

Joni Niemi

CO₂-näytteen käsittely C-14-mittausta varten

Menetelmän kehitys ja toiminnan varmentaminen

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Laboratorioanalyttikko (AMK)

Laboratorioala

Opinnäytetyö

18.3.2013

Alkusanat

Tämä opinnäytetyö tuntui loppumattomalta projektilta. Nyt kuitenkin olen jo lähes valmis. Ilman apua en olisi koskaan saanut tätä valmiiksi. Haluaisin kiittää työni ohjaajaa tutkijatohtori Vesa Palosta avusta opinnäytetyön parissa. Ilman häntä koko opinnäytetyötä ei edes olisi. Kiitän paljon myös ohjaavaa opettajaani yliopettaja Jukka Niirasta monista neuvoista. Suuri kiitos myös harjoittelupaikan työntekijöille, jotka jaksoivat neuvoa ja auttaa työssä, sekä olivat aina todella mukavia. Lisäksi haluan kiittää vanhempiani sekä isovanhempiani. Erityiskiitos Kaisa Hytille, joka potki minua työssä eteenpäin, kun sitä tarvitsin. Sain myös paljon neuvoja ja hyviä ideoita hänen seurassaan ollessani.

Helsingissä 24.2.2013

Joni Niemi

<p>Tekijät Otsikko</p> <p>Sivumäärä Aika</p>	<p>Joni Niemi CO₂-näytteen käsittely C-14-mittausta varten: Menetelmän kehitys ja toiminnan varmentaminen</p> <p>31 sivua + 6 liitettä 18.3.2013</p>
<p>Tutkinto</p>	<p>Laboratorioanalyttikko (AMK)</p>
<p>Koulutusohjelma</p>	<p>Laboratorioala</p>
<p>Ohjaajat</p>	<p>Tutkijatohtori Vesa Palonen Yliopettaja Jukka Niiranen</p>
<p>Tämä opinnäytetyö tehtiin Luonnontieteellisen museon ajoituslaboratoriossa, joka sijaitsee Helsingin yliopiston fysiikan laitoksella.</p> <p>Työn tavoitteena oli varmistaa CO₂-näytteidenkäsittelylinjaston ja -menetelmän toiminta, sekä esitellä laitteisto. Menetelmän avulla käsitellään CO₂-näytteet C-14-mittauksia varten kiihdytinmassaspektrometrille. Laitteisto ja menetelmä olivat osin uudenlaisia, ja siksi niiden toimintaa haluttiin tutkia.</p> <p>Opinnäytetyössä näytteiden irrotus molekyyliseuloista ja näytteiden puhdistus tehtiin HASE-linjan avulla. Referenssinäytteitä lähetettiin mitattavaksi kiihdytinmassaspektrometrille ja tuloksista arvioitiin menetelmän toiminta. Samaan aikaan koottiin uusia molekyyliseuloja ja varmistettiin laitteistojen toiminta.</p> <p>Referenssinäytteiden mittaukset onnistuivat hyvin ja ne olivat hyvin lähellä kirjallisuusarvoja. Systemaattista virhettä tuloksissa ei havaittu. Osassa mitatuista näytteistä tulokset vaihtelivat liikaa. Virheen lähde kuitenkin saatiin selville.</p> <p>Menetelmä ja laitteisto toimivat hyvin muutamien pienten ongelmien jälkeen. Suurin osa ongelmista korjattiin opinnäytetyön aikana ja jäljelle jääneet eivät menetelmän toimintaan vaikuta tai ne korjataan opinnäytetyön jälkeen.</p>	
<p>Avainsanat</p>	<p>hiilidioksidi, hiili, ajoitus, C-14</p>

Authors Title	Joni Niemi Preparation of CO ₂ samples for C-14 measurement: Improving and verifying the procedure
Number of Pages Date	31 pages + 6 appendices 18 March 2013
Degree	Bachelor of Laboratory Services
Degree Programme	Laboratory Sciences
Instructors	Vesa Palonen, Postdoctoral Researcher Jukka Niiranen, Principal Lecture
<p>This thesis was carried out at the Museum of Natural History in the Laboratory of Chronology. The laboratory of Chronology is located in University of Helsinki Department of Physics.</p> <p>The objective was to ensure functionality of the CO₂ sample preparation line and the method in use, alongside with presenting the apparatus. CO₂ samples are being treated with the method for C-14 measurements in the acceleration mass spectrometer. The apparatus and the method were partly new and their functionality needed to be examined.</p> <p>In this thesis the separation of the samples from the molecular sieve and the cleaning of the samples were performed with the HASE-line. Reference samples were sent to the acceleration mass spectrometer for measuring, and the functionality of the method was evaluated from the results. At the same time new molecular sieves were being assembled and the functionality of the apparatuses was being ensured.</p> <p>The measurements of the reference samples were successful and the results were very close to the literature values. No systematic error was observed in the results. In some of the measured samples the results varied too much. However, the source of the error was discovered.</p> <p>The method and the apparatus worked well after some minor problems. Most of the problems were being repaired during the thesis work, and what problems remained will not affect functionality or will be repaired after the thesis.</p>	
Keywords	carbon dioxide, carbon, dating, C-14

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Hiili ja ympäristö	2
2.1	Hiili	2
2.2	Hiilidioksidi	3
2.3	Hiilen tutkimus	4
3	CO ₂ -keräyslaitteisto	5
3.1	Molekyyliseula	5
3.2	Näytteenkeräyssalkku	6
4	CO ₂ -käsittelylaitteisto	8
5	Muut käytetyt laitteet ja ohjelmisto	11
5.1	Molekyyliseulojen regenerointilinja	11
5.2	Elemental analyzer	12
5.3	Ohjelmisto	14
6	Materiaalit ja menetelmät	14
6.1	Molekyyliseulan regenerointi	14
6.2	Näytteen käsittely HASE-linjalla	15
6.3	Näytteen grafitointi	16
6.4	Referenssinäytteiden poltto EA:lla	17
7	Työn suunnittelu ja toteutus	19
7.1	Suunnittelu	19
7.2	Toteutus	19

7.2.1	Molekyyliseulojen kokoaminen ja testaus	19
7.2.2	HASE-linja	20
7.2.3	Referenssinäytteen käsittely	22
7.2.4	Ohjelmisto	23
8	Tulokset ja niiden tulkinta	23
8.1	Ensimmäisen näytekiekon tulokset	24
8.2	Toisen näytekiekon tulokset	25
8.3	Kolmannen näytekiekon tulokset	26
8.4	Neljännän näytekiekon tulokset	27
8.5	Dieselin, ViriT:n ja ViriK:n tulokset	28
9	Yhteenveto	30
	Lähteet	31
	Liitteet	
	Liite 1. Käytetyt reagenssit	
	Liite 2. Molekyyliseulan tyhjennys	
	Liite 3. CO ₂ talteenotto molekyyliseulasta ja näytteen puhdistus	
	Liite 4. Grafitointi	
	Liite 5. Näytteiden poltto EA:lla	
	Liite 6. Näytteiden tulokset	

Lyhenteet

AMS	Acceleration Mass Spectrometer. Kiihdytinmassaspektrometri.
EA	Elemental Analyzer. Näytteiden polttoon tarkoitettu laite.
HASE	Helsinki Adaptive Sample prEparation. Kaasumaisen näytteen käsittelylinjasto.
pMC	Percent modern carbon. Mittaustuloksissa käytetty yksikkö.

1 Johdanto

Tässä opinnäytetyössä perehdytään hiilidioksidin käsittelyyn, jotta se saataisiin AMS-mittaukseen (Acceleration Mass Spectrometer), sekä laitteistoon, jota prosessiin käytetään. Tämän lisäksi perehdytään hiukan hiileen, hiilidioksidiin ja niiden esiintymiseen ja vaikutuksiin maapallolla.

Opinnäytetyö toteutettiin Luonnontieteellisen museon Ajoituslaboratoriossa Helsingissä kevään ja kesän 2012 aikana. Ajoituslaboratorio sijaitsee Helsingin yliopiston Kumpulan kampuksella, Fysiikan laitoksen tiloissa.

Ajoituslaboratorio on perustettu vuonna 1968. Vuonna 1988 se liitettiin osaksi Luonnontieteellistä museota. Laboratoriossa tehdään radiohiilimenetelmään perustuvia ajoituksia. Radiohiilimenetelmää voidaan käyttää iänmäärittämiseen näytteistä, jotka sisältävät hiiltä. Menetelmä perustuu luonnon radioaktiivisen hiili-isotoopin hajoamiseen. Ajoitusten lisäksi laboratorio osallistuu kansallisiin ja kansainvälisiin tutkimusprojekteihin, joissa voidaan soveltaa hiilen, hapen, vedyn ja typen stabiilien isotooppien ja radiohiilen mittauksia. [1.]

Suomessa on tullut tarvetta erityisesti ympäristönäytteiden ^{14}C -AMS-mittauksille. Radio Carbon Analytics Finland (RACAF) on Helsingin yliopiston sisäinen organisaatio, joka pyrkii tehostamaan ja standardoimaan ^{14}C -näytteiden käsittelyn sekä mittaukset. Organisaatiossa yhdistyvät Luonnontieteellisen museon sekä Helsingin yliopiston Fysiikan laitoksen radiohiiliasiantuntemus. [2.]

Normaaleiden arkeologisten näytteiden lisäksi parempaa suoritustehoa vaaditaan mitattaessa biopolttoaineiden määrää voimalaitosten savukaasuista, maaperästä vapautuvaa hiiltä, mustaa hiiltä sekä ilmakehässä olevaa $^{14}\text{CO}_2$:a. Tämän takia on kehitelty monikäyttöinen ^{14}C -AMS näytteidenkäsittelylinjasto. [2.]

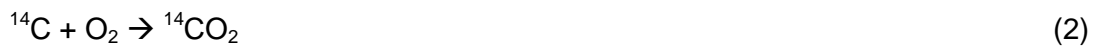
Opinnäytetyössä tarkoituksena oli varmistaa C-14-näytteidenkäsittelylinjaston toiminta, esitellä laitteisto ja varmistaa näytteiden käsittelymenetelmän toiminta.

2 Hiili ja ympäristö

Maapallolla on hiiltä kaikkialla. Kaikki orgaaninen aine muodostuu hiilestä. Ilman hiiltä ei olisi elämää.

2.1 Hiili

Hiilellä on kaksi pysyvää isotooppia hiili-12 ja hiili-13. Suurin osa hiilestä on isotooppi 12:ta (98,89 %). Näiden lisäksi on olemassa epävakaa C-14 (0,00000000010 %). C-14 on radioaktiivinen, ja sitä esiintyy luonnossa vain erittäin pieniä määriä. C-14 muodostuu yläilmakehässä kosmisen säteilyn vaikutuksesta. N-14:ään törmäävä neutroni aiheuttaa C-14:n muodostumisen.



Oheisissa reaktiossa havainnollistetaan C-14:n muodostumista. Yhtälössä 1 tarkastellaan N-14:ään törmäävän neutronin vaikutusta ja yhtälössä 2 ilmakehässä tämän jälkeen tapahtuvaa reaktiota. [3.]

Hiiltä ei tule merkittäviä määriä maapallon ulkopuolelta, joten sen määrä pysyy suhteellisen samana. Hiili on kuitenkin koko ajan kierrossa. Siinä hiili on joko varastossa tai siirtymässä varastoon. Suuria hiilivarastoja ovat fossiiliset polttoaineet, maaperä, vedenalaiset sedimentit, mereen liuenneet hiilyhdisteet, kasvit, eläimien biomassa ja ilmakehä. Suurimpia ja hitaimpia varastoja ovat kuitenkin sedimenttikivet, kuten kalkkikivi. Hiili irtoaa varastosta esimerkiksi polttamisen tai orgaanisen aineksen hajoamisen takia. Maaperän orgaanisen aineksen hajoaminen on tärkeää ilmaston hiilidioksidin tasapainon ja siten tulevaisuuden ilmaston kannalta. Maaperä pitää sisällään kaksi kertaa enemmän hiilidioksidia, kuin ilmakehässä on [4]. Varastoja on eri ikäisiä. Joissain niistä hiili viipyy vain minuutteja, toisissa se saattaa olla jopa miljardeja vuosia. Hiili kiertää elollisen ja elottoman luonnon välillä ja kierto voidaan jakaa sen keston perusteella nopeaan biosykliin ja hitaaseen geosykliin. [5; 6, s. 1196.]

2.2 Hiilidioksidi

Hiilidioksidia ilmakehästä kuluttaa suuria määriä kasvien ja kasviplanktonien fotosynteesi. Hiilidioksidi vapautuu ilmakehään esimerkiksi puuta poltettaessa. Tämä ei kuitenkaan vaikuta kovin paljoa normaaliin biosykliin, eikä ilman hiilidioksidipitoisuus juurikaan muutu. Tulivuoret ovat olleet suuria hiilidioksidin lähteitä, mutta fossiilisia polttoaineita polttamalla vapautuu ilmaan hiilidioksidin lisäksi myös metaania. Ihmisen toiminta tuottaa koko hiilidioksidin kiertokulusta vain muutamia prosentteja, mutta ilman tasapainottavia prosesseja sillä on nettoava vaikutus. Kaikki ilmakehään päässyt hiili ei ehdi silloin sitoutua kasvillisuuteen, maaperään tai valtameriin, ja ilmastoon syntyy silloin hiilyhdisteiden ylijäämää. [5; 6, s. 1196; 7, s. 84 - 86.]

On arvioitu, että hiilidioksidipitoisuus ilmakehässä ennen vuotta 1850 oli noin 274 ppm. Vuonna 1958 aloitetuissa mittauksissa Havaijin Mauna Loa vuorella, jossa ei näkynyt urbaaneilla alueilla tapahtuvaa lyhytaikaista hiilidioksidipitoisuuden nousua, pitoisuus ylitti 370 ppm. Nouseva hiilidioksidipitoisuus aiheuttaa kasvihuoneilmiötä, koska hiilidioksidi ja vesihöyryt hidastavat ja haittaavat infrapunasäteilyä heijastaen siitä osan takaisin maahan. Kasvihuoneilmiöllä tarkoitetaan usein arkikielessä pientä kasvihuoneilmiön vahvistumista, joka johtuu ihmisen omasta toiminnasta. Mutta kuitenkin ilman kasvihuoneilmiötä maapallon keskilämpötila olisi noin 40 °C kylmempi, jolloin isoa osaa elämästä ei olisi [7, s. 82 - 83]. Maapallon pinnan nykyinen keskilämpötila on + 14,41 °C [8]. Monet tutkimukset osoittavat, että 2000-luvun loppuun mennessä hiilidioksidipitoisuus on kaksinkertaistunut ja keskilämpötila nousee 2 °C. Näitä väitteitä tukee korrelaatio hiilidioksidipitoisuuksien ja lämpötilojen välillä esihistoriallisina aikoina. 1,3 °C:n nousu tekisi maapallosta lämpimimmän 100 000 vuoteen. Lämpötilan nousu ei kuitenkaan vaikuta kaikkialle maapallolla tasaisesti. Pahiten lämpötilan nousu voi vaikuttaa maapallon navoille, jolloin sulavien napajäätiköiden vedet voivat nostaa meren pintaa pahimmillaan 100 m. [6, s. 1204 - 1205.]

2.3 Hiilen tutkimus

Hiilen radioaktiivisen isotoopin C-14 konsentraatio ilmakehässä on suunnilleen vakio. Se siirtyy maan kasveihin ja eläimiin fotosynteesin ja ruokaketjun avulla. C-14:n määrä eläimissä ja kasveissa pysyy suunnilleen samana koko niiden elinajan, koska sitä tulee lisää ravinteiden mukana. Kun kasvi tai eläin kuolee, alkaa C-14:n määrä vähetä. C-14:n puoliintumisaika on noin 6000 vuotta. Tunnetun ikäisen näytteen C-14-pitoisuuden mittaamisella on mahdollista määrittää näytteen puoliintumisen määrä grammassa hiiltä. [3.]

Mittauksissa on otettava huomioon myös ydinkokeet 1950 - 1960 -luvulla. Ne lisäsivät radiohiilen määrää huomattavasti ja vaikeuttavat varsinkin ydinkokeiden jälkeen syntyneiden näytteiden ajoitusta. 10 puoliintumisen jälkeen radioaktiivista hiiltä on enää hyvin vähän jäljellä, ja 50 - 60 000 vuotta onkin menetelmän määritysraja. Tämän jälkeen on käytettävä muita iänmääritysmenetelmiä. [3.]

C-14:n iänmäärittämisen tutkimuksissa yleisesti referenssinäytteinä käytetään oksaalihappoa. Se on N.I.S.T:n (National Institute of Standards and Technology) radiohiilistandardi. Oksaalihappo valmistettiin alun perin vuoden 1955 sokerijuurikassadosta. Sitä valmistettiin yhteensä noin 450 kg ja se nimettiin HOx1:ksi. Sitä ei kuitenkaan ole enää nykyään kaupallisesti saatavilla. Kun HOx1 alkoi loppua, valmistettiin HOx II vuonna 1977 viljelystä ranskalaisesta melassista. On olemassa myös muita sekundäärisiä radiohiilistandardeja, esimerkiksi ANUn (Australian National University) sakkaroosi. [9.]

Radiohiilen määrittämisessä käytetään yleensä yksikköä pMC (percent modern carbon) tai F (Fraction Modern). Tässä opinnäytetyössä käytetään yksikköä pMC. Kun mitattava näyte on alle 200-vuotias, voidaan sitä kutsua moderniksi. Radiohiilen pitoisuudeksi ilmakehässä vuonna 1950 on määritetty 100 pMC. Jos näyte on uudempi, kuin vuodelta 1950, sitä kutsutaan suuremmaksi kuin moderni. [9.]

3 CO₂ - keräyslaitteisto

3.1 Molekyyliseula

Molekyyliseulaa (kuva 1) käytetään kaasumaisen näytteen keräämiseen kentältä. Molekyyliseulaan kerätään kaasumainen CO₂-näyte. Yleisesti molekyyliseuloja on käytetty ei-haluttujen yhdisteiden keräämiseen alhaisten paineiden menetelmissä. Hiilidioksidinäytteiden keräämiseen sitä on alettu käyttää vasta viime vuosina. [4.]



Kuva 1. Molekyyliseula.

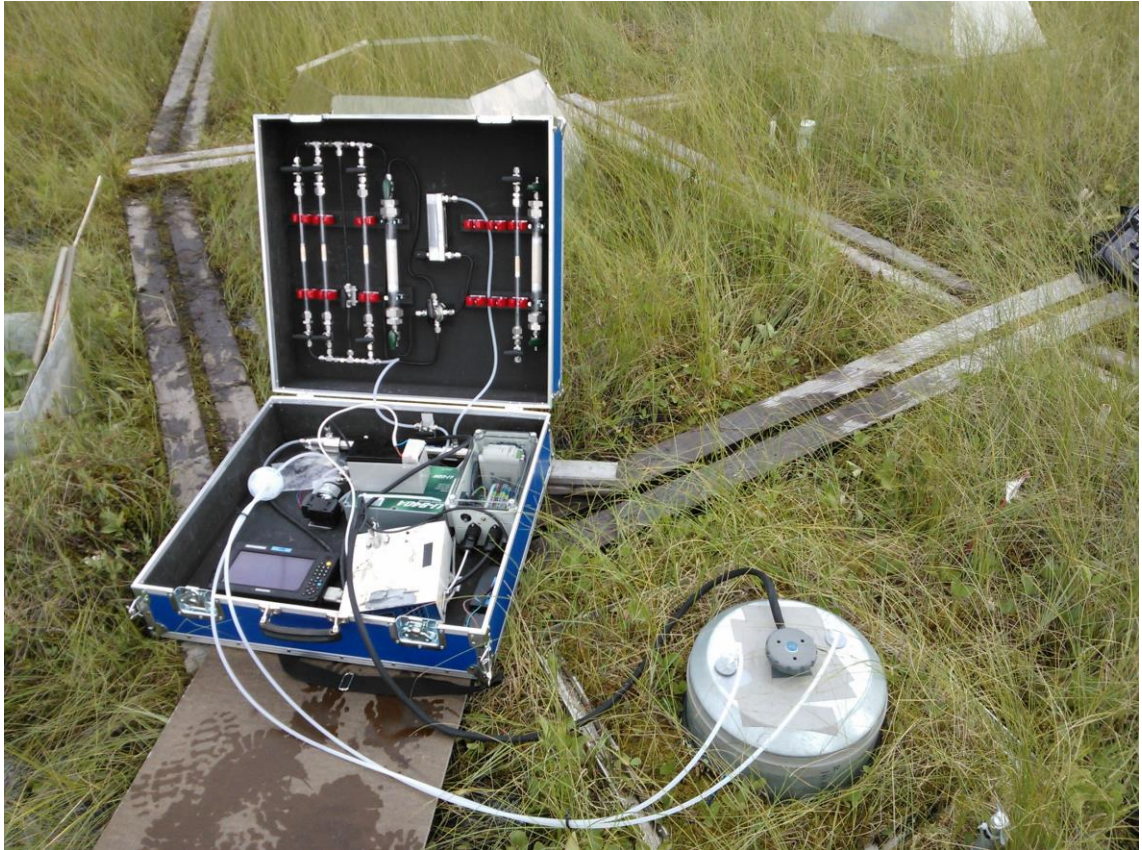
Molekyyliseulan sisällä olevassa seulamateriaalissa on toistuvaa kuviota, jonka huokosiin erilaisia molekyylejä voidaan absorboida. Huokosten koko riippuu happiatomien määrästä huokosien ympärillä, ja tämä säätelee samalla molekyylin absorptiota sekä diffuusiota. [4.]

Hiilidioksidin keräyksessä käytetään 13X-tyyppistä seulaa, jonka keräystehokkuus on >95 %. Fraktioitumista ei juurikaan tapahdu ja normaalisti 100 g:lla seulaa voidaan varastoida noin 0,5 g hiilidioksidia. Jos oletetaan, että 100 % tästä voidaan irrottaa, 0,7 g seulamateriaalia riittäisi 1 mg:n hiilinäytteen keräämistä varten. 1 mg on määrä, johon pyritään AMS-mittauksia ajatellen. Käytännössä kuitenkin seuloihin laitetaan 1 g seulamateriaalia, jotta varmasti saataisiin tarvittava määrä. [4.]

Opinnäytetyössä suurin osa näytteistä oli referenssinäytteitä, joita ei kerätty molekyyliseulan avulla. Kuitenkin muutamia mittauksia suoritettiin referenssinäytteille, jotka oli kiinnitetty ja sen jälkeen irrotettu molekyyliseuloista. Kaikki oikeat kaasumaiset näytteet kerättiin molekyyliseulan avulla, mutta niiden tuloksia ei tässä opinnäytetyössä käsitellä.

3.2 Näytteenkeräyssalkku

Näytteenkeräyssalkkua (kuva 2) käytetään kentällä kaasumaisen näytteen keräämiseen. Salkku koostuu useasta eri osasta, joista ensimmäinen on kosteudenpoistaja. Kosteudenpoistaja on Permapuren nafion-kuivain. Kentällä näytettä kerätessä näytekammiossa saattaa olla erittäin paljon kosteutta. Kosteudenpoistajaa käytetäänkin pääasiassa siksi, ettei molekyyliseula pääsisi täyttymään vedellä CO₂:n asemasta.



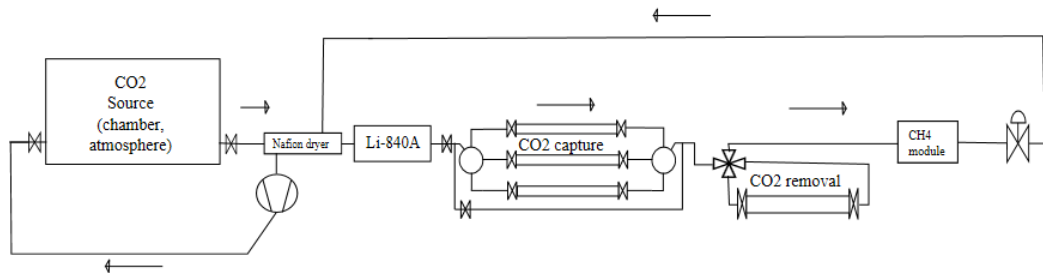
Kuva 2. Näytteenkeräyssalkku.

Kosteuden poistajan jälkeen salkussa on hiilidioksidin mittaukseen tarkoitettu laite. Laitteen avulla mitataan kertyneen hiilidioksidin määrä, jolloin nähdään koska molekyyliseula on täynnä. Samalla laite mittaa kaasun kosteutta ja sen avulla nähdään, jos kosteudenpoistaja ei toimi.

Salkussa on virtausmittari, jonka avulla voidaan säätää sopiva virtaus kaasulle. Tämän avulla voidaan säädellä molekyyliseulan täyttymisnopeutta ja kerätä tietty määrä näytekaasua halutussa ajassa. Lisäksi nähdään, jos pumppu ei toimi tai linjasto vuotaa.

Salkkuun on mahdollista asettaa kerrallaan kolme molekyylliseulaa, joiden käyttöä sää-
dellään venttiilien avulla. Näiden täytyttyä täytyy molekyylliseulat irrottaa ja asettaa uu-
det näiden tilalle. Tämän jälkeen voidaan jälleen täyttää kolme molekyylliseulaa ainoas-
taan venttiilejä säätämällä. Linjassa on esimolekyylliseula, jota käytetään näytekammi-
on tyhjentämiseen, mikäli sille on tarvetta. Avatessa kammioon menee ilmakehän il-
maa, jota ei haluta esimerkiksi suo- ja maaperämittauksissa.

Pieni, mutta tehokas, pumppu pitää paineen tarpeeksi alhaisena, jotta näyte imeytyy
hyvin linjastoon. Salkussa mukana olevan pienen, mutta tehokkaan tietokoneen avulla
voidaan tuloksia lukea reaaliajassa sekä mahdollisuuksien mukaan jopa siirtää suoraan
verkkoon. Kaikki osat näkyvät tarkemmin kuvassa 3.



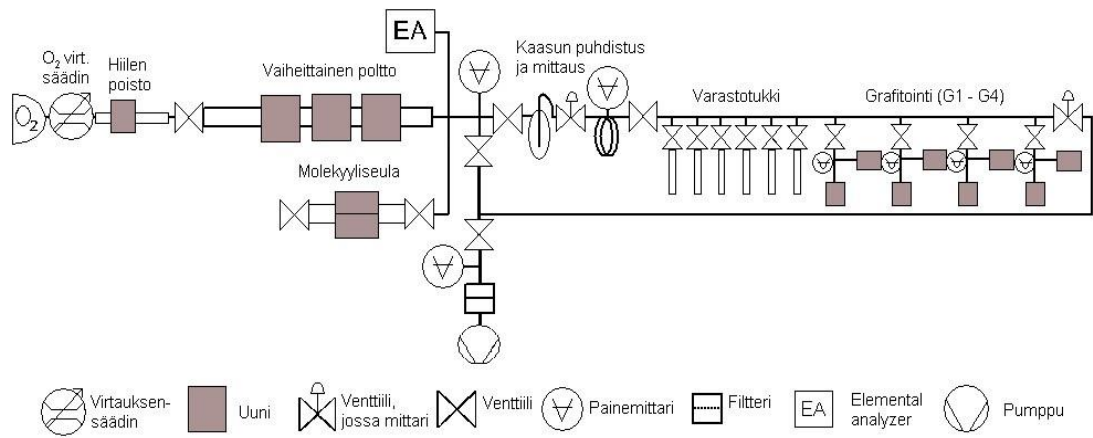
Kuva 3. Kaaviokuva näytteenkeräyssalkun osista. CO₂ source on kammio, josta näyte kerä-
tään. Nafion dyer estää veden pääsyn molekyylliseuloihin. Li-840A:ta käytetään hiilidioksidin
ja kosteuden määrien mittaamiseen. CH₄ module on käytössä metaania kerätessä.

4 CO₂ - käsittelylaitteisto

HASE (Helsinki Adaptive Sample prEparation) on linjasto, jonka avulla suoritetaan näytteiden irrotus molekyyliseulasta, näytteen puhdistus sekä näytteen grafitointi. Linjasto on rakenteensa takia modulaarinen ja sen takia siihen on helppo lisätä tarvittaessa tulevaisuudessa muita osia. Kuvassa 4 on kaaviokuva linjaston rakenteesta. Linjasto koostuu seuraavista 7 osasta, jotka ovat merkittynä kuviin 5 ja 6:

1. Polttomoduuili. Polttomoduuilia voidaan käyttää näytteen polttamiseen, jos näyte ei valmiiksi ole ollut kaasumaisessa muodossa. Polttomoduuilia ei käytetä, jos näyte irrotetaan molekyyliseulasta. Vaiheittainen poltto voidaan suorittaa kahdessa erillisessä uunissa 900 °C:een asti. Moduuli on 1 m pitkä kvartsiputki, jonka halkaisija on 25 mm. Moduulissa poltetaan vain näytteitä, jotka vaativat kahden tai useamman lämpötilan palaakseen. Muut näytteet poltetaan EA:ssa (Elemental Analyzer).
2. O₂-virtaus- ja puhdistusmoduuli. Virtauksensäädintä käytetään O₂-virtauksen ja paineen säätämiseen polttomoduulille. Uunia, jossa on CuO:ia ja uunin jälkeen CO₂ absorbenttia, voidaan käyttää hiilen irrottamiseen kaasusta.
3. Molekyyliseulan regenerointi- ja näytteen irrotusmoduuli. Tätä moduulia käytetään, kun halutaan käyttää molekyyliseulaa HASE-linjassa.
4. Liitos EA:lle. Liitoksen avulla voidaan EA:lta tuoda näytteet suoraan HASE-linjaan käsiteltäväksi.
5. CO₂-puhdistusmoduuli. Painemittaria H₂O- ja CO₂ -ansojen välillä käytetään, jotta paine saadaan pidettyä sopivan korkealla, jotta H₂O irtoaa hyvin ja palaminen tapahtuu tehokkaasti, mutta samalla kuitenkin tarpeeksi alhaisena, jotta O₂ ja CO irtoavat helposti. Näiden jälkeen kalibroidun paineen avulla voidaan laskea näytteen massa helposti.
6. Varastointimoduulia käytetään, kun on tarvetta säilöä CO₂-näytteitä kaasunpitävään ampulliin myöhempää grafitointia varten tai kun halutaan mitata sitä muilla laitteilla.

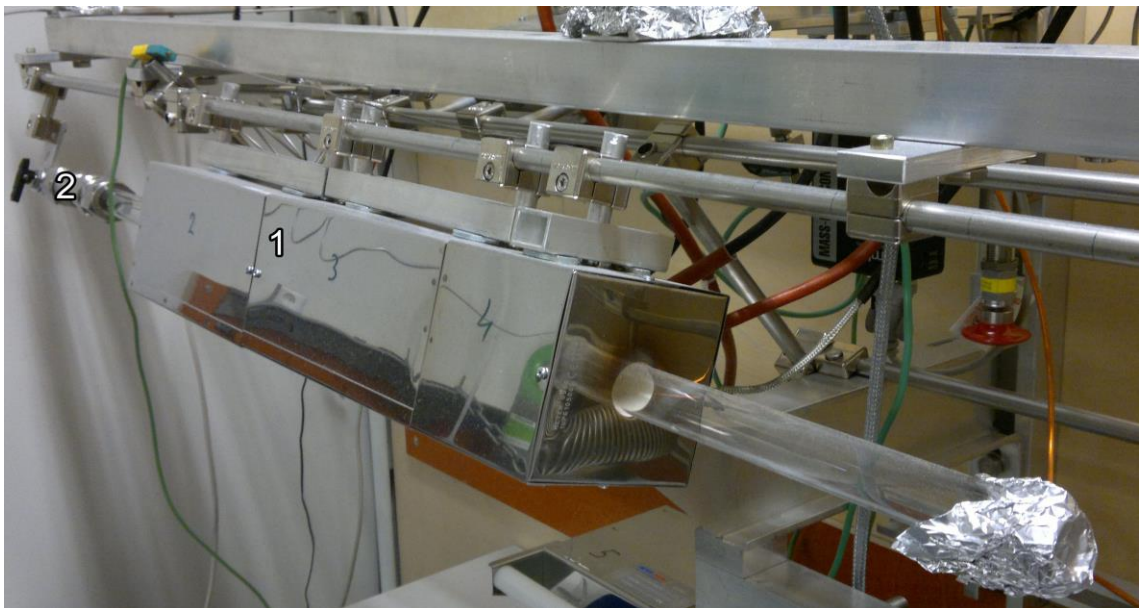
7. Grafitointimoduuli koostuu neljästä automatisoidusta grafitointireaktorista, joilla voidaan grafitoida näytteitä, joiden massa on välillä 3 mg - 50 µg.



Kuva 4. Kaaviokuva HASE-linjasta.



Kuva 5. HASE-linja. 1. ja 2. kuvan ulkopuolella olevat polttomoduli ja O_2 -virtaus- ja puhdistusmoduuli, 3. molekyyliseulan regenerointi- ja näytteen irrotusmoduuli, 4. liitos EA:lle, 5. CO_2 -puhdistusmoduuli, 6. varastointimoduuli ja 7. grafitointimoduuli.

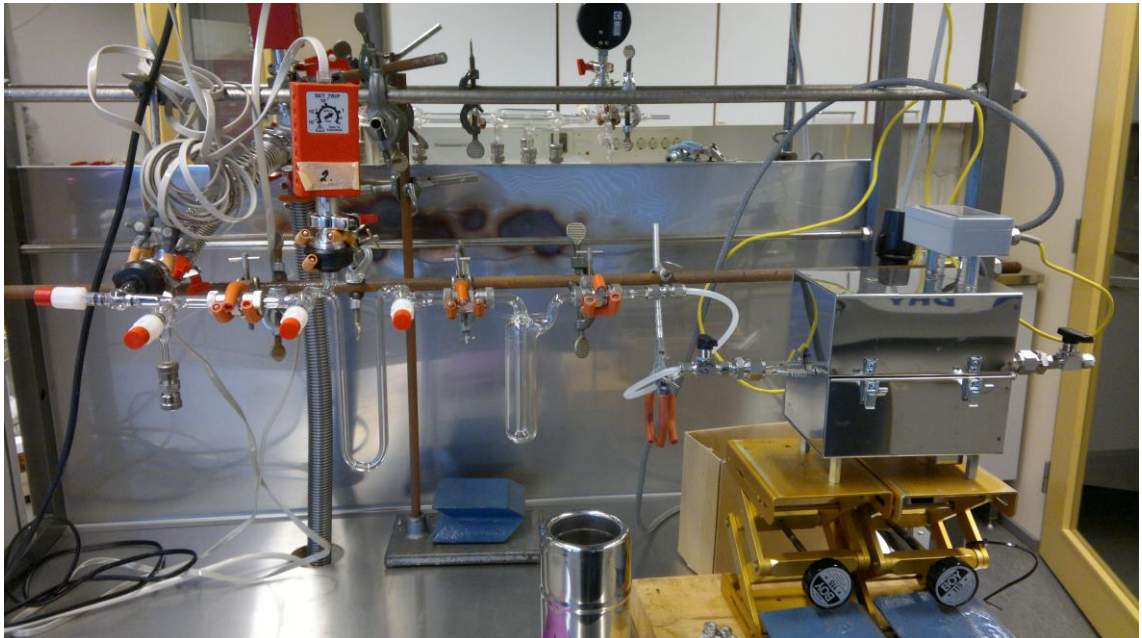


Kuva 6. Kuvasta 1 pois jääneet 1. polttomoduli ja 2. O_2 -virtaus- ja puhdistusmoduuli.

5 Muut käytetyt laitteet ja ohjelmisto

5.1 Molekyyliseulojen regenerointilinja

Regenerointilinjaa käytetään molekyyliseulojen puhdistamiseen. Linjastoa voidaan käyttää myös näytteen käsittelyyn, mutta HASE-linjan tulon jälkeen linjastoa on alettu käyttää molekyyliseulojen regenerointilinjana (kuva 7). Linjastossa on monia yhtäläisyyksiä HASE-linjan kanssa, mutta se sisältää enemmän lasiosia. Iso osa linjastosta, liitoksia lukuun ottamatta, koostuu lasista. Linjasto ei myöskään ole ihan yhtä modulaarinen kuin HASE-linja.



Kuva 7. Regenerointilinja.

Linjastossa on 2 eri painemittaria, joilla tarkkaillaan linjaston alipainetta. Tämä on tärkeää, koska sen avulla nähdään jos molekyyliseula vuotaa sekä onko regenerointi toimint. Teflonventtiilien avulla voidaan säätää, missä kohdassa linjastoa alipainetta pidetään. Näytteen irrottamisen ja molekyyliseulan regeneroinnin hoitaa uuni. Näytteen keräämistä ja ylimääräisen kosteuden keräämistä varten linjastossa on vielä vesiansa. Kun vesiansan ympärille asetetaan nestetyyppihaude, hiilidioksidi ja vesi poistuvat tehokkaammin molekyyliseulasta.

Alipaineesta ja irronneesta aineksesta huolehtii pumppu. Se on tarpeeksi tehokas, jotta molekyyliseulat saadaan tarpeeksi puhtaaksi, eikä sinne pääse imeytymään takaisin epäpuhtauksia.

5.2 Elemental analyzer

Elemental analyzer (EA) on laite, jonka avulla voidaan polttaa näyte ja mitata siitä hiiltä, vetyä, typpeä tai rikkiä (kuva 8). Tässä työssä EA:ta käytettiin referenssinäytteiden polttamiseen, jolloin siinä keskityttiin hiileen. Työssä käytetyssä EA:ssa oli automaattinen näytteensyöttäjä, joka helpotti kun poltettiin useampia näytteitä kerralla. Tämän jälkeen laitteistossa on kaksi reaktoriputkea, joiden avulla näyte poltettiin. Polttamisen jälkeen kaasumainen näyte siirtyi kaasukromatografikolonneihin, joka erotteli kaasusta hiilen, vedyn, typen ja rikin. Viimeisenä osana laitteessa oli detektori, jonka jälkeen näyte voitiin ottaa halutessa talteen tai siirtää HASE-linjaan. [10.]



Kuva 8. Elemental Analyzer.

Näytteet, jotka poltetaan EA:lla, pakataan kiinteänä tai nestemäisenä tinakuppeihin. EA:n sisällä on kaksi reaktoriputkea. Ensimmäinen reaktoriputki lämmitetään 1020 °C:seen. Reaktoriputken lämpötilan ja reaktioputken reagenssien avulla näyte hapetetaan tehokkaasti, jolloin koko näyte muuttuu palamistuotteiksi. Hiili hapetetaan hiilidioksidiksi, typpi erilaisiksi typpioksideiksi ja vety vedeksi. Näyteastian tina reagoi hapen kanssa ja aiheuttaa hetkellisesti jopa 1800 °C:n palamislämpötilan. Heliumin avulla näyte siirrettiin seuraavaan reaktoriputkeen. Reaktoriputken lämpötila oli 650 °C. Putki sisältää kuparia, jonka avulla ylimääräinen happi muutettiin kuparioksidiksi. [10.]

Reaktoriputkien jälkeen tulevassa kaasukromatografikolonnissa kaasusta erotelluista osasista ensimmäisenä ulos tuli typpikaasu, toisena hiilidioksidi, kolmantena vesi ja viimeisenä rikkidioksidi. Detektorina EA:ssa oli lämmönjohtokyky mittari, joka vertasi näytteen arvoa referenssiarvoon. [10.]

5.3 Ohjelmisto

HASE-linjan automaation kontrollointiin käytettiin National Instruments CompactRIO controlleria ja tämän ohjaamiseen käytettiin graafista LabVIEW -ohjelmistoa erilliseltä PC:ltä. Paineet, uunien lämpötilat sekä virtausnopeudet tallentuivat SQL-pohjaiseen Citadel databaseen, joka sisältyy NI LabVIEW DSC -moduuliin. Varastoidun datan avulla ohjelmisto laskee paineen muutoksen ajan suhteen, ja tämän avulla voidaan tarkkailla linjaston ja seulan vuotoja sekä grafitoinnin päättymistä. [2.]

6 Materiaalit ja menetelmät

Tässä osiossa esitellään opinnäytetyössä käytettyjä määritysmenetelmiä. Lista käytetyistä reagensseista on liitteessä 1.

6.1 Molekyyliseulan regenerointi

Molekyyliseulan regeneroinnilla tarkoitetaan molekyyliseulan puhdistamista, jotta siihen voitaisiin jälleen kerätä uusi näyte. Molekyyliseulojen regenerointiin käytetään ajoituslaboratoriossa siihen tarkoitukseen varattua regenerointilinjaa. Regenerointilinja on toiminnaltaan lähes samanlainen kuin HASE-linja. Regenerointi aloitettiin kiinnittämällä molekyyliseula linjastoon ja sen jälkeen muodostamalla linjastoon hyvä tyhjiö. Tyhjiön avulla varmistettiin, että linjastosta ei siirry epäpuhtauksia seulaan ja että molekyyliseulan irronneet epäpuhtaudet siirtyvät pois molekyyliseulasta.

Näiden jälkeen aloitettiin uunin lämmitys. Korkeiden lämpötilojen avulla molekyyliseulasta saadaan irrotettua siinä mahdollisesti oleva kosteus sekä muut epäpuhtaudet. Ensin molekyyliseula lämmitettiin puolen tunnin ajaksi ainoastaan 250 °C:seen. Tämä sen takia, että vettä ehtii poistua molekyyliseulasta, jolloin vesitermistä vauriota tulee korkeissa lämpötiloissa vähemmän. Itse puhdistus tapahtuu 1 tunnin aikana 550 °C:ssa. Se on lämpötila, jossa epäpuhtauksien pitäisi täysin irrota. Kuitenkin tämän jälkeen molekyyliseulaa lämmitettiin tunnin ajan 650 °C:ssa, jotta voitaisiin olla varmoja siitä, että kaikki epäpuhtaudet irtoavat, tai ettei niitä ainakaan irtoa näytteen irrotuksen yhteydessä. Tämän lisäksi kosteusansan ympärille asetettiin nestetyyppihaude, jonka avulla parannetaan erityisesti kosteuden irtoamista molekyyliseulasta.

Kaiken tämän aikana seurataan linjaston painetta painemittareista. Niiden avulla nähdään selkeästi, jos molekyyliseula vuotaa tai regenerointi ei ole täysin toiminut lämmitysten jälkeen. Kun paine nousee, se merkitsee sitä, että molekyyliseulasta vielä irtoaa jotain. Kun molekyyliseula oli tyhjennetty, puhdistettiin vielä linjasto pumppaamalla tyhjiötä. Ilman tätä epäpuhtaudet jäisivät linjastoon ja pahimmassa tapauksessa imeytyisivät takaisin seuraavaan puhdistukseen tuotuun molekyyliseulaan. Toimintakäsikirja menetelmästä löytyy liitteestä 2.

6.2 Näytteen käsittely HASE-linjalla

HASE-linjaa käytetään ajoituslaboratoriossa pääasiassa näytteen irrottamiseen molekyyliseulasta, näytteen puhdistamiseen sekä näytteen grafitointiin. Kuten regenerointi-linjassakin, HASE-linjalla työskentely aloitettiin molekyyliseulan kiinnittämisen jälkeen tyhjiön luonnilla pumppaamalla linjastoon. Samaan aikaan lämmitettiin uunia, mutta varottiin, ettei molekyyliseula lämpene yli 30 °C:seen. Ensimmäisenä lämpötilana tässäkin käytettiin 250 °C, jotta vesitermistä vauriota syntyy mahdollisimman vähän korkeissa lämpötiloissa.

Kun uuni oli lämmennyt 250 °C:seen ja tyhjiö oli tarpeeksi hyvä, asetettiin kosteusansan päälle nestetyyppihaude ja molekyyliseulakin voitiin avata. Molekyyliseulasta imettiin varovasti sinne kertynyt ylimääräinen kaasua. Paine pidettiin tämän jälkeen tietyssä lukemassa, jotta näytteen irtoaminen molekyyliseulasta olisi tarpeeksi tehokasta. Molekyyliseulaa ei siis koko ajan imetä pumppuun, vaan kun oli saavutettu tietty paine, suljettiin pumppuun menevä venttiili. Muuten osa näytteestä saattaisi imeytyä pumppuun.

Puolen tunnin kuluttua lämpötila asetettiin 550 °C:seen, joka on lämpötila jossa näyte irtoaa kunnolla molekyyliseulasta. 550 °C:ssa molekyyliseulaa pidettiin 2 tuntia, jotta saadaan mahdollisimman suuri osa näytteestä irti. Tämän jälkeen suljettiin molekyyliseulan venttiili sekä eräs toinen venttiili, jotta saatiin näyte jäämään kosteusansaan ja venttiili kvartsiansalla oli auki. Näiden kahden ansan välillä suoritettiin näytteen puhdistus.

Puhdistus aloitettiin vaihtamalla nestetyyppihaude etanolihauteeseen. Etanolihauteessa oli nimensä mukaisesti teknistä etanolia, jonka sekaan oli kaadettu nestetyyppiä, niin että hauteen lämpötilaksi saatiin noin $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tämä etanolihauide siirrettiin nestetyyppihauteen tilalle kosteusansan ympärille. Täten CO_2 irtosi jäädästä ja sublimoitui, mutta kuitenkin vesi pysyi jäädä ja jäi kosteusansa. Nestetyyppihaude asetettiin kvartsiansan päälle, jolloin kaasumainen CO_2 härmistyi sinne. Tämän jälkeen suljettiin kosteusansan ja kvartsiansan välinen venttiili ja poistettiin nestetyyppihaude kvartsiansan päältä. Kaasumainen näyte oli kvartsiansassa, jossa on painemittari, jonka avulla voidaan ohjelmistossa laskea hiilimäärän. Yleensä tästä kaasusta otettiin pieni määrä vielä $d^{13}\text{C}$ mittausta varten ja loput siirrettiin grafitoitavaksi. Toimintakäsikirja menetelmästä löytyy liitteestä 3.

6.3 Näytteen grafitointi

Näytteen grafitoinnissa tarkoituksena on pelkistää puhdistetusta hiilidioksidinäytteestä hiili grafiitiksi. AMS-analyysiä varten hiilen on oltava grafiittina, vaikka tulevaisuudessa mittaus voidaankin suorittaa suoraan puhdistetusta hiilidioksidinäytteestä. Hiilidioksidinäytteen grafitointiin käytettiin puhdasta sinkkiä sekä rautaa. Sinkkiä punnittiin ulkohaalkaisijaltaan 6 mm leveään ja 60 mm pitkään kvartsiputkeen n. 200 mg. Rautaa punnittiin ohueen ja 50 mm pitkään kvartsiputkeen 4 - 5 mg.

HASE-linjassa voitiin grafitoida kerrallaan 4 näytettä. Grafitointi kesti yleensä noin 4 - 5 tuntia, minkä takia usein näytteet jätettiin grafitoitumaan yön yli. HASE-linjassa käytettävä ohjelmisto sääti uunien lämpötilat automaattisesti ja havaitsi, kun grafitointi on valmis.

Ennen varsinaista grafitointia grafitointireagenssit puhdistettiin. Puhdistuksen aikana grafitointireagensseja paahdettiin alipaineessa yhden tunnin ajan. Puhdistuksen jälkeen kaikki oli valmista näytteen siirtoa varten. Valmis puhdistettu hiilidioksidinäyte siirrettiin grafitointireaktoriin nestetyypen avulla. Kun näyte oli reaktorissa, sen venttiili suljettiin. Jokaisessa grafitointireaktorissa oli oma painemittarinsa, jonka avulla ohjelmisto ja työntekijä näkivät, koska grafitointi on valmis. Sen lisäksi niiden avulla voitiin havainnoida jo ennen grafitoinnin aloitusta, jos reaktorissa olevista kvartsiputkista toinen oli huonosti kiinni ja vuosi.

Grafitoinnissa ensin lämmitettiin yhden tunnin ajan kvartsiputkea, jossa oli sinkki. Sinkin avulla hiilidioksidi pelkistettiin hiilimonoksidiksi. Tunnin kuluttua käynnistyi toisen kvartsiputken päällä ollut uuni ja raudan avulla hiilimonoksidi pelkistettiin grafiitiksi. Tämän aikana paine alkoi laskea. Kun paine laski tietyn arvon alapuolelle, voitiin todeta grafitoinnin sujuneen hyvin. Ohjelmisto havainnoi grafitoinnin päättymisen paineen laskun avulla. Kun paine oli laskenut tarpeeksi, se hiukan nousi jälleen, minkä jälkeen ohjelmisto sammutti uunit. Jos paine ei laskenut tarpeeksi, ohjelmisto jatkoi grafitointia 10 tuntia, jonka jälkeen se sammutti uunit paineen korkeudesta huolimatta. Jos paine oli jäänyt korkeaksi, se oli yleensä merkki siitä, ettei grafitointi ollut mennyt loppuun asti. Usein syynä saattoi olla vuoto tai huonosti sujunut näytteen puhdistus. Toimintakäsikirja menetelmästä löytyy liitteestä 4.

Grafitoinnin jälkeen grafiitti puristettiin tiiviisti kohtioon, joka sen jälkeen siirrettiin näytekiekkoon. Näytekiekko on metallinen litteä kiekko, jossa on paikat 40 näytteelle. Näytekiekko on AMS-laitetta varten. Näytekiekko voidaan suoraan asettaa AMS-laitteen ionilähteeseen, jolloin mittauspaikalla näytteisiin ei sinänsä tarvitse koskea.

6.4 Referenssinäytteiden poltto EA:lla

Elemental Analyzeriä käytettiin opinnäytetyötä tehdessä ainoastaan referenssinäytteiden polttoon. Sillä kuitenkin poltettiin monen muunlaisiakin näytteitä. Referenssinäytteitä, joita EA:lla käsiteltiin, olivat diesel, ViriT, oksaalihappo sekä ViriK. Oksaalihapon lisäksi käytetty ViriT on ollut aikoinaan kansainvälinen testinäyte, jota käytetään nykyään joissain paikoissa referenssinäytteenä. ViriK on myös ollut kansainvälisenä vertailunäytteenä ja siksi sitä käytetään referenssinäytteenä, mutta vähemmän kuin ViriT:tä. Diesel oli hyvä nollanäyte, koska siinä oli ainoastaan pieniä määriä C-14:ta. Näytteet käsiteltiin EA:lla, koska ne olivat kaikki kiinteitä tai nestemäisiä näytteitä. HASE-linjaan tarvittiin kuitenkin kaasumainen hiilidioksidinäyte.

EA:lla käsiteltävät näytteet punnittiin pieniin tinakuppeihin. Nestemäisien näytteiden kohdalla punnitukseen sijaan näytettä lisättiin ruiskun avulla tietty määrä. Näytekoot olivat pieniä. Esimerkiksi nestemäistä dieseliä mitattiin ruiskun avulla tinakuppiin noin 2 µl. Kupit suljettiin hyvin, jottei näyte pääse haihtumaan.

EA:ssa on sisällä kaksi reaktoriputkea, joissa näytteen palaminen tapahtuu. Ensimmäisen reaktorin käyttölämpötila on 1020 °C ja toisen 650 °C. Jos lämpötilat eivät olleet oikeat, ne nostettiin hitaasti oikeaan lämpötilaan (100 °C/h). Myös sammuttamisen yhteydessä lämpötila laskettiin yhtä hitaasti. Jos lämpötilaa nostetaan tai lasketaan liian nopeasti, voivat reaktoriputket haljeta. Reaktoriputkien jälkeen on kaasukromatografiuuni, jonka lämpötila oli 50 °C ja filamentti jonka lämpötila oli 180 °C.

Yhden näytteen poltto kesti 190 - 200 sekuntia. Tässä ajassa on mukana myös aika, jonka näyte kulki kaasukromatografian läpi. Näytteestä syntynyt CO₂ kerättiin talteen ampulliin tai se voitiin siirtää kupariputkea pitkin suoraan HASE-linjaan. Ajoa voitiin seurata reaaliajassa laitteeseen liitetystä tietokoneesta. Kuvaajasta voitiin havainnoida esimerkiksi typpi- ja hiilidioksidipiikkien korkeutta. Jo pelkästään hiilidioksidipiikin korkeuden perusteella voitiin arvioida näytteen kokoa ja sitä, oliko sitä riittävästi grafitointia varten. Toimintakäsikirja menetelmästä löytyy liitteestä 5.

7 Työn suunnittelu ja toteutus

Ajoituslaboratorion HASE-linja on suhteellisen uusi laitteisto, ja tämän takia oli tarkastettava, että sen avulla tuotetut näytteet olivat hyviä. Samalla kehitettiin menetelmää ja laitteistossa käytettävää ohjelmistoa.

7.1 Suunnittelu

Ensimmäiseksi suunniteltiin, että kootaan uusia molekyyliseuloja. Ajoituslaboratoriolla oli suhteellisen vähän vanhempia molekyyliseuloja, ja menetelmän kehityksen ohella näytteiden oton tehokkuutta haluttiin kasvattaa. Tätä tarkoitusta varten tarvittiin paljon enemmän molekyyliseuloja käyttöön. Ne haluttiin testata hyvin ennen kunnollista käyttöönottoa. Molekyyliseuloista tultaisiin testaamaan niiden vuotoa, lämpökestävyyttä sekä näytteenottoa ja näytteenirrotuskykyä. Haluttiin varmistua, että molekyyliseulat kestäisivät lämpötilat, joita käytettiin menetelmässä, sekä ettei niiden varastointikyky heikkene tai näytteen irrotuksen jälkeen ilmene muisti-ilmiötä.

Seulojen jälkeen haluttiin testata itse HASE-linjan vuotoja. Haluttiin varmistaa, ettei vuodosta aiheudu ongelmia molekyyliseuloja testattaessa. Sen jälkeen vuodot tukittaisiin ja siirryttäisiin tutkimaan HASE-linjan uunien lämpötilojen tasaisuutta sekä sitä, ovatko uunit oikeasti samassa lämpötilassa kuin ohjelmisto ilmoittaa niiden olevan.

7.2 Toteutus

7.2.1 Molekyyliseulojen kokoaminen ja testaus

Työt aloitettiin kokoamalla uusia molekyyliseuloja. Niihin laitettiin kaikista aiemmista malleista hyväksi todetut osat. Aluksi molekyyliseulojen kvartsiputket pestiin vedellä sekä asetonilla ja paahdettiin uunissa 650 °C:ssa, jolloin kaikki pöly ja muu lika poistui. Tämän jälkeen metalliosat ja teflonosat pestiin vedellä ja asetonilla ultraäänihauteessa ja kuivattiin uunissa noin 100 °C:ssa. Kun kaikki osat olivat puhtaita, voitiin kokoaminen aloittaa. Kokoamisessa oli otettava huomioon kvartsin hauraus kiristämisen yhteydessä. Tämän lisäksi ongelmia aiheuttivat väärän kokoiset kvartsiputket.

Kun molekyyliseulat saatiin koottua, niiden vuotoja alettiin testata. Vuodot testattiin HASE-linjan painemittareiden ja vakuumin avulla. Kun molekyyliseula todettiin pitäväksi, voitiin sen sisälle laittaa seulamateriaali sekä kvartsivilla, joka piti seulamateriaalin paikoillaan. Valmiit molekyyliseulat voitiin sen jälkeen regeneroida ensimmäisen kerran. Tässä vaiheessa ongelmia aiheutti pesusta joihinkin osiin jäänyt aseton.

Uudelle molekyyliseulalle tarkoitetun regeneroinnin jälkeen jokaiselle molekyyliseulalle tehtiin vielä normaali regenerointi. Sen jälkeen ne olivat valmiita näytteiden keräämiseen. Seuloille tehtiin vielä testejä, joissa niihin otettiin standardia tiedetty määrä, minkä jälkeen se irrotettiin niistä normaalilla menetelmällä ja näyte käsiteltiin kuten kaikki näytteet. Sillä varmistettiin, ettei näytteeseen tule missään vaiheessa molekyyliseulan takia saastumista ja että se irtoaa kokonaan ja molekyyliseula ottaa itseensä tarpeellisen määrän näytettä. Tämän jälkeen seuloista yritettiin vielä saada jotain irti kokeilemalla irrottaa näyte normaalilla menetelmällä.

7.2.2 HASE-linja

Samalla kun molekyyliseuloja koottiin ja testattiin, testattiin myös HASE-linjan vuodot. Niitä ei löytynyt, joten linjaa voitiin käyttää normaalisti. Jossain vaiheessa huomattiin kuitenkin, että osa näytteistä näyttäisi katoavan jonnekin. Ymmärrettiin että jossain vaiheessa linjaston sisään on joutunut toisissa töissä käytettyä absorbanttia. Tämän takia linjasto jouduttiin purkamaan ja jokainen osa puhdistettiin. Kasauksen jälkeen oli kova työ saada linja jälleen pitäväksi ja havaita vuotavat kohdat. Tässä kuitenkin onnistuttiin hyvin ja näytteitä voitiin jälleen valmistaa linjastossa.

Samaan aikaan testattiin myös uunien lämpötilojen tasaisuus sekä se, pitävätkö mittarien lukemat paikkansa ohjelmistossa. Mittaus suoritettiin manuaalisella mittarilla, joka asetettiin uuniin, ja uunin eri kohtien lämpötilat mitattiin säännöllisin välein. Huomattiin, että uunien lämpimin kohta keskellä oli suhteellisen lyhyellä alueella, ja tämän takia molekyyliseulojen ja grafitoinnissa käytettyjen kvartsiputkien sijaintiin uunissa kiinnitettiin enemmän huomiota. Esimerkiksi molekyyliseuloille tarkoitettussa 18 cm pitkässä uunissa 4 cm:n syvyydessä lämpötila oli 417 °C, kun uunin lämpötilaksi oli asetettu 550 °C. Uunin keskikohdassa lämpötila oli 516 °C. Tarkempi taulukko uunin lämpötilaprofiilista on taulukossa 1. Haluttiin varmistaa, että molekyyliseuloissa seulamateriaali ja grafitointireagenssit olivat juuri oikeassa lämpötilassa. Tämän lisäksi huomattiin, etteivät grafitointireaktioiden uunien lämpötilat olleet aivan sitä, mitä ohjelmisto ilmoitti niiden olevan. Uunien lämpötilat ohjelmistossa säädettiin paremmaksi, jolloin grafitointireagenssit olivat aina oikeassa lämpötilassa grafitoinnin eri vaiheissa.

Taulukko 1. Uunin 1 lämpöprofiili. Uunin lämpötila asetettiin 550 °C:seen ja lämpötilat mitattiin 1 cm:n välein manuaalisella mittarilla.

Syvyys (cm)	Lämpötila (°C)
1	173
2	335
3	373
4	417
5	459
6	487
7	505
8	512
9	516
10	515
11	510
12	497
13	477
14	448
15	416
16	419
17	389
18	318

Grafitoiteja tehdessä huomattiin, että suurempi määrä rautajauhetta aiheutti usein paremman grafitoitumisen. Tämän takia rautajauheen määrää nostettiin pysyvästi. Sinkkijauheen määrä pysyi samana, koska se selkeästi riitti eikä sitä juurikaan enempää olisi edes kvartsiputkeen mahtunut. Grafitointireaktoreissa oli muutamia vuotoja, jotka kuitenkin saatiin helposti korjattua.

Alusta asti poltetut referenssinäytteet siirrettiin EA:lta HASE:lle linjastojen välistä kupariputkea pitkin. Toiseen näytekiekkoon referenssinäytteitä käsitellessä huomattiin, että pieni osa näytteistä katosi matkalle. Aluksi luultiin vian olevan referenssinäytteiden poltossa. Kun tulokset näytekiekosta kuitenkin tulivat, huomattiin että sillä kerralla kupariputkea pitkin tulleet näytteet antoivat outoja lukemia. Näistä lukemista on tarkemmin luvussa 8 Tulokset ja niiden tulkinta. Oletettiin, että kupariputki vuotaa jostain, ja kaikki seuraavat referenssinäytteet siirrettiin EA:lta HASE:lle ampullien avulla. Kupariputken vikaa ei ehditty korjaamaan opinnäytetyön aikana, joten vuodosta ei voida olla varmoja. Tulokset tästä eteenpäin kuitenkin olivat hyviä, joten vika selkeästi oli kupariputkessa.

7.2.3 Referenssinäytteen käsittely

HASE-linjan luotettavan toiminnan varmistamiseksi mitattiin useita referenssinäytteitä. Näytteet poltettiin, puhdistettiin ja lopuksi grafitoitiin. Toiminta oli siis sama kuin oikean näytteen kanssakin, mutta seulasta irrottamisen sijaan näytteet poltettiin EA:lla. Hiilen massa näytteissä oli noin 1 mg. Tämäkin on jälleen sama, johon oikeiden näytteiden määrä pyrittiin saamaan. Referenssinäytteiden avulla pyritään tarkastamaan, että menetelmä toimii halutulla tavalla, eikä näytteiden käsittelyssä tapahdu mitään väärää.

EA:lla yritettiin polttaa myös puhdasta hiiltä, mutta siinä ei onnistuttu. Myöhemmin laitteesta poistettiin osa, jonka tarkoituksena oli estää epäpuhtauksien pääsy laitteiston sisään. Tämän jälkeen laitteella onnistuttiin polttamaan näytteitä, joiden poltto ei aiemmin onnistunut. Puhtaan hiilen polttaminen siis olisi voinut toimia, mutta sitä ei enää ehditty testaamaan.

Normaaleiden referenssinäytteiden lisäksi kerättiin poltettua referenssinäytettä puhdistettuun molekyyliseulaan. Tällä testattiin seulan imukykyä, muistiefektiä sekä sitä, aiheuttaako seula muutoksia näytteeseen.

7.2.4 Ohjelmisto

Käytettävä ohjelmisto oli ollut käytössä suhteellisen vähän aikaa, joten siinä oli jonkin verran hienosäätöä. Ongelmia aiheuttivat pienet ohjelmistovirheet, päivitykset sekä talviaikaan siirtyminen. Suurimmaksi osaksi kaikki saatiin kuitenkin nopeasti korjattua eivätkä viat usein edes vaikuttaneet työhön. Samalla helposti muokattavaa ohjelmistoa muokattiin niiden tarpeiden mukaan, joita ilmeni työn ohella.

8 Tulokset ja niiden tulkinta

Tässä osiossa esitellään merkittävimmät työn tulokset. Tarkemmat tulostaulukot löytyvät liitteestä 6. Kunkin näytekiekon näytteiden tuloksista laadittiin kuvaajat. Poikkeuksen muodostivat diesel ja ViriT, joita kussakin näytekiekossa oli niin vähän, että molemmista laadittiin kuvaajat, joissa on kaikkien näytekiekkojen tulokset yhdessä. ViriK:sta oli vain kaksi mittaustulosta, joten siitä ei tehty minkäänlaista kuvaajaa.

Kuvaajiin päätettiin laskea valvontakorttimallia soveltaen luotettavuusrajat. Jos pituusvaihteluihin vaikuttaa ainoastaan satunnaisvirhe, on rajojen sisäpuolella tilastollisesti arvioiden 95 % mitatuista näytteistä. [11, s. 39.]

Tuloksista laskettiin myös student t-testin avulla mahdollinen systemaattinen virhe. T-arvo laskettiin kaavan 1 avulla. Kaavassa 1 \bar{x} = keskiarvo, μ = tunnettu arvo, n = näytteiden määrä ja s = keskihajonta.

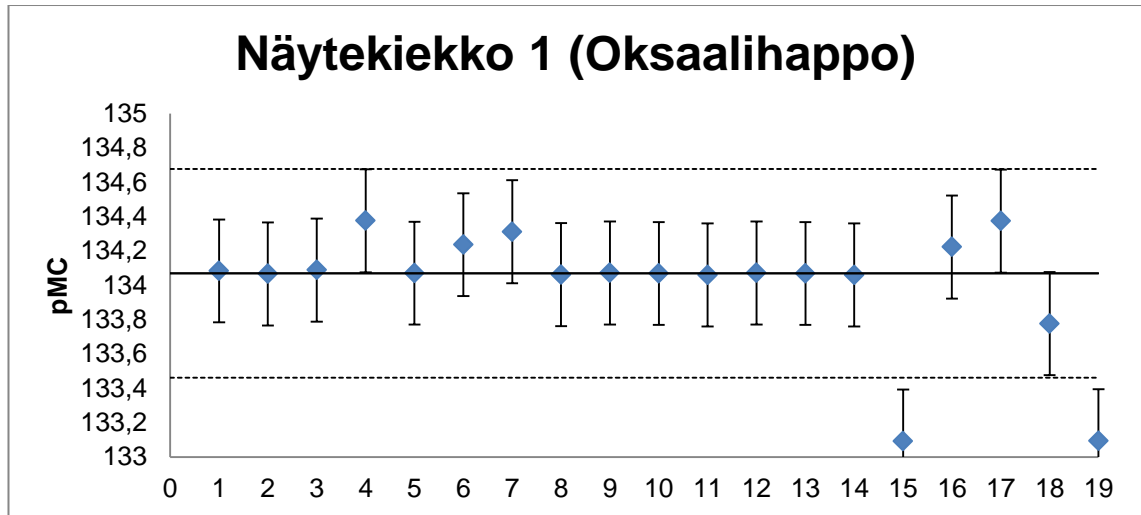
$$t = |\bar{x} - \mu| * \frac{\sqrt{n}}{s} \quad (1)$$

$$\text{luottamusväli} = \mu \pm 2 * \sigma \quad (2)$$

Kaavassa 2 μ merkitsee kirjallisuusarvoa ja σ keskihajontaa. Tuloksista tehdyissä kuvaajissa vaakasuora yhtenäinen viiva kuvaa näytteen kirjallisuusarvoa ja katkoviivat kuvaava 95 %:n luottamusväliä. Kuvaajissa x-akselilla on näytteen numero ja y-akselilla näytteen tulos pMC:nä. Tulospisteisiin merkittiin virherajat pystyviivalla.

8.1 Ensimmäisen näytekiekon tulokset

Ensimmäisessä näytekiekossa oli mukana 19 oksaalihapporeferenssinäytettä, joista 4 oli otettu molekyyliseulasta. Näiden lisäksi näytekiekossa oli 6 ViriT:tä sekä 2 dieseliä, joista molemmista yksi oli otettu molekyyliseulasta. Tällä haluttiin varmistaa molekyyliseulojen toiminta sekä se, etteivät ne vaikuta tuloksiin. Kuvassa 9 nähdään oksaalihaapon tuloksista piirretty kuvaaja.



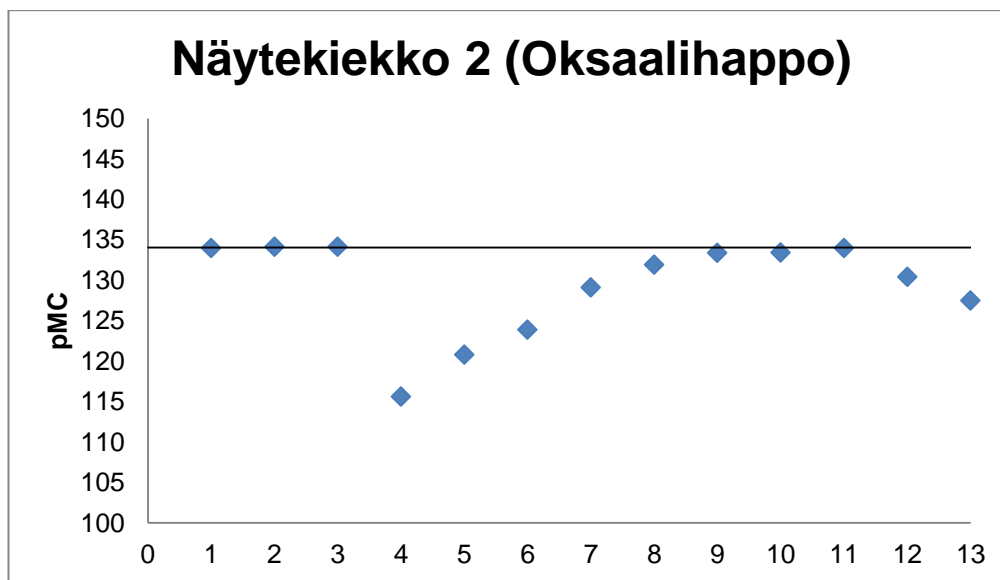
Kuva 9. Ensimmäisen näytekiekon oksaalihapporeferenssinäytteen tulokset.

Ensimmäisessä näytekiekossa mukana olleet oksaalihapot onnistuivat hyvin. Ainoastaan kaksi näytettä oli luottamusvälien ulkopuolella. Toinen selkeästi pienemmistä tuloksista tuli näytteestä, joka oli irrotettu molekyyliseulasta. Muut kolme molekyyliseulan kautta irrotettua näytettä kuitenkin antoivat parempia tuloksia, joten voidaan olettaa, etteivät pienemmät tulokset johdu molekyyliseulasta. Molekyyliseulan läpi kierrätetyt näytteet ovat tässä kuvaajassa näytteet numero 16, 17, 18 ja 19.

Oksaalihappojen keskihajonta oli 0,30 pMC. Tämä on hiukan suurempi kuin humuksien vastaava. Näytekiekon 2 tulokset eivät vaikuta tähän arvoon, koska ne jätettiin huomiotta laskua tehtäessä.

8.2 Toisen näytekiekon tulokset

Toisessa näytekiekossa oli mukana 13 oksaalihapporeferenssinäytettä sekä yksi ViriT ja diesel. Kuvassa 10 nähdään oksaalihapon tuloksista piirretty kuvaaja.



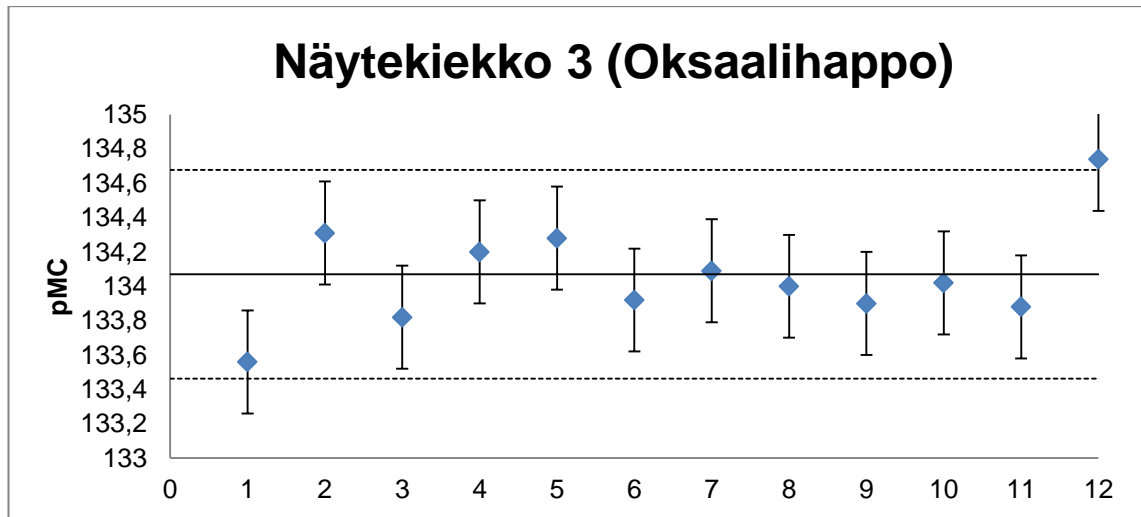
Kuva 10. Toisen näytekiekon oksaalihapporeferenssinäytteen tulokset.

Kuvaajasta voidaan huomata, että neljänestä näytteestä eteenpäin tulokset ovat selkeästi pienempiä, kuin kirjallisuusarvo on. Tulokset aiheutti viallinen kupariputki EA:n ja HASE-linjan välillä. Näytteet 1 - 3 siirrettiin puhdistukseen ja grafitoitavaksi ampullin avulla, ja tämän takia ne onnistuivat paremmin. Kuvaajan ei lisätty 95 %:n luottamusväliä, koska se ei olisi erottunut tulosten vaihtelun takia ollenkaan kirjallisuusarvoa kuvaavasta viivasta. Näytekiekossa 2 mukana olleiden oksaalihappojen tulokset jätettiin huomiotta laskettaessa oksaalihapoille keskihajontaa, keskivirhettä, luottamusrajoja sekä t-testiä. Tämä siksi, että virhe oli niin selkeä ja sen lähde tiedettiin.

Näytekiekossa mukana olleet ViriT:t kuitenkin onnistuivat hyvin. Tämä siksi, että nekin oli polton jälkeen siirretty puhdistettavaksi ja grafitoitavaksi ampullin avulla. Diesel kuitenkin siirrettiin kupariputkea pitkin, kuten usea oksaalihappo tässä näytekiekossa, ja mitä luultavimmin se aiheutti suuren tuloksen dieselille.

8.3 Kolmannen näyttekiekon tulokset

Kolmannessa näyttekiekoissa oli mukana 12 oksaalihapporeferenssinäytettä sekä kaksi ViriT:tä ja kaksi dieseliä. Kuvassa 11 nähdään oksaalihapon tuloksista piirretty kuvaaja.

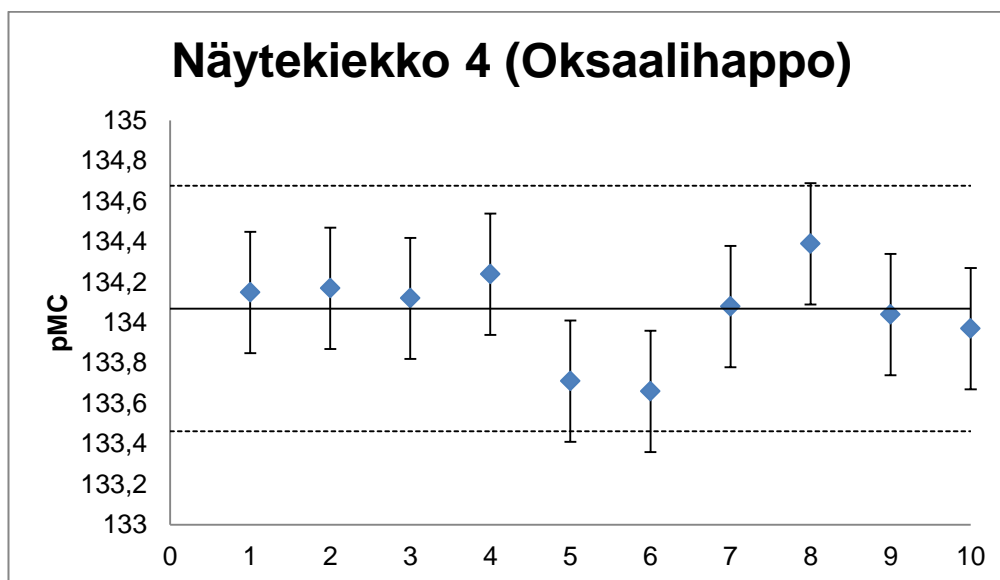


Kuva 11. Kolmannen näyttekiekon oksaalihapporeferenssinäytteen tulokset.

Kolmannen näyttekiekon tulokset osuivat hyvin 95 %:n luottamusrajojen sisään. Ainoastaan yksi näyte on hiukan yli sen. Kuitenkin sekin oli vain 0,6 pMC suurempi kuin kirjallisuusarvo.

8.4 Neljännen näytekiekon tulokset

Neljännessä ja viimeisessä näytekiekossa oli mukana 10 oksaalihapporeferenssinäytettä sekä kaksi ViriT:tä ja yksi diesel. Kuvassa 12 nähdään oksaalihapon tuloksista piirretty kuvaaja.



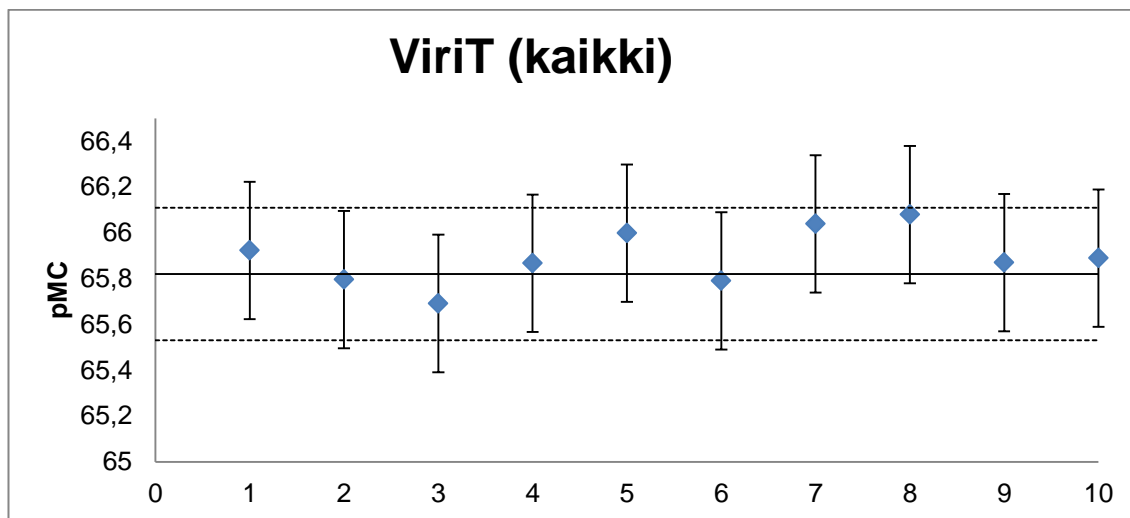
Kuva 12. Neljännen näytekiekon oksaalihapporeferenssinäytteen tulokset.

Neljännessä näytekiekossa tulokset olivat hyviä. Yksikään tuloksista ei mennyt 95 %:n luottamusvälin ulkopuolelle.

Oksaalihapoista laskettiin t-arvo, joka oli 0,698549 pMC. T-jakaumataulukosta 0,05 merkitsevyystasosta otettu arvo oli 2,021. Laskettu t-arvo oli pienempi kuin taulukkoarvo, joten tuloksissa ei ole systemaattista virhettä.

8.5 Dieselin, ViriT:n ja ViriK:n tulokset

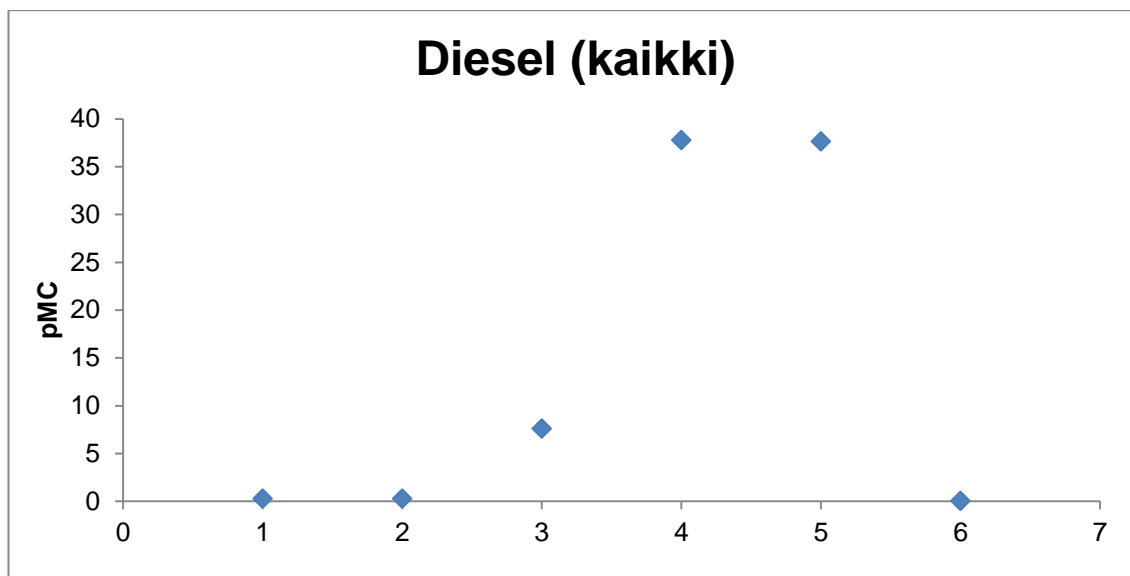
Humuksen tulokset käsiteltiin samoin kuin oksaalihapon tuloksetkin. Kuvassa 13 nähdään humuksen tuloksista piirretty kuvaaja. Kuvassa 14 on dieselin tuloksista piirretty kuvaaja.



Kuva 13. Kaikkien näytekiekkojen ViriT-näytteiden tulokset.

ViriT-näytteet osuivat hyvin lähelle kirjallisuusarvoa. Keskihajonta ViriT-näytteillä oli vain 0,14 pMC. Se oli hiukan parempi kuin kaikilla oksaalihapoilla, vaikkakin näytemäärät olivat pienempiä. Myös ViriT:n kiinnittäminen ja irrottaminen molekyyliseulasta onnistuivat hyvin. Tulosta ei selkeästi erota muiden näytteiden joukosta. Tässä kuvaajassa molekyyliseulan kautta kierrätetty näyte on numero 10.

ViriT:stä laskettiin t-arvo, joka oli 1,083174 pMC. T-jakaumataulukosta 0,05 merkitsevyydestä otettu arvo oli 2,228. Laskettu t-arvo oli pienempi kuin taulukkoarvo, joten tuloksissa ei ole systemaattista virhettä.



Kuva 14. Kaikkien näytekiekkojen diesel näytteiden-tulokset.

Dieselin kuvaajasta voidaan huomata, että kaksi tulosta on selkeästi muita korkeampia. Näiden kohdalla oli näytteiden valmistuksen aikana tapahtunut jotain. Myös kolmas näyte on paljon suurempi kuin kolme pienintä ja se johtuu viallisesta kupariputkesta siirrettäessä näytettä poltosta grafitointiin. Koska diesel ei sisällä C14-isotooppia, sen arvona voidaan pitää 0 pMC ja tämän takia kuvaajaan ei lisätty viivaa kirjallisuusarvolle.

ViriK:sta saatiin mitattua ainoastaan 2 tulosta. Tämän takia siitä ei tehty kuvaajaa. Tuloksiksi saatiin 0,09 pMC sekä 0,89 pMC. Molemmat näytteet olivat neljännessä näytekiekossa. ViriK:n kirjallisuusarvo on 0,0576 pMC, joten kumpikin tuloksista on hyvin lähellä kirjallisuusarvoa.

Dieselistä ja ViriK:sta ei laskettu student t-testiä. Dieselistä sitä ei laskettu, koska tulokset erosivat toisistaan huomattavasti. ViriK:sta student t-testiä ei laskettu, koska tuloksia oli vain kaksi.

9 Yhteenveto

Opinnäytetyön tavoitteena oli varmistaa C-14-näytteidenkäsittelylinjaston toiminta, esitellä laitteisto ja varmistaa menetelmän toiminta. Näytteidenkäsittelylinjan toiminta varmistettiin erilaisilla vuototesteillä, uunien lämpötiloja kalibroimalla, näytteitä käsittelemällä ja niiden tuloksia tarkastelemalla. Menetelmän toiminta varmistettiin tekemällä ja mittaamalla useita referenssinäytteitä.

Opinnäytetyötä tehtäessä huomattiin, että ohjelmiston kanssa tuli muutamia ongelmia, jotka tosin olivat yleensä erittäin vähäpätöisiä. EA:lta HASE-linjaan kupariputkea pitkin tulevan näytteen siirto ei ensimmäisen näytekiekon jälkeen enää toiminut, eikä sitä ehditty korjaamaan ennen opinnäytetyön loppua. Useiden referenssinäytteiden mittauksen jälkeen nähtiin, että menetelmä ja laitteistot toimivat hyvin. Tuloksissa ei havaittu systemaattista virhettä. Mitään suurempia ongelmia ei syntynyt, ja pienemmätkin saatiin korjattua nopeasti opinnäytetyön suorituksen aikana. Vain muutama pieni ongelma jäi korjaamatta, mutta ne onnistuttiin ohittamaan ja luultavasti ne tullaan korjaamaan pian opinnäytetyön jälkeen.

Projektissa mukana olo oli erittäin hienoa ja projekti oli erittäin mielenkiintoinen. Suurimmaksi harmituksen aiheeksi jäikin työstä poistuminen.

Lähteet

- 1 Luonnontieteellisen keskusmuseon historiaa. 2010. Verkkodokumentti. Luonnontieteellinen keskusmuseo, Helsingin yliopisto. <<http://www.luomus.fi/keskusmuseo/historia/index.htm>> Luettu 12.12.2012.
- 2 HASE - The Helsinki adaptive sample preparation line. 2011. Verkkodokumentti. Palonen, V. Pesonen, A. Herranen, T. Tikkanen, P. & Oinonen, M. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X12005836>> Luettu 18.3.2013.
- 3 The 14C Method. Verkkodokumentti. Higham. <<http://www.c14dating.com/int.html>> Luettu 12.12.2012.
- 4 Molecular sieve sampling of CO₂ from decomposition of soil organic matter for AMS radiocarbon measurements. 2010. Verkkodokumentti. Hämäläinen, K. Fritze, H. Jungner, H. Karhu, K. Oinonen, M. Sonninen, E. Spetz, P. Tuomi, M. Vanhala, J. & Liski, J. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X09011483>> Luettu 18.3.2013.
- 5 Hiilen kierto. Verkkodokumentti. Suomen metsäyhdistys ry. <<http://carbon.tjhosting.com/smy/carbon.nsf/hcpages/suomiframe>> Luettu 29.8.2012.
- 6 Campbell & Reece. 2005. Biology, Seventh edition. San Francisco: Pearson Education.
- 7 Karttunen, H. Koistinen, J. Saltikoff, E. & Manner, O. 2002. Ilmakehä ja sää. Vaasa: Ursa.
- 8 WMO: Vuosi 2011 mahtuu kymmenen lämpimimmän joukkoon. 2011. Verkkodokumentti. Ilmatieteen laitos. <ilmatieteenlaitos.fi/tiedote/447769> Luettu 12.12.2012.
- 9 Age calculation. Verkkodokumentti. Higham. <<http://www.c14dating.com/agecalc.html>> Luettu 31.1.2013.
- 10 Characterization of chemical composition of fuel biofractions by different analytical techniques. 2012. Verkkodokumentti. Pesonen, A. <<http://urn.fi/URN:NBN:fi-fe201206156009>> Luettu 20.2.2013.
- 11 Jaarinen, S & Niiranen, J. 2005. Laboratorion analyysitekniikka, 5. painos. Helsinki: Edita.

Käytetyt reagenssit

- OXALIC ACID SRM 4990-C
 - N.I.S.T (National Institute of Standards and Technology)
 - Varoitusmerkit: Xn, haitallinen
 - R-lausekkeet: 21/22
 - S-lausekkeet: 24/25

- ViriT
 - Humic Acid

- Diesel
 - Hela 1264 ref. 3
 - Varoitusmerkit: Xn, haitallinen, N, ympäristölle vaarallinen
 - R-lausekkeet: 40-65-66-51/53
 - S-lausekkeet: 36/37-61-62

- Sinkki
 - Merck
 - Powder for analysis
 - Hiukkaskoko: < 45 µm
 - Cas-No: 7440-66-6
 - Lot: 1.08789.0500

- Rauta
 - Ventron
 - R-lausekkeet: 10
 - S-lausekkeet: 16
 - Hiukkaskoko: 6 – 8 µm
 - Pitoisuus: 99,5 %
 - Hiiltä maksimissaan 0,1 %

- Seulamateriaali
 - Supelco Analytical
 - Cas-No: 2-0304
 - Lot: 22863
 - Molecular Sieve 13x 45/60 mesh

- Nestetyyppi

- Asetoni
 - VWR

 - HiPerSolv CHROMANORM for hplc

 - Varoitusmerkit: F, helposti syttyvä, Xn, haitallinen

 - Cat: 20067.320

 - Lot: 11K160508

 - Pitoisuus: 99,9 %


- Etanoli
 - ETAX

 - Altia Oyj

 - Tekninen etanoli

 - Varoitusmerkit: F, helposti syttyvä

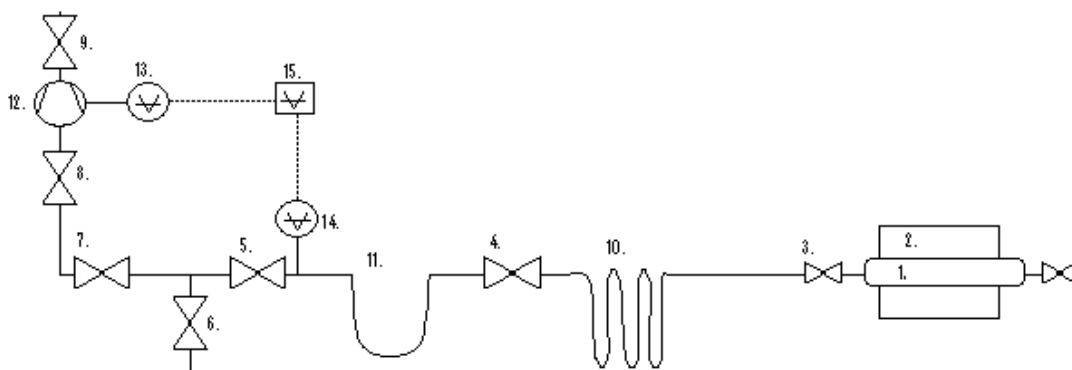
Molekyyliseulan tyhjennys

	TOIMINTAKÄSIKIRJA	Versio	1.0
		Pvm	13.6.2012
Ajoituslaboratorio	Liite C: Radiohiilimenetelmä	Kuvaus	Molekyyliseulan tyhjennys
		Tekijä	KH, JN

1. Käytettävät laitteet ja tarvikkeet

Molekyyliseula 13X 45/60 mesh, 2-0304, Supelco Analytical; huone AK 118
Molekyyliseulalle teetetty hioksellinen lasiputki ja siihen liitettävät metalliosat; huone AK 118
Uuni, Mayer-vastus, 0107, 1UP83970002, 800W, 230V
Vakuumirasvaa, Glisseal, huone AK 118
Vakuumilinja, kuva 1; huone AK 118
Kaasuampulli; huone AK 119
Nestetyyppihaude
Etanolihaude
6 kpl, 9 mm Cajon-liitin; huone AK 118
9 mm vedenkeräysputki; huone AK 118
9 mm U-putki 2 hanalla; huone AK 118
9 mm ulostulo-osa 2 hanalla; huone AK 118
9 mm liitos-osa 1 hanalla; huone AK 118
2 kpl Pirani paineantureita; huone AK 118
1 kpl Pirani keskusyksikkö; huone AK 118
1 kpl paineanturi + Pico ADC-16 muunnin + ohjelmisto; huone AK 118
Kaasuampulli; huone AK 119

2. Kaaviokuva



Kaaviokuva 1 1. molekyyliseulaputki hanoineen, 2. uuni, 3. seulan hana, 4. V1, 5. V2, 6. V3 (liitos kaasuampullille), 7. V4, 8. V5, 9. V6, 10. vedenkeräysputki, 11. U-putki, 12. vakuumpumppu, 13-14. paineanturit, 15. paineantureiden näyttö.

3. Tavoite


Molekyyliseulan avulla voidaan kerätä hiilidioksidinäytteitä radiohiiliajoitusta varten sekä laboratorio- että kenttäolosuhteissa.

4. Toiminta

Kvartsiputken keskiosa täytetään molekyyliseularakeilla. Molemmissa päissä on sintteri, jota vasten molekyyliseularakeet asetetaan. Toiselle puolelle rakeita laitetaan tulppa kvartsivillasta, jotta molekyyliseularakeet pysyvät paikoillaan. Ennen keräystä molekyyliseula pitää tyhjentää. Tämä tapahtuu kaaviokuvan 1 vakuumilinjalla seuraavasti:

1. Varmistetaan, että venttiilit ovat kiinni (V5 voi olla auki).
2. Kiinnitetään seula linjastoon seulan hanat suljettuina.
3. Käynnistetään pumppu sekä painemittarin näyttö. Varmistetaan, että painemittarin näyttö näyttää arvoa mittarille P2.
4. Avataan V4, V2 ja hitaasti V1. Kun P2 on $< 0,01$ mbar, seulasta avataan linjan puoleinen venttiili.
5. Ennen lämmityksen aloitusta otetaan P2 ylös.
6. Lämmitetään 0,5 h ajan $250\text{ }^{\circ}\text{C}$.
7. Lämmitetään 1 h ajan $550\text{ }^{\circ}\text{C}$.
8. Lämmitysten jälkeen otetaan P2 ylös ja asetetaan nestetyyppihaude vedenkeräys-putkeen.
9. Lämmitetään 1 h ajan $650\text{ }^{\circ}\text{C}$.
10. Viimeisen lämmityksen jälkeen otetaan P2 ylös.
11. Suljetaan seulan venttiili ja nostetaan seula pois uunista. Seulaa ei kuitenkaan vielä irroteta linjastosta. Sammutetaan uuni.
12. Puhdistetaan kosteudenkerääjä sekä linjasto pumppaamalla tyhjiötä noin 10 minuutin ajan.
13. Suljetaan V1 ja V2.
14. Irrotetaan seula. Suljetaan V4 ja V5. Sammutetaan pumppu ja painemittarin näyttö.

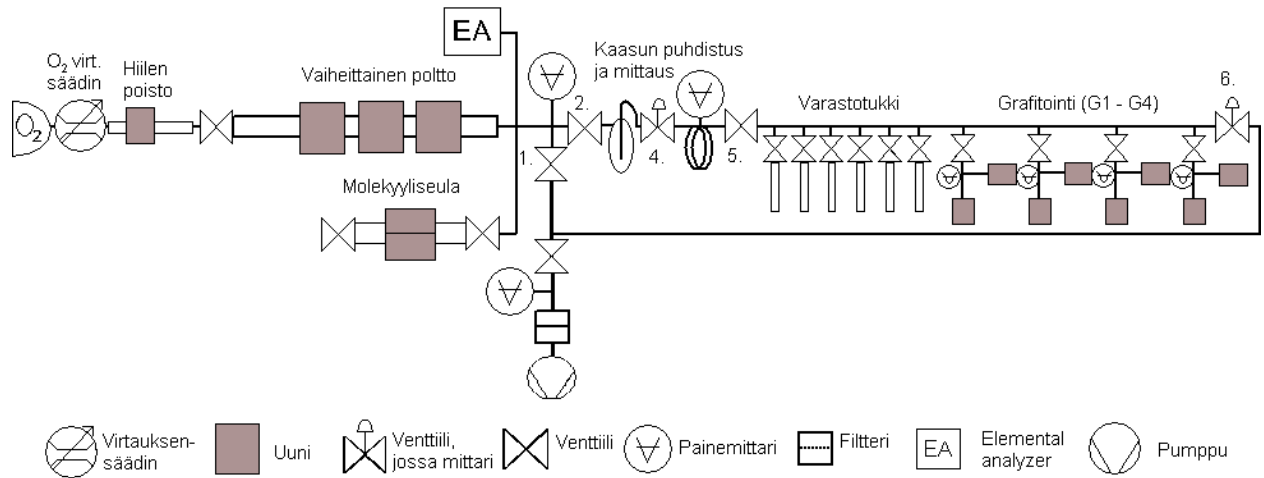
CO₂:n talteenotto molekyyliseulasta ja näytteen puhdistus

	TOIMINTAKÄSIKIRJA	Versio	1.0
		Pvm	4.10.2012
Ajoituslaboratorio	Liite C: Radiohiilimenetelmä	Kuvaus	CO₂ talteenotto molekyyliseulasta, HASE-linja
		Tekijä	VP, JN

Käytettävät laitteet ja tarvikkeet

- HASE linja
- Nestetyyppihaude, 1l
- Etanolihaude -80 - -70 °C, 1l
- Lämpöä eristävät hansikkaat, suojalasit
- Molekyyliseulaputki, jossa CO₂ näyte.
- Toimen kesto noin 3 h.

Kaaviokuva



Kuva 1. 1. KV, 2. V2, 3. Kosteusansassa oleva hana V3, 4. V4, 5. V5 ja 6. V6.

Tavoite

Molekyyliseulan avulla voidaan kerätä hiilidioksidinäytteitä radiohiiliajoitusta varten sekä laboratorio- että kenttäolosuhteissa. Molekyyliseulan sisältämä CO₂ otetaan talteen AMS-määrittystä varten.

Toiminta

Näytekaasun desorptio eli irrotus 13X-molekyyliseulasta:


1. Kytetään molekyyliseulaputki kapeaan paljeputkeen. Huomioi seulan virtaus-suunta, jonka tulee olla seulasta HASE-linjaan. Molekyyliseula ei saa lämmetä yli 30 °C ennen vaihetta 8, jossa seula asetetaan uuniin.
2. Asetetaan uunin 1 lämpötilaksi 250 °C ja laitetaan uuni päälle.
3. Kytetään pumppaus päälle ja pumpataan linja vakuumiin, venttiili KV auki venttiilien V2 ja V6 ollessa kiinni. Molekyyliseulaputken päässä oleva hana pidetään suljettuna. Pumpataan putki vakuumiin.

4. Kun tyhjiö parantunut P1:ssa alle 20 mbar:iin, avataan myös venttiilit V2, V3, V4, venttiilin V5 ollessa suljettuna.
5. Suljetaan venttiili KV. Avataan venttiilit V6 ja V5, jotta kaasu virtaa kosteusansan läpi.
6. Kun tyhjiö on parantunut ($P_0 < 0.01$ mbar) ja uuni saavuttanut 250 °C:n lämpötilan, säädetään V6 asentoon 0.5kk auki.
7. Asetetaan nestetyyppihaude kosteusansan päälle.
8. Avataan hitaasti molekyyliseulan HASE-linjan puoleinen venttiili. Pumpataan kunnes $P_0 < 1$ mbar. Suljetaan V5.
9. Aloitetaan näytteen keräys asettamalla seulaputki uuniin, seulamateriaali tarkasti uunin keskelle. Seulan paikka varmistetaan tartuntapihdeillä. Seulaa pidetään lämpötilassa 250 °C 30 min seulaan kohdistuvan vesitermisen vaurion vähentämiseksi.
10. Asetetaan uunin lämpötilaksi 550 °C (toteutunut lämpötila uunin sisällä 530 °C). Seulan tulee olla noin 550 °C lämpötilassa 2 h, jotta suurin osa näytteestä saadaan irti seulamateriaalista.
11. Suljetaan venttiili V2. Suljetaan molekyyliseulan venttiili. CO₂-näyte on nyt venttiilien V2 ja V5 välisessä tilassa.
12. Asetetaan uuni 1 pois päältä.

CO₂ puhdistus:

1. Vaihdetään LN (liquid nitrogen) haude -80 - -70 °C etanolihauteeseen.
2. Tarkkaillaan painetta P3:ssa, odotetaan noin 15 min kunnes paine tasoittuu. Kirjataan P3 painelukema ylös.
3. Asetetaan LN haude V4 ja V5 väliseen kvartsiputkeen.
4. Odotetaan noin 5 min kunnes paine tasoittuu.
5. Asetetaan V6 asentoon 0.25kk auki. Suljetaan varastotukin muut venttiilit.
6. Avataan venttiili V5. Pumpataan tilavuuden kaasut pumppuun kunnes P0 < 0.1mbar, CO₂ jää kvartsiputkeen.
7. Suljetaan venttiilit V4 ja V5. Poistetaan LN-haude. Merkitään P3-lukema. Excel laskee hiilimäärän tämän perusteella.
8. Venttiilien V4 ja V5 välinen tilavuus sisältää nyt CO₂-näytteen. Näytteestä otetaan yleensä pieni osa d13C-mittausta varten, jonka jälkeen näyte joko varastoidaan ampulliin tai mieluiten siirretään grafitointireaktoriin grafitointia varten.

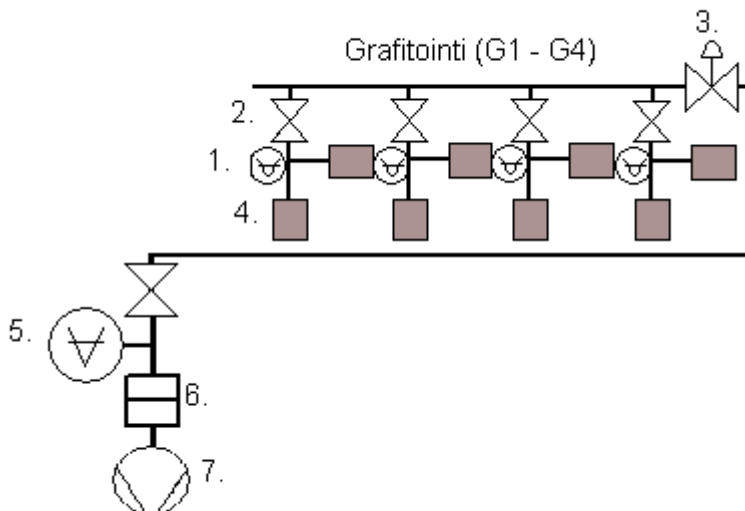
Grafitointi

	TOIMINTAKÄSIKIRJA	Versio	1.0
		Pvm	4.10.2012
Ajoituslaboratorio	Liite C: Radiohiilimenetelmä	Kuvaus	Grafitointi, HA- SE
		Tekijä	AP, AMF, MO, JN

Käytettävät laitteet ja tarvikkeet

- HASE linja
- Nestetyyppihaude, 1l
- Kvartsiset grafitointiputket (60 mm ja 50 mm)
- Sinkkijauhe; huone AK119, eksikaattorikaappi
- Rautajauhe; huone AK119, eksikaattorikaappi
- Vaaka Precisa 80 A-200M; huone AK119

Kaaviokuva



Kuva 1. 1. Paineanturit, 2. Venttiilit grafitointireaktoreihin, 3. Venttiili, jossa mittari, 4. Uunit, 5. Painemittari, 6. Filtreri, 7. Pumppu

Tavoite

Puhdistetusta hiilidioksidinäytteestä pelkistetään hiili grafiitiksi AMS-analyysiä varten.


Toiminta

1. Punnitse sinkkijauhe (150 - 200 mg). Punnitse tyhjä 60 mm:n kvartsiputki. Siirrä sinkkijauhe putkeen ja punnitse putki uudelleen, kirjaa tulos Exceliin. Mikäli näyte tiedetään hyvin suureksi, kannattaa sinkkijauhetta punnita 200 - 300 mg, jotta grafitointi ei jää kesken.
2. Punnitse rautajauhe (4 - 5 mg). Punnitse tyhjä 50 mm:n kvartsiputki. Siirrä rautajauhe putkeen ja punnitse putki uudelleen, kirjaa tulos Exceliin.
3. Siirrä kvartsiputket grafitointireaktoreihin G1 – G4 (sinkki vaakaan ja rauta kaltevaan tasoon).

4. Avaa V5 ja kaikki grafitointireaktoreiden venttiilit ja pumpppaa koko linja ja kaikki putket tyhjiöön.
5. Puhdista Zn- ja Fe-pulverit; Siirrä uunit grafitointiputkien päälle ja käynnistä Labview -ohjelmasta puhdistus jokaisen reaktorin kohdalla olevasta napista ”Start Cleanup”. Ohjelma kestää 1 h ja uunit sammuvat itsestään.
6. Uunien sammuttua, poista uunit putkien päältä ja anna niiden hetken jäähtyä. Sen jälkeen sulje kaikki venttiilit.
7. Tämän jälkeen voidaan näyte siirtää vapaaseen grafitointireaktoriin.
8. Avaa ensimmäisen vapaan grafitointiputken venttiili.
9. Avaa V5, jonka takana aiemmin irrotettu näyte on.
10. Kiteytetään CO₂ grafitointiputkeen: Jäähdytä grafitointiputken (putki, jossa rautajauhe) pohja mahdollisimman pieneltä tilavuudelta nostamalla nestetyypihaudetta sen alaosaan kiinni.
11. Odota, että paine hieman tasaantuu. Jäähdytä sitten grafitointiputki kokonaan nostamalla nestetyypihaude ja nestetyypen pinta niin ylös kuin mahdollista.
12. Seuraa painemittarista kyseisen grafitointikammion painetta. Kun paine on lopulta tasaantunut, avaa venttiili 2 pumpulle ja pumpppaa epäpuhtaudet linjasta pois.
13. Sulje venttiili grafitointiputkeen.
14. Ota nestetyypihaude pois, jolloin CO₂ kaasuuntuu grafitointiputkeen. Kirjaa painelukema ylös Excelliin. Tämä on CO₂:n määrä lähtötilanteessa huoneenlämpötilassa.
15. Jos näytteitä on enemmän, toista kohdat 9. – 14. siirtyen seuraavaan grafitointiputkeen. Linjassa voi grafitoida samalla kertaa neljä näytettä.

16. Laita uunit grafitointiputkien päälle ja käynnistä Labview -ohjelmasta "Start std graphi" jokaisen reaktorin kohdalta, jossa näyte on. Ohjelma hoitaa automaattisesti lämpötilojen säätelyn. Ensimmäisen tunnin aikana hiilidioksidi pelkistyy hiilimonoksidiksi.
17. Tunnin kuluttua rautauuni käynnistyy ja lämpenee 650 °C:seen. Hiilidioksidin pelkistyttyä hiilimonoksidiksi se pelkistyy grafiitiksi. Paine alkaa laskea.
18. Aamulla varmista grafitoinnin onnistuminen tarkistamalla grafitointiputken paine. Kirjaa lukema Excelliin.
19. Mikäli putkeen on jäänyt huomattavasti painetta, on grafitointi jäänyt kesken. Tällöin harkitaan jatkotoimenpiteitä. Hyvin menneen grafitoinnin jälkeinen paine on alle 17 mbar.
20. Irrota jäähtynyt grafitointiputki.
21. Punnitse grafiitin ja rautapulverin sisältävä putki ja merkitse putken yhteismassa ylös excelliin.
22. Säilytä näyte putkineen merkityssä korkillisessa koeputkessa.

Näytteiden poltto EA:lla

	TOIMINTAKÄSIKIRJA	Versio	1.1
		Pvm	25.07.2011
Ajoituslaboratorio	Liite C: Radiohiilimenetelmä	Kuvaus	EA-poltto
		Tekijä	AP

Käytettävät laitteet ja tarvikkeet

- Carlo Erba Elemental Analyzer EA1108; huone AK114
- tinakuppeja; huone AK119
- kupinsulkija; huone AK119
- Sartorius-mikrovaaka; huone AK119
- Hamilton-mikroruisku; huone AK119
- spaatteli; huone AK119
- nestetyppi
- CO₂-kryosieppausampulli; huone AK114

Tavoite

Näyte poltetaan Elemental analyzer (EA) -laitteistossa korkeassa lämpötilassa hiilidioksidiksi ja siepataan nestetyypellä CO₂-kryosieppausampulliin.

Toiminta

1. Anna näytteille Hela/HelaH-tunnukset.
2. Polttoainenäytteitä säilytetään kylmiössä ja otetaan esille vasta ennen pakkausta. Näin ehkäistään ylimääräistä näytteen haihtumista.
3. Ota esille sopivat tinakupit (nestemäisille aineille tinakupit D4019, kiinteille tinakupit D1001) ja kupinsulkija, jos käytät D4019 -kuppeja. Muitakin kuppeja voi käyttää riippuen näytemateriaalista, -koosta ja yleisestä tarpeesta.
4. Käsittele tinakuppeja kaiken aikaa pelkästään puhtailla pinseteillä äläkä laita kuppeja epäpuhtaille pinnoille. Kaikki kuppeihin tarttunut pöly ja vastaava näkyy lopullisessa radiohiilituloksessa.
5. Jos pakkaat nestemäisiä näytteitä, ei vaakaan yleensä tarvita. Siirrä varsinaisesta näyteastiasta pieni tilavuus toiseen väliastiaan, jottei alkuperäinen näyteastia kontaminoidu asetonilla.
6. Huuhtelee Hamilton-mikroruisku sillä näytteellä, jonka aiot pakata. Ime ruiskuun reilusti näytettä ja ruiskuta näyte lavuaariin. Toista tämä noin viisi kertaa.
7. Näytemateriaalia tarvitaan siten, että lopullinen grafiitti on massaltaan noin 0,5-2 mg. Polttoaineiden (diesel, bensiini, etanoli ja näiden ja vastaavien yhdisteiden seokset) kohdalla tämä tarkoittaa noin 2 µl polttoainetta.
8. Ime ruiskuun ensin 1 µl ilmaa ja 2 µl näytettä. Tällöin ilmapatsas työntää ruiskusta kaiken näytemateriaalin ulos.
9. Näyte tulee pipetoida varovasti D4109-kupin pohjalle. Mikäli näyte ei mene pohjalle asti, se jättää kupin suulle kuplamaisen kerroksen, joka kuppia suljettaessa tulee kupista yli sotkien kupinsulkijan sisäosat. Varmistu, että mikroruiskun kärki koskettaa kupin pohjaa, kun pipetoit näytettä.

10. Sulje kuppi välittömästi kupinsulkijalla, jottei näyte pääse haihtumaan. Siirrä suljettu tinakuppi pinseteillä varovasti mikrotiitterilevylle. Pidä kirjaa siitä, mikä näyte on milläkin kohdalla mikrotiitterilevyllä, jos niitä on useampia kuin yksi.
11. Huuhto ruisku puhtaalla asetonilla noin 20 kertaa ja tyhjennä ruiskua imeyttämällä asetonia nukkaamattomaan paperiin. Jos pakkaat lisää näytteitä, toista kohdat 4.6.-4.10. Mikäli et enää pakkaa näytteitä, jätä ruisku tunniksi kahdeksi kuivahtamaan pöydälle ja laita sitten takaisin pakkaukseensa.
12. Mikäli pakkaat kiinteitä näytteitä, tarkista ja puhdista Sartorius-mikrovaaka seinällä olevan ohjeen mukaisesti.
13. Laita Balints-vaakaohjelma päälle seinällä olevan ohjeen mukaisesti.
14. Tarkista, että tekemäsi näytelistä on kunnossa (näytteiden paikat mikrotiitterilevyllä jne) ja tallenna se lopuksi.
15. Tarkista, että EA:n poltto-olosuhteet ovat kunnossa. EA:n lämpötilojen tulee olla seuraavat: Vasen reaktori 1020 °C, oikea reaktori 650 °C, kaasukromatografikolonniuuni 50 °C ja filamentti 180 °C. Mikäli reaktoriputket eivät ole oikeissa lämpötiloissa, tulee ne nostaa niihin hitaasti (100 °C/h), ettei reaktoriputkiin tule säröjä äkillisten lämpötilamuutosten vuoksi.
16. Tarkista, ettei filament off -nappi ole pohjassa. Käännä painemittareiden alla olevat kaksi hanaa auki-asentoihin. Avaa happipullon kaksi hanaa ja tarkista, että kaasuvirtaukset ovat kunnossa, kantajakaasut M ja R n. 100 kPa, O₂ n. 100 kPa ja paineilma välillä 300-400 kPa.
17. Käynnistä Eager 200 -ohjelma. Työohjeessa ”Eager 200 -ohjelman käyttö” käsitellään ohjelman käyttöä tarkemmin.

18. Injektoi yksi blankki ennen varsinaisia näytteitäsi; älä laita autosampleriin mitään näytettä. Jos purge-hana ei ole ollut päällä tarpeeksi pitkään, voi ensimmäisessä blankissa näkyä sekä typpi- että hiilidioksidipiikki. Injektoi tällöin toinen blankki varmistuaksesi, ettei laitteessa ole muuta vikaa. Typpiipiikki tulee n. kohdalla 70 - 85 sekuntia ja hiilidioksidipiikki välillä 107 - 130 sekuntia.
19. Tee näytelistä "Eager 200 -ohjelman käyttö" -ohjeen mukaisesti.
20. Laita näyte/näytteet autosampleriin ja sulje kannet.
21. Kiinnitä CO₂-kryosieppausampulli linjastoon ja avaa ampullin hanat. Anna heliumvirtauksen huuhdella ampullia muutaman minuutin ajan. Tarkista, että linjan vasemmanpuoleinen venttiili on auki oikealle ja oikeanpuoleinen venttiili on suljettu, muuten näyte karkaa huoneilmaan.
22. Laita nestetyppihaude ampullin ympärille.
23. Käynnistä ajo EA:sta ja Eagerista samaan aikaan ja seuraa, miten ajo etenee.
24. Ajon lopulla (kohdalla 190 - 200 sekuntia) sulje ensin ampullin huoneilman puolella oleva hana, sitten linjaston puoleinen hana ja lopuksi avaa linjan oikeanpuoleinen venttiili, jotta paineet eivät nouse linjassa.
25. Siirrä ampulli linjastoon, jossa on vakuumpumppu. Sieppaa CO₂ nestetyppihauteella ja pumpkaa muut kaasut ampullista varovasti pois. Sulje ampulli.
26. Anna ampulli $\delta^{13}\text{C}$ -mittaukseen.
27. Mikäli käytät kupariputkilinkkiä HASE:en, toimi seuraavasti (HUOM! ohjeessa kuvattu vain EA:n osuus, HASE:n ohje erikseen): Avaa EA:n linjan vasemmanpuoleinen hana siten, että He-virtaus kulkee HASE:en. Anna heliumin virrata jonkin aikaa HASE:en. Näyte siepataan nestetypellä HASE:n kylmäloukussa ja siirretään siitä eteenpäin tarpeen mukaisesti.

28. Kun lopetat EA:n käytön, sulje happipullon molemmat hanat ja käännä painemittareiden alla olevat kaksi hanaa kiinni. Jos odotettavissa on muutaman päivän tauko, voit laittaa Stand-by -napin pohjaan. Tämä laskee reaktoriputkien lämpötilaa jonkin verran ja siten niiden käyttöikä pitenee.

29. Jos odotettavissa on pidempi tauko, tulee EA sulkea. Jäähdyttäminen tapahtuu hitaasti, 100 °C/h, jotteivät reaktoriputket halkeile. Kun lämpötila on laskettu noin 300:n °C:seen, voi EA:n sulkea takana löytyvästä virtakytkimestä.

30. Laita Filament off -nappi pohjaan.

Näytteiden tulokset

1. Oksaalihapot

Keskihajonta: 0,304 pMC

Keskivirhe: 0,047 pMC

Kirjallisuusarvo: 134,07 pMC

Näytekiekko 1

Nro.	pMC
1	134,084
2	134,067
3	134,089
4	134,376
5	134,071
6	134,237
7	134,312
8	134,062
9	134,072
10	134,069
11	134,06
12	134,072
13	134,069
14	134,06
15	133,093

Oksaalihapot seulasta

Nro.	pMC
16	134,223
17	134,374
18	133,777
19	133,095

Näytekiekko 2

Nro.	pMC
1	134,0018
2	134,1692
3	134,1631
4	115,6191
5	120,832
6	123,9
7	129,1141
8	131,9569
9	133,3858
10	133,4339
11	133,9847
12	130,4525
13	127,5124

Näytekiekko 3

Nro.	pMC
1	133,56
2	134,31
3	133,82
4	134,2
5	134,28
6	133,92
7	134,09
8	134
9	133,9
10	134,02
11	133,88
12	134,74

Näytekiekko 4

Nro.	pMC
1	134,15
2	134,17
3	134,12
4	134,24
5	133,71
6	133,66
7	134,08
8	134,39
9	134,04
10	133,97

2. Humukset

Keskihajonta: 0,145 pMC

Keskivirhe: 0,044 pMC

Kirjallisuusarvo: 65,821 pMC

Nro.	pMC
1	65,924
2	65,796
3	65,692
4	65,868
5	65,999
6	65,790
7	66,04
8	66,08
9	65,87
10	65,89

ViriT seulasta

Nro.	pMC
11	65,601

3. Dieselit

Keskihajonta: 18,636 pMC

Keskivirhe: 7,608 pMC

Kirjallisuusarvo: 0 pMC

Nro.	pMC
1	0,25
2	7,58862
3	37,76
4	37,62
5	0,02

Diesel seulasta

Nro.	pMC
1	0,27

4. ViriK:t

Keskihajonta: 0,566 pMC

Keskivirhe: 0,400 pMC

Kirjallisuusarvo: 0 pMC

Nro.	pMC
1	0,09
2	0,89