

文章编号: 0254-5357(2007)02-0129-04

## 常规碳十四制样系统及其优化

王 华<sup>1</sup>, 饶文波<sup>2</sup>, 杨学清<sup>3</sup>, 应启和<sup>1</sup>, 钟 云<sup>3</sup>, 苏治国<sup>4</sup>, 冯玉梅<sup>1</sup>, 涂林玲<sup>1</sup>

(1. 中国地质科学院岩溶地质研究所, 广西 桂林 541004; 2. 河海大学科学研究院, 江苏 南京 210098; 3. 桂林电器科学院, 广西 桂林 541004; 4. 河海大学水文水资源与水利工程国家重点实验室, 江苏 南京 210098)

**摘要:** 对比分析了国内外几种典型制样系统的优劣, 重点介绍了作者改进的常规<sup>14</sup>C制样系统。改进后的制样系统将燃烧单元、酸解单元、气体纯化单元、合成碳化物单元、合成苯单元、温度、电路控制单元有机地连接在一起, 可在系统上同时分段、并行、灵活、方便的操作多个样品, 相互之间不受时间的约束和影响, 提高了工作效率。

**关键词:** <sup>14</sup>C实验室; 碳同位素; 制样系统; 优化

**中图分类号:** O6-339; O611.7; O613.71 **文献标识码:** A

## Optimization of Conventional Sample Preparation System for <sup>14</sup>C Determination

WANG Hua<sup>1</sup>, RAO Wen-bo<sup>2</sup>, YANG Xue-qing<sup>3</sup>, YING Qi-he<sup>1</sup>,  
ZHONG Yun<sup>3</sup>, SU Zhi-guo<sup>4</sup>, FENG Yu-mei<sup>1</sup>, TU Lin-ling<sup>1</sup>

(1. Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin 541004, China; 2. Research Academy of Hohai University, Nanjing 210098, China; 3. Academy of Sciences of Guilin Electric Equipments, Guilin 541004, China; 4. State Key Laboratory of Hydrology-Water Resources and Hydraulic Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China)

**Abstract:** In this paper, a comparison of several typical sample preparation systems for <sup>14</sup>C determination is made and an improved conventional sample preparation system proposed by the author is introduced. In the new system, burning unit, digestion unit, gas-purification unit, carbide-synthesis unit, benzene-synthesis unit, as well as temperature and electrocircuit-control unit are well integrated. And simultaneous multi-sample treatment function with advantages of flexibility, conveniency and high efficiency is provided by the new system.

**Key words:** <sup>14</sup>C laboratory; carbon isotope; sample preparation system; optimization

放射性同位素碳(<sup>14</sup>C)测年方法是 W. F. Libby 于 1946 年开始创建的<sup>[1]</sup>, 迄今为止已被广泛用于地质、地理、气候、生态、海洋、地下水及考古等研究领域。目前<sup>14</sup>C 测年方法主要有二氧化碳、乙炔或甲烷正比计数气体法, 以苯为闪烁溶剂的液体闪烁法, 加速器质谱测年法<sup>[2-3]</sup>。半个世纪以来, <sup>14</sup>C 测年方法有了长足的进步, 是同位素年代学中发展

最快、测年精度最高的方法之一。它使全世界几万年来的历史事件和地质事件有了统一的时间尺度, 对推动许多学科的发展做出了贡献<sup>[4]</sup>。

上世纪 50 年代末, 我国在夏鼎和刘东生先生的倡导下, 由社会科学院考古研究所仇仕华和蔡莲珍建立了我国第一个<sup>14</sup>C 实验室; 1975 年, 北京大学<sup>14</sup>C 实验室的陈铁梅、袁思训成功地建立了合

收稿日期: 2006-06-07; 修订日期: 2006-08-15

作者简介: 王华(1957-), 女, 湖南临武人, 高级工程师, 长期从事同位素分析测试和同位素地球化学研究。

E-mail: wanghua1@163.com。

成苯的方法,开始了液体闪烁测年<sup>[5]</sup>;70年代后期至80年代初,我国先后建立了50多家<sup>14</sup>C实验室,均采用C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>液体闪烁技术;90年代中期,国内北京大学、中国科学院黄土研究所、国家地震局地质研究所建立了加速器质谱<sup>14</sup>C实验室<sup>[6-7]</sup>。随着仪器设备的老化和样品来源问题,90年代末约三分之二的常规<sup>14</sup>C实验室被淘汰。

近几年来,随着<sup>14</sup>C测年技术在第四纪地质、气候、环境、海洋和生态等领域中的应用越来越广泛<sup>[1,8-9]</sup>,以及国家对大专院校和科研单位的大型仪器设备加大投入和更新换代,国内多家科研单位及大专院校积极筹建<sup>14</sup>C实验室。常规液体闪烁法<sup>14</sup>C实验室是目前较为普及的一种。<sup>14</sup>C制样系统有多种类型,建立一套操作方便、实用、电路集成、控制程度高,并能提高系统智能化程度的<sup>14</sup>C样品化学制备真空实验系统,是建立<sup>14</sup>C实验室的关键。

作者所在的中国地质科学院岩溶地质研究所<sup>14</sup>C实验室于1980年建立,第一代仪器采用了西安262厂生产的FJ-2101液体闪烁计数器;第二代仪器采用了日本Aloka公司生产的LSC-LB1低本底液闪仪;2007年将引进第三代由芬兰WALLAC公司生产的1220C高灵敏度、超低本底液闪仪。<sup>14</sup>C样品化学制备真空实验系统也经过了多次改造,本文主要对改进的<sup>14</sup>C制样系统进行介绍。

## 1 常见的<sup>14</sup>C制样系统及其优劣

目前,国内外有几种常见的<sup>14</sup>C样品化学制备系统。制样系统的不同在于系统材料的选择和制备流程有所不同,其基本原理大致相同<sup>[1]</sup>。

### 1.1 组合系统

组合系统由相对独立的各制备单元组合而成,其<sup>14</sup>C样品化学制备流程分成几步,在各自对应的制备单元中独立完成。

(1) CO<sub>2</sub>的制备。即把无机碳或有机碳样品经过酸解或燃烧产生CO<sub>2</sub>,然后用NH<sub>4</sub>OH吸收CO<sub>2</sub>,生成(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>与BaCl<sub>2</sub>(或SrCl<sub>2</sub>)反应生成BaCO<sub>3</sub>(或SrCO<sub>3</sub>);

(2) 合成碳化物。即BaCO<sub>3</sub>与Li在高温真空状态下合成Li<sub>2</sub>C<sub>2</sub>;

(3) 碳化物水解生成C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>;

(4) 合成C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>。

这几步操作可分段进行,也可同时进行,相互之间不受影响。这套系统所用的方法与SrCO<sub>3</sub>-Mg法类似<sup>[10]</sup>,因此,系统具有操作方便、灵活和安全性较好

等优点;但该系统也有较多缺点,如:①组合系统较多,操作过程较长,产率较低,只能用来制作量大的样品,如果要制备出符合测量要求的C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>,就需要制备出至少7g的CaCO<sub>3</sub>;②NH<sub>4</sub>OH吸收CO<sub>2</sub>不是在真空系统下进行,容易受到大气中CO<sub>2</sub>的污染。

### 1.2 全真空玻璃系统

全真空玻璃系统把相对独立的各制备单元通过真空系统连接在一起,该系统的常规<sup>14</sup>C测量样品的化学制备流程<sup>[10]</sup>基本分为如下步骤(图1)。

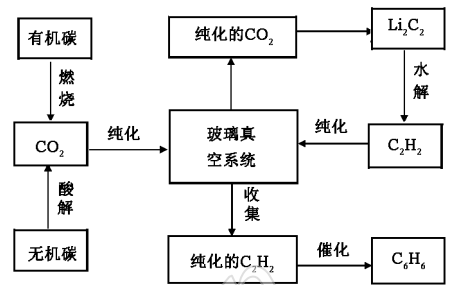


图1 <sup>14</sup>C样品化学制备流程

Fig. 1 Flow chart of chemical preparation for <sup>14</sup>C samples

(1) 将经过简单的物理和化学处理的含碳(有机碳或无机碳)样品燃烧或酸解转化为CO<sub>2</sub>;

(2) 然后,纯化的CO<sub>2</sub>与金属锂(或金属钙)高温合成转化为Li<sub>2</sub>C<sub>2</sub>(或CaC<sub>2</sub>);

(3) Li<sub>2</sub>C<sub>2</sub>水解生成C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>;

(4) 经纯化的C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>通过催化剂合成符合低本底液闪仪测量要求的C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>。

此系统中的冷阱、真空阀门和接口都是由玻璃材料制作。<sup>14</sup>C样品制样全流程都在玻璃真空系统中完成。其优点是全流程在密闭真空系统内完成,污染小、产率高、不易受腐蚀,真空系统污染后宜观察、清洗,宜检漏,造价费用较低;缺点是玻璃管道较长,抽真空困难,系统只有一个入口,系统中一次只能分析一个样品,制样时间较长,玻璃材料易碎,体积较大,操作人员难掌握。

### 1.3 金属真空系统

<sup>14</sup>C样品分析制样全流程在金属真空系统完成<sup>[11]</sup>,该系统中的冷阱、管道、金属无油真空阀门和接口均由金属材料制作,避免真空油脂污染,系统拆装方便,承压大,安全;但金属系统管道较长,抽真空困难,造价费用高,不宜检漏,容易受酸碱腐蚀,管道内部污染后不宜观察,对下一个样品容易造成污染。

### 1.4 加速器质谱制靶系统

加速器质谱(AMS)制靶系统制备的样品都是

小样<sup>[12-15]</sup>,石墨靶样品量一般在1~x mg,所以对系统的真空度要求高,一般都用进口的机械泵、油扩散泵、金属过渡接头、无油活塞,整体系统体积小,抽真空快,系统拆装方便,避免真空油脂污染。

目前组合系统和全真空玻璃系统由于其造价较低在国内普遍使用,金属真空系统在国外使用较多。AMS制靶系统国内外主要用于有加速器质谱配套的实验室。

## 2 常规<sup>14</sup>C制样系统的优化

<sup>14</sup>C制样系统的优化是在组合系统和全真空玻璃系统的基础上完成的(图2)。该系统将燃烧单元、酸解单元、气体纯化单元、合成Li<sub>2</sub>C<sub>2</sub>(CaC<sub>2</sub>)单元、合成C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>单元、温度、电路控制单元有机地连接在一起,吸取了各类系统的优点。组合优化后的<sup>14</sup>C制样系统主要分为三部分。



图2 河海大学新建的常规<sup>14</sup>C制样系统

Fig. 2 Newly-built conventional <sup>14</sup>C preparation system in Hohai University

### 2.1 燃烧单元

燃烧单元由氧气钢瓶、催化炉、燃烧炉、燃烧器组成。由于<sup>14</sup>C的化学处理需在一定的真空环境下进行,故炉腔采用特殊的不含碳耐高温金属材料作腔胆,加热炉丝采用耐高温炉丝沿轴向“之”形绕制,炉体保温层采用硅酸铝包裹,外表为不锈钢蒙皮。采用固态继电器调节炉丝电压来控制炉温。

### 2.2 玻璃系统单元

玻璃系统单元由玻璃主管道、10个活冷阱、4个5.4 L玻璃储气瓶、石英苯反应炉和真空活塞组成。将以前的4 m长真空玻璃系统缩短到2 m,使得系统短小,减少抽真空时间;将原系统一个入口变成2个,用多个三通活塞将主管道和8个活冷阱组合的管道连通,这样可以在系统上同时分段、并行、灵活、方便地操作多个样品、相互之间不受时间的约束和影响,提高工作效率。优化后的<sup>14</sup>C玻璃真空系统结构见图3。

### 2.3 电路控制单元

<sup>14</sup>C实验台电气控制系统主要由燃烧炉电气控制单元、催化剂炉电气控制单元、合成碳化锂炉电气控制单元、苯反应炉电气控制单元、油扩散泵供水控制单元组合。电路控制面板见图4,电路控制结合了现代工业热工、真空及温度控制的行业标准,采用如下方案来满足实验台的使用要求。

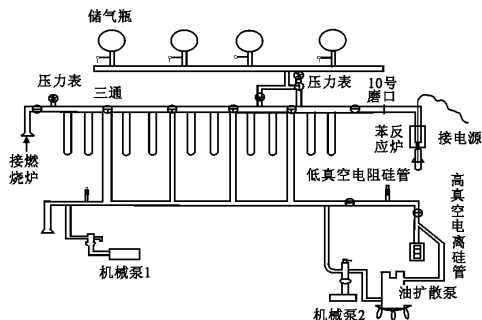


图3 优化后的<sup>14</sup>C玻璃真空系统结构图

Fig. 3 The sketch of improved <sup>14</sup>C vacuum glass system

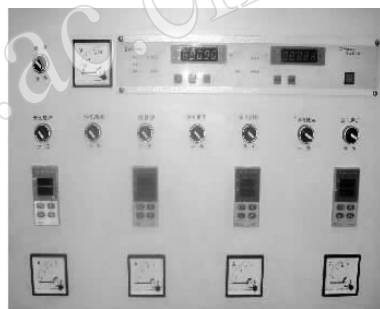


图4 电路控制系统面板图

Fig. 4 The panel map of electrocircuit control system

#### 2.3.1 加热炉控制系统

加热炉控制系统的4个加热炉中,燃烧炉要求炉温800℃,催化剂炉要求炉温400℃,合成碳化锂炉要求炉温980℃,合成苯炉要求炉温550℃。所有炉子电气控制单元相互独立,都由温度传感器(热电偶)、数显温控仪、耐高温炉丝及固态继电器等器件构成温度闭环控制系统,实现炉温的闭环控制,数显温控仪为智能温度控制仪表。内置有比例、微分、积分调节器(PID)调节功能,热电偶测得的炉温转换成电信号传输至数显温控仪,数显温控仪自动进行PID调节计算,控制固态继电器的通、断时间,进而控制电压加在炉丝上的时间,达到准确控制炉温的目的。

#### 2.3.2 温度传感器及控制仪表

温度传感器采用贵金属热电偶采集温度信号,输出的电信号在测量桥路进行冷端自动补偿后,送入放大器,在信号放大的同时把非线性信号校正为

线性信号,线性放大的信号一路经 A/D 转换电路把模拟量转换成数字信号进行数字显示;另一路传输到调节网络,进行规定的比较运算,同时输出一个需要的控制信号进行工作状态指示并控制功率模块。整个温度控制过程采用三位式 PID 控制方式,目的是克服二位式容易产生的升温速度快与温度过冲量之间的矛盾。设置参数可通过智能化调整或自校正、自适应算法来实现。

### 2.3.3 油扩散泵供水控制系统

油扩散泵供水控制单元主要用于监测油扩散泵的供水情况,当供水中断时控制单元自动断开油扩散泵的工作电源。功率模块采用可控硅调节炉丝电压来控制炉温。

### 2.3.4 真空设备控制系统

真空设备控制系统采用金属扩散泵,提高玻璃器皿内的实验环境,避免玻璃器皿爆裂。实验台面以下与机械泵、金属扩散泵相接的阀门采用真空电磁阀控制。为了保证产生的二氧化碳气体压力不超过 13.0 Pa,以免玻璃器皿爆裂,采用真空压力继电器与真空电磁阀相结合的控制方式。选用复合真空计,数码显示(双显),能满足宽范围真空测量的要求,其中低真空部分用电阻硅,高真空部分用电离硅,可以实现点控或区域控制,简单、方便、控制精度高,在连续测量过程中,高真空部分可由低真空电路自动启动,提高了系统的自动化、智能化程度。

### 2.3.5 控制方式

控制方式为手动按钮操作,执行元件为交流接触器,温度控制由温控仪表按预先设定参数自动进行。

## 2.4 系统检验

系统优化改造后通过国家标准糖碳进行了系统检验,采用日本 Alok 公司生产的 LB1 低本底液体闪烁仪测定,仪器探测效率 74.5%,仪器本底为每分钟 1.88 个计数,糖碳现代放射性强度值为  $9.49 \pm 0.04$ ,在发布值误差范围内。

## 3 优化后的系统特点及结语

(1) 无论有机样品还是无机样品的制样全过程都在真空玻璃系统中完成,减少了样品在接收、纯化等各个环节的损失和大气交换的污染。

(2) 系统结构简单、短小、紧凑,抽真空快,操作灵活、方便。可在系统上同时分段、并行、灵活、方便地操作多个样品,相互之间不受时间约束和影响,提高了工作效率。

(3) 系统电路控制集成、简单、实用,控制精度高,提高了系统智能化程度。真空计、温度控制仪表采用数字显示,操作方便。

(4) 整体设备无论是实验台还是支架均采用耐酸碱的材料制作,结实、耐用,整体效果美观。

此套系统已在中国地质科学院岩溶地质研究所和河海大学水文水资源与水利工程科学国家重点实验室使用。在近两年的运行中,优化后的制样系统抽真空快、操作灵活方便,新手易掌握。同时也提高了工作效率,大大地降低了实验人员的劳动强度,取得了良好的效果。

**致谢:** 参加此套系统改造工作的还有桂林电器科学院陈安强,在此致谢。

## 4 参考文献

- [1] 仇仕华,陈铁梅,蔡莲珍,等.中国<sup>14</sup>C年代学研究[M].北京:科学出版社,1990:1-345.
- [2] 中国科学院贵阳地球化学研究所<sup>14</sup>C实验室.<sup>14</sup>C年龄测定方法及其应用[M].北京:科学出版社,1977:31-53.
- [3] 卢雪峰,周卫建.放射性碳测年国际比对活动的初步结果[J].地球化学,2003,32(1):43-47.
- [4] Scott E M, Harkness D D, Cook C T. Analytical Protocol and Quality Assurance for <sup>14</sup>C Analyses: Protocol for a Further Intercomparison[J]. Radiocarbon, 1997(39):347-350.
- [5] 吴小红.北京大学碳十四年代测定研究[J].中国文化遗产,2004(3):22.
- [6] 周卫建,张洁.超灵敏小型回旋加速器质谱<sup>14</sup>C测年的样品制备系统[J].核技术,2001,24(增刊):236-243.
- [7] 国家地震局地质研究所.放射性<sup>14</sup>C测年实验技术改造[R].1997:1-20
- [8] 万军伟,刘存富,晁念英,等.同位素水文学理论与实践[M].武汉:中国地质大学出版社,2003:63-67.
- [9] 张雪莲,仇士华.关于夏商碳十四年代框架[J].华夏考古,2001(3):59-72.
- [10] 第一次全国<sup>14</sup>C学术会议论文集编辑小组.第一次全国<sup>14</sup>C学术会议论文集[C].北京:科学出版社,1984:18-43.
- [11] 周卫健,周明富,杨礼平.<sup>14</sup>C测年系列方法中的小样品液体闪烁计数测年法[J].地球化学,1995,24(2):146-155.
- [12] Gilet-Blein N, Marien G, Evin J. Unreliability of <sup>14</sup>C Dates from Organic Matter of Soils[J]. Radiocarbon, 1980,22(3):919-929.
- [13] Polach H. Liquid Scintillation <sup>14</sup>C Spectrometry: Errors and Zssurances[J]. Radiocarbon, 1989,31(3):327-332.
- [14] Kazimierz Rdzanski, Stichler W, Gonfiantini R, et al. The IAEA <sup>14</sup>C Intercomparison Exercise [C]. Radiocarbon, 1992,34(3):506-519.
- [15] 袁思训.加速器质谱计测年石墨样品的制备[C]//第四纪冰川与第四纪地质论文集(第六集).北京:地质出版社,1990:9-16.