, Science 196 (1977) 489–494

Alvarezův tým obnovil myšlenku využití urychlovače jako součásti velmi citlivého MS systému a

provedli měření několik izotopů, které se později ukázaly jako primární pro využití AMS – ^3H , ^{10}Be , ^{14}C a ^{26}Al .

Dále v tomto roce došlo ke spojení předchozích let vývoje tandemových urychlovačů a iontových zdrojů poskytujících záporně nabitě ionty. Několik výzkumných skupin paralelně pracovalo na možnostech měření ^{14}C pomocí tandemového urychlovače:

- K.H. Purser, R.B. Liebert, A.E. Litherland, R.P. Beukens, H.E. Gove, C.L. Bennet, H.R. Clover, W.E. Sondheim, An attempt to detect stable N^- ions from a sputter ion source and some implications of the results on the design of tandems for ultrasensitive carbon analysis, *Revue de Physique Appliquée* 12 (1977) 1487–1492.
- D.E. Nelson, R.G. Korteling, W.R. Stott, Carbon-14: direct detection at natural concentrations, *Science* 198 (1977) 507–508
- C.L. Bennet, R.P. Beukens, M.R. Clover, H.E. Gove, R.B. Liebert, A.E. Litherland, K.H. Purser, W.E. Sondheim, Radiocarbon dating using electrostatic accelerators: negative ions provide the key, *Science* 198 (1977) 508–510

V uvedených publikacích bylo navrženo využití tandemového urychlovače ve spojení s iontovým zdrojem emitujícím záporně nabitě ionty a dokázáno, že tento systém je možné využít pro radiouhlíkové datování. Jak naznačují názvy publikací, hlavní myšlenkou bylo právě využití neochoty dusíku tvořit záporně nabitě ionty, která umožnila přirozeným způsobem potlačit nejzávažnější izobarický kontaminant pro měření ^{14}C . Produkce svazků záporných těžkých iontů byla ideální pro použití s tandemovými urychlovači, kde díky principu urychlování (kap. 2.2.3) dochází i k potlačení izobarických molekulárních interferencí. Tehdejší myšlenky a propojení jednotlivých technologií velmi dobře a obsáhle shrnuje osobní pohled profesora Earle D. Nelsona, který své vzpomínky „Personal recollection of a good experiment“ přednesl na 20th International Radiocarbon Conference v roce 2009 a publikoval v časopise *Radiocarbon* (Nelson 2010). Tehdy zavedené principy jsou stále základem i dnešních technologií a konstrukcí AMS zařízení.

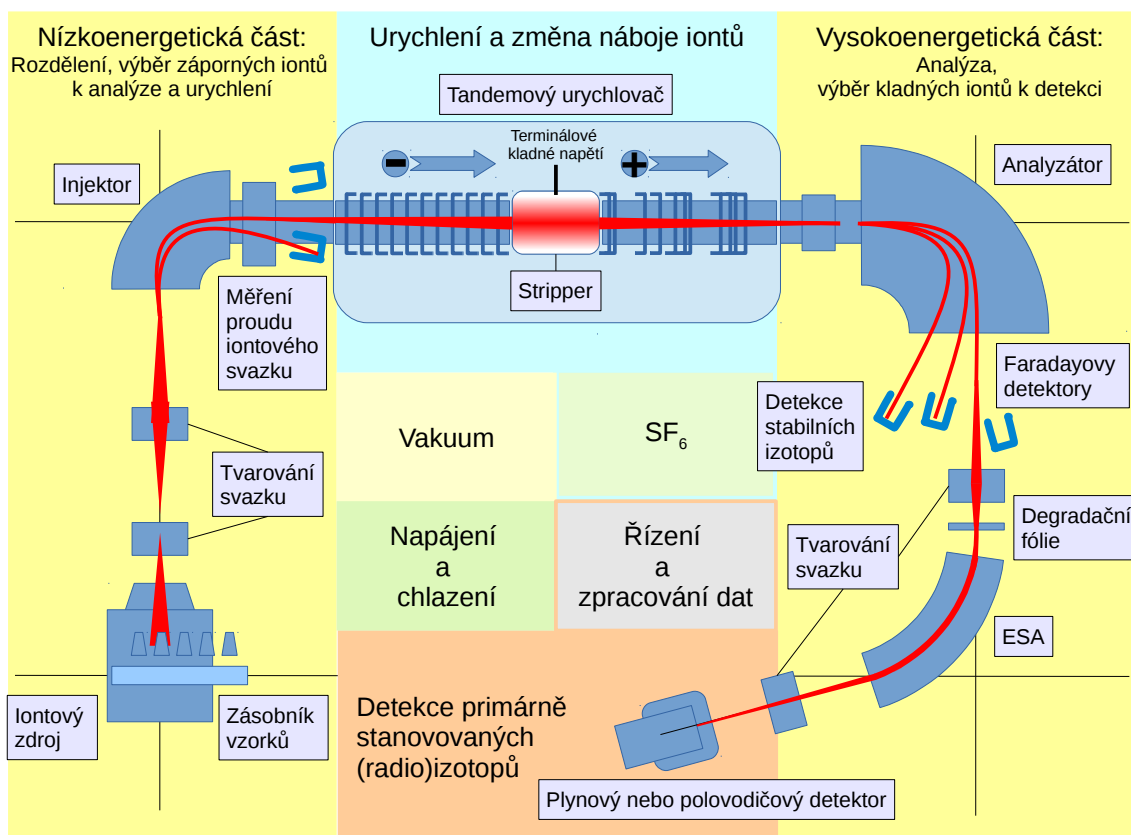
Od roku 1977 docházelo díky vývoji technologií k postupným změnám a rozšíření AMS. První tandemové urychlovače a jejich trasy nebyly konstruovány pro využití jako AMS, aplikace v jaderné fyzice využívaly pro AMS příliš vysoká napětí – 8 a více MV. Jejich hlavními nevýhodami kromě práce s vysokým napětím byla větší složitost iontových tras, nutnost plynového hospodářství pro izolační plyn SF_6 , použití velkých magnetů apod., pro AMS je naopak výhodou možnost využití vyšších ionizovaných stavů. Postupně byly navrhovány menší tandemové urychlovače jak z důvodů zjednodušení celého systému, tak snížení provozních nákladů (Jull a Burr 2006; Klein et al. 2006; Kutschera 2013b; Synal 2013; Synal a Wacker 2010).

Bylo uvedeno několik typů menších tandemových urychlovačů, které k izolaci používaly pouze vakuum. Spolupráce ETH v Curychu (ETH Zurich), Paul Scherrer Institutu (PSI) a NEC (National Electrostatic Corporation Inc. Wisconsin, USA) vedla v vytvoření prototypu malého tandemového urychlovače, který je v současné době využíván jako AMS Tandy (Synal et al. 2000). Profesor Martin Suter, do 2008 vedoucí Laboratoří iontové fyziky na ETH (Laboratory of Ion Beam Physics, ETH Zürich zkráceně LIP ETH) si dal společně s kolegy a s podporou Paul Scherrer Institutu (Švýcarsko) za cíl vytvořit „stolní“ AMS. V tomto snažení jsou ve vedoucí světové pozici a výsledky jejich práce bude zmíněna v dalších kapitolách, neboť mají přímý vztah s komentovanými pracemi.

Shrnutí vývoje AMS je uvedeno například v (Fifield 2000; Gove et al. 2010; Hellborg et al. 2003; Hellborg a Skog 2008; Kutschera 2013b; Litherland et al. 2011; Suter 2004; Tuniz 2001; Povinec et al. 2009).

2.2 Základní princip

Princip AMS zařízení je relativně jednoduchý, zařízení se skládá z několika hlavních částí, jak je znázorněno na Obr. 1. Jednotlivé funkční celky budou popsány níže. Z důvodu návaznosti bude popsán nejrozšířenější typ AMS využívající cesiový iontový zdroj, soustavu hmotnostních spektrometrů před vstupem a po výstupu z tandemového urychlovače a vhodné detektory.

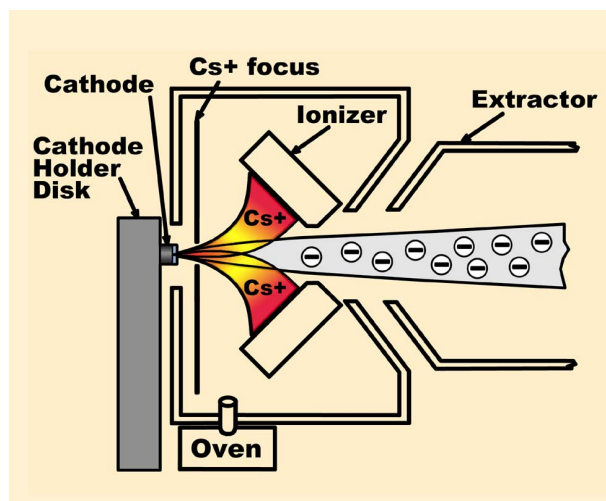


Obr. 1. Schéma AMS zařízení s rozlišením na jednotlivé funkční segmenty

2.2.1 Cesiový iontový zdroj

Nejčastěji využívaným zdrojem záporných iontů je cesiový iontový zdroj („cesium sputter source“). Zdroj využívá par cesia a následně cesných iontů urychlených menším napětím (jednotky až desítky kV) přímo na terč se vzorkem. Konstrukčně se zdroje liší podle používaného VN potenciálu, způsobu vyvedení svazku záporných iontů a uzemnění. Z pohledu uživatele je důležitý počet terčových vzorků ve výměnném zásobníku, rychlost a jednoduchost jejich výměny, včetně jednoduchosti údržby zdroje.

Obecné schéma jednoduchého SNICS („Source of Negative Ions by Cesium Sputtering“ – „Zdroj negativních iontů získaných rozprašováním cesia“) vyráběného v několika verzích firmou NEC (National Electrostatic Corporation INC) je uveden na Obr. 2.



Obr. 2. Cesiový zdroj záporných iontů typu SNICS vyráběný firmou NEC (<http://www.pelletron.com/region.htm>) Popis v textu.

Páry cesia z vyhřívaného zásobníku vstupují do prostoru iontového zdroje, část kondenzuje na chladném povrchu katody, část se ionizuje na žhaveném ionizátoru (vlákno, spirála). Vzniklé Cs^+ ionty jsou fokusovány a urychlovány ke katodě. Katoda je malý terčik z hliníku nebo jiného vhodného materiálu (Cu, Ni, Ti), do kterého je nalisován analyzovaný vzorek. Vzorek z vodivého materiálu je umístěn v ohnisku cesiového svazku. Při dopadu urychlených iontů dochází k rozprášení a ionizaci vzorku, kdy část rozprášeného materiálu získá elektron při kontaktu s cesiem kondenzovaným na katodě a ve výsledku jsou emitovány záporné ionty, jejich svazek je extrahován a urychlen další soustavou elektrod ven ze zdroje. Kromě uspořádání a potenciálů jednotlivých elektrod, je podstatným parametrem zdroje schopnost zaostření svazku cesných iontů na vzorek, který se v průběhu měření odpařuje – správné nastavení a geometrie svazku umožňuje dosáhnout vyšší a v čase stabilní iontové proudy. Intenzita primárního svazku Cs iontů souvisí i se správnou teplotou zásobníku cesia, která je volena tak, aby poskytla dostatek cesiových par pro vhodnou intenzitu svazku při co nejnižší spotřebě drahého alkalického kovu. Spotřebu Cs dále ovlivňuje kvalita vakua v iontovém zdroji a kvalitní naplnění zásobníku.

Vysoce čisté kovové cesium se dodává v zatavených skleněných nebo křemenných ampulích. Vzhledem k jeho teplotě tání $28,4^\circ\text{C}$ a velké reaktivitě je třeba rezervoár plnit v rukavicovém boxu s kontrolovanou vlhkostí vzduchu nebo v inertní atmosféře. Cs ohřáté v ampuli na $40\text{--}50^\circ\text{C}$ je třeba rychle převést do rezervoáru s co nejmenšími ztrátami, zdržení znamená částečnou oxidaci Cs zbytky vodních par a kyslíku. Vzniklé nestechiometrické oxidy a hydroxidy mohou snížit světlost přívodní trubičky z rezervoáru do iontového zdroje, zhoršují vakuum a pokrytím hladiny kovového Cs zvyšují teplotu potřebnou k ohřevu pro dosažení potřebného množství par cesia ve zdroji.

2.2.2 Nízkoenergetická (LE) část

Celá část AMS před vstupem do urychlovače představuje první hmotnostní spektrometr, který má za úkol vybrat požadovanou frakci iontů vzorku vhodnou k analýze. Svazek záporných iontů z iontového zdroje je urychlen a tvarován magnetickými a elektrostatickými členy. Vhodně tvarovaný svazek vstupuje do injektoru (injection magnet), což je magnet jehož nastavení fokusuje ionty o zvoleném poměru m/z na vstup do první části urychlovače. Za injektorem se často nachází vychylovač svazku (beam switcher), jehož úkolem je zacílit výchozí svazek do Faradayova detektoru. Zde je změřen celkový iontový proud svazku, který je poté využit pro výpočty účinnosti zdroje a transmitance celé trasy.

2.2.3 Tandemový urychlovač

Tandemový urychlovač pracuje na elektrostatickém urychlovacím principu a jeho konstrukce využívá změny náboje urychlovaných iontů mezi jeho první a druhou částí. Terminálové kladné vysoké napětí urychlovače je připojeno na elektrodu uprostřed zařízení. Do urychlovače vstupuje svazek záporných iontů nejčastěji s nábojem -1 o energiích obvykle desítek keV, které jsou urychlovány až na hodnotu terminálového napětí. Poté ionty prolétají skrz komůrku se zředěným plynem nebo tenkou fólií. Srážkami iontů s částicemi prostředí dojde ve stripperu, jak se tato část urychlovače nazývá, ke ztrátám elektronů a urychlené ionty tak získají kladný náboj. Díky tomu jsou urychlovány dál od terminálové kladné elektrody k výstupu z urychlovače. Takto je terminálové napětí využito hned dvakrát, odtud název tandemový urychlovač.

Získaná výstupní energie urychlených iontů při elektrostatickém urychlování závisí na terminálovém napětí a náboji, který nesou. Jednonásobně nabitý iont získá ve chvíli kdy dosáhne terminálové elektrody energii $eU + E_0$, kde U je terminálové napětí, e elementární náboj a E_0 je jeho energie na vstupu urychlovače. Ve stripperu dojde ke ztrátám elektronů a iont získá náboj související s jeho vlastnostmi (ionizační prací daného prvku) a energií, na kterou byl urychlen. Ztráty energie ve stripperu je možno při vysokých napětích zanedbat. Kladné ionty jsou urychleny znovu napětím U , ale teď již mají vyšší náboj a energie na výstupu urychlovače tak bude $(z+1)eU + E_0$, kde z je náboj iontu. Obvykle dojde k ionizaci do několika různých nábojových stavů a je třeba zvolit takové terminálové napětí a účinnost stripperu, aby měl výstupní svazek vhodné parametry pro následnou hmotnostní analýzu.

Zde je nutné zdůraznit, že zásadní podmínkou pro měření je konstantní a dlouhodobě stabilní terminálové napětí a tedy výstupní svazek o definované energii zvolené frakce iontů. Terminálové napětí je proto měřeno a upravováno v reálném čase různými metodami v závislosti na konkrétním typu tandemového urychlovače (Van de Graaffův systém, pevnolátkové VN zdroje).

2.2.4 Vysokoenergetická (HE) část

Urychlený svazek po výstupu z urychlovače a případném dotvarování vstoupí do další části AMS, což je ve skutečnosti hmotnostní spektrometr pro vysoké energie. Podle dosahovaných energií a vlastností analyzovaných izotopů se skládá z jednoho nebo více magnetů, degradační folie (degradation nebo stripping foil), elektrostatického analyzátoru, nezbytné iontové optiky a detektorů jednotlivých izotopů.. Svazek nejdříve vstoupí do analyzátoru, což je magnet schopný i při vysoké energii svazku podle poměru m/z přesně vybrat danou energii svazku, tedy pro další analýzu vhodné ionty analyzovaného nuklidu. Současně je možné vhodným nastavením magnetu a následných Faradayových detektorů měřit proudy iontových svazků s blízkým m/z poměrem. Při analýze ^{14}C se může jednat například o svazky ^{12}C a ^{13}C nebo i další jak je ukázáno na Obr. 3. a v kapitole 2.3.3. Vybraný iontový svazek dále postupuje do elektrostatického analyzátoru (ESA). Předtím však obvykle prochází přes degradační fólii (stripper foil), která má za úkol sjednotit nábojové stavy, rozložit případné molekulární ionty o stejném m/z poměru, jaký má stanovovaný iont, a odlišit isobarické ionty, jejichž interakce s pevnou látkou se díky různému protonovému číslu Z liší. Elektrostatický analyzátor je nastaven tak, aby prošel právě svazek analyzovaných iontů a byly odseparovány všechny ostatní ionty s odlišnou kinetickou energií E/z . V některých uspořádání jsou ještě před degradační fólií nebo za ESA přidávány kvadrupólové magnetické členy pro tvarování svazku.

2.2.5 Detekce

Pro detekci svazku a tedy počtu urychlených iontů měřeného (radio)izotopu se nejčastěji používají různě upravené typy plynových detektorů. Méně často používané polovodičové detektory mají sice

výhodu rychlejší odezvy a lepšího rozlišení, nicméně díky intenzitě svazku u nich dochází k relativně rychlému poškození a ztrátě vlastností. Plynové detektory těmito nedostatky netrpí a vhodnou konstrukcí je možné jejich detekční vlastnosti značně vylepšit. Základní podmínkou je měření celkové energie detekovaného iontu a měrné ztráty jeho energie při průletu plynem dE/dx , díky kterým je možné dále rozlišit mezi izotopem analyzovaného iontu a jeho izobarem. Používají se ionizační komory různých konstrukcí, s jednou či několika sběrnými elektrodami, případně mřížkovou elektrodou (Frischova mřížka). Cílem je dosáhnout co nejvyššího energetického rozlišení při potlačení šumu a zachování rychlosti odezvy.

U AMS používajících nízká urychlovací napětí při měření ^{14}C a obecně u měření izotopů s obtížně separovatelnými izobary (^{10}Be - ^{10}B , ^{36}Cl - ^{36}S) je rozlišení detektoru jedním z podstatných parametrů, neboť má za úkol odlišit a co nejvíce potlačit signál podobných iontů, pro které byly všechny předchozí separace na celé AMS trase stále nedostatečné.

Jako doplňkový detekční systém se v některých případech u AMS s vyšším terminálovým napětím používá detektorů typu TOF (time-of-flight, detektor doby letu), které umožňují další odlišení izotopů od případného vysokého pozadí. Základní práci o TOF hmotnostním spektrometru je (Wiley a McLaren 1955), principy jeho použití jako detektoru v MS byly nověji shrnuty např. v (Guilhaus 1995).

2.3 Současní výrobci a vybraná instalovaná zařízení

Ještě v nedávné době ve světě existovali právě dva výrobci tandemových urychlovačů vhodných pro AMS. Obě firmy mají velmi podobnou nabídku zařízení a kromě AMS se specializovaly i na jiné oblasti využití iontových svazků. Portfolia obou firem obsahují elektrostatische urychlovače, iontové zdroje, iontovou optiku a diagnostiku. Jedná se o High Voltage Engineering Europa (HVE), firmu založenou v roce 1958 se sídlem v Nizozemí a National Electrostatic Corporation (NEC), se sídlem v Middletonu (Wisconsin, USA), založenou v roce 1965. HVE se více specializuje na uniformní systémy, zatímco NEC se více specializuje na řešení na míru. Nicméně obě společnosti ukazují značnou míru flexibility v nabídkách svých systémů.

HVE i NEC mají v nabídce AMS systémy o nižších terminálových napětích, nicméně HVE nabídla první komerční AMS systém o nízkém terminálovém napětí (1 MV) umožňující měření širokého spektra izotopů. NEC oproti tomu nabízí malý „single-stage“ AMS systém bez tandemového urychlovače. V nabídkách obou výrobců nicméně chybělo malé zařízení, které by s dostatečnou citlivostí zvládalo radiouhlíková měření.

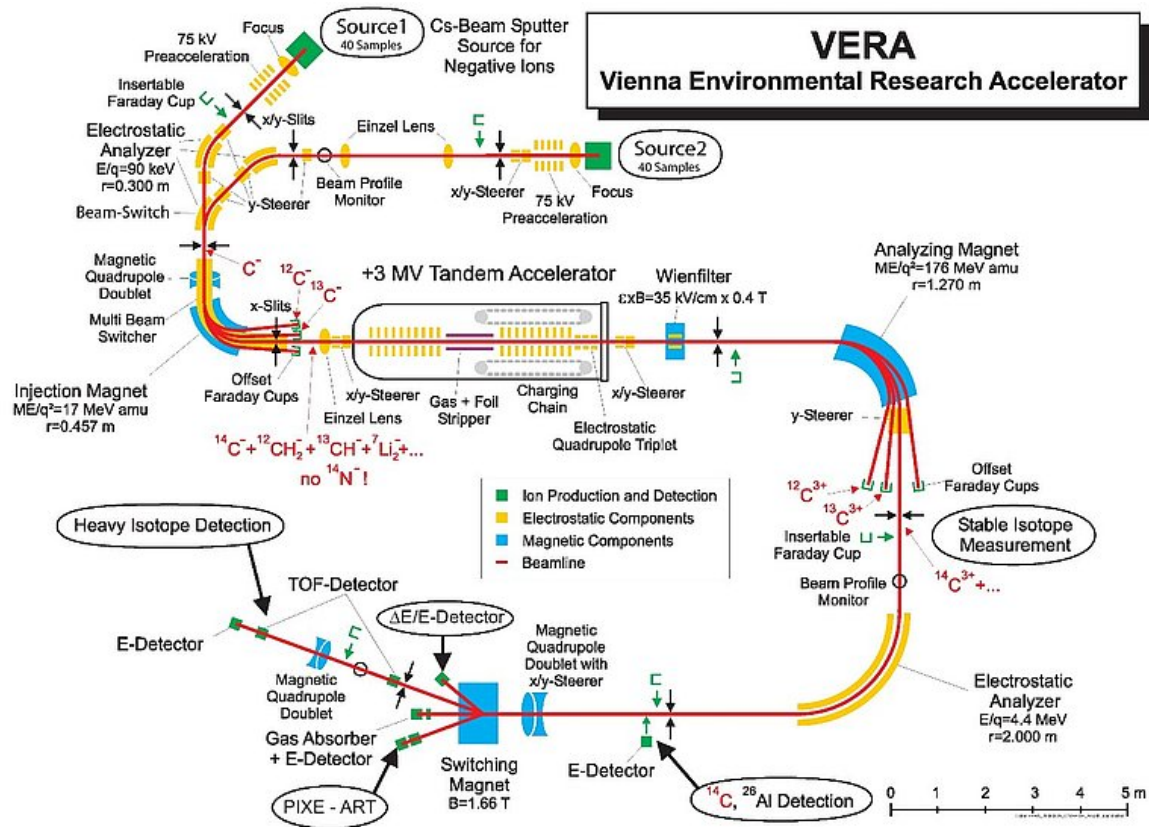
Mezeru na trhu zaplnila až v roce 2012 spinoff firma IonPlus, kterou založila katedra Ion Beam Physics na ETH Zurich s cílem komerčně nabízet vyvíjený malý urychlovač MICADAS (2007) a další příslušenství vlastní výroby a návrhu pro AMS analýzy.

V dalších kapitolách budou představena zařízení, která mají přímý vztah k nabídkám jednotlivých firem a také ke komentovaným publikacím autora.

2.3.1 NEC – VERA

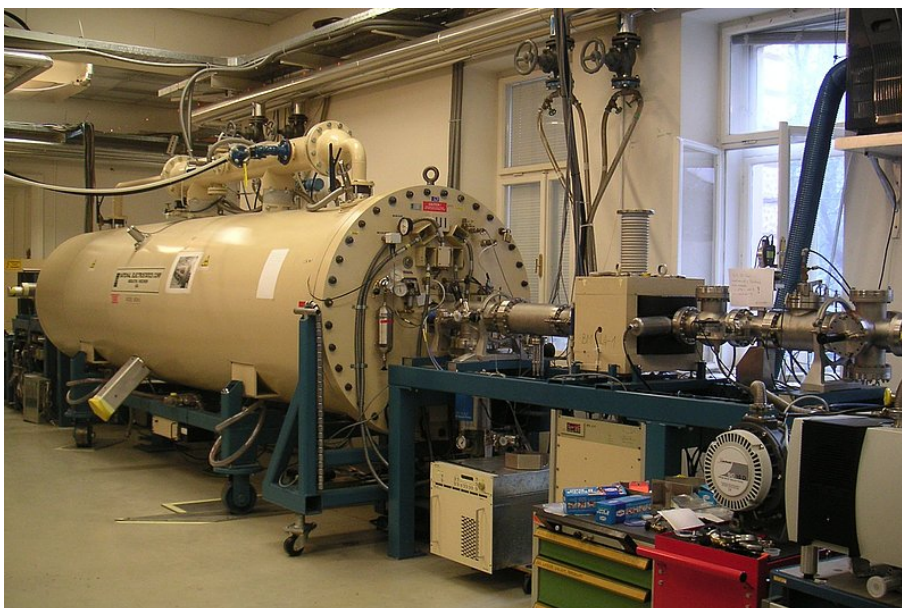
VERA neboli „Vienna Experimental Research Accelerator“ je pracoviště a současně zařízení cílené na AMS a základní studie jaderné fyziky. Využívá 3MV Pelletron – tandemový urychlovač firmy NEC. Celá trasa byla pro AMS postavena v roce 1996, později (2001) byla provedena další vylepšení, která umožňují metodou AMS stanovovat většinu nuklidů v periodické tabulce. Pracoviště založil a dlouhodobě vedl v současné době již emeritní profesor Walter Kutchera, současným vedoucím AMS VERA je dr. Peter Steier. Záměrem pracoviště je rozvoj jak technické tak aplikační stránky AMS, výzkum pokrývá oblasti od archeologie až po klimatický výzkum.

Důraz je také kladen na speciální aplikace v různých oblastech fyziky (astrofyzika, jaderná fyzika), kde jsou využívány výhody urychlovače při studiu reakcí těžkých iontů. V posledních letech je výzkum zaměřen také na detekci a stanovení aktinoidů, zejména ^{244}Pu a ^{236}U , na kterém se podílí i KJCH (viz kap. 5). V oblastech zájmu samozřejmě nechybí ani „klasické“ AMS datovací metody využívající ^{14}C , ^{10}Be a ^{26}Al . Ve všech zmíněných oblastech se VERA úspěšně snaží být průkopníkem nových technologických řešení a limitů dosahovaných AMS.



Obr. 3. Schéma AMS VERA (zdroj <http://isotopenforschung.univie.ac.at/en/vera/>) Popis v textu.

Na Obr. 3. je ukázáno schéma AMS VERA. Zařízení disponuje dvěma césiiovými iontovými zdroji. Emitované záporné ionty jsou urychleny nízkým napětím (75kV) a po vytvarování svazku procházejí elektrostatickým analyzátozem. Separovaný svazek je přepínacím magnetem nasměřován do nízkoenergetického hmotnostního spektrometru. Injektor vybere svazky k urychlení a k měření Faradayovými detektory. Tandemový urychlovač typu Pelletron s terminálovým napětím 3 MV izolovaný SF_6 využívá kombinaci plynového a fóliového stripperu. Výstupní urychlený svazek kladných iontů je opět tvarován, jsou odfiltrovány nežádoucí ionty a svazek vstoupí do analyzátozu. Stabilní izotopy jsou měřeny v sadě Faradayových detektorů, radioizotopy pokračují do dalšího elektrostatického analyzátozu a dále buď do plynového detektoru nebo jsou, v případě těžkých izotopů – hlavně aktinoidů, směřovány do poslední části trasy obsahující sadu různých typů detektorů včetně TOF.



Obr. 4. Pelletron a část trasy AMS VERA (zdroj <http://isotopenforschung.univie.ac.at/en/vera/>)

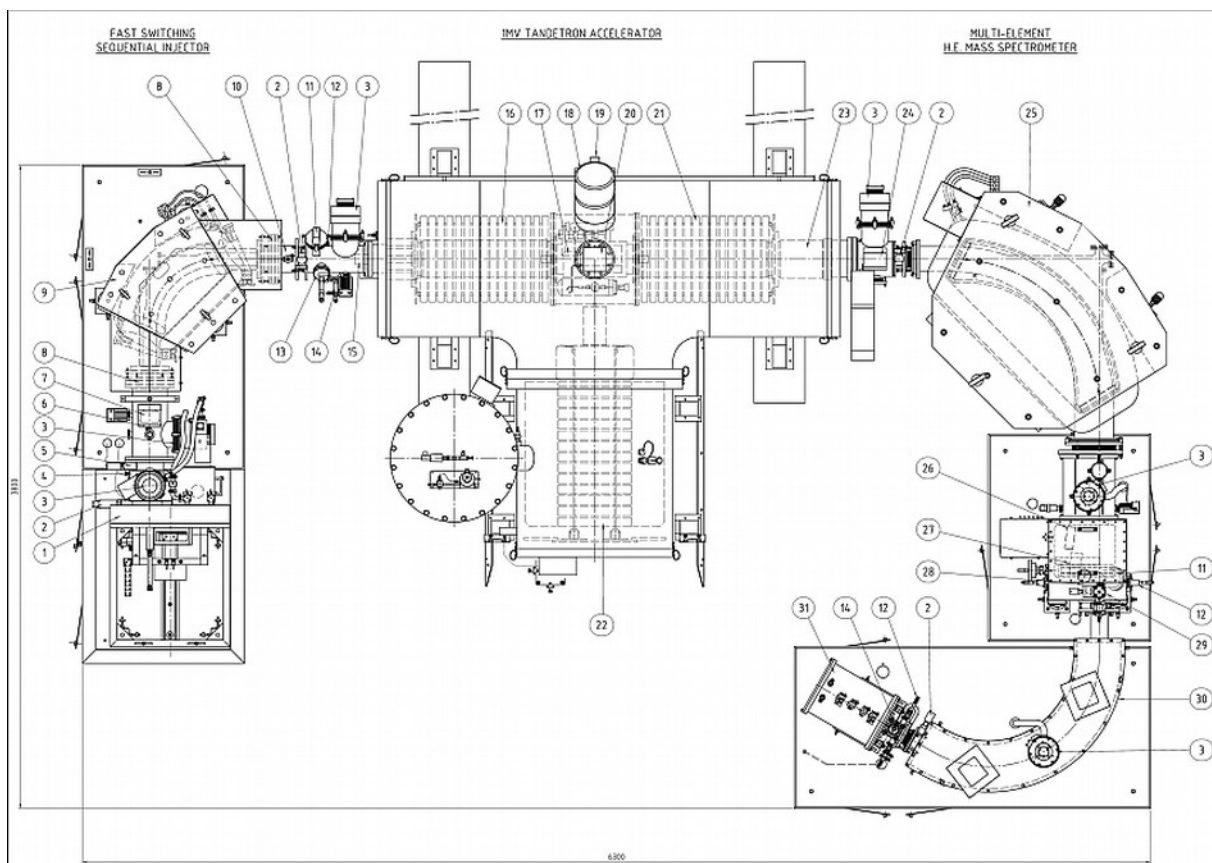
2.3.2 HVE – CNA Sevilla

Centro Nacional de Aceleradores (CNA, Sevilla, Španělsko) bylo založeno v roce 1998 pro rozvoj a využití urychlovačových technologií. Centrum disponuje mezi jinými 3MV urychlovačem typu van de Graaff, 18MeV cyklotronem IBA a 1MV Tandetronem – tandemovým urychlovačem typu Cockcroft-Walton od HVE – pro AMS. Tento 1MV urychlovač byl instalován v roce 2005 jak první kompaktní AMS zařízení od HVE o nízkém napětí zamýšlené jako multiprvkové AMS. V roce 2006 byla SARA (Spanish Accelerator for Radionuclides Analyses) plně funkční a používána pro rutinní měření.

Součástí AMS SARA jsou i silnější magnety na míru konstruované tak, aby bylo možné měřit i těžké ionty ^{129}I a izotopy Pu. Cesiový iontový zdroj do zásobníku pojme až 200 vzorků. Pro konečnou detekci je použita plynová ionizační komora se dvěma anodami a okénkem o tloušťce 75nm ze Si_3N_4 .

Původní konstrukce od HVE počítala s měřením ^{10}Be , ^{14}C , ^{26}Al , ^{129}I a izotopů Pu, ale dalším vývojem AMS SARA i metod přípravy vzorků jsou v CNA postupně zaváděna měření ^{41}Ca , ^{36}Cl , ^{236}U a ^{237}Np . Pro přípravu vzorků jsou k urychlovačové laboratoři připojeny radiochemická a radiouhlíková laboratoř a to i formou služby pro externí zájemce o analýzy.

CNA plánuje kromě zakoupení automatické grafitizační jednotky AGE (kap. 4.5) i zakoupení urychlovače MICADAS (kap. 2.3.3), aby mohla uspokojit poptávku po ^{14}C analýzách.



Obr. 5. Nákres IMV AMS systému od HVE s Tandetronem.

2.3.3 IonPlus – MICADAS

Kompaktním a flexibilním zástupcem malých AMS zařízení je tzv. „Mini radioCARbon DAting System“ (MICADAS) vyvíjený v Laboratory of Ion Beam Physics na ETH v Curychu, Švýcarsko (Synal et al. 2007). Jedná se o AMS o rozměrech cca 2,3x3m a terminálovém napětí 200kV. Zařízení je nabízeno už od roku 2008, platforma je průběžně vylepšována, jsou snižovány detekční limity a navyšováno terminálové napětí až na 300kV. Fotografie MICADAS je uvedena na Obr. 6.

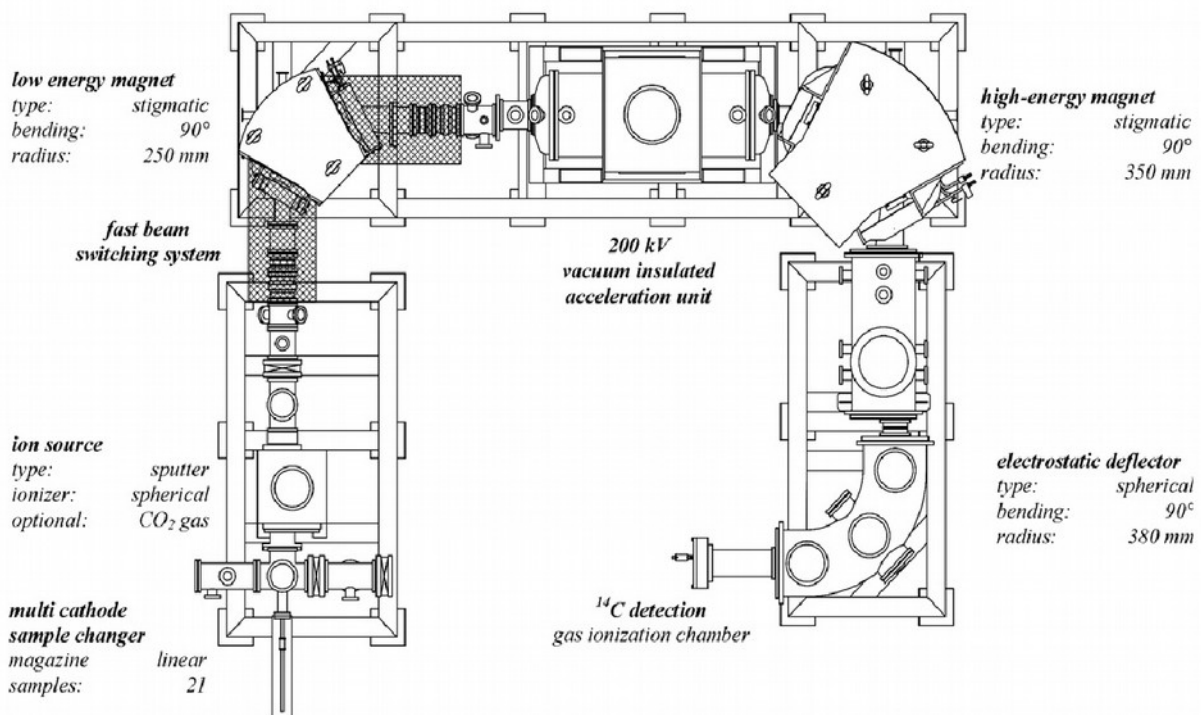
Vzhledem k tomu, že MICADAS byl použit pro měření většiny ^{14}C vzorků v této práci a jejich příprava byla pro toto zařízení optimalizována, bude v následujícím textu popsán detailněji a to i jako příklad malých AMS zařízení.

Vývoj AMS techniky je velmi progresivní a kromě vylepšování běžných parametrů měření (účinnost, transmise, detekce, limity) směřuje také k zařízením, které by měly svými provozními parametry umožnit další rozšíření metody. Jedná se hlavně o lepší správu a ovladatelnost spojenou s větším měřicím výkonem zařízení. Nicméně, jak autoři zmiňují, cíl „stolního“ AMS zařízení zatím dosažen nebyl, i když se na něm intenzivně pracuje – Obr. 8. a (Seiler et al. 2013).

Koncept MICADAS využívá ionizace do +1 stavu, kdy jsou molekulární interference potlačovány rozpadem molekul mnohonásobnými srážkami ve stripperu. Tato technika dokáže snížit pozadí interferujících molekul na úroveň, kdy je již možné měřit a datovat přírodní vzorky. MICADAS je na AMS poměry velmi malé zařízení o rozměrech 2,5 x 3 m (Obr. 7.) a tyto rozměry byly dosaženy díky několika inovacím – použitím malého elektrostatického urychlovače (1,1 x 0,6 m) spolu s na míru konstruovanými hmotnostními spektrometry a iontovým zdrojem.



Obr. 6. Pohled na MICADAS ve směru od iontového zdroje (zdroj: Ionplus AG, <http://www.ionplus.ch/products/micadas/>)



Obr. 7. Náskres MICADAS, rozměry zařízení jsou 2,5 x 3 m². Bližší popis v textu. (Synal et al. 2007)

Iontový zdroj (cesium sputter ion source) je navržen tak, aby při minimálních rozměrech umožnil zpracování velkého množství vzorků a to bez nutnosti celý zdroj otevírat. Systém vakuových komor dovoluje výměnu kazety s terčí i za běhu stroje. Zdroj i celý MICADAS má vnější povrch uzemněný, vysoká napětí jsou přiváděna dovnitř zařízení a izolována vakuem. Iontový zdroj využívá svazku Cs^+ iontů urychlovaných napětím mezi 5 – 12kV na terč se vzorkem. Generované negativní ionty mohou být extrahovány napětím až 40kV, a pro uhlíkové terče svazek negativních iontů běžně dosahuje proudů 30-100 μA .

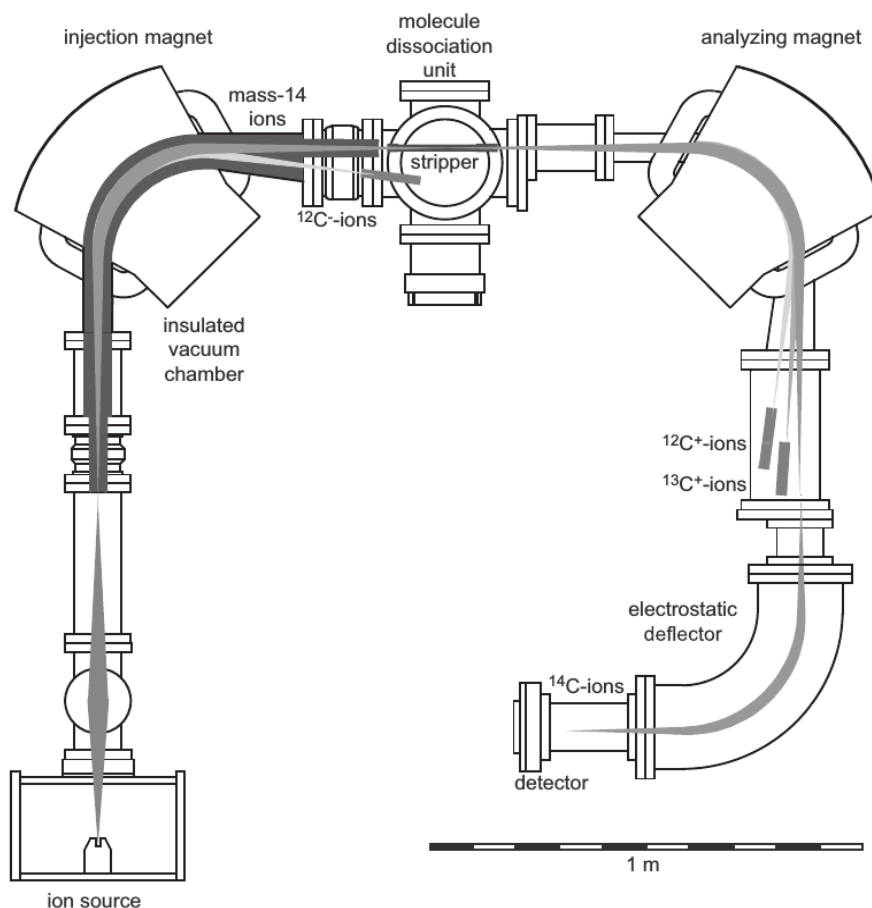
Měnič vzorků obsahující 21 pozic pro vzorky je umístěn v oddělené komoře. Vzorky jsou do iontového zdroje zasouvány pomocí pneumatického pístu ukončeného bajonetovým zámkem. Kromě měření pevných vzorků umožňuje iontový zdroj přímé měření plynného CO_2 přiváděného do prostoru terče kapilárou. Měření plynných vzorků vyžaduje dodatečné zařízení popsané zde (Ruff et al. 2007; Fahrni et al. 2013; Wacker et al. 2013a; Ruff et al. 2010) a později vyvinuté do komerčně nabízené podoby jako GIS (Gas Interface System, <http://www.ionplus.ch/products/gis/>). Přímé měření CO_2 umožňuje zkrátit dobu analýzy a měřit vzorky o hmotnostech menších jak 50 μg .

Hmotnostní spektrometr v nízkenergetické části MICADAS je složen ze 3 základních částí – injektoru (90° magnet, „low energy magnet“) o poloměru 250 mm, přepínače iontového svazku (fast beam switcher) a Faradayova detektoru, které jsou umístěny v ohniskových rovinách magnetu, respektive v jeho vstupní ohniskové a výstupní obrazové rovině. Vychylovač svazku vnějším napětím mění parametry svazku na vstupu do injektoru s volitelnou frekvencí a to tak, aby vychýlený svazek $^{12}\text{C}^-$ směřoval přímo do Faradayova detektoru za injektorem umístěného mimo podélnou osu, který měřením proudu svazku umožňuje sledovat emisi zdroje a proud svazku vstupujícího do urychlovače. Svazek je tak do urychlovače směřován (injektován) ve velmi krátkých pulsech.

V urychlovači o maximálním terminálovém napětí 200kV prolétá svazek negativních iontů plynovou komůrkou (stripper) s nastavitelným nízkým tlakem N_2 , kde dochází ke kolizím negativních molekulárních a atomárních iontů svazku s molekulami dusíku. Výsledkem je svazek kladných iontů s minimálním zastoupením nežádoucích molekulárních izobarických částic. Přebytečný dusík ze stripperu je odsáván třemi turbomolekulárními pumpami, které postačují k udržení nezbytného vakua v ostatních částech urychlovače.

Svazek opouštějící urychlovač je dále analyzován v achromatickém hmotnostním spektrometru, kde na 90° magnetu o poloměru 350 mm (analyzátor, high-energy magnet) dojde k separaci iontů na základě m/z poměru. V ohniskové rovině jsou opět instalovány Faradayovy detektory pro měření proudů již separovaných iontových svazků ^{12}C , ^{13}C a také $^{13}\text{C}^+$ iontů vzniklých fragmentací z původních $^{13}\text{CH}^-$ molekul, které byly do urychlovače injektovány společně se ^{14}C . Tento třetí detektor se nachází přímo mezi detektory ^{12}C a ^{13}C a jeho měřené hodnoty jsou používány při korekcích pozadí. Poměr měřených proudů ^{12}C a ^{13}C dává také přímo isotopický poměr $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ nezbytný pro korekce měřeného poměru $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ (viz kap 4.1).

Svazek dále prochází elektrostatickým 90° analyzátozem (ESA, „electrostatic deflector“), kde dojde k finálnímu „vyčištění svazku“ (E/z separace) a svazek ^{14}C iontů vstupuje do koncového detektoru. K detekci se využívá plynová ionizační komora s okénkem o rozměrech 5x5 mm a tloušťce 50 nm z nitridu křemíku (Si_3N_4). Detektor je plněný isobutanem o volitelném tlaku (přibližně 2 kPa). Detekční systém MICADAS je průběžně vylepšován za účelem zlepšení energetického rozlišení detektoru a snížení pozadí.



Obr. 8. *μCADAS – schematický nákres (Synal et al. 2013)*

V současné době je na ETH vyvíjen ještě menší systém, na jehož vývoji jsou využívány poznatky získané právě konstrukcí a provozem MICADAS – Laboratory of Ion Beam Physics vyrobila několik strojů s různým zaměřením, než byla založena společnost IonPlus AG, která vývojově nejmladší verzi MICADAS vyrábí již čistě na komerční bázi. Toto zařízení již není přímo urychlovačový hmotnostní spektrometr a i sami vývojáři používají zkratku (A)MS. Jedná se o *μCADAS* – micro Carbon Dating System (Synal et al. 2013), Obr. 8. a a <http://www.ams.ethz.ch/research/instrument/myCADAS/index>). Zařízení již využívá pouze 2 hmotnostní spektrometry zapojené v sérii, kdy k urychlování iontů a destrukci molekulárních iontů stačí nízké urychlovací napětí přímo z iontového zdroje (^{14}C ionty o energii 45 keV), použití He místo N_2 pro kolizní fragmentaci molekulárních iontů a aplikaci dodatečných napětí potlačující rozptyl fragmentů molekulárních iontů.

3 Analýza metodou AMS

3.1 Požadavky na použití AMS

Odhlédně-li se od ceny a samotného provozu zařízení, je využití AMS pro analytickou praxi limitováno několika faktory. Měření AMS musí – vzhledem ke své ceně - poskytovat dostatečnou výhodu v citlivosti stanovení, době měření nebo množství nezbytného vzorku proti ostatním analytickým metodám.

Pro dosažení nízkých detekčních limitů metody AMS vhodných i pro stanovení ultrastopových koncentrací radionuklidů na úrovních jejich přirozeného zastoupení je třeba zajistit splnění čtyř následujících podmínek (Synal 2013):

1. Potlačení interferencí iontů jaderných izobarů
2. Potlačení interferencí od molekulárních iontů o stejné hmotnosti
3. Dosažení dostatečného hmotnostního rozlišení pro měřený prvek
4. Spolehlivý postup normalizace naměřených dat ke zvolenému standardu

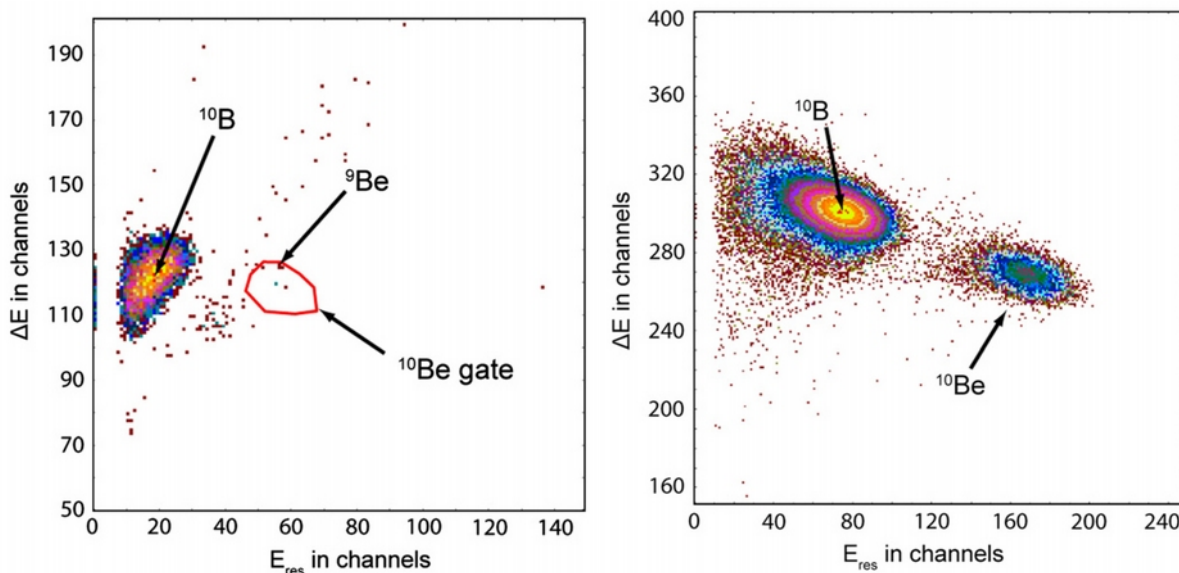
Z chemického pohledu je využití AMS limitováno možnostmi separace měřeného prvku, jeho převedením do terče, v případě radionuklidů bez stabilního izotopu nalezením vhodného neizotopického nosiče nebo stopovače.

3.1.1 Potlačení izobarických interferencí

Isobarické a molekulární interference jsou jedním z největších omezení AMS měření, jako je tomu u všech hmotnostně spektrometrických metod. Při vyšších terminálových napětích může být většina nebo i prakticky všechny molekulární interference potlačeny a to díky dodatečné ionizaci a změnám náboje iontů ve svazku – toto je velká výhoda AMS proti běžným MS při analýze stopových prvků. Při nízkých napětích jsou využívány různé druhy pevných nebo plynných stripperů (viz kap. 2.2.3), kde díky srážkám záporných iontů dochází k odstranění nadbytečných elektronů a následnému rozpadu molekuly. Obdobným způsobem jsou potlačovány interference izobarických iontů, které jsou obecně mnohem významnější překážka.

Hmotnostně se jaderné izobary liší jen málo a i hmotnostní spektrometr s vysokým rozlišením je schopen rozdělit jen srovnatelné intenzity svazku. Ve většině případů je však zastoupení nechtěného izobaru o několik řádů vyšší a je možné je minimalizovat pouze součinností chemických metod při přípravě terče, využitím interakce urychlených iontů závislé na Z (stripper, degradační folie, plynem plněné magnetické spektrometry) v několika krocích v celé trase svazku z iontového zdroje až do vhodného typu detektoru (kap. 2.2.5), případně využitím jiného, více selektivního iontového zdroje. Zmíněné úpravy AMS pro potlačení izobarických interferencí ilustrují následující příklady a také kapitoly o ^{14}C a ^{236}U věnované komentovaným pracím.

Při stanovení stopového ^{10}Be , které se v přírodních vzorcích obvykle vyskytuje v izotopickém poměru na úrovních $10^{-12} - 10^{-14}$, je velmi problematický izobar ^{10}B (19,9%, stabilní). Na úrovni měřených izotopických poměrů a koncentrací ^{10}Be je ^{10}B prakticky všudypřítomný izotop. Měření na systémech s vysokým terminálovým napětím mají lepší separační podmínky, nicméně jsou velmi náročná na instrumentální vybavení a konstrukci měřicí trasy – např. (Maden et al. 2004) Jednu z možností separace zmíněných isobarů pro urychlovače s nízkým terminálovým napětím navrhli (Müller et al. 2008, 2010a, 2010b) na urychlovači AMS Tandy na ETH Zurich (~0,6 MV).



Obr. 9. Rozdíly v detekci ¹⁰Be na AMS Tandy před a po úpravě trasy (Müller et al. 2008)

Na Obr. 9. je vidět rozdíl při detekci ¹⁰Be v AMS Tandy s nízkým terminálovým napětím, kdy byla pro lepší separaci ¹⁰Be dodána do cesty svazku stripovací/degradační folie a před detektor byl nainstalován dodatečný separační magnet. Ve výsledku byl signál ¹⁰Be zcela separován od interferujících signálů ¹⁰B a ⁹Be.

Stanovení ³⁶Cl metodou AMS je jedna z mála možností, jak tento izotop stanovit v jeho přírodních koncentracích, kdy se izotopický poměr ³⁶Cl/Cl pohybuje až v řádech 10⁻¹⁴ (Santos et al. 2004; Synal et al. 1994; Jiang et al. 2004). Hlavním interferentem jeho stanovení je nuklid ³⁶S. Vzhledem k tomu, že se koncentrace chloru a síry si jsou v obvyklých vzorcích blízké, je nezbytné separovat síru již v procesu přípravy vzorků a používat materiály (držáčky terčových vzorků, chemikálie), které síru neuvolňují a samozřejmě nevnašejí do vzorků cizí ³⁶Cl. Obvyklá metoda separace síry a chlóru respektive síranů a chloridů spočívá v několikanásobném srážení BaSO₄. Tato metoda však z principu srážení a koncentrací složek definovaných součinem rozpustnosti BaSO₄ ne vždy dokáže odstranit síru na požadované úrovni pozadí (cca 10⁻¹⁵). Další nevýhodou je velká pracnost, časová náročnost (několik dní) a malý koncový výtěžek chloridů. Kromě různých fyzikálních způsobů redukce izobarického pozadí založených na využití různých druhů stripperů je možné jako příklad uvést metodu využívající měniče iontů, kdy jsou síranové ionty sorbovány na koloně a odseparované chloridové ionty vysráženy pomocí AgNO₃. Tato procedura je mnohem rychlejší (6 hodin) a výtěžky chloridů jsou vyšší než 90% (Jiang et al. 2004). Další používanou možností separace stopového chloru bez nežádoucí síry je například převedení chloru do plynného stavu.

Výše zmíněné chemické metody dokáží spolu s úpravami a laděním systému potlačit izobarickou interferenci síry tak, že je možné měřit ³⁶Cl/Cl až na úrovních 10⁻¹⁵.

Na základě separace stopových množství ⁶³Ni od mateřského nuklidu a izobarického interferentu ⁶³Cu (Marchetti et al. 1997) bylo možné stanovit tok rychlých neutronů při explozi atomové bomby v Hirošimě v různých vzdálenostech od hypocentra výbuchu (Straume et al. 2003). Spolu s analýzami ³⁶Cl a ⁴¹Ca tak mohly být modelovány toky a celkové dávky z neutronového ozáření. Pro separaci ⁶³Ni byla využita kombinace elektrochemické separace Ni-Cu a destilace produktu ve formě Ni(CO)₄. Účinnost této separace přímo souvisela s možností ⁶³Ni měřit s potřebným detekčním limitem.

Využití záporně nabitých fluoridových molekulárních iontů místo iontů obsahujících vodík nebo kyslík umožnilo měřit některé nuklidy i na AMS s nízkým terminálovým napětím nebo zlepšit detekční limity potlačením izobarických interferencí. Jedná se například o měření ¹⁰Be (Wacker et

al. 2004), ^{41}Ca (Kubik a Elmore 1989) a ^{236}U (Wang et al. 2013), kde je dobře patrné, že hledání vhodných molekulárních iontů a jejich příprava vyžaduje dobrou návaznost laboratorní přípravy a fyziky měření.

3.1.2 Normalizace výsledků

Vzhledem k tomu, že v trase svazku dochází ke změnám izotopického poměru měřeného prvku, je třeba absolutní měřené veličiny – četnost impulsů a proud iontového svazku vztáhnout na hodnoty získané měřením standardu o známém izotopickém složení. Ze změn, ke kterým v izotopickém složení vzorku standardu dojde, jsou pak za předpokladu dostatečné stability celého zařízení během měření vzorku a standardu vypočteny normalizační faktory pro měřené hodnoty jednotlivých izotopů. Stabilitu a vztažitelnost měřených hodnot je třeba zajistit konstrukcí zařízení a průběžným měřením proudu iontového svazku referenčního iontu před vstupem a po výstupu z urychlovače (viz kap. 2.2). Aby byla zajištěna konzistence naměřených dat, v sadě měřených vzorků je vždy měřeno několik vhodně řazených standardů a požadových vzorků. Normalizace měřených dat bude blíže popsána na případě ^{14}C v příslušných kapitolách.

3.2 Nuklidy pro AMS

Při srovnání AMS s radiometrickými metodami (spektrometrie záření alfa a gama nebo LSC) je hlavním určujícím faktorem poločas daného izotopu a jeho izotopické zastoupení, respektive z těchto veličin vycházející měrná aktivita nuklidu. Další parametr, jako je například emise vhodně měřitelného záření a účinnost jeho detekce, výhodnost dané metody v jednom nebo opačném směru příliš nezmění.

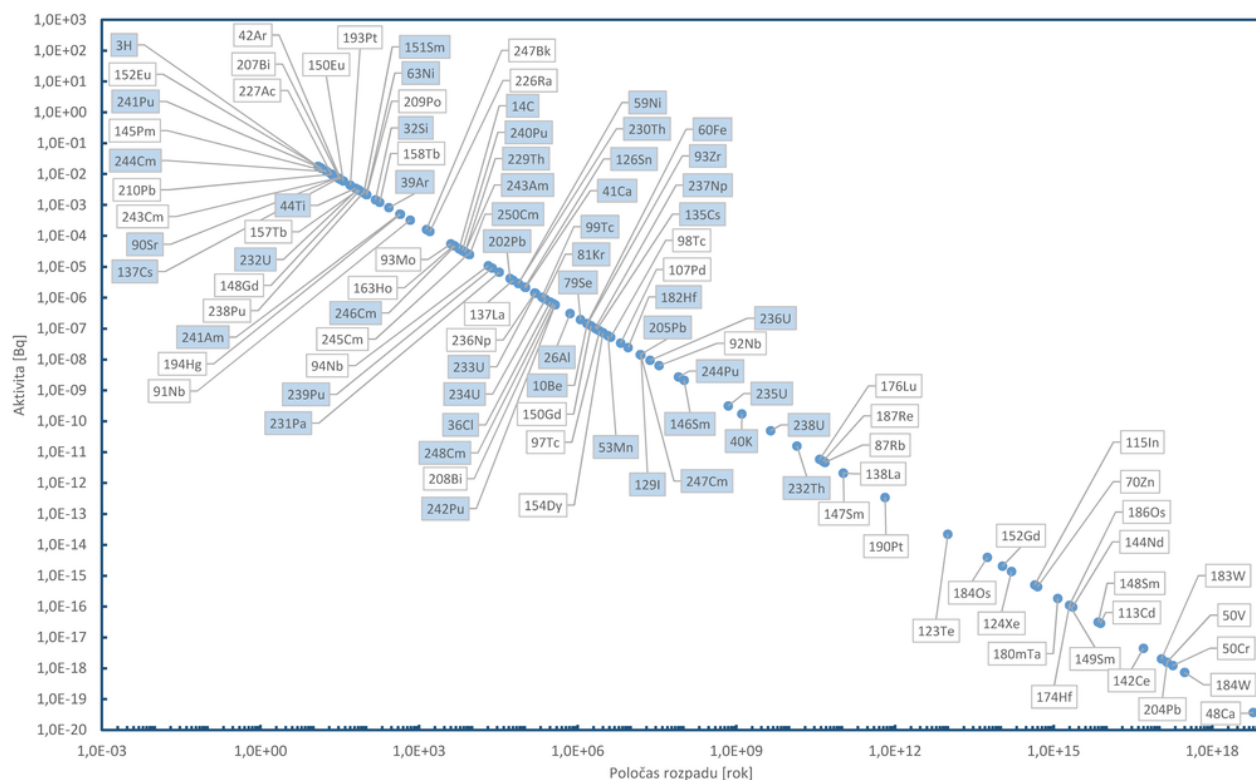
Nejčastěji uváděný příklad srovnání radiometrického a AMS stanovení se pochopitelně týká ^{14}C . Přírodní izotopický poměr $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ je přibližně 10^{-12} , poločas ^{14}C je 5730 let a nuklid emituje měkké záření β^- o maximální energii $E_{\beta_{\text{max}}} = 256 \text{ keV}$. Konvenční metodou jeho stanovení je kapalinná scintilační spektrometrie, kdy je do vzorku možné převést obvykle 1-5 g uhlíku v různých chemických formách. 1 g přirozené směsi uhlíku obsahuje přibližně 10^{10} atomů ^{14}C , aktivita tohoto množství je 55 mBq. Účinnost měření na LSC je obvykle mezi 50-80 % a tak je měřená četnost $\sim 0,03 \text{ s}^{-1}$. Pro dosažení chyby 1 % (10^4 impulsů) je třeba měřit ~ 4 dny. Pro dosažení chyby 1 ‰ (10^6 impulsů) je třeba měřit asi 1 rok.

Do terčíku AMS je obvykle nalisováno jeden až několik miligramů terčového materiálu. V 1 mg přirozeného uhlíku se nachází $\sim 10^7$ ^{14}C . I při nízké účinnosti iontového zdroje a následné transmisí transmisí iontů ^{14}C z terče do detektoru (obvykle celkem 1-10 %) je během měření do detektoru převedeno 10^5 - 10^6 částic ze vzorku. Podle množství vzorku a nastavení systému je měření s chybou 1 ‰ dokončeno v řádu hodin.

Je jasné, že pro radionuklidy s kratším poločasem nebo mnohem vyšším poměrným zastoupením bude od určité měřené aktivity radiometrické stanovení výhodnější, většinou od aktivit desetin až jednotek Bq. Tyto a vyšší aktivity není vhodné na AMS zařízení určeném pro datování vůbec měřit, neboť může dojít k vnitřní kontaminaci zařízení a například při datování k nežádoucímu „omládnutí“ jiných vzorků s původně mnohem nižšími aktivitami měřeného nuklidu.

Výše popsaná situace je pro nuklidy s poločasem delším 10 let ukázána na Obr. 10. Výpočet vychází ze statistiky měření a tedy potřeby detekovat 10000 impulsů pro měření s chybou 1 %. Při konzervativním odhadu účinnosti detekce částic původně přítomných ve vzorku $\sim 0,001$ musí být ve vzorku přítomno 10^7 částic. Aktivita tohoto počtu částic je uvedena na ose Y v závislosti na poločasu radionuklidu. Při obvyklé hmotnosti AMS vzorku 1 mg je možné hodnoty vynásobit příslušným faktorem odpovídajícím hmotnosti obvyklých radiometrických vzorků a účinnosti radiometrického měření jednotlivých radionuklidů. Významným faktorem je zastoupení měřeného

radionuklidu ve vzorku a v jeho izotopické směsi. Primordiální a některé přirozené radionuklidy lze chemicky separovat a získat v čisté formě a tedy relativně zvýhodnit radiometrické měření – jak je dobře vidět například u ^{238}U či ^{232}Th . Pro měření stopových koncentrací v přírodních vzorcích to však pro radiometrická měření může znamenat zpracování velkých množství vzorků.



Obr. 10. Aktivity [Bq] radionuklidů vztahované na 10^7 atomů vynesené proti jejich poločasů [rok]. Modře jsou zvýrazněny nuklidy měřené AMS (Kutschera 2013b). Jsou uvedeny nuklidy s poločasem rozpadu v intervalu 10 - 10^{18} let a bez nuklidů v izomerních stavech. (zdroj: L.P. Ekström and R.B. Firestone, *WWW Table of Radioactive Isotopes, database version 2/28/99* from URL <http://ie.lbl.gov/toi/index.htm>) Diskuse v textu.

Na Obr. 10. jsou zvýrazněny nuklidy, které byly (Kutschera 2013b) měřeny metodou AMS. Je vidět, že se jedná o významný počet zvláště v intervalu poločasů $10^2 - 10^{10}$ let. Vývoj metody stále pokračuje a k rutinně či experimentálně měřeným izotopům jsou postupně přidávány další, nicméně v periodické tabulce stále zůstává více jak 20 prvků s dostatečně dlouhým poločasem, u kterých se čeká na další vývoj jak ze strany jejich stanovitelnosti, tak využití výsledků analýzy. Pro lepší orientaci z chemického pohledu jsou prvky s izotopy v intervalu poločasů 10 - 10^8 let a informace o jejich měření metodou AMS uvedeny v periodické tabulce na Obr. 11. Je vidět, že na vývoj a využití analýzy čekají zejména lanthanoidy a těžší přechodné kovy.

H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	Ln	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	An	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	113	114	115	116	117	118	
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Obr. 11. Prvkové zastoupení měřených nuklidů v rámci periodické tabulky (Němec a John 2010). Jsou zvýrazněny prvky s izotopy o poločasech v intervalu 10-10⁸ let. Data vycházejí z volně dostupných dat Lawrence Livermore National Laboratory, Google a (Kutschera 2013b).

Vzhledem k rozsahu problematiky a množství stanovovaných radionuklidů není v rámci tohoto přehledu možné komentovat stanovení izotopů všech vyznačených prvků z Obr. 10. a Obr. 11. Kromě přehledných článků týkajících se této problematiky (Fifield 2000, 1999; Hellborg et al. 2003; Hellborg a Skog 2008; Hou a Roos 2008; Jull 2013; Kutschera 2013b, 2013a; Skipperud a Oughton 2004; Tuniz 2001). Stručný přehled oblastí, ve kterých hraje AMS nezastupitelnou roli, a výčet nejčastěji stanovovaných radionuklidů v dané oblasti je uveden v Tabulce 1.

Tabulka 1: Oblasti využití AMS (Kutschera 2013b, 2013a)

Atmosféra	
Antropogenní a kosmogenní radionuklidy v atmosféře (produkce, chování, rezervoáry)	³ H, ⁷ Be, ¹⁰ Be, ¹⁴ C, ²⁶ Al, ³² Si, ³⁶ Cl, ³⁹ Ar, ⁸¹ Kr, ⁸⁵ Kr, ¹²⁹ I
Chování a chemie stopových plynů (CO ₂ , CO, CH ₄ ...), vliv spalování fosilních paliv	¹⁴ C
Transport a původ aerosolů	¹⁴ C, ¹⁰ Be
Změny a míchání stratosférického a troposférického vzduchu	⁷ Be, ¹⁰ Be, ¹⁴ C
Biosféra	
Datování v archeologii a příbuzných oblastech	¹⁴ C, ⁴¹ Ca
Datování a tvorba kalibrační křivky pomocí letokruhů, korálů, sladkovodních a oceánských sedimentů a krasových usazenin	¹⁴ C, isotopy U, Th, Pu
Studie forenzní medicíny využívající „bombový pík“	¹⁴ C
In vivo stopovací studie rostlin, zvířat a lidí, „microdosing“.	¹⁴ C, ²⁶ Al, ⁴¹ Ca, ⁷⁹ Se, ⁹⁹ Tc, ¹²⁹ I
Hydrosféra	
Datování spodních vod	¹⁴ C, ³⁶ Cl, ³⁹ Ar, ⁸¹ Kr, ¹²⁹ I
Studium oceánského proudění	¹⁴ C, ³⁹ Ar, ⁹⁹ Tc, ¹²⁹ I, ²³¹ Pa, ²³⁶ U
Paleoklimatické studie sladkovodních a oceánských sedimentů	¹⁴ C
Kryosféra	
Paleoklimatické studie ledovců a polárního ledu	¹⁰ Be, ¹⁴ C, ²⁶ Al, ³² Si, ³⁶ Cl, ³⁹ Ar, ⁸¹ Kr

Variace intenzity slunečního/kosmického záření	^{10}Be , ^{14}C , ^{36}Cl
Identifikace a studium „bombového píku“ a zkoušek jaderných zbraní	^{36}Cl , ^{41}Ca , ^{129}I , aktinoidy
Litosféra	
Datování expozice a eroze povrchů hornin	^{10}Be , ^{14}C , ^{26}Al , ^{36}Cl
Monitoring neutronového toku v uranových minerálech	^{236}U
Paleoklimatické studie spraší a usazenin, studie subdukce tektonických desek pomocí analýz magmatických hornin	^{10}Be , ^{14}C
Geochronologie, datování stáří hornin	Izotopy U, ^{230}Th , ^{231}Pa , ^{40}K , ^{147}Sm , ^{14}C ...
Kosmosféra	
Kosmogenní radionuklidy v meteoritech a jiných extraterestrických materiálech	^{10}Be , ^{14}C , ^{26}Al , ^{36}Cl , ^{41}Ca , ^{44}Ti , ^{59}Ni , ^{60}Fe , ^{129}I
Pozůstatky projevů blízkých supernov na Zemi	^{60}Fe , ^{146}Sm , ^{182}Hf , ^{244}Pu , ^{247}Cm
Poměry stabilních izotopů v pre-solárních materiálech	izotopy Pt, Os
Geochemická detekce solárních neutrin	^{99}Tc , ^{205}Pb
Hledání supertěžkých prvků a exotických částic v přírodě	Eka-Th, Eka-Bi ...
Technosféra	
Výpusti z jaderných elektráren	^{85}Kr , ^{99}Tc , ^{129}I
Stanovení poločasů	^{32}Si , ^{41}Ca , ^{44}Ti , ^{60}Fe , ^{79}Se , ^{126}Sn
Měření teploty plazmy při termojaderné fúzi	^{26}Al
Měření neutronového toku při explozi jaderné bomby v Hirošimě	^{36}Cl , ^{41}Ca , ^{63}Ni
Studie reakcí pro jadernou astrofyziku	^{10}Be , ^{14}C , ^{26}Al , ^{36}Cl , ^{41}Ca , ^{44}Ti , ^{55}Fe , ^{59}Ni , ^{63}Ni , ^{68}Ge , ^{146}Sm , ^{202}Pb , $^{209\text{m}}\text{Bi}$, ^{230}Th , ^{231}Pa
Záruky o nešíření jaderných materiálů	^{233}U , ^{236}U , ^{237}Np , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{242}Pu , ^{244}Pu , izotopy Sm

3.3 Příprava vzorků k měření stopových koncentrací

Při separaci a následném měření ultrastopových koncentrací (Obr. 12.) se množství látky pohybuje v blízkosti nebo i pod hranici tzv. koncentrace všudypřítomnosti, která se pro většinu prvků uvažuje na úrovních pod $1 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$. AMS je relativní analytická metoda, která měří poměr zvolených izotopů vůči stejnému poměru ve standardu. Díky velmi vysokému hmotnostnímu rozlišení a separaci interferujících iontů dokáže měřit izotopické poměry hluboko pod často hraniční hodnotou 10^{-10} a to ve vzorcích o hmotnostech v intervalu jednotek $10^{-5} - 10^{-3}\text{g}$. Současně však platí, že na těchto úrovních koncentrací radionuklidů a velikosti vzorku jsou odběr a příprava vzorku kritické kroky, kdy je velmi jednoduché do vzorku zanechat analyzovaný radionuklid z externího zdroje v koncentraci blízké nebo vyšší jeho původní ultrastopové koncentraci. Stanovení izotopických poměrů urychlovačovou hmotnostní spektrometrií dává v této situaci jen malou výhodu neboť je třeba zajistit „pouze“ neměnnost izotopického složení vzorku respektive separovaného chemického individua. V případě, kdy je analyzovaná koncentrace v blízkosti nebo pod úrovní koncentrace všudypřítomnosti, je třeba velmi pečlivě zvážit přínos takové analýzy, obtíže plynoucí z potenciální kontaminace při odběru a zpracování vzorku a tedy spolehlivosti získaného výsledku. Problém výběru individua k měření a hrozba kontaminace jinak zůstává. Tato situace je velmi dobře patrná například při analýzách přírodního ^{236}U (viz kap. 5).

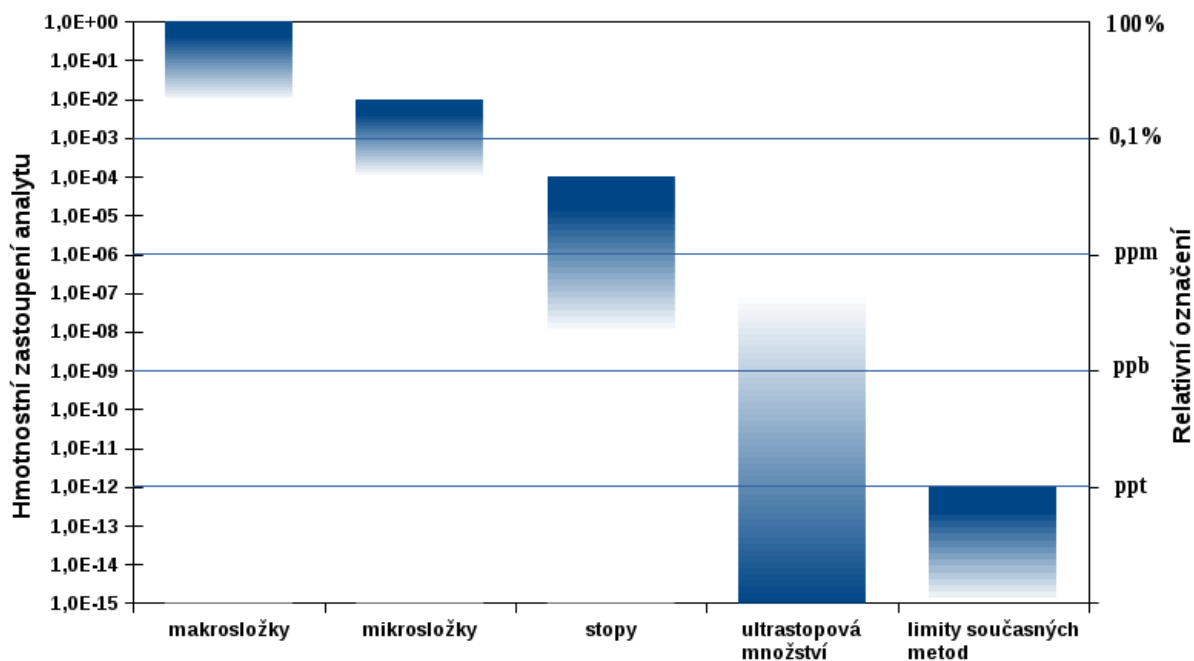
Právě vzhledem k možným obtížím při analýzách v blízkosti koncentrace všudypřítomnosti je třeba přizpůsobit a dopředu plánovat jednotlivé kroky analytického postupu. Plánování postupů a zdroje

chyb v jednotlivých krocích stopových analytických metod dobře shrnují například již starší, ale přehledné studie (Veselý 1984; Veselý et al. 1986) nebo (Hoenig 2001), který doporučuje postupovat podle následujících kroků:

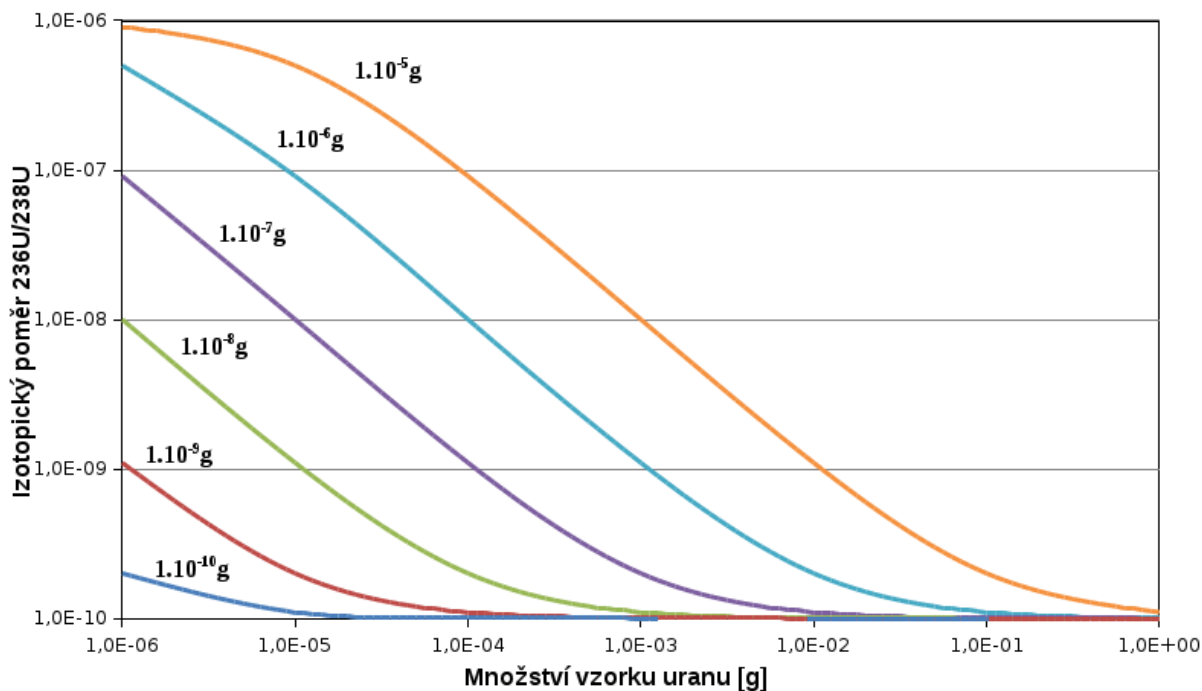
- Přesná definice zkoumaného analytického problému či jevu
- Výběr a sběr vzorků, které mají vztah ke zkoumanému problému.
- Vhodná metoda zpracování vzorků.
- Přesné a správné stanovení analytů, které mají vztah ke zkoumanému problému.
- Potvrzení platnosti a vyhodnocení výsledků analýzy.
- Interpretace výsledků jako funkce zkoumaného analytického problému.
- Náležité závěry.

V běžné chemické analýze je cílem zpracování vzorků využít vhodné metody k převodu sledovaných analytů do stavu přístupnému následné analýze a to přímé převedení vzorku do formy kompatibilní s použitou měřicí technikou, rozrušení a zjednodušení matrice vzorku nebo separace analytů a jejich předkoncentrace. Kontaminace vzorku je potom důsledkem systematického nebo náhodného vnesení nezanedbatelného množství analytu do vzorku během procesu jeho odběru, zpracování i měření. Pokud kontaminace pochází z chemikálií a v postupu opakovaně používaných materiálů, hodnoty kontaminace budou více opakovatelné a projeví se systematickou chybou výsledku. Ostatní zdroje kontaminace se budou projevovat spíše náhodně a s různou variabilitou mezi vzorky. V každém případě je nezbytné průběžně sledovat případnou kontaminaci analýzou slepých vzorků a získané hodnoty započíst při vyhodnocování výsledků. Naproti tomu a zvláště v analýze ultrastopových množství je třeba jasně rozlišovat mezi kontaminací pocházející z odběru a skladování vzorků od kontaminace spojené s jejich zpracováním a měřením. Vliv hodnoty kontaminace na výsledek analýzy je modelově ukázán na Obr. 13.

Rozbor problémů kontaminace a detekčních limitů v metodách ultrastopové analýzy včetně vývoje pohledu na tuto problematiku lze najít například v (Tölg 1993; Hoenig 2001; Brown a Milton 2005). Hmotnostně spektrometrické metody se kromě kontaminace stejným prvkem a jeho izotopy v jiném izotopickém poměru potýkají s problematikou izobarické kontaminace. Může tak nastat situace, kdy v závislosti na typech interferujících nuklidů (molekulární a isobarické interference) není jednoduchá chemická cesta jak v blízkosti koncentrace všudypřítomnosti tomuto typu kontaminace zabránit. Příkladem je například stanovení ^{14}C , ^{36}Cl nebo ^{239}Pu , kde interferují například všudepřítomné ^{13}CH , ^{36}S a ^{238}UH .



Obr. 12. Přibližné rozsahy a slovní popis poměrného zastoupení analytů v kvantitativní analýze. Převzato z (Brown a Milton 2005). V současné době díky pokrokům ve speciálních metodách jsou v některých případech limity posunuty k hodnotám 10^{-15} (ppq) a níže.



Obr. 13. Vliv kontaminace na výslednou hodnotu izotopického poměru. Je ukázán modelový případ kontaminace původního vzorku o dané hmotnosti uranu [g] s izotopickým poměrem $^{236}\text{U}/^{238}\text{U} = 10^{-10}$ (osa X). Na ose Y je ukázán výsledný izotopický poměr pro kontaminaci různým množstvím uranu ($10^{-10} - 10^{-5}$ g) o izotopickém poměru 10^{-6} .

4 Radiouhlíkové datování

Možnost radiouhlíkového datování byla poprvé navržena Libbym (Libby et al. 1949; Libby 1946), který naznačil možnost využití rovnováhy mezi produkcí a rozpadem ^{14}C v přírodě. Později navrhl i detekční systém, který byl schopen přírodní aktivity ^{14}C měřit. Pro první měření malých přírodních aktivit tohoto izotopu byly dále využívány Geiger-Müllerovy čítače a proporcionalní plynové detektory s pevnými vzorky nebo přímo s náplní CO_2 získaného ze vzorku. Později společně s rozvojem měřicí techniky začaly být využívány i metody kapalinových scintilačních čítačů. Citlivost měření v té době nebyla pro podrobné datování dostatečná a pracovalo se na snížení detekčních limitů (Currie 2004; Povinec et al. 2009).

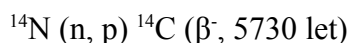
Jednou z důležitých v té době vyvinutých metod byla syntéza benzenu ze vzorku přes CO_2 a acetylen za pomoci roztaveného lithia, která byla nedlouho po svém uvedení do radiouhlíkové komunity dokonce vyvinuta do komerční podoby (Kowalski 1965). Již v začátcích využívání ^{14}C pro datování bylo testováno využití hmotnostně spektrometrických metod, které se však v té době potýkaly s malým hmotnostním rozlišením a také značnými komplikacemi díky izobarickým interferencím. Stanovení přírodních aktivit ^{14}C hmotnostně spektrometrickými metodami bylo úspěšně vyřešeno až zavedením urychlovačové hmotnostní spektrometrie (kap. 2.1).

Naznačený vývoj techniky umožnil revidovat a potlačit i další problémy, se kterými se radiouhlíkové datování v té době potýkalo. Již při radiometrických měřeních bylo postupně se zvyšující se citlivostí měření zjišťováno, že „rovnovážná“ aktivita ^{14}C v atmosféře není konstantní, ale osciluje kolem charakteristických středních hodnot a je tedy třeba zavést referenční aktivitu ^{14}C a s ní související kalibrační křivku, která umožní převádět „radiouhlíkové stáří“ na kalendářní věk. Konstrukce této křivky v dostatečném rozlišení závisela a stále závisí na dosažitelné přesnosti měření a dostupnosti vhodných vzorků u nichž je jejich stáří přesně nebo alespoň relativně známo. Další výzvou byla izotopická frakcionace (kap. 4.1.1) izotopů uhlíku v přírodních vzorcích. Bylo zjištěno, že rostliny v závislosti na druhu, prostředí a druhu metabolismu mění izotopické složení uhlíku. Korekce na toto chování vyžadovaly znalost poměru $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, který bylo nutné stanovovat nejčastěji opět hmotnostně spektrometrickými metodami.

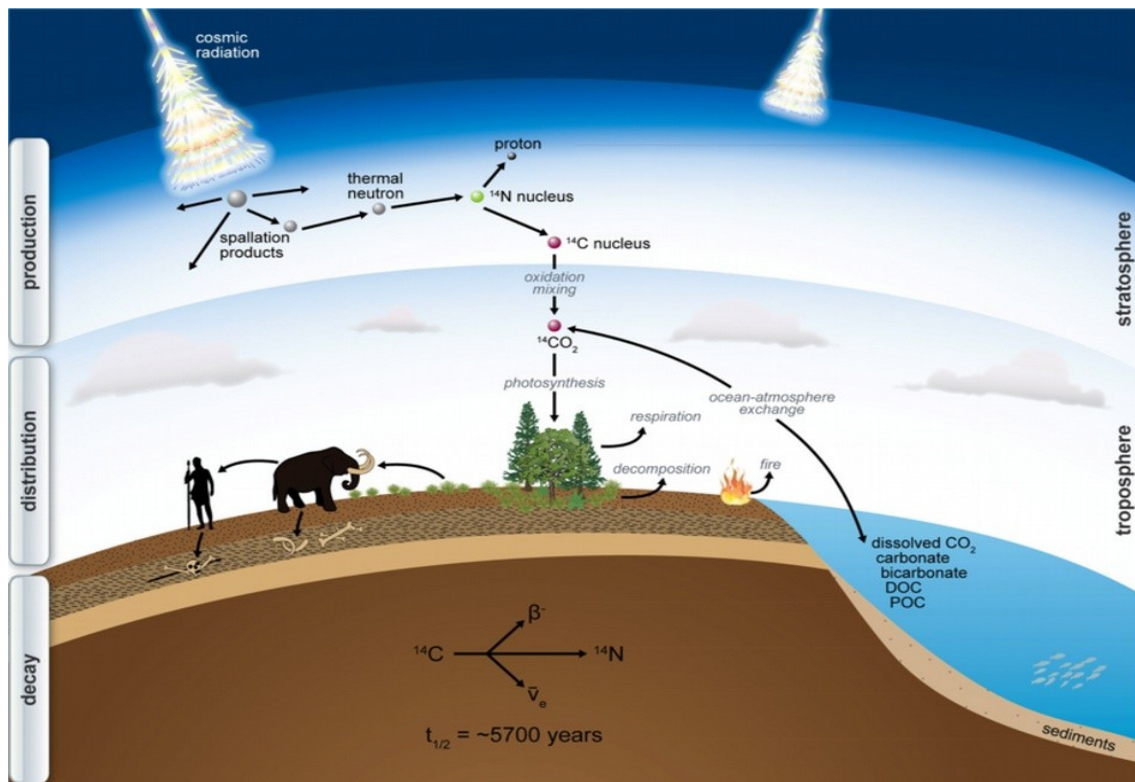
Velký význam pro stanovení stáří mají vzorky dřeva u nichž je možné datovat sekvenci letokruhů a získat tak několikaletý záznam. Překrytí a řetězení takových záznamů je jedna ze základních metod konstrukce kalibrační křivky v její „mladší“ části do cca 5000 let. Právě analýzou dřevěných vzorků se ukázalo, že přesnost měření ^{14}C není postačující podmínkou správnosti měřených dat, která dále souvisí s koloběhem uhlíku v přírodě na straně jedné a dostatečně robustní a reprodukovatelné metodě přípravy vzorků na straně druhé. V současné době se tvorbou kalibrační křivky zabývá několik výzkumných skupin, kterým přispívají svými výsledky i všichni ostatní zabývající se radiouhlíkovým datováním. Každé vydání opravené kalibrační křivky tak přináší její zpřesnění a využitelnost do vzdálenější minulosti. Kromě dat získaných radiouhlíkovou analýzou dřeva a letokruhů jsou pro tvorbu kalibrační křivky použity soubory geologických, archeologických, paleontologických dat získaných analýzou sedimentů, ledovcových archivů a záznamů sluneční aktivity z analýzy dalších kosmogenních radionuklidů (^{10}Be , ^{26}Al , U, Th...) (Reimer et al. 2013).

Koloběh uhlíku v přírodě s důrazem na ^{14}C je znázorněn na Obr. 14. Vzhledem k původu, chování a poločasů ^{14}C je tento radionuklid jedním z nejvýznamnějších zdrojů informací o klimatických a geochemických procesech, i o sluneční aktivitě v minulosti.

Izotop uhlíku ^{14}C je tvořen ve stratosféře reakcí neutronu s jádrem dusíku podle reakce



Neutrony potřebné pro tuto reakci jsou produktem tříštivých jaderných reakcí kosmického záření v horních vrstvách atmosféry. Vzniklý ^{14}C se stabilizuje jako $^{14}\text{CO}_2$ a účastní se dalšího koloběhu



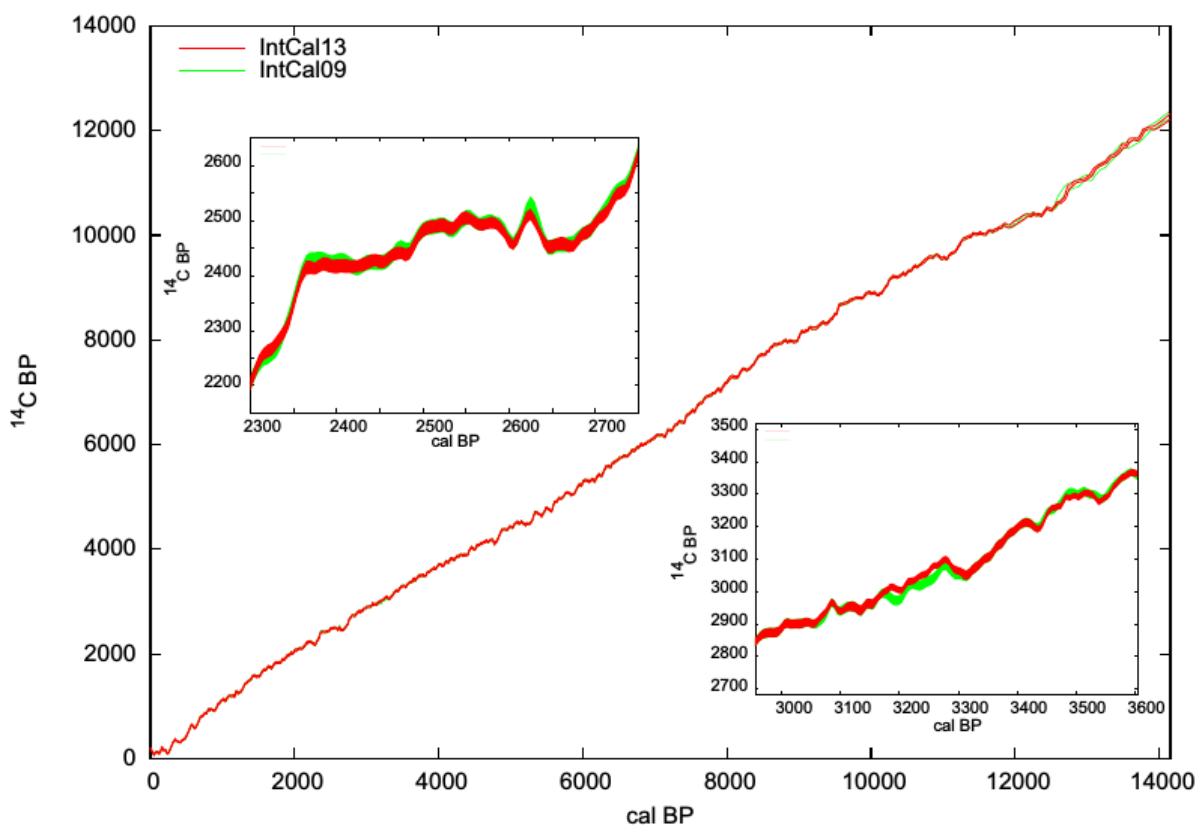
Obr. 14. Koloběh uhlíku se zaměřením na ^{14}C . (zdroj: www.imprs-gbgc.de, Radiocarbon in Ecology and the Earth System)

uhlíku. Při daném toku kosmického záření dochází k vytvoření stacionárního stavu mezi produkcí, rozpadem a fixací ^{14}C . Naopak díky změnám v toku kosmického záření, jehož hlavním zdrojem je slunce, a sezónním změnám klimatu dochází ke vzniku krátkodobých a dlouhodobých struktur a výkyvům v pozorovaných aktivitách ^{14}C reprezentovaných charakterem kalibrační křivky Obr. 15.

Vytvořená aktivita uhlíku je naznačenými cestami krátkodobě fixována v biosféře a dlouhodobě dochází k vyrovnávání této aktivity mezi oceánským rezervoárem uhlíku a souvisejícím ukládáním uhlíku v sedimentech, kde dochází k jejímu naředění a díky časovým měřítkům také úplnému zániku ^{14}C . Samotné datování je založeno na následujícím:

1. Živé organismy jsou v rovnováze se svým radiouhlíkovým okolím a jejich izotopický $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ poměr reprezentuje „globální“ poměr a rovnováhu mezi příjmem, výdajem a rozpadem ^{14}C daného organismu.
2. Po smrti organismu se rovnováha s okolím neobnovuje a původní $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ reprezentující dobu smrti organismu se postupně díky rozpadu ^{14}C zmenšuje.
3. Daný poměr vzhledem k referenčnímu poměru $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ reprezentuje stáří organismu vzhledem k referenčnímu datu (za pomoci kalibrační křivky).

Ukázaný princip datování se potýká s několika problémy a to, jak přesně změřit poměr $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ a určit tak radiouhlíkové stáří vzorku a jeho polohu na kalibrační křivce, a jak zajistit, že měřený izotopický poměr odpovídá původnímu poměru $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ a nebyl změněn v průběhu historie vzorku dalšími fyzikálními a chemickými procesy.



Obr. 15. Radiouhlíková kalibrační křivka *IntCal13* a její porovnání s *IntCal09* (Reimer et al. 2013)

Současně je z uvedené křivky patrné a z principu radiouhlíkového datování vyplývá, že díky variacím v aktivitách ^{14}C v atmosféře a efektům různých typů uhlíkových rezervoárů je sice aktivita ^{14}C vzorku jednoznačná, ale může odpovídat několika různým kalendářním datům. Tato nejednoznačnost byla diskutována např. (Stuiver a Suess 1966) ještě před zavedením jednotné konvence v radiouhlíkovém datování (viz kap 4.1.2).

Zásadní proces, který ovlivňuje správnost zastoupení ^{14}C ve vzorku, je izotopické zředování. Proces je důsledkem mísení chemických individuí o různém izotopickém složení v průběhu

1. Vzniku vzorku – aktivita ^{14}C je v rovnováze s prostředím. Projevuje se vliv zásobníků (rezervoárů) uhlíku o různém izotopickém složení a způsob jakým entita vstupuje do koloběhu uhlíku mezi těmito zásobníky.
2. Doby mezi vyčleněním vzorku z předchozího ustáleného stavu (ad 1.) a odběrem vzorku ke zpracování v laboratoři. Projeví se vlivy izotopické výměny a kontaminace materiálu o jiném izotopickém složení například difúzí nebo chemickými reakcemi.
3. Zpracování vzorků k měření – separace datovaného chemického individua od kontaminantů, použití a následné nedostatečné odstranění činidel o jiném izotopickém složení.

Kontaminace činidly při přípravě vzorků (3) je běžně ošetřena přípravou slepého vzorku a omezením použití látek, které mohou do vzorku zavádět jiný než původní uhlík. Tyto postupy jsou rutinní a počítá se s nimi při výpočtech chyb stanovení ^{14}C . Přípravou vzorků a separací chemických individuí vhodných k datování se zabývají všechny datovací laboratoře a této problematice jsou věnovány sekce na tematických konferencích. Problematika (3) se vztahuje obecně k analytickým metodám a zpracování vzorků, některé z jejích aspektů budou popsány v dalších kapitolách.

Odběr vzorků (2) opět patří do obecné analytické praxe, složení a obsah datovatelného materiálu je dále řešen při jeho zpracování v laboratoři. Nicméně i odběr vzorku musí být zaměřen na cílový

materiál vhodný či určený pro datování. Většina vzorků pro radiouhlíkové datování jsou individuální vzorky, u nichž interpretace zjištěných hodnot $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ vyžaduje dodatečné informace. Změny ve struktuře vzorku, které mění zastoupení makro i mikrokomponent vzorku a limitují možnosti odběru žádoucího materiálu, stejně tak jako vystavení vzorku prostředí, které mění jeho chemické složení, mohou mít za následek ztížení nebo úplné znemožnění odběru a následné separace materiálu k datování. Jako příklad mohou sloužit jeskynní malby postupně překrývané nánosy uhličitanů, některé vzorky karbonizovaného dřeva nebo rašeliny, či datování bublinek CO_2 v ledu.

Izotopické složení uhlíku ve vzorcích či materiálech závisí na způsobu jejich vzniku, lokálních podmínkách a zapojení v koloběhu uhlíku a souvisí tedy s toky látek z různých zásobníků uhlíku, se kterými je v vzorek v kontaktu. Díky velikosti těchto zásobníků a rychlosti jejich vnitřních dílčích koloběhů je doba zdržení uhlíku v každém z nich různě dlouhá. Podle doby zdržení a rychlosti výměny mezi ním a dalšími zásobníky v porovnání s poločasem rozpadu ^{14}C dochází mezi rezervoáry k vytvoření ustálených stavů s různými poměry $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$. Tato situace je naznačena i na Obr. 14. Ukázkovým a významným případem závislosti izotopického složení na původu vzorků a efektu rezervoáru uhlíku je rozdíl mezi suchozemskou a oceánskou biotou, kde suchozemské organismy a potravní řetězce využívají hlavně atmosférický uhlík, zatímco mořské organismy a řetězce hlavně ten oceánský. Koloběh uhlíku v oceánu je mnohem pomalejší, dochází tam k výměnám mezi „mrtvým“ uhlíkem z kontaktní geosféry, velmi pomalé výměně mezi povrchovými vrstvami a hlubokomořským uhlíkem rychlostí srovnatelnou s poločasem ^{14}C a také výměně uhlíku mezi atmosférou sice s vysokým obsahem ^{14}C , ale s množstvím uhlíku o několik řádů nižším. Oceánský rezervoárový efekt je natolik významný, že vyžaduje použití vlastní kalibrační křivky (Reimer et al. 2013).

Do koloběhu suchozemského atmosférického uhlíku už nějakou dobu zasahuje i člověk spalováním fosilních paliv. Poprvé na tuto skutečnost poukázal Hans Suess a po něm je nazývána Suessův efekt (Suess 1955). Jedná se o intenzivní uvolňování fosilního, tedy ^{14}C prostého, uhlíku do atmosféry a díky izotopickému ředění se snižuje poměr $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$. Suessův efekt je významný a definovaně měřitelný hlavně v lokálním měřítku, globální Suessův efekt je díky vlivům ostatních zásobníků uhlíku mnohem menší a obtížněji interpretovatelný.

Opačným jevem k Suessovu efektu je situace, kdy dochází k významnému obohacení prostředí izotopem ^{14}C . K těmto situacím dochází například v okolí jaderných elektráren nebo závodů na zpracování ozářeného jaderného paliva, ty ale mají spíše lokální význam. Nejvýznamnějším obohacením některého z uhlíkových rezervoárů byly atmosférické zkoušky jaderných zbraní na přelomu 50. a 60. let 20. století. Takzvaný „bomb peak“ s maximem kolem roku 1964 byl z pohledu radiouhlíkového datování jakýmsi označením atmosféry radioaktivním stopovačem. Díky tomuto označení je možné odhadnout velikost atmosférického rezervoáru, rychlost výměny ^{14}C s ostatními rezervoáry a také datovat některé typy vzorků z tohoto období s přesností na jeden rok i méně (Hua et al. 2013).

4.1 Stanovení a korekce izotopického poměru $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$

4.1.1 Přirozené změny izotopického poměru $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$

Pro kalibraci a korekce měřeného poměru $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ je třeba vzít v úvahu změny poměrů $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ jak v samotných vzorcích, kde jsou jakýmsi indikátorem jejich původu, tak v průběhu přípravy vzorků k měření, kde odrážejí vliv chemických a fyzikálních procesů na izotopické složení vzorku. V důsledku izotopových jevů dochází k ochuzení nebo obohacení substrátu těžšími izotopy. Při lineárním přiblížení bude změna $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ přímo úměrná změně $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ a je tak umožněna korekce na původní izotopické složení.

K variaci ^{13}C v přírodních vzorcích dochází díky izotopickému ochuzení přírodní směsi $^{12,13}\text{C}$ díky tomu, že $^{12}\text{CO}_2$ při fotosyntéze reaguje nepatrně ochotněji, než jeho těžší izotopické molekuly, a tak se poměry izotopů uhlíku v živých organismech (roślinách) liší od atmosférického poměru a liší se podle typu metabolismu rostlin (C_3 a C_4 rostliny) a prostředí, kde k asimilaci CO_2 dochází. Tento efekt je v anglické literatuře nazýván „isotopic fractionation“, česky spíše opisem „variace izotopického složení“ (Cabicar 1983), a označuje se $\delta^{13}\text{C}$. Frakcionace zjištěná měřením zastoupení izotopů ^{12}C a ^{13}C je porovnána s mezinárodně uznaným standardem PDB. Standard PDB, plným označením „Chicago PDB Marine Carbonate Standard“, je zkratka Pee Dee Belemnite. Pee Dee je usazeninová formace fosilizovaných belemnitů *Belemnitella americana* z období pozdní křídly před 100,5 – 66 miliony let, která se nalézá v Jižní Karolíně (<http://sisbl.uga.edu/stable.html#calib>) Hodnota $\delta^{13}\text{C}$ PDB byla uznanou konvencí nastavena na 0 a díky tomu, že u PDB je hodnota zastoupení ^{13}C velmi vysoká, většina běžných přírodních materiálů vykazuje negativní hodnoty $\delta^{13}\text{C}$.

Pro korekci frakcionace je používána právě hodnota $\delta^{13}\text{C}$, která je mnohem lépe přímo stanovitelná než obdobná hodnota $\delta^{14}\text{C}$. Opravy poměru $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ vycházejí z předpokladu, že ochuzení izotopu je úměrné rozdílu atomových hmotností jednotlivých izotopů a pro ^{14}C ve vzorku bude tedy 2x větší než u ^{13}C . $\delta^{13}\text{C}$ se uvádí v ‰ a je počítána podle následujícího vztahu:

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{sample}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{PDB}}} \right) \cdot 1000 \text{ ‰}$$

4.1.2 Popis OXA konvence

Základním výstupem měření uhlíku ^{14}C je počet naměřených impulsů a to jak v případě radiometrických tak i částicových měření. Transformace výsledku do podoby správného izotopického poměru $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ není zcela triviální problém ani v jednom z případů použité měřicí metody.

Díky nekonzistentnímu přístupu mezi laboratořemi byl v roce 1977 publikován článek (Stuiver a Polach 1977), jehož doporučení nakonec vedla k zavedení mezinárodní konvence vyhodnocování a standardizaci dat měření ^{14}C pro datovací účely. I když byl původně definován pro radiometrická měření, konvence je platná a používaná obecně pro radiouhlíkové datování bez ohledu na měřicí metodu.

Součástí konvence je zavedení referenční hodnoty aktivity ^{14}C . Tato mezinárodně uznaná referenční hodnota je definována jako 95 % aktivity standardu kyseliny šťavelové OXA-I vztažené k roku 1950 a opravené na frakcionaci -19 ‰ vzhledem k PDB. Později (Stuiver 1983) bylo nutné díky nedostatku OXA-I vytvořit další sekundární standard – OXA-II, u kterého je referenční hodnota stanovena na 74,59 % aktivity OXA-II normalizované na $\delta^{13}\text{C} = -25 \text{ ‰}$ vzhledem k PDB (opět vztaženo k roku 1950).

Pro OXA-I je tedy normalizovaná aktivita standardu A_{STD-N} počítána jako

$$A_{STD-N} = 0,95 A_{STD} \left(1 - \frac{2(19 + \delta^{13}\text{C})}{1000} \right),$$

kde $\delta^{13}\text{C}$ je hodnota stanovená relativně vůči PDB. A_{STD-N} je hodnota závislá na době měření a je třeba ji opravit na rozpad v období mezi rokem měření a 1950. Tím se získá absolutní mezinárodní

aktivita standardu A_{absSTD} :

$$A_{absSTD} = A_{STD-N} e^{\lambda(y-1950)}$$

kde y je rok měření a

$$\lambda = \frac{1}{8267} \text{ [rok}^{-1}\text{]}$$

Analogicky je počítána normalizovaná aktivita vzorku A_{VZ-N} z naměření aktivity vzorku A_{VZ}

$$A_{VZ-N} = A_{VZ} \left(1 - \frac{2(\delta^{13}C)}{1000} \right)$$

Konvenční radiometrické stáří vzorku udávané v letech BP (Before Present) je s použitím předchozích normalizací aktivit vzorku a standardu vypočteno na základě předpokladu konstantní hodnoty atmosférické aktivity ^{14}C v čase. Pro výpočet se využívá tzv. Libbyho poločas rozpadu uhlíku 5568 let, který je základem kalibrační křivky, a rok 1950 je ve letech BP rokem 0.

$$t = -8033 \ln \left(\frac{A_{VZ-N}}{A_{STD-N}} \right)$$

Získaná hodnota konvenčního radiouhlíkového stáří v letech BP je tedy opravená pouze na frakcionaci a je vztažena k aktivitě atmosférického ^{14}C , nejsou v ní tedy zahrnuty další možné mechanismy měnící zastoupení ^{14}C ještě za „života“ měřeného vzorku. Pro určení kalendářního stáří vzorku je třeba tyto efekty započíst takovým způsobem, aby stanovený věk v BP mohl být porovnáván s kalibrační křivkou, která je založena na analýze vzorků suchozemského dřeva. Detaily a kompletní definice pojmů radiouhlíkového datování jsou uvedeny v (Stuiver a Polach 1977).

4.1.3 Převod naměřených AMS dat na konvenční ^{14}C hodnoty

Z popisu funkce AMS zařízení plyne, že jako výstupní surová data jsou získány hodnoty počtu impulsů ^{14}C a hodnoty celkového sebraného náboje ve Faradayových detektorech pro ^{13}C a ^{12}C . Hodnoty sebraného náboje jsou převedeny na počty nebo četnosti impulsů odpovídajících částic a po kalibračních opravách s použitím hodnot současně měřených standardů použity k vypočtení izotopických poměrů $^{14}C/^{12}C$ a $^{14}C/^{13}C$ (McNichol et al. 2001; Wacker et al. 2010b)

Konečné výsledky – pokud nejsou dále korigovány a převáděny na konvenční radiouhlíkové stáří v vzorku v letech BP – jsou obvykle udávány v pMC (percent of Modern Carbon), což je relativní veličina porovnávající izotopický poměr vzorku ke standardu, korigována na „moderní uhlík“, jak je popsáno v (Stuiver a Polach 1977). „Moderní uhlík“ je definován jako aktivita ^{14}C v roce 1950, přesněji hodnota odvozená z hodnot aktivit ^{14}C vzorků z roku 1850 před průmyslovou revolucí přepočtená na 1950. V současné době jsou používány výše zmíněné standardy OXA-I a OXA-II (US NIST), které mají dobře definovaný poměr $^{14}C/^{12}C$ a $^{13}C/^{12}C$. pMC je v průběhu zpracování dat vyjádřeno jako

$$pMC = \frac{R_{VZ-N}}{R_{STD-N} e^{\lambda(y-1950)}} \times 100$$

kde $\lambda = 1/8267 \text{ [rok}^{-1}\text{]}$, R jsou získané normalizované poměry $^{14}C/^{12}C$ a $^{14}C/^{13}C$ vzorku a standardu.

1. Nejdříve jsou všechny naměřené hodnoty izotopických poměrů R_M opraveny na pozadí samotného přístroje. Takzvané „machine background“ (MB, přístrojové pozadí) je izotopický poměr R naměřený ve vzorku neobsahujícím ^{14}C („mrtvý“ uhlík), který nebyl žádným dalším způsobem zpracováván – tzn. nemohlo dojít k žádnému vnesení ^{14}C . R_{MB}

potom ukazuje na četnost událostí, kdy jsou za podmínek měření v zařízení jako ^{14}C detekovány jiné částice. Výsledkem je izotopický poměr opravený na přístrojové pozadí R'

$$R' = R_M - R_{MB}$$

- Po korekci na R_{MB} jsou provedeny korekce naměřených hodnot standardů jejich frakcionaci

$$R_{STD-N} = 0,95 R'_{OXA-I} \left(1 - \frac{2(19 + \delta^{13}\text{C})}{1000} \right) = 0,7459 R'_{OXA-II} \left(1 - \frac{2(25 + \delta^{13}\text{C})}{1000} \right)$$

- Poté je třeba hodnoty R'_{VZ} nebo už přímo poměr R'_{VZ}/R_{STD-N} opravit na frakcionaci. Tato oprava je závislá na používaných měřených hodnotách, zda-li jsou měřeny a používány poměry $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ nebo $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ a jak jsou z nich dále počítány hodnoty $\delta^{13}\text{C}$. Je tak získáno pMC měřeného vzorku (pMC_{VZ-M}).
- Výsledná hodnota pMC_{VZ-M} se dále opraví podle hodnoty slepého vzorku (PB, „process blank“), která reprezentuje míru změn ve vzorku způsobenou jeho zpracováním. Nejčastěji se používá metoda, kdy je stejným způsobem jako vzorek zpracován a změřen i standardní vzorek „mrtvého“ uhlíku.

Chyby jednotlivých výsledných hodnot jsou stanovovány podle způsobu měření, v současnosti mají zásobníky na terčové vzorky už dostatečnou kapacitu a bývá pravidlem, že současně se vzorky je měřeno několik standardů a požadových vzorků a výsledná chyba je počítána jako vážený průměr jednotlivých měření. Dosahuje se tak vyšší přesnosti měření a díky korekcím na MB a PB i větší správnosti výsledné hodnoty. Obvykle je také stanovována „interní“ chyba, která souvisí s měřenými počty impulsů jednotlivých vzorků a standardů a poté také „externí“ chyba, která navíc zahrnuje rozptyl hodnot měření obvykle standardních materiálů v čase a vypovídá také o stabilitě celého měřicího zařízení.

Způsob zpracování většího množství vzorků při jejich opakovaném měření je dobře popsán v článku o vyhodnocovacím softwaru BATS (Wacker et al. 2010b), což je jeden z mála volně dostupných vyhodnocovacích programů, který kromě přímého napojení na měřená data umožňuje i jejich statistické vyhodnocení a průmět na radiouhlíkovou kalibrační křivku. Program je postupně rozvíjen a je v plánu i jeho adaptace pro jiné radionuklidy. Na rozdíl od výše uvedeného obecného postupu, jsou jednotlivé kroky vyhodnocení naměřených dat optimalizovány přímo pro MICADAS a jeho specifika, například dlouhodobá stabilita některých veličin, sekvence měření vzorků a standardů a také přímé měření $^{13}\text{C}^+$ molekulárního původu ve vysokoenergetické části AMS (viz kap. 2.3.3). BATS pro výpočet R_{VZ-N} a R_{STD-N} používá vážené průměry jednotlivých měření vzorků a standardů.

- Odečtení přístrojového pozadí (MB) s použitím přímého měření $^{13}\text{C}^+$ molekulárního původu.
- Odečtení hodnot slepého vzorku (PB) od měřených hodnot vzorků i standardů.
- Korekce na frakcionaci pomocí $\delta^{13}\text{C}$ vypočteného podle vztahů

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_M \cdot (1 + \delta^{13}\text{C}_{STD}/1000)}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{STD}} - 1 \right) \cdot 1000 \quad \text{a} \quad R_N = R' \cdot \left(\frac{0,975}{1 + \delta^{13}\text{C}/1000} \right)^2,$$

kde $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_M$ je izotopický poměr měřený a $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{STD}$ je vážený průměr izotopického poměru získaný měřením všech standardů o známém $\delta^{13}\text{C}_{STD}$

- V dalších krocích jsou všechny už opravené hodnoty izotopových poměrů vzorků normalizovány podle hodnot R a celkového měřeného náboje standardů a je vypočtena finální průměrná hodnota poměru $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ vzorku ze všech jeho jednotlivých měření.

V uvedeném postupu je vidět, že z pohledu výsledného poměru $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ a jeho chyby je výhodné minimalizovat hodnoty přístrojového pozadí a hlavně slepého vzorku a hodnoty rozptylu $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ všech typů vzorků. To se dá z chemického pohledu dosáhnout robustní a opakovatelnou metodou grafitizace, u které bude výsledný grafit obsahovat co nejnižší množství sloučenin obsahujících vodík a která nebude posunovat izotopické složení. Z chemického pohledu to znamená reakci s rychlým průběhem a rovnováhou silně posunutou na stranu uhlíkového produktu (viz kap. 4.4).

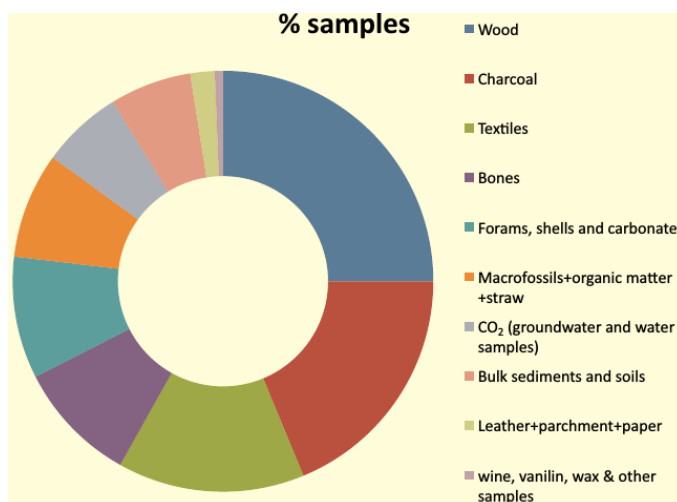
4.2 Odběr a předpříprava vzorků

Z předchozích kapitol vyplývá, že pro stanovení správných hodnot poměru $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ a z něj odvozeného radiouhlíkového stáří nebo hodnot pMC je třeba, aby nedocházelo ke změnám tohoto poměru v průběhu zpracování vzorků, zvláště v jejich předpřípravě, kdy společně s nimi nejsou nebo nemohou být zpracovávány příslušné standardy. Nutným předpokladem pro správné měření je také reprezentativnost poměru $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ve vzorku, jinými slovy je třeba zajistit, aby vzorek byl právě tím materiálem, který reprezentuje a odpovídá jeho stáří.

Často se stává, že k analýze je dostupný pouze jeden nebo sekvence individuálních vzorků, které není možné již z principu nahradit. Zpracování takových vzorků je náročná a citlivá práce, zvláště při zpracování unikátních artefaktů nebo výsledných produktů náročných separací. Radiometrické ^{14}C datování měření vyžaduje pro dostatečně přesné měření několik gramů materiálu. Toto minimální potřebné množství vzorku automaticky vylučuje možnost datovat menší například listinné artefakty nebo objekty s malým zastoupením uhlíku, neboť by bylo třeba pro měření zpracovat celý artefakt. Naopak výhodou velkého množství vzorku je mnohem vyšší odolnost vůči ztrátám a kontaminaci v průběhu zpracování. V radiouhlíkovém datování metodou AMS se používají vzorky o hmotnostech miligramů až desítek mikrogramů. Významně se tím rozšiřuje množina datovatelných vzorků, nicméně vzorky této velikosti jsou mnohem citlivější na kontaminaci a je nezbytné omezit veškeré ztráty na minimum.

Manipulace se vzorky v laboratoři radiouhlíkové analýzy musí zohledňovat původ, typ a stáří vzorků, k jednotlivým typům vzorků se přistupuje podle obsahu datovatelného materiálu a obtížnosti jeho získání v dostatečném množství a kvalitě. Vzorky s významně odlišným izotopovým složením by měly být zpracovávány ve striktně oddělených prostorách. Důležitá je také minimalizace prašnosti prostředí. Vzorky by neměly přijít do kontaktu s jiným chemicky podobným materiálem, například je třeba sledovat a limitovat používání papírových materiálů (filtrační papír, buničina apod.) nebo podobných materiálů, které uvolňují vlákna a částice. Je třeba omezit vliv vzdušného CO_2 a samozřejmě v rozumné míře i vliv člověka používáním ochranných pomůcek. Osoby s významně zvýšeným zastoupením ^{14}C z důvodů kontaminace, práce se značenými sloučeninami apod. by neměly mít do datovací laboratoře přístup.

Na Obr. 16. je ukázáno zastoupení typů vzorků na LIP ETH v průběhu 15 let, dále budou popsány postupy zpracování nejčastějších z nich – kolagenu z kostí, uhličitánů a dřeva (případně jiných materiálů obsahujících celulózu).



Obr. 16. Zastoupení jednotlivých typů vzorků pro radiouhlikové analýzy na ETH LIP mezi lety 1994-2009 (Hajdas 2009), více jak poloviční zastoupení měly (ve směru shora dolů) vzorky dřeva, dřevěných uhlíků, tkanin, kostí a různých druhů uhlčitanů.

4.2.1 Vzorky kostí – kolagen

Kosti jsou již po dlouhou dobu jedním z nejčastěji datovaných materiálů, neboť už jejich samotná existence má značný archeologický význam. Samotné zpracování vzorků kostí prodělalo za posledních několik desítek let značný rozvoj, neboť z chemického pohledu se jedná o relativně komplikovaný problém. Původní postupy zahrnovaly přeměnu očištěné kosti na CO₂ prostým spálením celého vzorku, případně její přeměnou na elementární uhlík zuhelnatěním za vyšší teploty. V obou případech došlo ke sloučení různých forem uhlíku původně přítomného ve vzorku bez ohledu na jejich původ a s tím související speciací (Rainey a Ralph 1959). Do zpracovávaného uhlíku tak byly zahrnuty i veškeré přítomné kontaminanty, které významně změnilly poměr ¹⁴C/¹²C a tedy i naměřené stáří vzorku.

Dalším vývojem byla zohledněna speciace uhlíku v kostech a přístupnost jednotlivých specií ke kontaminaci z okolního prostředí a vznikly metody využívající různé formy kolagenu, organického polymeru, jako analogie celulózy ve zpracování vzorků dřeva. Jedna ze základních metod byla publikována Longinem (Longin 1971), její varianty a vylepšení – například ultrafiltrace, HPLC, sledování poměru C/N nebo zastoupení aminokyselin – jsou používány dodnes pro separaci organického uhlíku z kostí např. (Minami et al. 2004; Brown et al. 1988; Hajdas et al. 2007; Jørkov et al. 2007; van Klinken et al. 1994)

Využívání kolagenu k datování má několik úskalí. I když se v současných metodách používá ultrafiltrace, aby se z vysokomolekulárního proteinu oddělily lehčí frakce a degradační produkty rozkladu kolagenu, ani tato separace není plnou zárukou získání frakce se zachovaným poměrem ¹⁴C/¹²C (Brock et al. 2013). Některé současné práce navíc ukazují, že hlavní vliv na produkci čistého vzorku mají délka loužicího kroku a koncentrace používaných činidel a ultrafiltrace hraje spíše vedlejší roli (Fülöp et al. 2013).

Další překážkou při datování kostí je, že zastoupení kolagenu ve fosilních kostech je relativně malé, se zvyšujícím se stářím vzorku se dále snižuje a je tedy třeba zpracovat relativně značné množství kostního materiálu. Se zvyšující se agresivitou používaných činidel se také snižuje výtěžek datovatelného materiálu.

Vhodná metoda, jak reprodukovatelně získat správnou frakci z kostního materiálu je tak stále ve vývoji.

4.2.2 Vzorky uhličitánů

V radiouhlikovém datování má významné postavení datování vzorků dřeva, neboť společně s dendrologickými daty a analýzou sekvence letokruhů poskytuje dobře reprodukovatelná data, která lze navíc velmi dobře vztáhnout k odpovídající kalibrační křivce. Podobným datovým záznamem jsou také krápníky, korály nebo i vápenaté skořápky živočichů (mušle, škeble či ulity) (Burke et al. 2010; Yu et al. 2010; Adkins et al. 2002). Na rozdíl od komplexní stavby dřeva (kap. 4.2.3) se tyto vzorky skládají převážně z různých forem CaCO_3 . Toto složení je velkou výhodou při rozkladu vzorků a uvolňování CO_2 pro datování, nicméně díky porézní struktuře a chemickým vlastnostem se uhličitánové vzorky chovají jako sorpční materiály, které se sytí látkami z okolí. Při zpracování těchto vzorků a jejich následném datování je třeba vyhodnotit několik klíčových faktorů. Jedním z nejdůležitějších je informace o prostředí, ve kterém vzorek vznikl a poté byl uložen až do odběru, protože potom je možné odhadnout typ kontaminantů, kterým byl vzorek vystaven. Hlavními procesy kontaminace kromě sorpce látek z okolí je izotopická výměna a rekrystalizace uhličitánů. Pro kontrolu správnosti bývají analyzovány i meziprodukty předpřípravy, kdy se zjišťuje posun ve stanoveném zastoupení ^{14}C .

Pro zpracování uhličitánových vzorků na později datované CO_2 se používají dva principiálně odlišné postupy (Adkins et al. 2002; Lindauer a Kromer 2013; Bush et al. 2013). Prvním z nich je kalcinace uhličitánů některých kovů (kovy alkalických zemin, Fe^{II} , Mn^{II} , Pb^{II} a další), kdy za vysoké teploty, i když ještě pod teplotou tání, dochází k jejich rozkladu a uvolnění plynného CO_2 . Při tomto postupu se může jako kontaminant projevit jakákoli uhlíkatá látka, která za podmínek kalcinace uvolní plynný CO_2 , případně za specifických podmínek CH_4 nebo CO . Druhým postupem je rozklad uhličitánů kyselinou, kdy se uvolněný CO_2 vypláchne čistým indiferentním plynem. Nejčastěji se používají kyseliny HCl a H_3PO_4 . V tomto případě jsou nebezpečím hlavně ve vzorku nepůvodní uhličitany.

Pro první způsob zpracování vzorku je třeba odstranit prakticky všechny uhlíkaté kontaminanty, pro druhý postup může být postačující odstranit „pouze“ nepůvodní a přeměněné uhličitany. Z výše uvedených důvodů je tak cílem předúpravy vzorků krápníků, korálů nebo skořápek separace aragonitu – krystalické modifikace CaCO_3 vznikající při tvorbě a růstu těchto vzorků. Kalcit jako alternativní krystalická modifikace CaCO_3 vzniká až rekrystalizací aragonitu, při které může docházet k výměně za CO_2 nebo CO_3^{2-} z okolí. Rozdíl mezi zmíněnými formami CaCO_3 je mimo jiné i v různé rychlosti rozpouštění ve zředěných kyselinách. Vzorky jsou dobře mechanicky očištěny od povrchových nečistot, nadrceny v třecí misce a poté louženy zředěnou minerální kyselinou (obvykle HCl). Dojde k vyplavení zbývajících nečistot a rozpuštění kalcitu kolem zrn aragonitu. Po dekantaci a promytí je separovaný aragonit převeden na CO_2 pro další zpracování nebo přímé měření (Wacker et al. 2013b, 2013d; McIntyre et al. 2011).

4.2.3 Vzorky dřeva a separace celulózy

Základní metody zpracování vzorků dřeva byly publikovány již v začátcích měření přírodního ^{14}C . Jak vzrůstal význam datování a přeshňovaly se měřicí metody, začaly se projevovat vlivy odběru a následného zpracování vzorků, jejichž důsledkem byly různé obsahy ^{14}C publikované pro stejný materiál. Laboratoře publikovaly své separační postupy zpracování vzorků a přípravy preparátů pro finální měření. Vstupem AMS na scénu se rozdíly ještě prohloubily.

Radiouhlikové datování vzorků dřeva a sekvencí letokruhů je jedna ze základních a nejčastěji využívaných aplikací již od samotného vzniku metody. Samotná radiouhliková kalibrační křivka je až do stáří několika tisíc let založena mimo jiné na analýzách vzorků dřeva o známém stáří a její konstrukce si vyžádala detailní pozornost zpracování vzorků dřeva k měření.

4.2.3.1 *Chemie dřeva*

Dřevo a jeho stavební komponenty jsou ideálním materiálem pro zachování informace o izotopickém poměru, nicméně je nezbytné měřit jenom ty komponenty, jejichž izotopický poměr nebyl změněn dodatečnými reakcemi mezi vytvořením dřeva a měřením vzorku/artefaktu a zachovává se tak původní informace o stáří vzorku. Z tohoto důvodu musí být všechny mobilní molekuly a molekuly s proměnným izotopickým složením odstraněny. Naopak při studiích rostlinného metabolismu je třeba separovat jednotlivé složky dřeva od sebe a měřit izotopický poměr pro každou zvlášť (Verheyden et al. 2005; Cullen a MacFarlane 2005; Gaudinsky et al. 2005).

Zastoupení stavebních komponent dřeva je proměnlivé podle druhu dřeviny, typu dřeva a lokálních klimatických podmínek. Hlavními složkami dřeva jsou celulóza, lignin, hemicelulózy a minoritní složky jako pryskyřice, vosky a anorganické látky (Forest Product Laboratory 1999; Wiedenhoefl a Miller 2005; Walker 2006) a Obr. 18.

- Lignin je vysokomolekulární amorfni látka složená z derivátů fenyl-propanolu, které jsou vázány do trojrozměrné polymerní sítě. Úkolem ligninu je spojování mezibuněčných vláken a zpevnění celulózových molekul v rámci buněčných stěn.
- Celulóza je lineární polymer složený z jednotek β -D-glukózy, který je ve formě rozvětvených řetězců asi o 500 jednotkách D-glukózy spolu s hemicelulózami a ligninem hlavní stavební látkou buněčných stěn rostlin. V buňkách se nachází v krystalické vláknité podobě ve formě mikrofibril.
- Hemicelulózy jsou opět polysacharidy, na rozdíl od celulózy se na stavbě jejich rozvětvených řetězců podílejí i jiné monosacharidy a další látky. Řetězce hemicelulóz jsou obecně kratší, ze 100 – 200 stavebních jednotek, a tvoří spojovací články mezi celulózou a ligninem.
- Pryskyřice a vosky obsahují směsi různých organických látek – terpenů, karboxylových kyselin, alkoholů, etherů a dalších.

Jak je z výčtu stavebních látek dřeva vidět, všechny obsahují alespoň nějaké hydrofilní skupiny, které mohou být využity jako cílová místa při hydrolyze silnými zásadami nebo kyselinami.

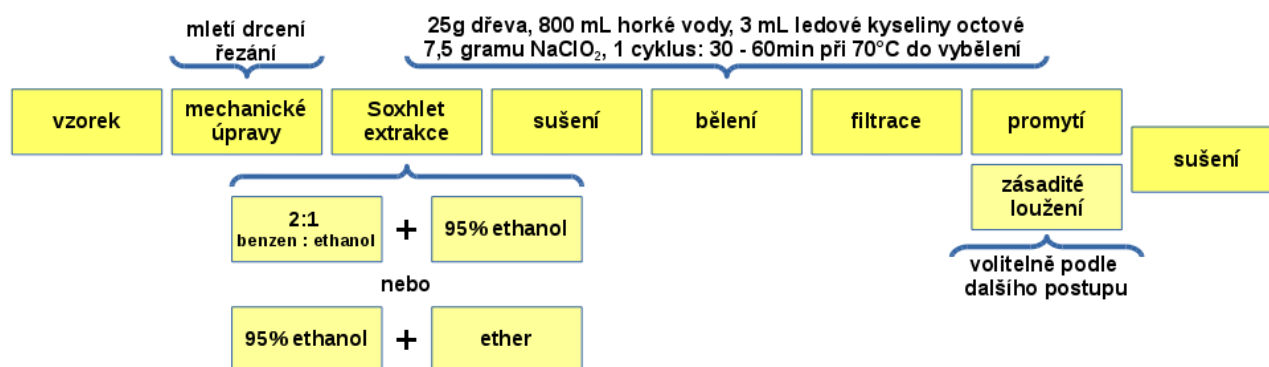
Zde je potřeba pro úplnost definovat jednotlivé, často zaměňované termíny. Termín celulóza označuje chemické polymerní individuum. Polotovary v papírenském i textilním průmyslu, které kromě celulózy obsahují zbytky původního rostlinného materiálu – hemicelulóz, ligninu a dalších – se správně označují jako buničina. Nicméně v přípravě vzorků jsou jednotlivé získávané frakce často definovány podle experimentálních podmínek jejich získání nebo oboru, výše uvedené termíny budou proto v zájmu uchování návaznosti na publikované postupy v dalším textu používány podle požadavků kontextu a srozumitelnosti.

4.2.3.2 *Metody a postupy pro izolaci jednotlivých dřevních komponent*

Zpracování dřeva a separace jeho jednotlivých komponent souvisí mimo jiné s rozvojem papírenského a textilního průmyslu i chemie jako takové. Jedny z prvních prací popisujících reakce celulózy byly publikovány na počátku 19. století (viz kap. 4.3.2). Navazující práce například (Gladstone 1853) se problematice věnovaly blíže a objevuje se termín alkaliceulóza jako izolovatelný produkt. V roce 1893 publikovali (Cross et al. 1893) práci popisující přípravu a využití xanthogenátu celulózy, vývoj dalších procesů a průmyslovou výrobu nejen viskózy, ale i jiných derivátů celulózy shrnuli v (Cross et al. 1918).

Na zmíněných postupech a metodách papírenského a textilního průmyslu je postavena značná část dnešních klasických procesů zpracování dřeva a celulózy. Později ve 30. a 40. letech probíhal

výzkum zaměřený na přesnější a detailnější charakterizaci dřeva z pohledu jeho složení. Pro výzkum izotopického složení jednotlivých komponent měla zásadní význam práce (Jayme 1942), kde byly na základě chemického chování a reakcí rozděleny stavební komponenty dřeva do několika skupin. Použitá procedura byla odladěna v práci (Wise 1945), konečný postup nazývaný metoda Jayme-Wise je ukázán na Obr. 17. Tato metoda byla dále rozvíjena a modifikována podle použití, kompletní souhrn a příklady dalších 3 metod uvádí (Green 1963). Metoda a její deriváty jsou široce využívány a dále vyvíjeny také při stanovení převážně stabilních izotopů C a O, a proto se také přirozeně staly základem pro separace při stanovení ^{14}C v metodách radiouhlíkového datování. Kromě modifikací Jayme-Wise metody jsou používány i další metody vycházející ze starších původních prací například Van Beckham-Ritter (1937), Cross-Bevan (1895), nebo novější specifické alternativy jako je diglyme-HCl (MacFarlane et al. 1999).



Obr. 17. Schéma Jayme-Wise metody podle (Green 1963).

Pro získání stabilní frakce materiálu jednoduchým a rychlým postupem bylo navrženo takzvané ABA (acid-base-acid) loužení, která z Jayme-Wiseovy metody vychází, ale vynechává některé časově náročné kroky, jako je například extrakce v soxhletu. V některých pracích bývá označováno jako AAA (acid-alkali-acid) loužení.

Mechanicky rozrušený vzorek (mletí, drcení, broušení) je v ABA postupně loužen v kyselině (většinou 0,1-0,5M HCl) poté v silné zásadě (0,1M NaOH) a opět v kyselině. Druhé loužení kyselinou je zdůvodněno potřebou odstranit potenciální uhlíčitany vnášené do systému spolu s hydroxidem. Frakce takto opracovaného dřeva je označována jako holocelulóza. Procedura ABA je relativně málo agresivní a hrubě drcené vzorky dřeva nebo vzorky s vyšším obsahem ligninu a pryskyřic nebývají těchto složek zcela zbaveny. V některých případech je proto za ABA loužení přidáván další krok, který má za úkol odstranit chemicky stabilnější, většinou barevné látky a zbytky ligninu – jedná se o tzv. bělení (bleaching) a provádí se působením chloritanu sodného na už zpracovanou buničinu/dřevěnou drť v kyselém prostředí (vzniká tak ABAB procedura) (Gaudinsky et al. 2005; Anchukaitis et al. 2008; Leavitt a Danzer 1993).

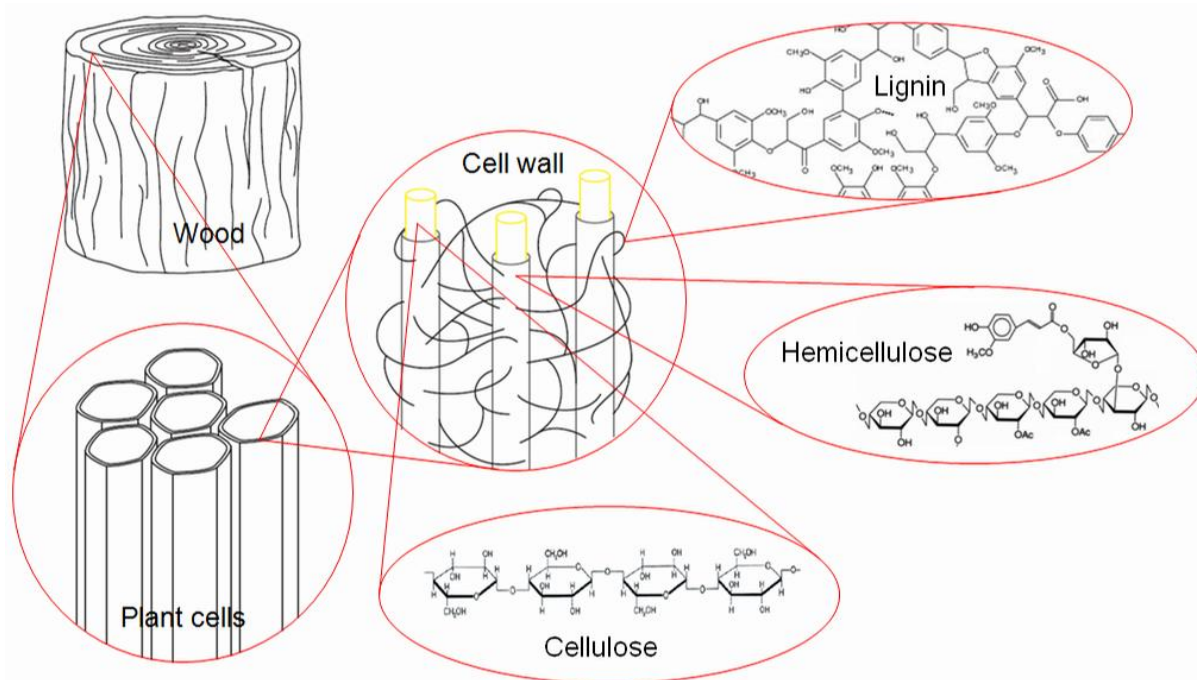
Holocelulózu je možné dále dělit na α -celulózu, což je frakce nerozpustná v 17,5% NaOH, a hemicelulózy neboli nízkomolekulární polymerní frakce s proměnlivým složením, které jsou v tomto roztoku NaOH rozpustné. I z chemických podmínek separace vyplývá, že α -celulóza je velmi stabilní polymer a je tedy vhodný pro radiouhlíkovou analýzu, o ligninech a hemicelulózách je známo, že změnám podléhají a může u nich v delších časových měřítkách docházet ke vnesení dalších atomů uhlíku.

Pro získání čistého materiálu je třeba zcela rozrušit ligninové struktury a odstranit i další dřevní komponenty, a proto jsou dnes místo ABA široce využívané různé varianty ABAB metody pro svoji větší specifčnost k finální celulózové frakci nebo různé deriváty původní Jayme-Wise metody (Brendel et al. 2000; Gaudinsky et al. 2005; Leavitt a Danzer 1993; Loader et al. 1997).

4.3 Navržené alternativní metody separace celulózy

Ve výše uvedených publikovaných postupech zpracování vzorků se stále vyskytuje příliš mnoho odlišností v základních parametrech uvedených procedur – většinou se týkají koncentrací uvedených činidel a doby jejich kontaktu se dřevem. Dalším základním parametrem, který není většinou uváděn, je způsob rozrušení kompaktního dřevěného materiálu případně velikost vzniklých částic. Na druhou stranu je třeba připomenout, že radiouhlíkové laboratoře zpracovávají až stovky vzorků měsíčně a časově náročnější postupy jsou z ekonomického hlediska nevýhodné.

Chemie dřeva a jeho zpracování je multioborová záležitost. AMS laboratoře vznikaly historicky hlavně z laboratoří fyzikálních, kde bývá jednodušší vzít chemickou metodu jako danou a spíše přizpůsobit a zpřesnit měřicí zařízení. Chemické metody se obměňovaly pomaleji a většinou vycházely z metody ABA či ABAB, které velmi dobře splňují podmínky (chemické) jednoduchosti a rychlosti. Nalezení a otestování dalších metod mělo dva hlavní cíle – ukázat jiné separační možnosti a porovnat výsledky získané nezávislými chemickými metodami se základní metodou ABA. Hledané metody měly splňovat výše uvedené požadavky na rychlost a jednoduchost při zachování správnosti finálních výsledků. Experimentální data, výsledky a závěry jsou uvedeny v příložené publikaci (Němec et al. 2010b), zde dále budou vybrané metody zevrubněji popsány spolu s důvody pro jejich výběr.



Obr. 18. Struktura dřeva. Zdroj: <http://www.ipe.ethz.ch>.

4.3.1 BABAB

Tato metoda neboli „base-acid-base-acid-bleaching“ je rozšířením ABAB metody o počáteční krok, kdy je vzorek loužen v zásadě. Na LIP ETH se používaly převážně 2 metody – modifikovaná Jayme-Wise se soxhletovým loužením a potom klasická ABA(B) (Hajdas et al. 2004). Rozšíření metody bylo navrženo na základě známých pochybností o účinnosti klasické ABA metody (viz výše) s tím, že přidáním dalšího kroku a zvýšením koncentrací činidel dojde k dostatečné separaci datovatelné celulózy a to bez použití časově velmi náročného loužení v soxhletu.

První krok loužení zásadou v BABAB je tedy přidán z důvodu reaktivnosti stavebních komponent dřeva. Ligninové struktury a pryskyřice obsahují velká množství -COOH a -OH skupin, které jsou

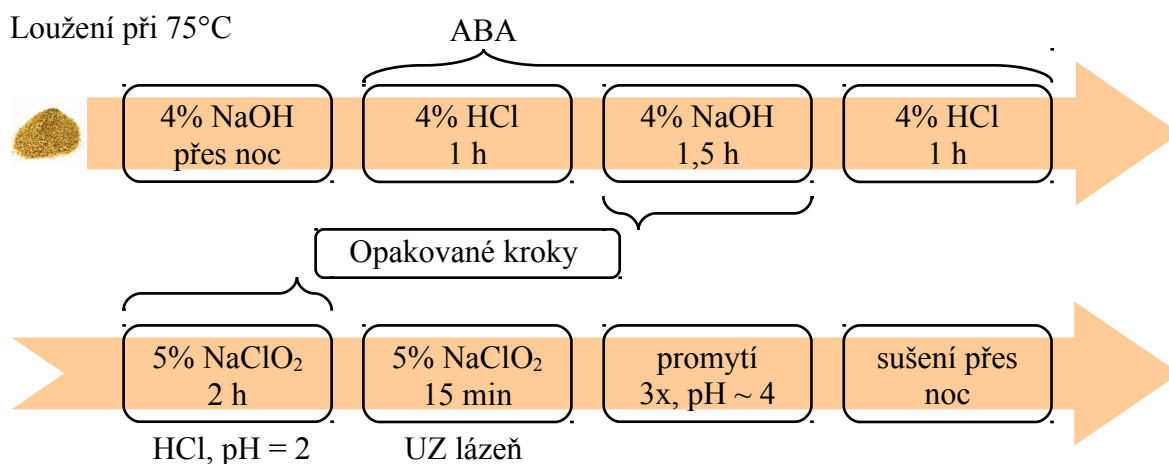
mnohem lépe disociovány při vyšším pH. Výsledkem je rozrušení struktury dřeva a rozpuštění pryskyřic a vosků a výsledný produkt je lépe přístupný činidlům v dalších loužicích krocích. Obdobný postup je využíván ke zpracování dřeva a podobných materiálů v papírenském i textilním průmyslu (kap. 4.3.2).

V klasické ABAB proceduře je poslední bělicí krok prováděn v prostředí kyseliny octové (HAc). Bylo ovšem prokázáno, že za některých reakčních podmínek dochází k acetylaci celulózy a znehodnocení vzorku (Anchukaitis et al. 2008). V BABAB postupu je HAc nahrazena HCl, což má i další výhodu, neboť HCl je již používána v předchozích krocích. Oxidace chloritany běží optimálně při pH 3, které právě měla zajišťovat HAc. Při použití 4% HCl stačí promýt suspenzi dřeva z předchozího kroku jen jednou a zbytková kyselina zajistí dostatečně nízké pH. Pokud by oxidace neprobíhala dostatečně rychle, bylo experimentálně zjištěno, že pár kapek 4% HCl bělení dostatečně zintenzivní.

Při všech krocích jsou v BABAB používány mírně vyšší koncentrace (4% roztoky) činidel než v běžném ABA(B) postupu. Celý proces probíhá v ultrazvukové lázni, v prvním kroku probíhá loužení přes noc při 70°C, následující kroky trvají hodinu a finální bělení 2 hodiny. Mezi jednotlivými kroky je substrát promýván ultračistou vodou, po loužení kyselinou a bělicím kroku je promytí ukončeno tak, aby substrát zůstal ještě mírně kyselý (pH ~ 4) a nedošlo tak k absorpci vzdušného CO₂.

Srovnatelné ABA metody existují ve zkrácených a dlouhých verzích, jako kontrolní procedura byla použita modifikovaná ABA s 0,1M NaOH a 0,5M HCl, kdy každý loužicí krok trval 8 hodin.

Postup je uveden na schématu Obr. 19., s plnými detaily je uveden v publikaci (Němec et al. 2010b).



Obr. 19. Schéma procedur BABAB a ABA pro zpracování vzorků dřeva

Produktem BABAB procedury je bílá porézní substance křídového vzhledu, která se strukturou podobá původním dřevěným pilinám. Vlastnosti závisí na jemnosti mletí dřeva a hloubce oxidace při bělicím kroku. Dosažené výtěžky dosáhly až 30% a byly závislé na druhu dřeva.

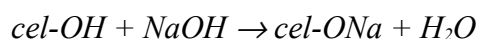
4.3.2 Viskózní metoda

Viskózní celulóza nebo viskózní vlákna je umělý materiál přírodního původu využíváný jako náhrada plně přírodních materiálů například bavlny nebo hedvábí. Jedná se o vlákna celulózy získaná chemickým i mechanickým zpracováním dřeva.

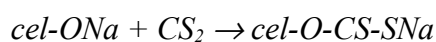
Základy chemie celulózy a jejího cíleného chemického zpracování sahají až na začátek 19. století,

kdy John Mercer zavedl proces chemické úpravy bavlny, po něm nazvaný „mercerizace“. Jednalo se o máčení bavlny v hydroxidu sodném, kdy vlákna získala hedvábný lesk a změnily se jejich mechanické vlastnosti a přístupnost barvení. Na základě navazujícího výzkumu tvorby solí celulózy a rozdělení různých frakcí buničiny byly poté založeny další metody a průmyslové postupy. V roce 1892 patentovali Cross, Bevan a Beadle (Cross et al. 1893) způsob rozpouštění buničiny přes vytvoření přechodného derivátu (xantogenát), meziprodukt – viskózní roztok oranžové až hnědé barvy, který nazvali viskóza – je základem pro produkci viskózních vláken a celofánu. O dva roky později Cross a Bevan patentovali také přípravu acetátu celulózy.

V procesu výroby viskózních vláken je mechanicky rozrušené dřevo (dřevěné štěpky) při chemickém způsobu výroby prakticky rozvařeno v roztoku vhodných činidel (podle typu procesu), kdy dojde k rozvolnění ligninových struktur a rozpuštění hemicelulóz.. Při sulfátovém (zásaditém) postupu (jinak nazývaný „kraft process“, který je pro základní seznámení dobře popsán na Wikipedii http://en.wikipedia.org/wiki/Kraft_process i se související literaturou) se štěpky vaří v tzv. varném louhu, což je směs NaOH a Na₂S v poměru 70:30, při teplotách 140-180°C a za zvýšeného tlaku. Při sulfátovém (kyselém) způsobu jsou štěpky vařeny v roztoku oxidu siřičitého a hydrogensířičitanů (např. hořečnatého). Výsledným produktem je nebělená buničina, která stále obsahuje několik procent zbytkového ligninu a která je dále zpracovávána promývacími a bělicími procesy. Čistá buničina je v procesu výroby viskózy reakcí s NaOH převedena na alkaliceululózu, která je dozrává v 17% NaOH po dobu několika hodin při 20 až 70°C.



V průběhu zrání dochází k rozrušení dlouhých vláken a rozpuštění zbytkových nečistot. Vyzrálá alkaliceululóza je po odstranění přebytečného NaOH kontaktována se sirouhíkem CS₂, se kterým podle rovnice:



vytvoří žlutý xantogenát celulózy. Jeho rozpuštěním ve 4% NaOH se vytvoří žlutohnědý viskózní roztok – viskóza, která dále dozrává dalších 50-60 hodin. Po vyčištění a úpravě (filtrace, odplynění, naředění na požadovanou viskozitu) je viskóza vstřikována do koagulační lázně s roztokem H₂SO₄, Na₂SO₄ a ZnSO₄ při teplotách 40-55°C. V kyselém prostředí je xantogenát ihned rozložen zpět na (alkali)celulózu a plynný CS₂, který z lázně okamžitě vyvře.

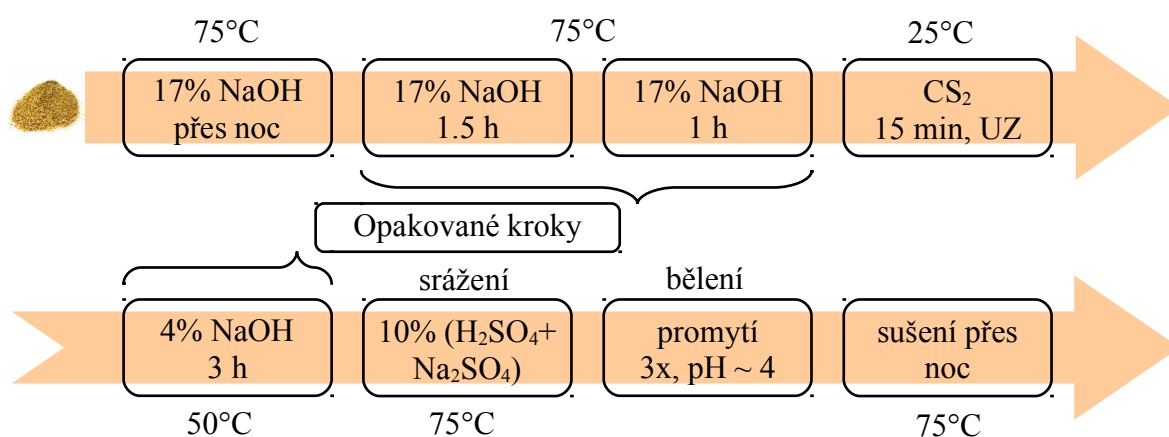
Konečné vlastnosti viskózního vlákna jsou dány hlavně koncentracemi NaOH v průběhu procesu - odstranění ligninu, tvorbu alkaliceululózy a v průběhu xantogenace, kdy navíc dochází k tvorbě thiouhlíčitanů a tedy vyšší spotřebě CS₂. Původní proces a jeho chemie je dobře popsán v (de Wyss 1925).

Průmyslová výroba viskózního vlákna byla inspirací pro navrženou metodu separace holocelulózy ze vzorků dřeva. Tak jako u ABAB metody může docházet k acetylaci celulózy, zde byl pečlivě rozvažován xantogenační krok, který do molekuly celulózy vnáší další uhlík, i když jen přes esterickou vazbu. Aby bylo také možné splnit výše zmíněné požadavky na rychlost a jednoduchost metody, bylo nutné průmyslový proces zkrátit a zjednodušit co do počtu i trvání jednotlivých kroků. Jako základ byl zvolen sulfátový („kraft“) proces a to z důvodů uvedených u BABAB procedury a také možnosti jeho přímého navázání na tvorbu viskózy bez změny pH prostředí.

Vzhledem k tomu, že jako vstupní materiál byly vybrány jemné dřevěné piliny pečlivě připravované z původních vzorků ručně nebo mechanicky pomocí autorem vyvíjeného zařízení, mohl být zkrácen a modifikován původní sulfátový proces. Piliny byly louženy v 17% NaOH přes noc při teplotách až 75°C. Poté byl roztok odstraněn a loužení 17% NaOH opakováno ještě dvakrát po dobu 1 a 1¼ hodiny s výměnou roztoku a vše opět při 75°C. Tyto promývací kroky měly nahradit rozklad dřeva v sulfátovém procesu a zahájit také tvorbu alkaliceululózy. Nepřítomnost Na₂S byla suplována

pozdějším přímým kontaktem všech složek systému – dřeva, NaOH a CS₂. Koncentrace činidel a doby kontaktu byly odvozeny z publikace (Lazurina a Rogovin 1980), kde je diskutován vliv koncentrace NaOH na rozpustnost viskózy, CS₂ i tvorbu buničiny, a upraveny tak, aby nebylo třeba měnit činidlo a jeho koncentraci v průběhu loužení. Ze suspenze byl odstředěn roztok NaOH a zbylý materiál byl ještě za tepla kontaktován s CS₂ po dobu 15 minut v ultrazvukové lázni. Zde se již předpokládala reakce CS₂ se zbylým koncentrovaným NaOH a již vytvořenou alkaliceleulózou. Poté byl přidán 4% NaOH, jehož koncentrace se považuje za dostatečnou pro tvorbu viskózy, ale ještě nízkou pro intenzivní tvorbu thiouhličitanů. Všechny tři vzniklé fáze – dřevo, NaOH, CS₂ – byly intenzivně promíchány na vortexu a ponechány 3 hodiny zrát s občasným promícháním. Po 2 hodinách zrání byl přidán dodatečný NaOH. Po separaci fází byl oranžový roztok xanthanů rozložen vstříknutím do lázně s roztokem 10% (H₂SO₄ + Na₂SO₄) o teplotě 75°C, při které uvolněný CS₂ okamžitě vyubublal. Vysrážená viskózová buničina byla znovu promyta 10% (H₂SO₄ + Na₂SO₄) a krátce vybělena 1% roztokem NaClO₂ v kyselém prostředí po dobu 15 minut při 75°C. Finální produkt byl promyt ultračistou vodou do pH ~ 4 a usušen přes noc (75°C).

Postup je ukázán na Obr. 20., s plnými detaily je uveden v publikaci (Němec et al. 2010b).



Obr. 20. Schéma viskózové metody pro zpracování vzorků dřeva

Jak je uvedeno v (Němec et al. 2010b), byly zkoušeny různé chemické a teplotní režimy jak u prvních zásaditých, tak následných xanthogenačních kroků, ale vzhledem k počtu parametrů nebyla prováděna plná optimalizace procesu. Nicméně i tak bylo získáno ve většině modifikací více jak 10 % finálního produktu o dostačující čistotě, pro vzorek celulózy IAEA-C3 byl dosažen výtěžek přes 47 %. Ani u jednoho ze vzorků nebyl znám obsah alfacelulózy a tak nebylo možné vypočítat výtěžek vztažený přímo na tento typ molekuly, výtěžky jsou vztaženy na původní navážky vzorků dřeva. Finální produkt tohoto postupu byl tvrdý materiál vzhledem a strukturou podobný plastu.

Testování ukázalo několik výhod a nevýhod viskózové metody:

- Metoda je relativně rychlá a snadno modifikovatelná. Dalším laděním koncentrací a teplot je možné zvýšit výtěžek finálního produktu a současně omezit tvorbu thiouhličitanů.
- I přes zavádění dalšího uhlíku do molekuly je při správném postupu veškerý CS₂ odstraněn v kyselé lázni a při správně provedeném postupu nedochází ke kontaminaci vzorku.
- Nebyl sice stanovován výtěžek přímo xanthogenačního kroku, ale i vzhledem k výtěžku vzorku IAEA-C3 je důležité co nejvíce rozrušit strukturu dřeva v předchozích krocích a zpřístupnit tak molekuly alfacelulózy pro xanthogenační.
- Jasnou nevýhodou je použití hořlavého a toxického CS₂, tuto nevýhodu částečně vyvažuje značná selektivita xanthogenace.

4.3.3 Extrakce iontovou kapalinou

Iontové kapaliny jsou perspektivní skupina činidel s perspektivními využitím v různých oborech, jsou syntetizovány nové molekuly s předem žádanými vlastnostmi a neustále se pro ně objevují nové aplikace. Metoda je založena v relativně nedávno publikovaných pracích zaměřených na nahrazení klasických postupů textilního a papírenského průmyslu technologiemi poskytujícími stejné či lepší výtěžky produktu při nižší spotřebě energie a menší zátěži životního prostředí. Odkazované práce vycházejí z myšlenky, že kdyby se podařilo nahradit současná agresivní činidla používaná v produkci buničiny či derivátů celulózy iontovými kapalinami selektivně extrahujícími přímo celulózu, vedlo by to k významným úsporám a produkci kvalitnějších materiálů.

Pro experimenty byl použit 1-butyl-3-methylimidazolium chlorid [BMIM]Cl, u kterého bylo prokázáno, že je schopen celulózu rozpouštět (Cuissinat et al. 2008b; Kosan et al. 2007; Novoselov et al. 2007; Remsing et al. 2006; Swatloski et al. 2002). Současně se jedná o relativně levnou a dobře dostupnou iontovou kapalinu a byla dokonce publikována možnost jejího použití pro přímé rozpouštění dřeva (Fort et al. 2007; Kilpeläinen et al. 2007).

[BMIM]Cl je bílá hygroskopická látka (Zhang et al. 2006, 2005b; Yang et al. 2006; Kim et al. 2004), která při $T_f = 73^\circ\text{C}$ taje na viskózní kapalinu. Její relativně silné hygroskopické vlastnosti vyžadují rychlou a čistou práci zvláště při manipulaci s menším množstvím pevné látky. Díky svému charakteru je běžně dodávána v krystalické formě v hermeticky uzavřené lahvi a na odběr menších množství jsou třeba pevné optimálně ocelové nástroje. [BMIM]Cl se také dobře rozpouští v různých hlavně polárních rozpouštědlech (Domańska a Bogel-Lukasik 2004; Novoselov et al. 2007) a je možné jej přebytky indiferentního elektrolytu z roztoku vysolit (Mikkola et al. 2007).

[BMIM]Cl a podobné deriváty 3-methylimidazolu byly různými autory testovány pro rozpouštění celulózy (Cuissinat et al. 2008a, 2008b; Kosan et al. 2007; Novoselov et al. 2007; Remsing et al. 2006; Swatloski et al. 2002; Zhang et al. 2005a; Zhu et al. 2006; Moulthrop et al. 2005; Fort et al. 2007) se závěry, že rozpouštění celulózy je možné a přiměřeně jednoduché a závisí na obsahu vody, který rozpouštění negativně ovlivňuje.

Byla používána i různá dodatečná rozpouštědla na snížení viskozity iontových kapalin, nicméně s rozporuplnými výsledky. V níže uváděných experimentech se ukázalo, že rozpouštědla zhoršovala či dokonce znemožňovala rozpuštění celulózy, ale jejich přidání k celulóзовému roztoku může viskozitu kapaliny snížit a nemusí přitom dojít k vysrážení celulózy.

Vzhledem k tomu, že celulózní roztoky v iontových kapalinách byly navrženy i pro přípravu derivátů celulózy (Erdmenger et al. 2007; Barthel a Heinze 2006; Mikkola et al. 2007), pro separaci celulózy pro radiouhlíkové datování byla vybrána indiferentní činidla (dimethylsulfoxid, DMSO) a případně vodné roztoky činidel tak, aby k tvorbě derivátů dojít nemohlo. Podle literatury byl také vypočten přebytek iontové kapaliny potřebný pro rozpuštění celého vzorku.

Dobře namleté vzorky dřeva i [BMIM]Cl byly před kontaktem vysušeny v sušárně, aby byl snížen obsah vody, která i v množstvích kolem 1 % významně zhoršuje rozpustnost celulózy (Cuissinat et al. 2008b). Piliny byly nasypány na tekutou iontovou kapalinu a ponořeny pomocí několikaminutového odstředování. Suspenze byla ponechána při 110°C po dobu 6-7 hodin za občasného promíchání. Poté bylo přidáno činidlo snižující viskozitu – dimethylsulfoxid (DMSO), tím byla umožněna lepší separace roztoku celulózy od nerozpuštěného materiálu. Celulóza byla z roztoku v iontové kapalině vysrážena přilitím směsi voda-aceton (1:1). Vzniklý gel celulózy byl několikrát promyt opět roztokem voda-aceton a ultračistou vodou. Separace sraženiny byla prováděna odstředivkou. Posledním krokem bylo krátké bělení 10 min 1% roztokem $\text{NaClO}_2 + \text{HCl}$. Výsledný produkt byl promyt ultračistou vodou na $\text{pH} \sim 4$ a vysušen při 110°C přes noc.

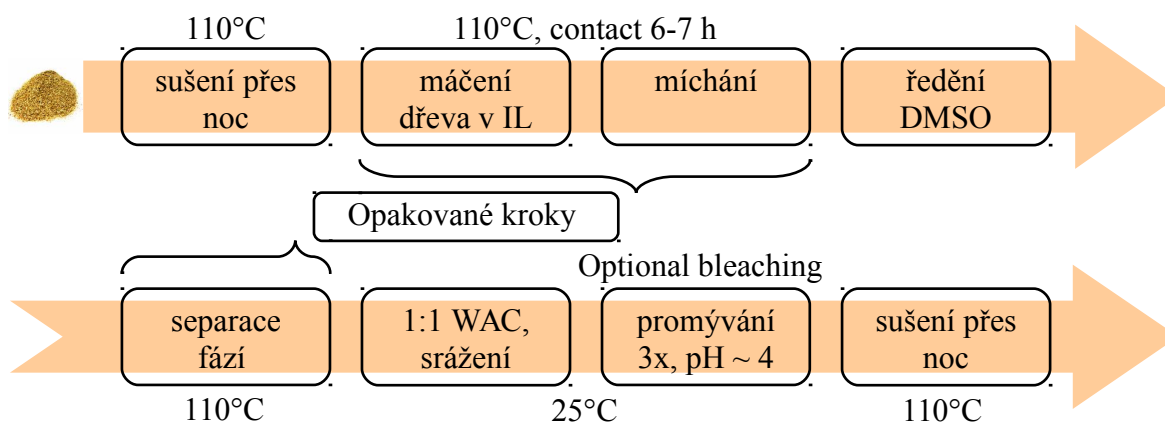
K bělicímu kroku bylo přikročeno z důvodů obtížné separace nerozpuštěných zbytků dřeva z viskózního prostředí iontové kapaliny. Ukázalo se totiž, že nerozpuštěné mikročástice dřeva zabarvily výsledný produkt do slabě rezavé barvy a bylo třeba je odstranit.

Hlavním problémem při použití [BMIM]Cl byla jeho viskozita a viskozita připravených roztoků celulózy, která velmi znesnadňovala separaci zbývajících dřevěného materiálu z roztoku. I při ohřevu suspenze na 110°C se viskozita snížila jen málo a roztok se místo medu či karamelu podobal vazkému oleji. Při těchto podmínkách byly míchání, odstředování či dekantace velmi pracné operace, i při použití hladkých ocelových špachtlí vyhřátých na potřebnou teplotu bylo třeba dělicí operace provádět několikrát a s nezanedbatelnými ztrátami materiálu. Právě z tohoto důvodu bylo přikročeno k použití ředidla (DMSO).

V kontrolních experimentech byla ukázána účinnost metody, kdy byl za stejných podmínek rozpuštěn referenční celulóзовý materiál IAEA-C3. K úplnému rozpuštění došlo velmi rychle během 3 hodin a po následujících separačních krocích byl koncový výtěžek roven 75 % původního materiálu – a velká část ze zbylých 25 % šla na vrub ztrátám při míchání a dalších operacích s viskózním materiálem.

Velká pozornost byla při experimentech věnována možnostem snížení viskozity taveniny iontové kapaliny. Na základě literárních údajů (Willauer et al. 2000; Cuissinat et al. 2008b) byl testován dimethylsulfoxid (DMSO) a polyethylenglykol (PEG). Ukázalo se, že velmi závisí na způsobu a časování přidavku těchto činidel, pokud jsou přidána do IL spolu se vzorkem dřeva nebo před ním, tak se rozpustnost dřeva a celulózy silně zhorší nebo k rozpuštění vůbec nedojde. Po rozpuštění DMSO významně zlepšil separaci a veškeré operace s IL, PEG se naopak projevil jako srážedlo celulózy, jakmile již přešla do roztoku. Nebylo zjištěno, zda je to efekt přímo PEG nebo zda chemikálie obsahovala malé množství vody.

Detaily navrženého procesu jsou uvedeny v (Němec et al. 2010b), níže na Obr. 21. je uvedeno schéma procesu.



Obr. 21. Schéma extrakce celulózy iontovou kapalinou při zpracování vzorků dřeva

Rozpuštění dřeva v iontové kapalině je na základě dosažených výsledků perspektivní metoda, kterou je však třeba dále optimalizovat a využít tak výhody, které nabízí. Jak vyplývá z Obr. 22. iontová kapalina u testovaných vzorků dřeva selektivně rozpustila požadovanou specii a do vzorku nebyl zanesen uhlík jiného stáří. Vzhledem k ostatním metodám má použití iontové kapaliny následující výhody:

- jednoduchost chemie – metoda je založena na rozpouštění zájmové látky následovaném jejím vysrážením, přičemž oba procesy jsou relativně selektivní

- nedochází k chemickým změnám celulózy

Na druhou stranu je několik nevýhod, které je třeba v dalším vývoji potlačit nebo využít jako výhody

- mechanismus procesu – výtěžek a rychlost rozpouštění závisí na velikosti části vzorku
- při použití iontových kapalin s vyšším bodem tání je třeba pracovat za zvýšené teploty
- viskozita iontových kapalin ztěžuje separační kroky, případně zvyšuje ztráty materiálu

V rámci experimentů byla testována pouze jedna iontová kapalina, jiné kapaliny s příznivějšími fyzikálně chemickými vlastnostmi by mohly metodu významně zlepšit.

4.3.4 Shrnutí testovaných metod

V předchozích kapitolách byly představeny a komentovány různé alternativní metody pro zpracování vzorků dřeva před jejich převedením na elementární terčový uhlík – grafitizací (viz kap. 4.4). Autorem byly navrženy a otestovány tři metody se zcela odlišným mechanismem separace cílové látky. BABAB střídavým loužením silnou zásadou a kyselinou doplněným silným oxidačním krokem postupně rozrušuje strukturu dřeva a rozpouští méně stabilní molekuly. Viskózní metoda cílovou látku převádí do roztoku pomocí esterifikace jejích OH skupin, čímž dochází k selektivní extrakci. Využití iontová kapaliny je založeno na propojení relativně selektivního rozpouštění a zpětného srážení.

Cílem vývoje a experimentů nebylo zavést novou standardní metodu přípravy vzorků, ale ukázat, že je možné připravit vzorky alfacelulózy z původních vzorků dřeva jinými metodami, které si berou za vzor známé a používané postupy ze zcela odlišných odvětví vědy či aplikovaného výzkumu nebo přímo průmyslu. Cílem bylo ukázat, že je možné tyto postupy využít, modifikovat a úspěšně je převést na součást postupu přípravy vzorků pro extrémně citlivou radioanalytickou metodu – AMS (Němec et al. 2009).

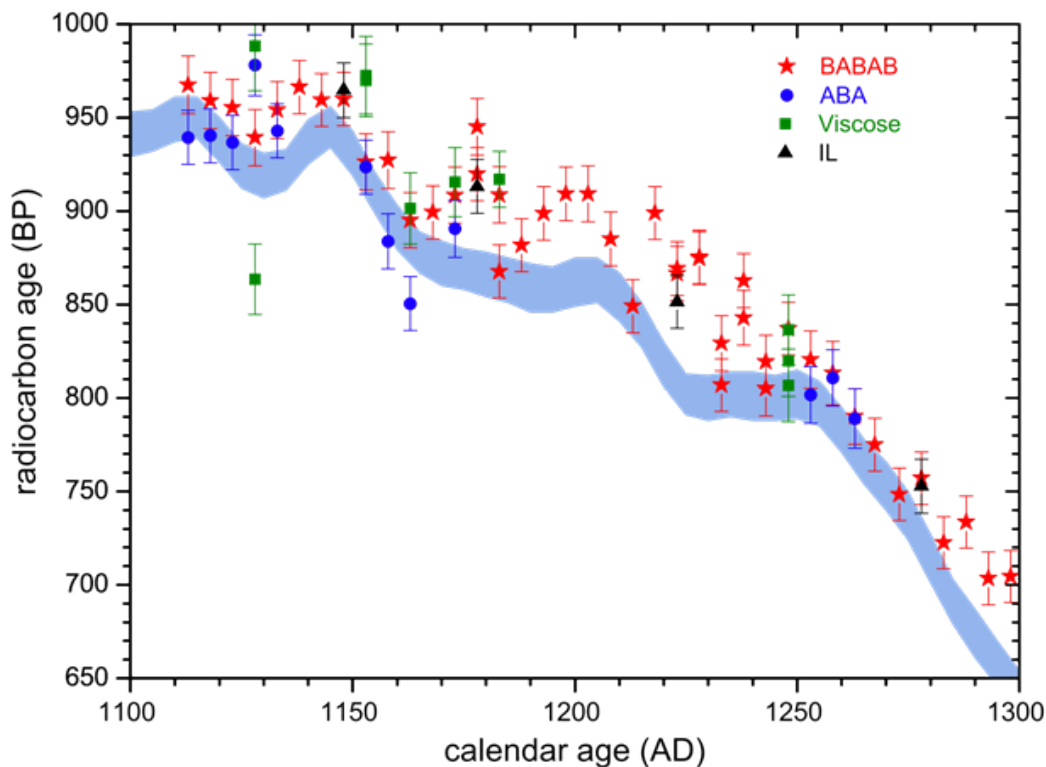
Jak je vidět na Obr. 22., pomocí všech 3 metod byly připraveny vzorky, které kopírují trendy kalibrační křivky IntCal04, která byla použita pro vyhodnocení. Výsledky metod jsou konzistentní a tato skutečnost podnítila i další diskusi o správnosti kalibrační křivky (Wacker et al. 2009), přesněji o metodě ABA, kterou jsou vzorky pro kalibrační křivku nejčastěji zpracovávány, a způsobu měření ^{14}C , neboť tato část křivky byla měřena scintilačními a plynovými počítači. V této diskusi měly váhu následující skutečnosti:

- Vzorky zpracované metodou ABA souhlasí s kalibrační křivkou i přes větší rozptyl hodnot.
- Vzorky zpracované metodou BABAB, kopírují trendy kalibrační křivky, ale vykazují jednotný posun 26 let ke starším hodnotám.
- Hodnoty získané použitím viskózní metody a rozpouštěním v iontové kapalině kopírují hodnoty získané BABAB metodou, i když se jedná o zcela jiný způsob přípravy vzorků a jiné možnosti kontaminace.

Na základě získaných dat proběhla na ETH analýza opakovatelnosti přípravy vzorků a jejich měření na MICADAS s vysokou přesností s chybou pod 2 ‰ (Güttler et al. 2010). Bylo tak zjištěno, že přístroj i laboratorní příprava vzorků poskytují opakovatelné výsledky. Pokračováním testu a měření dalších vzorků se ukázalo, že problém nemusí být spojen přímo s přípravou vzorků, ale se samotnou přesností měření, kterou čistá příprava vzorků dřeva po pěti letokruzích a MICADAS umožňují. Navržené řešení konzistentní s kalibrační křivkou i měřeními daty souvisí s časovým rozlišením kalibrační křivky, neboť pro exponované období byly při její tvorbě používány souhrnné vzorky s rozsahem stáří 10 let a měřené radiometricky. Kalibrační křivka tak ukazuje zjednodušeně řečeno vyhlazené průměrné hodnoty ve výše zmíněném časovém rozlišení (Güttler et al. 2011), kde se výkyvy způsobené například sluneční aktivitou ztratí. Tyto analýzy a výsledky získané při alternativních metodách zpracování vzorků se promítly až do vysoce přesných datování s rozlišením

cca 1 rok (Wacker et al. 2013c) a také do metod rutinní přípravy vzorků na LIP ETH (Hajdas et al. 2012).

Použité postupy se ukázaly být použitelné i pro vysoce přesná datovací měření. Největší rozptyl ukázaly vzorky zpracované viskózovou metodou, nicméně vzhledem k rozptylu ke starším i mladším hodnotám, které nejsou vysvětlitelné jenom kontaminací CS₂ obsahujícího pouze „mrtvý“ uhlík, je pravděpodobné, že došlo k nějaké vnější kontaminaci.



Obr. 22. Konvenční ¹⁴C stáří (BP) zpracovaných vzorků dřeva porovnané s kalibrační křivkou IntCal04 (Němec et al. 2010b).

Vzorek celulózy IAEA-C3 byl v testech použit jako čistý referenční materiál, který měl indikovat možnou kontaminaci „mrtvým“ uhlíkem a také alespoň relativně kvantifikovat výtěžky separačních postupů. Tento materiál byl viskózovým postupem i v iontové kapalině zcela rozpuštěn. Výtěžek finální alfa-celulózy byl v případě viskózové metody 50 %, iontová kapalina odseparovala 75 % holocelulózy. Měření ¹⁴C zpracovaného standardu ukázala velmi dobrou shodu s referenční hodnotou (129.41 ± 0.06 pMC) jak pro iontovou kapalinu (129.56 ± 0.16 pMC), tak pro přípravu viskózy (129.61 ± 0.14 pMC).

Zastoupení jednotlivých typů celulózy v materiálu IAEA-C nebylo známo, proto jsou typy celulózy uváděny podle předpokládaného chemismu jednotlivých separací, kde BABAB separuje převážně holocelulózu a viskózová metoda prakticky jenom alfacelulózu. U vzorků dřeva byly dosaženy výtěžky přibližně 30 % (BABAB), 10-20 % (viskózová metoda) a 14 % (iontová kapalina). Detailní výsledky a podrobná diskuse jsou uvedeny v (Němec et al. 2010b).

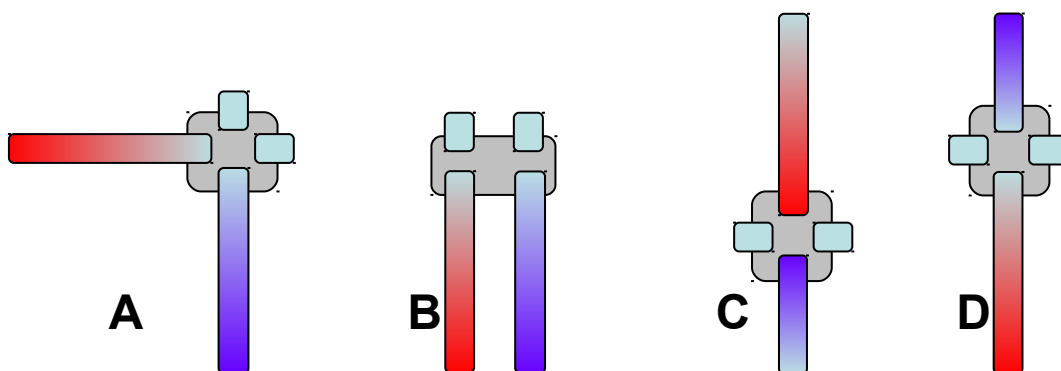
4.4 Grafítizace

Grafítizace je v současné době standardní postup přípravy vzorků uhlíku pro přesná měření urychlovačovou hmotnostní spektrometrií (AMS). Jedná se o převedení oxidu uhličitého získaného zpracováním různých typů datovaných vzorků na uhlík v elementární grafitické nebo amorfni podobě. Myšlenka grafítizace redukcí CO₂ vodíkem na železném katalyzátoru byla jako možnost

přípravy uhlíkových vzorků uvedena již na přelomu 70. a 80. let 20. století (Manning a Reid 1977; Sacco a Reid 1979b; Sacco et al. 1984), ale ještě bez přímé návaznosti na potřeby AMS. Použité reakční schéma a formy reaktantů byly později pro potřeby AMS modifikovány (Vogel et al. 1984, 1987) a od té doby se používají v téměř nezměněné podobě. Vzhledem k tomu, že v rámci komunity nedocházelo k přílišnému vývoji ve zkoumání podmínek grafitizace v $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{Fe}$ systému, které by vycházely z několika desítek předchozích let výzkumu reakcí uhlíku na různých katalyzátorech v jiných vědních oblastech, začaly postupně vznikat odlišné reakční systémy, které měly zmírnit nedostatky v té době převážně experimentálně laděné procedury grafitizace. Tyto systémy reflektovaly vývoj v oblastech organické a katalytické chemie, práškové železo bylo nahrazováno niklovým nebo kobaltovým katalyzátorem a místo vodíku byly jako redukční činidla testovány například Mn nebo Zn (Jull et al. 1986; Slota et al. 1987; Verkouteren et al. 1997; Vogel 1992; Vogel et al. 1987; Xu et al. 2007).

Jak už bylo naznačeno výše, grafitizační procedury pro rutinní přípravu vzorků byly a často ještě stále jsou optimalizovány experimentálně a přímo pro danou aparaturu. Chemií grafitizace na Fe/Zn a složením plynné fáze v průběhu procesu se zabývala např. (McNichol et al. 1992), nicméně množství publikací zaměřených na podmínky grafitizace a její reakční systém je nedostatečné a jen několik laboratoří publikovalo reakční podmínky svých grafitizačních systémů spolu s jejich výtěžky (Dee a Ramsey 2000; Santos et al. 2007; Yoneda et al. 2004; Jull et al. 1986) Je třeba zdůraznit, že na dobrém nastavení reakčních podmínek závisí rychlost celého procesu, výtěžek a změny v izotopickém složení (frakcionace) výsledného grafitu.

Cílem grafitizace je redukce CO_2 na některou z forem elementárního uhlíku. Při všech procesech, které používají jako redukční činidlo vodík, je vedlejším reakčním produktem voda přesněji vodní pára, kterou je třeba ze systému odvádět. K tomuto účelu se používají silně hygroskopické látky, látky přímo reagující s vodou a vymrazování. Reakční systém a způsob separace vznikající vodní páry pak také přímo ovlivňuje konstrukci grafitizačních reaktorů (Obr. 23.).



Obr. 23. Nejčastěji používané geometrie grafitizačních reaktorů (červená – reakční, ohříváný objem; modrá – studená část, separace reakční vody). A – při redukcích plynem je studený konec ponořen do chladiva, při použití pevných činidel bývají studený o ohříváný konec prohozeny; B – stejnohlé reakční a studené části; C, D – přímé reaktory. Diskuse v textu.

U reaktorů typu A se používají kombinace horkých a studených zón podle reakčního systému. U vymrazování CO_2 a reakční vody kapalným chladivem je používáno uspořádání na obrázku, při použití pevného absorbentu bývají studená a horká zóna prohozeny. V případě pevných redukčních činidel mohou být zahřívány oba konce podle zvolených reakčních podmínek (viz kap. 4.4.2.1). Výhodou uspořádání A je dostatečná vzdálenost a přístupnost obou konců, nevýhodou potřeba dodatečné nádoby/lodičky na vzorek v horizontální části. Reaktor typu B spojuje výhody i nevýhody přímých reaktorů – jednoduché použití kapalných chladiv, do kterých je možné konce ponořit, a není nezbytné používat dodatečnou nádobku na vzorek s katalyzátorem. Nicméně nevýhodou je blízkost studeného a horkého objemu reaktoru. Vzhledem k tomu, že reaktory A a B

mají lomenou geometrii, dá se předpokládat vyšší náchylnost k izotopické frakcionaci. Reaktor C umožňuje jednoduché použití kapalného chladiva, vyžaduje ale nádobku na vzorek umístěnou uvnitř reakčního ohříváního objemu. Reaktor D nádobku nevyžaduje, ale může být problematické použití kapalných chladiv – je třeba použít pevných chladičů.

4.4.1 Používané způsoby vymrazování CO₂ a H₂O

Připravené vzorky CO₂ je třeba kvantitativně převést do reaktoru a pro tyto účely se ve většině aparatur používá kapalný dusík (LN₂) o teplotě -196°C za normálních podmínek. Při této teplotě je CO₂, který sublimuje při -78,476°C, vymražen, ale současně se nevymrazí vodík (T_i = -259,125°C) používaný pro redukci, který se do reaktoru doplňuje.

Pro vymrazování reakční vody jsou používány směsi suchého ledu (pevný CO₂) s některými organickými rozpouštědly, nejčastěji ethanolem či acetonem. Teploty dosahované různými směsmi jsou uvedeny v následující tabulce.

Tabulka 2: Látky používané v chladicích směsích s pevným CO₂ a teploty směsí.

Kapalina	T [°C]	Kapalina	T [°C]
chlorethan	-60	trichlormethan	-77
ethanol (85,5%)	-68	diethylether	-77
ethanol (100%)	-72	trichlorethylen	-78
PCl ₃	-76	aceton	-86

Z uvedených chladiv se prakticky používají hlavně směsi s acetonem a ethanolem z důvodů zdravotní nezávadnosti, ceny a menší těkavosti než u zbývajících rozpouštědel. Při teplotách uvedených v tabulce je voda z reakční směsi dobře odstraňována, tlak zbytkových vodních par nad povrchem ledu je již relativně nízký.

Další možností chlazení na nízké teploty je využití vlastností Peltiéroveho článku. Článek využívá tzv. Peltiéroveho jevu, který objevil v roce 1834 J.C. Peltier jako jev opačný k termoelektrickému (Seebeckovu) jevu. Prochází-li nehomogenním obvodem dvou různých vodičů v sérii elektrický proud, jeden z jejich vzájemných spojů se ohřívá a druhý ochlazuje. Vzhledem k principu tohoto jevu je možné dosáhnout v závislosti na materiálech článku určitého maximálního rozdílu teplot, který je pro většinu obvyklých článků 60 – 75°C. Vzhledem k relativně malé účinnosti, je na daný chladicí výkon potřeba vysoký elektrický příkon, který se rozdílem teplot dále zvyšuje. Ohřívanou část článku je tedy třeba intenzivně chladit a účinnost tohoto chlazení má přímý vliv na teplotu studené části článku. Nevýhody Peltiéroveho článku jsou malá účinnost, přehřívání článku a s tím spojená nutnost chlazení a velká spotřeba proudu. K výhodám a to hlavně při využití v automatických aparaturách patří malé rozměry, možnost rychlého dosažení teplot pod bodem mrazu a také rychlá, snadná regulace a řízení výkonu. Důležitou výhodou je absence veškerých chladicích kapalin a potřeby kapalinových termostatů pro nízké teploty. Při dostatečně dimenzovaném chlazení vzduchem o laboratorní teplotě je možné na studeném konci stabilně dosáhnout -30 až -40°C.

Využití hygroskopických látek pro absorpci reakční vody je používáno hlavně v systémech, které využívají redukci CO₂ pevnými činidly a to z důvodů jejich možných reakcí s vodíkem. Mezi nejčastěji používané látky patří Mg(ClO₄)₂, P₂O₅, CaSO₄, CaCl₂... Většinou jsou tyto látky umístěny v postranním objemu reaktoru a k navázání vody dochází při významně nižší než reakční teplotě.

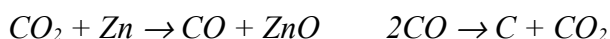
4.4.2 Redukce CO₂ pevnými činidly

U systémů, které nevyužívají redukčních vlastností vodíku, je třeba věnovat více péče správnému

nastavení reakčních podmínek jako jsou teplota, dostupnost povrchu pevného redukčního činidla, čistota, forma a velikost tohoto povrchu apod.. Tyto parametry však vyžadují detailní studii, naopak používané systémy jsou většinou laděny vzhledem k praktickým požadavkům na rychlou reakci a dostatečný výtěžek s použitím dostupných materiálů o požadované čistotě, čili na co nejjednodušší systém.

4.4.2.1 Redukce CO₂ zinkem

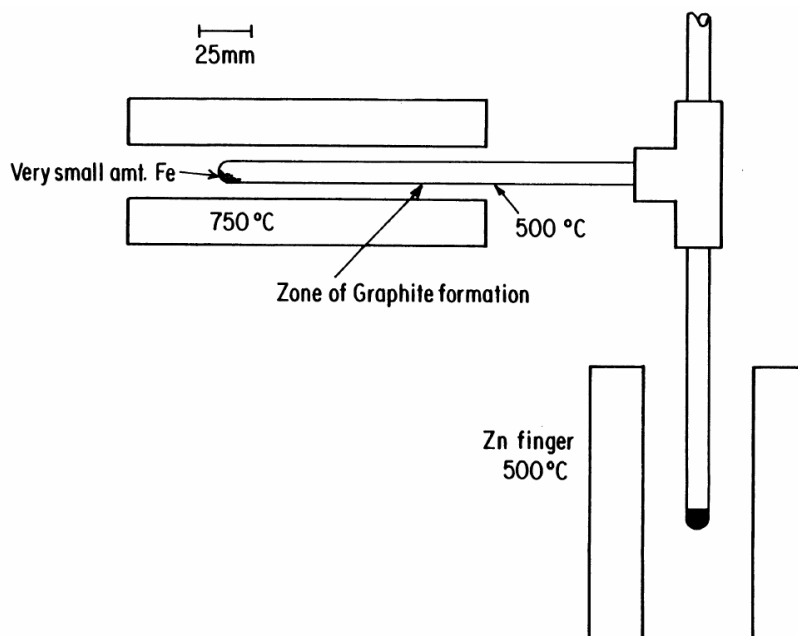
Metody využívající zinku jako redukčního činidla pro přesná AMS měření vyvinuli (Jull et al. 1986) a (Slota et al. 1987), postup byl dále různě modifikován podle požadavků a zaměření analýz (Vogel 1992; Xu et al. 2007). Obě metody využívají redukčních vlastností zinku, který při teplotách 400-500°C redukuje CO₂ na CO. Vzniklý CO za pomoci katalyzátoru (Fe, Co) a vysokých teplot (až 750°C) disproportionuje na uhlík a CO₂. Procesy popisují rovnice



Jull v první metodě kromě zinku použil v reakční směsi i vodík a niklovou fólii vyhřívanou na 500°C v jejíž blízkosti a na které vznikal výsledný grafit. Toto uspořádání mělo několik nevýhod, protože vodík a nikl v reakční směsi poskytují další reakce, například

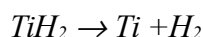


a reakce produkující methan (viz kap. 4.4.3.1). Reakční systém se v důsledku přítomnosti vody a potenciální produkci uhlovodíků zkomplikoval, nicméně autoři uváděli rychlost reakce až 0,34 mgC/h. Zjistili také, že v daném uspořádání k reakci dochází i bez přítomnosti vodíku, i když je mnohem pomalejší. Na toto zjištění navázal Slota reakčním systémem obsahujícím pouze Fe a Zn (Obr. 24.). Oba systémy podle publikací poskytují kvalitní grafit, nicméně mají relativně omezenou produktivitu. Jako alternativa s větší produktivitou vzorků byl také testován stejný způsob redukce, ale v uzavřeném systému zatavené ampule.



Obr. 24. Návrh grafitizačního reaktoru pro redukci CO₂ zinkem (Slota et al. 1987)

Novější modifikace metody (Xu et al. 2007; Vogel 1992) používají místo plynného vodíku pevný TiH₂ přidávaný k zinku. Při ohřevu dochází k jeho rozkladu podle rovnice



a vzniklý vodík dále vystupuje jako další redukční činidlo. Zinek v tomto systému má nejen úlohu redukčního činidla, ale za vyšších teplot rozkládá reakční vodu zpět na vodík a kyslík, který váže do konečného ZnO. Tímto procesem určená rovnováha mezi H_2 a H_2O je ovlivněna teplotou a přebytkem vodíku uvolněného z TiH_2 , v případě použití Fe katalyzátoru také jeho teplotou (viz kap.4.4.3.1. McNichol (McNichol et al. 1992) srovnávala rychlost grafitizace pro různé systémy se závěrem, že reakce CO na grafit jsou rychlejší v přítomnosti vodíku než v čistě zinkových systémech. Autoři se však také shodují, že přebytek vodíku podporuje tvorbu uhlovodíků a tím mimo jiné snižuje výtěžek grafitizace.

4.4.2.2 Redukce CO_2 manganem

Mangan použil jako redukční činidlo (Verkouteren et al. 1997) při přípravě vzorků o hmotnostech 10-100 μg v uzavřeném systému zatavené ampule. Mn se svou teplotou tání 1246 $^\circ\text{C}$ je na rozdíl od zinku ($T_f = 420^\circ\text{C}$) mnohem méně těkavý a je možné jej použít v mnohem širším rozmezí teplot. Je také elektropozitivnější než zinek a tedy silnější redukční činidlo. V reakční směsi se využívá zinku analogických reakcí



Zmíněné vlastnosti manganu na rozdíl od zinku umožňují vysokoteplotní předúpravu reakční ampule. V publikaci byly ampule plněné vodíkem s kovovým manganem a železným katalyzátorem žhánány při 300 $^\circ\text{C}$ po dobu 7 dní, po otevření byla teplota jednorázově zvýšena na 600 $^\circ\text{C}$. Cílem bylo snížit množství uhlíku ve slepém vzorku.

4.4.3 Redukce CO_2 vodíkem

Pro redukci CO_2 vodíkem jsou používány katalyzátory z řad přechodných kovů, nejčastěji železo, kobalt nebo nikl. Vzhledem k tomu, že železo se jako katalyzátor používá i při zinkové metodě, bude diskutován hlavně systém $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{-Fe}$, který je také používán při produkci vzorků pro MICADAS na ETH.

Prvotním impulsem pro vhlad do mechanismu grafitizace byla optimalizace grafitizačního procesu v automatické grafitizační jednotce AGE-1 (kap. 4.5). Nicméně během experimentů s AGE-1 došlo k problému s grafitizačním procesem i na velké aparatuře LIP ETH, kde se z v té době neznámých příčin prodloužila doba grafitizace z 3,3 – 4 na přibližně 6 hodin a některé vzorky bylo nutné ponechat grafitizovat přes noc. Kvalita výsledného grafitu nebyla příliš dobrá a zvláště z časových důvodů byla hledána cesta, jak proces zkrátit a obnovit původní průběh. Při vizuální kontrole katalyzátoru z neúspěšného experimentu bylo zjištěno, že v reaktoru i při navázce Fe katalyzátoru několik miligramů rozprostřené do tenké vrstvy o průměru cca 4mm probíhá reakce nehomogenně. Části katalyzátoru byly černé, části měly původní barvu železného prachu. S katalyzátorem, který si zachoval původní vzhled běžel následující grafitizační proces mnohem rychleji, zatímco přeměněný povrch grafitizaci úměrně zpomaloval.

AGE-1 v té době nepoužívala předúpravu katalyzátoru a na velké aparatuře se používala pouze jednoduchá úprava, kdy byl katalyzátor předehříván ve vakuu nebo vodíku. Nehomogenity v předúpravě katalyzátoru a následné experimenty na AGE-1 i velké aparatuře spolu se základní představou o mechanismu procesu umožnily navrhnout a zavést takový způsob předúpravy katalyzátoru, který zkrátil dobu grafitizace dokonce pod původní dobu. Tato studie a experimenty byly klíčové pro prvotní optimalizaci grafitizačního procesu a návrh jeho mechanismu.

Následující popis a úvahy o mechanismu grafitizace souvisí s publikací (Němec et al. 2010a), jejíž hlavním cílem bylo nalezení optimálních parametrů grafitizačního procesu vzhledem k přípravě

vzorků k měření na MICADAS.

4.4.3.1 Redukce CO₂ vodíkem na železe

Vzájemné reakce uhlíku, vodíku a železa a jejich sloučenin jsou pozorovány a zkoumány již od nepaměti a v současné době jsou již dobře termodynamicky popsány. Značná část prací z oborů metalurgie, zpracování železných rud nebo produkce CO a uhlovodíků, které se těmito reakcemi zabývají, zkoumá jejich podmínky i mechanismus. Naneštěstí, většina prací je zaměřena na využití uhlíku jako redukčního činidla nebo výchozí suroviny a popisují tak systémy, které nejsou příliš vhodné pro potřeby grafitizace, ve které uhlík vystupuje jako produkt. Informace užitečné pro popis grafitizačního procesu publikovali například (Gudenau et al. 2005; Liaw a Davis 2000; Manning a Reid 1977; Oeters et al. 2009; Pichler a Merkel 1949; Sacco a Reid 1979b; van der Laan a Beenackers 2000; Walker et al. 1959b, 1959a; Sacco a Reid 1979a). Chemií a detailnější analýzou grafitizačního procesu se zabývala (McNichol et al. 1992).

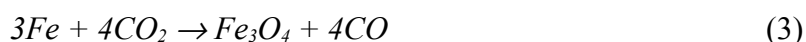
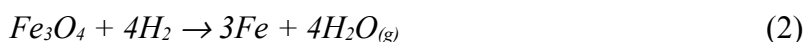
Na základě bilance celkového ideálního procesu grafitizace je možné proces shrnout do sumární tzv. Boschovy reakce:



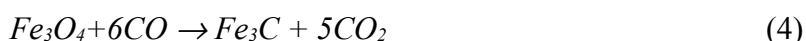
Tato rovnice sice popisuje celkovou bilanci, ale soubor probíhajících reakcí je zvláště za účasti tuhé fáze mnohem komplexnější. Jednotlivé dílčí procesy a jejich rovnováhy jsou vzájemně závislé; pro jejich grafické znázornění za izobarických podmínek se používají různé typy diagramů (Baur-Glaessner, Richardson apod.), které je možné s výhodou použít při popisu grafitizačního mechanismu (Gudenau et al. 2005; Oeters et al. 2009).

Základní roli v celém procesu hrají reakce železa se zbývajícími složkami systému (Sacco a Reid 1979a), dále budou popsány jednotlivé reakce a komentována jejich návaznost, Baur-Glaessnerův diagram jednotlivých reakcí je uveden na Obr. 25.

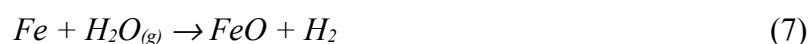
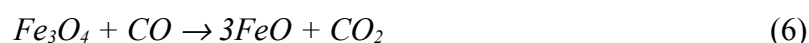
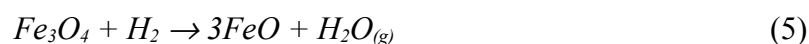
Při teplotách nižších než 573°C a standardním tlaku probíhají reakce:



Při vysokém nadbytku uhlíku může dojít k tvorbě karbidů železa nebo jeho směsí s původním železem nebo vzniklým magnetitem.



Při teplotách nad 573°C se objevuje fáze FeO a s ní související reakce:



Při teplotách nižších než 648°C je vždy přítomno železo ve směsi s karbidy, s dalším růstem teploty do 723°C a obsahem uhlíku vyšším než 0,025 % je uhlík přítomen buď rozpuštěný v Fe nebo jako cementit Fe₃C.

Velmi důležitou roli v tomto systému hraje Boudouardova reakce popisující rovnováhu mezi

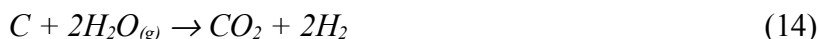
uhlíkem, oxidem uhelnatým a uhlíčitým



Nad její křivkou (Obr. 26.) dochází k redukci CO_2 uhlíkem na CO , zatímco pod ní je CO spotřebováván a uhlík se tvoří. Kinetika těchto procesů je bez přítomnosti kovového katalyzátoru velmi pomalá, železo je však účinně katalyzuje a zrychluje.

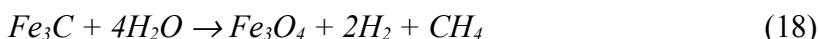
Pomocí předchozích rovnic lze navrhnout pravděpodobný mechanismus grafitizačního procesu. Reaktor je na počátku naplněn směsí H_2 a CO_2 nad povrchem Fe . Při teplotách pod $573^\circ C$ železo v prvním kroku redukuje CO_2 na CO , následně je vzniklý Fe_3O_4 redukován vodíkem zpět na železo. Vodík se tedy spotřebovuje na regeneraci Fe , které díky tomu může pracovat z vnějšího pohledu jako katalyzátor. Dokud bude v systému vodík, bude spotřebováván na redukci oxidů železa. Při nedostatku vodíku začne být železo spotřebováváno, proces grafitizace se zpomalí díky tomu, že jde o reakci na povrchu tuhé fáze, která se postupně pokrývá reakčními produkty – uhlíkem, karbidy a oxidy železa.

Další klíčovou složkou je vznikající voda (Sacco a Reid 1979b). Aby mohlo dojít k výše zmíněnému scénáři, musí být zastoupení H_2O vlevo od křivky (2) na Obr. 25. po celou dobu procesu, jinak nedojde k redukci magnetitu zpět na železo. Je vidět, že zastoupení vody je třeba držet na relativně nízké úrovni a to souvisí s výběrem použitelných postupů k jejímu odstranění, jak bylo popsáno v kap. 4.4.1. Parciální tlak vody musí být přibližně o řád nižší než aktuální parciální tlak vodíku. Rovnováha reakcí je odstraněním vody z reakční směsi posouvána v souladu s Le Chateliérovým principem ve prospěch redukováných forem. V souvislosti s obsahem vody v reakční směsi je třeba zmínit ještě sadu reakcí „vodního plynu“. Název odkazuje na výrobu vodního plynu, což je směs oxidu uhelnatého a vodíku, která se vyráběla vedením vodní páry přes rozžhavený koks při $850-1000^\circ C$. Vodní plyn se dříve používal pro vytápění, sváření nebo jako levný zdroj vodíku.



Rovnováha těchto reakcí je přímo ovlivněna tlakem vodní páry a jejich rychlost přítomností katalyzátoru (Fe).

Z předchozího popisu regenerace železa vyplývá, že reakce poběží jako katalyzovaná dokud se nespotebuje všechen vodík. Nicméně zatím nebyl uvažován vliv reakcí vodíku s různými formami uhlíku. Tyto reakce jsou parazitní z pohledu žádoucího produktu – uhlíku v pevné fázi, zasahují do výše zmíněného mechanismu a zvyšují celkové množství potřebného vodíku. Jde o následující reakce



Reakce 17-19 vedou k produkci methanu, případně těžších uhlovodíků. Tento typ reakcí snižuje výtěžek grafitu a zbytkové uhlovodíky zvyšují proudy molekulárních iontů v AMS. Rovnováha rozkladné/syntetické reakce methanu (16) je ovlivněna dostupností tuhé fáze a teplotou, při které dochází k rozkladu methanu, výtěžky uhlovodíků bývají nižší při vysokých teplotách.

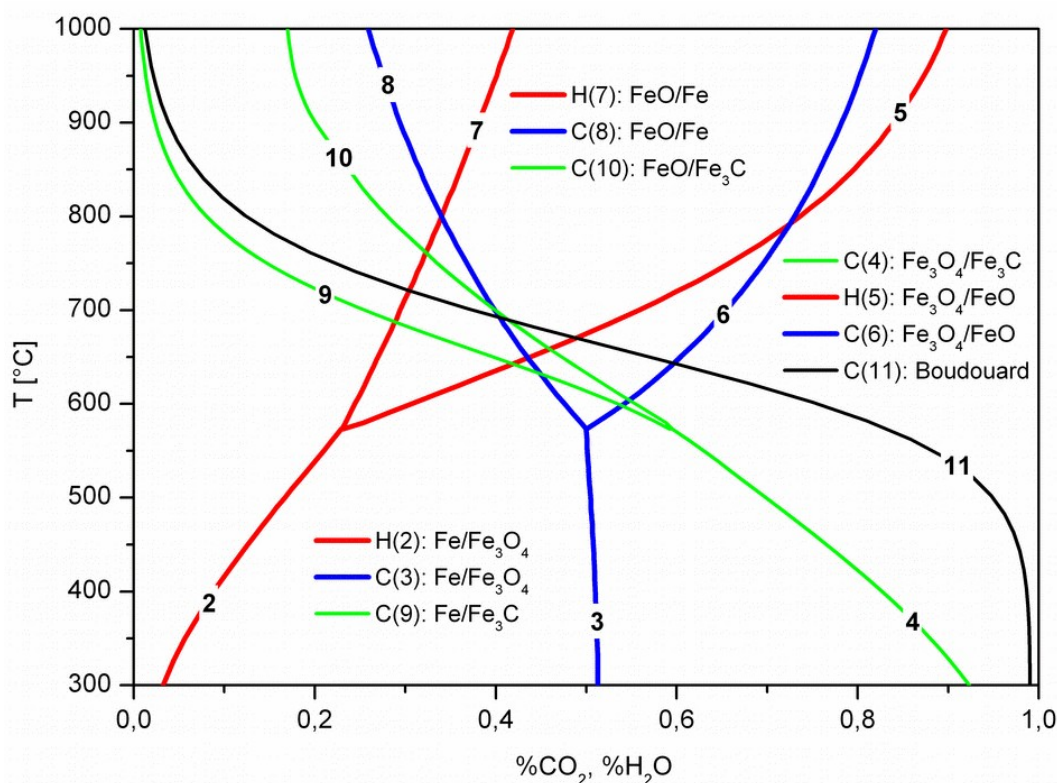
Z předchozích odstavců je zřejmé, že poměr H_2/H_2O je klíčový jak pro redukci uhlíku a železa, tak

pro vznik uhlovodíků. Při správném poměru a teplotě dochází k produkci uhlíku na povrchu železného katalyzátoru, tvorbu methanu a dalších uhlovodíků lze potlačit, ale nelze ji zcela zastavit (Obr. 26.). Je proto třeba volit v reakční směsi pouze nezbytně nutný nadbytek vodíku.

Chování uhlíku při jeho tvorbě na povrchu železa při Fischer-Tropschově syntéze popsali (Sacco et al. 1984; Liaw a Davis 2000). Předpokládali, že uhlík původně deponovaný na povrchu katalyzátoru postupně difunduje dovnitř a za současné tvorby cementitové fáze. Tento proces naruší povrch katalyzátoru a nasytí ho uhlíkem. Na tomto přeměněném povrchu následně dochází k růstu vláken nebo tyčinek elementárního uhlíku.

Pro grafitizaci na Fe katalyzátoru se ve většině laboratoří používá jemný železný prach o zrnění okolo -325 mesh. Laboratoře si pečlivě vybírají výrobce i jednotlivé šarže tak, aby poskytovaly co nejmenší signály uhlíku ve slepém vzorku. Před naplněním reakční směsí prochází katalyzátor obvykle také procesem přípravy, kdy je žíhán při vysoké teplotě ve vakuu nebo v atmosféře vodíku průměrně po dobu 30-60 minut. Tato příprava má odstranit zbytky sloučenin uhlíku a síry (katalytický jed), zlepšit katalytické vlastnosti železa a odstranit povrchovou oxidaci (Turnbull et al. 2010). Z předchozí citace a v diskusi na „20th International Radiocarbon Conference Graphitization Workshop“ zaznělo velké množství názorů na problematiku grafitizace i přípravy katalyzátoru s tím, že proces je příliš komplexní a každá laboratoř jej ladí pro své aparatury a AMS zařízení.

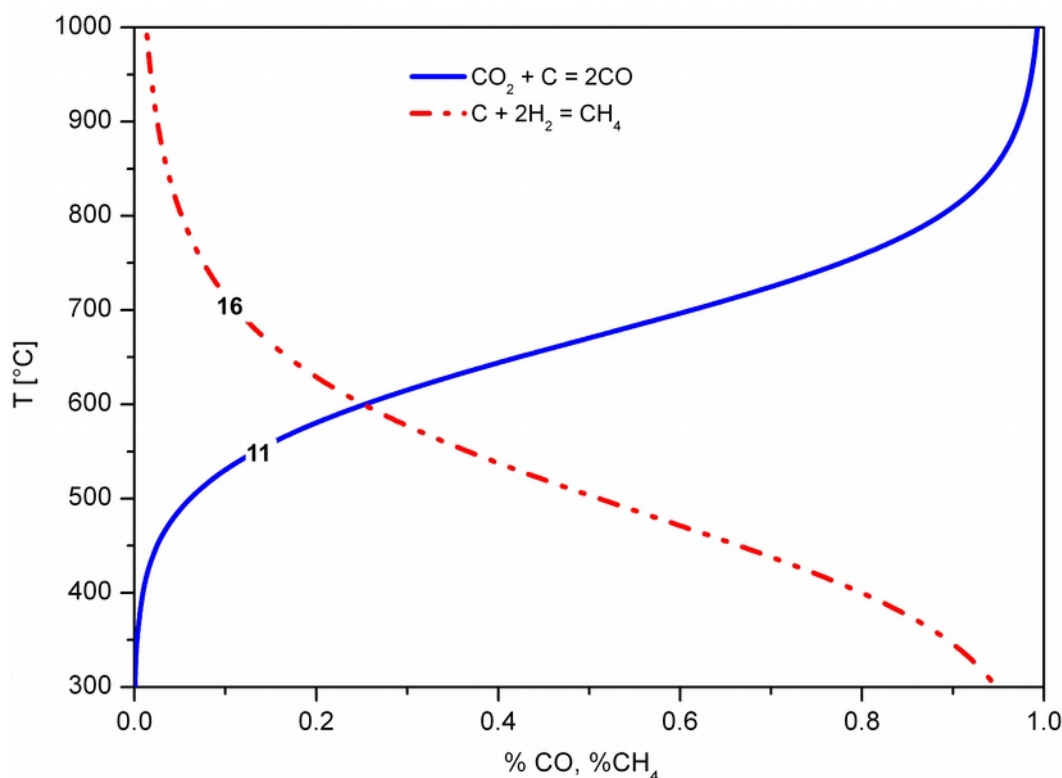
Při popisu grafitizace v komentovaných pracích (Němec et al. 2010a; Wacker et al. 2010c) byly rovnovážné reakce popisované Baur-Glaesnerovým diagramem využity pro zavedení postupu přípravy katalyzátoru. Postup zlepšil a zrychlil průběh grafitizace v jednotce AGE-1 i velké grafitizační aparatuře LIP ETH a tím nepřímo potvrdil i navržený mechanismus grafitizace.



Obr. 25. Baur-Glaessnerův diagram pro systémy Fe-H₂-H₂O a Fe-CO-CO₂ za standardního tlaku. Je přidána také křivka rovnovážné Boudouardovy reakce (11). Číslování jednotlivých křivek odpovídá číslování reakcí v kap. 4.4.3.1 a jsou uvedeny formy, ke kterým se reakce vztahuje. Modrá křivka – reakce Fe s CO/CO₂, červená – Fe s H₂/H₂O a zelená popisuje tvorbu karbidů.

Katalyzátor je v AGE žíhán v několika krocích. V prvním je oxidován vzduchem po dobu 240 s při

500°C. Tento krok pokryje katalyzátor vrstvou oxidů. Po evakuaci je reaktor naplněn vodíkem na tlak 800 mbar a opakovaně redukován po dobu 5 minut při stejné teplotě. Po každé redukci je reaktor evakuován a redukční krok se opakuje. Poslední, třetí redukční krok trvá 20 minut a je opět zakončen evakuací. Evakuace reaktoru mezi jednotlivými kroky účinně odstraňuje veškeré plynné produkty reakcí s vodíkem (H₂O, CO, CO₂, SO₂, CH₄...) a zajistí, že systém je vždy na levé straně od křivky (2) (Obr. 25.). Oxidace a zpětná redukce pravděpodobně také zvyšuje aktivní plochu katalyzátoru (Turnbull et al. 2010). Takto provedená příprava katalyzátoru a použití oxidačního kroku má přímý vliv na trvání následné grafítizace, která se za jinak stejných podmínek v AGE zkrátí z 3,3 na 1,4 hodiny (Němec et al. 2010a). I na velké grafítizační aparatuře LIP ETH po zavedení oxidačně – redukční přípravy katalyzátoru došlo k obdobnému zkrácení doby grafítizace až na 100 minut.



Obr. 26. Rovnovážné křivky Boudouardovy reakce (11, modrá) a reakce syntézy methanu (16, červená) při normálním tlaku.

4.4.3.2 Optimalizace procesu vzhledem ke kvalitě výsledného grafitu

Závažným rozdílem mezi grafítizací v uzavřeném reaktoru a ideálními podmínkami ukázanými na diagramech (Obr. 25., Obr. 26.) je neizobarický průběh grafítizační reakce, neboť se spotřebovávají plynné složky a dochází tak k poklesu tlaku systému. Současně je ze systému průběžně odváděna reakcí vznikající voda a tlak vodních par pak bude odpovídat pouze tlaku par nad povrchem ledu při vymrazovací teplotě nebo nad hygroskopickým činidlem. Třetí rozdíl souvisí s nehomogenitou teploty, v reaktoru existuje gradient teploty mezi horkou reakční částí a chladnějším koncem, kde dochází k odstranění H₂O. Jedná se tedy o izochorický systém s teplotním gradientem. Ačkoliv tyto okolnosti mohou posouvat rovnováhu některých reakcí, jejich návaznost a princip procesu by měly být zachovány vzhledem k rovnováze sumární Boschovy reakce a v podmínkách, kdy dojde k přeměně CO₂ na elementární uhlík.

Problémem řešení rychlostních rovnic tohoto systému je nalezení tvaru těchto rovnic, tedy explicitního vyjádření funkce pro rychlost reakce v

$$v_\rho = f(T, P, \xi_1, \dots, \xi_r),$$

kde $\rho = (1, 2, \dots, r)$ je počet reakcí v soustavě, $T = f(t)$ je reakční teplota, $P = f(p_i, t)$ je tlak soustavy jako funkce času a tlaků dílčích složek a ξ_ρ jsou rozsahy jednotlivých reakcí. Pro obecnou rovnici reakce látek A_i se stechiometrickými koeficienty v_i ($i = 1, 2, \dots, c$)

$$v_1 A_1 + v_2 A_2 = v_3 A_3 + \dots + v_c A_c$$

je ξ definováno rovnicí

$$n_i = n_{i(0)} - v_i \xi$$

n_i jsou (počáteční nebo aktuální) látková množství látek A_i .

Nalezení funkce v_ρ není jednoduché a často ani z různých důvodů možné. Navíc, aby bylo řešení obecně použitelné pro AMS bylo by třeba do rovnic, kromě detailních parametrů reaktoru (objem, gradient teploty, vlastnosti povrchu apod.) zavést rychlostní a rovnovážné konstanty upravené pro jednotlivé izotopy uhlíku. Obtížnost tohoto úkolu je jeden z důvodů, proč jsou grafitizační reakce optimalizovány pomocí volených vnějších parametrů grafitizace – doba, tlak, teplota, zbytkový tlak v systému či poměr reakčních složek, a vlastností výsledného produktu.

Z toho důvodu byly při optimalizaci AGE sledovány následující parametry:

- trvání grafitizační reakce
- molekulární iontový proud a změny v izotopickém složení vzorku uhlíku
- vliv množství katalyzátoru
- tlak v reaktoru po ukončení grafitizace – srovnání průběhu grafitizace s reakcí (1)

Experimenty byly prováděny a laděny v grafitizační aparatuře AGE-1, která bude blíže popsána v kap. 4.5. Optimalizace procesu grafitizace v této aparatuře byla posledním krokem ve vývoji tohoto prototypu a počátkem rutinní produkce vzorků. Výsledky jsou přehledně a detailně shrnuty v (Němec et al. 2010a).

Po ukončení grafitizace byly vzorky z důvodů zlepšení kvality grafitu ponechány v reaktoru, zbytky reakční směsi byly evakuovány a vzorky propláchnuty argonem. Po vychladnutí pod argonovou atmosférou byly vzorky – grafit na železe – nalisovány to terčíků a měřeny na AMS MICADAS.

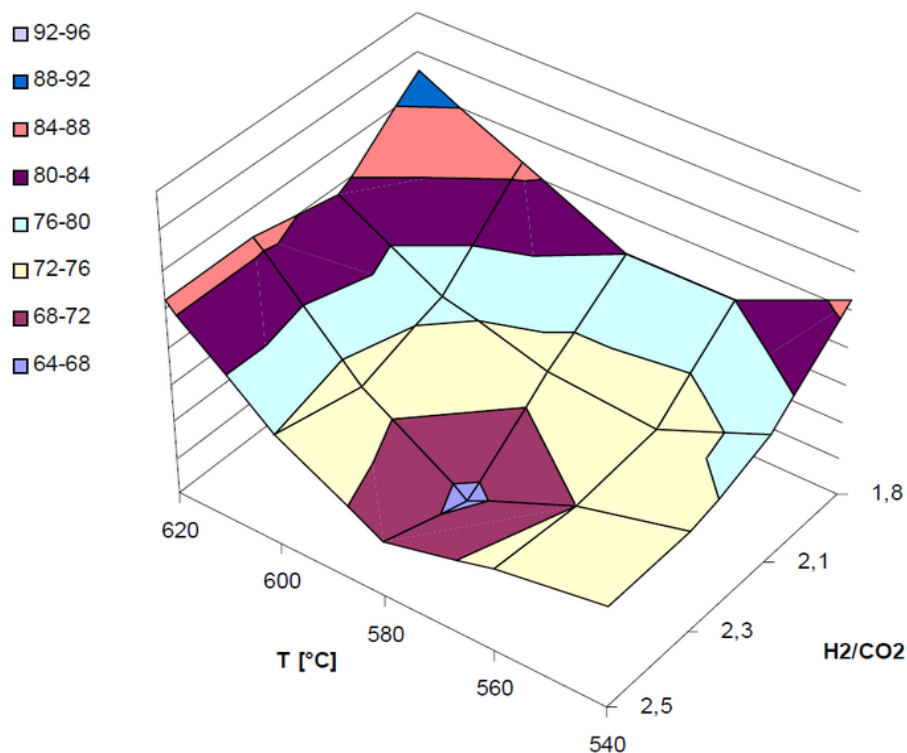
Rychlost grafitizace byla sledována jako závislost na výchozím složení reakční směsi a teplotě grafitizace Obr. 27., paralelně k těmto experimentům byla sledována závislost rychlosti grafitizace na podmínkách přípravy katalyzátoru (kap. 4.4.3.1).

Je vidět, že reakce nejrychleji probíhá při přebytku vodíku 2,3 vůči CO_2 a to při teplotě 580°C . U každého vzorku byly také měřeny hodnoty molekulárního iontového proudu $^{13}\text{CH}^-$ normované na iontový proud $^{12}\text{C}^+$ a izotopická frakcionace ($\delta^{13}\text{C}$). Výsledky ukázaly, že proudy $^{13}\text{CH}^-$ klesají se vzrůstající teplotou grafitizace a že pro všechny sledované poměry H_2/CO_2 zůstává iontový proud $^{12}\text{C}^+$ prakticky konstantní. Tyto výsledky spolu s hodnotami tlaků v reaktorech po ukončení grafitizace ukazují na pokles produkce uhlovodíků při vyšších teplotách v souladu se závislostí syntézy methanu (uhlovodíků) na Obr. 26.

Podle navrženého mechanismu grafitizace by mělo k frakcionaci izotopů docházet při nedostatku vodíku, protože pak funkci redukčního činidla přebírá železo a Boudouardova reakce. Celý proces se velmi zpomalí, začne docházet k četnějším výměnám mezi pevnou a plynnou fází, difúzi v pevné fázi a mohou se tak více projevit izotopové jevy. To souhlasí s pozorováním, neboť hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ jsou významně ovlivněny a klesají s poměrem H_2/CO_2 – ^{13}C je těžší a reaguje pomaleji – a naopak $\delta^{13}\text{C}$ s teplotou grafitizace roste a dokonce překračuje hodnotu standardu -25% .

Při rostoucích poměrech H_2/CO_2 v souladu s navrženým mechanismem rostou i molekulární iontové

proudy. Při nižších teplotách je rychlost grafitizace nižší a molekulární proud vyšší, dochází tedy k větší produkci methanu a uhlovodíků. Dalším omezením závislým na teplotě je reakce 2, jejíž rovnováha určuje poměr Fe a Fe₃O₄. Směrem k nižším teplotám je třeba udržovat nižší zastoupení vody vzhledem k vodíku v systému – to je však možné jen omezeně díky použitému typu chlazení, kdy je tlak vodních par ještě relativně vysoký a zůstává prakticky konstantní po celou dobu grafitizace.



Obr. 27. Dosažená doba ukončení reakce [min] při různých poměrech H₂/CO₂ a teplotách.

Uvedené výsledky neukázaly přímo na jedinou sadu parametrů, z pohledu molekulárního proudu i frakcionace byly výhodnější vyšší teploty. Frakcionace byla významně omezena při nadbytku vodíku, ale poté zbytečně vzrůstal molekulární proud. Krajní hodnoty teplot v testovaném intervalu prodlužovaly dobu grafitizace, která pro rychlý průběh potřebuje přebytek vodíku. Konečné hodnoty byly vybrány na základě kompromisu mezi zjištěnými trendy, nicméně doba grafitizace byla prodloužena na 140 minut, aby bylo zajištěno dokončení reakce a snížena frakcionace. Konečné parametry grafitizace jsou uvedeny v (Němec et al. 2010a) a průběh reakce je na Obr. 40.

S uvedenými parametry byly grafitizovány další vzorky, aby byla zjištěna dlouhodobá stabilita nalezených podmínek i zařízení. Byla také testována robustnost grafitizační reakce vzhledem k navážce Fe katalyzátoru. Množství katalyzátoru bylo v postupu zavedeno formulací přesně asi 3-3,5 mg a bylo navažováno na přesných vahách s přesností na desítky mikrogramů. Množství dostupného uhlíku při reakci bylo vypočteno z tlaku CO₂ v reaktoru před grafitizací. Změny hmotnosti Fe způsobené předpřípravou katalyzátoru byly zanedbány a výsledné množství uhlíku bylo vypočteno z rozdílu hmotností katalyzátoru před a po grafitizaci. V intervalu hmotností katalyzátoru 1,5 – 4,5 mg bylo zjištěno, že nezávisle na navážce bylo produkováno průměrně 0,85 mg uhlíku a tato hodnota odpovídá přibližně 95% výtěžku.

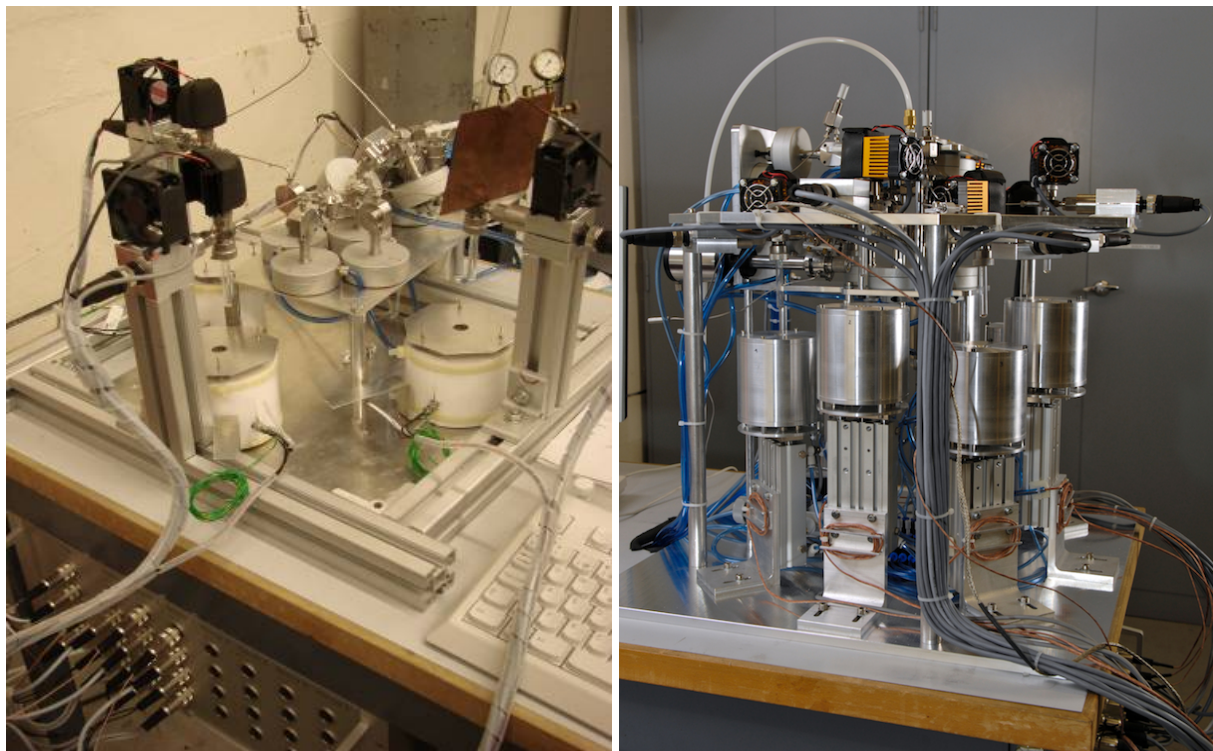
Pro urychlení práce byl také na základě nezávislosti výtěžku uhlíku na množství katalyzátoru vyvíjen automatický dávkovač, jeho finální komerční podoba jak ji nabízí firma IonPlus je uvedena na <http://www.ionplus.ch/products/fed/>.

Podle očekávání docházelo ke změnám proudů iontů ¹²C, pokles byl přímo úměrný snižujícím se

poměru uhlíku ke katalyzátoru, naproti tomu nebyl prokázán vliv množství katalyzátoru na změnu izotopického poměru $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$.

4.5 AGE – Automated Graphitization Equipment

Jak bylo naznačeno v kap. 4.4.3, práce na AGE-1 byly zaměřeny na vývoj tohoto prototypu až do jeho použití pro rutinní produkci vzorků. Současně se AGE-1 stal vzorem a vývojovou platformou pro jeho následníky AGE-2, komerčně nabízeného AGE-3 (<http://www.ionplus.ch/products/age-3/>) a speciální vyvíjená příslušenství např. (Wacker et al. 2010a; Rethemayer et al. 2010) nebo <http://www.ionplus.ch/products/>. Dále budou popsány jednotlivé části aparatury a komentován jejich vývoj. Nebudou uváděny přesné rozměry a parametry zařízení, které by mohly porušit autorská práva vlastníků zařízení.



Obr. 28. Fotografie průběžné a konečné verze AGE-1

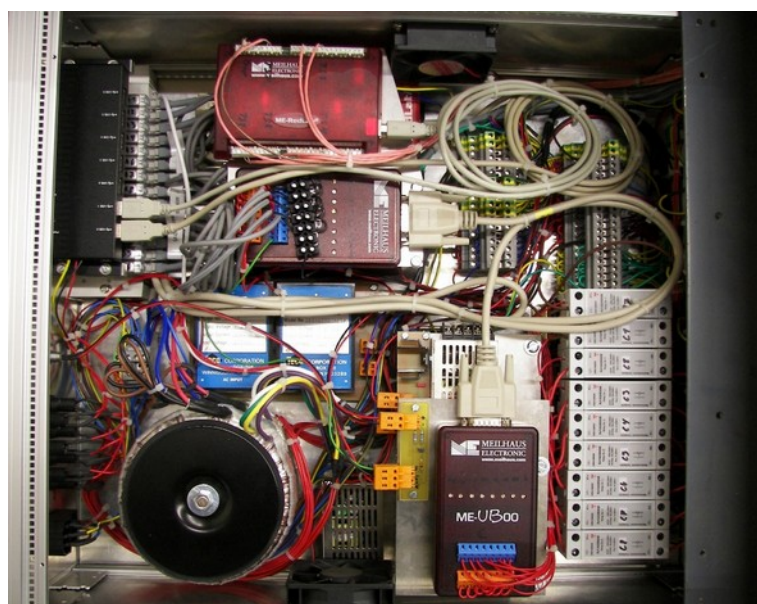
Počátky vývoje AGE (Wacker et al. 2010c) neboli automatické grafitizační jednotky spadají do roku 2008, kdy byl na ETH testován první zárodek použité techniky – minipícka, skleněný reaktorek a zeolitová kolonka. V první polovině roku 2008 při mém příchodu do laboratoře bylo nutné před dalším vývojem a přechodem do testování prototypu zodpovědět několik základních otázek – je možné efektivně převést CO_2 do uzavřeného reaktoru, řídit poměry reakčních plynů a produkovat kvalitní terčové preparáty? A za jakých podmínek – teplot, tlaků či množství katalyzátoru?

V té době aparatura – nedokonalá primární jednotka – připomínala spíše neumělý slepenec základních komponent, ale původní myšlenka a návrh Dr. L. Wackera, že zmíněné uspořádání musí být funkční, se nakonec ukázala jako velmi dobrá a životaschopná. Nicméně už existovaly napájecí a datové hardwarové komponenty, zbylá zařízení „na stole“ bylo nezbytné vyrobit a sestavit (viz Obr. 28.).

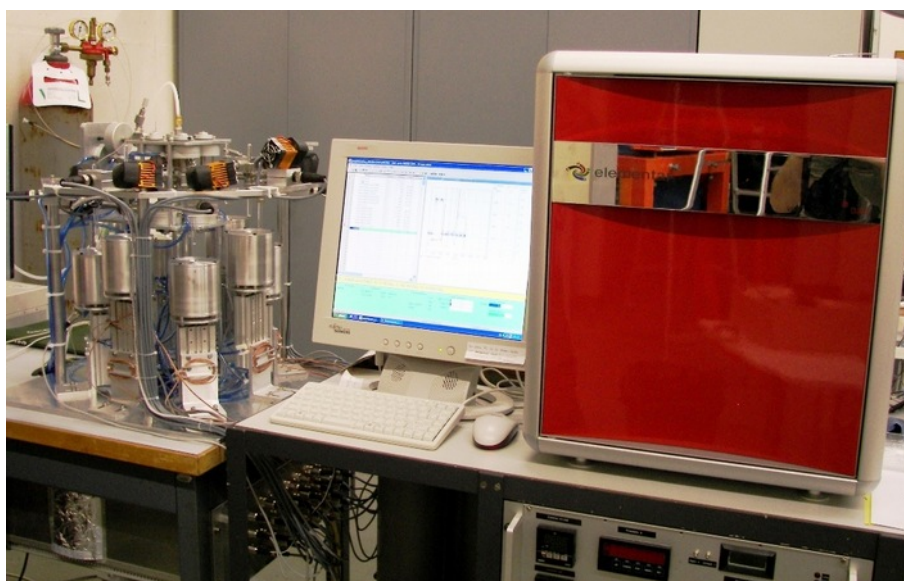
V rámci svého PGS pobytu jsem se věnoval dalšímu vývoji zařízení až na úroveň prototypu. Přitom bylo třeba stanovit a charakterizovat parametry všech součástí primární reakční jednotky – změřit objemy reaktorů a mrtvé objemy propojovacích kapilár, optimalizovat zeolitovou kolonu, teplotně

zkalibrovat použité minipícky a další měření a nastavení. Paralelně ke kalibračním a optimalizačním měřením jsem pracoval na propojení všech těchto součástí na úrovni softwaru a odpovídajícího hardware-softwarového rozhraní. Programování probíhalo v jazyku Labview za současné tvorby uživatelského rozhraní budoucího ovládacího softwaru a v přímé návaznosti na testování funkcí zařízení. V průběhu 2. a 3. čtvrtletí 2008 Joel Bourquin vyrobil téměř všechny HW komponenty prvního prototypu AGE, které jsme hned jak to bylo možné začali skládat dohromady.

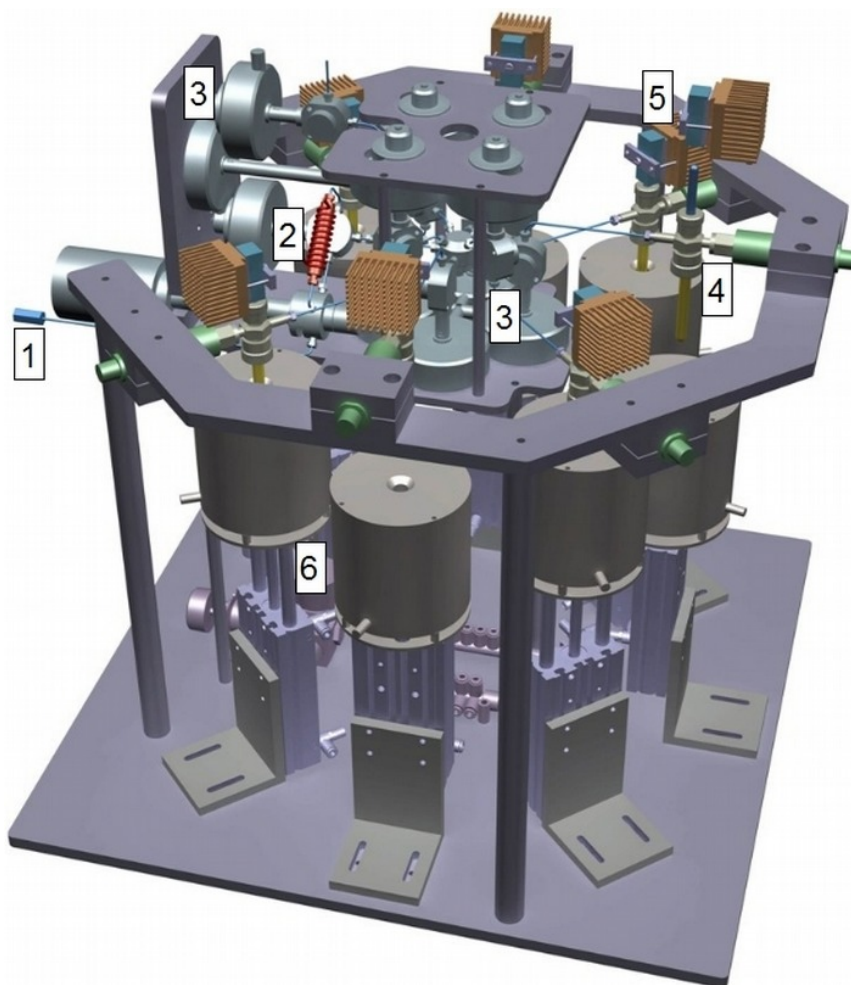
Nákres AGE-1 z programu CAD je na Obr. 31. Celé zařízení je velmi kompaktní (520x500x500 mm), řídicí, datová a napájecí část je zabudována ve standardní serverové zásuvné skříni (4“ rack) o rozměrech 550x450x180 mm (Obr. 29.). Kromě standardního 220V napájení AGE vyžaduje stabilní zdroj stlačeného vzduchu, PC, tlakové láhve s argonem a vodíkem obojí o vysoké čistotě a výkonnou nejlépe bezolejovou vývěvu. Kompletní aparatura s připojeným EA Vario Micro je ukázána na Obr. 30.



Obr. 29. Řídicí elektronika a napájecí zdroj AGE-1



Obr. 30. Celkový pohled na sestavu AGE-1 s prvkovým analyzátoem Vario Micro.



Obr. 31. Celkový pohled na AGE-1 v programu CAD. 1 – přívod CO₂, 2 – zeolitová kapsle pro záchyt CO₂, 3 – pneumatické ventily, 4 – grafitizační reaktor, 5 – Peltiérový chladiče, 6 – pícky.

4.5.1 Komponenty AGE-1

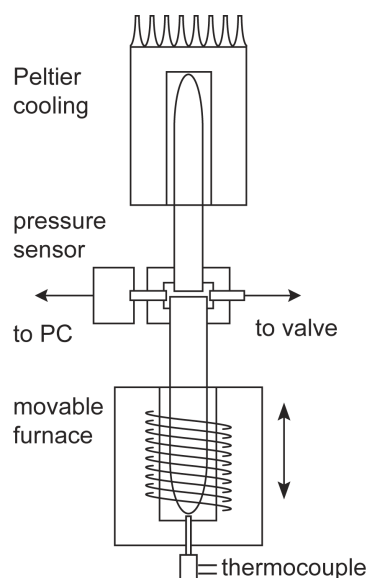
Po sestavení všech komponent a přechodu na hardwarově téměř konečnou verzi AGE-1 byly mými hlavními úkoly propojení AGE s prvkovým analyzátozem EA VarioMicro, testování chlazení reaktorů, návrh prototypu chladiče pro zeolitovou kapsli a opět kalibrace pícek a vyladění nově sestaveného systému. Tyto procedury i celé ovládání jsem souběžně programoval jako moduly v ovládacím softwaru. V dalších částech bude zběžně popsána práce na jednotlivých úkolech, aby byla ukázána komplexnost vývoje AGE a následně optimalizace grafitizačního procesu. V tomto novém sestavení AGE jsem už pro testování grafitizačního procesu používal převážně reálné vzorky (dřevo, uhličitany, organické látky) zpracované v EA, což byl jeden z podstatných rozdílů proti předchozímu sestavení, u kterého byl pro testování používán CO₂ z tlakové láhve.

4.5.1.1 Grafitizační reaktory

Reaktory AGE-1 se skládají ze základní armatury se čtyřmi vstupy – přívod plynů, tlakový senzor (Sensor Technics), horní chlazená a spodní ohřívána část reaktoru. Obě části reaktoru jsou komerčně dostupné ampule z těžko tavitelného skla Duran, spodní část má vnější rozměry 8x70 mm, horní chlazená 4x50mm. Celý objem reaktoru je 4,4 ml, ampule jsou připevněny pomocí modifikované armatury Swagelok Ultra-Torr 3/8“ a 1/4“ a reaktor zvládne tlak až 1,6 bar.

Nákres reaktoru je ukázán na Obr. 32. Na spodní skleněnou část se nasouvá pneumaticky zvedaná

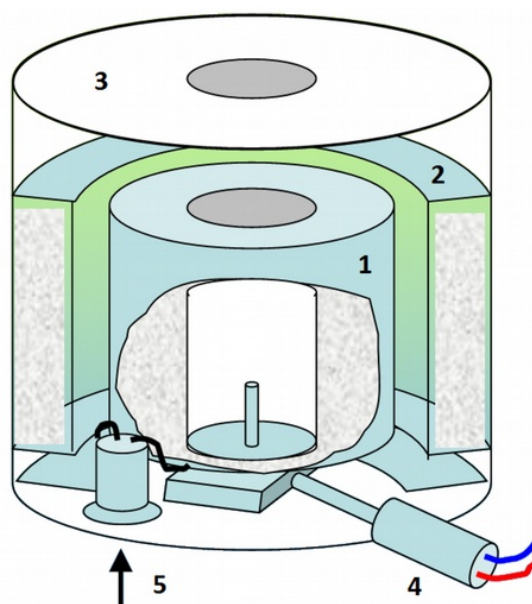
pícka, na horní skleněnou ampuli je nasazen měděný blok s Peltiérovým článkem a aktivním vzdušným chladičem. Peltiérův článek (Supercool™, 30x15x3,8 mm, 16,5 W, $\Delta T_{\max}=74^{\circ}\text{C}$) je schopen vychladit vnitřek reaktoru na cca -10°C .



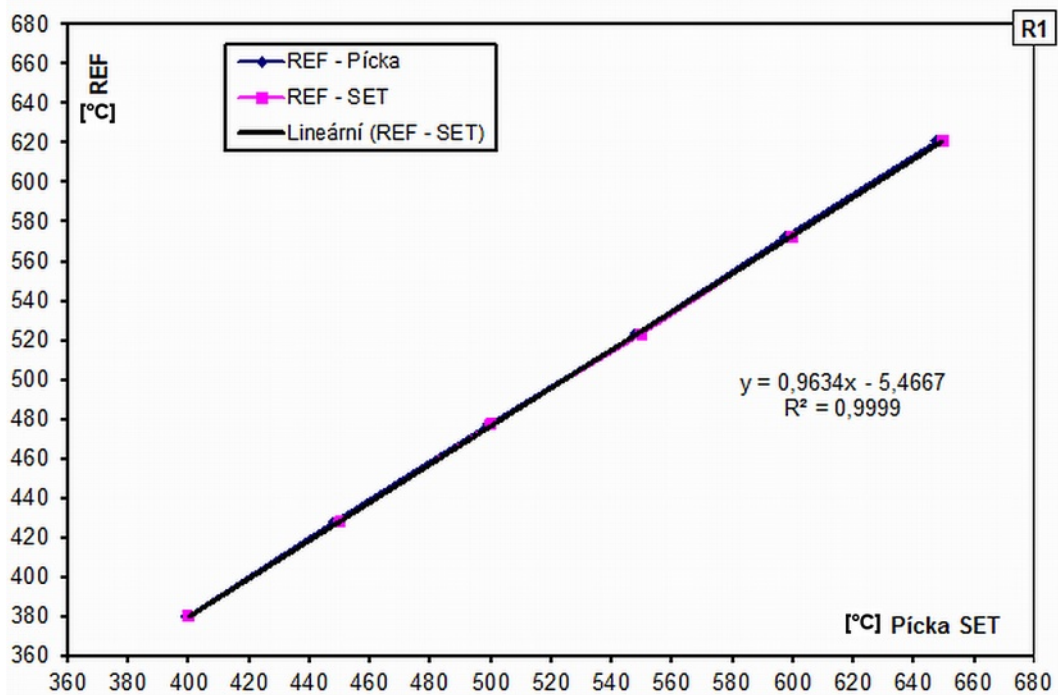
Obr. 32. Schéma sestavení reaktoru, chlazení a pícky (Němec et al. 2010a). Další popis v textu.

4.5.1.2 Pícky a teplotní kalibrace

Celá pícka Obr. 33. se skládá z vnitřního komerčně dodávaného topného členu (Watlow Ceramic Fiber Heating Unit) s otvorem o průměru přibližně 1 cm. Tato vnitřní část je usazena na vysoustruženém kruhovém hliníkovém profilu, do středu kterého je vyveden termočlánekový teplotní senzor (termočlánek typu N). Ten je výškově usazen tak, aby se při správném nastavení pícek přímo dotýkal dna grafitizačního reaktoru. Tímto nastavením je zajištěna stabilní a kalibrovatelná pozice. Pícky jsou umístěny na pneumatickém válci a je možné navíc úchyty jemně ladit výšku jejich zdvihu. Topný člen je od vnějšího hliníkového krytu izolován minerální vlnou pro vysoké teploty – topné členy jsou konstruovány pro teploty až 700°C .



Obr. 33. Nákres konstrukce pícky AGE-1 (1 – odporová pícka Watlow, 2 – izolace z minerální vaty, 3 – hliníkové tělo, 4 – měřicí termočlánek, 5 – napájení). Detaily v textu.



Obr. 34. Ukázka kalibrační křivky reaktoru R1. Jedná se o závislosti referenčního měření uvnitř reaktoru (REF, °C) na teplotě měřené v píčce (píčka, °C) nebo nastavované programově (SET, °C), lineární regrese ukazuje kalibrační závislost.

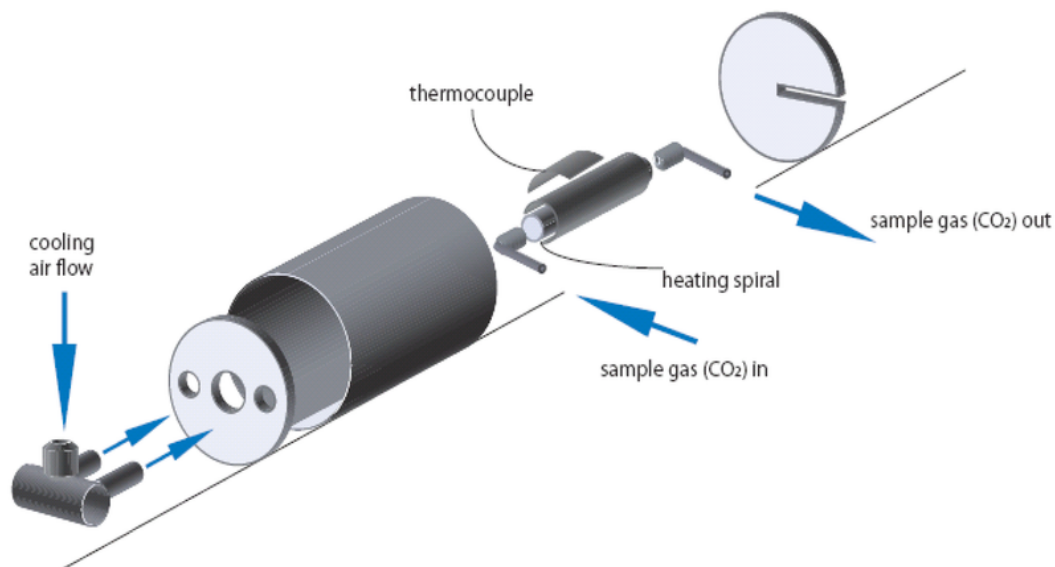
Při teplotní kalibraci je horní skleněná ampule reaktoru sejmuta a do armatury je připojen paralelní teplotní senzor tak, aby měřil teplotu dna reaktoru z vnitřní strany. Kalibruje se tak rozdíl mezi vnitřní měřenou teplotou v závislosti na vnější nastavené teplotě ohřevu Obr. 34. Ukázalo se, že ve sledovaném intervalu teplot jsou kalibrační závislosti všech reaktorů lineární s minimálními odchylkami.

4.5.1.3 Funkce zeolitové kapsle a vývoj jejího chlazení

V běžných aparaturách je CO₂ získaný ze vzorků převáděn do reaktorů v relativně komplikované proceduře, kdy je nejdříve postranní prepouštěcí objem naplněn CO₂. Poté je nádoba ponořena do kapalného dusíku a CO₂ vymrazeno, zatímco převáděcí nosný plyn (He) uniká. Otevřením kohoutu a zvýšením teploty je CO₂ převeden do reaktoru, který je ponořen opět do kapalného dusíku, takže veškerý CO₂ bez dalších příměsí je již v reaktoru. Po zvýšení teploty je změřen a upraven tlak CO₂ v reaktoru. CO₂ je opět vymrazeno a je přidáno zvolené množství vodíku. Pokud není použit nosný plyn nebo je tlak CO₂ měřen v jiném kroku, postup se částečně zjednoduší, ale i tak jde o náročnou proceduru a naplnění reaktorů u větších aparatur může trvat i několik hodin.

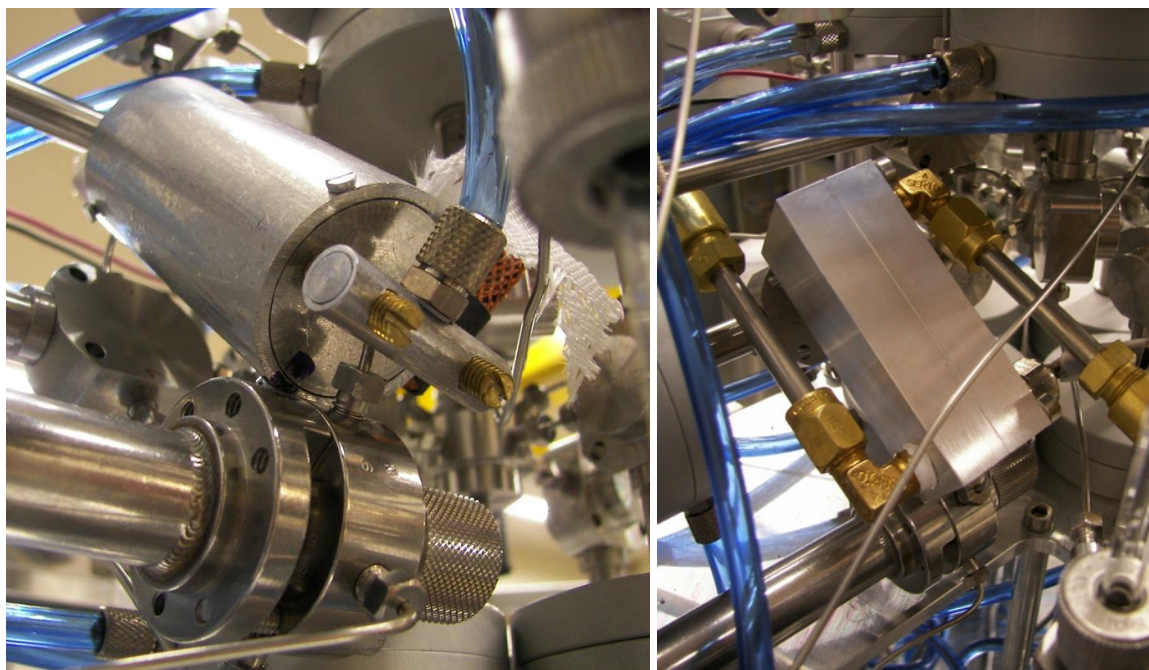
Zachytávání CO₂ vytvořeného ze vzorků je v AGE na rozdíl od běžných aparatur řešeno pomocí specifického sorpčního materiálu, zeolitu 13X, který patří do skupiny látek nazývaných molekulární síta. 13X je hlinitokřemičitan s uniformní krystalickou strukturou sestavenou z tetraedrů (AlO₄) a (SiO₄). Nábojová nerovnováha mezi Al a Si tetraedry je kompenzována ionty sodíku, draslíku apod. a parciální náboje umožňují dobrou sorpci polárních molekul. Trendy v sorpci jsou uvedeny například v (Rege et al. 2000). Zeolit 13X dobře sorbuje molekuly o kinetickém průměru menším než 0,9 nm, vzhledem k uniformní struktuře je sorpce téměř selektivní pro molekuly s odpovídajícím kinetickým průměrem, sledované plyny jsou sorbovány v následujícím pořadí H₂O > CO₂ > O₂ > N₂.

Konstrukce absorpční kapsle byla odvozena z popisu v (Bol a Harkness 1995). Práškový zeolit 13X o zrnění 60/80 mesh byl naplněn do kovového válečku o vnějších rozměrech 5x50mm a upěchován. Váleček byl uzavřen a připojen k nerezovým kapilárám pro vedení plynů. Množství zeolitu bylo voleno tak, aby s mírnou rezervou právě odpovídal množství CO₂ potřebného pro naplnění reaktoru.



Obr. 35. Náčrt zeolitové kapsle a první verze jejího chlazení. Popis v textu.

Kapsle je opatřena vnějším ohřevem z odporového drátu a připojeným termočlánkem. Odporové vedení i termočlánek jsou upevněny keramickým materiálem po celém povrchu kapsle. Na počátku vývoje byla kapsle chlazena pouze připojeným PC větrákem. Toto chlazení bylo nedostatečné a proto jsem vyrobil průtočný chladič, ve kterém byla kapsle chlazena stlačeným vzduchem. Sepnutí ventilu bylo programově řízeno pomocí teplot měřených termočlánkem.



Obr. 36. První (vlevo) a inovovaná verze chlazení zeolitové kapsle stlačeným vzduchem.

První verze chladiče byla relativně hlučná a byla proto po důkladném otestování nahrazena méně hlučnou, účinnější a kompaktnější verzí. Celkové uspořádání i jednotlivé verze chladiče jsou

ukázány na Obr. 35. a Obr. 36. Způsob chlazení významně zkrátí cyklus zeolitové kapsle, nejdelším krokem se tak stala sorpce CO₂ a celá procedura rozkladu, sorpce a desorpce vzorku trvala 10-15 minut podle množství CO₂ získaného rozkladem vzorku.

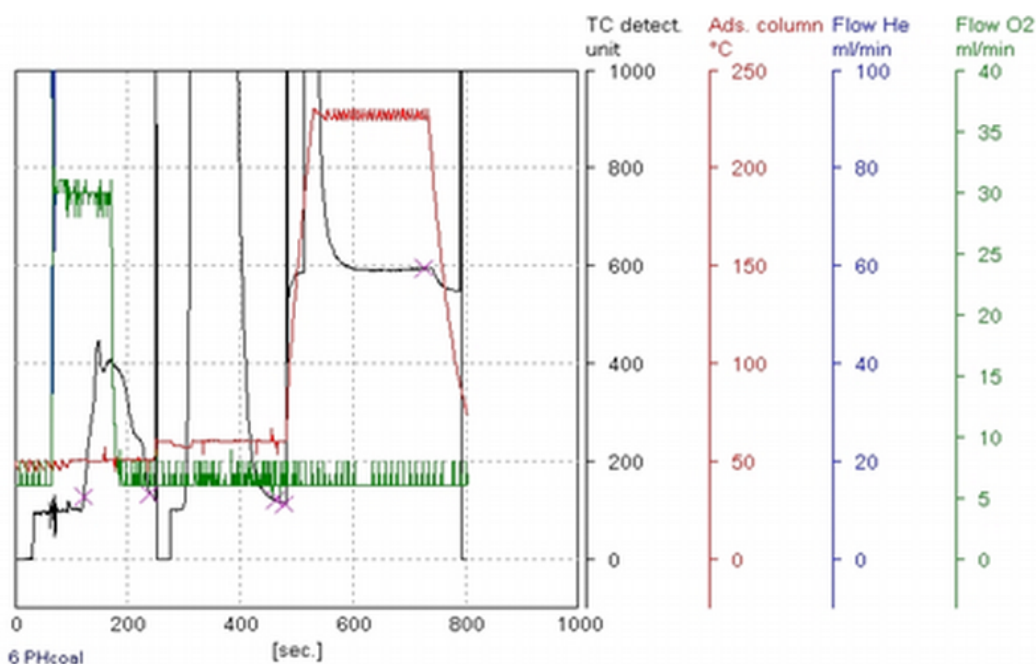
Přiváděný suchý CO₂ je prakticky kvantitativně sorbován z nosného plynu (He), poté je kapsle evakuována. Po zahřátí kapsle na 450-490°C po dobu 35 s je CO₂ desorbován a expanduje do kapilárou připojeného reaktoru – aby se předešlo ztrátám CO₂ v mrtvém objemu trasy jsou použity kapiláry s vnitřním průměrem 0,5 mm a pneumatické ventily s malým objemem (Valco Instruments Inc., USA). Celkový mrtvý objem trasy je 0,4 ml, což je méně než 10% objemu reaktoru. Po uzavření reaktoru je objem trasy a kapsle evakuován a kapsle je zahřáta na 490-500°C, aby se desorbovaly veškeré zbytky plynů a nedošlo ke kontaminaci následného vzorku. Poté je kapsle chlazená až na 30°C, kdy může započít sorpce dalšího vzorku.

4.5.1.4 Připojení VarioMicro a optimalizace analýzy

V prvních experimentech pro ladění aparatury byl používán CO₂ v tlakové lahvi. Po odladění komponent a jejich časování byla aparatura připojena k prvkovému analyzátoru. Jednalo se o zařízení CHNOS Elemental Analyzer VarioMICRO (ve zkratce EA, výrobce Elementar Analysensysteme GmbH), který je určen pro prvkovou analýzu látek oxidací nebo tepelným rozkladem a v několika režimech analýzy chromatograficky stanovuje CO₂, H₂O, N₂ a SO₂. Vzorky o hmotnosti několik miligramů se naváží do malých cínových lodiček, ty se potom poskládají a sbalí do malé kuličky tak, aby vzorek zůstal uvnitř. Při analýze je kulička po proplachu heliem, které slouží jako nosný plyn, nadávkována speciálním kulovým uzávěrem do spalovacího prostoru, kde je při teplotách 800 – 900°C spálena v helium-kyslíkové atmosféře. Vzniklé plyny jsou podle typu analýzy vedeny soustavou kolon s katalyzátory, čisticími a sorpčními materiály. Na výstupu jsou plyny chromatograficky odděleny a EA poskytuje chromatografický záznam.

Používaný EA umožňoval jednoduchou oboustrannou komunikaci, ve které přijímaná data obsahovala údaje o elučních časech jednotlivých analyzovaných látek na výstupu z analyzátoru a také základní údaje (identifikační číslo a čas) o analyzovaném vzorku. Do EA bylo možné odesílat binární příkazy k ovládání ventilu na výstupní kapiláře a zadávat příkazy na započítí analýzy. Záznam analýzy z EA včetně popisu jednotlivých křivek je na Obr. 37.

Ovládací software AGE je napsán tak, aby na základě dat zasílaných EA ve správném načasování poslal EA pokyn k otevření ventilu, který vede CO₂ z výstupu EA do zeolitové kapsle. Poté software dále vyhodnocuje zprávy z EA a po eluci veškerého CO₂ ventil zase uzavře. Správné načasování otvírání ventilu je nezbytné z důvodu zachycení veškerého CO₂ a také proto, že použitý zeolit 13X má mnohem větší afinitu k H₂O než k CO₂ a sorpce vody by kapsli poškodila. Z uvedených důvodů bylo nutné optimalizovat nastavení EA, tedy teploty spalování, separace plynů a jejich zdržení na analytické koloně volbou toku nosného plynu tak, aby byly eluční píky jednotlivých látek dobře rozlišené a získané nastavení bylo stabilní pro širokou škálu vzorků a jejich navážek. Pro jistotu byla do EA zapojena u sušící kolona plněná P₂O₅ ze standardního příslušenství.



Obr. 37. Ukázka záznamu analýzy prvkovým analyzátozem. Bylo analyzováno 1,586 mg vzorku uhlí. Černá křivka (TC detect) ukazuje chromatografický záznam – nejdříve pík dusíku (asi 120-230 s), potom dojde k přepnutí ventilu (svislá čára ~240 s) a následný pík CO₂ je vypouštěn přes zeolitovou kapsli AGE. Po ukončení eluce CO₂ je ventil AGE opět uzavřen, je zvýšena teplota adsorpční kolony na ~230°C a dochází k eluci H₂O (poslední pík, který se kryje s červenou křivkou záznamu teploty adsorpční kolony). Zelená křivka ukazuje záznam dávkování kyslíku.

4.5.2 Celkový popis sestavení a funkcí AGE-1

4.5.2.1 Hardware

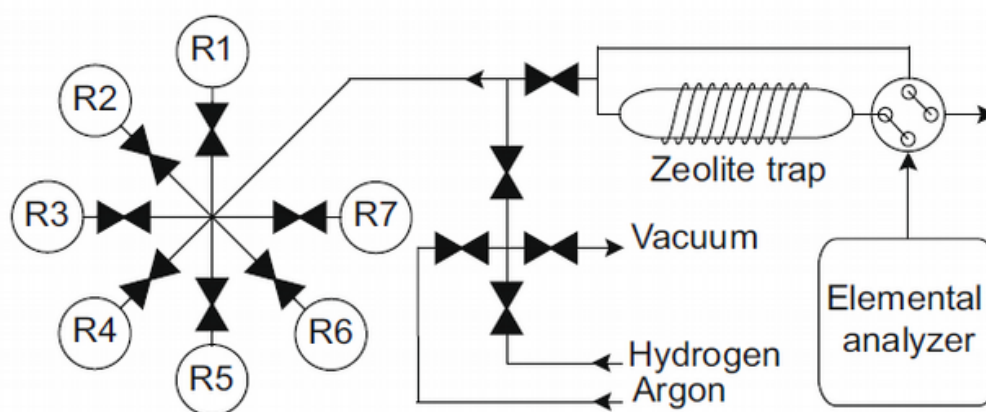
AGE byla vyvíjena a sestavena s cílem co nejvíce automatizovat a zjednodušit finální část přípravy vzorků pro radiouhlíkové datování – přeměnu organického materiálu na terčový uhlíkový vzorek. Základní myšlenkou byla automatizace, která vyžadovala koncepční změny oproti konstrukci klasických grafitizačních aparatur. U klasických aparatur se využívají postupy jejichž automatizace by byla značně komplikovaná a nepřinesla by zlepšení a zrychlení celého procesu. Jedná se o převod CO₂ do grafitizačního reaktoru pomocí vymrazování tekutým dusíkem a také chlazení reaktoru kapalnými chladivými na teploty cca -60°C (viz kap.4.4.1). Nahrazení těchto postupů sorpcí CO₂ na zeolitovou kapsli a využitím chlazení Peltiérovými články umožnilo vytvořit kompaktní výkonné zařízení. Automatizace a způsob zachytu CO₂ dovoluje AGE-1 použít v zapojení s velkou škálou zařízení na automatické zpracování vzorků.

Základní zapojení AGE-1 s prvkovým analyzátozem Vario Micro je ukázáno na Obr. 41. dále bude coby shrnutí předcházejících kapitol popsána cesta uhlíku ze vzorku až do terče MICADAS. Schéma zapojení trasy pro vedení CO₂ v AGE je pro další popis uvedeno na Obr. 38.

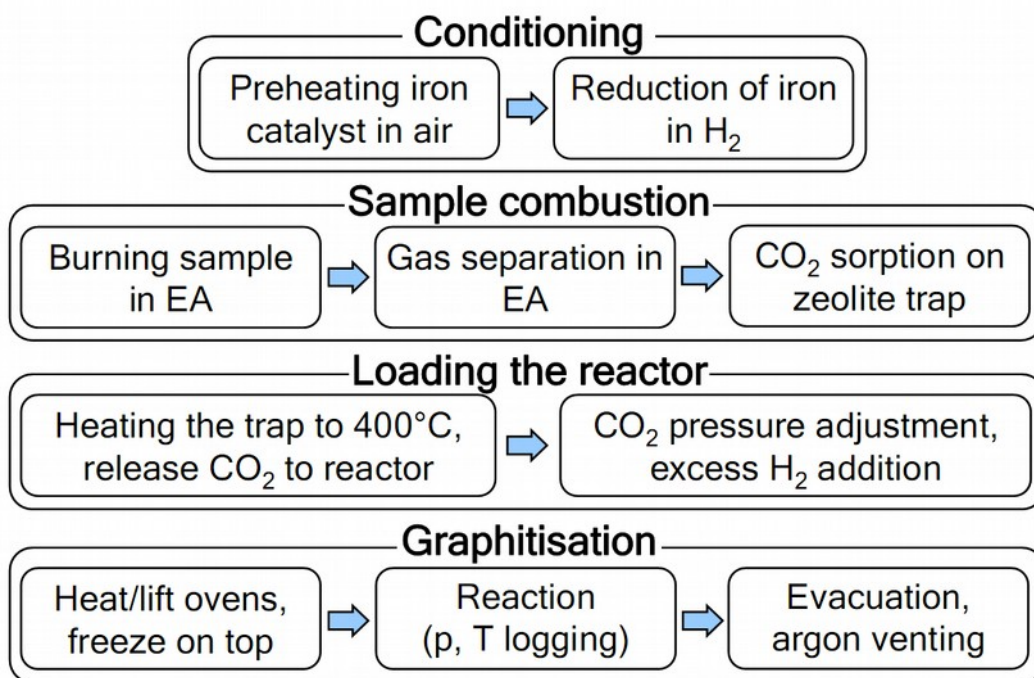
1. Vzorek materiálu ve spalitelné formě je odvážen do cínové lodičky, zabalen a označen jedinečným identifikačním kódem. Do spodních skleněných částí grafitizačních reaktorů je navážen nebo nadávkován katalyzátor (~ 3,5mg)
2. Ampule s katalyzátorem jsou připojeny k AGE, vzorky jsou umístěny do zásobníku EA. Do programu EA jsou zadány označení a hmotnosti vzorků.
3. Je spuštěn grafitizační program, který postupuje po dílčích procedurách:

- a) Prvním krokem je předúprava katalyzátoru. Železo ve všech připojených reaktorech je oxidováno vzduchem po dobu 150 s při 500°C. Zbylé plyny jsou evakuovány a následují redukční kroky s H₂ při stejné teplotě a tlaku 800 mbar. Časování kroků je 5 – 5 – 20 minut, mezi kroky je plyn evakuován a nahrazen čistým H₂.
 - b) Po evakuaci reaktorů AGE spustí analýzu prvního vzorku v EA a čeká na signál oznamující CO₂ z analyzátoru. Dojde také k načtení identifikačních údajů vzorku z EA. Po obdržení signálu je otevřen ventil do zeolitové kapsle a CO₂ je z nosného helia selektivně sorbováno.
 - c) Po ukončení sorpce je trasa z EA uzavřena, aby nedošlo k sorpci vody, a EA dokončuje analýzu vzorku. Zeolitová kapsle je zahřáta na 480°C a uvolněný CO₂ expanduje do zvoleného reaktoru. Po uvolnění veškerého CO₂ je reaktor uzavřen a trasa evakuována.
 - d) Po evakuaci je do reaktoru přidán vodík podle zvoleného poměru H₂/CO₂. Paralelně je za teploty 490°C zeolitová kapsle promyta heliem a evakuována, aby došlo k jejímu vyčištění před následným chlazením a sorpcí dalšího vzorku.
 - e) Během plnění reaktoru vodíkem a chlazení zeolitové kapsle je již v EA spuštěna analýza následujícího vzorku. Časování je nastaveno tak, aby byla kapsle před sorpcí dalšího CO₂ ochlazena na teplotu cca 30°C.
 - f) Kroky b-e jsou opakovány až do naplnění všech předvolených reaktorů.
 - g) Po naplnění všech reaktorů je spuštěna grafitizace - přehřáté píčky jsou vyzdviženy k reaktorům a systém sleduje tlak a teplotu a tyto hodnoty zobrazuje a ukládá do paměti.
4. Po ukončení grafitizace (140 min) jsou reaktory jeden po druhém evakuovány a propláchnuty argonem. Systém uloží měřené hodnoty, zvolené je možné uložit do SQL databáze.
 5. Vzorky jsou v ampulích přeneseny k lisovacímu zařízení a nalisovány do terčů k měření.

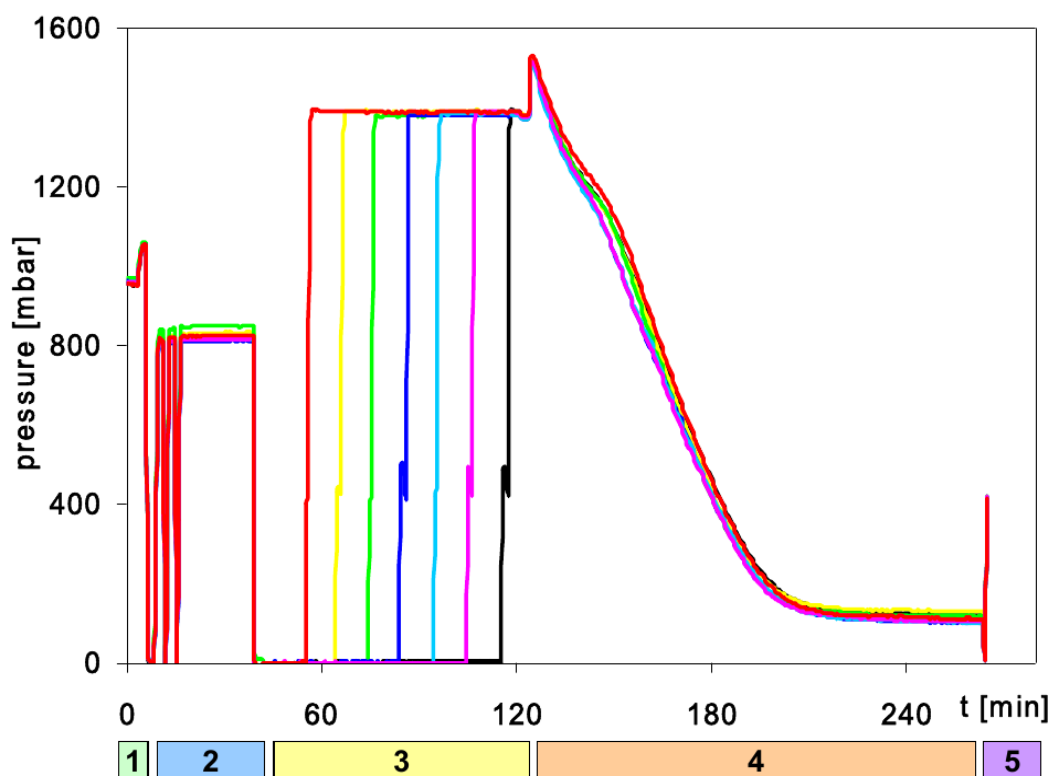
Schéma celé procedury je uvedeno na Obr. 39.



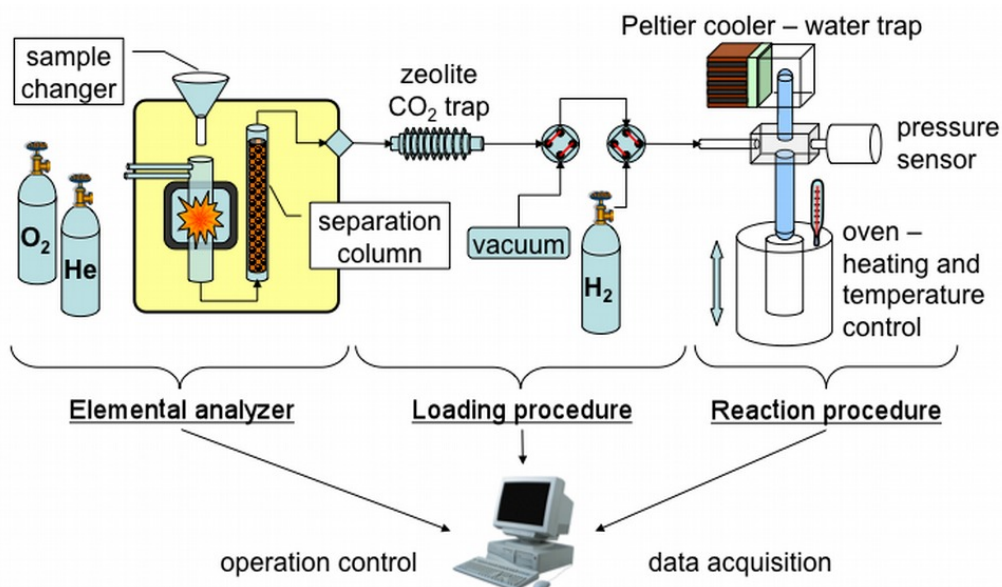
Obr. 38. Schéma trasy AGE-1 pro převod CO₂ do reaktorů. Popis v textu.



Obr. 39. Grafitizační procedura v jednotlivých krocích (Wacker et al. 2010c)



Obr. 40. Záznam průběhu grafitizační reakce se znázorněním jednotlivých kroků procedury. Jsou vynášeny hodnoty tlaku měřené v jednotlivých reaktorech proti času od spuštění programu. (1 – oxidace katalyzátoru, 2 – redukce katalyzátoru vodíkem včetně evakuačních kroků, 3 – plnění reaktorů, 4 – grafitizace, 5 – proplach argonem.



Obr. 41. Schéma zapojení AGE s prvkovým analyzátozem. Jsou zvýrazněny jednotlivé související procedury. Popis v textu.

V celém procesu je velmi málo operací, které je třeba zajistit manuálně. Jedná se o navážení vzorků a katalyzátoru, zavedení identifikačních údajů vzorků do EA, připojení spodních částí reaktorů s katalyzátorem k AGE, spuštění grafitizace a konečný odběr a nalisování vzorků do terčů. Zcela odpadá nutnost každý ze vzorků individuálně plnit do reaktorů manuálním přepouštěním a vymrazováním při každém jednotlivém kroku, stejně jako starost o chlazení v průběhu grafitizace nebo průběžné opisování reakčních tlaků či doby grafitizace.

V rutinních experimentech byly při analýzách vzorků používány následující materiály:

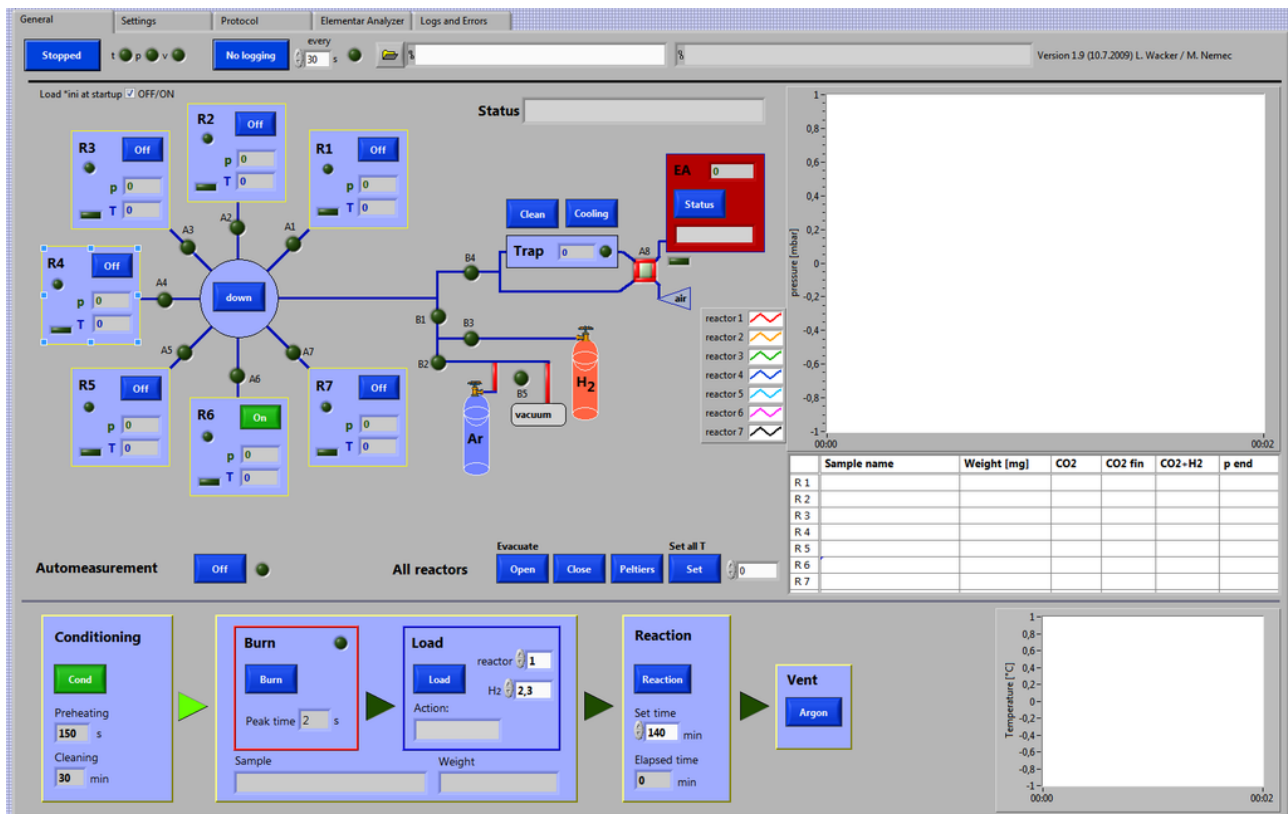
- práškové železo pro katalýzu Alfa Aesar -325 mesh (čistota 99%)
- vodík pro redukci, Lindegas H₂ čistoty 3.95
- kyslík pro spalování vzorků v prvkovém analyzátozem Vario Micro, Lindegas O₂ čistoty 5.0
- helium jako nosný plyn pro prvkový analyzátozem, Lindegas He čistoty 4.5
- argon
- pro slepé vzorky „mrtvého“ uhlíku bylo použito hnědé uhlí s kódem ETH No. 34905.

4.5.2.2 Software a jeho funkce

Softwarové rozhraní AGE-1 bylo programováno v prostředí Labview 8.6 firmy National Instruments. Jak již bylo řečeno v předchozí kapitole, díky programovým procedurám je AGE-1 plně automatické a operátor zadává pouze údaje o vzorcích v zásobníku EA a spouští program.

Můj záměr při tvorbě grafického rozhraní programu byl umožnit operátorovi detailně kontrolovat průběh grafitizace. Současně muselo rozhraní dovolit přesné a rychlé ovládání zařízení a tedy provedení grafitizace v manuálním režimu. Tyto požadavky bylo třeba splnit i z důvodů dalšího provozu AGE-1, neboť zařízení bylo postupně začleněno do plánování rutinní přípravy vzorků a program musel být přístupný a přívětivý pro laboranty i studenty. Paralelně k tomu musel mít poučený operátor již při zběžném pohledu na ovládací panel dostatek údajů pro případnou kontrolu či odpovědné rozhodnutí o zásahu v případě problému.

V horní části hlavního panelu (Obr. 42.) jsou záložky pro výběr dalších systémových panelů s detailním nastavením, níže pak tlačítka spuštění grafitizačního programu, logování měřených hodnot v průběhu procesu a volba cesty k uložení logovacího souboru a protokolu o grafitizaci.



Obr. 42. Hlavní panel grafitizačního softwaru AGE-1 ve verzi 1.90.

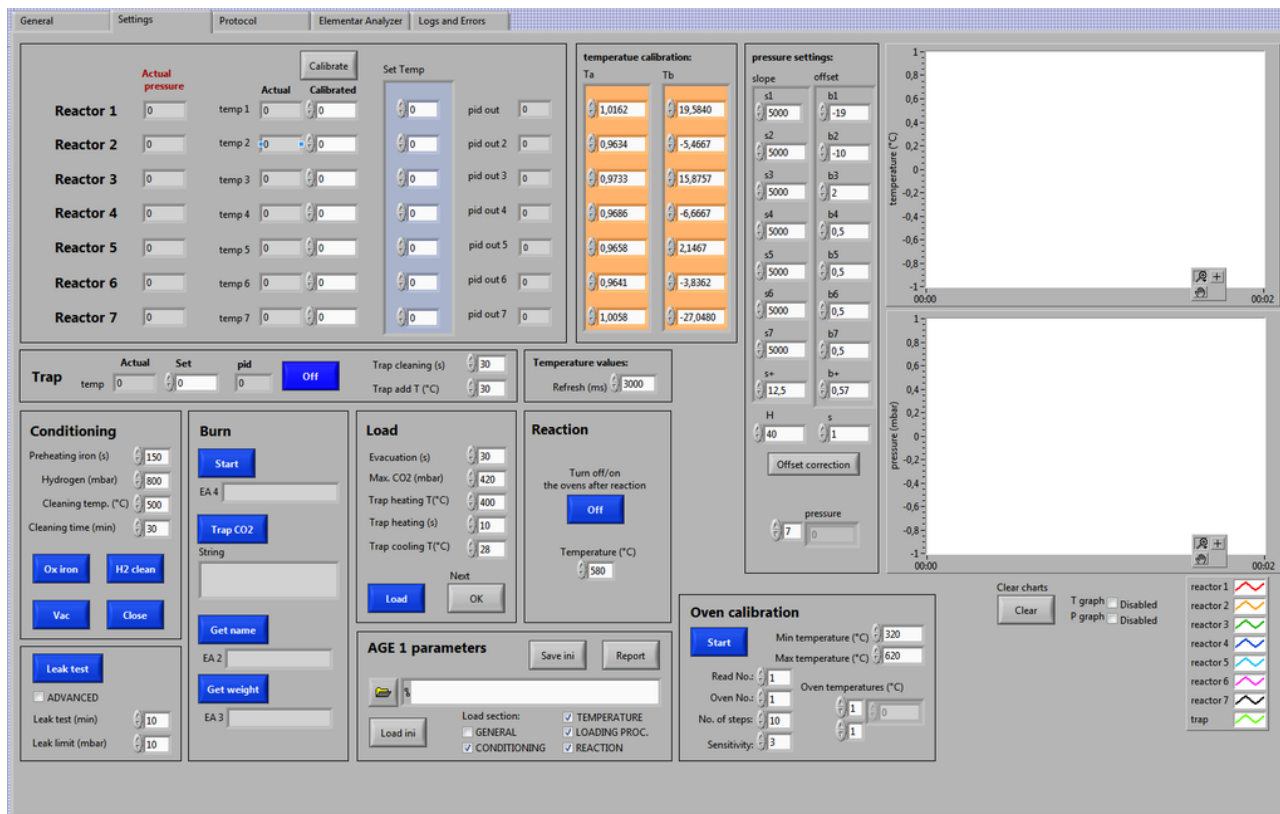
Schéma v hlavní části panelu odpovídá jednotlivým funkčním částem AGE. V grafech v pravé části jsou zobrazovány záznamy okamžitých tlaků v reaktorech (horní graf) a teplot zeolitové kapsle (graf vpravo dole). Do tabulky jsou nahrávány údaje o vzorcích z EA, plnicí a konečné tlaky plynů v jednotlivých reaktorech. V dolní části panelu jsou graficky odlišeny panely jednotlivých dílčích procedur v pořadí: předúprava katalyzátoru – spálení vzorku a plnění reaktoru CO₂ – grafitizace – finální evakuace a proplach argonem.

Panel nastavení (Obr. 43.) kromě základních hodnot teplot a tlaků pro jednotlivé reaktory a píčky obsahuje i detailní nastavení jednotlivých dílčích procedur a také testovací a kalibrační procedury. Kromě rutiny pro teplotní kalibraci píček a kalibraci tlakových senzorů obsahuje také rutinu pro uložení hodnot do startovacího .INI souboru a program pro test těsnosti. Těsnost aparatury je jeden z kritických parametrů a je třeba ji testovat před každou grafitizací. Pro tento účel byla napsána dvouúrovňová procedura, kdy základní úroveň rychle otestuje těsnost systému a povolí grafitizaci, pokročilá procedura zatíží systém větším přetlakem a detailněji testuje příčinu netěsnosti.

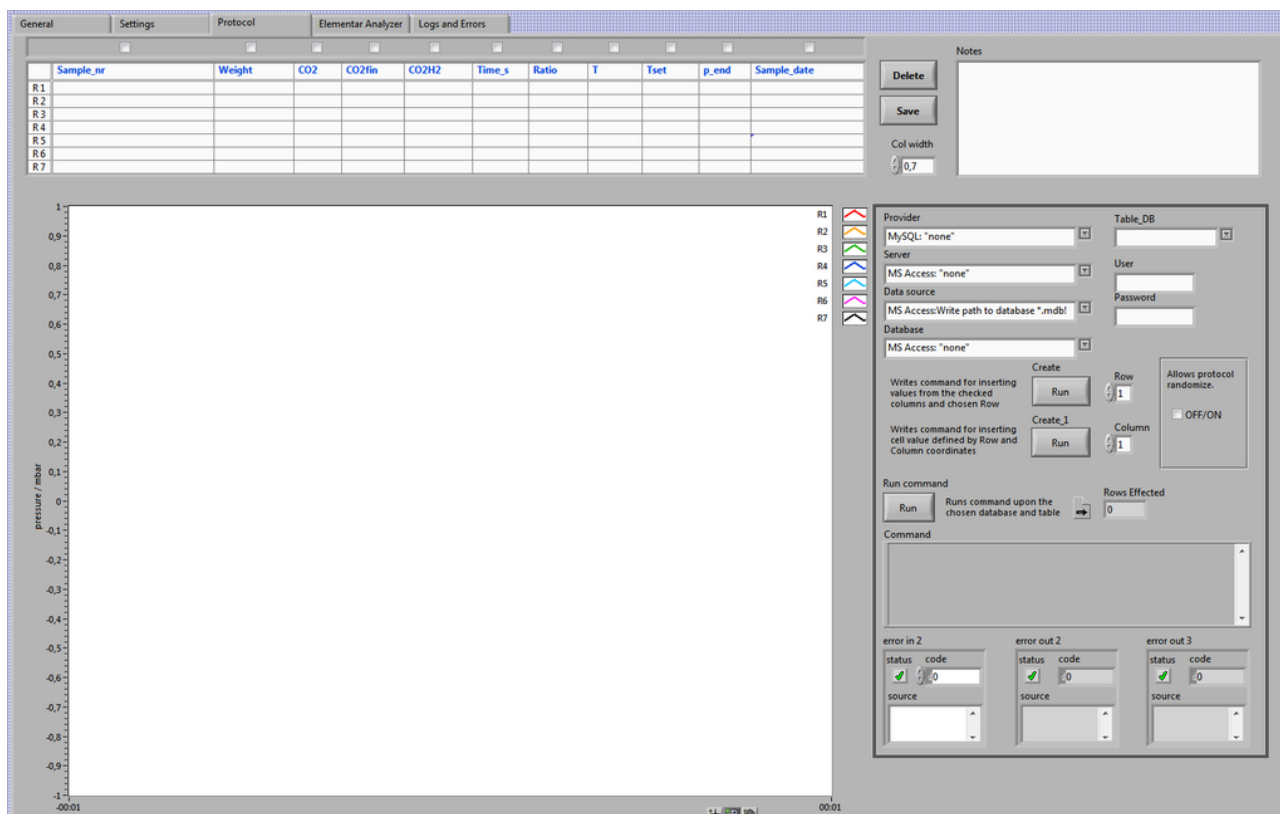
Následující záložka „Protocols“ (Obr. 44.) obsahuje rozšířené verze tabulky a grafu z hlavního panelu, které jsou po ukončení grafitizace exportovány do souboru protokolu o grafitizaci. K protokolu je možné přidat případné poznámky operátora. Verze 1.90 grafitizačního programu již na záložce „Protocols“ obsahovala rutinu pro zápis protokolovaných grafitizačních dat do MySQL nebo MSAccess databáze jako přípravu pro zápis do databáze vzorků IBP ETH. Tuto databázi IPB provozuje dlouhodobě a obsahuje veškeré záznamy o zpracovaných a měřených vzorcích. Z důvodů bezpečnosti a zajištění integrity dat této databáze nebyl v této verzi programu umožněn přímý zápis.

Na zbývajících záložkách byly vyvedeny informace o běhu programu a hlášení chyb a také výpis a ovládání komunikace s EA.

Program a jeho rozhraní je významnou částí i současně nabízeného AGE-3 firmy IonPlus.



Obr. 43. Panel nastavení hodnot a procedur pro grafitizaci AGE-1



Obr. 44. Panel „Protocols“ pro export protokolu o grafitizaci a zápisu parametrů vzorků do databáze.

5 Stanovení ^{236}U a jeho význam

Uran je vzhledem ke svému rozšíření a použití v současné době nejdůležitější radioaktivní prvek. Byl objeven v roce 1789 M. H. Klaprothem (1743-1817) v jáchymovském smolinci. Později však E.M. Péligot (1811-1890) zjistil, že objevená substance nebyla uran, ale některý z jeho nižších oxidů. Čistý elementární uran připravil až roku 1899 A. L. Debierne (1874-1949) redukcí UCl_4 hořčíkem. Uran je reaktivní kov a v přírodě se proto nachází pouze ve sloučeninách, primární minerály uranu jsou převážně oxidy i hydroxidy černé barvy, které větráním přecházejí na celou škálu pestře zbarvených druhotných minerálů – síranů, fosforečnanů, uhličitanů apod. V zemské kůře se uran vyskytuje rozptýleně s průměrným zastoupením 2,3 ppm, v oceánech je jeho koncentrace nižší, přibližně 3 ppb.

Chemicky uran se svým protonovým číslem $Z = 92$ patří mezi aktinoidy, kovový má teplotu tání 1132°C a hustotu $19,3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a ve sloučeninách se vyskytuje převážně v mocenstvích IV a VI, za specifických podmínek může existovat jako U(III) a U(V). Tvoří rozpustné soli se základními kyselinami (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4), působením zásad dochází k tvorbě nerozpustných polyurananů. Uran tvoří celou řadu komplexů hlavně s ligandy obsahujícími kyslík a dusík. Pro analytickou praxi a separační procesy mají význam komplexy s halogenidovými ionty, jejichž stabilita klesá v řadě $\text{F}^- \gg \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$, a s oxoanionty $\text{PO}_4^{3-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$. Tvorba uhličitanových a hydroxo- komplexů hraje hlavní roli v chování a speciaci uranu v životním prostředí. Tam je mobilita uranu dána redoxními podmínkami a dostupností komplexujících látek. U(IV) hydrolyzuje již při pH 4 na hydroxokomplexy například UO_2OH^+ a $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$, při vyšších pH se tvoří $(\text{UO}_2)_3\text{O}(\text{OH})_3^+$. V přítomnosti uhličitanů se vytvářejí velmi rozpustné a mobilní $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ a $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$. U(IV) naproti tomu tvoří mnohem méně rozpustné sloučeniny a svým chováním a migračními vlastnostmi se podobá thoriu.

Uran také tvoří širokou škálu komplexů s organickými ligandy, které jsou využívány jak v průmyslových separacích, tak při stanovení a separacích uranu v laboratorním měřítku (tributylfosfát, Aliquat336, trioktylamin...). Při stanovení uranu je separován extrakčními nebo častěji chromatografickými metodami a podle dosažitelných detekčních limitů jsou používány metody vážkové, spektrofotometrické, fluorescenční, radiomerické a hmotnostně spektrometrické analýzy (kap. 5.2). Z pohledu využití i stanovení prvku jsou důležité izotopické složení uranu a vlastnosti jeho izotopů, ty základní jsou shrnuty v tabulce 3. Detailní informace o chemii uranu a běžných možnostech jeho separace a stanovení je možné nalézt například v (Morss et al. 2011; Lehto a Hou 2010; Greenwood a Earnshaw 1993; Atwood 2010; Morrison a Freiser 1962)

Prakticky veškerá produkce uranu je směřována na výrobu jaderného paliva, převážně v oblasti energetiky. V současné době je jako majoritní palivo využíván obohacený uran, u kterého je zvýšeno zastoupení lehčích izotopů uranu proti jejich původním přírodním hodnotám. Vedlejším produktem výroby obohaceného paliva je izotopicky ochuzený uran, který je používán i mimo energetiku například na výrobu vojenského střeliva, různých typů stínění zdrojů ionizujícího záření nebo společně s přírodním k barvení skla a keramických glazur.

Metody stanovení uranu v životním prostředí je možné podle účelu rozdělit na dvě základní skupiny. První z nich má za cíl stanovit uran jako prvek neboť se jedná o těžký kov a jeho koncentrace například v pitné vodě jsou sledovány ze zákona stejně jako koncentrace olova, rtuti a dalších toxických prvků. Pro tyto účely jsou postačující metody, které nerozlišují izotopické složení uranu jako spektrofotometrie, fluorescenční metody nebo i kapalinná scintilační spektrometrie, kde jsou na základě kalibrace měřeny celkové koncentrace prvku.

Druhá skupina metod je cílena na získání informace o izotopickém složení uranu, které poskytuje informace o původu popřípadě historii odebraného vzorku. Jak je patrné z tabulky, vyskyt a

vzájemné poměry jednotlivých antropogenních izotopů uranu dávají přímé informace o možném procesu obohacení přírodního uranu, přepracování ozářeného jaderného paliva a případně míchání předchozích. Tyto informace jsou využívány například v systému Safeguards Mezinárodní agentury pro atomovou energii MAAE (IAEA, International Atomic Energy Agency).

Pro tento účel jsou nejcitlivější hmotnostně spektrometrické metody ICP-MS, TIMS, RIMS a případně AMS. Radiometrické stanovení izotopického složení uranu spektrometrií záření alfa vyžaduje separaci ostatních zářičů alfa (izotopy Po, Ra, Am, Pu, Th...) a u přírodních vzorků zdaleka nedosahuje potřebné citlivosti pro stopové izotopy. Další možnosti analýzy skýtá i neutronová aktivační analýza, ale opět není vhodná pro stanovení stopových izotopů uranu.

Tabulka 3: Vlastnosti vybraných izotopů uranu (<http://www.wise-uranium.org/rup.html> a <http://www.nndc.bnl.gov/nudat2>)

	Poločas [rok]	Typ rozpadu (%)	Emitované záření, energie [keV], výtěžek [%]	Původ (*)	Zastoupení (hm %) (**)	Měrná aktivita [Bq.g ⁻¹] (**)
²³⁸ U	4,47.10 ⁹	α (100) SF(5,5.10 ⁻⁵)	4151 (21) 4198 (79)	N OJP	99,284 98,664	12356 12284
²³⁷ U	6,75 dne	β ⁻	E _{max} 237,2 (51), 231(42) γ 208,0 (21,2)	OJP	4,83.10 ⁻⁹	1,459.10 ⁵
²³⁶ U	2,34.10 ⁷	α (100) SF (9,4.10 ⁻⁸)	4445 (26) 4494 (74)	N OJP	10 ⁻⁸ -10 ⁻¹² 0,472	- 11304
²³⁵ U	7,04.10 ⁸	α (100) SF (7.10 ⁻⁹)	4215,8 (6,01), 4322,9 (3,52) 4364,3 (18,92), 4395,4 (57,73) 4414,9 (3,09), 4556,1 (3,82) 4597,4 (4,77) γ 143,76 (10,96), 185,715 (57,0) 205,316 (5,02)	N OJP	0,711 0,846	568 677
²³⁴ U	2,455.10 ⁵	α (100) SF (1,6.10 ⁻⁹)	4722,4 (28,42) 4774,6 (71,38)	N OJP	0,0053 0,0184	12356 42,578
²³³ U	1,592.10 ⁵	α (100) SF (<6.10 ⁻¹¹)	4783,5 (13,2) 4824,2 (84,3)	OJP	2,59.10 ⁻⁷	0,925
²³² U	68,9	α (100) SF (3.10 ⁻¹²)	5263,36 (31,55) 5320,12 (68,15)	OJP	1,88.10 ⁻⁷	1490

(*) N – přírodní, OJP – ozářené jaderné palivo

(**) Pro přírodní nuklidy se hodnoty vztahují na 1 g rovnovážného přírodního uranu, v případech OJP se jedná o měrnou aktivitu na 1 g uranu z ozářeného jaderného paliva s původním obohacením 3,5 % ²³⁵U a vyhořením 39 GWd/t v běžném lehkovodním reaktoru a po pětiletém chladnutí.

5.1 Vznik a výskyt izotopu

Izotop uranu ²³⁶U ve vzorcích životního prostředí pochází z antropogenních a také původních přírodních (neantropogenních) zdrojů z doby před využitím jaderného štěpení uranu. Zastoupení ²³⁶U se podle uvedeného původu významně liší (Steier et al. 2008; Buchholz et al. 2007; Wilcken et al. 2007).

Neantropogenní ²³⁶U průběžně vzniká (Purser et al. 1996) v životním prostředí záchytem tepelných

neutronů na ^{235}U , tedy reakcí $^{235}\text{U}(n,\gamma)^{236}\text{U}$ s účinným průřezem (σ) ~ 98 b, která je paralelní k pravděpodobnější štěpné reakci $^{235}\text{U}(n,f)$ se $\sigma = 583$ b. Vznik ^{236}U je tedy přímo závislý na toku tepelných neutronů a dostupnosti terčového nuklidu. Podle prostředí se jedná neutrony vzniklé spontánním štěpením ^{238}U a ^{235}U , výše uvedenou štěpnou reakcí ^{235}U a také (α, n) reakcemi na lehkých jádrech v blízkém okolí. Zdrojem částic alfa jsou zářiče z přirozených rozpadových řad uranu a thoria. Dalším významným zdrojem neutronů jsou interakce kosmického záření a následné interakce neutronů v nejsvrchnější vrstvě zemské kůry i oceánu. Odhady celkového toku tepelných neutronů jsou zatíženy značnými nejistotami souvisejícími s lokálními podmínkami. Ty nejvíce ovlivňující jsou přítomnost a koncentrace lehkých jader důležitých jak pro produkci, tak pro moderaci primárních rychlých neutronů. Dalším významným lokálním vlivem je přítomnost prvků s vysokými účinnými průřezí pro záchyt neutronů jako jsou například lanthanoidy, bor, kadmium apod. Lokální neutronový tok je možné také lépe odhadnout na základě měřeného zastoupení některých lehkých izotopů jako ^{41}Ca nebo ^{36}Cl (přírodní neutronové monitory).

Antropogenní ^{236}U vzniká v jaderných reaktorech s relativně vysokým výtěžkem a jeho hmotnostní zastoupení popř. měrná aktivita nejsou již zanedbatelné (Tabulka 3). Do životního prostředí vstupuje ^{236}U několika cestami. První z nich jsou havárie jaderných zařízení, kdy k došlo přímo k rozptýlu ozářeného paliva nebo nepřímo přes nosná média, která byla s ozářeným palivem v kontaktu například Windscale 1957, Mayak, Three Mile Island 1978, Jaslovské Bohunice 1977-9, Černobyl 1986 (Boulyga et al. 2002; Mironov et al. 2002, 2005; Hotchkis et al. 2000) a Fukushima 2012 (Sakaguchi et al. 2012, 2014)

Další cestou je přepracování ozářeného jaderného paliva. V současné době jsou v komerčním provozu dva přepracovatelské závody a to v Sellafieldu a La Hague, jejichž vliv je přímo pozorovatelný v Irském a Severním moři (Hotchkis et al. 2000; Ketterer et al. 2003; Lachner 2013; Marsden et al. 2001) nicméně změny v izotopickém složení je možno najít i v blízkosti provozů na výrobu paliva z přírodních surovin (Ketterer et al. 2003)

Emise radionuklidů s velmi nízkou měrnou aktivitou jsou jen obtížně sledovatelné běžnými prostředky. Jejich aktivity jsou často hluboce pod uvolňovacími limity a přesto velmi významné počtem uvolněných částic a jejich vlivem na původní izotopické poměry. Aktivita blízká radiometrickým limitům např. 1 mBq ^{236}U odpovídá přibližně 10^{12} částic a hmotnosti cca 0,4 ng. Pokud by měl být u tohoto množství zachován přírodní poměr, bylo by třeba ^{236}U naředit 10^{24} částicemi ^{238}U , což odpovídá asi 400 g. Je vidět, že emise blízké radiometrickým detekčním limitům jsou z pohledu hmotnostní spektrometrie a vlivu na přírodní izotopický poměr velmi významné.

Posledním, ale co do rozsahu nejvýznamnějším zdrojem ^{236}U bylo testování jaderných zbraní, které díky globálnímu rozptýlu aktivity dlouhodobým spadem označilo izotopem ^{236}U povrch prakticky celé planety. Díky těmto testům je možné využít ^{236}U jako stopovač některých přírodních procesů podobným způsobem jako „bombový pík“ ^{14}C .

Celkový obsah ^{236}U přírodního původu v zemské kůře a oceánech se odhaduje na ~ 34 kg, úvahy vedoucí k tomuto odhadu jsou uvedeny ve (Steier et al. 2008). Obdobné úvahy vedou k množství 10^6 kg imisí antropogenního ^{236}U . Tyto odhady rámcově souhlasí se zatím známými a měřenými hodnotami, kdy se ^{236}U přírodního původu vyskytuje v ultrastopových koncentracích v izotopickém poměru $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ na úrovni $10^{-8} - 10^{-12}$, zatímco přírodní vzorky s imisemi ^{236}U vykazují zmíněný poměr až o 6 řádů vyšší.

Jedním z problémů stanovení ^{236}U v přírodních vzorcích je jeho výskyt v běžných laboratorních chemikáliích i standardních materiálech, avšak jeho koncentrace není sledována stejně jako celková koncentrace uranu a izotopický poměr $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ může běžně dosahovat hodnot $>10^6$. Z těchto důvodů je často obtížné stanovit nižší izotopické poměry.

Důvodem proč stanovovat ^{236}U je právě jeho původ a současně rozptýlený výskyt uranu v zemské

kůře a hydrosféře. ^{236}U je monitorem jak přírodních procesů, tak antropogenních aktivit souvisejících s produkcí, manipulací a přepracováním ozářeného paliva (případně radioaktivních odpadů s relevantním původem). Stanovení správného poměru $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ je pak významné jak z pohledu jaderné energetiky/jaderného palivového cyklu, tak z pohledu kontroly jaderných materiálů a přepracování paliva. Změny a hodnoty přírodního izotopického poměru $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ dále ukazují na variace neutronového toku a mohly by být využity pro prospekci ložisek uranu a jejich bohatosti a udávají také hodnoty pozadí pro kvantifikaci vlivu lidské činnosti.

5.2 Měření ^{236}U

Izotop uranu ^{236}U je alfa zářič emitující částice o energiích 4445 keV s výtěžkem 26 % a 4494 keV s výtěžkem 74 % a je tedy dobře měřitelný spektrometrií záření alfa. Jeho možnými interferenty v oblasti energií 4250 – 4650 keV jsou podle způsobu přípravy a výsledné kvality vzorku následující nuklidy (<https://www-nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VchartHTML.html>):

Nuklid	Energie [keV]	Výtěžek [%]	Poločas	Rozpad a větvení
^{235}U	4364,3	18,92	7,04 x 10 ⁸ let	α 100 %
	4395,4	57,73		
^{244}Pu	4546	19,4	8,00 x 10 ⁷ let	α 99,879 %
	4589	80,5		
^{226}Ra	4601	6,16	1600 let	α 100 %
^{230}Th	4620,5	23,40	7,54 x 10 ⁴ let	α 100 %

Nuklidy uvedené v tabulce je třeba ze vzorku separovat nebo připravit vzorek s dostatečně vysokým rozlišením, například elektrodepozicí, což je v případě ^{235}U jediná možnost.

Výhodou spektrometrie záření alfa je její relativní nezávislost na chemické formě vzorku, pro dobré měření je mnohem podstatnější jeho geometrie a tloušťka, které přímo ovlivňují účinnost detekce a rozlišení spektra. Pokud je v předchozích krocích dosaženo dostatečného výtěžku měřeného radionuklidu a separace interferentů, je stanovení radionuklidu jen otázkou jeho dostatečné měrné aktivity.

V metodách hmotnostní spektrometrie je limitujícím faktorem účinnost iontového zdroje a s tím související výtěžek iontů vhodných k měření – tedy iontů, které je možné dostatečně odlišit od podobných iontů blízkých hmotností. Účinnost ionizace a tedy výtěžek vhodných iontů přímo a velmi významně závisí na chemické formě matrice vzorku.

Matrice vzorku má kromě intenzity emise iontů vliv i na její časový průběh, což se v praxi u AMS projevuje jako rychlost „vyhořívání“ vzorku a tedy určuje dobu, po kterou je možné vzorek měřit. S chemií matrice vzorku přímo souvisí i tvorba molekulárních iontů a případné hmotnostní interference. Na příkladech různých typů iontů uranu a plutonia je možné ilustrovat právě vznik molekulárních interferencí z prvků matrice. U zdrojů kladných iontů, které používají například TIMS a ICP-MS, se jedná o tvorbu hydridů například $^{236}\text{U}^+ \times ^{235}\text{UH}^+$ nebo $^{239}\text{Pu}^+ \times ^{238}\text{UH}^+$. AMS používá zdroje záporných iontů a uran vytváří například ionty $^{236}\text{U}^{16}\text{O}^-$, $^{235}\text{U}^{16}\text{OH}^-$ a $^{235}\text{U}^{17}\text{O}^-$ nebo minoritního $^{234}\text{U}^{18}\text{O}^-$. Tyto záporné ionty se při průchodu stripperem rozpadají za vzniku dále urychlovaných kladných iontů, distribuce jejich náboje a výběr parametrů svazku pro další analýzu v HE části AMS již závisí konstrukci konkrétního zařízení.

Pro měření ^{236}U platí obecné požadavky uvedené v kapitole 3. První měření ^{236}U metodou AMS publikoval (Zhao et al. 1994), od té doby se stalo stanovení ^{236}U více rutinní záležitostí, kterou se

zabývají AMS laboratoře s dostatečným vybavením po celém světě. V současnosti tak existuje již relativně rozsáhlý soubor prací zabývajících se stanovením ^{236}U v různých typech vzorků. Nicméně vzhledem k charakteru ultrastopové analýzy jsou měřené hodnoty přírodního poměru $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ stále zatíženy velkou nejistotou. Předpokládá se však, že pokud je naměřený poměr $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ větší než 10^{-9} (nebo $^{236}\text{U}/^{234}\text{U} > 2 \cdot 10^{-5}$), vzorek byl vystaven významnému neutronovému toku.

5.3 Separace uranu a příprava vzorků

Stanovení stopových koncentrací bylo zevrubně popsáno v kapitole 3.3. Zde budou ukázány konkrétní problémy a vlivy prostředí při odběru, zpracování i měření vzorků při stanovení ^{236}U .

Jednou z výzev návrhu metody je celkový požadovaný objemový redukční faktor. Množství uranu ve vodě se běžně pohybuje v rozmezích ppm – ppb. Optimální terčové množství je 100 μg – 1 mg, podle skutečné koncentrace a výtěžku je třeba zpracovat až 100 litrů vodného vzorku. Tyto objemy není vždy možné zpracovat odpařením či spolusrážením, zvláště v podmínkách in situ. Jedním ze způsobů je využití sorpčních materiálů, které dovolují účinnou separaci stopových koncentrací uranu i z roztoků s vysokým obsahem solí a současně splňují požadavky na rychlou kinetiku sorpce, chemickou stabilitu, čistotu a případně nízkou cenu.

(Lee et al. 2008) publikovali metodu zpracování vzorku mořské vody o objemu 10 L. Před dalšími separačními kroky je vzorek okyselen a odpařen na konečný objem 2 L. K tomuto objemu je přidán FeCl_3 , po rozmíchání je železo redukováno $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ a přebytkem NH_4OH je za varu vysrážen hydroxid železnatý. Po usazení a filtraci je sraženina rozpuštěna v 10M HCl. K roztoku je přidán NaNO_2 , který oxiduje Fe(II) na Fe(III) a U(IV) na U(VI). Roztok je poté převeden na kolonu s měničím aniontů (Bio Rad AG1-X8, 100-200 mesh) v chloridové formě. Zachycený uran se po promytí kolony eluuje horkou 0,01M HCl a eluát se odpaří do sucha.

Odparek je v dalším kroku rozpuštěn v 2,5M HNO_3 + 0,5M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ + 0,6M sulfamátu železnatého a ke vzniklému roztoku je přidána kyselina askorbová. Následuje sorpce na UTEVA koloně, po jejím promytí roztokem 2,5M HNO_3 a 5M HCl + 0,05M $(\text{COOH})_2$ je uran eluován 0,01M HCl. Po odpaření do sucha je eluát znovu rozpuštěn s přidavkem Fe_2O_3 v koncentrované HNO_3 , roztok je opět odpařen a odparek žihán při 550°C. Vzniklý práškový vzorek je smíchán s práškovým niobem a nalisován do terče.

(Srncik et al. 2010) na pracovišti VERA vyvinuli obdobnou metodu, která je trochu méně časově náročná a více využívá kolonové separace, jedná se o stanovení ^{236}U ve vodných vzorcích o objemech 1,5-5 L. Do vzorku je přidán stopovač ^{232}U , vzorek je odpařen do sucha a odkouřen nejprve s koncentrovanou HNO_3 a poté s koncentrovanou HCl. V případě zvýšené koncentrace křemičitanů je jako mezikrok zařazeno odkouření s koncentrovanou HF. Zbytek po odkouření je rozpuštěn v 8M HCl a přiveden na kolonu s měničím aniontů v Cl- formě (Dowex 1x2, 100-200 mesh). Po odstranění Ca a Th promytím 8M HCl je uran z kolony eluován 0,1M HCl.

Alternativní metodu používající materiál UTEVA popisují následovně. Vzorek byl po označení ^{232}U odpařen na 200 mL, po přidání 0,5 mL 1,25M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ byl roztok přiveden k varu, kdy byl přidavkem 200 μL 3,2M $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ srážen $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ přidavky NH_4OH na fenolftalein (pH 8-10). Sraženina byla ponechána sedimentovat přes noc, poté byla odstředěna a promyta 3x deionizovanou vodou (Milipore). Po následném rozpuštění v 10 mL koncentrované HNO_3 byly přidány 4 mL H_2O_2 a vzniklý roztok opět odpařen do sucha. Tento krok se opakoval s dalšími 10 mL konc. HNO_3 . Odparek byl rozpuštěn ve 3M HNO_3 + 1M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ a nerozpuštěné části odstředěny. Roztok byly převeden na kolonku (0,5 g UTEVA 100–150 μm) promytou 3M HNO_3 , kádinka a kolonka byl následně promyty 3x10 mL 3M HNO_3 . Kolonka byla převedena do chloridové formy 10 mL 9M HCl, možné interferující aktinoidy (Np, Pu, Th) byly vymyty 10 mL roztoku 5M HCl + 0,05M $(\text{COOH})_2$. Uran byl z kolony eluován 30 mL 0,01M HCl.

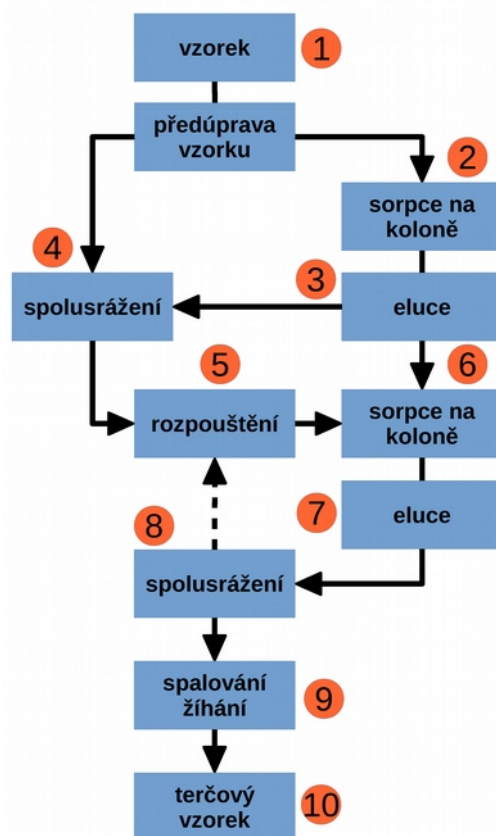
Následná finální příprava terčového materiálu je shodná pro oba postupy. Eluáty byly odpařeny do sucha a 3x odkouřeny ve směsi 5 mL koncentrované HNO₃ a 2 mL H₂O₂ a následně 3x s 5 mL koncentrované HCl. Odparek byl rozpuštěn ve 20 mL 1M HCl, do kterého bylo přidáno 50 µL Nd³⁺ a 100 µL 15% TiCl₃. Po přidání 5 mL 40% HF byla sraženina zfiltrována na celulózovém membránovém filtru a promyta 3x deionizovanou vodou. Tento krok umožnil změřit alfa spektrum připraveného preparátu a stanovit tak výtěžek separace vzhledem k přidanému stopovači.

Poté byla sraženina NdF₃ rozpuštěna v HNO₃ a uran byl přidavky NH₄OH spolusrážen s hydroxidem železitým (Srnčik et al. 2008). Produkt byl spálen při 800°C a nalisován do hliníkového terče.

Obě výše popsané metody i další podobné se potýkají s problémem doby přípravy a náročnosti jednotlivých kroků. Tyto nevýhody se pokusila odstranit (Qiao et al. 2013b) poloautomatickým paralelním zpracováním vzorků, nicméně chemický základ metody zůstal podobný. Uran ze vzorku mořské vody (5-10 L) byl po okyselení HNO₃ spolusrážen s hydroxidem železitým. Po separaci byla sraženina rozpuštěna v lučavce královské a zahřívána 2 hodiny při 200°C, kdy následovalo další spolusrážení s hydroxidy železa. Sraženina byla rozpuštěna v 3M HNO₃ a roztok převeden na UTEVA kolonku. Uran byl eluován 0,025M HCl a znovu spolusrážen s hydroxidy železa, sraženina byla po vyžihání nalisována do terče. Metoda dále využívá stanovení ²³⁸U pomocí ICP-MS, čímž nahrazuje potřebu stopovače (např. ²³²U), a je modifikovatelná i pro paralelní stanovení Np a Pu. (Qiao et al. 2011, 2013a, 2013b, 2014a). I když je do metody zavedena automatizace separačních postupů, která zkrátila dobu potřebnou na zpracování vzorku, postup stále vyžaduje použití několika různých chemikálií. Tato skutečnost a z ní vyplývající hodnoty slepého vzorku byla prezentována (Qiao et al. 2014b) spolu s potřebou vylepšení stávající metody.

Detailní popis výše uvedených metod místo uvedení pouze odkazů na příslušnou literaturu má za cíl ukázat náročnost jednotlivých procedur a množství separačních kroků potřebných pro získání finálního terčového materiálu. Dále je dobře vidět, že při zpracování vzorků je používáno značné množství chemikálií. Chemikálie běžné ani speciální čistoty nejsou a ani nemohou být certifikovány na obsah stopového uranu, či dokonce poměry jeho izotopů. Samotné tyto skutečnosti způsobují, že výsledky analýzy ultrastopových koncentrací nebo izotopických poměrů budou zatíženy značnou nejistotou a od určitého izotopického poměru nemusí být relevantní ani v případě, že byla analýza vzorku provedena stejným postupem několikrát. Tato skutečnost byla později autory reflektována diskusí k nejistotě měřeného poměru ²³⁶U/²³⁸U, analýzou používaných chemikálií i návrhem alternativních postupů (Steier et al. 2014).

Standardní metody



Obr. 45. Obecné schéma standardního postupu zpracování vzorků při stanovení ^{236}U . Detailní popis je uveden v textu.

Výše uvedené metody je možné obecně popsat schématem na Obr. 45. detailně po jednotlivých krocích:

1 Odběr a předúprava vzorku. Již při odběru vzorku vody pro stanovení ^{236}U je třeba dodržovat metody správného odběru, jejichž dodržení je na místě odběru často velmi obtížné. Pro stanovení přírodního poměru $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ je třeba také zajistit původnost odebíraného vzorku a zamezit kontaminaci antropogenním ^{236}U například z povrchové vody. Součástí předúpravy vzorku je většinou mechanické vyčištění (filtrace), okyselení vzorku, které omezí většinou nežádoucích jevů souvisejících se změnami pH, Eh – vysrážení látek, sorpce na stěnách apod., a případně kroky vedoucí k redukci objemu vzorku (například odpařování). Nevýhody: časová náročnost, přidavky chemikálií.

2 3 4 5 Následující kroky mají za cíl zakoncentrovat vzorek do lépe zpracovatelného objemu a současně provést první separaci uranu. Ve všech případech – spolusrážení, sorpce na koloně s měničem iontů nebo extrakčně chromatografickým materiálem se do systému vnáší potenciální kontaminace. Kolonky je třeba promýt koncentrovanými kyselinami, ze kterých bude uran selektivně zachycen. Při spolusrážení je nejčastěji používán FeCl_3 , případně $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, což jsou chemikálie, které často obsahují větší podíl nečistot.

6 7 8 Další sorpční cyklus je určen k finální separaci uranu ze vzorku a jeho dalšímu zakoncentrování. Opakují se kroky sorpce na koloně, eluce, spolusrážení a opětovné rozpouštění. Kromě již zmíněných nevýhod zanášení uranu z chemikálií je třeba zdůraznit výraznou nevýhodu při použití spolusrážení s hydroxidy železa. Při každém spolusrážení systém přechází ze silně kyselých oblastí, ve kterých probíhá sorpce na kolonách, do oblasti zásadité (pH 9-10). Neustále tak dochází k

neutralizaci a zvyšování solnosti roztoku – na kolonku tak přichází značně koncentrovaný roztok železitých solí nebo dochází ke spolusrážení v relativně koncentrovaném roztoku amonných solí.

8 9 V posledních krocích je čistá uranová frakce spolusrážena s budoucí terčovou maticí. Je opět používán hydroxid železitý, po vysušení a vyžhání je získána oxidická matrice, která je smíchána s práškovým kovem (Al, Nb, Fe), který slouží jako elektrický a teplotní vodič.

V současných postupech jsou používány velmi čisté chemikálie. Na pracovišti VERA se kyseliny většinou ještě čistí destilací pod bodem varu, a poté se využívají jako vstupní látky pro přípravu dalších chemikálií. Místo běžných preparátů železa pro spolusrážení se používá železo získané z 1 kg závaží, které bylo vyrobeno před 2. světovou válkou a neobsahuje tak stopy ^{236}U . Podobné triky používají i jiná pracoviště a při použití nových chemikálií se vždy sledují hodnoty slepého vzorku (Steier et al. 2014)

Za účelem vývoje nové metody stanovení ^{236}U , která by pokud možno eliminovala výše zmíněné nedostatky, byla navázána spolupráce mezi pracovištěm VERA a KJCH FJFI. VERA mezitím pracovala na zajištění a používání čistých chemikálií s cílem omezit vliv kontaminace antropogenním ^{236}U .

Při návrhu nové metody pro separaci a následné měření ^{236}U se vycházelo z následujících požadavků:

- omezit kontaminaci vzorku pocházející z vnějších zdrojů
- zjednodušit a zkrátit celou proceduru přípravy vzorku
- otestovat další terčové matrice potenciálně vhodné pro měření ^{236}U AMS
- pokud to bude možné, omezit počet spolusrážecích kroků, případně nutnost zakoncentrování vzorku odpařováním apod.

5.3.1 TiO-PAN a NaTiO-PAN

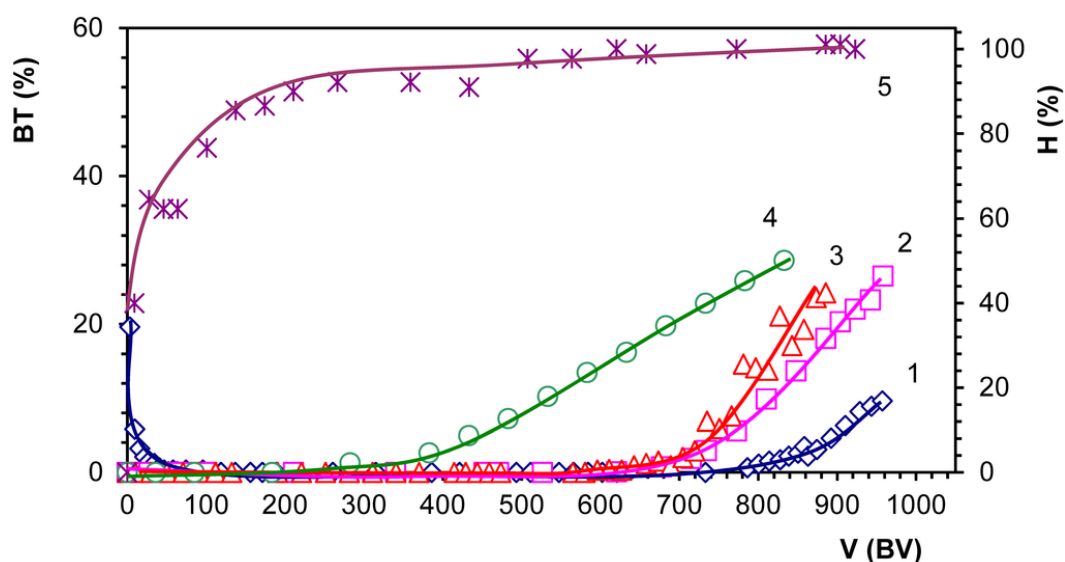
Jedním z materiálů, které splňují požadavky uvedené v předchozí kapitole jsou hydratované oxidy titanu nebo jejich titaničitanové analogy. Na KJCH byl podobný materiál vyvíjen i testován pod označením TiO-PAN a NaTiO-PAN (Motl et al. 2013), což jsou aktivní složky – hydratovaný TiO_2 a Na_2TiO_3 inkorporované v polyakrylonitrilové matici. V kolonovém uspořádání dosahují tyto materiály relativně vysokého výtěžku uranu i při vysokých průtokových rychlostech (Obr. 46. a Obr. 47.).

V dalším postupu byly z materiálu TiO-PAN před a po sorpci uranu spálením připraveny vzorky pro měření ^{236}U na AMS VERA. Výsledky analýzy ukázaly významnou kontaminaci obou vzorků uranem s vysokým izotopickým poměrem $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$.

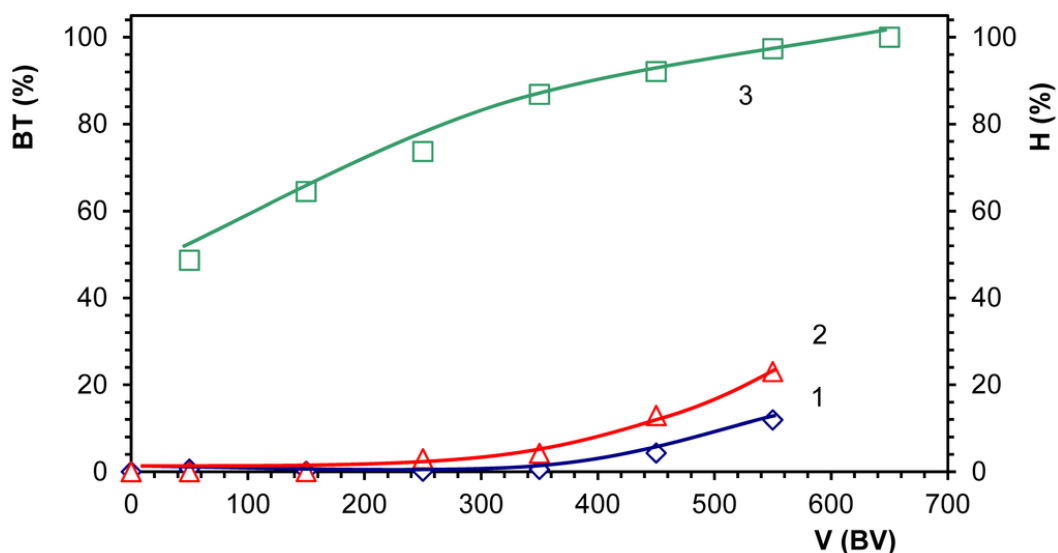
Paralelně byly vybrané materiály spáleny a analyzovány na AMS VERA, aby byla stanovena jejich čistota, případně zastoupení ^{236}U v použitém dusičnanu uranylu. Výsledkem měření AMS byla dvě zásadní zjištění:

- slepý vzorek spáleného TiO-PAN obsahoval významné množství uranu s relativně vysokým izotopickým poměrem $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$
- vzorek se sorbovaným dusičnanem uranylu byl pracovištěm VERA po krátkém změření odmítnut díky velmi vysokému zastoupení ^{236}U , které hrozilo až kontaminací měřicího zařízení.

Dále bylo zjištěno, že kontaminace pochází jak ze samotného materiálu, tak z používané vody a že izotopicky je kontaminován i používaný $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. Po tomto zjištění byly hledány cesty, jak kontaminaci zabránit.



Obr. 46. Průnikové křivky (BT v %) a změny celkové tvrdosti vody (H v %) při sorpci uranu na kompozitním materiálu TiO–PAN (BV = 10 mL) z roztoku $10^{-4}M$ $UO_2(NO_3)_2$ ve vodovodní vodě (1-BT, čerstvý sorbent, průtok $18 BV.h^{-1}$; 2,3,4-BT, regenerovaný sorbent při průtocích 18, 60 a $100 BV.h^{-1}$; 5-H, regenerovaný sorbent při $18 BV.h^{-1}$ (Motl et al. 2013).



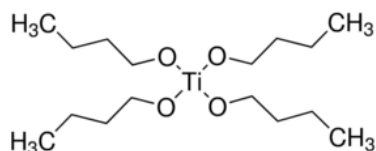
Obr. 47. Průnikové křivky (BT v %) a změny celkové tvrdosti vody (H v %) při sorpci uranu na kompozitním materiálu NaTiO–PAN (BV = 10 mL) z roztoku $10^{-4}M$ $UO_2(NO_3)_2$ ve vodovodní vodě (1-BT, čerstvý sorbent, průtok $60 BV.h^{-1}$; 2-BT, regenerovaný sorbent při průtoku $100 BV.h^{-1}$; 3-H, regenerovaný sorbent při $100 BV.h^{-1}$)

5.3.2 Příprava čistých materiálů na bázi TiO_2

Při přípravě TiO-PAN se vycházelo z komerčně dostupného hydratovaného TiO_2 , který je meziproductem při výrobě titanové běloby. V procesu výroby běloby jsou jako vstupní suroviny používány přírodní oxid titaničitý, který se vyskytuje jako minerály rutil, anatas, brookit, nebo minerál ilmenit ($FeTiO_3$). V průmyslu se podle čistoty vstupní suroviny běžně používají dva způsoby výroby titanové běloby. Přírodní TiO_2 jsou zpracovávány chloridovou metodou, kdy je po redukci TiO_2 uhlíkem za vysoké teploty výsledný produkt oxidován plynným chlórem na kapalný

TiCl₄, který je po přečištění rozložen zpět na TiO₂. Rudy znečištěné železem a s nižším obsahem titanu jsou zpracovávány sulfátovým způsobem, kdy je meziproductem TiOSO₄, jehož hydrolyzou vzniká hydratovaný TiO₂. V obou případech mohou stopová množství uranu dobře doprovázet titan v chloridovém tak i v síranovém prostředí a dá se předpokládat, že používaná technologická promývací voda není sledována na obsah stopových koncentrací uranu, který je hydratovanými oxidy titanu silně sorbován.

Pro přípravu hydratovaného TiO₂ však existuje možnost, jak prakticky zamezit kontaminaci uranem ze zdrojové chemikálie (Špendlíková et al. 2014). Titan tvoří mimo jiné organokovovou sloučeninu známou pod běžně používaným názvem tetra-n-butylorthotitanát, zkráceně TBOT:



TBOT je viskózní kapalina, která velmi snadno hydrolyzuje za vzniku TiO₂ a butanolu. Podle způsobu přípravy vzniká hydrolyzou ve vodných roztocích koloidní hydratovaný TiO₂, který vykazuje vysoké sorpční schopnosti. Z chemického pohledu by neměl TBOT obsahovat uran a jedná se o vhodnou látku k přípravě čistého TiO₂.

Nevýhodou hydrolyzy TBOT je závislost vlastností výsledného TiO₂ na způsobu přípravy. Byla proto otestována sada materiálů nově připravovaných podle následující tabulky (Raindl 2013; Špendlíková et al. 2014)

Tabulka 4: Způsoby přípravy materiálů T1-T5. Komponenta A byla v ultrazvukové lázni kapátkem dávkována do komponenty B a vzniklý produkt byl následně promyt komponentou C (DV – destilovaná voda)

Označení	Komponenta		
	A	B	C
T1	TBOT	NH ₄ OH + isopropanol	aceton
T2	TBOT	NH ₄ OH + isopropanol	ethanol
T3	TBOT	DV	aceton + ethanol + DV
T4	isopropanol + DV	TBOT	-
T5	DV	TBOT	aceton + ethanol + DV

K těmto materiálům byl pro srovnání přidán materiál s označením T6, který byl výchozím materiálem pro přípravu kompozitního materiálu TiO-PAN. Všechny v tabulce uváděné postupy byly prováděny v ultrazvukové vodní lázni. Připravený hydratovaný oxid titaničitý byl sušen ve vakuové sušárně při 30 °C, relativně nízká teplota sušení měla zabránit ztrátám vody vázané v krystalové struktuře. Po vysušení byly materiály přesítovány a pro experimenty byla použita 125µm frakce.

Byla provedena charakterizace připravených materiálů a srovnání sorpce uranu následujícími metodami:

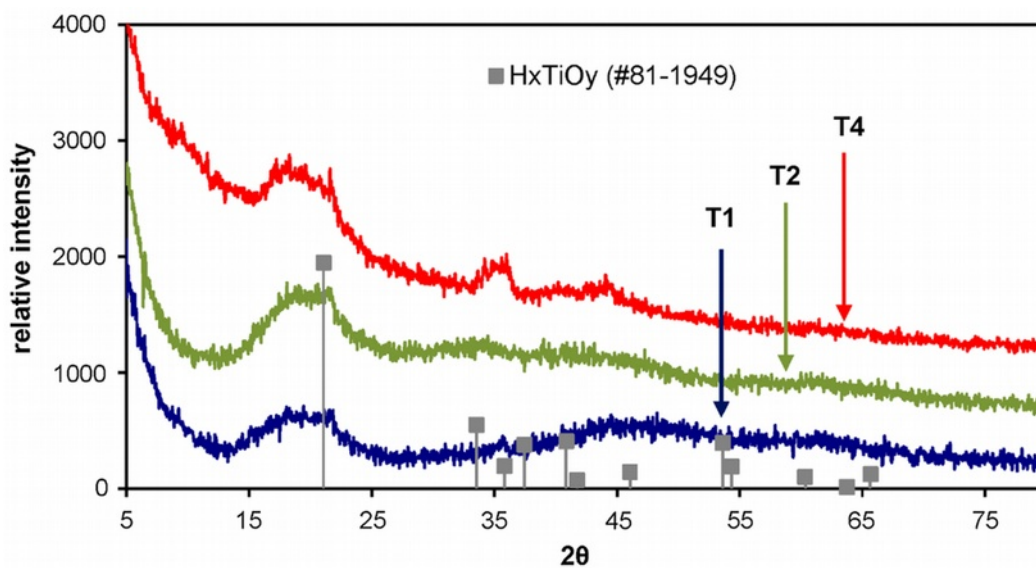
- Měření měrného povrchu práškového materiálu metodou sorpce molekulárního vodíku při nízkých teplotách (Nelsen a Eggertsen 1958).
- Termogravimetrická analýza (TG) a diferenční TG (DTG) byly provedeny na vzduchu a v inertní atmosféře. Byly porovnávány změny v TG a DTG křivkách a vzhledu materiálu.

- Infračervená spektrometrie byla použita jako doplňková metoda k TG analýzám pro stanovení zbytků organických látek ve vzorcích.
- Při sorpčních experimentech byl uran v roztocích stanovován časově rozlišenou laserem indukovanou fluorescenční spektrometrií a kapalinovou scintilační spektrometrií.
- Charakter vybraných materiálů včetně tvaru a velikosti částic byl analyzován také metodami SEM, HRTEM a SAED.

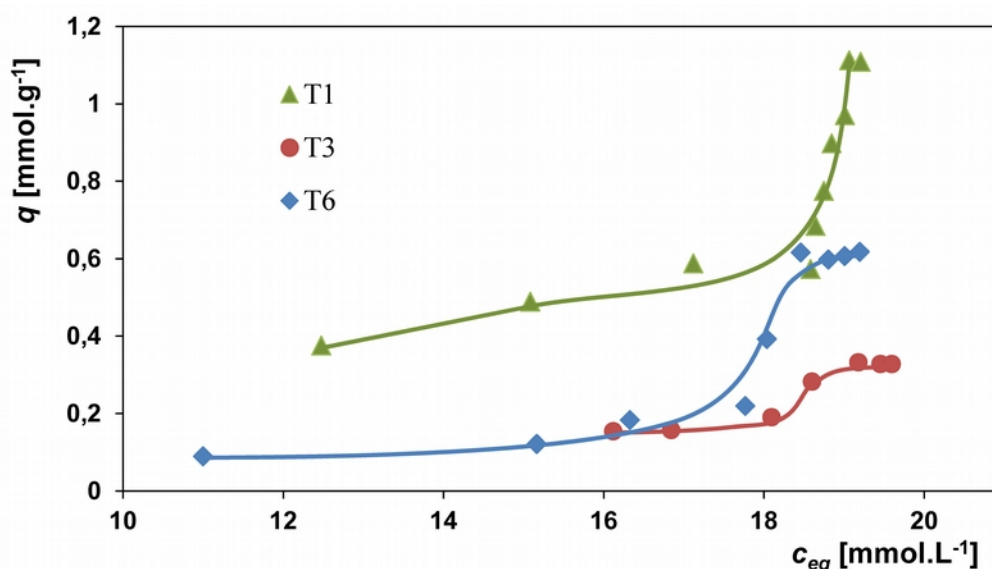
Sorpce uranu byla prováděna při různých poměrech V/m z roztoků dusičnanu uranylu ve vodovodní vodě, aby bylo možné srovnat výsledky se sorpčními vlastnostmi TiO-PAN. Ukázalo se, že způsob přípravy uvedený v Tabulce 4 významně ovlivnil fyzikální i sorpční vlastnosti materiálů, detaily analýz jsou uvedeny v (Špendlíková et al. 2014). Jako perspektivní materiál z hlediska přípravy i získaných vlastností byl vybrán materiál s označením T1, dále jsou proto ukázány jen vybrané výsledky relevantní pro tento materiál.

Tabulka 5: Měrné povrchy připravených materiálů (Špendlíková et al. 2014)

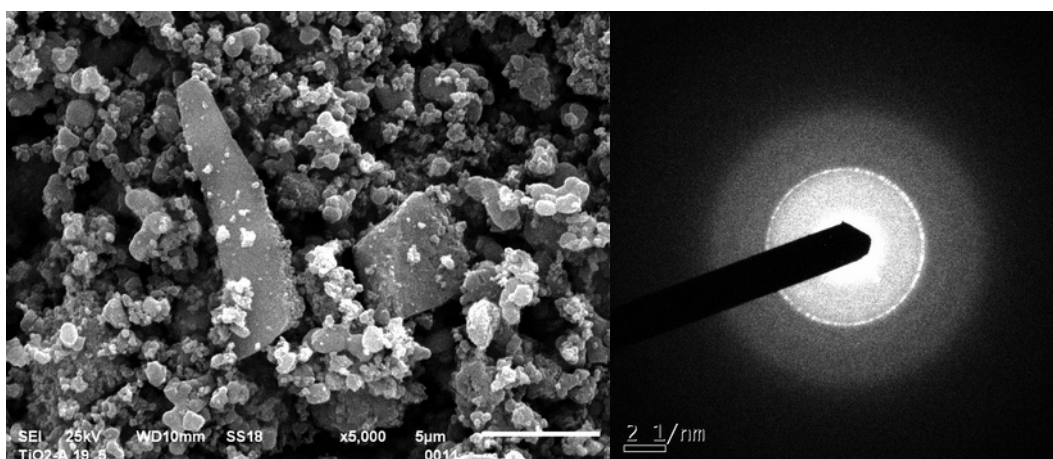
Materiál	Měrný povrch [m ² .g ⁻¹]	Materiál	Měrný povrch [m ² .g ⁻¹]
T1	307	T4	15
T2	89	T5	159
T3	264	T6	55



Obr. 48. Rentgenové difrakční spektrum (Cu-K_α) materiálů T1, T2 a T4 se zvýrazněním difrakčních linií H_xTiO_y (ICDD-PDF-2 Database) (Špendlíková et al. 2014)



Obr. 49. Sorpční izotermy materiálů T1, T3 a T6 v roztoku s původní koncentrací uranu $c(U) = 20 \text{ mmol.L}^{-1}$, rozsahu $V/m = 50 - 400 \text{ mL.g}^{-1}$ a při době kontaktu 2 h (Špendlíková et al. 2014)



Obr. 50. Fotografie materiálu T1 získané metodami SEM (vlevo) a SAED

Jako zdroj kontaminace v předchozích experimentech byla určena destilovaná i deionizovaná voda i použitý dusičnan uranuly byl pravděpodobně připravován z několika zdrojů a to i přepracovaného materiálu. Pro přípravu čistého TiO_2 bylo tak třeba zabránit použití laboratorních chemikálií včetně destilované či deionizované vody. Za tímto účelem byl hledán zdroj vody s minimálním obsahem uranu i dalších solí, který by současně nebyl kontaminován antropogenním ^{236}U . Po konzultacích s geology byl jako nejvýhodnější nalezen zdroj tzv. Děčínské termy. Jedná se o přetlakový zdroj středně až slabě mineralizované vody ($\sim 500 \text{ mg.L}^{-1}$), jejíž stáří bylo radiouhlíkovým datováním stanoveno na 24800 let (Navrátil 1998) a je tak pravděpodobné, že zdroj je vyloučen z krátkodobé cirkulace povrchové vody a zatím nebyl kontaminován antropogenním ^{236}U . K dalšímu zpracování bylo ze zdroje odebráno 50L vody. Byl upraven nový stolní destilační přístroj tak, aby v chlazeném i ohříváném okruhu cirkulovala pouze voda vzorku a nemohlo tak dojít ke kontaminaci vodovodní vodou a to ani v případě netěsnosti. Vzhledem k malému a stále se zmenšujícímu objemu odebrané a současně chladicí vody bylo získáno pouze asi 10L čistého produktu.

Čistý materiál, označený T7, byl připraven stejným postupem jako T5 neboť tento postup vyžadoval

použití pouze dvou dodatečných chemikálií. Hydrolýza byla provedena vodou destilovanou z děčínských term a výsledná suspenze byla promyta acetonem. Část materiálu (označeno T8) byla pak použita k sorpci uranu z neupraveného vzorku vody z Děčína, kdy byl přes 2mL kolonku s 200 mg T7 přečerpán asi 1 L vzorku. U vzorků T7 a T8 byly po vysušení stanoveny celkový obsah uranu a zastoupení ^{236}U na zařízení AMS VERA ve Vídni. Byla využita pouze detekce U^{5+} a U^{3+} iontů a TOF detekce. Vzorky byly měřeny proti standardu Vienna-KkU (Steier et al. 2002).

Výsledky ukázaly, že obsahu uranu ve vzorku T7 je blízko detekčním limitům a byl stanoven na $4,5 \pm 3,3$ ng ve vzorku. ^{236}U byl v měřicím okně detekován s četností $0,330 \pm 0,194$ s $^{-1}$. Celkový izotopický poměr $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ byl vypočten na $2,04 \cdot 10^{-5} \pm 3,42 \cdot 10^{-6}$. U vzorku T8 byl obsah uranu ve vzorku odhadnut na $3,1 \pm 2,2$ ng, měřená četnost ^{236}U byla $0,219 \pm 0,212$ s $^{-1}$ a izotopický poměr $1,25 \cdot 10^{-5} \pm 6,35 \cdot 10^{-6}$. Vzhledem k tomu, že měření probíhalo v blízkosti detekčních limitů, byly nejistoty stanovení množství uranu příliš velké pro jednoznačný závěr o čistotě připraveného materiálu. Nicméně vzhledem k procesu přípravy T7 a T8 je možné s jistotou říci, že materiál je dostatečně čistý i pro analýzy přírodních vzorků pokud bude množství analyzovaného uranu v terči AMS blízké 1 mg, pravděpodobně však bude moci být i mnohem nižší. Je také oprávněné předpokládat, že děčínská voda obsahuje nejvýše stopová množství uranu.

Výše zmíněné experimenty ukázaly, že obtíže v průběhu přípravy velmi čistých materiálů i jejich následujícího měření jsou natolik významné, že je třeba nalézt alternativní postup. Již při testech sorpčních vlastností hydratovaných oxidů byla testována metoda přímé hydrolýzy TBOT ve vzorku obsahujícím uran (Raindl 2013), pracovně nazývaná homogenní nebo přímé srážení. Bylo zjištěno, že hydrolýzou vytvářený TiO_2 velmi dobře sorbuje, nicméně pro dostatečnou sorpci je třeba zajistit vhodné podmínky intenzivním mícháním směsi a dávkovat vypočtený objem TBOT vhodnou rychlostí.

Kvantifikace dosažených výsledků pomocí hmotnostního rozdělovacího koeficientu dále narazila na obtíže, jak stanovit množství hydratovaného TiO_2 vytvořeného ve vzorku, když není znám přesný výtěžek hydrolýzy, míra hydratace vzniklého oxidu ani speciace sorbovaného uranu. Z těchto důvodů byly pro vyhodnocení a porovnání použity hodnoty z paralelních experimentů, kde bylo stanoveno, že 40 μL TBOT odpovídá přibližně 10 mg vytvořeného hydratovaného TiO_2 .

Při srovnání materiálů T1 a vzorků získaných přímým srážením v destilované a vodovodní vodě bylo zjištěno, že přímé srážení je vhodnější pro menší objemy vzorků s menším obsahem solí než sorpce na práškovém TiO_2 .

Z provedených experimentů a měření vyplynuly následující závěry (Raindl 2013; Špendlíková et al. 2014)

- Hydrolýzou TBOT je možné připravit dostatečně čistý sorpční materiál
- Pro zpracování větších objemů vodných vzorků jsou výhodnější práškové nebo kompozitní materiály v sorpční koloně.
- Pro menší objemy a větší koncentrace uranu je výhodné použít přímou hydrolýzu TBOT ve vzorku.
- Vymytí uranu z materiálu získaného přímou hydrolýzou je obtížné a nemusí být kvantitativní, často je třeba použít koncentrovanější kyselinu. Vymytí uranu z práškových sorbentů je kvantitativní.
- Využití TBOT a jeho hydrolýzy s použitím velmi čisté vody nebo přímo vodného vzorku umožňuje potlačit kontaminaci a vyhnout se použití dalších chemikálií.

5.3.3 Nové terčové matrice pro AMS

Separáční postupy uvedené v předchozích kapitolách jsou založeny na postupném koncentrování uranu z původního vzorku za současného odstraňování nežádoucích prvků. Výstupem většiny těchto metod a obvyklým terčovm materiálem je směs oxidů uranu a železa nebo jiného nosiče. Před lisováním do terče se bežn michj s praškovm vodivm materiálem (železo, niob, grafit, hliník...)

Výsledky a postupy při hledání alternativní terčové matrice jsou součástí dizertační prce Ing. I. Špendlkove „Vývoj přípravy vzorků pro stanoven ^{236}U metodou AMS“, která je v přípravě na obhajobu v roce 2015, a jsou zde uváděny pro svoji souvislost s vývojem nove separační metody.

Při hledání nových terčových materilů jsou prce zaměřeny na tři základní oblasti:

1. Potlačení izobarických interferencí
2. Zvýšení výtěžku požadovaných iontů z terče
3. Zlepšení stability vzorku v čase a tedy zajištění konstantního iontového proudu po dostatečne dlouhou dobu.

Současne jsou neustále vylepšovány technické parametry iontových zdrojů i navazujících částí měřicí trasy, ty však nemohou nahradit vylepšení dosažiteln pouze zmenmi v chemickm složení terčového vzorku.

Používan oxidick matrice má velkou výhodu v jednoduchosti přípravy, kterou primo navazuje na předchozí separační kroky. Nicmnš, vzhledem k velmi nízkému zastoupení ^{236}U jsou vznamne interference molekulárních iontů $^{235}\text{U}^{17}\text{O}^-$ a $^{234}\text{U}^{18}\text{O}^-$, které zvyšují nároky na technologickou úroveň celé trasy a parametry detekce jednotlivých iontů. Potlačení těchto interferencí je možn záměnou kyslíku v matici za jiný nejlépe monoizotopni prvek. Alternativou je v jíž odladěné trase zvýšit výtěžek iontů uranu a tedy snížit detekční limity. Pro první způsob se zatím ukazuje potenciálně vhodn matrice založen na fluoridu uranicitm, dále existují úvahy o využití karbidů uranu a na KJCH byly ukázány výhody matrice TiO_2 .

5.3.3.1 Matrice TiO_2

Využití TiO_2 jako terčové matrice pro měření ^{236}U primo souvisí s vyvíjenými separačními metodami pro separaci a stanoven tohoto izotopu, zejména s metodou homogenního srážení. V rámci experimentů s TiO_2 bylo třeba otestovat jeho chování jako terčového materiálu. Vzhledem k možnostem kontaminace byl navržen experiment, kdy byla vytvořena matrice ze standardního dusičnanu uranylu (Vienna KkU) homogenním srážením s TBOT v laboratoři VERA

Do 10 mL roztoku s navážkou 9,46 mg $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bylo po kapkách přidno 100 μL TBOT. Suspenze byla ponechána stárnout přibližne hodinu za stálého míchání a potom byl pevný podíl odfiltrován přes filtr NC20 s póry 0,2 μm (Schleicher&Schuell MicroScience GmbH). Výsledný produkt byl i s filtrem splen na vzduch při 900°C přes noc. Koncentrace uranu před a po sorpci byla stanovena kapalinovou scintilační spektrometrií.

Práškový vzorek byl nerovnomrne rozdělen do 3 terčů tak, aby bylo možné lépe studovat jeho chování během ionizace v iontovm zdroji. Srovnávacím materiálem byly rzne navážky standardní matrice prpravene z materiálu Vienna KkU. Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce.

Tabulka 6: Izotopické poměry $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$, iontové výtěžky a obsah uranu v terčových maticích při testování TiO_2 matrice připravené přímou hydrolyzou TBOT v roztoku dusičnanu uranylu Vienna KkU.

Matrice		Hmotnost		Výtěžek negativních iontů [%]	$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$
		celková [mg]	uran [mg]		
KkU (1)	oxid	2,52	2,14	$1,85 \cdot 10^{-3}$	$7,62 \cdot 10^{-11} \pm 6,8 \cdot 10^{-12}$
KkU (2)	oxid	2,37	2,01	$1,64 \cdot 10^{-3}$	$6,81 \cdot 10^{-11} \pm 4,5 \cdot 10^{-12}$
KkU (3)	oxid	1,1	0,93	$2,28 \cdot 10^{-3}$	$5,36 \cdot 10^{-11} \pm 3,9 \cdot 10^{-12}$
TiOKkU (1)	TiO ₂	1,36	0,130	$8,19 \cdot 10^{-3}$	$6,89 \cdot 10^{-11} \pm 6,2 \cdot 10^{-12}$
TiOKkU (2)	TiO ₂	2,13	0,203	$7,32 \cdot 10^{-3}$	$7,97 \cdot 10^{-11} \pm 8,4 \cdot 10^{-12}$
TiOKkU (3)	TiO ₂	2,59	0,247	$8,76 \cdot 10^{-3}$	$7,92 \cdot 10^{-11} \pm 2,5 \cdot 10^{-12}$

Výsledky v tabulce ukazují významně vyšší výtěžky negativních iontů u matrice TiO_2 než u běžné matrice oxidů uranu. Tento výsledek se obdobným poměrem promítá do detekčních limitů a přeneseně i do množství vzorku, který je potřeba pro analýzu zpracovat. Současně se zvýšením iontového výtěžku došlo ke zlepšení stability vzorků s TiO_2 maticí, které vydržely až 10 hodin zátěže v iontovém zdroji a stále poskytovaly dobře měřitelný signál. Bylo také prokázáno, že TiO_2 matrice nemá měřitelný vliv na izotopický poměr $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ a jedná se tak o velmi perspektivní terčový materiál, který dovoluje stabilní měření vzorků i několika mikrogramů uranu.

5.3.3.2 Matrice UF_4

Použití fluoridů jako matrice pro AMS je postup, který se používá při AMS stanovení několika nuklidů pro svou výhodu monoizotopního složení fluoru a chemické vlastnosti některých typů fluoridů. Právě díky chemii fluoru se však jedná o postupy, které je třeba dále vyvíjet a optimalizovat pro rutinní měření. Použití fluoridové matrice při měření ^{236}U bylo již také testováno v pracích (Vockenhuber et al. 2003; Wang et al. 2013), kdy byl použit UF_4 jako terčový materiál. Byl také publikován i postup přípravy terčového UF_4 , který se však ukázal nedostatečný pro plnou reprodukci. Při přípravě UF_4 se kromě obtíží technického rázu jako je použití teflonu a niklových slitin (monel apod.) projevují i obtíže chemické, kdy podle způsobu přípravy dochází kromě UF_4 ke vzniku směsí $\text{UF}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ a $\text{U}(\text{OH})\text{F}_3 \cdot m\text{HF}$, kde $0,5 < n < 2$ a $m < 1$. Při dehydrataci těchto látek vzniká s relativně vysokým výtěžkem UO_2F_2 , který je jako terčový materiál nevhodný díky vysokému obsahu kyslíku.

Pokračující práce (Povinec et al. 2014) jsou zaměřeny na vyhledání vhodných oxidačně-redukčních podmínek v přípravě UF_4 při dostatečném zachování jednoduchosti postupu a možnosti použití přímo pro výstupní roztoky z předchozích separačních kroků.

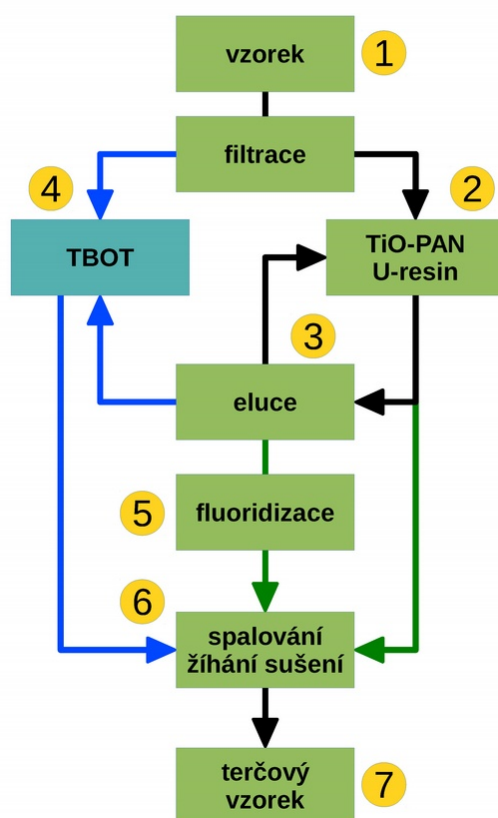
5.3.4 Návrh metody stanovení ^{236}U

Navrhovaná metoda stanovení využívá alternativní separační postupy a materiály uvedené v předchozích kapitolách, které vycházejí z požadavků popsanych v kapitolách 3.3 a 5.2. Jediné chemikálie, které jsou v návrhu požadovány jsou TBOT, čisté sorpční materiály, pod bodem varu destilovaná HCl , případně koncentrovaná čistá HF . Schéma metody je uvedeno na Obr. 51. a detailně po jednotlivých krocích níže.

Kromě omezení kontaminace má využití hydratovaných oxidů titanu a odvozených materiálů proti

standardnímu spolusrážení s hydroxidy železa další významnou výhodou, neboť při vymývání uranu z TiO_2 se matrice nerozpouští a tak je možné vzniklý roztok uranu dále koncentrovat a používat bez ohledu na další rozpuštěné soli.

Navržený postup



Obr. 51. Schéma navrhovaného postupu zpracování vzorků při stanovení ^{236}U . Detailní popis je uveden v textu.

① Odběr a předúprava vzorku by v sobě měly zahrnovat pouze mechanické operace například filtraci. Pokud nemohou být následující separační kroky provedeny přímo in situ a vzorek musí být konzervován, je nezbytné použít čisté látky – kyseliny destilované pod bodem varu nebo uhličitany neobsahující uran.

②③④ Podle zpracovávaného objemu je vzorek přečerpán přes kolonu se sorpčním materiálem, který nevyžaduje úpravu vzorku (například TiO-PAN) nebo je preferováno převedení uranu do uhličitnanového komplexu a následná sorpce na měničích aniontů v CO_3^{2-} cyklu. Uran je poté eluován a následně separován přímou hydrolyzou TBOT ve vzorku nebo sorpcí na hydratovaném TiO_2 .

①④ Pro menší objemy vzorků je výhodné provést spolusrážení přímou hydrolyzou TBOT ve vzorku a separovat vzniklou sraženinu filtrací a sedimentací. Horní hranice objemu vzorku pro homogenní srážení se z praktických důvodů odhaduje na 3-5L, vzhledem k lepší účinnosti TiO_2 matrice toto množství může být postačující i při stanovení ^{236}U z mořské vody.

②⑥ Pokud je nezbytná významná redukce objemu, navrhované schéma dále počítá se spálením a vyžiháním sorpčního materiálu z kolony a to už i v prvním sorpčním cyklu. Popel obsahující uran je možné dále rozpustit a pokračovat dalším sorpčním cyklem. Nevýhodou je použití dalších chemikálií pro rozpuštění popela.

③⑤ V kapitole 5.3.3.2 je popsána alternativní terčová matrice, která nabízí významné potlačení

izobarických molekulárních interferencí. Vývoj přípravy fluoridové matrice počítá s přímým napojením na předchozí separační kroky.

6.7 V posledních krocích jsou materiály se separovaným uranem nebo prekurzory fluoridové matrice spáleny nebo vyžháný při vhodné teplotě. Zde se opět ukazuje jednoduchost metody využívající přímou hydrolýzu TBOT ve vzorku, kde je odseparovaná sraženina pouze žhána přes noc a přímo lisována do terče.

6 Závěr

Předložená práce představuje sumarizaci a komentář k výsledkům vývoje postupů přípravy vzorků pro měření urychlovačovou hmotnostní spektrometrií (AMS). Vzhledem k relativní unikátnosti této ultrastopové analytické metody a jejím specifickým je do práce zařazen i krátký přehled vzniku, vývoje a principu metody AMS včetně používaných metod přípravy a stanovení zájmových nuklidů. Komentované publikace pokrývají oblast přípravy a zpracování vzorků pro radiouhlíkové datování včetně automatizace metody a také vývoj, přípravu a testování materiálů pro separaci a měření ^{236}U . Pojítkem těchto zdánlivě rozdílných úkolů je samotná metoda AMS, která jako metoda ultrastopové analýzy klade značné požadavky na kvalitu a složení vzorků stejně jako na jednoduchost a rychlost jejich přípravy, které se dále odrážejí v kvalitě a kvantitě získaných výsledků, což jsou jak vědecké tak ekonomické parametry.

Jak již bylo řečeno v úvodu a ukázalo se i v popisu jednotlivých metod – chemie přípravy vzorků a fyzika spojená s jejich měřením vyžadují velkou provázanost, která dokáže významně zlepšit využitelnost této analytické metody pro stále širší okruh uživatelů.

V oblasti radiouhlíkových analýz urychlovačovou hmotnostní spektrometrií je převod CO_2 na grafit tzv. grafitizace základní metoda přípravy vzorků, která je široce používána prakticky již od vzniku metody AMS. Přesto existuje velmi málo publikací, které se zabývají chemií procesu grafitizace a jeho optimalizací za účelem zlepšení finální kvality vzorků a zkrácení celého procesu. V komentovaných pracích bylo ukázáno, že další vývoj je možný jak v procesu grafitizace, tak ve zpracování primárních vzorků před jejich převedením na CO_2 i automatizaci celého procesu. Tyto výsledky jsou významné pro celou komunitu zabývající se stanovením ^{14}C či přímo radiouhlíkovým datováním a staly se také součástí know-how nově vzniklé spin-off firmy IonPlus AG ETH Zürich, která se zabývá vývojem a prodejem zařízení pro ^{14}C analýzy. Postupy pro přípravu a zpracování vzorků uvedené v komentovaných publikacích se dále staly součástí rutinních procedur radiouhlíkové laboratoře Laboratory of Ion Beam Physics, ETH Zürich.

Stanovení izotopického poměru $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ je z pohledu AMS relativně nová problematika. Její pomalý rozvoj je z části způsoben právě požadavky na ultrastopové analýzy obdobně jako u ^{14}C . Vzhledem k rozdílu až 6 řádů mezi antropogenním a přírodním izotopickým poměrem je problematika kontaminace a přípravy vzorků klíčová a pro uran prakticky neexistují alternativy k molekulárním archivům, jako je tomu v případě celulózy u ^{14}C . Rychlé, přesné a správné stanovení obsahu ^{236}U vyžaduje účinnou metodu přípravy vzorků bez vstupu kontaminace z vnějších zdrojů. Navrhované postupy ve své nejjednodušší podobě využívají pouze materiál vzorku a organometalickou sloučeninu, která prakticky neobsahuje uran i z pohledu ultrastopové analýzy. Vlastnosti a chování vzniklé matrice v iontovém zdroji představují významný pokrok v měření ^{236}U . Bylo ukázáno, že příprava čistého materiálu je možná a to při zachování i zlepšení jeho separačních vlastností.

Rozsah práce je určen potřebou ukázat detaily vývoje jednotlivých metod, které nejsou zřejmé z publikovaných prací, ale mohou být podstatné pro čtenáře, který není s problematikou přípravy vzorků pro AMS seznámen. Výsledky zde komentované byly uveřejněny v publikacích, které prošly recenzním řízením v časopisech s impakt faktorem a jsou součástí přílohy této práce.

7 Citovaná literatura

ADKINS JF., GRIFFIN S., KASHGARIAN M., CHENG H., DRUFFEL ERM., BOYLE EA., EDWARDS LR., a SHEN C-C., 2002. Radiocarbon dating of deep-sea corals. *Radiocarbon*. roč. 44, č. 2, s. 567–580.

ALVAREZ LW., 1939. He-3 in Helium. *Physical Review*. roč. 56, s. 379.

ALVAREZ LW., 1982. The Early Days of Accelerator Mass Spectrometry. *Physics Today*. roč. 35, s. 25–32.

ALVAREZ LW. a CORNOG R., 1939. Helium and hydrogen of mass 3. *Physical Review*. roč. 56, s. 613.

ANCHUKAITIS KJ., EVANS MN., LANGE T., SMITH DR., LEAVITT SW., a SCHRAG DP., 2008. Consequences of a Rapid Cellulose Extraction Technique for Oxygen Isotope and Radiocarbon Analyses. *Analytical Chemistry*, roč. 80, č. 6, s. 2035–2041. DOI: 10.1016/j.gca.2004.01.006.Analytical

ATWOOD DA., Ed., 2010. *Radionuclides in the Environment*. John Wiley & Sons, Ltd. ISBN 978-0-470-71434-8.

BARTHEL S. a HEINZE T., 2006. Acylation and carbanilation of cellulose in ionic liquids. *Green Chemistry* [online]. roč. 8, č. 3, s. 301. ISSN 1463-9262. DOI: 10.1039/b513157j

BOL RA. a HARKNESS DD., 1995. The use of zeolite molecular sieve for trapping low concentrations of CO₂ from environmental atmospheres. *Radiocarbon*. roč. 37, č. 2, s. 643–647.

BOULYGA SF., MATUSEVICH JL., MIRONOV VP., KUDRJASHOV VP., HALICZ L., SEGAL I., MCLEAN JA., MONTASER A., a SABINE BECKER J., 2002. Determination of ²³⁶U/²³⁸U isotope ratio in contaminated environmental samples using different ICP-MS instruments. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, roč. 17, č. 8, s. 958–964. ISSN 02679477. DOI: 10.1039/b201803a

BRENDEL O., IANNETTA PPM., a STEWART D., 2000. A rapid and simple method to isolate pure alpha-cellulose. *Phytochemical Analysis*, roč. 11, č. 1, s. 7–10. ISSN 0958-0344. DOI: 10.1002/(SICI)1099-1565(200001/02)11:1<7::AID-PCA488>3.0.CO;2-U

BROCK F., GEOGHEGAN V., THOMAS B., JURKSCHAT K., a HIGHAM TFG., 2013. Analysis of Bone „Collagen" Extraction Products for Radiocarbon Dating. *Radiocarbon*, roč. 55, č. 2-3, s. 445–463. ISSN 00338222. DOI: 10.2458/azu_js_rc.55.16304

BROWN RJC. a MILTON MJT., 2005. Analytical techniques for trace element analysis: an overview. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, roč. 24, č. 3, s. 266–274. ISSN 01659936. DOI: 10.1016/j.trac.2004.11.010

BROWN TA., NELSON DE., VOGEL JS., a SOUTHON JR., 1988. Improved collagen extraction by modified Longin method. *Radiocarbon*. roč. 30, č. 2, s. 171–177.

BUCHHOLZ BA., BROWN TA., HAMILTON TF., HUTCHEON ID., MARCHETTI AA., MARTINELLI RE., RAMON EC., TUMEY SJ., a WILLIAMS RW., 2007. Investigating uranium isotopic distributions in environmental samples using AMS and MC-ICPMS. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, roč. 259, č. 1, s. 733–738. ISSN 0168583X. DOI: 10.1016/j.nimb.2007.01.248

- BURKE A., ROBINSON LF., MCNICHOL AP., JENKINS WJ., SCANLON KM., a GERLACH DS., 2010. Reconnaissance dating: A new radiocarbon method applied to assessing the temporal distribution of Southern Ocean deep-sea corals. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, Elsevier, roč. 57, č. 11, s. 1510–1520. ISSN 09670637. DOI: 10.1016/j.dsr.2010.07.010
- BUSH SL., SANTOS GM., XU X., SOUTHON JR., THIAGARAJAN N., HINES SK., a ADKINS JF., 2013. Simple, rapid, and cost effective: a screening method for ^{14}C analysis of small carbonate samples. *Radiocarbon*. roč. 55, č. 2-3, s. 631–640.
- CABICAR J., 1983. *Stabilní izotopy*. 1. vydání. Praha: Academia, ČSAV.
- CROSS CF., BEVAN EJ., a BEADLE C., 1893. The Interactions of Alkali-Cellulose and Carbon Bisulphide: Cellulose Thiosulphocarbonates. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, roč. 63, s. 837–845. DOI: 10.1039/CT8936300837
- CROSS CF., BEVAN EJ., a BEADLE C., 1918. *CELLULOSE: An Outline of the Chemistry of The Structural Elements of Plants with reference to their Natural History and Industrial Uses*. New impres., Longmans, Green, and Co., London.
- CUISSINAT C., NAVARD P., a HEINZE T., 2008a. Swelling and dissolution of cellulose, Part V: Cellulose derivatives fibres in aqueous systems and ionic liquids. *Cellulose*, roč. 15, č. 1, s. 75–80. ISSN 0969-0239. DOI: 10.1007/s10570-007-9159-3
- CUISSINAT C., NAVARD P., a HEINZE T., 2008b. Swelling and dissolution of cellulose. Part IV: Free floating cotton and wood fibres in ionic liquids. *Carbohydrate Polymers*, roč. 72, č. 4, s. 590–596. ISSN 01448617. DOI: 10.1016/j.carbpol.2007.09.029
- CULLEN LE. a MACFARLANE C., 2005. Comparison of cellulose extraction methods for analysis of stable isotope ratios of carbon and oxygen in plant material. *Tree Physiology*, roč. 25, č. 5, s. 563–569. ISSN 0829-318X. DOI: 10.1093/treephys/25.5.563
- CURRIE L A., 2004. The remarkable metrological history of radiocarbon dating [II]. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, roč. 109, č. 2, s. 185. ISSN 1044677X. DOI: 10.6028/jres.109.013
- DE WYSS G., 1925. The Rippening of Viscose. *Industrial & Engineering Chemistry*, roč. 17, č. 10, s. 1043–1045. DOI: 10.1021/ie50190a018
- DEE M. a RAMSEY CB., 2000. Refinement of graphite target production at ORAU. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. roč. 172, s. 449–453.
- DOMAŃSKA U. a BOGEL-LUKASIK E., 2004. Solid–liquid equilibria for systems containing 1-butyl-3-methylimidazolium chloride. *Fluid Phase Equilibria*, roč. 218, č. 1, s. 123–129. ISSN 03783812. DOI: 10.1016/j.fluid.2003.11.011
- ERDMENGER T., HAENSCH C., HOOGENBOOM R., a SCHUBERT US., 2007. Homogeneous tritylation of cellulose in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride. *Macromolecular bioscience*, roč. 7, č. 4, s. 440–5. ISSN 1616-5187. DOI: 10.1002/mabi.200600253
- FAHRNI SM., WACKER L., SYNAL H-A., a SZIDAT S., 2013. Improving a gas ion source for ^{14}C AMS. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Elsevier B.V., 1., roč. 294, s. 320–327. ISSN 0168583X. DOI: 10.1016/j.nimb.2012.03.037
- FIFIELD K., 2000. Advances in accelerator mass spectrometry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. roč. 172, s. 134–143.

- FIFIELD K., 1999. Accelerator mass spectrometry and its applications. *Reports on Progress in Physics*. roč. 62, s. 1223–1274.
- FOREST PRODUCT LABORATORY, 1999. *Wood Handbook - Wood as an Engineering Material*. Gen. Tech. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory.
- FORT DA., REMSING RC., SWATLOSKI RP., MOYNA P., MOYNA G., a ROGERS RD., 2007. Can ionic liquids dissolve wood? Processing and analysis of lignocellulosic materials with 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride. *Green Chemistry*, roč. 9, č. 1, s. 63. ISSN 1463-9262. DOI: 10.1039/b607614a
- FÜLÖP R-H., HEINZE S., JOHN S., a RETHEMAYER J., 2013. Ultrafiltration of Bone Samples is Neither the Problem nor the Solution. *Radiocarbon*, roč. 55, č. 2-3, s. 491–500. ISSN 00338222. DOI: 10.2458/azu_js_rc.55.16296
- GAUDINSKY JB., DAWSON TE., QUIDEAU S., SCHUUR EAG., RODEN JS., TRUMBORE SE., SANDQUIST DR., OH S-W., a WASYLISHEN RE., 2005. Comparative Analysis of Cellulose Preparation Techniques for Use with ^{13}C , ^{14}C , and ^{18}O Isotopic Measurements. *Analytical Chemistry*. roč. 77, č. 22, s. 7212–7224.
- GLADSTONE JH., 1853. On the Compounds of Cotton with Alkalies. *Quarterly Journal of the Chemical Society of London*, roč. 5, č. 1, s. 17–22. DOI: 10.1039/QJ8530500017
- GOVE HE., KUEHNER JA., LITHERLAND AE., ALMQIST E., BROMLEY DA., et al., 1958. Neutron Threshold Measurements Using the Chalk River Tandem Van De Graaff Accelerator. *Physical Review Letters*. roč. 1, č. 7, s. 251–253.
- GOVE HE., PURSER KH., a LITHERLAND AE., 2010. Accelerator Mass Spectrometry (AMS) 1977–1987. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Elsevier B.V., roč. 268, č. 7-8, s. 17–22. ISSN 0168-583X. DOI: 10.1016/j.nimb.2009.10.007
- GREEN JW., 1963. Wood cellulose. In: R.L. WHISTLER, ed. *Methods in Carbohydrate Chemistry*. New York: Academic Press, s. 9–21.
- GREENWOOD NN. a EARNSHAW A., 1993. *Chemie prvku II*. Praha: Informatorium. ISBN 80-85427-38-9.
- GUDENAU HW., SENK D., WANG S., DE MELO MARTINS K., a STEPHANY C., 2005. Research in the Reduction of Iron Ore Agglomerates Including Coal and C-containing Dust. *ISIJ International*. roč. 45, č. 4, s. 603–608.
- GUILHAUS M., 1995. Principles and Instrumentation in Time-of-Flight Mass Spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry*. roč. 30, s. 1519–1532.
- GÜTTLER D., WACKER L., BLEICHER N., a SYNAL H-A., 2010. Evaluating wood pre-treatment for ^{14}C dating. Wood pre-treatment tested for possible contamination. Annual Report 2010, Ion Beam Physics, ETH Zurich, s. 41.
- GÜTTLER D., WACKER L., KROMER B., FRIEDRICH M., a SYNAL H-A., 2011. High-precision ^{14}C analysis of tree rings. Can we see a modulation of ^{14}C content from the 11-years solar cycle? Annual report 2011, Ion Beam Physics, ETH Zurich, s. 45.
- HAJDAS I., 2009. Applications of radiocarbon dating method. *Radiocarbon*. roč. 51, č. 1, s. 79–90.
- HAJDAS I., BIECHELE C., BONANI G., MCINTYRE C., MAURER M., SYNAL H-A., a WACKER L., 2012. From studied object to archive. The path of ^{14}C samples in the preparation laboratory, Annual Report 2012, Ion Beam Physics, ETH Zurich, s. 30.

- HAJDAS I., BONANI G., FURRER H., MÄDER A., a SCHOCH W., 2007. Radiocarbon chronology of the mammoth site at Niederweningen, Switzerland: Results from dating bones, teeth, wood, and peat. *Quaternary International*, roč. 164-165, s. 98–105. ISSN 10406182. DOI: 10.1016/j.quaint.2006.10.007
- HAJDAS I., BONANI G., THUT J., LEONE G., PFENNINGER R., a MADEN C., 2004. A report on sample preparation at the ETH/PSI AMS facility in Zurich. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, roč. 223-224, s. 267–271. ISSN 0168583X. DOI: 10.1016/j.nimb.2004.04.054
- HELLBORG R., FAARINEN M., KIISK M., MAGNUSSON CE., PERSSON P., SKOG G., a STENSTRÖM K., 2003. Accelerator mass spectrometry—an overview. *Vacuum*, roč. 70, č. 2-3, s. 365–372. ISSN 0042207X. DOI: 10.1016/S0042-207X(02)00671-1
- HELLBORG R. a SKOG G., 2008. Accelerator mass spectrometry. *Mass Spectrometry Reviews*, roč. 27, s. 398–427. DOI: 10.1002/mas
- HOENIG M., 2001. Preparation steps in environmental trace element analysis - facts and traps. *Talanta*, roč. 54, č. 6, s. 1021–38. ISSN 1873-3573.
- HOTCHKIS MAC., CHILD D., FINK D., JACOBSEN GE., LEE PJ., MINO N., SMITH AM., a TUNIZ C., 2000. Measurement of ^{236}U in environmental media. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, roč. 172, s. 659–665. DOI: 10.1016/S0168-583X(00)00146-4
- HOU X. a ROOS P., 2008. Critical comparison of radiometric and mass spectrometric methods for the determination of radionuclides in environmental, biological and nuclear waste samples. *Analytica chimica acta*, roč. 608, č. 2, s. 105–39. ISSN 1873-4324. DOI: 10.1016/j.aca.2007.12.012
- HUA Q., BARBETTI M., a RAKOWSKI A Z., 2013. Atmospheric radiocarbon for the period 1950-2010. *Radiocarbon*, roč. 55, č. 4, s. 2059–2072. ISSN 00338222. DOI: 10.2458/azu_js_rc.v55i2.16177
- JAYME G Von., 1942. Über die Herstellung von Holocellulosen und Zellstoffen mittels Natriumchlorit. *Cellulosechemie*. roč. 20, č. 2, s. 43–49.
- JIANG S., LIN Y., a ZHANG H., 2004. Improvement of the sample preparation method for AMS measurement of ^{36}Cl in natural environment. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, roč. 223-224, s. 318–322. ISSN 0168583X. DOI: 10.1016/j.nimb.2004.04.063
- JØRKOV MLS., HEINEMEIER J., a LYNNERUP N., 2007. Evaluating bone collagen extraction methods for stable isotope analysis in dietary studies. *Journal of Archaeological Science*, roč. 34, s. 1824–1829. ISSN 03054403. DOI: 10.1016/j.jas.2006.12.020
- JULL AJT., 2013. Some interesting and exotic applications of carbon-14 dating by accelerator mass spectrometry. *Journal of Physics: Conference Series*, roč. 436, s. 9. ISSN 1742-6588. DOI: 10.1088/1742-6596/436/1/012083
- JULL AJT. a BURR GS., 2006. Accelerator mass spectrometry: Is the future bigger or smaller? *Earth and Planetary Science Letters*, roč. 243, č. 3-4, s. 305–325. ISSN 0012821X. DOI: 10.1016/j.epsl.2005.12.018
- JULL TAJ., DONAHUE DJ., HATHEWAY AL., LINICK TW., a TOOLIN LJ., 1986. Production of graphite targets by deposition from CO/H_2 for precision accelerator ^{14}C measurement. *Radiocarbon*. roč. 28, č. 2A, s. 191–197.

- KETTERER ME., HAFER KM., LINK CL., ROYDEN CS., a HARTSOCK WJ., 2003. Anthropogenic ^{236}U at Rocky Flats, Ashtabula river harbor, and Mersey estuary: Three case studies by sector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Environmental Radioactivity*, roč. 67, s. 191–206. ISSN 0265931X. DOI: 10.1016/S0265-931X(02)00186-8
- KILPELÄINEN I., XIE H., KING A., GRANSTROM M., HEIKKINEN S., a ARGYROPOULOS DS., 2007. Dissolution of Wood in Ionic Liquids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. roč. 55, s. 9142–9148.
- KIM K., SHIN B., a LEE H., 2004. Physical and Electrochemical Properties of 1-Butyl-3-methylimidazolium Bromide, 1-Butyl-3-methylimidazolium Iodide, and 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate. *Korean Journal of Chemical Engineering*. roč. 21, č. 5, s. 1010–1014.
- KLEIN MG., MOUS DJW., a GOTTDANG A., 2006. A compact 1MV multi-element AMS system. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, roč. 249, č. 1-2, s. 764–767. ISSN 0168583X. DOI: 10.1016/j.nimb.2006.03.135
- KOSAN B., MICHELS C., a MEISTER F., 2007. Dissolution and forming of cellulose with ionic liquids. *Cellulose*, roč. 15, č. 1, s. 59–66. ISSN 0969-0239. DOI: 10.1007/s10570-007-9160-x
- KOWALSKI SJ., 1965. Packard Instrument Company radiocarbon dates I. *Radiocarbon*. roč. 7, s. 200–204.
- KUBIK PW. a ELMORE D., 1989. AMS of ^{41}Ca using the CaF_3 negative ion. *Radiocarbon*. roč. 31, č. 3, s. 324–326.
- KUTSCHERA W., 2013a. Accelerator mass spectrometry – from DNA to astrophysics. *EPJ Web of Conferences*, roč. 63, s. 03001. ISSN 2100-014X. DOI: 10.1051/epjconf/20136303001
- KUTSCHERA W., 2013b. Applications of accelerator mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, Elsevier B.V., 9., roč. 349-350, s. 203–218. ISSN 13873806. DOI: 10.1016/j.ijms.2013.05.023
- LACHNER J., 2013. *Environmental applications of low-energy accelerator mass spectrometry*, ETH Zürich, 152 s.
- LAZURINA LP. a ROGOVIN ZA., 1980. NaOH Concentration of the Steeping Liquor as a Factor in the Solubility of the Cellulose Xanthate and the Properties of the Regenerated Cellulose. *Khimicheskie Volokna (translated)*. č. 1, s. 21–23.
- LEAVITT SW. a DANZER SR., 1993. Method for batch processing small wood samples to holocellulose for stable-carbon isotope analysis. *Analytical Chemistry*, roč. 65, č. 1, s. 87–89. ISSN 0003-2700. DOI: 10.1021/ac00049a017
- LEE SH., POVINEC PP., WYSE E., a HOTCHKIS M A C., 2008. Ultra-low-level determination of (^{236}U) in IAEA marine reference materials by ICPMS and AMS. *Applied radiation and isotopes: including data, instrumentation and methods for use in agriculture, industry and medicine*, roč. 66, č. 6-7, s. 823–8. ISSN 0969-8043. DOI: 10.1016/j.apradiso.2008.02.020
- LEHTO J. a HOU X., 2010. *Chemistry and Analysis of Radionuclides: Laboratory Techniques and Methodology*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. ISBN 978-3-527-32658-7.
- LIAW S. a DAVIS BH., 2000. Fischer–Tropsch synthesis. Compositional changes in an iron catalyst during activation and use. *Topisc in Catalysis*. roč. 10, s. 133–139.
- LIBBY WF., 1946. Atmospheric Helium Three and Radiocarbon from Cosmic Radiation. *Physical Review*. roč. 69, s. 671–672.

- LIBBY WF., ANDERSON EC., a ARNOLD JR., 1949. Age determination by radiocarbon content: world-wide assay of natural radiocarbon. *Science*. roč. 109, č. 2827, s. 227–228.
- LINDAUER S. a KROMER B., 2013. Carbonate sample preparation for ^{14}C dating using an elemental analyzer. *Radiocarbon*. roč. 55, č. 2-3, s. 364–372.
- LITHERLAND AE., ZHAO X-L., a KIESER WE., 2011. Mass spectrometry with accelerators. *Mass Spectrometry Reviews*, roč. 30, s. 1037–1072.
- LOADER NJ., ROBERTSON I., BARKER AC., SWITSUR VR., a WATERHOUSE JS., 1997. An improved technique for the batch processing of small wholewood samples to α -cellulose. *Chemical Geology*. roč. 136, s. 313–317.
- LONGIN R., 1971. New method of collagen extraction for radiocarbon dating. *Nature*, roč. 230, č. 5291, s. 241–242. DOI: 10.1038/230241a0
- MACFARLANE C., WARREN CR., WHITE DA., a ADAMS MA., 1999. A rapid and simple method for processing wood to crude cellulose for analysis of stable carbon isotopes in tree rings. *Tree Physiology*. roč. 19, s. 831–835.
- MADEN C., DÖBELI M., KUBIK PW., FRANK M., a SUTER M., 2004. Measurement of carrier-free ^{10}Be samples with AMS: the method and its potential. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, roč. 223-224, s. 247–252. ISSN 0168583X. DOI: 10.1016/j.nimb.2004.04.050
- MANNING MP. a REID RC., 1977. C-H-O Systems in the Presence of an Iron Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, roč. 16, č. 3, s. 358–361. ISSN 0196-4305. DOI: 10.1021/i260063a020
- MARCHETTI AA., HAINSWORTH LJ., MCANINCH JE., LEIVERS MR., JONES PR., PROCTOR ID., a STRAUME T., 1997. Ultra-separation of nickel from copper metal for the measurement of ^{63}Ni by AMS. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, roč. 123, č. 1-4, s. 230–234. ISSN 0168583X. DOI: 10.1016/S0168-583X(96)00611-8
- MARSDEN OJ., LIVENS FR., DAY JP., FIFIELD LK., a GOODALL PS., 2001. Determination of U-236 in sediment samples by accelerator mass spectrometry. *The Analyst*, roč. 126, č. 5, s. 633–636. ISSN 00032654. DOI: 10.1039/b009764k
- MCINTYRE CP., ROBERTS ML., BURTON JR., MCNICHOL AP., BURKE A., ROBINSON LF., VON REDEN KF., a JENKINS WJ., 2011. Rapid radiocarbon (^{14}C) analysis of coral and carbonate samples using a continuous-flow accelerator mass spectrometry (CFAMS) system. *Paleoceanography*, roč. 26, č. 4, s. 6. ISSN 08838305. DOI: 10.1029/2011PA002174
- MCKAY J., 2005. History of the Electrostatic Accelerator. In: Ragnar HELLBORG, ed. *Electrostatic Accelerators: Fundamentals and Applications*, Springer Berlin Heidelberg, 620 s. ISBN 978-3-540-23983-3. DOI: 10.1007/b138596
- MCNICHOL AP., GAGNON AR., JONES GA., a OSBORNE EA., 1992. Illumination of a black box: Analysis of gas composition during graphite target preparation. *Radiocarbon*. roč. 34, č. 3, s. 321–329.
- MCNICHOL AP., JULL TAJ., a BURR GS., 2001. Converting AMS data to radiocarbon values: Considerations and limitations. *Radiocarbon*. roč. 43, č. 2, s. 313–320.

- MIKKOLA J-P., KIRILIN A., TUUF J-C., PRANOVICH A., HOLMBOM B., KUSTOV LM., MURZIN DY., a SALMI T., 2007. Ultrasound enhancement of cellulose processing in ionic liquids: from dissolution towards functionalization. *Green Chemistry*, roč. 9, č. 11, s. 1229. ISSN 1463-9262. DOI: 10.1039/b708533h
- MINAMI M., MUTO H., a NAKAMURA T., 2004. Chemical techniques to extract organic fractions from fossil bones for accurate ^{14}C dating. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, roč. 223-224, s. 302–307. ISSN 0168583X. DOI: 10.1016/j.nimb.2004.04.060
- MIRONOV VP., MATUSEVICH JL., KUDRJASHOV VP., ANANICH PI., ZHURAVKOV V V., BOULYGA SF., a BECKER JS., 2005. Determination of uranium concentration and burn-up of irradiated reactor fuel in contaminated areas in Belarus using uranium isotopic ratios in soil samples. *Radiochimica Acta*, roč. 93, č. 12/2005, s. 781–784. ISSN 0033-8230. DOI: 10.1524/ract.2005.93.12.781
- MIRONOV VP., MATUSEVICH JL., KUDRJASHOV VP., BOULYGA SF., a BECKER JS., 2002. Determination of irradiated reactor uranium in soil samples in Belarus using ^{236}U as irradiated uranium tracer. *Journal of Environmental Monitoring*, roč. 4, č. 6, s. 997–1002. ISSN 14640325. DOI: 10.1039/b207573c
- MORRISON GH. a FREISER H., 1962. *Extrakční metody v analytické chemii*. Moderní metody v chemické laboratoři. SNTL Praha.
- MORSS LR., EDELSTEIN NM., a FUGER J., 2011. *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements (Volume 1-6)*. 4th Ed. Springer Netherlands. ISBN 978-9400702103.
- MOTL A., ŠEBESTA F., JOHN J., NDIAYE I., NĚMEC M., a ŠPENDLÍKOVÁ I., 2013. Comparison of uranium extraction from model fresh water on TiO–PAN and NaTiO–PAN composite absorbers. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, roč. 298, č. 3, s. 2057–2063. ISSN 0236-5731. DOI: 10.1007/s10967-013-2641-5
- MOULTHROP JS., SWATLOSKI RP., MOYNA G., a ROGERS RD., 2005. High-resolution ^{13}C NMR studies of cellulose and cellulose oligomers in ionic liquid solutions. *Chemical communications (Cambridge, England)*, roč. 40, č. 12, s. 1557–9. ISSN 1359-7345. DOI: 10.1039/b417745b
- MÜLLER AM., CHRISTL M., DÖBELI M., KUBIK PW., SUTER M., a SYNAL H-A., 2008. ^{10}Be AMS measurements at low energies ($E=1\text{MeV}$). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, roč. 266, č. 10, s. 2207–2212. ISSN 0168583X. DOI: 10.1016/j.nimb.2008.02.067
- MÜLLER AM., CHRISTL M., DÖBELI M., KUBIK PW., SUTER M., a SYNAL H-A., 2010a. Boron suppression with a gas ionization chamber at very low energies ($E=1\text{MeV}$). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Elsevier, roč. 268, č. 7-8, s. 843–846. ISSN 0168583X. DOI: 10.1016/j.nimb.2009.10.045
- MÜLLER AM., CHRISTL M., LACHNER J., SUTER M., a SYNAL H-A., 2010b. Competitive ^{10}Be measurements below 1MeV with the upgraded ETH–TANDY AMS facility. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, roč. 268, č. 17-18, s. 2801–2807. ISSN 0168583X. DOI: 10.1016/j.nimb.2010.05.104
- NAVRÁTIL V., 1998. *Dečín CZT hydrogeologický průzkum, vrt č. DC6*.
- NELSEN FM. a EGGERTSEN FT., 1958. Determination of surface area: Adsorption measurements by a continuous flow method. *Analytical Chemistry*, roč. 30, č. 8, s. 1387–1390. ISSN 00032700.

- NELSON ED., 2010. Personal recollections of a good experiment. *Radiocarbon*. roč. 52, č. 2, s. 219–227.
- NĚMEC M. a JOHN J., 2010. (Radio)Chemistry in AMS – a Servant or a Partner? In: *Booklet of abstracts of the 16th Radiochemical Conference, 2010*. Praha: Česká společnost chemická, ISSN 0009-2770, s. 157.
- NĚMEC M., WACKER L., a GÄGGELER H., 2010a. Optimization of the graphitization process at AGE-1. *Radiocarbon*. roč. 52, č. 2-3, s. 1380–1393.
- NĚMEC M., WACKER L., HAJDAS I., a GÄGGELER H., 2009. Alternative Cellulose Isolation from wood: Two new cellulose extraction techniques for radiocarbon dating. Annual Report 2009, Ion Beam Physics, ETH Zurich, .
- NĚMEC M., WACKER L., HAJDAS I., a GÄGGELER H., 2010b. Alternative methods for cellulose preparation for AMS measurement. *Radiocarbon*. roč. 52, č. 2-3, s. 1358–1370.
- NOVOSELOV NP., SASHINA ES., KUZ'MINA OG., a TROSHENKOVA S V., 2007. Ionic liquids and their use for the dissolution of natural polymers. *Russian Journal of General Chemistry*, roč. 77, č. 8, s. 1395–1405. ISSN 1070-3632. DOI: 10.1134/S1070363207080178
- OETERS F., OTTOW M., SENK D., BEYZAVI A., GÜNTNER J., et al., 2009. Iron. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, s. 178. DOI: 10.1002/14356007.a14_461.pub4
- PICHLER H. a MERKEL H., 1949. *Chemical and Thermomagnetic Studies on Iron Catalyst for Synthesis of Hydrocarbons. Technical paper 718*.
- POVINEC PP., LITHERLAND AE., a VON REDEN KF., 2009. Developments in radiocarbon technologies: from the Libby counter to compound-specific AMS analyses. *Radiocarbon*. roč. 51, č. 1, s. 45–78.
- POVINEC PP., SVETLIK I., JEŠKOVSKÝ M., ŠIVO A., JOHN J., et al., 2014. Joint Bratislava–Prague studies of radiocarbon and uranium in the environment using accelerator mass spectrometry and radiometric methods. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, in print. ISSN 0236-5731. DOI: 10.1007/s10967-014-3618-8
- PURSER KH., KILIUS LR., LITHERLAND AE., a ZHAO X., 1996. Detection of ^{236}U : a possible 100-million year neutron flux integrator. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, roč. 113, č. 95, s. 445–452. ISSN 0168583X. DOI: 10.1016/0168-583X(95)01369-5
- QIAO J., HOU X., ROOS P., a MIRÓ M., 2011. Rapid isolation of plutonium in environmental solid samples using sequential injection anion exchange chromatography followed by detection with inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica chimica acta*, roč. 685, č. 2, s. 111–9. ISSN 1873-4324. DOI: 10.1016/j.aca.2010.10.029
- QIAO J., HOU X., ROOS P., a MIRÓ M., 2013a. Bead injection extraction chromatography using high-capacity lab-on-valve as a front end to inductively coupled plasma mass spectrometry for urine radiobioassay. *Analytical chemistry*, roč. 85, č. 5, s. 2853–9. ISSN 1520-6882. DOI: 10.1021/ac303423k
- QIAO J., HOU X., STEIER P., a GOLSER R., 2013b. Sequential injection method for rapid and simultaneous determination of ^{236}U , ^{237}Np , and Pu isotopes in seawater. *Analytical chemistry*, roč. 85, č. 22, s. 11026–33. ISSN 1520-6882. DOI: 10.1021/ac402673p

- QIAO J., SHI K., HOU X., NIELSEN S., a ROOS P., 2014a. Rapid multisample analysis for simultaneous determination of anthropogenic radionuclides in marine environment. *Environmental science & technology*, roč. 48, č. 7, s. 3935–42. ISSN 1520-5851. DOI: 10.1021/es404584b
- QIAO J., STEIER P., HOU X., a GOLSER R., 2014b. A rapid method for ²³⁶U determination in seawater. In: *Booklet of abstracts of the 17th Radiochemical Conference, May 11-16, 2014 Mariánské Lázně, Czech Republic*, Czech Technical University in Prague. DOI: ISBN: 978-80-01-05504-5
- RAINDL J., 2013. Vývoj a testování postupů pro separaci uranu z přírodních vod sorpčními materiály na bázi TiO₂. ČVUT v Praze, FJFI. 85 s.
- RAINEY F. a RALPH E., 1959. Radiocarbon dating in the Arctic. *American Antiquity*. roč. 24, č. 4, s. 236–374.
- REGE SU., YANG RT., a BUZANOWSKI MA., 2000. Sorbents for air prepurification in air separation. *Chemical Engineering Science*. roč. 55, s. 4827–4838.
- REIMER PJ., BARD E., BAYLISS A., BECK JW., BLACKWELL PG., et al., 2013. Intcal13 and marine13 radiocarbon age calibration curves 0 – 50,000 years cal bp. *Radiocarbon*. roč. 55, č. 4, s. 1869–1887.
- REMSING RC., SWATLOSKI RP., ROGERS RD., a MOYNA G., 2006. Mechanism of cellulose dissolution in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride: a ¹³C and ^{35/37}Cl NMR relaxation study on model systems. *Chemical communications (Cambridge, England)*, č. 12, s. 1271–3. ISSN 1359-7345. DOI: 10.1039/b600586c
- RETHEMAYER J., WACKER L., HAJDAS I., FÜLÖP R-H., a PATT U., 2010. Automated radiocarbon sample preparation. Sample size limits of the improved automated graphitization equipment. Annual Report 2010, Ion Beam Physics, ETH Zurich, s. 36.
- RUFF M., SZIDAT S., GÄGGELER H., SUTER M., SYNAL H-A., a WACKER L., 2010. Gaseous radiocarbon measurements of small samples. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* [online]. B.m.: Elsevier B.V., 4., roč. 268, č. 7-8, s. 790–794. ISSN 0168583X. DOI: 10.1016/j.nimb.2009.10.032
- RUFF M., WACKER L., GÄGGELER H., SUTER M., SYNAL H-A., a SZIDAT S., 2007. A Gas Ion Source for Radiocarbon Measurement at 200 kV. *Radiocarbon*. roč. 49, č. 2, s. 307–314.
- SACCO A Jr. a REID RC., 1979a. Morphological changes in an iron catalyst and the formation of carbon fibers in the C-H-O-Fe system. *Carbon*, roč. 17, č. 6, s. 459–464. ISSN 00086223. DOI: 10.1016/0008-6223(79)90034-4
- SACCO A Jr. a REID RC., 1979b. Water Limitation in the C-H-O System Over Iron. *AIChE Journal*. roč. 25, č. 5, s. 839–843.
- SACCO A Jr., THACKER P., CHANG TN., a CHIANG ATS., 1984. The Initiation and Growth of Filamentous Carbon from alpha-Iron in H₂, CH₄, H₂O, CO₂ and CO Gas Mixtures. *Journal of Catalysis*. roč. 85, s. 224–236.
- SAKAGUCHI A., KADOKURA A., STEIER P., TANAKA K., TAKAHASHI Y., CHIGA H., MATSUSHIMA A., NAKASHIMA S., a ONDA Y., 2012. Isotopic Determination of U, Pu and Cs in environmental waters following the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident. *Geochemical Journal*. roč. 46, s. 355–360. ISSN 00167002.

- SAKAGUCHI A., STEIER P., TAKAHASHI Y., a YAMAMOTO M., 2014. Isotopic compositions of (^{236}U) and Pu isotopes in „black substances" collected from roadsides in Fukushima prefecture: fallout from the Fukushima Dai-ichi nuclear power plant accident. *Environmental science & technology*, roč. 48, č. 7, s. 3691–7. ISSN 1520-5851. DOI: 10.1021/es405294s
- SANTOS F., LÓPEZ-GUTIÉRREZ J., GARCÍA-LEÓN M., SCHNABEL C., SYNAL H-A., a SUTER M., 2004. Analysis of ^{36}Cl in atmospheric samples from Seville (Spain) by AMS. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, roč. 223-224, s. 501–506. ISSN 0168583X. DOI: 10.1016/j.nimb.2004.04.094
- SANTOS GM., SOUTHON JR., GRIFFIN S., BEAUPRE SR., a DRUFFEL ERM., 2007. Ultra small-mass AMS ^{14}C sample preparation and analyses at KCCAMS/UCI Facility. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* [online]. 6., roč. 259, č. 1, s. 293–302. ISSN 0168583X. DOI: 10.1016/j.nimb.2007.01.172
- SEILER M., WACKER L., a SYNAL H-A., 2013. *First sample measurements with the mycadass*. 2013. Zurich: Ion Beam Physics, ETH Zurich.
- SKIPPERUD L. a OUGHTON DH., 2004. Use of AMS in the marine environment. *Environment international*, roč. 30, č. 6, s. 815–25. ISSN 0160-4120. DOI: 10.1016/j.envint.2003.09.002
- SLOTA PJ J., JULI TAJ., LINICK TW., a TOOLIN LJ., 1987. Preparation of small samples for ^{14}C accelerator targets by catalytic reduction of CO. *Radiocarbon*. roč. 29, č. 2, s. 303–306.
- SRNCIK M., HRNECEK E., STEIER P., WALLNER A., WALLNER G., a BOSSEW P., 2008. Vertical distribution of ^{238}Pu , $^{239(40)}\text{Pu}$, ^{241}Am , ^{90}Sr and ^{137}Cs in Austrian soil profiles. *Radiochimica Acta*, roč. 96, s. 733–738. DOI: 10.1524/ract.2008.1559
- SRNCIK M., STEIER P., a WALLNER G., 2010. Determination of the isotopic ratio $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ in Austrian water samples. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, roč. 268, č. 7-8, s. 1146–1149. ISSN 0168583X. DOI: 10.1016/j.nimb.2009.10.120
- STEIER P., BICHLER M., KEITH FIFIELD L., GOLSER R., KUTSCHERA W., et al., 2008. Natural and anthropogenic ^{236}U in environmental samples. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, roč. 266, č. 10, s. 2246–2250. ISSN 0168583X. DOI: 10.1016/j.nimb.2008.03.002
- STEIER P., GOLSER R., KUTSCHERA W., LIECHTENSTEIN V., PRILLER A., VALENTA A., a VOCKENHUBER C., 2002. Heavy ion AMS with a “small” accelerator. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, roč. 188, č. 1-4, s. 283–287. ISSN 0168583X. DOI: 10.1016/S0168-583X(01)01114-4
- STEIER P., HOU X., a QIAO J., 2014. *Personnal communication*.
- STRAUME T., RUGEL G., MARCHETTI AA., RÜHM W., KORSCHINEK G., et al., 2003. Measuring fast neutrons in Hiroshima at distances relevant to atomic-bomb survivors. *Nature*, roč. 424, č. 6948, s. 539–42. ISSN 1476-4687. DOI: 10.1038/nature01815
- STUIVER M., 1983. Business meeting: International agreements and the use of the new oxalic acid standard. *Radiocarbon*. roč. 25, č. 2, s. 793–795.
- STUIVER M. a POLACH H., 1977. Discussion: Reporting of ^{14}C Data. *Radiocarbon*. roč. 19, č. 3, s. 355–363.
- STUIVER M. a SUESS HE., 1966. On the relationship between radiocarbon dates and true sample ages. *Radiocarbon*. roč. 8, s. 534–540.

- SUESS HE., 1955. Radiocarbon Concentration in Modern Wood. *Science*, roč. 122, č. 3166, s. 415–417. ISSN 0036-8075. DOI: 10.1126/science.122.3166.415-a
- SUTER M., 2004. 25 years of AMS – a review of recent developments. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, roč. 223-224, s. 139–148. ISSN 0168583X. DOI: 10.1016/j.nimb.2004.04.030
- SWATLOSKI RP., SPEAR SK., HOLBREY JD., a ROGERS RD., 2002. Dissolution of Cellulose with Ionic Liquids. *Journal of the American Chemical Society*, roč. 124, č. 18, s. 4974–4975. ISSN 0002-7863. DOI: 10.1021/ja025790m
- SYNAL H-A., 2013. Developments in accelerator mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, roč. 349-350, s. 192–202. ISSN 13873806. DOI: 10.1016/j.ijms.2013.05.008
- SYNAL H-A., BEER J., BONANI G., LUKASCZYK C., a SUTER M., 1994. ³⁶Cl measurements at the Zurich AMS facility. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. roč. 92, s. 79–84.
- SYNAL H-A., SCHULZE-KÖNIG T., SEILER M., SUTER M., a WACKER L., 2013. Mass spectrometric detection of radiocarbon for dating applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, roč. 294, s. 349–352. ISSN 0168583X. DOI: 10.1016/j.nimb.2012.01.026
- SYNAL H-A., STOCKER M., a SUTER M., 2007. MICADAS: A new compact radiocarbon AMS system. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, roč. 259, č. 1, s. 7–13. ISSN 0168583X. DOI: 10.1016/j.nimb.2007.01.138
- SYNAL H-A. a WACKER L., 2010. AMS measurement technique after 30years: Possibilities and limitations of low energy systems. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, roč. 268, č. 7-8, s. 701–707. ISSN 0168583X. DOI: 10.1016/j.nimb.2009.10.009
- SYNAL H-., JACOB S., a SUTER M., 2000. The PSI/ETH small radiocarbon dating system. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, roč. 172, s. 1–7. ISSN 0168583X. DOI: 10.1016/S0168-583X(00)00376-1
- ŠPENDLÍKOVÁ I., RAINDL J., NĚMEC M., STEIER P., a MIČOLOVÁ P., 2014. Preparation of pure TiO₂ sorption material. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, roč. 300, č. 3, s. 1151–1158. ISSN 0236-5731. DOI: 10.1007/s10967-014-3061-x
- TÖLG G., 1993. Problems and trends in extreme trace analysis for the elements. *Analytica Chimica Acta*. roč. 283, s. 3–18.
- TUNIZ C., 2001. Accelerator mass spectrometry: ultra-sensitive analysis for global science. *Radiation Physics and Chemistry*, roč. 61, č. 3-6, s. 317–322. ISSN 0969806X. DOI: 10.1016/S0969-806X(01)00255-9
- TURNBULL J., PRIOR C., a PARTICIPANTS GW., 2010. Report on the 20th international radiocarbon conference graphitization workshop. *Radiocarbon*. roč. 52, č. 2, s. 1230–1235.
- VAN DE GRAAFF RJ., COMPTON KT., a VAN ATTA LC., 1933. The Electrostatic Generation of High Voltages for Nuclear Investigations. *Physical Review*, roč. 43, č. 149, s. 16. ISSN 0007-1285. DOI: 10.1259/0007-1285-6-64-217-b
- VAN DER LAAN GP. a BEENACKERS A. A. CM., 2000. Intrinsic kinetics of the gas–solid Fischer–Tropsch and water gas shift reactions over a precipitated iron catalyst. *Applied Catalysis A: General*, roč. 193, č. 1-2, s. 39–53. ISSN 0926860X. DOI: 10.1016/S0926-860X(99)00412-3

- VAN KLINKEN GJ., BOWLES AD., a HEDGES REM., 1994. Radiocarbon dating of peptides isolated from contaminated fossil bone collagen by collagenase digestion and reversed-phase chromatography. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. roč. 58, č. 11, s. 2543–2551.
- VERHEYDEN A., ROGGEMAN M., BOUILLON S., ELSKENS M., BEECKMAN H., a KOEDAM N., 2005. Comparison between $\delta^{13}\text{C}$ of α -cellulose and bulk wood in the mangrove tree *Rhizophora mucronata*: Implications for dendrochemistry. *Chemical Geology*, roč. 219, s. 275–282. ISSN 00092541. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2005.02.015
- VERKOUTEREN MR., KLINEDINST DB., a CURRIE LA., 1997. Iron-manganese system for preparation of radiocarbon AMS targets: Characterization of procedural chemical-isotopic blanks and fractionation. *Radiocarbon*. roč. 39, č. 3, s. 269–283.
- VESELÝ K., 1984. *Stanovní nízkých aktivit - Metodické základy*. 1984. Praha - Zbraslav: Ústřední informační středisko pro jaderný program.
- VESELÝ K., PETR I., a ŠEBESTA F., 1986. *Stanovení nízkých aktivit radionuklidů (vybrané postupy a aplikace)*. 1986. Praha - Zbraslav: Ústřední informační středisko pro jaderný program.
- VOCKENHUBER C., AHMAD I., GOLSER R., KUTSCHERA W., LIECHTENSTEIN V., PRILLER A., STEIER P., a WINKLER S., 2003. Accelerator mass spectrometry of heavy long-lived radionuclides. *International Journal of Mass Spectrometry*, roč. 223-224, s. 713–732. ISSN 13873806. DOI: 10.1016/S1387-3806(02)00944-2
- VOGEL JS., 1992. Rapid production of graphite without contamination for biomedical AMS. *Radiocarbon*. roč. 34, č. 3, s. 344–350.
- VOGEL JS., SOUTHON JR., a NELSON DE., 1987. Catalyst and Binder Effects in the use of Filamentous Graphite for AMS. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. roč. 29, s. 50–56.
- VOGEL JS., SOUTHON JR., NELSON DE., a BROWN TA., 1984. Performance of Catalytically Condensed Carbon for Use in Accelerator Mass Spectrometry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. roč. 5, s. 289–293.
- WACKER L., FAHRNI SM., HAJDAS I., MOLNAR M., SYNAL H-A., SZIDAT S., a ZHANG YL., 2013a. A versatile gas interface for routine radiocarbon analysis with a gas ion source. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, roč. 294, s. 315–319. ISSN 0168583X. DOI: 10.1016/j.nimb.2012.02.009
- WACKER L., FÜLÖP R., HAJDAS I., MOLNÁR M., a RETHEMEYER J., 2010a. *Preparation of carbonates with AGE*. 2010. Zurich: Ion Beam Physics, ETH Zurich.
- WACKER L., FÜLÖP R-H., HAJDAS I., MOLNÁR M., a RETHEMEYER J., 2013b. A novel approach to process carbonate samples for radiocarbon measurements with helium carrier gas. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, roč. 294, s. 214–217. ISSN 0168583X. DOI: 10.1016/j.nimb.2012.08.030
- WACKER L., GRAJCAR M., IVY-OCHS S., KUBIK PW., a SUTER M., 2004. ^{10}Be analyses with a compact AMS facility - are BeF_2 samples the solution? *Radiocarbon*. roč. 46, č. 1, s. 83–88.
- WACKER L., GÜTTLER D., GOLL J., HURNI JP., SYNAL H-A., a WALTI N., 2013c. Radiocarbon dating to a single year. Dating in times of rapid atmospheric changes. Annual Report 2013, Ion Beam Physics, ETH Zurich, s. 34.
- WACKER L., CHRISTL M., a SYNAL H-A., 2010b. Bats: A new tool for AMS data reduction. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, roč. 268, č. 7-8, s. 976–979. ISSN 0168583X. DOI: 10.1016/j.nimb.2009.10.078

- WACKER L., LIPPOLD J., MOLNÁR M., a SCHULZ H., 2013d. Towards radiocarbon dating of single foraminifera with a gas ion source. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, roč. 294, s. 307–310. ISSN 0168583X. DOI: 10.1016/j.nimb.2012.08.038
- WACKER L., NĚMEC M., a BOURQUIN J., 2010c. A revolutionary graphitisation system: Fully automated, compact and simple. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, roč. 268, č. 7-8, s. 931–934. ISSN 0168583X. DOI: 10.1016/j.nimb.2009.10.067
- WACKER L., NĚMEC M., FRIEDRICH M., KROMER B., HAJDAS I., a SYNAL H-A., 2009. *Is it time for a new calibration curve?* Partial re-evaluation of the Intcal09 radiocarbon calibration curve. Annual Report 2009, Ion Beam Physics, ETH Zurich, s. 48.
- WALKER JCF., 2006. Basic wood chemistry and cell wall ultrastructure. In: *Primary Wood Processing: Principles and Practice*, 2nd ed. Springer Netherlands, s. 23–67. ISBN ISBN: 978-1-4020-4392-5 (Print) 978-1-4020-4393-2 (Online). DOI: 10.1007/1-4020-4393-7
- WALKER PL., RAKSZAWSKI JF., a IMPERIAL GR., 1959a. Carbon Formation from Carbon monoxide-Hydrogen Mixtures Over Iron Catalysts. II. Rates of Carbon Formation. *Journal of Physical Chemistry*. roč. 63, s. 140–149.
- WALKER PL., RAKSZAWSKI JF., a IMPERIAL GR., 1959b. Carbon formation from carbon monoxide-hydrogen over iron catalyst. I. Properties of carbon formed. *Journal of Physical Chemistry*. roč. 63, s. 133–140.
- WANG X., DONG K., HE M., WU S., a JIANG S., 2013. Study on UF₂- extraction in accelerator mass spectrometry measurement of ²³⁶U. *Nuclear Technology*. roč. 182, s. 235–241.
- WIEDENHOEFT AC. a MILLER RB., 2005. Structure and Function of Wood. In: Roger M. ROWELL, ed. *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. Madison, WI: CRC Press, s. 487. ISBN 0849315883.
- WILCKEN KM., BARROWS TT., FIFIELD LK., TIMS SG., a STEIER P., 2007. AMS of natural ²³⁶U and ²³⁹Pu produced in uranium ores. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, roč. 259, č. 1, s. 727–732. ISSN 0168583X. DOI: 10.1016/j.nimb.2007.01.210
- WILEY WC. a MCLAREN IH., 1955. Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution. *The Review of Scientific Instruments*. roč. 26, č. 12, s. 1150–1157.
- WILLAUER HD., HUDDLESTON JG., LI M., a ROGERS RD., 2000. Investigation of aqueous biphasic systems for the separation of lignins from cellulose in the paper pulping process. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, roč. 743, č. 1-2, s. 127–135. ISSN 03784347. DOI: 10.1016/S0378-4347(00)00222-X
- WISE LE., 1945. Quantitative Isolation of Hemicelluloses from Coniferous Woods. Preliminary Communication. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, roč. 17, č. 1, s. 63–64. DOI: 10.1021/i560137a021
- XU X., TRUMBORE SE., ZHENG S., SOUTHON JR., MCDUFFEE KE., LUTTGEN M., a LIU JC., 2007. Modifying a sealed tube zinc reduction method for preparation of AMS graphite targets: Reducing background and attaining high precision. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, roč. 259, č. 1, s. 320–329. ISSN 0168583X. DOI: 10.1016/j.nimb.2007.01.175

- YANG J., HUANG M., XUE F., ZANG S., a ZHANG Q., 2006. Studies on the properties of ionic liquid BMInCl₄. *Frontiers of Chemistry in China*, roč. 1, č. 3, s. 304–307. ISSN 1673-3495. DOI: 10.1007/s11458-006-0028-7
- YONEDA M., SHIBATA Y., TANAKA A., UEHIRO T., MORITA M., et al., 2004. AMS 14C measurement and preparative techniques at NIES-TERRA. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, roč. 223-224, s. 116–123. ISSN 0168583X. DOI: 10.1016/j.nimb.2004.04.026
- YU K., HUA Q., ZHAO J., HODGE E., FINK D., a BARBETTI M., 2010. Holocene marine 14C reservoir age variability: Evidence from 230Th-dated corals in the South China Sea. *Paleoceanography*, roč. 25, č. 3, s. 15. ISSN 0883-8305. DOI: 10.1029/2009PA001831
- ZHANG H., WU J., ZHANG J., a HE J., 2005a. 1-Allyl-3-methylimidazolium Chloride Room Temperature Ionic Liquid: A New and Powerful Nonderivatizing Solvent for Cellulose. *Macromolecules*, roč. 38, č. 20, s. 8272–8277. ISSN 0024-9297. DOI: 10.1021/ma0505676
- ZHANG M., KAMAVARAM V., a REDDY RG., 2005b. Thermodynamic Properties of 1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride (C₄mim[Cl]) Ionic Liquid. *Journal of Phase Equilibria & Diffusion*, roč. 26, č. 2, s. 124–130. ISSN 15477037. DOI: 10.1361/15477030522860
- ZHANG S., SUN N., HE X., LU X., a ZHANG X., 2006. Physical Properties of Ionic Liquids: Database and Evaluation. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, roč. 35, č. 4, s. 1475. ISSN 00472689. DOI: 10.1063/1.2204959
- ZHAO X-L., NADEAU M-J., KILIUS LR., a LITHERLAND AE., 1994. Detection of naturally occurring ²³⁶U in uranium ore. *Earth and Planetary Science Letters*, roč. 124, č. 1-4, s. 241–244. ISSN 0012821X. DOI: 10.1016/0012-821X(94)00090-5
- ZHU S., WU Y., CHEN Q., YU Z., WANG C., JIN S., DING Y., a WU G., 2006. Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application: a mini-review. *Green Chemistry*, roč. 8, č. 4, s. 325. ISSN 1463-9262. DOI: 10.1039/b601395c

8 Přílohy

8.1 Autorské publikace zvolené jako podklad pro habilitační práci

Špendlíková, I., Raindl, J., Němec, M., Steier, P., Mičolová, P. (2014). Preparation of pure TiO₂ sorption material. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 300(3), 1151-1158.

Němec, M., Wacker, L., Hajdas, I., Gäggeler, H. (2010). Alternative methods for cellulose preparation for AMS measurement. *Radiocarbon*, 52(3), 1358-1370.

Němec, M., Wacker, L., Gäggeler, H. (2010). Optimization of the graphitization process at AGE-1. *Radiocarbon*, 52(3), 1380-1393.

Wacker, L., Němec, M., Bourquin, J. (2010). A revolutionary graphitisation system: Fully automated, compact and simple. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(7-8), 931-934.

8.2 Další autorské publikace související s tématem práce

Publikace v časopisech

Povinec, P. P., Svetlík, I., Ješkovský, M., Šivo, A., John, J., Špendlíková, I., Němec, M., Kučera, J., Richtáriková, M., Breier, R., Fejgl, M., Černý, R. (2014). Joint Bratislava–Prague studies of radiocarbon and uranium in the environment using accelerator mass spectrometry and radiometric methods. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Retrieved from www.scopus.com

Motl, A., Šebesta, F., John, J., Ndiaye, I., Němec, M., & Špendlíková, I. (2013). Comparison of uranium extraction from model fresh water on TiO-PAN and NaTiO-PAN composite absorbers. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 298(3), 2057-2063.

Wacker, L., Bonani, G., Friedrich, M., Hajdas, I., Kromer, B., Němec, M., Ruff, M., Suter, M., Synal, H.-A., Vockenhuber, C. (2010). Micadas: Routine and high-precision radiocarbon dating. *Radiocarbon*, 52(2), 252-262.

Příspěvky ve sbornících konferencí

Povinec, PP - Světlík, I - Ješkovský, M - Šivo, A - John, J. - et al. Joint Bratislava-Prague studies of radiocarbon and uranium in the environment using accelerator mass spectrometry and radiometric methods. In: Booklet of abstracts 17th Radiochemical Conference. 2014, vol. 1, p. 15. ISBN 978-80-01-05504-5.

Špendlíková, I. - Ješkovský, M - Němec, M. - Breier, R - Steier, P - et al. Accelerator mass spectrometry of uranium: comparison of U₃O₈ and UF₄ target matrices. In: Booklet of abstracts 17th Radiochemical Conference. 2014, díl 1, s. 129. ISBN 978-80-01-05504-5.

Špendlíková, I. - Keceli, G - Raindl, J - Němec, M. - Steier, P. Accelerator mass spectrometry of uranium: titanium dioxide matrix and homogeneous precipitation. In: Booklet of abstracts 17th Radiochemical Conference. 2014, vol. 1, p. 129. ISBN 978-80-01-05504-5.

Motl, A. - Šebesta, F. - John, J. - Špendlíková, I. - Němec, M. Comparison of Uranium on TiO-PAN and NaTiO-PAN Composite Absorbers. In: Book of Abstracts - 5th Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry. Tokyo: Japan Nuclear Society, 2013, p. 331.

Špendlíková, I. - Raindl, J. - Němec, M. Preparation of pure TiO₂ sorption material. In: Book of Abstracts - 5th Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry. Tokyo: Japan Nuclear Society, 2013, p. 251.

Raindl, J. - Špendlíková, I. - Němec, M. - Zavadilová, A. - Šebesta, F. Characterization and preparation of TiO-PAN sorbent. In: EuCheMS 4th Chemistry Congress Abstract Book. Praha: Chemické Listy, 2012, p. 922. ISSN 1803-2389.

Špendlíková, I. - Němec, M. - Raindl, J. - Zavadilová, A. - Steier, P. TiO₂ based absorber for uranium separation and ²³⁶U measurement with AMS. In: Proceedings of NRC-8. Milano: Università degli Studi di Milano, 2012, p. 164. ISBN 9788890156243.

Špendlíková, I. - Němec, M. - Šebesta, F. - Steier, P. - Wallner, G. Uranium sorption and AMS measurements. In: EuCheMS 4th Chemistry Congress Abstract Book. Praha: Chemické Listy, 2012, p. 923. ISSN 1803-2389.

Špendlíková, I. - Raindl, J. - Němec, M. - Šebesta, F. - Zavadilová, A. - John, J. Separace a koncentrace uranu z přírodních vod na TiO-PAN a příprava vzorku na AMS. In: Slovenský časopis o chémii pre chemické vzdelavanie, výskum a priemysel. Bratislava: Slovenská chemická spoločnosť, 2011, s. 178. ISSN 1336-7242.

Němec, M. - John, J. (Radio)Chemistry in AMS - a Servant or a Partner? In: 16th Radiochemical Conference, Booklet of Abstracts. Praha: Česká společnost chemická, 2010, p. 157. ISSN 0009-2770

Steier, P. - Němec, M. - John, J. - Srncik, M. - Wallner, G. ²³⁶U in Well Water - A Tool for Uranium Prospection? In: 16th Radiochemical Conference, Booklet of Abstracts. Praha: Česká společnost chemická, 2010, p. 157. ISSN 0009-2770.

Špendlíková, I. - Němec, M. Anthropogenic contamination of ²³⁶U in the environment. In: XXXVI. DAYS OF RADIATION PROTECTION. 2014, p. 101. ISBN 978-80-89384-08-2.

Raindl, J. - Špendlíková, I. - Němec, M. - Šebesta, F. - Zavadilová, A. - John, J. Separace a koncentrování uranu z přírodních vod na TiO-PAN sorbentu a jeho stanovení metodou TRLFS. In: Přednášky semináře Radioanalytické metody IAA 11. Praha: Spektroskopická společnost Jana Marka Marci, 2012, s. 33-37. ISBN 978-80-904539-4-4.

Annual Report ETH Zürich (http://www.ams.ethz.ch/publications/annual_reports/2009)

Wacker, L. - Němec, M. AGE: A new graphitization equipment. Development and optimization of the equipment. Annual report 2009, Laboratory of Ion Beam Physics, ETH Zurich, p. 38

Němec, M. - Wacker, L. - Hajdas, I., Gäggeler, H. Alternative cellulose isolation from wood. Two new cellulose extraction techniques for radiocarbon dating. Annual report 2009, Laboratory of Ion Beam Physics, ETH Zurich, p. 41

Wacker, L. - Němec, M. - Friedrich, M. - Kromer, B., Hajdas, I. - Synal, H.-A. Is it time for a new calibration curve? Partial re-evaluation of the Intcal09 radiocarbon calibration curve. Annual report 2009, Laboratory of Ion Beam Physics, ETH Zurich, p. 48

Schulze-König, T. - Němec, M. - Wacker, L. - Synal, H.-A. Bomb peak dating of French Brandy. Bomb-test produced ¹⁴C was used to determine the age of Armagnac. Annual report 2009, Laboratory of Ion Beam Physics, ETH Zurich, p. 84

8.3 *Plné texty článků na nichž je habilitační práce založena*

Špendlíková, I., Raindl, J., Němec, M., Steier, P., Mičolová, P. (2014).
Preparation of pure TiO₂ sorption material.
Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 300(3), 1151-1158.

Preparation of pure TiO₂ sorption material

I. Špendlíková · J. Raindl · M. Němec ·
P. Steier · P. Mičolová

Received: 18 December 2013 / Published online: 4 March 2014
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2014

Abstract Determination of ²³⁶U/²³⁸U at natural ratios using accelerator mass spectrometry (AMS) requires overall purity of each step in the sample preparation procedures which are complex and include various chemicals. Therefore, the simplification of the procedures is desirable and can be done by implementing other effective separation materials. Among the prospective sorption materials, hydrated titanium dioxides showed promising properties for uranium extraction from various water samples. This paper shows the preparation of several titanium based sorption materials using an organic precursor and their characterization with several techniques in order to analyse crystal structure (XRPD, SEM, HRTEM, SAED) and residues of organic compounds (TG analysis and IR spectroscopy) and to quantify their sorption properties towards uranium. The practical sorption capacity of one of the prepared materials was as high as 260 mg of uranium per gram. AMS measurements showed that it is possible to prepare sufficiently pure titanium dioxides for the determination of ²³⁶U/²³⁸U ratio.

Keywords Titanium dioxide · Uranium · AMS · Sorption

Presented at the 5th Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry (APSORC 13).

I. Špendlíková (✉) · J. Raindl · M. Němec · P. Mičolová
Department of Nuclear Chemistry, Faculty of Nuclear Sciences
and Physical Engineering, Czech Technical University in
Prague, Břehová 7, 115 19 Prague 1, Czech Republic
e-mail: irena.spendlikova@jfifi.cvut.cz

P. Steier
Faculty of Physics, Isotope Research and Nuclear Physics,
University of Vienna, Währingerstrasse 17, 1090 Vienna,
Austria

Introduction

Among environmental sample analyses the determination of ultra-low ²³⁶U concentrations has been recently included [1–3]. In such ultra-trace analyses, the purity of sorption materials is very important and the traditional preparation procedures have to be optimized to minimize possible contamination. In the case of the determination of ²³⁶U/²³⁸U at natural isotopic ratios (²³⁶U/²³⁸U ~ 10⁻¹⁰–10⁻¹⁴), the sample treatment procedure has to be modified in order to eliminate possible contamination from anthropogenic ²³⁶U that may result even in more than a million times higher ²³⁶U/²³⁸U ratios [4]. The main disadvantages of the procedures used for the sample treatment are the complexity and the number of separation steps and chemicals which are not usually monitored for the uranium contamination [5–7].

One of the possibilities to minimize the number of separation steps and to simplify the procedure is the application of effective separation materials. Many inorganic and organic materials have been proposed for the extraction of uranium [8]. However, only several of them are suitable for the uranium sorption from the solutions of low uranium concentration, but relatively high salt content, such as fresh water, sea water etc. At the same time they have to meet other limiting parameters such as fast kinetics, chemical stability, and low costs [9]. Among the inorganic sorption materials, titanium dioxide has been studied for years with promising results [10].

Titanium dioxides can be prepared via the hydrolysis of titanium compounds, either inorganic salts or organic derivatives [11, 12], but their properties strongly depend on the preparation conditions. One of the aspects which should be considered in the preparation of TiO₂-based absorbers is the fact that the sorption properties of titanium dioxides strongly depend on their crystal structure and their capacities increase

in order: rutile<anatase<amorphous [13]. Amorphous oxides have lower long-term stability because they transform into crystalline structure after increasing the temperature or after ageing [14]. The mechanism of radionuclide sorption on titanium dioxide have been published in many studies in addition with the influences of surface area, ionic strength, various anions etc. [15, 16].

In classical procedures, titanium dioxides are prepared from commercial inorganic salts, such as sulphates or chlorides, or even from industrial intermediates of the titanium white production. Typically, the resulting titanium dioxides are contaminated with uranium already from the origin [17]. Assuming that most organic compounds do not contain uranium, titanium dioxide free of uranium contamination could be prepared by the hydrolysis of organic titanium derivatives using “uranium free” water and/or water that has been isolated from the natural water circulation for at least last 100 years (since the beginning of the “nuclear era”), thus not contaminated with anthropogenic uranium.

The aim of this study was to optimize the preparation procedure of titanium dioxide from an organic precursor with respect to the sorption properties towards uranium and in parallel to confirm the purity of the proposed product, resp. the uranium absence in the resulting material, using accelerator mass spectrometry (AMS).

Experimental

Reagents and Chemicals

For the basic chemical studies, most of the materials were prepared from TBOT (tetra-*n*-butylorthotitanate, $C_{16}H_{36}O_4Ti$, Merck). Acetone and ethanol were technical grade, isopropanol, ammonia solution and uranyl nitrate were p. a. commercial preparation.

In the experiments devoted to the preparation of pure titanium dioxide for AMS measurements the same organic precursor was used, but the other chemicals were replaced. The source of “uranium free” water was chosen following several prerequisites, but the main one was its isolation from the natural water circulation for at least last 100 years. Source of such water was found in Decin (CZ) thermal water with an estimated age of 24,800 years [18]. The additional advantages of this water source were the over-pressurization in the underground and relatively low level of mineralization ($\sim 500 \text{ mg L}^{-1}$). In order to minimize the salt content, thermal water was distilled in brand new distillation apparatus.

Titanium dioxide preparation

The conditions of the procedures slightly varied but the important steps like sample drying remained unchanged.

Table 1 List of chemicals used in the preparation of titanium dioxide T1–T5 (IP—*i*-isopropanol, W—distilled water, AC—acetone, AM— NH_4OH , EtOH—ethanol)

	Chemical A	Chemical B	Chemical C
T1	TBOT	IP + AM	AC
T2	TBOT	IP + AM	EtOH
T3	TBOT	W	AC + EtOH + W
T4	IP + W	TBOT	–
T5	W	TBOT	AC + EtOH + W

The preparation procedures of titanium dioxide T1–T5 can be simplified as follows: chemical A is added into the beaker with chemical B while placed in the ultrasonic bath. Then, the material formed is washed with chemical C by decantation. The procedures are clearly described in Table 1.

During the washing steps, the suspension was stirred and then let to settle before removing the liquid over the titanium oxides. The prepared oxides were dried at the maximum of 30 °C in the vacuum dryer not to lose crystal water from the structure ($p \sim 0.5 \text{ kPa}$) [13, 14].

The material T6 was prepared from its water suspension produced as an industrial intermediate from the sulphate process of titanium white production in Precheza, a. s., Prerov, CZ. The suspension was mixed, filtered and washed with distilled water. The oxide was dried in furnace at 45–50 °C [19].

Each material was sieved through USA standard test sieve (Newark) with the mesh size of 125 μm and all experiments were performed with the fraction of grain size $<125 \mu\text{m}$.

The pure hydrous titanium dioxide T7 was prepared using a modification of the procedure for T5 preparation due to its simplicity and usage of only two chemicals in the hydrolysis step itself. Water distilled from Decin thermal water was used instead of lab distilled water and was also used together with acetone for the washing step. T7 material was then used for uranium sorption from crude thermal Decin water. 2 mL column was filled from the bottom with a piece of filter paper Whatman GF/C, a frit and 200.8 mg of T7 material. 1,012 mL of crude Decin water was pumped through the column. At the beginning, the flow rate was 30 mL h^{-1} and it slowly decreased to 15 mL h^{-1} as the pores were blocked with TiO_2 particles. This loaded material was marked as T8. Both T7 and T8 materials were dried using the same conditions as mentioned above.

Instruments

Phase identification of the prepared materials was investigated by X-ray powder diffraction (XRPD) using Ni-filtered $Cu-K_{\alpha 1,2}$ radiation and a modified computer-

controlled HZG-3 goniometer. Specific surface area was determined using selective sorption of nitrogen gas from a catalytically deoxygenated mixture of 5 H₂: 1 N₂ at the temperature of 77 K. The deficiency of nitrogen in the gas due to sorption on the solid sample was determined by a thermal conductivity detector. Specific surface area was then calculated by relating the area of the desorption peak from the sample to that from TiO₂ standard (48.88 m² g⁻¹, measured by BET). Thermal analyses were performed in a Labsys Evo thermoanalyser in a temperature range between 0 and 1,600 °C and by FTIR spectroscopy (Fourier transform infrared spectroscopy) using a Nicolet Impact 400D spectrometer (the range of 400–4,000 cm⁻¹). The samples were measured in transmission mode as KBr discs. The size and shape of the particles were additionally measured using scanning electron microscopy (SEM, JEOL JSM 6510LV), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM, JEOL JEM 3010) and selected electron diffraction (SAED).

AMS measurements

For the AMS measurements the dried T7 and T8 materials were pressed into an aluminium sample holder without any further chemical treatment. The setup of AMS (VERA facility, Vienna, Austria) is described in Steier et al. [20].

Uranium sorption

Sorption capacities for uranium were deduced from their sorption isotherms determined with fixed uranium concentration (10 or 20 mmol L⁻¹) and variable values of V/m (10–1,400 mL g⁻¹). The batch experiments were performed using the materials with the grain size less than 125 μm. The samples were contacted for 2 h using a laboratory shaker PTR-30 (Grant-bio, United Kingdom). The suspensions were filtered using glass microfiber filters Whatman GF/C and the uranium concentration in the filtrate was measured using a Liquid Scintillation spectrometer Triathler (Hidex Oy, Finland).

Results and discussion

X-ray diffraction analyses

The phase compositions of all prepared materials are shown in Figs. 1 and 2. These diffraction patterns were compared with the diffraction lines of anatase, rutile, brookite and H_xTiO_y obtained from ICDD-PDF-2 database. T1, T2 and T4 materials showed very broad peaks (Fig. 1) and very low level of crystallinity, and no diffraction peaks

of anatase, rutile or brookite were identified. The peak around 20° (2θ) may correspond to the most intensive line of hydrated titanium oxide H_xTiO_y; however, no other lines were definitely identified. Overall, this means that the T1, T2 and T4 materials are amorphous [13].

On the other hand, the diffraction patterns of T3, T5 and T6 materials (Fig. 2) showed peaks with narrower widths and the presence of anatase and brookite was easily identified. However, the widths of the peaks indicate relatively low degree of crystallinity, showing only a short-range order. This higher level of crystallinity may already imply lower sorption capacities of T3, T5 and T6 materials.

Specific surface

Another material property which influences the capacity of the sorption material is its specific surface area. Table 2 shows the values of specific surface areas of the synthesized materials with the highest value of 307 m² g⁻¹ for T1 material. The results showed the importance of the individual steps in the preparation procedure. The addition of water to TBOT instead of the addition of TBOT to water (Table 1) caused the decrease by 40 % in the size of surface area (T3: 265 m² g⁻¹; T5: 159 m² g⁻¹). Using the same precursor, Crisan et al. [11] prepared titanium dioxide material with the specific surface area of 188 m² g⁻¹ (drying at 80 °C) which fits in the range of values obtained in this study.

No correlation between the size of specific area and the phase composition of the prepared materials was found. Even though T4 material is taken as an amorphous titanium dioxide, the measurements showed very small size of specific surface area (15 m² g⁻¹), even smaller than for T3 and T5 material which showed a certain level of crystallinity.

Differential thermal, gravimetric and IR analyses

The presence of the organic compound residue in the prepared materials after the hydrolysis was monitored using the thermogravimetry and IR analyses. The thermal behaviour of the synthesized materials was studied under static air and inert atmosphere; however, it was found that the change of atmosphere did not cause any significant difference in the shapes of thermogravimetric (TG) and differential thermal curves (DTG). All DTG curves of the titanium dioxide materials showed a broad peak at ~100 °C which can correspond to the removal of absorbed water and butanol (Fig. 3). In addition, the DTG curves of T1 and T2 materials contained a sharp peak at ~250 °C which may be attributed to the degradation of the organic matter (Fig. 3). In the case of calcination at static air

Fig. 1 X-ray diffraction patterns (Cu-K α) of T1, T2 and T4 materials in comparison with hydrous titanium dioxide H $_x$ TiO $_y$ (ICDD-PDF-2 Database)

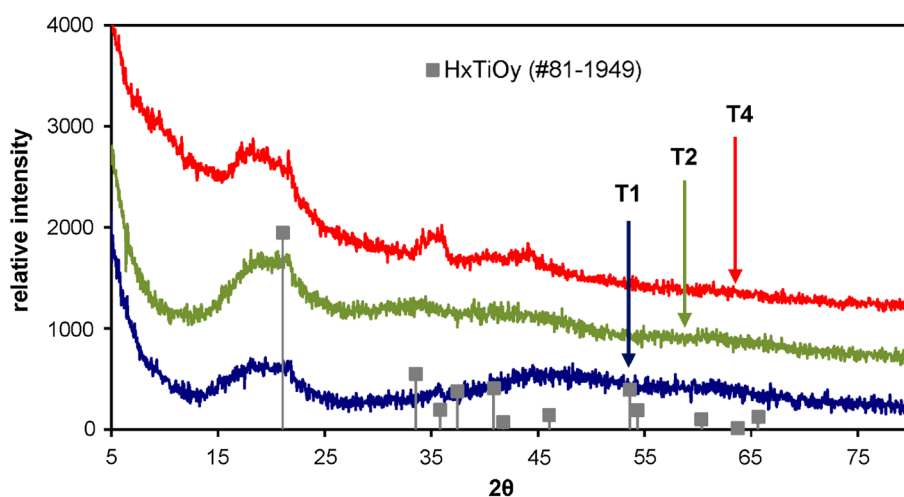


Fig. 2 X-ray diffraction patterns (Cu-K α) of T3, T5 and T6 in comparison with anatase and brookite (ICDD-PDF-2 Database)

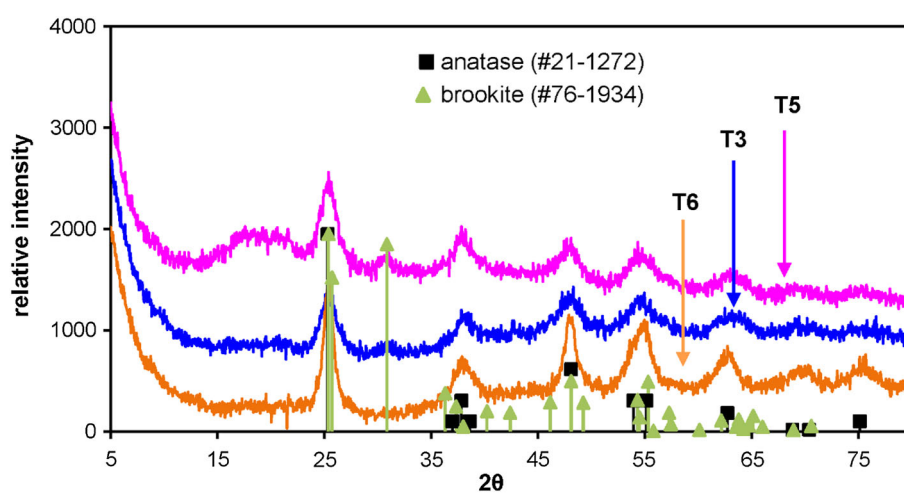


Table 2 Specific surface area (SSA) of synthesized materials

Sorption material	SSA (m ² g ⁻¹)	Sorption material	SSA (m ² g ⁻¹)
T1	307	T4	15
T2	89	T5	159
T3	264	T6	55

atmosphere, this is followed by slow oxidation of carbonaceous residuals demonstrated as a continuous decrease which is not observed in the calcination under inert atmosphere. The absence of the oxidation caused the colour change of the materials from white to black (carbon). This could indicate that T1 and T2 materials are a product of incomplete hydrolyses and that they contain tetra-*n*-butylorthotitanate and/or its hydrolytic products. Consequently, the biggest mass losses were measured for T1 and T2 materials (inert atmosphere: 27 and 29 %, respectively).

IR analysis showed the typical bands of hydrated titanium dioxide in all spectra of the synthesized materials; a wide band

between 500 and 900 cm⁻¹ due to Ti–O stretching vibration and another wide band between 3,000 and 3,500 cm⁻¹ due to Ti–O–H vibration and water in the samples (Fig. 4). The IR spectra of T3, T5, T6 materials confirmed the conclusions from thermogravimetric analyses that these materials contain low or even no amount of organic compounds. In this case, the procedure conditions provided a complete hydrolysis of tetra-*n*-butylorthotitanate; no bands of C–O–Ti vibration at ~1,030 cm⁻¹ were observed in the spectra. On the other hand, the bands attributed to stretching vibrations of aliphatic moieties (2,800–3,000 cm⁻¹) were easily identified in the spectra of T1 and T2 materials. This could be associated with an incomplete hydrolysis of tetra-*n*-butylorthotitanate and with the presence of the compound itself and/or its hydrolytic products as mentioned in the previous paragraph or with the washing step in the preparation procedure. The spectra of T4 material also indicated the presence of organic compound; however, these bands can be attributed also to the butanol which may remain in the sample because the washing step in the preparation procedure of this material was left out.

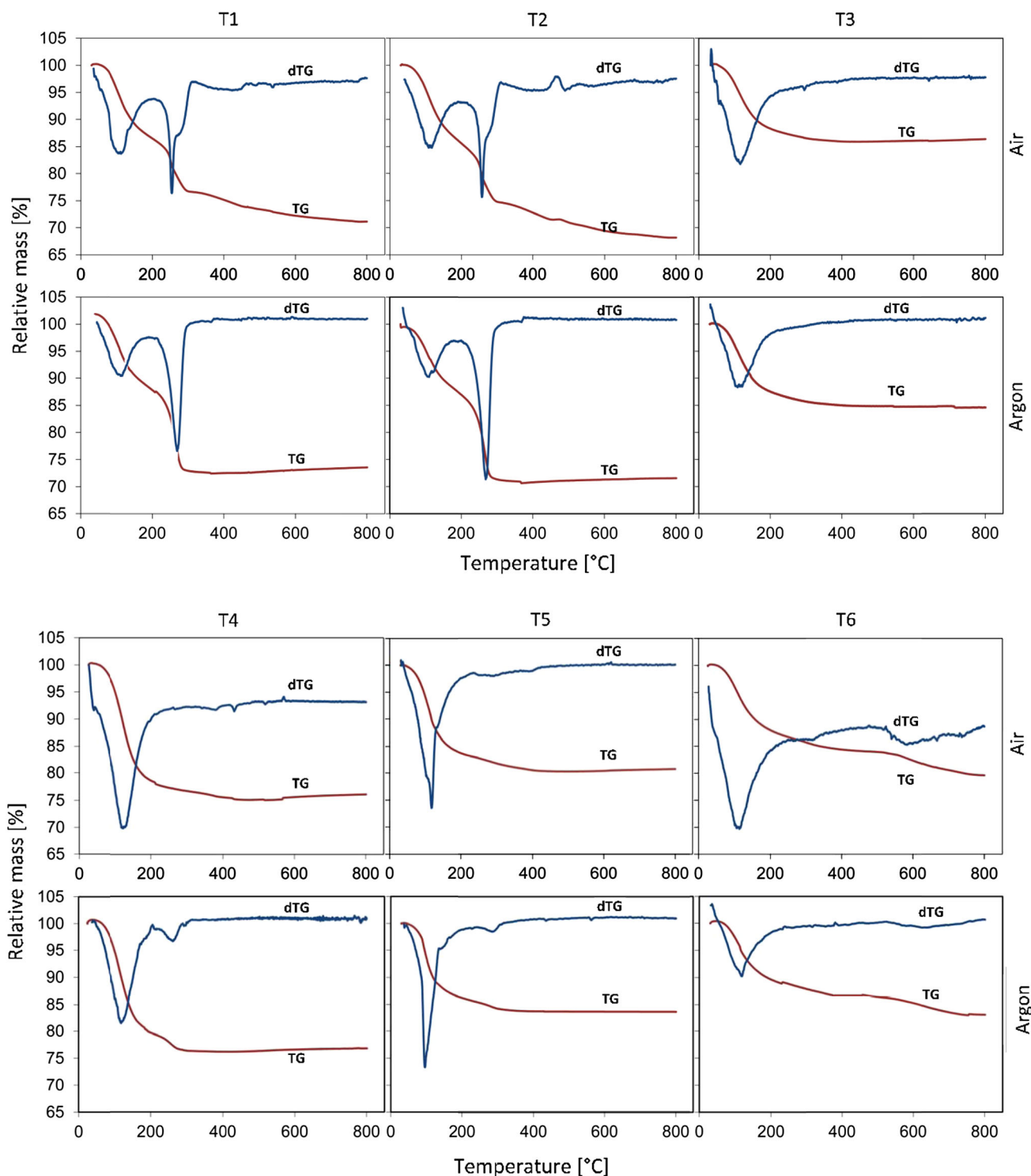


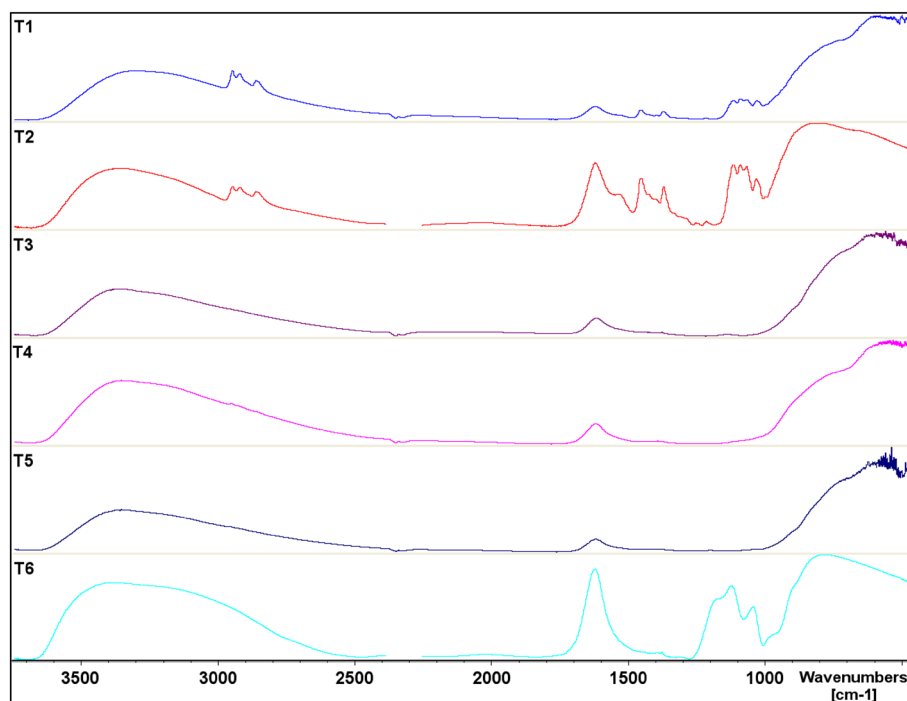
Fig. 3 Thermal behaviour of studied materials under static air atmosphere (up) and inert atmosphere (bottom)

Sorption isotherms

Another important characteristic of new sorption material is a sorption capacity and a possible correlation with specific surface area. In preliminary experiments, the values of

weight sorption capacities q of the synthesized materials ranged between 0.1 and 0.7 mmol g⁻¹ (uranium concentration: 10 mmol L⁻¹, V/m: 50–400 mL g⁻¹) and the limit value of sorption capacity was not reached for any of the studied materials.

Fig. 4 FTIR spectra of studied materials T1–T6



From the above tested materials, three were chosen for more detailed study: T1 due to its high value of preliminarily measured sorption capacity 0.51 mmol g^{-1} ($V/m = 400 \text{ mL g}^{-1}$) and promising properties, T3 as a representative of the materials with higher level of crystallinity (T3, T5 and T6; Fig. 2) and T6 as a reference sample of a hydrolysis product made from inorganic titanium compounds. The detailed sorption isotherm was measured using 20 mmol L^{-1} uranium solution ($V/m: 10\text{--}1,400 \text{ mL g}^{-1}$) and their sorption behaviour can be seen in Fig. 5. As it was expected, the highest q value of 1.1 mmol g^{-1} was measured for the T1 material. It can be seen that the limit value of sorption capacity was still not reached which means that the practical sorption capacity is higher than 260 mg of U per gram of the sorption material. The T6 material showed lower sorption properties towards uranium, approximately 60 % of the T1 sorption capacity, and the T2 material showed even lower one; the results correspond to the conclusions from the diffraction patterns. The shapes of the measured sorption isotherms are not typical indicating that the sorption of uranium on titanium dioxides is complex and based on several sorption mechanisms. The T6 material was used for the TiO-PAN material preparation which was found to be suitable for repeated uranium extraction from aqueous solutions with a practical sorption capacity (10 % breakthrough) of 4.6 mg of uranium per mL of swollen material [21].

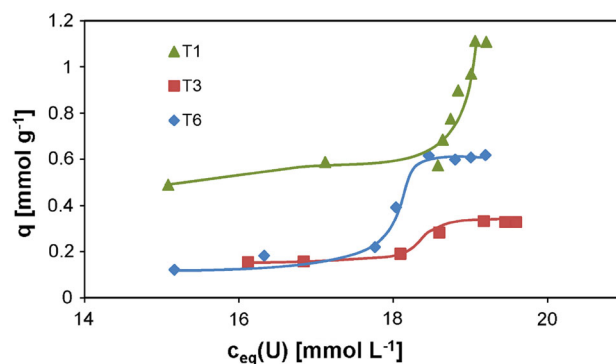


Fig. 5 Sorption isotherms of the T1, T3 and T6 material with eyeguides (initial uranium concentration $c(U) = 20 \text{ mmol L}^{-1}$, $V/m = 50\text{--}400 \text{ mL g}^{-1}$, contact time: 2 h)

SEM and TEM analyses

The particle size and shape of the T1 and T3 materials is shown in Fig. 6. These two materials were chosen as the representative of two groups differing in the diffraction patterns and in the presence of organic compounds. The micrographs confirmed the conclusions from the XRPD analyses that the T1 material is amorphous material, while the T3 material showed a certain level of crystallinity. It can also be seen that the particles in the materials differ in the size and also in the shape.

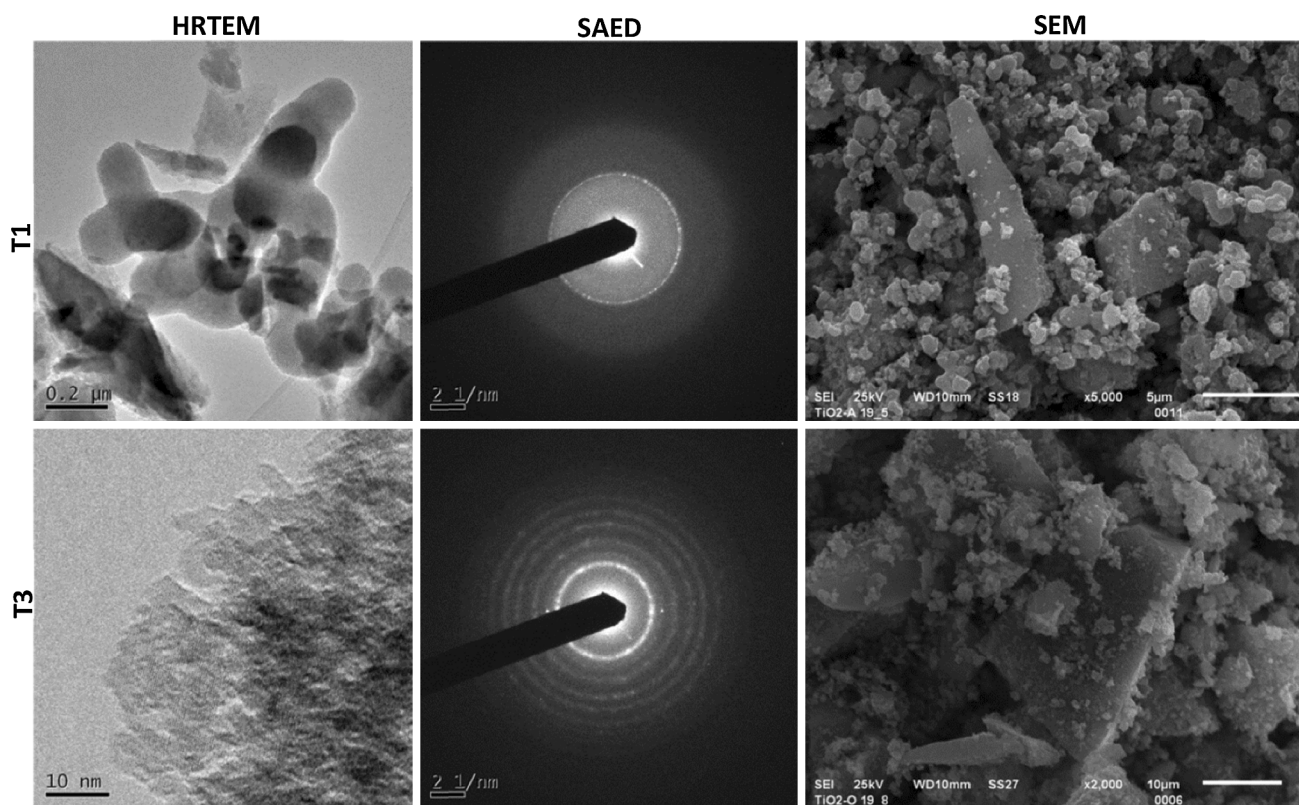


Fig. 6 HRTEM, SAED and SEM images of T1 and T3 materials

AMS measurements

The uranium mass and ^{236}U content were analysed only in the T7 and T8 materials using AMS with direct U^{5+} or U^{3+} ion detection and for some samples TOF analysis. Samples were measured against the Vienna-KkU in-house standard [22]. The results for T7 showed that uranium content in the sample was close to the detection limits and was estimated as 4.5 ± 3.3 ng per sample. ^{236}U with a much lower count rate of 0.330 ± 0.194 s^{-1} was detected which corresponds to a few hundred counts in the typical measurement time. The calculated $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ ratio $2.04 \times 10^{-5} \pm 3.42 \times 10^{-6}$ is high mainly due to the very low amount of detected ^{238}U . In comparison, in environmental samples the usual ^{238}U mass is around a few micrograms. As for the T8 sample, the uranium content was estimated as 3.1 ± 2.2 ng per sample and the ^{236}U count rate was 0.219 ± 0.212 s^{-1} with $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ ratio $1.25 \times 10^{-5} \pm 6.35 \times 10^{-6}$. The relative uncertainties come from the repeatability of the measurements. TiO_2 was used as a target matrix for ^{236}U measurements for the first time and thus more experiments have to be carried out to confirm its suitability for this purpose.

Conclusions

Prepared sorption materials (hydrated titanium(4+) oxides) were sufficiently characterised with several techniques. The results showed that the most promising sorption material for uranium separation is T1 material with its amorphousness and high sorption capacity of more than 260 mg of uranium per gram. Its applicability could be extended by improving its mechanical properties, e.g. by incorporating the oxide into a polyacrylonitrile matrix.

It was also proven that using tetra-*n*-butylorthotitanate and “uranium free” water, it is possible to prepare TiO_2 -based sorption materials sufficiently pure for ^{236}U measurements. However, these absorbers have to be studied in more details as AMS target material and also as a part of the method of ^{236}U determination in the environmental samples.

Acknowledgments This research has been supported by the Grant Agency of the Czech Technical University in Prague, Grant No. SGS 11/164/OHK4/3T/14, by the MIT CR under Grant No. FR-TI3/245, by the MEYS CR under Grants No. MSM 6840770040, 7AMB12AT022 and CZ14/2012. Special thanks to MSc. Jan Bárta and MSc. Tereza Pavelkova in XRD analyses, to Dr. Jakubec in SEM/TEM analyses, Dr. Martin Vlk in IR analyses and to Drs. Kesner and Pasztor (NICOLET CZ) for special services in IR instrumentation.

References

1. Steier P, Bichler M, Keith Fifield L, Golser R, Kutschera W, Priller A, Quinto F, Richter S, Srnecik M, Terrasi P, Wacker L, Wallner A, Wallner G, Wilcken KM, Wild EM (2008) *Nucl Instrum Meth B* 266:2246–2250
2. Quinto F, Steier P, Wallner G, Wallner A, Srnecik M, Bichler M, Kutschera W, Terrasi F, Petraglia A, Sabbarese C (2009) *Appl Radiat Isotopes* 67:1775–1780
3. Hotchkis MAC, Child D, Fink D, Jacobsen GE, Lee PJ, Mino N, Smith AM, Tuniz C (2000) *Nucl Instrum Meth B* 172:659–665
4. Vockenhuber C, Ahmad I, Golser R, Kutschera W, Liechtenstein V, Priller A, Steier P, Winkler S (2003) *Int J Mass Spectrom* 223–224:713–714
5. Buchholz BA, Brown TA, Hamilton TF, Hutcheon ID, Marchetti AA, Martinelli RE, Ramon EC, Tumey SJ, Williams RW (2007) *Nucl Instrum Meth B* 259:733–738
6. Lee SH, Povinec PP, Wyse E, Hotchkis MAC (2008) *Appl Radiat Isotopes* 66:823–828
7. Srnecik M, Steier P, Wallner G (2010) *Nucl Instrum Meth B* 268:1146–1149
8. Kim J, Tsouris C, Mayes RT, Oyola Y, Saito T, Janke CJ, Dai S, Schneider E, Sachde D (2013) *Sep Sci Technol* 48:367–387
9. Rao L (2011) Recent international R&D activities in the extraction of uranium from seawater. Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley
10. Lehto J, Clearfield A (1987) *J Radioanal Nucl Chem* 118:1–13
11. Crisan M, Braileanu A, Raileanu M, Crisan D, Teodorescu VS, Birjega R, Marinescu VE, Madarasz J, Pokol G (2007) *J Therm Anal Calorim* 88:171–176
12. Valencia S, Vargas X, Rios L, Restrepo G, Marín JM (2013) *J Photoch Photobio A* 251:175–181
13. Abe M (1982) In: Clearfield A (ed) *Inorganic ion exchange materials*. CRC Press, Florida
14. Weiser HB, Milligan WO (1933) *J Phys Chem US* 38:513–519
15. Comamrmond MJ, Payne TE, Harrison JJ, Thiruvoth S, Wong HK, Aughterson RD, Lumpkin GR, Muller K, Foerstendorf H (2011) *Environ Sci Technol* 45:5536–5542
16. Venkataramani B, Gupta AR (1991) *Coll Surf* 53:1–19
17. McNulty GS (2008) Production of titanium dioxide. In: *Proceedings NORM V 2007*, IAEA, Vienna, p 169–188
18. Navrátil V (1998) Decin CZT-HG exploration, drilled well DC6. *AQUATEST—Stavební geologie a.s. Prague* (in Czech)
19. Popelova A (2001) A study of radionuclides extraction from aqueous systems after degradation of organic complexants. Dissertation thesis, CTU in Prague
20. Steier P, Dellinger F, Forstner O, Golser R, Knie K, Kutschera W, Priller A, Quinto F, Srnecik M, Terrasi F, Vockenhuber C, Wallner A, Wallner G, Wild EM (2010) *Nucl Instrum Meth B* 268:1045–1049
21. Motl A, Šebesta F, John J, Ndiaye I, Němec M, Špendlíková I (2013) *J Radioanal Nucl Chem* 298:2057–2063
22. Steier P, Golser R, Kutschera W, Liechtenstein V, Priller A, Valenta A, Vockenhuber C (2002) *Nucl Instrum Meth B* 188:283–287

Němec, M., Wacker, L., Hajdas, I., & Gäggeler, H. (2010).
Alternative methods for cellulose preparation for AMS measurement.
Radiocarbon, 52(3), 1358-1370.

ALTERNATIVE METHODS FOR CELLULOSE PREPARATION FOR AMS MEASUREMENT

Mojmír Němec^{1,2,3} • Lukas Wacker² • Irka Hajdas² • Heinz Gäggeler¹

ABSTRACT. The main methods applied to clean plant material for radiocarbon dating are not compound-specific and generally remove only the easily exchangeable components by an acid-base-acid sequence and additional optional steps like Soxhlet extraction to remove resins and oxidative bleaching with NaClO₂. The products are normally clean enough for standard ¹⁴C measurement, but in some cases it is desirable to have pure cellulose, which remains unchanged and immobile over longer time ranges, better representing the original plant material. In this work, 2 more compound-specific but still simple methods were tested to separate the cellulose from wood. The viscose method is based on the xanthification process used in the textile industry, where the alkali-cellulose with CS₂ forms a soluble cellulose xanthate, which is then extracted and cellulose is recovered. The second procedure is based on the wood/cellulose dissolution in ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride [BMIM]Cl, when the dissolved cellulose could be precipitated again by simply adding a water-acetone mixture. This process was recently reported, but still not used in sample preparation procedures for ¹⁴C dating.

INTRODUCTION

Radiocarbon dating of various types of wooden artifacts and tree-ring sequences is applied very often and has played an important role since the ¹⁴C method was established. The chemically stable components of wood are ideal to preserve the original carbon isotopes ratios and thus the age information. For a correct and reliable ¹⁴C dating, it is necessary to take only that part of the material for which isotope ratios were not changed in the time between wood formation and measurement. Hence, in the sample preparation and treatment procedures all the mobile and isotopic ratio changing components should be removed.

The main components of wood are cellulose (40–60%), lignin (16–33%), hemicelluloses, and minor easily extractive components (5–10%) like resins, waxes, etc. The relative ratios of the components depend on the tree and wood type (Miller 1999; Walker 2006). Lignin is a 3-dimensional phenylpropanol polymer that binds the plant cells together in a mechanically and chemically stable network. Cellulose, the main wood component, is a linear polymer consisting of β-D glucose units. In the cell walls, it appears mostly in crystalline form.

For ¹⁴C dating, preferably only the most stable part of the wood is used. This stable part is often defined as holocellulose, obtained after acid-base cleaning and bleaching with sodium chlorite (Leavitt and Danzer 1993; Gaudinski et al. 2005; Anchukaitis et al. 2008). The holocellulose can again be divided into an α-cellulose fraction, which is not soluble in 17.5% NaOH, and the soluble low-weight polymer fraction with variable composition is called hemicellulose. The α-cellulose is a long and very stable polymer. Thus, it stays unchanged and immobile over long time ranges, representing the isotopic composition of the original plant material, while lignins and hemicelluloses are considered to potentially change over longer terms.

To release the cellulose from wood and purify it, the lignin network has to be fragmented first and removed together with other plant components. Standard acid-base-acid methods very often remove only the easily exchangeable components; hence, they are not compound-specific, as desired in many cases. For better and more compound-specific separation, the Jayme-Wise or Brendel meth-

¹Department for Chemistry and Biochemistry, Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern, Switzerland.

²Laboratory of Ion Beam Physics, HPK, Schafmattstrasse 20, CH-8093 Zürich, Switzerland.

³Department of Nuclear Chemistry, Czech Technical University in Prague, Brehova 7, 115 19 Prague 1, Czech Republic. Corresponding author. Email: mojmir.nemec@fjfi.cvut.cz.

ods and their modifications are widely used (Leavitt and Danzer 1993; Loader et al. 1997; Brendel et al. 2000; Gaudinski et al. 2005).

Cellulose dissolution in ionic liquids (IL) was intensively studied in recent years and is described in the literature (Swatloski et al. 2002; Remsing et al. 2006; Novoselov et al. 2007; Cuissinat et al. 2008b; Kosan et al. 2008) as a promising technique. The presented results show that 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ([BMIM]Cl) is an efficient cellulose solvents and could be used also for wood dissolution (Fort et al. 2007; Kilpeläinen et al. 2007) as an alternative for classical (not environment friendly) paper and textile industry processes and similar techniques, a medium for preparation of cellulose and its derivatives, or even ^{13}C analysis. The advantages of IL are low vapor tension, the possibility of their regeneration, and low aggressiveness, which allow improving cellulose treatment processes to higher technological level.

The viscose process is a standard well-known technique widely used for the commercial preparation of rayon. Cellulose, prepared from either wood pulp or cotton linters, is treated with sodium hydroxide and then with carbon disulfide, resulting in cellulose xanthate formation.

As far the authors know, these methods were not used in ^{14}C analysis to determine the ^{14}C age of wood or other samples. Hence, the aim of these experiments was to test the possibility of cellulose separation from wood in reasonable time with simple procedures and to test for possible contamination with carbon-containing compounds that have different isotopic composition and show the potential of these methods for ^{14}C dating of wooden compounds.

METHODS

IAEA C3 cellulose (129.41 ± 0.06 pMC, ETH 34908) was used as a reference material and brown coal (^{14}C -dead wood, ETH 34905) as a blank material for sample processing and accelerator mass spectrometry (AMS) measurements. The wood samples used in this study were obtained from Eichstätt (Germany). These 5-yr-blocks of dry oak wood came from tree cores No. 18 (ETH 37133–37164) and No. 9 (ETH 37165–37171) with a known calendar ages of AD 1111–1269 (No. 18) and 1271–1305 (No. 9). The Hoenggerberg oak wood (ETH 37129) was used as a supporting material to determine cellulose yields in preliminary tests. Only 1 large tree ring from 2001 was used. All wood samples were milled to fine powder by a hand driller with a small milling cutter (3-mm drill).

The yields of the methods were calculated from dry mass of the wood and the final cellulose. The IAEA C3 cellulose ^{14}C standard was used to determine the yield for cellulose. The washing steps at the end of the procedures were carried out at pH ~4. This pH protects the suspension against atmospheric CO_2 dissolution before the drying step.

Cellulose samples were graphitized on the AGE (Wacker et al. 2010a) and measured on the MICADAS system (Synal et al. 2007; Wacker et al. 2010b) at ETH Zurich to determine any possible contamination of the cellulose during the procedures.

BABAB

This base-acid-base-acid-bleaching (BABAB) method is a modified version of the widely used ABA method, extended with a bleaching step at the end (Gaudinski et al. 2005; Anchukaitis et al. 2008). The method represents the current standard cleaning procedure for wood. There are 2 main differences between the ABA and BABAB procedures. The first one uses the alkaline step at the beginning for the following reason. The alcoholic, phenolic, and carboxylic groups of the main wood components are more dissociated at high pH; thus, the wood structure is more disrupted than

in comparable acidic conditions. Partial or even full dissolution of wood compounds is efficiently used in the paper and textile industries, where the wood is treated in alkaline solutions first and cellulose is then more accessible for subsequent treatments. To achieve efficient “alkalization,” the wood in BABAB was treated overnight in the hydroxide solution at a higher temperature (75 °C).

The second difference is the additional bleaching step after the ABA. Sodium chlorite is widely used in different variations for the bleaching. Often, acetic acid is added to buffer the solution at a pH of 3–5, where the chlorite oxidation is most efficient. Here, we used HCl in the oxidation step instead of acetic acid to avoid any possible acetylation (Anchukaitis et al. 2008). This allows simplifying the method as HCl is already used in the previous step. NaClO₂ is stable over some weeks in concentrated neutral or alkaline solutions. If a neutral NaClO₂ solution is used, it is possible to add an appropriate amount of NaClO₂ directly to the acid wood suspension resulting after the acid step and refill with water to a desired concentration. The resulting acid will set the pH to a weak acid region. For faster oxidation, it is possible to add 1–2 drops of 4% HCl to 10 mL of NaClO₂ solution.

Before adding the next chemical, H₂O washing steps were always added to raise the pH higher than 4 after each acid step, then to lower than 10 after a base step. The remaining concentrations of HCl or NaOH are negligible and do not influence the separation process. In the final washing step, the pH was brought to ~4 to avoid sorption of atmospheric CO₂.

The BABAB procedure is described in Figure 1. The whole procedure except the ultrasonic bath step was carried at 75 °C:

1. The wood (20–30 mg) was first washed in 5 mL of 4% NaOH overnight.
2. The solution was then removed and wood washed in 10 mL of ultrapure water and treated with 5 mL of 4% HCl for 1 hr.
3. The previous step was repeated with 4% NaOH instead of HCl.
4. Step 2 was repeated.
5. The solution was removed, then 5 mL of 10% NaClO₂, 5 mL of ultrapure water, and 2 drops of 4% HCl were added to the wood suspension.
6. After 2 hr of bleaching, the tubes were placed in an ultrasonic bath (25 °C) for 15 min.
7. The sharp yellow suspension (color caused by the formation of ClO₂) was separated and wood washed with ultrapure water to pH ~4.
8. The final product was dried in a standard laboratory oven overnight.

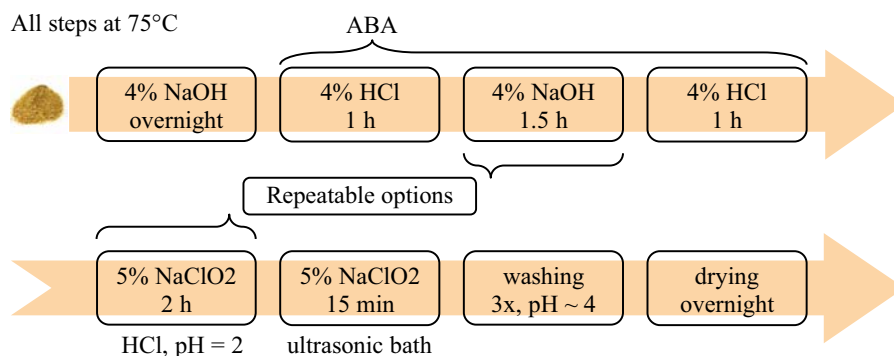
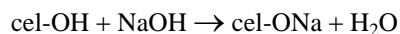


Figure 1 Simplified operational scheme of the BABAB procedure

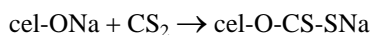
Steps 2–4 represent a short ABA procedure; in our experiments, the longer ABA treatment was used, where each step lasts for 8 hr and wood was treated with 0.5M HCl and 0.1M NaOH at 60 °C.

Viscose

In the industrial process, the crushed wood (wood chips) are treated with the Kraft process, for example, where the wood is boiled at 140–180 °C at high pressure in the cooking liquor (basically a mixture of NaOH + Na₂S). During this pulping process, delignification takes place, and lignin and hemicelluloses are degraded to strong alkali soluble fragments. The resulting cellulosic material (brownstock) still contains up to 5% residual lignin, which is then removed in the following bleaching step. To produce cellulose rayon fibers in the viscose process, the purified cellulose is treated with NaOH, when cellulose reacts with NaOH to form alkali-cellulose:



The alkali-cellulose is then incubated in 17% NaOH at 20 or 70 °C for several hours, where depolymerization takes place; the cellulose chains are cut and the polymerization degree is decreased from about 2000 to 500–600 units. After incubation, the excess NaOH is removed and alkali-cellulose brought into contact with CS₂:



The formed yellow cellulose xanthate is dissolved in diluted (~4%) NaOH to form a yellow-brownish viscous solution called viscose. The more complete cellulose dissolution is then achieved during an additional 50–60 hr incubation at 16–20 °C in vacuum (ripening), where redistribution and loss of some xanthate groups takes place. After dilution, filtration, and deaeration, the dissolved cellulose is injected into a coagulation bath, which is often a mixture of H₂SO₄, Na₂SO₄, and ZnSO₄ at 40–55 °C. Under these conditions, viscose decomposes to alkali-cellulose and gaseous CS₂ (T_b = 46.29 °C).

The final cellulose properties are influenced by NaOH concentration during the alkali/cellulose conversion and xanthification processes. The NaOH concentration also plays a role in the thiocarbonates formation, which then negatively influences the CS₂ consumption, quality, and yield of cellulose (Lazurina and Rogovin 1980). Moreover, insufficient decomposition of these carbonates can change the carbon isotopes ratios.

The proposed separation method proposed here is based on the industrial viscose process, modified for small samples and simple laboratory use and is described in following steps (see also Figure 2):

1. The wood powder (20–30 mg) was contacted with 5 mL of 17% NaOH overnight in 10-mL tube at 25 °C or 75 °C (Figure 3).
2. The solution was removed by 3 min centrifugation at 4000 RPM and wood was treated again with 5 mL of 17% NaOH solution for 1.75 hr. The NaOH solution was again refreshed and wood treatment continued for an additional 1 hr, all at 75 °C. All these alkaline steps should remove hemicelluloses, resins, and lignin and form the alkali-cellulose.
3. NaOH was then removed by centrifugation (4000 RPM, 3 min) and the wood suspension was contacted with 2 mL of CS₂ (purity ≥99%, Fluka) for 15 min in an ultrasonic bath.
4. Three mL of 4% NaOH were added to the tube mixture and the 3-layer system (Figure 4) was turned to emulsion by intense vortexing. Another 2 mL of NaOH were added after 2 hr. Emulsification was repeated several times during the 3 hr of total incubation time.
5. The orange xanthate solution was separated and injected into 10 mL of 10% (H₂SO₄ + Na₂SO₄) solution warmed to 75 °C. Xanthate was immediately decomposed, the CS₂ boiled out and its rests were removed in an ultrasonic bath.

6. The white precipitated cellulose was separated and washed again in 10% ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$) solution.
7. A short bleaching step in 1% NaClO_2 at 75 °C for 15 min was used to remove any remaining non-cellulosic compounds.
8. The cellulose was again separated and washed with ultrapure water to pH ~4.
9. Product was dried overnight at 75 °C.

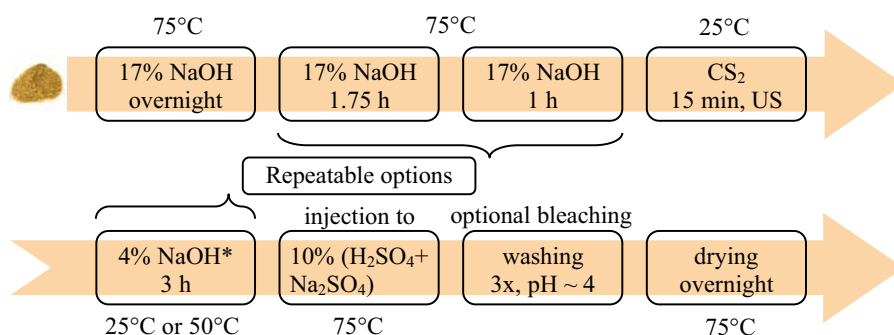


Figure 2 Simplified operational scheme of the viscose procedure

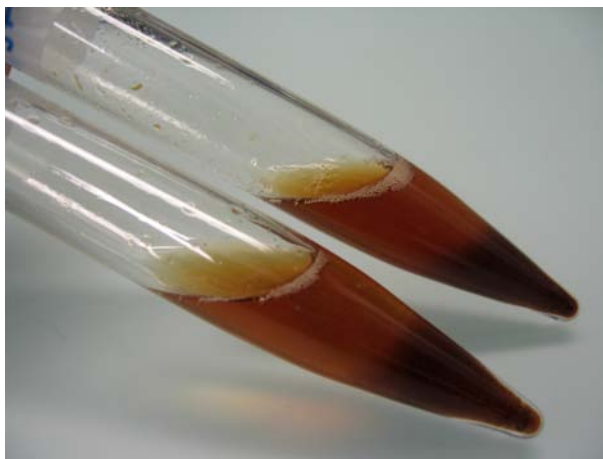


Figure 3 Wood pulping in 17% NaOH; step 1 in viscose procedure.

Steps 4–9 were repeated several times in some cases to quantify the efficiency and additional parameters of the process. During the experiments, various temperature regimes were tested not only for wood treatment, but also for xanthate formation. In the first experiment (method A) with Hoenggerberg oak wood, a temperature of 75 °C was set in steps 1 and 2 and the xanthification ran in 12% NaOH at 25 °C (step 4). For the next cellulose extraction test, the concentration of NaOH was increased to 17% in step 4 and the xanthification ran overnight (method B). During this time, the CS_2 was consumed (thiocarbonates formation) and an additional 1 mL was added. Then, after viscose separation (step 5), the resulting wood material was treated with an additional extraction at the same conditions. Cellulose was precipitated at 45 °C.

In method C, the Eichstätt oak wood was treated at 25 °C in steps 1, 3, and 4, while in step 2, the wood was leached at 60 °C. Again, the extraction step was repeated after the viscose separation.

The last modification (method D) used 75 °C for Eichstätt oak wood leaching in NaOH in steps 1 and 2, but the xanthification temperature was increased to 60 °C, above the boiling point (46 °C) of CS₂. Boiling was avoided because the surface of the CS₂ phase was covered by upper wood and NaOH phases (see Figure 4).



Figure 4 Three-phase (from bottom to top: CS₂, wood, NaOH) system during the xanthification step.

Ionic Liquid

[BMIM]Cl (Zhang et al. 2005) is a white crystalline hygroscopic substance with very low vapor tension. It melts at $T_m = 73$ °C to form a viscous champagne-colored liquid and can be easily dissolved in various solvents (Domańska and Bogel-Lukasik 2004; Novoselov et al. 2007) and regenerated by salting-out after usage (Mikkola et al. 2007).

In our wood dissolution experiments, [BMIM]Cl from BASF production and purity >95% was used. The solubility of cellulose in [BMIM]Cl is about 8 wt%; this means the ionic liquid (IL)-cellulose ratio should be higher than 12.5. Here, ratios of 15–27 for IL-wood were used. Additionally, additives like dimethylsulphoxide (DMSO, Fluka, purity >99.0% for GC) or polyethyleneglycol (PEG, Sigma-Aldrich, $M_{avg} = 200$) were used to decrease the high viscosity of the mixture.

The procedure is described as follows and shown in Figure 5:

1. The IL and the wood were dried at 110 °C overnight; this step was necessary because water content above 1% significantly suppress cellulose solubility (Cuissinat et al. 2008b).
2. After drying, the wood (20–30 mg) was added to melted [BMIM]Cl (25× excess) at 110 °C and immersed in IL by 3 min centrifugation at 4000 RPM. Later, the suspension was periodically stirred with a warmed stainless steel spoon for 6–7 hr.
3. DMSO or PEG was added to decrease the viscosity (see Table 2).
4. The undissolved part of the wood was removed and a 1:1 water-acetone mixture (WAC) was added to the liquid phase to precipitate cellulose.
5. The formed cellulose gel was washed once with 8 mL of WAC and twice with ultrapure water. The gel was then bleached for 10 min with 15 mL of 1% (NaClO₂ + HCl) and again washed with ultrapure water to pH ~4.
6. The gel was dried overnight at 110 °C.

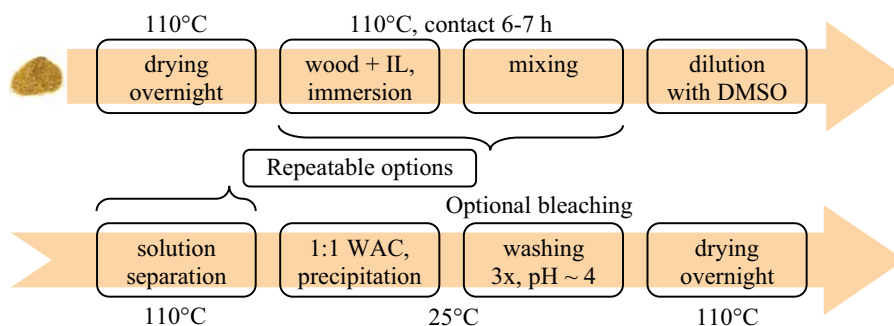


Figure 5 Simplified operational scheme of the ionic liquid procedure

RESULTS

The final product of the BABAB procedure is a white porous and chalky material, its texture still similar to the initial wood powder. The properties depend on the initial wood powder fineness and the intensity of the optional bleaching step. The yield of the BABAB procedure was $30 \pm 3\%$ for tree core No. 18 and $24 \pm 3\%$ for No. 9. The yield is mainly influenced by wood type, its preservation, and the efficiency of the separation step, where losses occur during decantation after centrifugation. As a processing blank, brown coal (ETH No. 34905) was treated with the BABAB procedure and its pMC value could not be distinguished from the graphitization blank.

The viscose procedure showed the possibility to separate cellulose from wood in a short procedure. Various temperature regimes and multiple extractions were used to see the influence on the cellulose yield (Table 1).

Table 1 Cellulose yields for the modifications A–D of the viscose method.

Method	Sample type	Yield (%)		
		Extraction 1	Extraction 2	Extraction 3
A	Hoenggerberg	11.1 ± 1.7		
B	Hoenggerberg	39.7	11.0	
C	Eichstätt	8.6 ± 2.3	6.8 ± 1.3	6.1 ± 2.1
D	Eichstätt	5.7 ± 1.0		
D	IAEA C3	47.5		

Table 2 Wood, ionic liquid (IL) amounts, and the yield for the IL procedure.

Sample ^a ETH-	GT nr	Wood (mg)	[BMIM]Cl (mg)	Ratio	Time (hr)	Solvent (mL)/ type	Cellulose (mg)	Yield (%)
37129	582	51.8	888.5	1:17	6	1/DMSO	9.824	19.0
37129	583	51.7	792.3	1:15	6	1/PEG	precipitation	
37129	564	40.3	640.7	1:16	3	2 PEG drops ^b		6.602
37129	584	51.5 ^c	920.4	1:18	6	2/DMSO	1.441	2.8
37140	806	28.0	674.8	1:24	6	0.5/DMSO	4.768	17.0
37146	807	26.0	694.5	1:27	6	1/DMSO	3.554	13.7
37155	808	26.2	661.7	1:25	7	0.25/DMSO	3.219	12.3
37166	809	23.9	603.8	1:25	7	0.25/DMSO	3.051	12.8
C3	810	35.5	579.7	1:16	6	0.5/DMSO	26.48	74.6

^aHoenggerberg wood (ETH 37129), Eichstätt wood (ETH-37140 to -37166), and IAEA C3 cellulose.

^bPEG was mixed with IL before wood addition.

^cWood was only cut to pieces ~1 mm in diameter.

The sequential extraction in method C yielded ~20% cellulose from the wood powder. A comparison of the cellulose yields in modifications A–D shows the presumed positive influence of higher temperature in the first leaching steps and the inhibition of temperature above CS₂ boiling point in the xanthification step. On the other hand, the difference could be influenced by cellulose accessibility in different and younger wood as well. The yield in B was significantly higher and thus shows the positive effect of 17% NaOH and increased temperatures during the pulping steps and time dependence of xanthate formation. But in this case, a significant part of CS₂ was consumed to thiocarbonates formation, which in B resulted in contamination and scattered results (119.22 ± 0.49 and 90.23 ± 0.41 pMC).

The cellulose yields in the viscose procedure can be explained again by the accessibility of the cellulose and its content in the wood, the efficiency of viscose production and its separation from residual wood particles, and again by decantation losses after centrifugation. Nevertheless, 47.5% of the cellulose was recovered from IAEA C3 cellulose in the least-efficient method (Table 1, method D), where the real content of α -cellulose is not known. These acceptable results might even be improved with a more advanced procedure in future. The final product of the viscose procedure is a hard compact material, similar to plastic.

The main problem with the ionic liquid (IL) procedure was the separation of melted [BMIM]Cl with the dissolved cellulose from the remaining wood particles. After contacting the IL with wood, the viscosity increased and it was difficult to stir the mixture; moreover, the stainless steel tools had to be warmed to 110 °C to minimize the losses of material on the tools. Separation of the remaining wood particles and the IL was carried out by centrifugation of the hot mixture. Due to its high viscosity, several shorter (up to 4 min) centrifugation steps were used and the mixture was heated again between steps.

After polyethyleneglycol (PEG) was added to the IL-wood mixture, the cellulose was immediately precipitated and even the [BMIM]Cl addition and longer heating did not dissolve the gel again. When the PEG was mixed with [BMIM]Cl before the wood addition, the powder particles started to swell. It was not possible to distinguish between swollen and dissolved material. The difficult separation resulted in a virtually higher yield because some swollen wood was taken as well.

An important observation was presented by Willauer et al. (2000); they demonstrated that lignins could be separated from cellulose with extraction from the salty-water phase to the PEG-2000 rich phase, where the cellulosic materials showed an absolute preference for the salt-rich phase in the polymer-based aqueous biphasic system. However, PEGs are supposed to support cellulose dissolution, but the dissolution may take place only at special conditions. For example, Yan and Gao (2008) found the chemical system PEG-NaOH is able to dissolve cellulose.

When dimethylsulphoxide (DMSO) is added, it is intended to act only as a diluting agent and to reduce the viscosity of the IL. The addition of DMSO at the end of the IL solvent step did not precipitate the cellulose and enhanced the separation. However, the wood was dissolving or swelling very slowly when it was initially added to [BMIM]Cl-DMSO mixture. This corresponds with observations (e.g. Cuissinat et al. 2008a,b; Fort et al. 2007) in which retardation of the cellulose dissolution in a similar mixture is reported. Only Kilpeläinen et al. (2007) reported good and rapid wood dissolution in a [BMIM]Cl-DMSO mixture. This could be explained by the disruption of swollen particles via intensive stirring.

The efficiency of the method is shown on the IAEA C3 cellulose sample, when 75% was recovered after full dissolution. IAEA C3 was dissolved very rapidly (Figure 6) and after 3 hr no residuals

were visible. The hot digestion of Eichstätt wood in [BMIM]Cl resulted in cellulose yields of $14 \pm 2\%$ (Table 2). A slightly higher yield was obtained for Hoengerberg oak wood, which was also observed in the viscose procedure. Significantly lower yield ($<3\%$) was obtained when the wood sample (584) was not drilled but only cut to small pieces (~ 1 mm in diameter). Thus, particle size plays an important role in wood dissolution and cellulose extraction.



Figure 6 Small piece of C₃ cellulose dissolving in pure [BMIM]Cl at 110 °C

Freshly precipitated cellulose was a slightly brownish hydrated gel (Figure 7C). The color was caused mainly by the residuals of IL and probably the remnants of some colorful compounds or fine fractions from the wood powder that were not sufficiently separated. The washed and bleached precipitated cellulose is no longer brownish (Figure 7D). Washing is an important step in removing all the colorful and IL residuals, mainly because IL is ¹⁴C-dead and could potentially contaminate young wood. The color of the prepared dry material was not white in all cases, which could be due to the partial decomposition by the remnant bleaching agent and acid or still some remaining colorful compounds. The final product is a hard compact material, similar to plastic but with a slightly fibrous structure.

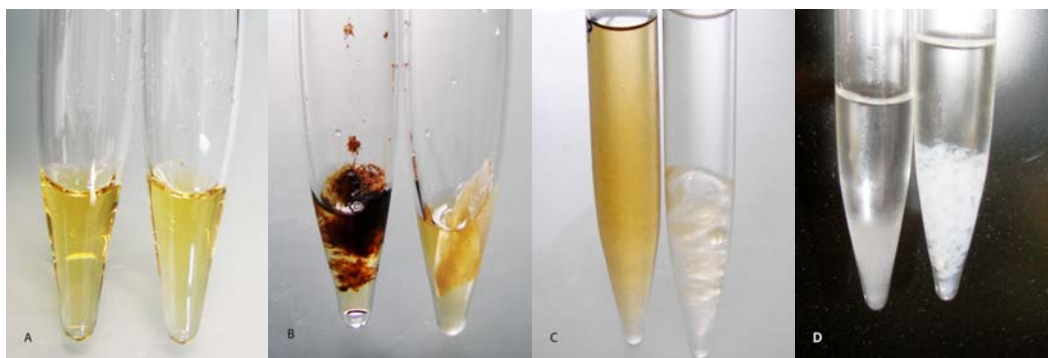


Figure 7 A) melted [BMIM]Cl; B) wood and cellulose contacted with IL; C) cellulosic material after precipitation but before washing; D) washed and bleached product.

Untreated Hoenggerberg oak wood (104.81 ± 0.15 pMC) and pure [BMIM]Cl (0.19 ± 0.03 pMC) were measured to quantify the possible contamination by “dead” carbon from the solvent in the first tests. The highest contamination was found in sample 583 (100.50 ± 0.27 pMC), resulting from precipitation of the wood-IL mixture after PEG addition and following insufficient washing. Samples 564 and 584, where no precipitation occurred and which were washed more carefully, showed good agreement with the original wood pMC value (104.07 ± 0.27 and 105.22 ± 0.26 pMC, respectively).

^{14}C measurements of the IAEA C3 cellulose for ionic liquid (129.56 ± 0.16 pMC) and viscose (129.61 ± 0.14 pMC) are in very good agreement with the reference value (129.41 ± 0.06 pMC); no contamination with ^{14}C -dead material was found.

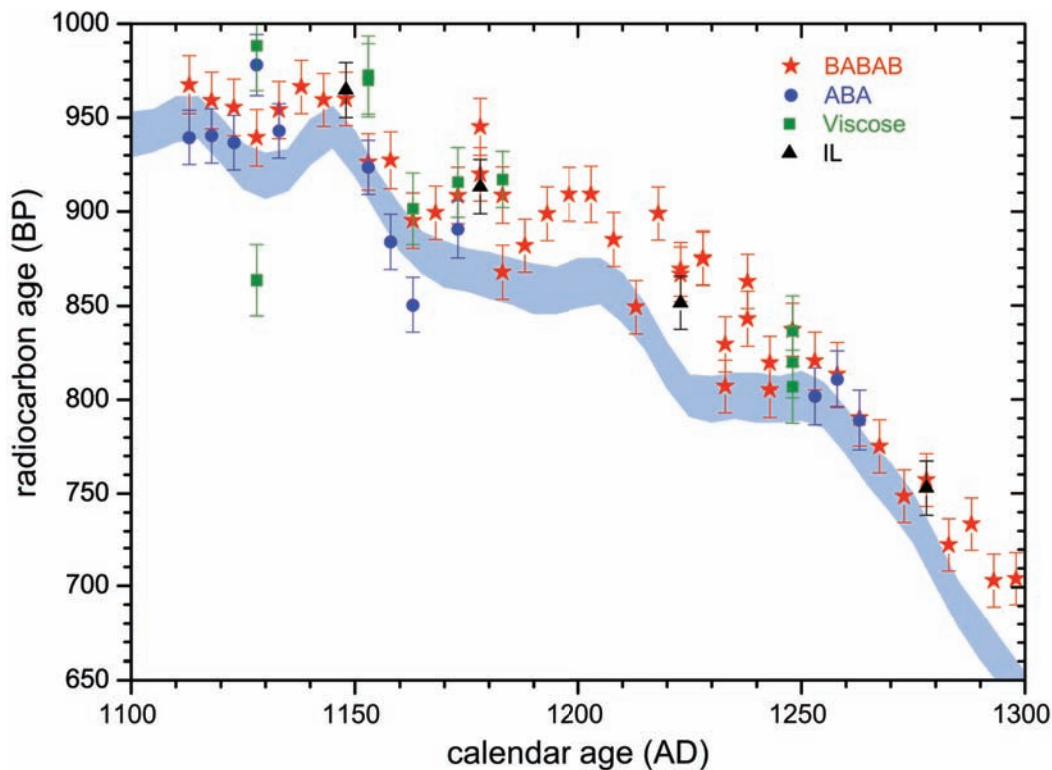
The ^{14}C results of Eichstätt wood samples are summarized Table 3 and Figure 8. The different methods produced ages that are in general good agreement with the IntCal04 curve (Reimer et al. 2004). The base-acid-base-acid-bleaching (BABAB) values are very consistent and reproducible, but show a significant offset of 26 yr to older values (Wacker et al. 2010b). The same is probably also true for the ionic liquid (IL) and the viscose procedure. The results from the IL method are in good agreement with the BABAB data, showing the same offset. The results of simple acid-base-acid (ABA) treatment are more scattered compared to the BABAB method but are in better agreement with the IntCal04 data set.

Table 3 Measured ^{14}C ages for samples treated with the different methods.

Sample	Average age (AD)	BABAB [BP]	ABA [BP]	Viscose [BP]	IL [BP]
37133	1113	967.5 ± 15.4	939.4 ± 14.4	1008.0 ± 20.1	
37134	1118	959.1 ± 15.0	940.2 ± 14.5	863.5 ± 18.8 988.3 ± 23.9	
37135	1123	955.4 ± 15.0	936.7 ± 14.5		
37136	1128	939.3 ± 15.1	978.0 ± 16.3		
37137	1133	954.0 ± 15.3	942.9 ± 14.5		
37140	1148	960.0 ± 14.3			965.9 ± 18.0
37141	1153	926.3 ± 15.1	923.5 ± 14.4	969.9 ± 19.4 972.6 ± 20.8	
37142	1158	927.2 ± 15.2	883.8 ± 14.7		
37143	1163	895.1 ± 14.8	850.5 ± 14.4	901.4 ± 19.1	
37144	1168	899.3 ± 14.3			
37145	1173	908.5 ± 15.0	890.5 ± 15.2	915.5 ± 18.6	
37146	1178	920.0 ± 14.2 945.0 ± 20.0			902.6 ± 18.3
37147	1183	917.5 ± 19.3 867.7 ± 14.2		928.5 ± 19.1	
37155	1223	869.3 ± 14.3 869.0 ± 18.3			870.0 ± 17.8
37156	1228	875.4 ± 14.3 876.6 ± 17.8			
37157	1233	834.7 ± 19.1 806.9 ± 14.1			
37158	1238	862.8 ± 14.4 849.3 ± 18.7			
37159	1243	819.4 ± 14.8 818.0 ± 18.7		836.4 ± 18.8	
37160	1248	837.1 ± 14.1		806.8 ± 19.5 819.9 ± 19.1	

Table 3 Measured ^{14}C ages for samples treated with the different methods. (Continued)

Sample	Average age (AD)	BABAB [BP]	ABA [BP]	Viscose [BP]	IL [BP]
37161	1253	820.5 ± 15.3	801.7 ± 15.2		
37162	1258	813.4 ± 17.0	810.7 ± 15.1		
37163	1263	790.1 ± 14.9	789.0 ± 15.9		
37166	1278	757.1 ± 14.1			748.6 ± 18.2

Figure 8 ^{14}C ages (BP) of Eichstätt wood samples prepared with different methods and compared to the IntCal04 calibration curve (Reimer et al. 2004).

Values obtained in repeated preparation with the viscose method correspond well within $1\text{-}\sigma$ uncertainties, but several outliers of both younger and older ages occurred. This cannot be easily explained by solvent contamination and we suspect other external contamination. Additional tests will be needed to get reliable results.

SUMMARY

The main purpose of these experiments was to develop and test alternative cellulose preparation procedures potentially suitable for AMS measurements. These alternatives are not meant to completely substitute standard ABA and bleaching methods, but to show an additional and applicable way to separate cellulose from wood and contaminants (e.g. for quality control).

The IAEA C3 cellulose was dissolved quickly with practically no remains in both the ionic liquid and viscose procedures. Hoenggerberg and Eichstätt wood were not fully dissolved, but a reasonable amount of cellulose was extracted in all cases. The tested methods vary in their compound specificity and hence it is only of minor relevance to compare directly their yields. Nevertheless, from the IAEA C3 cellulose standard, the α -cellulose yield for the viscose method was almost 50%, while the holocellulose yield for the ionic liquid method was 75%. For wood samples, the absolute yields were approximately 30% for BABAB, 10–20% for viscose, and 14% for IL.

These methods all gave satisfactory results, and the ^{14}C results in general fit very well to values obtained in the reference BABAB method.

From our first tests, we can draw the following conclusions:

- The higher specificity of the viscose and IL methods resulted in lower yields of cellulose extracted from wood compared to the BABAB and ABA procedures.
- Although the yields of the pure cellulose are already relatively high, they can still be improved by more careful phase separation and potentially by tuning the reaction conditions. The wood treatment before the cellulose separation should be improved to provide better cellulose accessibility for dissolution or xanthification.
- The ionic liquid should dissolve all the cellulosic compounds (Kilpeläinen et al. 2007). However, the dissolution of wood depends on its particle size and stirring of the IL/wood mixture, and the yield is strongly influenced by difficult separation of undissolved wood particles. The purity of the amorphous product depends on the efficiency of separation, precipitation, and washing.
- The ^{14}C ages of the prepared samples are in good agreement. Only in the viscose samples did some outliers occur.
- The pMC values of IAEA C3 treated with viscose or ionic liquid methods are in very good agreement with the reference value; no contamination of ^{14}C -dead material was observed.
- The ^{14}C age for the BABAB, viscose, and IL methods are consistent but slightly older than the IntCal04 calibration curve throughout the investigated time interval, while the simple ABA ^{14}C ages fit onto the curve or are even slightly younger.

REFERENCES

- Anchukaitis KJ, Evans MN, Lange T, Smith DR, Leavitt SW, Schrag DP. 2008. Consequences of a rapid cellulose extraction technique for oxygen isotope and radiocarbon analyses. *Analytical Chemistry* 80(6): 2035–41.
- Brendel O, Iannetta PPM, Stewart D. 2000. A rapid and simple method to isolate pure alpha-cellulose. *Phytochemical Analysis* 11(1):7–10.
- Cuissinat C, Navard P, Heinze T. 2008a. Swelling and dissolution of cellulose, part V: cellulose derivatives fibres in aqueous systems and ionic liquids. *Cellulose* 15(1):75–80.
- Cuissinat C, Navard P, Heinze T. 2008b. Swelling and dissolution of cellulose. Part IV: free floating cotton and wood fibres in ionic liquids. *Carbohydrate Polymers* 72(4):590–6.
- Domańska U, Bogel-Lukasik E. 2004. Solid-liquid equilibria for systems containing 1-butyl-3-methylimidazolium chloride. *Fluid Phase Equilibria* 218(1):123–9.
- Fort DA, Remsing RC, Swatoski RP, Moyna P, Moyna G, Rogers RD. 2007. Can ionic liquids dissolve wood? Processing and analysis of lignocellulosic materials with 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium chloride. *Green Chemistry* 9(1):63–9.
- Gaudinski JB, Dawson TE, Quideau S, Schuur EAG, Roden JS, Trumbore SE, Sandquist DR, Oh SW, Wasylshen RE. 2005. Comparative analysis of cellulose preparation techniques for use with ^{13}C , ^{14}C , and ^{18}O isotopic measurements. *Analytical Chemistry* 77(22): 7212–24.
- Kilpeläinen I, Xie H, King A, Granstrom M, Heikkinen S, Argyropoulos DS. 2007. Dissolution of wood in ionic liquids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55(22):9142–8.
- Kosan B, Michels C, Meister F. 2008. Dissolution and forming of cellulose with ionic liquids. *Cellulose* 15(1):59–66.
- Lazurina LP, Rogovin ZA. 1980. NaOH concentration of the steeping liquor as a factor in the solubility of the

- cellulose xanthate and the properties of the regenerated cellulose. *Fibre Chemistry* 12(1):21–3.
- Leavitt SW, Danzer SR. 1993. Method for batch processing small wood samples to holocellulose for stable-carbon isotope analysis. *Analytical Chemistry* 65(1):87–9.
- Loader NJ, Robertson I, Barker AC, Switsur VR, Waterhouse JS. 1997. An improved technique for the batch processing of small wholewood samples to α -cellulose. *Chemical Geology* 136(3):313–7.
- Mikkola JP, Kirilin A, Tuuf JC, Pranovich A, Holmbom B, Kustov LM, Murzin DY, Salmi T. 2007. Ultrasound enhancement of cellulose processing in ionic liquids: from dissolution towards functionalization. *Green Chemistry* 9(11):1229–37.
- Miller RB. 1999. Structure of wood. In: *Wood Handbook: Wood as an Engineering Material*. Madison, Wisconsin, USA: USDA Forest Service. General technical report FPL; GTR-113. p 2.1–2.4.
- Novoselov NP, Sashina ES, Kuz'mina OG, Troshenkova SV. 2007. Ionic liquids and their use for the dissolution of natural polymers. *Russian Journal of General Chemistry* 77(8):1395–405.
- Remsing RC, Swatloski RP, Rogers RD, Moyna G. 2006. Mechanism of cellulose dissolution in the ionic liquid 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium chloride: a ^{13}C and ^{35}Cl NMR relaxation study on model systems. *Chemical Communications* 12:1271–3.
- Swatloski RP, Spear SK, Holbrey JD, Rogers RD. 2002. Dissolution of cellulose with ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society* 124(18):4974–5.
- Synal H-A, Stocker M, Suter M. 2007. MICADAS: a new compact radiocarbon AMS system. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 259(1):7–13.
- Wacker L, Němec M, Bourquin J. 2010a. A revolutionary graphitisation system: fully automated, compact and simple. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 268(7–8):931–4.
- Wacker L, Bonani G, Friedrich M, Hajdas I, Kromer B, Němec M, Ruff M, Suter M, Synal H-A. 2010b. MICADAS: routine and high-precision radiocarbon dating. *Radiocarbon* 52(2–3):252–62.
- Walker JCF. 2006. Chapter 2: Basic wood chemistry and cell wall ultrastructure. In: Walker JCG. *Primary Wood Processing: Principles and Practice*. Dordrecht: Springer. p 23–68.
- Willauer HD, Huddleston JG, Li M, Rogers RD. 2000. Investigation of aqueous biphasic systems for the separation of lignins from cellulose in the paper pulping process. *Journal of Chromatography B* 743(1–2):127–35.
- Yan LF, Gao ZJ. 2008. Dissolving of cellulose in PEG/NaOH aqueous solution. *Cellulose* 15(6):789–96.
- Zhang MM, Kamavaram V, Reddy RG. 2005. Thermodynamic properties of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ($\text{C}^4\text{mim}[\text{Cl}]$) ionic liquid. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 26(2):124–30.

Němec, M., Wacker, L., & Gäggeler, H. (2010).

Optimization of the graphitization process at AGE-1.

Radiocarbon, 52(3), 1380-1393.

OPTIMIZATION OF THE GRAPHITIZATION PROCESS AT AGE-1

Mojmír Němec^{1,2,3} • Lukas Wacker² • Heinz Gäggeler¹

ABSTRACT. The reaction conditions for the graphitization of CO₂ with hydrogen were optimized for a fast production of high-quality carbon samples for accelerator mass spectrometry (AMS) measurement. The iron catalyst in use is first oxidized by heating with air to remove possible carbon and other impurities and then after evacuation reduced back to iron with hydrogen in several flushing steps to remove any iron oxide. The optimum conditions for a fast graphitization reaction were experimentally determined by changing the reaction temperatures and the H₂/CO₂ ratio. The resulting graphite samples were measured by AMS to find the smallest isotopic changes ($\delta^{13}\text{C}$) at a minimum of molecular fragment formation (¹³CH current). The improvements are based on thermodynamic data and are explained with Baur-Glaessner diagrams.

INTRODUCTION

Graphitization of samples is a standard procedure for high-precision accelerator mass spectrometry (AMS) ¹⁴C measurement. In the past, several types of graphitization systems were developed and used in routine sample preparation. In spite of the many routinely operating graphitization lines, only few laboratories present their operational conditions and efficiency (Dee and Ramsey 2000; Yoneda et al. 2004; Santos et al. 2007). The graphitization process is not yet fully understood; therefore, a high potential still exists to improve the carbon production by changing the various reaction parameters.

The graphitization reactions were investigated many years ago (Manning and Reid 1977; Sacco and Reid 1979; Sacco et al. 1984), but with no direct relation to AMS needs. These reactions were later adapted for AMS (Vogel et al. 1984, 1987b) and since then commonly used. Besides the reduction of CO₂ with hydrogen on the iron, nickel, or cobalt surfaces, other reducing agents like Mn, Zn, or TiH are used (Jull et al. 1986; Slota et al. 1987; Verkouteren et al. 1997; Vogel 1992; Vogel et al. 1987a; Xu et al. 2007). McNichol et al. (1992) investigated the gas phase composition during the H₂ and Fe/Zn reduction systems, but there are a limited number of publications focused on the reaction system, its reactions and conditions.

Here, the reactions of carbon oxides with hydrogen or water on the Fe surface (Bosch reaction, Fischer-Tropsch synthesis, water gas reaction) were studied with the automated graphitization equipment (AGE) (Wacker et al. 2010) that was developed at ETH Zurich to prepare fast and efficiently samples for radiocarbon measurement. Samples are combusted in a standard elemental analyzer (EA; Elementar, Vario Micro Cube) and the resulting CO₂ is absorbed in a zeolite trap. The CO₂ is released by heating the trap and expands to the individual reactors, where it is reduced by H₂ to graphite on the surface of iron catalyst. The use of liquid nitrogen is avoided. The carbon samples are routinely measured at a small 200kV AMS device (MICADAS) (Synal et al. 2007), where only the 1+ ionic state is used. Optimization of the sample preparation was made with respect to MICADAS needs for stable, high-precision measurement.

¹Department for Chemistry and Biochemistry, Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern, Switzerland.

²Laboratory of Ion Beam Physics, HPK, Schafmattstrasse 20, CH-8093 Zürich, Switzerland.

³Department of Nuclear Chemistry, Czech Technical University, in Prague, Brehova 7, 115 19 Prague 1, Czech Republic, Corresponding author. Email:mojmir.nemec@fjfi.cvut.cz.

INSTRUMENTAL SETUP AND PROCEDURE

The AGE has already been described elsewhere (Wacker et al. 2010). The main advantage of this device is a zeolite adsorption column (trap) used for CO₂ transport and concentration. Operating software (Figure 1) written in LabVIEW allows precise setting of the parameters for oven temperatures, reactor filling, and timing. Temperatures and pressures are logged during graphitization.

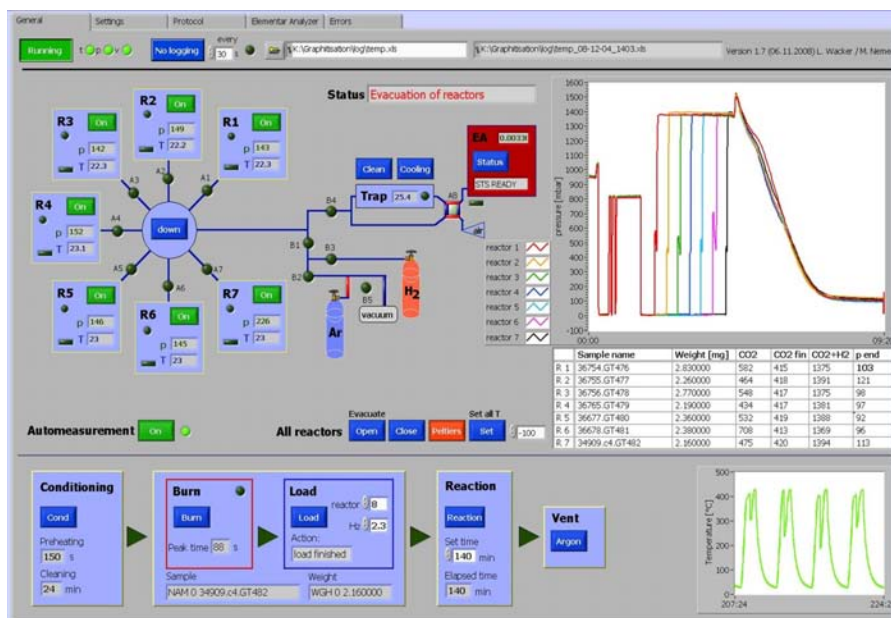


Figure 1 Main screen of the software controlling AGE-1

The graphitization procedure of AGE comprises 4 main steps (Figure 2). Sample combustion or loading of the CO₂ are relatively short and simple procedures, where only the combustion in the EA and program timing can be tuned. The real benefit in graphite quality and reaction time can be obtained with optimization of the catalyst conditioning and with tuning of the graphitization reaction conditions.

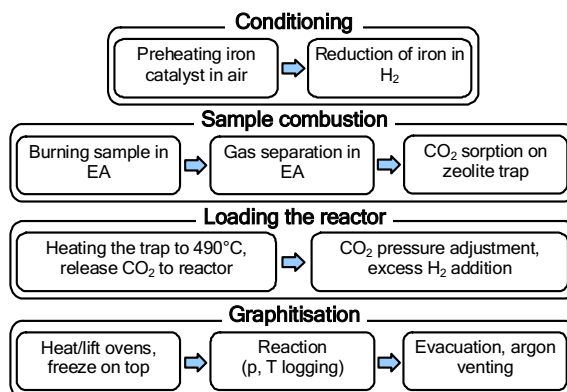


Figure 2 Scheme of the graphitization procedure used

Hardware setup of the trap and reactors used in the device is designed for routine preparation of ~1-mg carbon samples (Wacker et al. 2010). The reactors (Figure 3) are vertically arranged with the reversed cold and heated zones. Such a design should improve heating and mass transport from the heated catalyst at the bottom to the cold “water trap” at the top. From the reaction point of view, AGE reactors are closed systems with volumes of ~4.4 mL designed for pressures up to 1.6 bar.

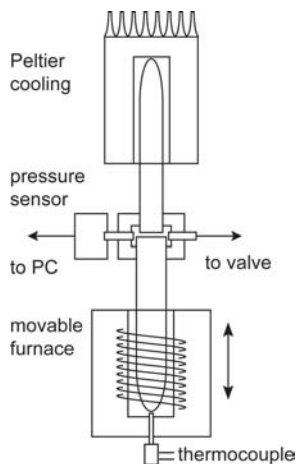


Figure 3 Simplified scheme of graphitization reactor at AGE-1

Pneumatically lifted ovens with a thermocouple sensor in the center of the heating zone are placed under the reactors. During the heating phase, this thermocouple just touches the bottom of the reaction vial. Temperature in the reactor, on the spot where the iron catalyst is placed, is derived from the calibration curve. The calibration procedure uses a reference thermocouple, which can be placed inside on the bottom of the reaction vial. The procedure is programmed for up to 10 calibration points in the range 200–650 °C; each point is obtained as an average over a set time after temperature stabilization.

The absorption trap is a small column filled with 13X zeolite. This material absorbs gases in the following order: $\text{H}_2\text{O} > \text{CO}_2 > \text{O}_2 > \text{N}_2$. The EA allows separation of combustion gases and also removal of water in the drying column filled with P_2O_5 . The AGE program waits until the CO_2 peak occurs and then opens the valve to the zeolite trap. CO_2 from the EA outlet is absorbed in the trap at 25–35 °C; after closing the connection to the EA, the trap is evacuated to remove the rest of the carrier gas. In the loading procedure, the trap is heated for 35 s to 490 °C to release all the CO_2 , which then expands to the open reactor. After the loading procedure (Figure 2; Wacker et al. 2010), the trap is evacuated, heated again to 550–570 °C, and flushed with He to remove all traces of CO_2 . When the cleaning is finished, the trap is cooled from the outside with compressed air back to the sorption temperature. All these processes—the absorption, loading, and cleaning steps—take 10–15 min depending on the amount of CO_2 in the combusted sample.

In the experiments and in routine operations, the following materials were used:

- Alfa Aesar –325 mesh iron (purity 99%) as a catalyst for graphitization; the iron powder was stored in standard laboratory conditions;
- Hydrogen Lindegas H_2 3.95 as a reduction gas;
- Oxygen Lindegas O_2 5.0 for sample combustion;
- Helium Lindegas He 4.5 as a carrier gas for EA;
- Brown coal ETH No. 34905 as a ^{14}C blank material.

To find the optimal reaction parameters, blank (brown coal) samples were combusted, and the resulting CO₂ was graphitized at various H₂/CO₂ pressure ratios and temperatures. To avoid influence of reactor difference or temperature calibration on the results, all the reactions at the given temperature were realized in the same reactor. For graphitization, a catalyst (3.20 ± 0.06 mg) preheated for 240 s followed with 3-step reduction was used (Figure 6). At the end of the reaction, the reactors were evacuated and flushed with argon to remove all residual gases. Peltier cooling remained switched on until the samples were removed; then, the reactors were evacuated for about 30 min to remove all the water residuals.

Reaction time, shape of reaction curve, water trapping, final pressures, and graphite yield were monitored to characterize the process. Graphitized samples were immediately pressed to the targets and then measured by the MICADAS AMS system to determine the isotopic changes (δ¹³C) and molecular fragment formation (¹³CH current).

THEORY

Thermodynamic properties and reactions in the system with iron, hydrogen, and CO₂ are well described in numerous articles related to metallurgy, iron ore treatment, or hydrocarbon production. Unfortunately, these articles are not focused directly on carbon production. Useful information for graphitization processes can be found in the literature (Pichler and Merkel 1949; Walker et al. 1959a,b; Manning and Reid 1977; Sacco and Reid 1979; Liaw and Davis 2000; van der Laan and Beenackers 2000; Gudenau et al. 2005; Oeters et al. 2009).

The graphitization process with hydrogen is rather complex. However, it can be described in a simplified way by a single Bosch reaction:



For better understanding of the reaction system and its mechanism, a more detailed view on equilibrium reactions is necessary and their visualization in Baur-Glaessner, Richardson, and similar diagrams (Gudenau et al. 2005; Oeters et al. 2009) is a helpful option (Figure 4). These diagrams describe well the system in equilibrium conditions at a defined pressure. However, a pressure decrease during the graphitization reaction in closed reactors has to be considered.

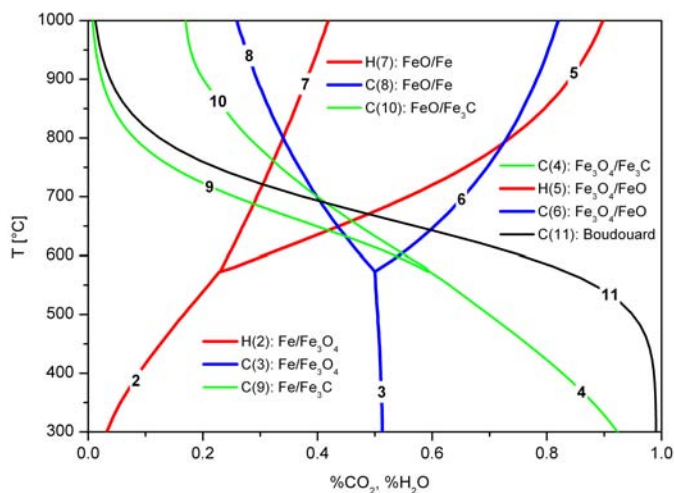
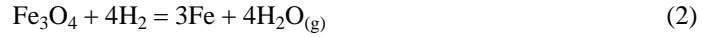


Figure 4 Baur-Glaessner diagram of iron and H₂/H₂O and CO/CO₂ systems at standard pressure. Numbers correspond to the equations in the text.

The iron catalyst plays a very important role in the graphitization system and it is important to understand how it influences the reaction mechanism at given conditions. At temperatures lower than 573 °C and standard pressure, FeO is not stable and only the reactions between magnetite, iron, CO₂, and hydrogen take place. At higher carbon contents, the iron can be transformed to iron carbides or their mixtures with iron or magnetite:



At temperatures >573 °C, the FeO (wustite) phase occurs and introduces another set of reactions:.



When temperatures are <648 °C, iron (ferrite) and its carbides (cementite Fe₃C, Fe₂C and others) are always present. At higher temperatures (up to 723 °C) and carbon content >0.025%, the ferrite with dissolved carbon and cementite are present. The carbon production is strongly influenced by the Boudouard equilibrium:



Above its curve (see Figure 4), the reaction in the gas phase is shifted to CO. Under the curve, the carbon is deposited and CO₂ is produced. However, its kinetics without a catalyst is quite slow and this reaction practically does not proceed at low CO concentrations and low temperatures. Carbon deposition is strongly enhanced with metallic iron as catalyst, and the reaction runs efficiently in Fe and high CO region.

The presented graphitization reactions can be summarized as follows. Iron reduces the CO₂ to CO and hydrogen reduces the resulting Fe₃O₄ back to Fe (at higher temperatures over FeO). This reduction with hydrogen regenerates Fe in the system and causes the iron to act as a catalyst. Thus, the reaction will run catalyzed until hydrogen, as a reduction agent, is consumed. When no hydrogen is present, iron enters the reactions as the only reducing agent and is consumed to oxides and then conditionally to carbides. This means that sufficient hydrogen has to be present for fast and complete graphitization, and its deficiency leads to slow or incomplete reaction.

On the other hand, too much hydrogen is also undesirable. The disadvantage of hydrogen reduction is its reaction with carbon compounds to unwanted hydrocarbons:



These reactions decrease the yield of carbon; the final ratio between C and CH₄ is mostly determined by temperature and a related point on the methane decomposition curve (see Figure 5 for reaction 12); the yields of hydrocarbons are usually lower at higher temperatures.

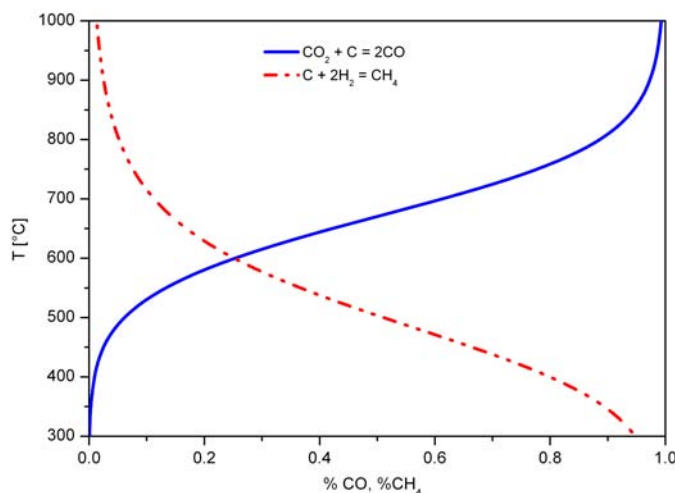


Figure 5 Boudouard (11) and methanization (12) equilibrium curves

The H₂/H₂O ratio is crucial for carbon and iron compounds reduction as well as for the hydrocarbons production. In all the above reactions, water is the final product of hydrogen oxidation and its pressure determines the equilibrium according to the Le Chatelier principle—the water trapping during graphitization significantly shifts the equilibrium, increasing the reaction rate and the yield of carbon. All the water-gas reactions (homogenous and heterogenous) and homogenous methane synthesis are strongly influenced by water pressure as well:



These reactions run faster in the presence of a catalyst like iron.

The behavior of carbon on the iron surface during graphitization process is well described in Sacco et al. (1984) and Liaw and Davis (2000). They assume that initially deposited carbon diffuses into the iron structure, forming the cementite phase. This process corrupts the catalyst surface and, consequently, the filamentous carbon starts growing on the transformed surface.

RESULTS AND DISCUSSION

Sample Combustion

Sample combustion in the EA was tuned to be fast while maintaining a good separation of the combustion gases N₂ and H₂O from CO₂. Water was removed directly from the gas with a column filled with P₂O₅ (Sicapent™ or P₂O₅ with moisture indicator, Fluka). Various carrier gas flows were tested

to achieve optimum CO₂ peak timing. Finally, the flow 150 mL min⁻¹ of He carrier gas was used, then the combustion procedure time from sample throw-in to the end of CO₂ peak took ~10 min. The efficiency of sample transport from the EA to the reactor is about 92% and is summarized in Table 1. The small trap volume causes some small sample losses because the CO₂ is only expanded into the reactors from the trap (and not frozen over).

Table 1 Average values^a of CO₂ transport efficiency from elemental analyzer (EA) to reactor.

Sample type	Average sample weight (mg)	Carbon measured (%)	pCO ₂ in reactor (mbar)	Efficiency of CO ₂ transport (%)
Oxalic acid	5.452 ± 0.068	18.81 ± 0.17	446.0 ± 6.8	92.7 ± 2.3
Coal	1.337 ± 0.037	85.22 ± 1.11	490.1 ± 16.2	91.7 ± 4.5

^aAverage values of 25 oxalic acid and 55 brown coal sample combustions related to the same EA calibration curve.

Catalyst Pretreatment

Iron preheating with hydrogen at temperatures 350–600 °C is a widely used catalyst pretreatment procedure. Its purpose is to reduce any oxide surface layer to iron and also to remove tracers of contaminants such as carbon (adsorbed CO₂, carbonates, carbides, etc.), sulfur (catalytic poison), etc. However, in case of high oxide and adsorbed water content on the iron and when the reducing temperature is too low or the content of formed water too high, it may then happen that the oxide (magnetite at <573 °C) is only redispersed towards the catalyst surface. This will result in slow reaction and additional hydrogen consumption during the graphitization process. We propose a catalyst pretreatment with a first short oxidation of the iron surface followed by reduction with hydrogen (Figure 6). The oxidation transforms the catalyst to a well-defined state. Impurities on the surface are oxidized to volatile oxides (e.g. CO₂, SO₂) and water is desorbed. These resulting gases can be easily pumped off.

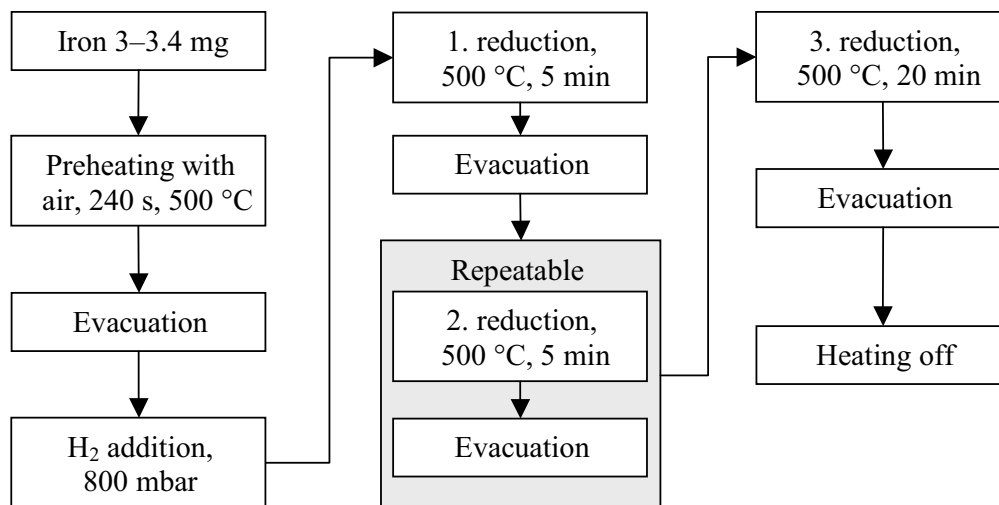


Figure 6 Catalyst pretreatment scheme

Next, the iron catalyst is reduced back to iron with hydrogen at 500 °C. Here, it is necessary to keep the H₂/(H₂ + H₂O) close to 1 or at a known certain H₂/H₂O ratio using the temperature above equilibrium curve of reaction 2 (see the Baur-Glaessner diagram, Figure 4).

To remove any formed water or gases from the remaining contaminants, the reactors are evacuated and refilled with hydrogen after 5 and 10 min. The reducing treatment with hydrogen is finished after a 20-min-long third step (Figure 6). The success of pretreatment can be checked visually—the resulting catalyst (Fe) color still has to be metallic-gray, while magnetite is black.

The oxidation-reduction steps result in catalyst surface changes and likely increase the surface, which then influence the reaction rate. An oxidation of 4 min at 500 °C with air was tested to give good results, whereas a short or even no oxidation produced a very variable and long graphitization time (Table 2).

Table 2 Average reaction times at various catalyst preheating time ($T_{\text{preheating}} = 400$ °C, $T_{\text{reaction}} = 570$ °C, H_2/CO_2 ratio = 2.3).

Preheating (s)	Average reaction time (hr)
0	3.3
30	2.9
60	1.9
90	1.4
120	1.4

Graphitization Reaction

In Figures 7a–e, the reaction curves at various H_2/CO_2 ratios and temperatures are shown. The differences in reaction curve shapes among reactions are significant; especially at higher H_2/CO_2 ratios the curves shows additional wiggles and the gradual process at the beginning no longer occurs at higher temperatures.

Final pressure values after a 140-min reaction and a comparison with theoretical values, calculated from the H_2/CO_2 stoichiometric ratio in Bosch reaction (1), are shown in Table 3. All the relative pressures were recalculated to laboratory temperature (25 °C) and related to initial filling pressure. From the reaction curves and related final pressures, the following observations can be summarized:

- The lowest final pressures were obtained for 2.1–2.3 H_2/CO_2 ratios and temperature range 580–600 °C. The measured and calculated pressures are similar at these conditions and the variations are in the range of only 1.5–2.5% of the filling pressure.
- Final pressure at all H_2/CO_2 ratios is much lower than simply estimated from the excess of hydrogen (reaction 1). An explanation can be found in the methane production (e.g. reaction 12), where 2 moles of hydrogen react to form 1 mole of methane. This trend is more significant at the highest ratio, when the pressure differences are much higher at lower temperatures.

Table 3 Relative final pressures (%) (related to initial total pressure at standard temperature of 25 °C) of graphitization reaction after 140 min (measured/assumed from Bosch reaction 1).

Ratio H_2/CO_2	540 °C	560 °C	580 °C	600 °C	620 °C
1.8	4.9/6.2	4.4/7.2	5.0/7.0	4.0/6.4	4.4/5.4
2.1	3.1/4.6	2.2/4.6	2.2/4.0	2.0/3.6	2.5/4.7
2.3	2.9/9.7	2.3/9.2	2.1/9.7	2.1/9.3	3.8/9.4
2.5	3.5/15.0	3.9/15.0	3.8/15.2	4.0/15.2	5.0/14.9

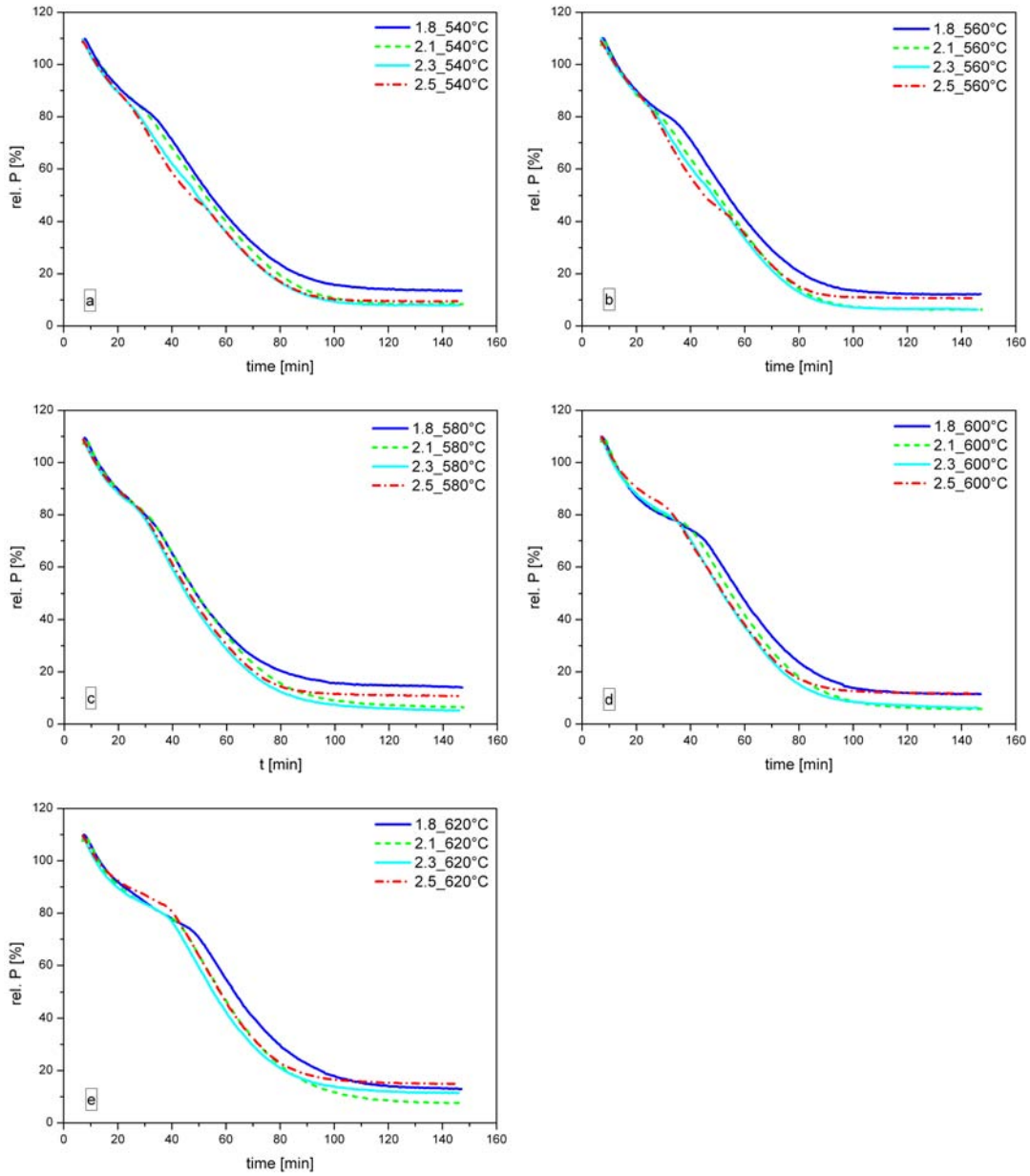


Figure 7a–e Pressure record of graphitization reactions at various temperatures and H₂/CO₂ ratios

Comparison of the optimized and the original reaction shows a significant difference in reaction time (Figure 8 and Figure 9A and D). The curves B and C show the influence of cooling on the reaction process. In the optimized system (curve A), water is frozen at $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ and its vapor pressure above ice at this temperature is about 2.6 mbar.

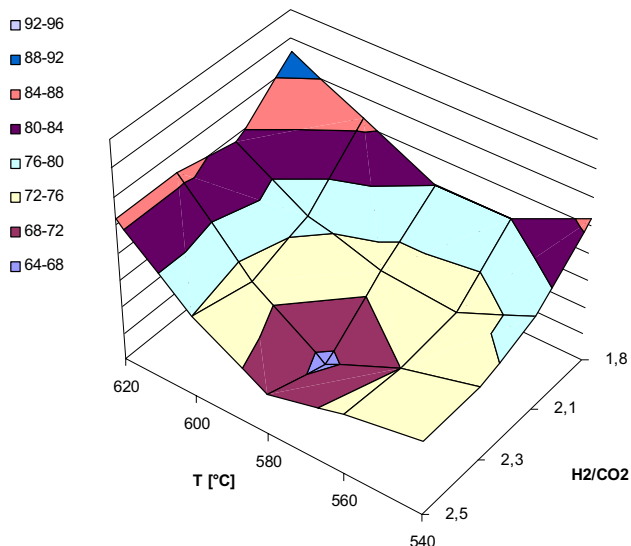


Figure 8 Reaction time coefficients (min) of graphitization process at tested temperature and H_2/CO_2 ratios. (The coefficients were determined artificially as an extension of the linear part of the curve to the final pressure and are used here only as an indicator of reaction rate.)

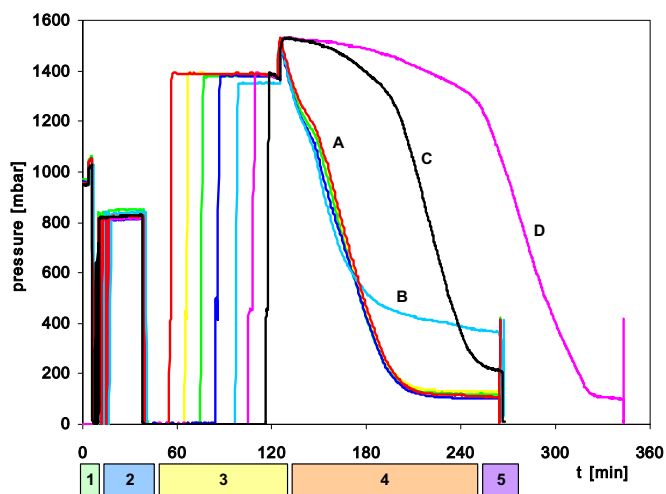


Figure 9 Record of the whole graphitization procedure (1-catalyst preheating, 2-reduction by H_2 , 3-reactor loading, 4-reactions, 5-flushing with Ar): A) optimized reaction; B) water trap cooled to laboratory temperature; C) no cooling; D) not optimized reaction without catalyst pretreatment.

Quality of Graphite

The isotopic changes ($\delta^{13}C$) and molecular fragment formation (^{13}CH current) of the graphitized samples measured with MICADAS are given in Figures 10 and 11. The “normalized ^{13}CH current” variable used for process description is the ^{13}CH current measured by MICADAS normalized to the ^{12}C current of the same sample. For such purposes, all the samples were measured at the same stable device settings.

The normalized ^{13}CH currents decline with increasing graphitization temperature from 1.2 to 0.4 μA for all H_2/CO_2 ratios; the average ^{12}C current was $13.1 \pm 0.5 \mu A$. These results together with residual pressures can be interpreted as a strong decrease in production of methane and other hydrocarbons at high temperatures. The sorption of methane (boiling point $-161.6 \text{ }^\circ C$) on iron catalyst is not supposed to be high at laboratory or higher temperatures, so probably some heavier hydrocarbons may be produced or there may exist a strong methane sorption on the produced carbon.

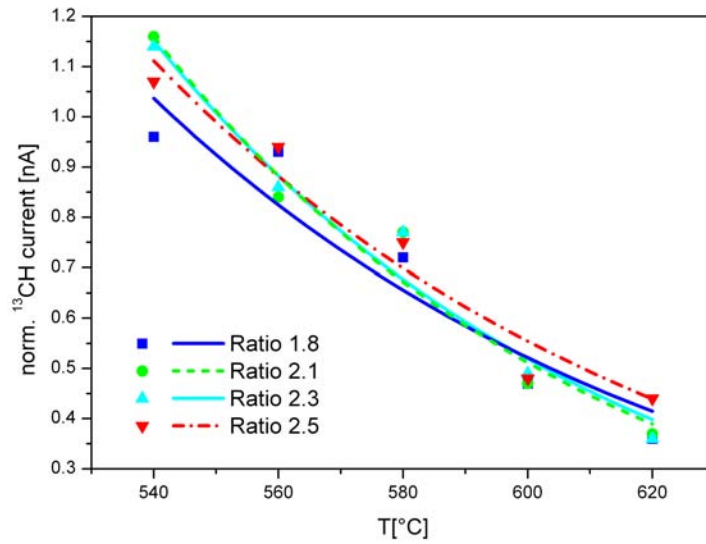


Figure 10 Normalized ^{13}CH current (nA) of samples graphitized at various temperatures and H_2/CO_2 ratios.

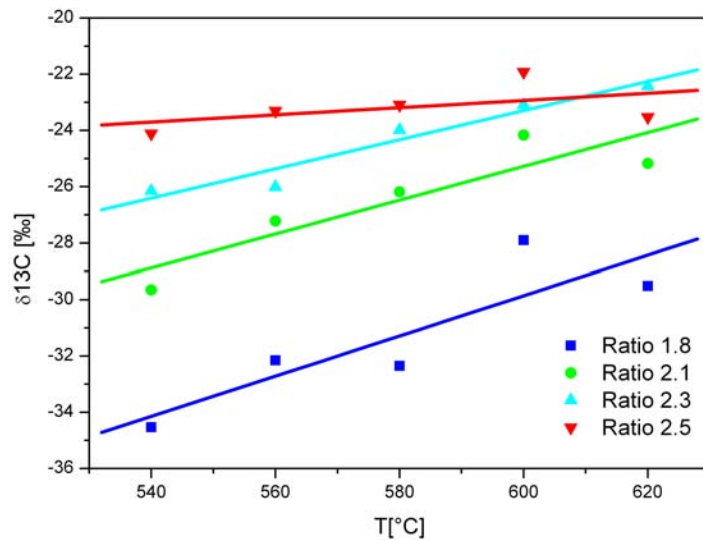


Figure 11 $\delta^{13}\text{C}$ changes in samples prepared at various temperatures and H_2/CO_2 ratios

The isotopic fractionations in Figure 11 show large shifts at lower H_2/CO_2 ratios and temperatures towards lower ratios. Such isotopic shifts are generally accepted as an indication of an incomplete reaction. This suggestion also corresponds to the reaction graphs (Figure 7), where also the shape of the reaction curves at the lowest 1.8 ratio shows that the reactions were not completed in 140 min at all tested temperatures. Additionally, the lower $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ values at lesser temperatures can be explained by the creation of hydrocarbons, when during reactions between gas and solid compounds (e.g. reaction 12) isotopic effects may occur.

Based on the AMS results, optimum reaction conditions were chosen as a compromise on all measured trends. The isotopic fractionation and molecular current are strongly depressed at higher temperatures. High H_2/CO_2 ratios provide better reaction completion, but slightly increase molecular currents. On the other hand, the reaction takes longer at low (540 °C) and also high (620 °C) temperatures and the shortest reaction time was found around 580 °C and a ratio of 2.3. The final parameters used are summarized in Table 4. The reaction time was set to 140 min; this time was successfully used in the testing phase and it is long enough to achieve reaction completion.

Table 4 Major parameters of AGE graphitization procedure.

Reactor volume 4.4 mL	Carbon mass in Fe ~0.9 mg
Trap volume 0.4 mL	H_2/CO_2 ratio 2.3
Iron weight 3–3.5 mg	Reaction temperature 590 °C
Iron conditioning 500 °C, 240s (air), 5 + 5 + 20 min (H_2)	Average blank value <0.3 pMC
CO_2 pressure 420 mbar	Reaction time 140 min ^a

^a140 min is used in routine operation to support reaction completion.

With the parameters chosen, the set of samples was graphitized to determine the carbon yield and the reaction changes at various catalyst amounts. The amount of total carbon in the reactor was calculated from the CO_2 pressure; carbon mass was determined by iron weight difference before and after the reaction. The results in Figure 12 show that the ^{12}C current correlates to the C/Fe ratio in the target and that the carbon amount on the iron is practically constant. This implies that the carbon yield of the reaction does not depend on the iron quantity in the tested range. No significant changes in $^{13}C/^{12}C$ measured ratios (Figure 13) were observed; this can be interpreted that completion of the reaction is not influenced by the catalyst quantity in the tested Fe/C ratio region. Any changes in pMC values of the blank with the increasing iron amount could not be determined.

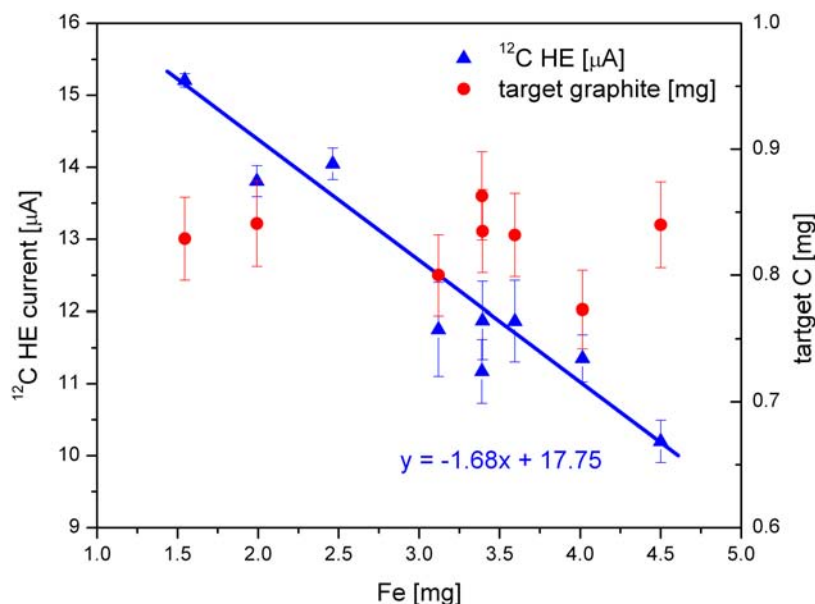


Figure 12 ^{12}C current (μA) and target C amount (mg) at various catalyst quantities (mg)

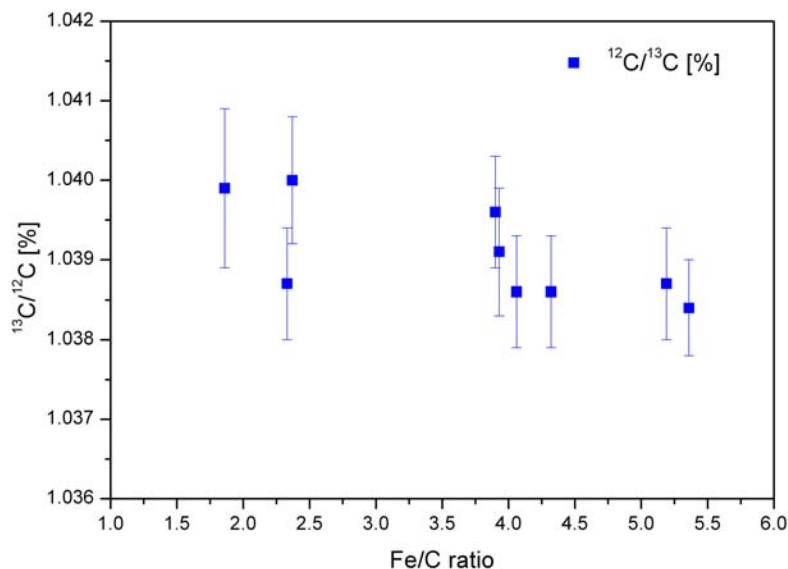


Figure 13 Changes in $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio (%) of prepared blank samples at various Fe/C ratios

The average final carbon mass of 0.85 mg over all tested samples corresponds to approximately 95% reaction yield. Together with the transport efficiency of ~92%, the total efficiency of the graphitization procedure in carbon production is about 88%.

SUMMARY

Optimization of reaction conditions and catalyst pretreatment resulted in a significant improvement of the graphitization process and our findings can be well described by thermodynamic data. The graphitization reaction itself last now <90 min. A significant influence of temperature and H_2/CO_2 ratio on the produced graphite quality was observed as well as a positive influence of oxidative catalyst pretreatment. A 95% carbon yield in the optimized reaction and 92% efficiency of the CO_2 transport to the reactors were determined; these values result in a high value of 88% overall (sample—target graphite) procedure efficiency. At these optimum conditions, the carbon yield and quality is not influenced by the catalyst amount in the 1.5–4.5 mg Fe range.

REFERENCES

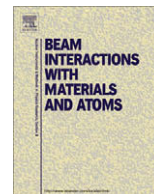
- Dee M, Bronk Ramsey C. 2000. Refinement of graphite target production at ORAU. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 172(1–4):449–53.
- Gudenu HW, Senk D, Wang SW, Martins KD, Stephany C. 2005. Research in the reduction of iron ore agglomerates including coal and C-containing dust. *ISIJ International* 45(4):603–8.
- Jull AJT, Donahue DJ, Hatheway AL, Linick TW, Toolin LJ. 1986. Production of graphite targets by deposition from CO/H_2 for precision accelerator ^{14}C measurements. *Radiocarbon* 28(2A):191–7.
- Liaw S-J, Davis BH. 2000. Fischer-Tropsch synthesis. Compositional changes in an iron catalyst during activation and use. *Topics in Catalysis* 10(1–2):133–9.
- Manning MP, Reid RC. 1977. C-H-O systems in presence of an iron catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 16:358–61.
- McNichol AP, Gagnon AR, Jones GA, Osborne EA. 1992. Illumination of a black box: analysis of gas composition during graphite target preparation. *Radiocarbon* 34(3):321–9.
- Oeters F, Ottow M, Senk D, Beyzavi A, Güntner J, Lünge HB, Koltermann M, Buhr A, Yagi J, Formanek L. 2009. Iron. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH. 178 p.
- Pichler H, Merkel H. 1949. Chemical and thermomagnetic studies on iron catalysts for synthesis of hydro-

- carbons. Washington, DC: US Bureau of Mines. p 16–27.
- Sacco A, Reid RC. 1979. Water limitation in the C-H-O system over iron. *AIChE Journal* 25(5):839–43.
- Sacco A, Thacker P, Chang TN, Chiang ATS. 1984. The initiation and growth of filamentous carbon from alpha-iron in H₂, CH₄, H₂O, CO₂, and CO gas mixtures. *Journal of Catalysis* 85:224–36.
- Santos GM, Southon JR, Griffin S, Beaupre SR, Druffel ERM. 2007. Ultra small-mass AMS ¹⁴C sample preparation and analyses at KCCAMS/UCI Facility. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 259(1):293–302.
- Slota Jr PJ, Jull AJT, Linick TW, Toolin LJ. 1987. Preparation of small samples for ¹⁴C accelerator targets by catalytic reduction of CO. *Radiocarbon* 29(2):303–6.
- Synal H-A, Stocker M, Suter M. 2007. MICADAS: a new compact radiocarbon AMS system. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 259(1):7–13.
- van der Laan GP, Beenackers AACM. 2000. Intrinsic kinetics of the gas-solid Fischer-Tropsch and water gas shift reactions over a precipitated iron catalyst. *Applied Catalysis A* 193(1–2):39–53.
- Verkouteren RM, Klinedinst DB, Currie LA. 1997. Iron-manganese system for preparation of radiocarbon AMS targets: characterization of procedural chemical-isotopic blanks and fractionation. *Radiocarbon* 39(3):269–83.
- Vogel JS. 1992. Rapid production of graphite without contamination for biomedical AMS. *Radiocarbon* 34(3):344–50.
- Vogel JS, Southon JR, Nelson DE, Brown TA. 1984. Performance of catalytically condensed carbon for use in accelerator mass spectrometry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 5(2):289–93.
- Vogel JS, Nelson DE, Southon JR. 1987a. ¹⁴C background levels in an accelerator mass-spectrometry system. *Radiocarbon* 29(3):323–33.
- Vogel JS, Southon JR, Nelson DE. 1987b. Catalyst and binder effects in the use of filamentous graphite for AMS. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 29(1–2):50–6.
- Wacker L, Němec M, Bourquin J. 2010. A revolutionary graphitisation system: fully automated, compact and simple. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 268(7–8):931–4.
- Walker Jr PL, Rakaszawski JF, Imperial GR. 1959a. Carbon formation from carbon monoxide-hydrogen mixtures over iron catalysts. 1. Properties of carbon formed. *Journal of Physical Chemistry* 63(2):133–40.
- Walker Jr PL, Rakaszawski JF, Imperial GR. 1959b. Carbon formation from carbon monoxide-hydrogen mixtures over iron catalysts. 2. Rates of carbon formation. *Journal of Physical Chemistry* 63(2):140–9.
- Xu XM, Trumbore SE, Zheng SH, Southon JR, McDuffee KE, Luttgen M, Liu JC. 2007. Modifying a sealed tube zinc reduction method for preparation of AMS graphite targets: reducing background and attaining high precision. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 259(1):320–9.
- Yoneda M, Shibata Y, Tanaka A, Uehiro T, Morita M, Uchida M, Kobayashi T, Kobayashi C, Suzuki R, Miyamoto K, Hancock B, Dibden C, Edmonds JS. 2004. AMS ¹⁴C measurement and preparative techniques at NIES-TERRA. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 223–224:116–23.

Wacker, L., Němec, M., Bourquin, J. (2010).

A revolutionary graphitisation system: Fully automated, compact and simple.

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 268(7-8), 931-934.



A revolutionary graphitisation system: Fully automated, compact and simple

L. Wacker^{a,*}, M. Němec^{b,1}, J. Bourquin^a

^a Ion Beam Physics, Paul Scherrer Institute and ETH Zurich, 8093 Zurich, Switzerland

^b Department of Chemistry and Biochemistry, University of Bern, 3012 Bern, Switzerland

ARTICLE INFO

Article history:

Available online 9 October 2009

Keywords:

Graphitisation

¹⁴C

AMS

Radiocarbon

Molecular sieve

ABSTRACT

A new graphitisation system, directly coupled to an elemental analyser, has been developed for convenient, fast and efficient sample preparations for radiocarbon measurement by means of accelerator mass spectrometry. We demonstrate an alternative to the cryogenic transport of CO₂ into the graphitisation reactors with liquid nitrogen, which is used by others. Instead, the CO₂ coming from an EA is absorbed on a single column filled with zeolite. The CO₂ can then be easily released by heating the zeolite trap and transferred to the reactor by gas expansion. The system is simple and fully automated for sample combustion and graphitisation.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The combination of sample combustion with an elemental analyser (EA) and the subsequent graphitisation of the CO₂ with H₂ on iron powder [1] is widely used to prepare graphite targets for the radiocarbon measurement by AMS. However, in all present systems liquid nitrogen (LN₂) is used to transfer the CO₂ cryogenically from the EA to the graphitisation reactors [2–5]. In 1966 Oeschger et al. [6] used a molecular sieve (zeolite) to trap the CO₂ from ice for radiocarbon measurements. Since then, molecular sieve traps have often been used for trapping CO₂ in the environment [7–9], but were never considered to be an alternative for LN₂ cryotrap in a graphitisation system.

Here we present the first fully automated graphitisation system that uses a molecular sieve trap instead a cryotrap to transfer the CO₂ from sample combustion in an EA to the graphitisation reactors.

2. Instrumental setup

2.1. General setup

The Automated Graphitisation Equipment (AGE) produces graphite reducing the CO₂ from sample combustion in an EA

with hydrogen on an iron catalyst. A simplified diagram of its operation is shown in Fig. 1. The samples are combusted in the EA and the produced CO₂ is adsorbed in a column filled with zeolite material. Later the CO₂ is thermally released from the zeolite trap and transferred to the reactor by gas expansion. Such an approach requires a very compact arrangement with low dead volume. The most challenging design aspect was to devise a compact arrangement of the trap and reactors that still allowed easy operation.

2.2. Reactors

Each of the seven 4.4 mL reactors consists of a heated reaction tube (Duran test tube 8 × 70 mm) with iron catalyst in the base and a cooled water trap tube (Duran test tube 4 × 50 mm). These tubes are mounted vertically in a modified Swagelok Ultra-Torr fitting (3/8", 1/4"). This vertical arrangement allows fast mixing of the reaction gases by convection. A pneumatic valve and a pressure sensor (Sensor Technics) are connected to the other two horizontal ports.

The water trap is cooled during the reaction with small Peltier thermoelectric cooler (Supercool™, 30 × 15 × 3.8 mm, 16.5 W, Δ*T*_(max) 74 °C) to <−10 °C. This temperature is sufficiently low to freeze the water produced by during the graphitisation reaction.

The reactors are placed above electric oven, which can be lifted pneumatically. The ovens, designed for temperatures up to 700 °C, were built around a heating ring (Watlow Ceramic Fiber Heating Unit) insulated in aluminium housings. The thermocouples (Type N) touch the bottoms of the reaction vials, when the ovens are lifted.

* Corresponding author. Address: Ion Beam Physics, ETH Zurich, HPK, H29 Schafmattstrasse 20, 8093 Zurich, Switzerland. Tel.: +41 44 633 2358; fax: +41 44 633 1067.

E-mail address: wacker@phys.ethz.ch (L. Wacker).

¹ On leave from Centre for Radiochemistry and Radiation Chemistry, Czech Technical University in Prague, Czech Republic.

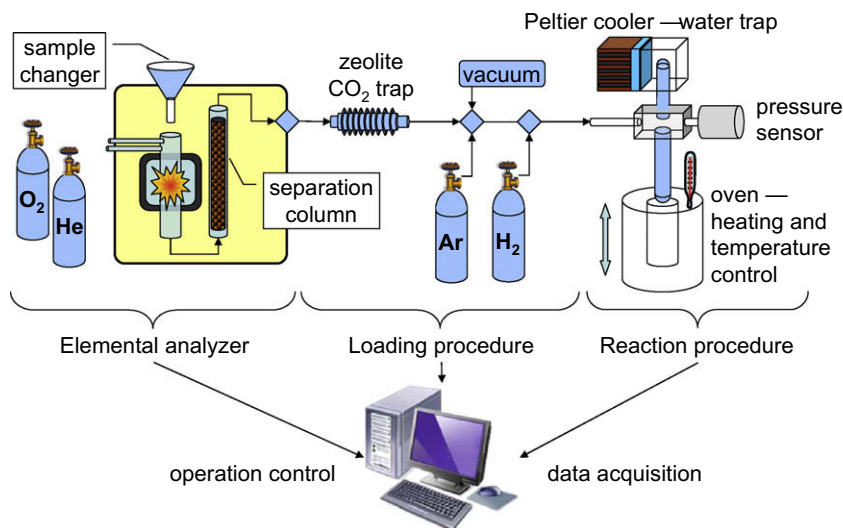


Fig. 1. Simplified operational scheme of the graphitisation line.

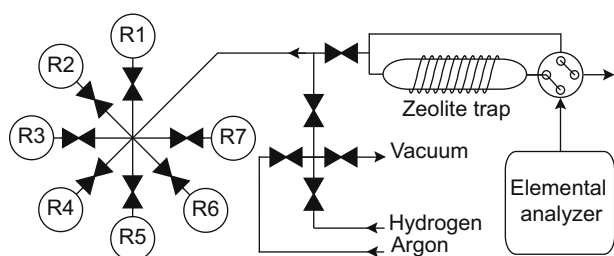


Fig. 2. Schematic of AGE hardware connections.

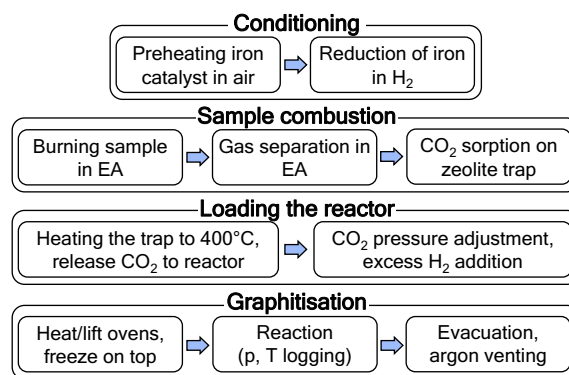


Fig. 3. Detailed steps of graphitisation procedure.

2.3. Zeolite trap

The trap is filled with zeolite X13 ($1\text{Na}_2\text{O}:1\text{Al}_2\text{O}_3:2.8\text{SiO}_2$, 60/80 mesh). The capacity of the trap was designed to be just large enough to easily absorb all the CO_2 from the combustion, to minimise the dead volume. The trap is wrapped with a thermocouple controlled heating wire to thermally release the trapped CO_2 . The trap is connected to the reactors (Fig. 2) by capillaries of 0.5 mm inner diameter and small volume pneumatic valves (Valco Instruments Inc., USA). The dead volume of the trap and capillaries together is 0.4 mL.

3. Graphitisation procedure

The entire system with valves, ovens, temperature and pressure sensors is computer controlled. A LabVIEW program runs through all consecutive steps when processing a sample (Fig. 3): catalyst preconditioning, sample combustion in the EA and CO_2 trapping, thermal CO_2 release from the trap into the reactor, and finally the graphitisation reaction itself.

3.1. Conditioning

Three milligrams of the iron catalyst (Alfa Aesar iron –325 mesh) are placed in the base of the reaction tubes for conditioning. The iron is first heated with air (150 s, 500 °C) and then reduced in three steps with pure hydrogen (800 mbar) at the same temperature. The purpose of this step is to remove present carbon species and activate the iron catalyst.

3.2. Sample combustion

The samples are combusted in a commercially available elemental analyzer (Vario Micro, [10]). The sample is wrapped in a tin capsule that is dropped into the combustion column and is burned in oxygen with helium acting as the carrier gas. The excess of oxygen is removed in the reduction column with copper and the combustion gasses (N_2 , CO_2 and H_2O) are then separated (cleaning step for CO_2). The resulting individual gasses in the carrier gas are detected by measuring the thermoconductivity before they leave the EA and a 4-port valve (see Figs. 2 and 4) is used to switch the gas stream through the zeolite trap or to waste. Firstly N_2 is discharged to waste, then CO_2 absorbed in the trap and finally H_2O is discharged to waste again. The CO_2 is absorbed from the carrier gas stream in the trap at ~ 30 °C.

3.3. Loading the reactor

The trap is heated to 450 °C to release the CO_2 which expands into the selected reactor. Due to volume difference, the losses caused by expansion are less than 10%. To obtain uniform sample sizes excess CO_2 is released from the reactors until the desired pressure is reached. Finally, the hydrogen (99.995%) is added by steps to the final preset H_2/CO_2 ratio. To avoid CO_2 losses from the reactor, the hydrogen is added through a capillary with an inner diameter of only 0.5 mm at a relatively high flow rate. The trap is cleaned by heating to 500 °C while flushing with helium, before the next sample is loaded.

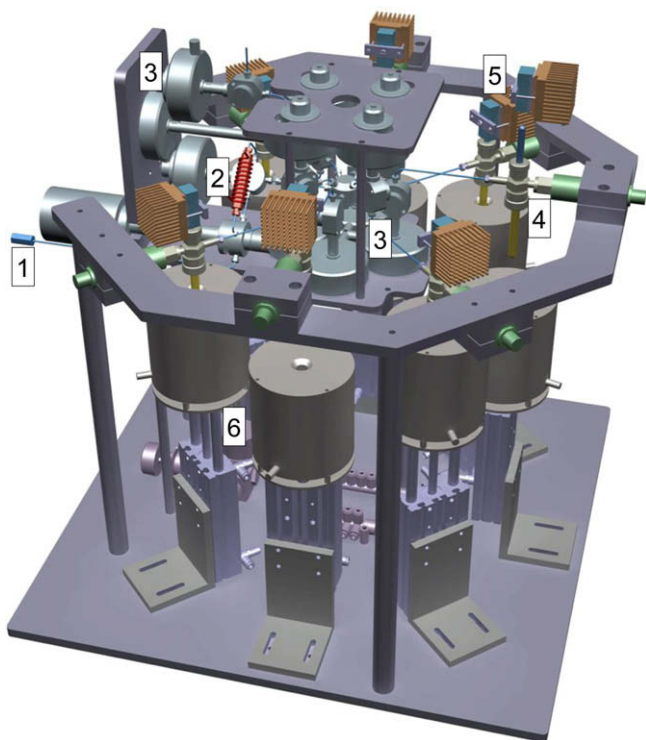


Fig. 4. AGE: 1 – inlet from EA, 2 – zeolite trap, 3 – valves, 4 – reactor, 5 – Peltier cooler, and 6 – oven.

3.4. Graphitisation

After the reactors are loaded, the Peltier coolers are switched on and the preheated ovens are lifted to start the graphitisation. During the reaction, the pressure decrease of the reaction gases is monitored and logged. Once the pressure has stabilised and the reaction has completed, the reaction time is prolonged for an additional 20 min to minimise isotope fractionation. Once the ovens are removed, the reactors are evacuated and vented with argon to preserve the samples. Samples are immediately pressed to the targets to reduce their interaction with air.

3.5. Software and operation

Convenient operation and full procedure control is provided through a LabVIEW interface. The routine runs AGE through the whole procedure automatically; operator involvement is only changing the reactor vials, feeding the EA carousel with new samples and starting the program. The software also communicates with the EA system to start a new combustion and read out the status of the EA analyses. In the program, self-calibrating (e.g., pressure and temperature) and safety (e.g., leak test) routines are included. The program displays the progress of the conditioning and graphitisation in a well-arranged interface. The sample labels and parameters (weight, name and sample code) are logged together with information about the graphitisation progress (temperature, pressure and time).

4. Results and discussion

4.1. Hardware

The graphitisation system AGE is a very compact device, as shown in Fig. 4. Its dimensions are only 520 × 500 × 500 mm, all the electronics and power supply fits well in a standard 3" com-

puter rack (550 × 450 × 135 mm). The reactors are arranged in a circle and are all easily accessible. Almost 400 graphitised samples of CO₂ have been prepared. Only one zeolite column has been used so far and no degradation has been observed, despite the thermal stress of quickly heating from room temperature to 400 °C and cooling again.

4.2. Reaction and sample quality

The reaction conditions such as temperature, H₂/CO₂ ratio and iron catalyst oxidation time were optimised to reduce reaction time, isotopic changes and the formation of hydrocarbons. A graphitisation temperature of 580 °C and a H₂/CO₂ ratio of 2.3 were determined to be optimal. It was found that the catalyst oxidation with air at the beginning of the conditioning step significantly reduces the reaction time. The oxidation time was set to 240 s, as there was no advantage in a prolonged oxidation step. The duration of the graphite reduction was reduced from 4 to 2 h. A CO₂ gas pressure of 420 mbar corresponding to 0.9 mg graphite mass on the iron surface was used; the samples in range 0.1–1.5 mg of carbon can also be prepared.

The whole procedure including sample combustion and sample transfer takes approximately 4.5 h. Thus it is possible to graphitise 14 samples during the day and another set of seven samples overnight. A pressure–time record of the graphitisation procedure is shown in Fig. 5.

To determine the cross-contamination levels, three graphitisation sets using IAEA standard materials in defined order were performed. After C6 (150.6 pMC sucrose), two samples of coal (blank material) and then two oxalic acid (Ox-2) were graphitised. In the case of cross-contamination, the pMC values of blank samples after C6 should be increased, whereas the pMC values of the Ox-2 after blank should be lowered. While the cross-contamination of the modern standard samples could not be observed, the measured blank pMC values increased from 0.26 ± 0.02 after a blank to 0.35 ± 0.02 pMC after C6. From these values the cross-contamination was calculated to be at a level of only (0.6 ± 0.1)%. The observed cross-contamination has only to be taken in account for high-precision measurements (<3%).

Though the AGE was not originally designed for low background samples (low pumping capacity), the blank values remain repeatable in a range of 45,000–50,000 years. This is probably caused by very compact setup and embedded cleaning steps and as such it can be further improved. The results of high-precision measure-

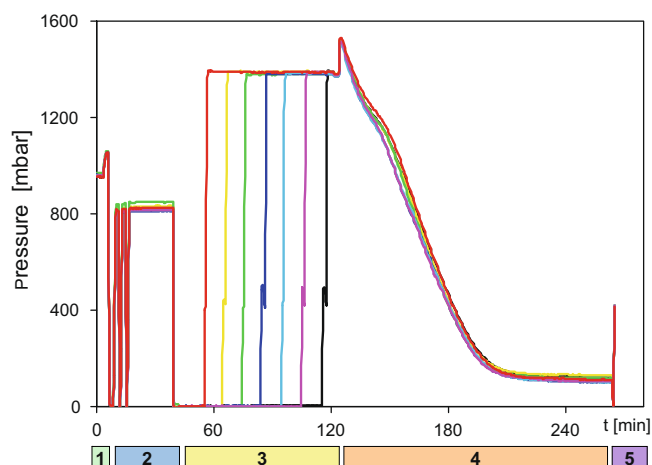


Fig. 5. Pressure record of the AGE graphitisation procedure: 1 – iron preheating with air, 2 – flushing and cleaning with H₂, 3 – loading reactors, 4 – reaction, and 5 – argon flushing.

Table 1
Measured values of reference IAEA materials (Ref.) from three graphitisation sets.

Ref.	pMC	Measured
C7	49.54 ± 0.12	49.39 ± 0.14
		49.38 ± 0.14
		49.64 ± 0.14
C8	15.03 ± 0.17	15.14 ± 0.09
		15.11 ± 0.09
		15.13 ± 0.09

ment of the graphitised reference materials (Table 1) also show good repeatability of the sample preparation and measurement.

5. Conclusions

One of the first fully automated graphitisation systems has been developed at ETH Zurich. A single molecular sieve was used to trap the CO₂ instead of liquid nitrogen cooled cryotrap. The result is a nifty, compact design. The setup allows the LabVIEW software to provide fully automatic operation, data logging and also optimisation of the operating parameters. The small loss of CO₂ (<10%), due to expansion transfer to the reactors, is acceptable. This system requires a significantly reduced investment in operation and maintenance compared to a graphitisation system with tube combustion and cryotrap. The optimised sample combustion and graphitisation procedure lasts less than 5 h, so the line performance is 14 samples per work day or 21 samples in 24 h, respectively.

Almost 400 samples including about 320 real samples were graphitised. The measurement of reference materials showed the repeatability of the sample preparation and the cross-contamination level not higher than (0.6 ± 0.1)‰. The blank samples are consistent and allow repeatable measurement to an age of 45,000–50,000 years.

References

- [1] J.S. Vogel, J.R. Southon, D.E. Nelson, T.A. Brown, Performance of catalytically condensed carbon for use in accelerator mass spectrometry, *Nucl. Instrum. Methods B* 5 (1984) 289–293.
- [2] A.R. Gagnon, A.P. McNichol, J.C. Donoghue, D.R. Stuart, K. von Reden, NOSAMS, the NOSAMS sample preparation laboratory in the next millennium: progress after the WOCE program, *Nucl. Instrum. Methods B* 172 (2000) 409–415.
- [3] A.T. Aerts-Bijma, J. van der Plicht, H.A.J. Meijer, Automatic AMS sample combustion and CO₂ collection, *Radiocarbon* 43 (2001) 293–298.
- [4] M. Yoneda et al., AMS ¹⁴C measurement and preparative techniques at NIES-TERRA, *Nucl. Instrum. Methods B* 223–224 (2004) 116–123.
- [5] I. Hajdas, G. Bonani, J. Thut, G. Leone, R. Pfenninger, C. Maden, A report on sample preparation at the ETH/PSI AMS facility in Zurich, *Nucl. Instrum. Methods B* 223–224 (2004) 267–271.
- [6] H. Oeschger, B. Alder, H. Loosli, C.C. Langway Jr., A. Renaud, Radiocarbon dating of ice, *Earth Planet. Sci. Lett.* 1 (1966) 49–54.
- [7] S.M.L. Hardie, M.H. Garnett, A.E. Fallick, A.P. Rowland, N.J. Ostle, Carbon dioxide capture using a zeolite molecular sieve sampling system for isotopic studies (¹³C and ¹⁴C) of respiration, *Radiocarbon* 47 (2005) 441–451.
- [8] M.F. Billett, M.H. Garnett, S.M.L. Hardie, A direct method to measure ¹⁴CO₂ lost by evasion from surface waters, *Radiocarbon* 48 (2006) 61–68.
- [9] R.A. Bol, D.D. Harkness, The use of zeolite molecular sieves for trapping low concentration of CO₂ from environmental atmospheres, *Radiocarbon* 37 (1995) 643–647.
- [10] Vario Micro CUBE Documentation V2.0, Elementar Analysensysteme GmbH, <www.elementar.de>.