

杨 会,蓝高勇,唐 伟,等. 常规放射性¹⁴C 测年金属系统装置研发和优化[J]. 中国岩溶,2018,37(1):154-158.
DOI:10.11932/karst20180110

常规放射性¹⁴C 测年金属系统装置研发和优化

杨 会,蓝高勇,唐 伟,吴 夏,应启和,王 华

(中国地质科学院岩溶地质研究所/自然资源部、广西岩溶动力学重点实验室,广西 桂林 541004)

摘 要:放射性同位素¹⁴C 测年技术广泛应用于第四纪地质学、考古学、海洋学和古气候等学科。常规¹⁴C 测年,是采用 β 衰变低本底液体闪烁计数器记录一定时间间隔内一定量样品中¹⁴C 原子衰变数目的方法,由于仪器操作简单、方便,在不受样品量限制的情况下,测试的精度能够满足测年的要求。¹⁴C 测年液闪法样品制样前处理系统主要在真空玻璃系统中完成,但真空玻璃系统容易出现破碎、断裂,每个实验室需要配备专门的玻璃焊接师傅维护和维修真空玻璃系统,制约着¹⁴C 测年技术的发展。文章探讨了常规¹⁴C 制样系统的升级改造,建立了一套金属系统、不用玻璃焊接,无油污染、安装方便、拆卸灵活的常规¹⁴C 测年样品制备系统,该套系统解决了常规¹⁴C 发展中遇到的难点问题,使得常规¹⁴C 测年技术得到更好的推广和应用。

关键词:¹⁴C 测年;金属系统;优化

中图分类号:O652.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-4810(2018)01-0154-05

0 引 言

放射性¹⁴C 测年方法是利比(W. F. Libby)于 1946 年开始创建的^[1],迄今为止广泛应用于国内外的考古、地质、环境、水文、海洋、古气候、医学的研究^[2-7]。¹⁴C 测年技术是研究第四纪的重要手段之一。在我国,20 世纪 50 年代末在夏鼎先生和刘东生先生的倡导下,建立了第一个¹⁴C 实验室。1975 年我国¹⁴C 实验室成功的建立了合成苯的方法,开始了液体闪烁测年^[8],随着液体闪烁¹⁴C 测年方法的逐渐成熟以及第四纪地质学研究的不断深入,¹⁴C 测年技术得到广泛的应用^[8-10]。1984 年卢耀如^[11]对石花洞中首次发现的月奶石进行了¹⁴C 测年。1995 年 11—12 月,北京市科学技术委员会 855600400 号《北京石花洞地区洞穴资源开发与环境保护》项目对石花洞的 3 个石笋进行年代系统测定,其中 13 个样品采用¹⁴C 测年技术测定。2005 年王华等^[12]对桂林甑皮岩洞穴中的钙华板进行碳¹⁴C 测年,为洞穴地层的划分提供

了新的年代依据。随着全国地热资源现状调查评价与区分项目的执行,常使用¹⁴C 测年技术判断岩溶地下水的年龄,研究岩溶水的运移机制^[13-15]。

按¹⁴C 原子计数的加速质谱(AMS)的出现进一步推动¹⁴C 测量技术的发展,该方法用样量少,测量时间短。对于¹⁴C 测量来说,并不是精度越高,误差越小。从原理上来说,在样品量不受限制的情况下,按 β 衰变计数的常规方法要比加速器质谱方法精度高,也更可靠^[16]。所以,到目前为止液体闪烁常规¹⁴C 样品测年方法在国内仍然有很大的应用前景,有很多实验室一直在开展实验系统的技术升级^[17-19],例如,中国地质科学院岩溶地质研究所、中国地质调查局青岛海洋地质研究所、中国地质科学院水文地质环境地质调查中心、中国地质大学(武汉)环境学院等。

¹⁴C 测年技术液体闪烁样品前处理系统从一开始就使用玻璃真空系统,但是玻璃材质的特性使得该

资助项目:广西科技创新能力与条件建设计划项目(桂科能 14123006-26);国土资源部公益性行业科研专项(201411075);中国地质调查局项目(12120113005200)
第一作者简介:杨会(1982—),硕士,高级工程师,主要从事同位素地球化学研究。E-mail: hy53022@karst. ac. cn。
通信作者:王华,教授级高级工程师,长期从事同位素分析测试与同位素地球化学研究。E-mail: wanghua1@163. com。
收稿日期:2017-04-20

装置在样品前处理过程中容易发生破碎,断裂,拆卸安装和系统清洗维护困难,甚至有很多实验室由于缺少焊接玻璃的人员而使得 ^{14}C 实验室停用,直接影响到放射性 ^{14}C 测年技术的发展和推广。为了解决这一难题,本文介绍了自主研发的新型 ^{14}C 测年金属制备系统样品前处理装置,该系统避免玻璃系统的缺点,整个系统除了冷阱是玻璃,其他所有的管道和部件都采用不锈钢材质,部件之间采用金属接头螺纹连接,安装方便、拆卸灵活,每个部件实验人员都可以做更换,解决了玻璃系统缺点,该系统的建立能够更好的推动 ^{14}C 测年工作的发展,为开展岩溶洞穴研究、岩溶地热水的运移机制提供科学数据。

1 研究方法

1.1 材料的选择

金属制样系统的研发,首先对需要加工的各类金属接头、金属管道、金属真空阀门、金属储气瓶等主要部件进行材料的选择和设计。因 ^{14}C 测年制样流程的化学步骤中存在酸碱试剂,所以要选择耐酸碱防腐蚀的不锈钢材料,同时要选含碳量低的钢材,经过多种不锈钢材料的对比试验,最后确认用 316 (O6Cr17Ni12Mo2) 不锈钢材料加工各种配件。316 不锈钢的密度 8.03 g/cm^3 ,化学成分 $\text{C}\leq 0.08\%$ 、 $\text{Si}\leq 1.00\%$ 、 $\text{Mn}\leq 2.00\%$ 、 $\text{P}\leq 0.035\%$ 、 $\text{S}\leq 0.03\%$ 、 Ni 在 $10.0\%\sim 14.0\%$ 范围、 Cr 含量在 $16.0\%\sim 18.5\%$ 。抗拉强度 $\geq 620\text{ Mpa}$,屈服强度 $\geq 310\text{ Mpa}$,伸长率 $\geq 30\%$,面积缩减 $\geq 40\%$ 。因添加 Mo,故其耐大气腐蚀性和高温强度特别好,可在苛酷的条件下使用且加工硬化性优(无磁性)。

为了满足冷阱易于拆卸和方便更换清洁的设计以及实验中便于观察样品的状态,采用的是超硬玻璃材质,T 字形状玻璃管,上部分是 KF25 口径 T 字形状不锈钢法兰接口,冷阱与金属系统法兰盘用硅胶圈连接,通过真空的负压使得冷阱连接到金属系统上,硅胶圈是为了防止金属和玻璃挤压导致玻璃破裂。

1.2 金属系统组成

设计和加工的金属系统包括:不锈钢真空阀门 22 个,不锈钢金属储气瓶 4 个,法兰金属玻璃冷阱 10 个,2 通直角不锈钢接头 10 个,2 通不锈钢接头 5 个,3 通不锈钢接头 8 个,4 通不锈钢接头 2 个,金属主管道 3 根。

1.3 电路控制

1.3.1 集成电路控制

根据 ^{14}C 化学前处理操作过程的要求,结合现代工业热工、真空及温度控制的行业标准,电路系统装在实验台下面。该系统采用集成电路控制,包括燃烧炉控制单元、合成碳化锂炉控制单元、苯反应炉控制系统单元、真空系统控制单元。电路控制系统电压 220 V ,电流 60 A ,功率 11 KW 。

1.3.2 真空系统控制

真空系统控制单元包括:2 台真空机械泵,用来提高系统内的真空实验环境,抽气速率为 $4\text{ L}\cdot\text{S}^{-1}$,低真空达到 10^{-1} Pa ,高真空达到 10^{-3} Pa ;真空计选用电子复合真空计,数码显示(LED,双显),采用单片机来对测量数据进行非线性处理及误差修正,因此测量真空具有更高的精确度和重复性,响应快,抗干扰能力强,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。

1.3.3 温度传感器及控制仪表

温度控制是通过人工智能温度控制器和热电偶传感器实现的,在 3 个加热炉中,燃烧炉要求炉温 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$,合成碳化锂炉要求炉温 $930\text{ }^{\circ}\text{C}$,合成苯炉要求炉温 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$,温度传感器将采用贵金属热电偶以采集温度信号,送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,经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。

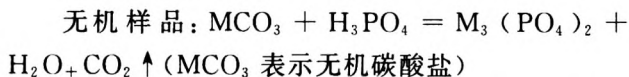
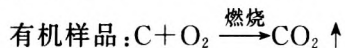
所有加热炉中的电气控制单元相互独立,都由温度传感器(热电偶)、数显温控仪、耐高温炉丝及固态继电器等器件构成温度闭环控制系统,实现炉温的闭环控制,数显温控仪为智能温度控制仪表。内置有 PID 调节功能,热电偶测得的炉温转换成电信号送入数显温控仪,数显温控仪自动进行 PID 调节计算,控制固态继电器的通、断时间,进而控制电压加在炉丝上的时间,达到准确控制炉温的目的,控温误差为 $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1.3.4 控制方式

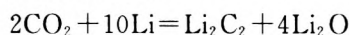
控制方式为手动按钮操作,执行元件为交流接触器,温度控制由温控仪表按预先设定参数自动进行。

1.4 ^{14}C 制样化学流程

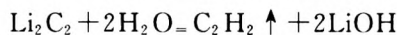
(1)制备 CO_2 气体:有机样品采用燃烧法,无机样品采用磷酸法制取 CO_2 气体



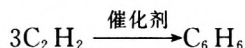
(2)合成碳化锂:收集的 CO_2 气体在高温、真空中与金属锂反应生成碳化锂



(3)制备乙炔:碳化锂与水反应生成 C_2H_2 气体



(4)合成苯: C_2H_2 气体经干冰纯化,在催化剂的作用下合成苯



(5)检测:收集的样品苯,加入 40~50 mg 闪烁体 2-(4-叔丁基苯)-5-(4-联苯基)。机房避光保存 7 天,让氡衰变完全后,用超低本底液体闪烁能谱仪检测。

1.5 仪器

采用芬兰 PE 公司生产的 wallac Quantulus 1220 超低本底液体闪烁能谱仪,仪器探测效率 91%,仪器自带本底 2.713 cpm。换算年代时所取的 ^{14}C 半衰期 5730 ± 40 年^[20],国家标准物质糖碳发布值为 $12.674 \pm 0.04 \text{ dpm} \cdot \text{g}^{-1[21]}$ 。

2 金属系统实验参数

2.1 ^{14}C 测年金属系统的研制

为了克服原有 ^{14}C 玻璃真空系统上的技术不足,中国地质科学院岩溶地质研究所研发了一套 ^{14}C 测年金属制备系统(图 1)。该系统包括 3 条金属管道和 4 个金属储气瓶以及 5 组金属玻璃活冷阱,其中两个金属活冷阱为一组;第一金属管道的一端开口,另外一端封闭,第一金属管道的开口端通过两通金属真空阀门接储气瓶,金属储气瓶分别通过两通金属真空阀门和三通金属接头连接在第一金属管道上的不同位置处。

第二金属管道的一端通过不同的两通金属真空阀门Ⅲ连接燃烧炉或锂反应炉,另外一端通过两通金属真空阀门连接苯合成炉,在第二金属管道上靠近燃

烧炉的一端设有洗气瓶,对应洗气瓶和苯合成炉之间的位置连接有多组金属活冷阱,相邻两组金属活冷阱之间设有两通金属真空阀门,第一金属管道的封闭端通过设有两通金属真空阀门的金属管道支路连接第二金属管道靠近苯合成炉的一端。

第三金属管道的一端通过两通金属真空阀门连接有磨口,第三金属管道的另外一端通过两通金属真空阀门连接第一真空泵,第三金属管道设有多条通过三通金属接头连接第二金属管道和第一金属管道支路Ⅱ,在第一金属管道支路Ⅱ上还设有两通金属真空阀门,第三金属管道还设有通过四通金属接头与第二金属管道和金属管道支路Ⅰ连接的第三金属管道支路Ⅱ,在该第二金属管道支路Ⅱ也设有另外的两通金属真空阀门Ⅷ。



图 1 ^{14}C 测年金属系统实物图

Fig. 1 The physical map of the radioisotope ^{14}C dating techniques

原有的油脂磨口玻璃冷阱需要玻璃焊接、涂抹真空油脂,油脂易污染样品、更换时需要擦洗油脂。新研制的金属玻璃冷阱由上部 T 型金属管法兰盘接口,下部 T 字形法兰盘平口的超硬玻璃管组成,金属接口与玻璃管的平口之间设有硅胶圈,用卡箍卡紧,冷阱通过 2 通金属接头连接到真空系统上,保证了系统的密封性能,既省时又省力。

2.2 金属系统的体积

采用钢瓶气高纯 CO_2 对系统的体积进行测定。先将系统和已知体积的酸解瓶抽真空,然后在酸解瓶中注入一个大气压的高纯 CO_2 气体,逐步打开系统的阀门,将酸解瓶中的气体放入,通过气体压力计算

出系统的体积,测出管道总体积 2.1 L,每个金属储气瓶体积 9.2 L,2 个冷井体积 0.3 L。

3 结果与讨论

3.1 金属系统制样性能验证

按照地质行业标准 DZ/T0184.9¹⁴C 年龄测定方法,采用方解石、无烟煤、国家标准物质糖碳对金属系统进行了验证工作。无机碳酸解法本底值为 0.658 cpm,有机碳无烟煤直接合成法本底值为 0.588 cpm,有机碳无烟煤燃烧法本底值为 0.888 cpm。取 6g 糖碳

采用直接合成法,制备出 5 mL 苯,回收率为 81%。检测出糖碳的放射性强度为 $12.650 \pm 0.12 \text{ dpm} \cdot \text{g}^{-1}$,标准物质发布值为 $12.674 \pm 0.04 \text{ dpm} \cdot \text{g}^{-1}$,相对现代碳标准值为 $9.2878 \pm 0.04 \text{ dpm} \cdot \text{g}^{-1}$,测量值在允许误差范围内。

3.2 与玻璃系统的比对

使用¹⁴C 测年样品制备金属系统完成了 1 个国家标准物质糖碳、2 个土样、1 个木头样品的制备工作,并将样品送到中国地质调查局青岛海洋地质研究所使用玻璃系统进行比对,所有结果都在误差允许范围内,比对结果如下表 1。

表 1 样品的比对结果
Table 1 Sample comparison results table

样品编号	样品名称	岩溶所金属系统 制样/dpm · g ⁻¹	青岛海洋所玻璃 系统制样/dpm · g ⁻¹	岩溶所金属系统制样 测定年代/a	青岛海洋所玻璃系统 制样测定年代/a
T2016-TC	糖碳	12.650 ± 0.12	12.780 ± 0.17	—	—
T2015-123-1630	土样	5.355 ± 0.12	5.326 ± 0.17	5100 ± 70	5150 ± 60
T2015-123-1608	土样	8.272 ± 0.12	8.153 ± 0.17	1510 ± 70	1630 ± 60
T2016-024-0528	木头样	9.056 ± 0.12	9.006 ± 0.17	760 ± 70	810 ± 60

3.3 ¹⁴C 测年金属系统组装中遇到的问题

金属制样系统在研发过程中,首先遇到系统密闭性真空度低的问题,由于系统接头全部采用的是金属接头,真空度都小于 10⁻¹ Pa,满足不了实验的需要。研究人员通过在金属接头中增加密封硅胶圈,解决了系统的密闭性。系统低真空为 10⁻¹ Pa,系统高真空为 10⁻³ Pa,满足了实验要求。

法兰金属玻璃冷阱是代替了原来的有真空油脂的全玻璃冷阱磨口的问题,由玻璃冷阱法兰盘上开槽,加入硅胶圈与金属法兰盘通过卡套密封,解决了无油脂的技术问题。但法兰玻璃冷阱开槽后由于玻璃盘法兰比较薄,承压小,上到真空系统抽真空后冷阱容易断裂,研究人员经过反复研制,将玻璃盘的槽去掉,在金属法兰盘与玻璃冷阱中加硅胶圈,解决了玻璃断裂的问题。

3.4 ¹⁴C 测年金属系统的优势

(1)金属系统由金属管道、金属储气瓶、金属玻璃冷阱、金属真空活塞组成,由直通接头、两通金属接头、三通金属接头、四通接头全系统连接,免除了玻璃焊接,解决了常规¹⁴C 测年技术发展中的难点问题,使该项技术得到很好发展和应用。

(2)金属玻璃活冷阱包括法兰金属接口和顶部为平口的玻璃管,金属接口安装在玻璃管的平口处,金

属接口与玻璃管的平口内壁之间设有密封圈,拆卸方便,减少真空油脂的污染,便于实验人员观察和使用。

(3)金属玻璃活冷阱、金属真空活塞替代原来上真空油脂的玻璃活冷阱和玻璃真空活塞,无油、不容易污染样品制备系统。

(4)金属管道支路Ⅰ通过三通金属接头Ⅲ连接有第一压力表,所述第二金属管道通过三通金属接头Ⅳ连接有第二压力表。通过观察压力表实时掌握管道内的压力参数。

4 结 论

新研制的放射性¹⁴C 测年样品制备金属系统,通过相应金属接头将金属管道与一系列测年样品的相关制备部件连接,实现了安装方便、拆卸灵活、实用、无油污染、无需玻璃焊接,解决了¹⁴C 测年技术广泛应用发展中遇到的一些难点,将使该项技术得到更好的发展和广泛应用。

金属真空系统中研制的法兰盘金属玻璃冷阱无需真空油脂,减少了油脂对系统的污染。

新研发的¹⁴C 样品前处理装置获得国家知识产权局授权的实用新型专利称号,专利号:ZL 2016 2 0039518.0,专利名称为“一种放射性碳测年样品制备金属系统”。

参考文献

- [1] 仇士华, 陈铁梅, 蔡莲珍, 等. 中国 ^{14}C 年代学研究[M]. 北京: 科学出版社, 1990: 1-345.
- [2] 钱瑞. 论碳十四测年法在考古学的应用和发展[J]. 齐齐哈尔师范高等专科学校学报, 2014(4): 112-113.
- [3] 刘俊男, 易桂花. 碳十四测年与石家河文化起讫年代问题[J]. 华夏考古, 2014(1): 51-61.
- [4] 何文贵, 袁道阳, 葛伟鹏, 等. 祁连山活动断裂带中东段冷龙岭断裂滑动速率的精确厘定[J]. 地震, 2010, 30(1): 131-137.
- [5] 黄学猛, 杜义, 何仲太, 等. 乌兰乌拉湖: 玉树断裂东段晚第四纪滑动速率[J]. 地震地质, 2011, 33(4): 889-900.
- [6] 冉勇康, 王虎, 杨会丽, 等. 中国大陆古地震研究的关键技术与案例解析: 古地震定年技术的样品采集和事件年代分析[J]. 地震地质, 2014, 36(4): 939-955.
- [7] 程鹏, 吴书刚, 杜花, 等. 逐级温度热解法在黄土古土壤样品 ^{14}C 测年中的应用[J]. 干旱区资源与环境, 2012, 26(12): 81-85.
- [8] Prevosti M, Lirdroos A, Heinermeier J, et al. AMS ^{14}C dating at Can Ferrerons, a Roman octagonal building in Premià de Mar, Barcelona [J]. Journal of Archaeological Science: Reports, 2016, 6: 275-283.
- [9] Chen B, Jie D, Shi M, et al. Characteristics of ^{14}C and ^{13}C of carbonate aerosols in dust storm events in China[J]. Atmospheric Research, 2015, 164-165: 297-303.
- [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 B, 2007, 259: 320-329.
- [11] 卢耀如. 中国岩溶[M]. 北京: 地质出版社, 1986: 94-95.
- [12] 王华, 张会领, 涂林玲, 等. 桂林甑皮岩洞穴遗址钙华板 ^{14}C 年代学研究[J]. 地球学报, 2005, 26(4): 333-336.
- [13] 石慧馨, 蔡祖煌, 许志藩. 碳酸盐岩地区地下水年龄的同位素研究[J]. 中国岩溶, 1988, 7(4): 302.
- [14] 王东升, 刘恩凯, 张洪平. 应用环境氘和碳-14 估算娘子关泉岩溶地下水年龄和汇水区面积[J]. 水文地质工程地质, 1991, 18(2): 2-6.
- [15] 王成明, 杨询昌, 徐勇, 等. 山东省深部岩溶热储地热水同位素特征分析[J]. 山东国土资源, 2013(1): 21-24.
- [16] 仇士华, 蔡莲珍. 关于考古系列样品碳十四测年方法的可靠性问题[J]. 考古, 2001(11): 77-79.
- [17] 国家地震局地质研究所. 放射性 ^{14}C 测年实验技术改造[R]. 1997: 1-20.
- [18] 焦文强, 尹金辉, 郑永刚, 等. 高精度碳十四测年技术[J]. 核电子学与探测技术, 1998(6): 419-424.
- [19] 王华, 饶文波, 杨志清, 等. 常规碳十四制样系统及其优化[J]. 岩矿测试, 2007, 26(2): 129-132.
- [20] Godwin H. Half-Life of Radiocarbon[J]. Nature, 1962, 195(4845): 984-984.
- [21] 第一次全国 ^{14}C 学术会议论文集[M]. 北京: 科学出版社, 1984.

Research and optimization of metal system device for conventional radioactive ^{14}C dating

YANG Hui, LAN Gaoyong, TANG Wei, WU Xia, YING Qihe, WANG Hua

(Institute of Karst Geology, CAGS/Key Laboratory of Karst Dynamics, MNR&GZAR, Guilin, Guangxi 541004, China)

Abstract Radioisotope ^{14}C dating techniques are widely used in quaternary geology, archaeology, oceanography and paleoclimate. The conventional ^{14}C dating method can record the number of ^{14}C atoms by β decay low background liquid scintillation counter of a certain amount of samples in certain time interval. As the equipment is simple and convenient, the accuracy of the test can meet the requirement of dating without being limited by the sample weight. The preparation system for ^{14}C dating liquid scintillation method is mainly completed in the vacuum glass system, which is prone to breakage and fracture. Therefore a special welding master is needed in each laboratory to maintain and repair the vacuum glass system, which restricts the development of ^{14}C dating techniques. This paper discusses the upgrading and transformation of the conventional ^{14}C sample preparation system, and has developed a conventional ^{14}C dating metal preparation system with metal material with the advantages of no glass welding, no oil pollution, easy installation and flexible disassembly. This system has solved the problems encountered in the development of conventional ^{14}C dating, and can help promoting the application of regular ^{14}C dating techniques.

Key words ^{14}C dating, metal system, optimization

(编辑 张玲)