

# Naujas metodas itin mažai anglies turinčių medžiagų grafitizavimui su automatizuota grafitizavimo sistema AGE-3

## A novel approach to graphitization of small samples (<200 µg C) with automated graphitization system AGE-3

Laurynas Butkus<sup>1</sup>, Žilvinas Ežerinskis<sup>1</sup>, Justina Šapolaitė<sup>1</sup>, Inga Garbarienė<sup>1</sup>, Andrius Garbaras<sup>1</sup>, Laurynas Bučinskas<sup>1</sup>, Algirdas Pabedinskas<sup>1</sup>, Vidmantas Remeikis<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Fizinių ir technologijos mokslų centras, Savanorių pr. 231, 02300 Vilnius  
[laurynas.butkus@ftmc.lt](mailto:laurynas.butkus@ftmc.lt)

Greitintuvo masių spektrometrija (angl. *Accelerator Mass Spectrometry*, AMS) įgalino atlikti radioanglies (<sup>14</sup>C) analizę itin mažuose bandiniuose, kuriuose anglies kiekis gali neviršyti 1 mg. Moderniuose bandiniuose, turinčiuose 1 mg anglies, yra maždaug apie  $6 \times 10^7$  radioanglies atomų. Dėl to, bandinio kiekis, reikalingas <sup>14</sup>C analizei atlikti, teoriškai gali būti žymiai mažesnis nei 1 mg C. Tačiau didžiausia problema, kuri kyla grafitizuojant mažiau nei <200 µg C turinčius bandinius su automatizuota grafitizavimo sistema (AGE-3), yra ta, jog esant tokiems anglies kiekiam nepilnai įvyksta grafitizacijos reakcija.

Daugelis radioanglies laboratorijų atlieka įvairius patobulinimus siekiant dar labiau sumažinti AMS matavimams reikalingą anglies kiekį net mažiau nei 50 µg C [1]. Norint maksimizuoti gaunamo grafito kiekį yra tobulinamas pats grafitizacijos procesas (pvz., optimizuojamas grafitizavimo sistemos tūris, reakcijos temperatūra, katalizatoriaus kiekiai bei kiti sistemos parametrai) [2]. Be to, atliekami įvairūs pakeitimai greitintuvo masių spektrometro jonų šaltinyje (pvz., keičiama šaltinio geometrija) [3].

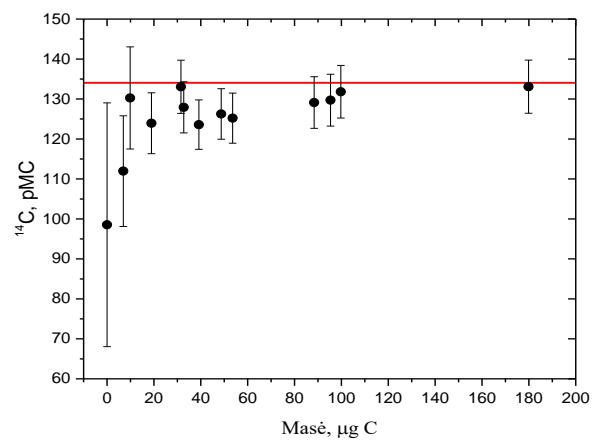
Tokių mažų bandinių problemą taip pat galima spręsti į mažo anglies kiekio bandinį pridėdam tam tikrą kiekį žinomos <sup>14</sup>C koncentracijos medžiagos bei pasinaudojant masės balanso lygtimi (1) apskaičiuoti, kokia radioanglies koncentracija yra bandinyje:

$$m_x pMC_x = m_s pMC_s + m_d pMC_d \quad (1)$$

Čia  $m$  yra masės,  $pMC$  – radioanglies koncentracijos vertės, o indeksai  $x$ ,  $s$  ir  $d$  atitinkamai reiškia mišinį, bandinį ir priedą. Norint įvertinti metodo pritaikomumo ribas kaip bandinys buvo naudojama OXII pamatinė medžiaga (oksalo rūgštis), kurios <sup>14</sup>C vertė yra lygi 134,06 pMC. Kaip priedas buvo pasirinkta IAEA-C7 pamatinė medžiaga, kurios <sup>14</sup>C vertė yra lygi 49,53 pMC.

Grafitizavimas buvo atliekamas naudojantis automatizuota grafitizavimo sistema AGE-3 (Ionplus AG), kurią sudaro grafitizatorius, sujungtas su elementiniu analizatoriumi. AGE-3 sistemoje yra galimybė atskirai sudeginti bandinį ir priedą, o pasinaudojant ceolitine gaudykle sukombinuoti skirtingų deginimų metu susidariusias CO<sub>2</sub> dujas. Tikslūs anglies kiekiai pačiame bandinyje ir priede yra nustatomi elementiniu analizatoriumi.

Šiame tyrime buvo sugrafitizuota 13 bandinių (OXII), kuriuose anglies kiekis svyruoja nuo 5 iki 180 µg (1 pav.).



1 pav. Mažų bandinių (<200 µg C) <sup>14</sup>C verčių priklausomybė nuo anglies kiekio bandiniuose

1 pav. galima pastebėti, kad šiuo metodu paruoštų OXII bandinių (kuriuose yra daugiau nei 80 µg C) <sup>14</sup>C vertės paklaidų ribose atitinka nominalią OXII <sup>14</sup>C vertę, kuri 1 pav. pažymėta raudona linija. Mažiau nei 80 µg C turinčių bandinių radioanglies koncentracijos vertės yra pasislinkusios į mažesnę pusę, dėl to galima teigti, jog šis metodas yra tinkamas bandiniams, kuriuose yra ne mažiau nei 80 µg C.

Šis metodas yra puiki alternatyva labai mažai (<200 µg) anglies turinčių bandinių paruošimui <sup>14</sup>C analizei. Ypač jeigu viso bandinio neužtektų standartinei analizei atlikti nmodifikuojant turimos įrangos.

*Reikšminiai žodžiai: radioanglis, <sup>14</sup>C, masės balanso lygtis.*

### Literatūra

- [1] M. de Rooij, J. van der Plicht, and H. A. J. Meijer. "Sample dilution for AMS <sup>14</sup>C analysis of small samples (30–150 µg C)." *Radiocarbon* 50.3 (2008): 413-436.
- [2] J. Genberg et al. "Development of graphitization of µg-sized samples at Lund University." *Radiocarbon* 52.3 (2010): 1270-1276.
- [3] J. Southon and G. M. Santos. "Life with MC-SNICS. Part II: Further ion source development at the Keck carbon cycle AMS facility." *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B Beam Interact. Mater. Atoms* 259.1 (2007): 88-93.