

刘圣华, 杨育振, 徐胜, 等. 加速器质谱¹⁴C 制样真空系统及石墨制备方法研究[J]. 岩矿测试, 2019, 38(3): 270 - 279.

LIU Sheng-hua, YANG Yu-zhen, XU Sheng, et al. ¹⁴C Sample Preparation Vacuum Line and Graphite Preparation Method for ¹⁴C - AMS Measurement[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(3): 270 - 279.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201807120084】

加速器质谱¹⁴C 制样真空系统及石墨制备方法研究

刘圣华¹, 杨育振², 徐胜³, 张慧¹, 蒋雅欣¹, 史慧霞^{1*}

- (1. 中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 河北 石家庄 050061;
2. 中国冶金地质总局中南地质勘查院, 湖北 武汉 430081;
3. Scottish Universities Environmental Research Centre, Scottish Enterprise Technology Park,
East Kilbride G75 0QF, UK)

摘要: ¹⁴C 制样真空系统和石墨制备方法是高精度低本底¹⁴C 加速器质谱(AMS)测量的关键,而碳污染、石墨产率不稳定和同位素分馏等问题是限制该技术发展的主要难题。为了降低传统在线还原法对制样系统长时间静态真空的要求和解决 Zn-TiH₂/Fe 火焰封管法中不可控的 CH₄等问题,提高石墨合成的稳定性和控制本底,本文建立了基于 Zn/Fe 火焰封管法的¹⁴C 制样真空系统和石墨制备方法。通过比较 Zn/Fe 在线法和 Zn/Fe 火焰封管法对石墨束流性能以及标样的影响,发现 Zn/Fe 火焰封管法相较 Zn/Fe 在线法能明显克服大气泄漏问题,改善化学流程本底(0.24~0.32pMC),提高方法测年上限(47000~48000ya),同时石墨束流输出稳定。进一步利用标准样品和本底样品评估了 Zn/Fe 火焰封管法的技术特点,实验结果表明该法的精密度好(RSD=0.35%, n=20, 标样 OX II),准确度高(IAEA 系列标样的测定值与认定值线性拟合方程 $y = 0.9969x + 0.0013, R^2 = 1$),实验本底低(无机碳 46296 ± 271 ya 和有机碳 48341 ± 356 ya)。因此,该石墨样品制备真空系统及 Zn/Fe 火焰封管法技术具有石墨品质优、化学流程本底低、准确度和精密度高等特点,满足高精度低本底¹⁴C-AMS 测定石墨样品制备要求。

关键词: ¹⁴C 加速器质谱; 石墨制样; Zn/Fe 在线法; Zn/Fe 火焰封管法

要点:

- (1) Zn/Fe 火焰封管法在克服大气泄漏和降低本底方面优于 Zn/Fe 在线法。
(2) 建立了特色的 Zn/Fe 火焰封管法¹⁴C 制样真空系统及石墨制靶方法。
(3) Zn/Fe 火焰封管法的测年上限为 47000~48000ya, 相对标准偏差为 0.35%。

中图分类号: O657.63; O613.71 **文献标识码:** A

随着加速器质谱仪(AMS)的发展和应用,¹⁴C (半衰期 5730ya) 同位素测年和示踪技术已为地质学、海洋学、环境科学、地下水科学、考古学以及生物医学等众多学科领域的创新研究提供了重要的技术支撑^[1-5]。而这些应用均是建立在¹⁴C 同位素的高精度分析基础之上。传统 β 衰变计数法测量¹⁴C 时需要将样品转变成苯进行衰变计数,该方法具有制样周期长、样品量大(>1g 碳)、测量时间长、测试精度低等缺点,严重制约了¹⁴C 的应用范围和分析效率。而加速器质谱法无论是其工作效率还是测试时间和精度均明显优于 β 衰变计数法,特别是其样品用量少(仅需 μg~mg 碳)的特点为进行分子化合物¹⁴C 分析提供了可能。但高精度低本底的¹⁴C-AMS 测量严重依赖于石墨样品靶的质量,而后者主

收稿日期: 2018-07-12; 修回日期: 2019-03-09; 接受日期: 2019-04-09
基金项目: 中国地质科学院基本科研业务费项目(YYWF201517, SK201603)
作者简介: 刘圣华, 硕士, 研究实习员, 主要从事同位素质谱分析。E-mail: cuglsh@hotmail.com。
通信作者: 史慧霞, 硕士, 工程师, 主要从事环境地质学研究。E-mail: 917580707@qq.com。

要取决于石墨制备方法和真空系统的可靠性。

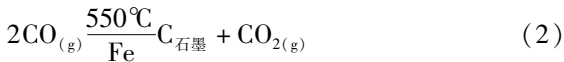
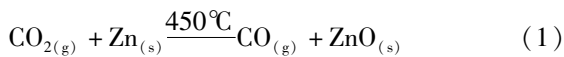
文献报道的催化还原石墨化方法主要有 H₂/Fe 法^[6-7] 和 Zn/Fe 法^[8-9] 以及改良的 Zn - TiH₂/Fe 法^[10-13]。常规 H₂/Fe 法和 Zn/Fe 法都是采用在线还原法(在真空系统上采用电热炉加热,真空计监测还原单元压力变化),虽然该方法便于计算石墨产率和判断实验反应进程,但是存在还原单元体积较大(>15mL)和长时间(通常8~12h)在线反应时石墨化单元大气泄漏等问题。由于现代大气¹⁴C水平(现代碳比值 Fm 约为 1.0414^[14])低于核爆时期样品(例如 OX I 和 OX II 等样品),但显著高于本底样品,大气泄漏将导致 OX II 等样品的测试值低于认定值,而对本底样品的影响更为明显,表现为其¹⁴C年龄明显低于文献报道的正常范围(45000 - 50000ya)^[10, 15-17]。另外由于大气泄漏,杂质气体进入石墨化单元,将会导致催化剂和还原剂失效,带来石墨产率偏低和同位素分馏加剧。Xu 等^[10]提出采用 Zn - TiH₂/Fe 火焰封管法进行石墨化,该方法的基本观点认为体系中存在两种还原剂(Zn 和 TiH₂),类似于 H₂/Fe 法和 Zn/Fe 法组合,能克服彼此缺点和发挥各自优势,并且体系中反应循环进行加快了反应速率,同时规避了长时间在线反应所带来的大气泄漏风险。但该方法同样存在一些问题,主要表现为:①由于体系中存在 H₂源,大大增加了 CH₄生成的可能性,导致石墨化产率低和同位素分馏。对于微量样品而言该风险尤为突出^[18];②由于 TiH₂具有热分解特性,因此无法对试剂进行高温去除碳污染处理,同时也增加了来自试剂的碳污染引入量,而不利低本底控制。

鉴于现有石墨制备技术尚存在较多问题,因此本文在前人的研究基础上提出了 Zn/Fe 火焰封管法,该方法不仅克服了传统在线 Zn/Fe 法中的大气泄漏问题,而且由于仅用锌粉作为还原剂避免了 Zn - TiH₂/Fe 火焰封管法中生成 CH₄的风险。本文重点阐述在传统 Zn/Fe 在线法的制样真空系统上进行 Zn/Fe 火焰封管法的实验方法和步骤,旨在搭建兼顾固体和溶液样品、无机碳和有机碳样品的高性能¹⁴C制样真空系统,建立一种低本底石墨制备方法。

1 实验装置及方法

1.1 ¹⁴C 制样真空系统

为了提高样品制备效率和降低样品使用量,同时避免使用危险性的 H₂和产生 CH₄的风险,本文拟采用 Zn/Fe 催化还原法作为石墨制备的核心方法。体系中主要发生如下化学反应:



如图1所示,¹⁴C制样真空系统主管路由外径9.5mm玻璃焊接高真空玻璃阀门(Kimble, USA)组成,可拆卸部分用 Ultra - Torr 不锈钢接头(Swagelok, USA)连接。按照功能主要分为真空维持系统、CO₂纯化真空系统和石墨化真空单元。真空维持系统(图1A)由 Hicube 80 真空泵组和复合真空计 PKR 251 (Pfeiffer Vacuum, Germany)提供支持。涡轮分子泵的前级泵为无油膜片泵,避免了油气分子挥发污染真空腔体。CO₂纯化真空系统(图1B)包括无机碳(酸解管)和有机碳(燃烧管破碎机)CO₂释放单元、CO₂纯化单元(水冷阱和 LN₂冷阱)、CO₂定体积管和 CO₂取样单元(CO₂转移管、¹³C取样管和备份样取样管)。该真空系统设计有4个 Zn/Fe 在线法石墨化真空单元,每个真空单元(图1C)使用异型四通接头连接 Zn 反应管、Fe 反应管以及压力传感器(CMR361, Pfeiffer Vacuum, Germany)。通过调节直流稳压器(Hossoni Elettric, HB17608SL 5A)的电流控制电炉(Watlow, 75W)供热的温度。压力传感器连接真空计控制器(TPG 256A Maxi Gauge, Pfeiffer Vacuum, Germany)和计算机进行通信传输,实验过程中由 PV Active Line 软件(Pfeiffer Vacuum, Germany)采集并记录石墨化单元中的压力变化。经测定所建真空系统动态真空可达 8 × 10⁻⁷ mbar,在线石墨化真空单元在常温 10⁻⁴ mbar 真空条件下,静态保压时间可长达 8h。

1.2 实验方法

实验中所用的玻璃管和石英管均在马弗炉中进行高温 500℃ 去除碳污染处理 7h,氧化铜和银丝均进行高温 900℃ 去除碳污染处理 2h。有机碳样品与 80mg 氧化铜粉末(Sinopharm Chemical Reagent, 货号 10008018)和 0.1g 银丝(Sinopharm Chemical Reagent, 货号 51023460)混合装载于石英燃烧管内,在真空系统上抽真空到 < 1 × 10⁻⁵ mbar 后火焰封管,按序排列于陶瓷管架上,并置于马弗炉中高温 850℃ 充分反应至全部生成 CO₂(通常反应时间 > 12h)。无机碳样品在 Y 形酸解管中用 6mL 磷酸(85% V/V, Tianjin Kermel Chemical Reagent)进行酸解反应生成 CO₂。经过 CO₂纯化真空系统纯化后的 CO₂进入定量管(固定体积约 26mL)中进行碳量估算(77mbar/1mg 碳),并用液氮冷阱转移约 1mg 碳量的纯 CO₂至转移管或反应管中。

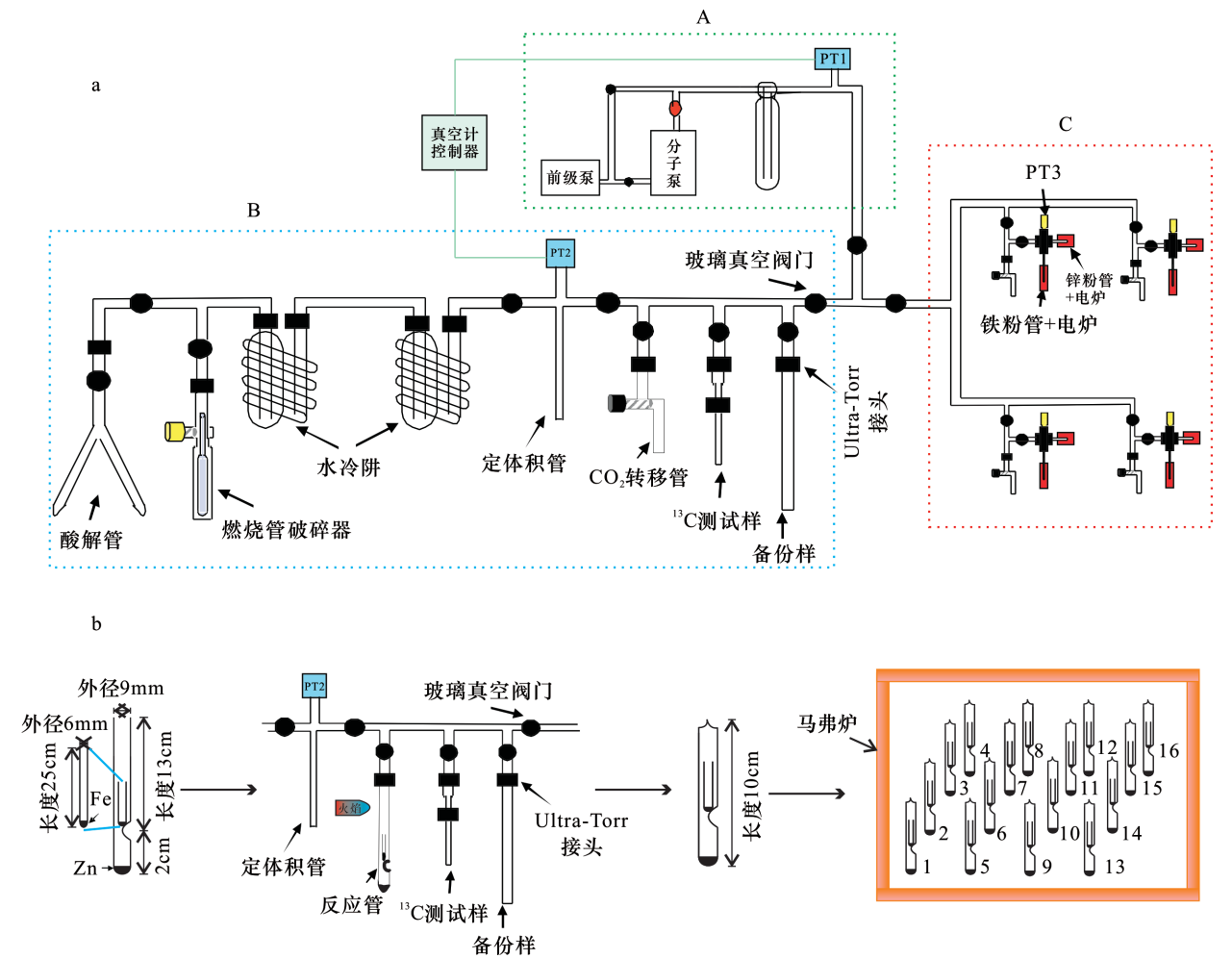


图1 ^{14}C 制样真空系统。(a) ^{14}C 制样真空装置原理图,包括(A)真空维持系统、(B) CO_2 纯化真空系统以及(C) Zn/Fe 在线法石墨化真空单元。PT 为压力传感器。(b) Zn/Fe 火焰封管法实验流程图

Fig.1 Sample preparation vacuum system for radiocarbon. (a) ^{14}C sample preparation vacuum line rigs, consist of (A) vacuum maintain system, (B) CO_2 gas handling vacuum line and (C) on - line graphitization vacuum units by Zn/Fe method. PT denoted for pressure transducer. (b) Schematic diagram of Zn/Fe flame - sealed tube method

1.2.1 Zn/Fe 在线法

实验过程中,2.5mg 铁粉催化剂(Sigma - Aldrich, 货号 12310)装载在铁粉反应管(外径 9mm, 长度 15cm)中,锌粉反应管(外径 9mm, 长度 15cm)中装入 60~80mg 锌粉(Alfa - Aesar, 货号 13789)作为还原剂。通过异型四通连接形成的在线石墨化单元体积约为 15mL。石墨化反应前,在真空氛围下分别对锌粉反应管和铁粉反应管加热 450℃ 和 550℃ 进行去除碳污染处理 1h。而在石墨化过程中,锌粉反应管加热至 450℃ 预先反应 1h 后,再对铁粉反应管加热至 550℃ 进行充分石墨化反应。通常反应时间约 12h。

1.2.2 Zn/Fe 火焰封管法

如图 1b 所示,实验过程中 2.5mg 铁粉催化剂装

载在内反应管(外径 6mm, 长度 25mm),外反应管(外径 9mm, 长度 15cm)中装入 15mg 锌粉作为还原剂。火焰封管后,反应管长 10cm,体积仅为 3mL。火焰封管前在大气氛围下对反应管加热 300℃ 进行去除碳污染处理 1h,火焰封管后在马弗炉中先 500℃ 反应 3h,再升温至 550℃ 进行石墨化反应 4h。

由于国际原子能机构(IAEA) ^{14}C 系列标样中无机本底标样 C1 已售罄,而有机本底标样尚无国际标准样品可购,因此本文实验过程中使用的本底标样为方解石(IHEG Cal, 无机碳)和无烟煤(IHEG Coal, 有机碳)。方解石晶体采集于杨柳岗组(中寒武世~520Ma),结晶程度高,纯白色无杂质。晶体在玛瑙研钵中破碎后用 1% (V/V) 浓盐酸浸泡 4h 以去除表层无机碳影响,去离子水洗净烘干后待用。

无烟煤采集于山西沁水煤田二叠—石炭纪煤系地层(二叠—石炭系,250 ~ 355Ma),为低硫无烟煤(元素分析仪测定含硫量为 0.36%),经粉碎后直接进行标准的酸碱酸处理,烘干后待用。其余标样为 IAEA 的 C2、C3、C5、C7、C8 和 C9 以及 OX II,所有样品信息见表 1。

表 1 标准样品认定值与测试值

Table 1 Certified and measured values of reference materials

样品名	成分	样品数量(个)	Fm		RSD (%)
			认定值	测试值	
IHEG Cal	方解石	5	0	0.00365	18.4
IHEG Coal	无烟煤	5	0	0.00302	12.3
OX II	草酸	20	1.3407 ± 0.0019	1.3413	0.35
IAEA C2	大理石	3	0.4114 ± 0.0003	0.4105	0.10
IAEA C3	纤维素	3	1.2941 ± 0.0006	1.2891	0.43
IAEA C5	木头	3	0.2305 ± 0.0002	0.2287	0.33
IAEA C7	草酸	3	0.4953 ± 0.0012	0.4934	0.04
IAEA C8	草酸	3	0.1503 ± 0.0017	0.1503	1.16
IAEA C9	木头	3	0.0012 ~ 0.0021	0.00307	11.3

为了对比研究,部分 OX II 和 PTA 样品(中国科学院广州地球化学研究所实验室的有机本底样品)在广州地球化学研究所使用自动制样装置^[15](AGE-3, Ionplus, Switzerland)制备,制备方法为 H₂/Fe 法。所有石墨样品经压靶后在广州地球化学研究所 AMS 实验室(0.5MV AMS, NEC, USA)和天津大学 AMS 实验室(0.5MV AMS, NEC, USA)进行测试,两实验室的长期¹⁴C/¹²C 精度均优于 3‰。国际新草酸 OX II(4990C, NIST, USA)用作一次标样对未知样品的测试数据进行标定,第六次¹⁴C 国际比对样品胡敏酸(样品 N, Fm = 0.6576 ± 0.0042, 3370 ± 4ya)用作二次标样来监控实验测试的可靠性。AMS 在线测试的 δ¹³C 用于校正制样过程和 AMS 测试过程中产生的同位素分馏。样品的¹⁴C 信息以 Fm 值或者¹⁴C 年龄的形式进行报道。

2 结果与讨论

2.1 石墨化方法的影响

按照实验流程操作,Zn/Fe 在线法中监测到的石墨化真空单元中的压力随时间变化情况如图 2a 所示,主要包括锌粉反应管加热 450℃ 时气体受热快速膨胀过程(A 段)、发生反应 1h 的恒温恒压过程(B 段)、铁粉反应管加热 550℃ 时气体受热快速

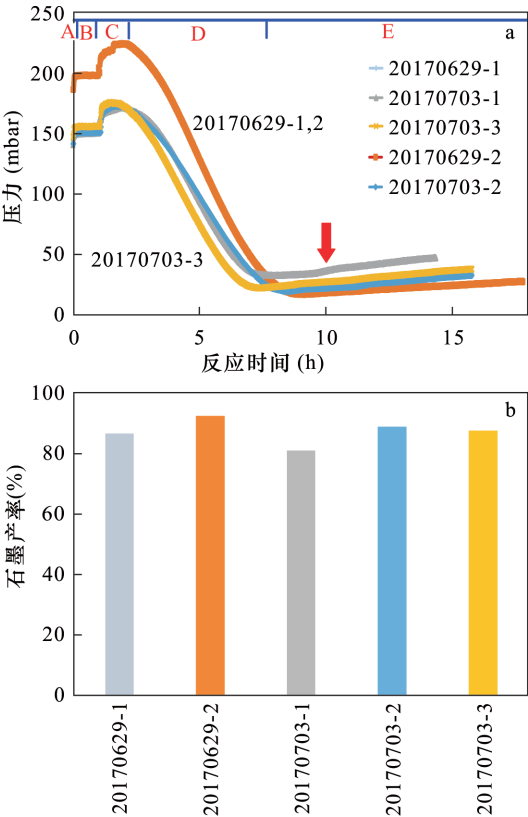


图 2 Zn/Fe 在线法:(a) 石墨化真空单元反应曲线,反应曲线分为 Zn 反应管加热 450℃ 快速膨胀过程(A 段)、CO₂ 转化成 CO 的恒压反应过程(B 段)、铁粉反应管加热 550℃ 快速膨胀过程(C 段)、石墨化的减压反应过程(D 段)以及反应完成过程(E 段)。反应时间 > 10h 后压力有明显增加的趋势。(b) 石墨产率

Fig. 2 Zn/Fe on-line method: (a) the function of pressure at graphitization unit with reaction time, consist of (A) the process of gas rapid expansion with heating Zn reaction at 450℃, (B) the process of contant pressure with CO₂ turn into CO, (C) the process of gas rapid expansion with heating Fe reaction tube at 550℃, (D) the process of pressure decrease with graphitization, and (E) the contant pressure with graphitization completment. However, a significant increase of pressure in graphitization unit after 10 hours. (b) Yield of graphite

膨胀过程(C 段)、循环发生反应 1 和 2 进行石墨化时的恒温减压过程(D 段)以及反应完成后的恒温恒压过程(E 段)。反应曲线符合化学反应过程中的压力变化规律,与文献[19]报道相符。通过下列公式计算石墨产率:

石墨产率 = $\frac{P_{\max} - P_{\min}}{P_{\max}} \times 100\%$

式中: $P_{\max}$ 为C段的最大压力, $P_{\min}$ 为D段的最小压力。

图2b所示为样品的石墨产率,石墨产率均 $>80\%$,证实应用该石墨化真空单元能成功制取 ^{14}C 石墨靶样。但是图2a显示反应完成($>10\text{h}$)后能监测到石墨化真空单元中压力具有明显的上升趋势,且石墨产率普遍低于文献报道的 95% ^[19],说明石墨化真空单元在加热反应时存在大气泄漏的问题,进入反应体系的大气杂质气体使催化剂和还原剂失效。图3中的实验结果表明,Zn/Fe在线法制取的OXⅡ样品其测试值($F_m = 1.3240 \pm 0.0075$)不仅明显低于认定值($F_m = 1.3407 \pm 0.0019$),而且数据离差也较大($RSD = 0.75\%$);Zn/Fe在线法制取的IHEG-Coal本底样品其 ^{14}C 年龄($35475 \pm 243\text{ya}$)明显低于广州地球化学研究所本底 ^{14}C 年龄($45825 \pm 255\text{ya}$),且数据点较离散。因此上述标样实验结果均表明Zn/Fe在线法的石墨化单元存在明显的大气泄漏。在尝试更换多个品牌密封圈后大气泄漏现象仍然存在,究其原因可能来自于高温反应时玻璃管传递过来的热量导致O圈软化变形,密封性能变差。

实验结果显示Zn/Fe火焰封管法制备的OXⅡ样品,其测试值($F_m = 1.3413 \pm 0.0035$)在误差范围内与认定值($F_m = 1.3407 \pm 0.0019$)相吻合,数据离差($RSD = 0.35\%$)也更小(图3a)。本底样品 ^{14}C 年龄($47182 \pm 229\text{ya}$ 和 $48341 \pm 356\text{ya}$)也在文献[10, 15-17]报道的正常范围内,与广州地球化学研究所数据($45825 \pm 255\text{ya}$)相当(图3b)。图4所示为AMS低能端引出的 $^{12}\text{C}^-$ 离子束强度随时间的变化,反映了石墨性能情况。从图4中可知,虽然Zn/Fe在线法的最高束流强度高于Zn/Fe火焰封管法,但前者束流强度随测试时间出现了快速下降的趋势,而后者则在整个测试周期内相对平稳。上述结果表明与Zn/Fe在线法相比,Zn/Fe火焰封管法能明显克服大气泄漏问题,改善了化学流程本底,提高了方法测年上限。同时Zn/Fe火焰封管法制取的石墨束流性能均优于Zn/Fe在线法,有利于获取高精度 ^{14}C 同位素信息。因此后续实验均采用Zn/Fe火焰封管法。

2.2 方法精密度和准确性

本实验选择国际标样OXⅡ来评估方法的精密度,以相对标准偏差(RSD)表示。图3a所示为使用

Zn/Fe火焰封管法制取的20个相互独立的OXⅡ样品的测定值。数据显示20个样品测试的 F_m 平均值为 1.3413 ± 0.0035 ,相对误差仅为 0.04% ,与OXⅡ的认定值($F_m = 1.3407 \pm 0.0019$)在误差允许范围内一致。20个样品的 RSD 为 0.35% ,表明方法精密度好,能满足日常AMS测试要求。广州地球化学研究所Ionplus AGE-3是全自动化的 H_2/Fe 法样品制备装置,具有较好的精密度^[20]。与其相比,Zn/Fe火焰封管法的精密度仍有一定的改进空间。

为了检验Zn/Fe火焰封管法的准确性,本实验采用Zn/Fe火焰封管法制取了一系列 F_m 值标样(本底标样IHEG Cal和IHEG Coal、 F_m 低值标样IAEA C9、 F_m 中值标样IAEA C7以及现代标样OXⅡ,详细样品信息见表1),每个标样制取相互独立的3个样品。图5所示为标样测试值与认定值的关系,所有的数据点非常明显地均落在对角线上,表明各标样的测定值与认定值相一致。线性拟合方程为 $y = 0.9969x + 0.0013$,线性拟合相关系数为1。上述结果表明该方法适用于制取从本底 ^{14}C 浓度($F_m \approx 0$)到现代 ^{14}C 浓度($F_m > 1$)的样品。

2.3 化学流程本底及年龄

IHEG Cal和IHEG Coal分别作为无机碳和有机碳本底样品,用于评估方法的化学流程本底及年龄。从图3b中201709-201711批数据来看,无论是有机碳本底(^{14}C 年龄 $47182 \pm 229\text{ya}$)还是无机碳本底(^{14}C 年龄 $43365 \pm 151\text{ya}$)均与成熟实验室^[10,15-17]有差距,有改善提高的空间。经过改进火焰封管技术,本底均得到了有效改善,化学流程本底分别为无机碳 $0.32 \pm 0.01\text{pMC}$ 和有机碳 $0.24 \pm 0.01\text{pMC}$,其对应的 ^{14}C 年龄分别为无机碳 $46296 \pm 271\text{ya}$ 和有机碳 $48341 \pm 356\text{ya}$,获得了与广州地球化学研究所Ionplus AGE-3 H_2/Fe 法相当的年龄^[20],也与大部分国际同行实验室相当^[10,15-17],略优于部分AMS实验室报道的结果^[21-23],略低于 ^{14}C 的测年上限 50000ya 的本底水平。本底获得改善的原因可能是新火焰封管技术降低了封管实验操作过程中的短时间毛细管微漏。值得指出的是,两批实验数据(201709-201711和201712-201801)均显示无机碳本底高于有机碳本底,此实验现象与经验认识(有机碳需要经过ABA处理过程和高温燃烧过程,而无机碳样品仅需酸解,通常情况下有机碳本底会

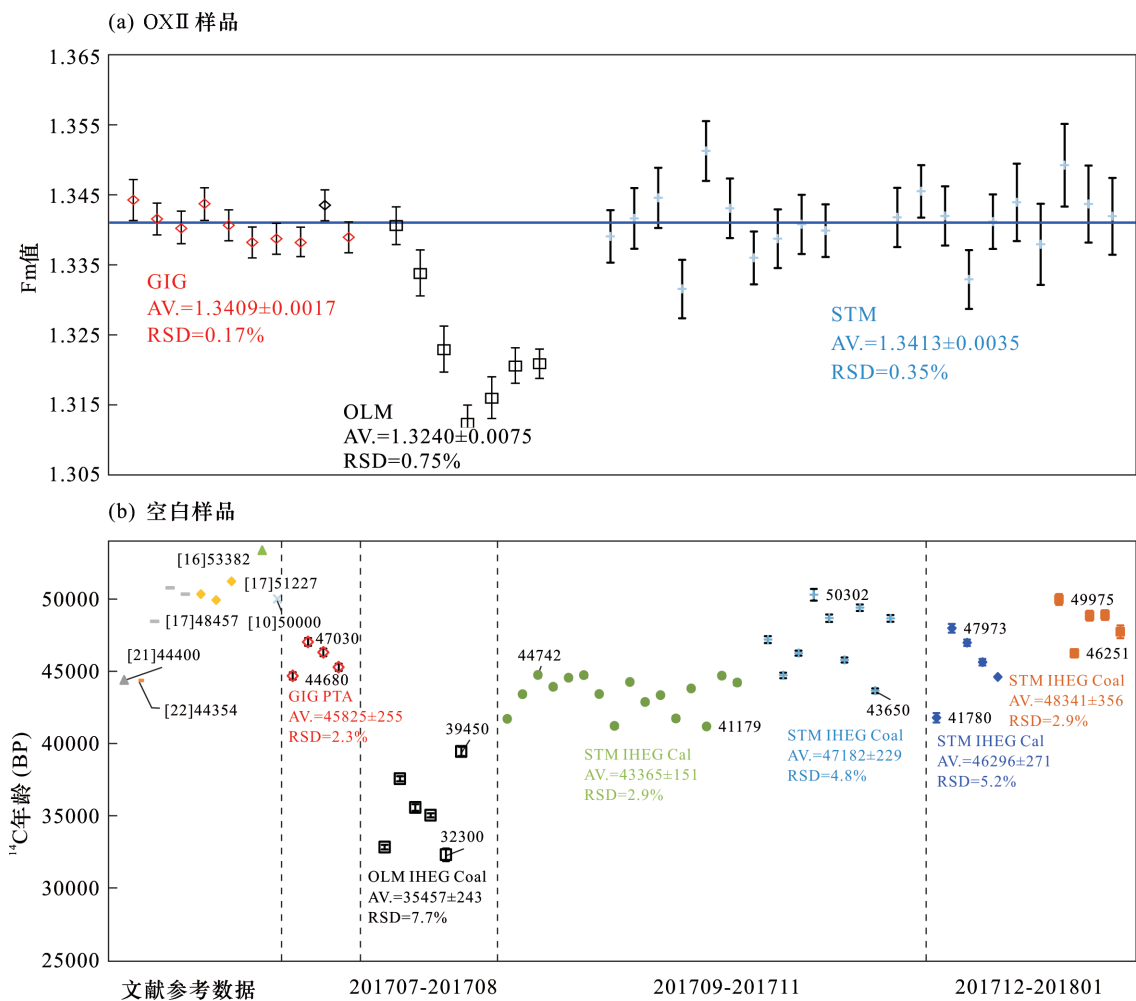


图 3 不同实验方法的影响。(a) OX II 样品, Zn/Fe 火焰封管法稳定性优于 Zn/Fe 在线法, Zn/Fe 火焰封管法的 RSD = 0.35%, $n = 20$ 。蓝线为国际标样 OX II 的认定值 $F_m = 1.3407 \pm 0.0019$ 。(b) 空白样品, 随火焰封管方法技术的逐步改进, Zn/Fe 火焰封管法的本底年龄得到改善, 分别为无机碳 46296 ± 271 ya, 有机碳 48341 ± 356 ya。文献 [10] 为 Zn - TiH₂/Fe 火焰封管法, 本底年龄 ~50000 ya; 文献 [16] 为 Zn - TiH₂/Fe 火焰封管法, 本底年龄 53382 ± 7676 ya; 文献 [17] 为 Zn - TiH₂/Fe 和 Zn/Fe 火焰封管法, 本底年龄 48457 ~ 51227 ya; 文献 [21] 为 Zn/Fe 膜封管法, 本底年龄 44400 ya; 文献 [22] 为 Zn - TiH₂/Fe 火焰封管法, 本底年龄 44354 ya。GIG 为广州地球化学研究所 Ionplus AGE - 3 H₂/Fe 法; OLM 为本实验室 Zn/Fe 在线法; STM 为本实验室 Zn/Fe 火焰封管法

Fig. 3 Effect of graphitization methods on the results. (a) OX II sample, the stability of sealed tube method is better than on - line method, the reproducibility of STM is RSD = 0.35%, $n = 20$. The blue solid line is the certified value of OX II ($F_m = 1.3407 \pm 0.0019$). (b) Blank sample, the background of sealed tube method is as low as GIG PTA. Results show that with the modification of flame sealed tube technology, the radiocarbon ages (or blank of chemical procedure) of blank samples were improved, 46296 ± 271 ya for inorganic carbon and 48341 ± 356 ya for organic carbon. Ref. [10] refers to Zn - TiH₂/Fe sealed tube method, the background ¹⁴C age is ~50000 ya; Ref. [16] refers to Zn - TiH₂/Fe sealed tube method, the background ¹⁴C age is 53382 ± 7676 ya; Ref. [17] refers to both Zn - TiH₂/Fe and Zn/Fe sealed tube method, the background ¹⁴C age is with a rang of 48457 - 51227 ya; Ref. [21] refers to Zn/Fe septa - sealed tube method, the background ¹⁴C age is 44400 ya; Ref. [22] refers to Zn - TiH₂/Fe sealed tube method, the background ¹⁴C age is 44354 ya. GIG are the samples prepared with Ionplus AGE - 3 H₂/Fe method in Guangzhou Institute of Geochemsitry AMS lab, OLM are samples prepared with Zn/Fe on - line method, and STM prepared with Zn/Fe sealed tube method in this study

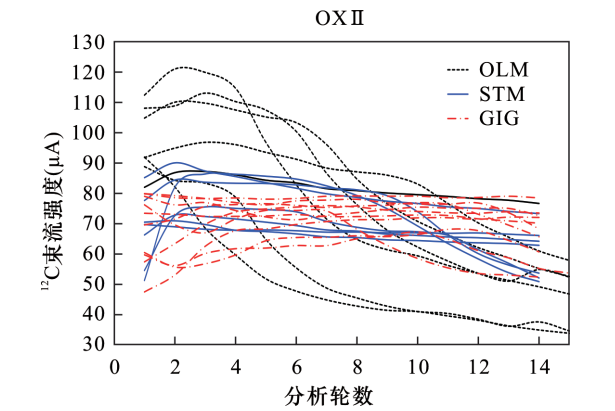


图4 不同实验方法对石墨性能的影响(3min/轮)。GIG 为中国科学院广州地球化学研究所 Ionplus AGE - 3 H₂/Fe法; OLM 为本实验室 Zn/Fe 在线法; STM 为本实验室 Zn/Fe 火焰封管法

Fig. 4 Effect of graphitization methods on the beam current performce of graphite, 3mins per each run. GIG are the samples prepared with Ionplus AGE - 3 H₂/Fe method in Guangzhou Institute of Geochemsitrty AMS laboratory, OLM are samples prepared with Zn/Fe on - line method, and STM prepared with Zn/Fe sealed tube method in this study

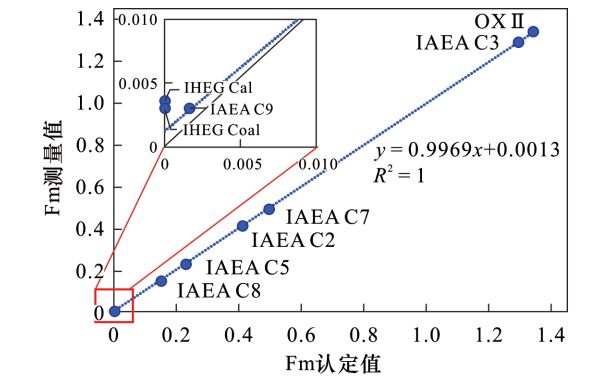


图5 Zn/Fe 火焰封管法分析系列标准样品的测定值与认定值的对比

Fig. 5 Comparison of measured values with certified values of different reference materials prepared by Zn/Fe sealed tube method

高于无机碳本底^[24])相矛盾,其原因可能是样品酸洗后进行研磨时引入了部分现代粉尘污染。

3 结论

按照模块功能搭建的制样真空系统,动态真空为 8×10^{-7} mbar,石墨化单元常温 10^{-4} mbar 条件下保压长达 8h,此装置的搭建和方法的建立将为我国

同位素年代学和示踪技术的发展提供有力的技术支撑。

虽然 Zn/Fe 在线法获得了预期压力曲线模式且石墨产率高于 80% ,但是压力曲线以及 OX II、本底的测定结果均显示 Zn/Fe 在线法石墨化单元存在一定程度的大气泄漏。而 Zn/Fe 火焰封管法的实验结果表明,该方法不仅石墨束流性能优于 Zn/Fe 在线法,且本底年龄高,精密度好,准确度高。因此,本文所搭建的石墨制样真空系统及建立的 Zn/Fe 火焰封管法满足常规量¹⁴C - AMS 石墨制样需求,不仅避免了 Zn/Fe 在线法中的大气泄漏问题,还解决了 H₂/Fe法或 TiH₂ - Zn/Fe 法中易产生 CH₄造成石墨产率偏低的难题,对后续采用封管法进行微量样品制备技术研发具有重要借鉴和指导意义。

4 参考文献

[1] Chung I M, Kim S H. Biological and biomedical ¹⁴C - accelerator mass spectrometry and graphitization of carbonaceous samples [J]. Analyst, 2013, 138 (12): 3347 - 3355.

[2] Kutschera W. Applications of accelerator mass spectrometry [J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2013, 349 - 350 (1): 203 - 218.

[3] Fink D. AMS - 11 in Rome, 2008; Past achievements, current and future trends [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2010, 268 (7 - 8): 1334 - 1342.

[4] 管永精,王慧娟,鞠志萍,等. 加速器质谱技术及其在地球科学中的应用 [J]. 岩矿测试, 2005, 24 (4): 41 - 47.

Guan Y J, Wang H J, Ju Z P, et al. Accelerator mass spectrometry and its applications in geosciences [J]. Rock and Mineral Analysis, 2005, 24 (4): 41 - 47.

[5] Synal H - A. Developments in accelerator mass spectrometry [J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2013, 349 - 350: 192 - 202.

[6] Vogel J S, Southon J R, Nelson D E, et al. Performance of catalytically condensed carbon for use in accelerator mass spectrometry [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1984, 5 (2): 289 - 293.

[7] Jull A, Donahue D, Hatheway A, et al. Production of graphite targets by deposition from CO/H₂ for precision accelerator ¹⁴C measurements [J]. Radiocarbon, 1986, 28 (2A): 191 - 197.

[8] Slota P, Jull A T, Linick T, et al. Preparation of small

- samples for ^{14}C accelerator targets by catalytic reduction of CO [J]. *Radiocarbon*, 1987, 29 (2): 303 – 306.
- [9] Ertunc T, Xu S, Bryant C L, et al. Progress in AMS target production of sub – milligram samples at the NERC radiocarbon laboratory [J]. *Radiocarbon*, 2005, 47 (3): 453 – 464.
- [10] Xu X, Trumbore S E, Zheng S, et al. Modifying a sealed tube zinc reduction method for preparation of AMS graphite targets: Reducing background and attaining high precision [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2007, 259 (1): 320 – 329.
- [11] Khosh M S, Xu X, Trumbore S E. Small – mass graphite preparation by sealed tube zinc reduction method for AMS ^{14}C measurements [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2010, 268 (7 – 8): 927 – 930.
- [12] Macario K D, Alves E Q, Oliveira F M, et al. Graphitization reaction via zinc reduction: How low can you go? [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2016, 410 (1): 47 – 51.
- [13] Ding P, Shen C D, Yi W X, et al. Small – mass graphite preparation for AMS ^{14}C measurements performed at GIGCAS, China [J]. *Radiocarbon*, 2017, 59 (3): 705 – 711.
- [14] Cheng P, Zhou W, Burr G S, et al. Authentication of Chinese vintage liquors using bomb – pulse ^{14}C [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 38381 – 38388.
- [15] D'Elia M, Calcagnile L, Quarta G, et al. Sample preparation and blank values at the AMS radiocarbon facility of the University of Lecce [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2004, 223 – 224: 278 – 283.
- [16] Marzaioli F, Borriello G, Passariello I, et al. Zinc reduction as an alternative method for AMS radiocarbon dating: Process optimization at CIRCE [J]. *Radiocarbon*, 2008, 50 (1): 139 – 149.
- [17] Orsovski G, Rinyu L. Flame – sealed tube graphitization using zinc as the sole reduction agent: Precision improvement of environMICADAS ^{14}C measurements on graphite targets [J]. *Radiocarbon*, 2015, 57 (5): 979 – 990.
- [18] Xu X, Gao P, Salamanca E G. Ultra small – mass graphitization by sealed tube zinc reduction method for AMS ^{14}C measurements [J]. *Radiocarbon*, 2013, 55 (2 – 3): 608 – 616.
- [19] Krajcar Bronić I, Horvatinčić N, Sironić A, et al. A new graphite preparation line for AMS ^{14}C dating in the Zagreb Radiocarbon Laboratory [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2010, 268 (7 – 8): 943 – 946.
- [20] Wacker L, Němec M, Bourquin J. A revolutionary graphitisation system: Fully automated, compact and simple [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2010, 268 (7): 931 – 934.
- [21] Zoppi U, Crye J, Song Q, et al. Performance evaluation of the new AMS system at Accium BioSciences [J]. *Radiocarbon*, 2016, 49 (1): 171 – 180.
- [22] 庞义俊, 何明, 杨旭冉, 等. 基于小型单极加速器质谱测量 ^{14}C 的样品制备技术研究 [J]. *原子能科学技术*, 2017, 51 (10): 1866 – 1873.
- Pang Y J, He M, Yang X R, et al. ^{14}C sample preparation for compact single stage AMS [J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2017, 51 (10): 1866 – 1873.
- [23] Yuan S, Wu X, Gao S, et al. The CO_2 preparation system for AMS dating at Peking University [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2000, 172 (1 – 4): 458 – 461.
- [24] Aerts – Bijma A T, Meijer H A J, van Der Plicht J. AMS sample handling in Groningen [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 1997, 123 (1 – 4): 221 – 225.

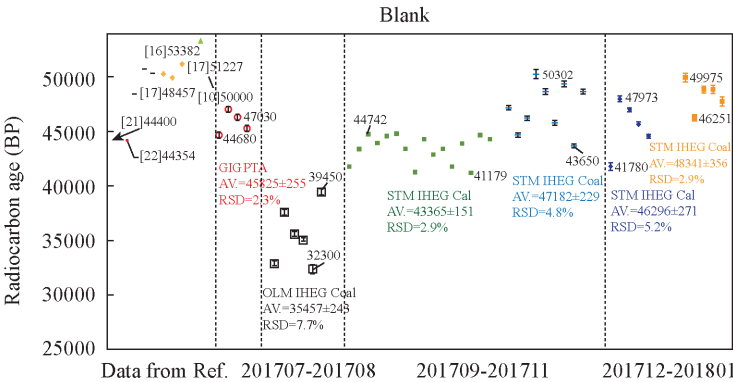
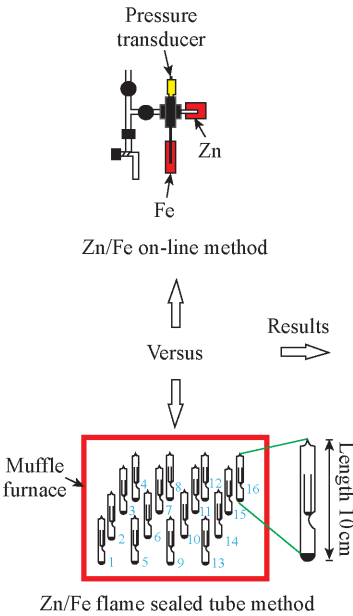
¹⁴C Sample Preparation Vacuum Line and Graphite Preparation Method for ¹⁴C – AMS Measurement

LIU Sheng – hua¹, YANG Yu – zhen², XU Sheng³, ZHANG Hui¹, JIANG Ya – xin¹, SHI Hui – xia^{1*}

- (1. Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Shijiazhuang 050061, China;
2. Central South Geo – Exploration Institute, China Metallurgical Geology Bureau, Wuhan 430081, China;
3. Scottish Universities Environmental Research Centre, Scottish Enterprise Technology Park, East Kilbride G75 0QF, UK)

HIGHLIGHTS

- (1) Compared with Zn/Fe online method, Zn/Fe sealed tube method was more suitable in overcoming air leakage and low background.
- (2) A novel sample preparation vacuum system and graphitization method based on Zn/Fe flame sealed tube method were developed in this study.
- (3) Higher ultimate radiocarbon age (47000 – 48000ya) and good precision (RSD =0.35%) have been achieved by Zn/Fe flame sealed tube method.



ABSTRACT

BACKGROUND: The technical keys of high – quality ¹⁴C – Accelerator Mass Spectrometry (AMS) analysis with low – background is the sample preparation method and the vacuum line rigs. However, the development of the graphite target preparation method is impeded by extraneous source carbon contamination, unsteady graphitization yield and isotope fractionation.

OBJECTIVES: To reduce the requirement of the traditional on – line method on the long – term statical vacuum performance of the sample preparation line, solve the problem of CH₄ produced in the Zn – TiH₂/Fe sealed tube method, while improving the stability of graphitization, and control carbon contamination.

METHODS: ¹⁴C sample preparation vacuum system and graphite preparation method based on Zn/Fe flame sealing method was established. The effects on the beam current and values of graphite (prepared from OX II and blank samples) between the Zn/Fe on – line method and the Zn/Fe flame sealed tube method were compared. The precision of the Zn/Fe flame sealed tube method was checked with OX II as the unknown sample. Two ‘ in – house ’ blank standards IHEG – Cal and IHEG – Coal were used to evaluate the chemical procedure background of both methods. The other ‘ known – value ’ reference materials of IAEA C2 , C3 , C5 , C7 , C8 and C9 were used to validate the accuracy of the Zn/Fe flame sealed tube method.

RESULTS: Zn/Fe on – line method can obviously overcome the air leakage, which yields a lower chemical process background (0.24 – 0.32pMC) and higher ultimate radiocarbon age (47000 – 48000ya) observed in Zn/Fe flame sealed tube method with long – term stable beam current output. It was demonstrated that Zn/Fe sealed tube method was more suitable for graphite target preparation than Zn/Fe on – line method. The results illustrated that the Zn/Fe flame sealed tube method had good reproducibility (RSD = 0.35% , n = 20 , OX II) , and high accuracy for a variety of natural samples ranging from dead carbon samples to modern carbon samples (linear fitting formula $y = 0.9969x + 0.0013$, $R^2 = 1$) with a low background (radiocarbon age of blank 46296 ± 271 ya for inorganic carbon and 48341 ± 356 ya for organic carbon).

CONCLUSIONS: The graphite sample preparation vacuum system and the Zn/Fe flame sealing method have the characteristics of excellent graphite quality, low chemical procedure background, high accuracy and high precision, and meet the sample preparation requirements of high – precision and low – background ¹⁴C – AMS determination for graphite.

KEY WORDS: ¹⁴C – Accelerator Mass Spectrometry ; graphite target preparation ; Zn/Fe on – line method ; Zn/Fe flame sealed tube method