

# FHZDZTWSDZ0009 同位素地质 有机碳无机碳样品和土壤大气水样的碳同位素地质年龄测定 能谱法

## F-HZ-DZ-TWSDZ-0009

### 同位素地质—有机碳、无机碳样品和土壤、大气水样的碳同位素地质年龄测定—能谱法

#### 1 范围

本方法适用于距今年龄在四万年以内的有机碳、无机碳样品及土壤、大气、水样的<sup>14</sup>C同位素地质年龄的测定。

#### 2 原理

自然界中的<sup>14</sup>C的产生与其在自然界的交换处于平衡状态。一旦含碳物质停止与外界发生交换(例如有机体-动物和植物-的死亡、碳酸盐的沉淀),那么该物质中的<sup>14</sup>C得不到补充,原来的放射性<sup>14</sup>C按指数规律减少。因此根据试样中<sup>14</sup>C减少的程度,可以计算样品“死亡”的年代。

采用燃烧法或盐酸酸解法将样品中的碳转化为二氧化碳,再用金属锂将生成的二氧化碳转化为乙炔,然后将乙炔合成的苯作溶剂或稀释剂,用液体闪烁能谱仪测定<sup>14</sup>C的放射性比度,并计算被测样品的地质年龄。

#### 3 试剂

3.1 去离子水:二次蒸馏水。

3.2 蒸馏水,水解专用去离子水,已测知水中氚对放射性本底的数值。

3.3 盐酸(1.19g/mL),分析纯。

3.4 盐酸,1mol/L:量取16.68mL盐酸(1.19g/mL)置于200mL容量瓶中,加入去离子水稀释至刻度,摇匀。

3.5 盐酸,3mol/L:量取50.00mL盐酸(1.19g/mL)置于200mL容量瓶中,加入去离子水稀释至刻度,摇匀。

3.6 氢氧化钠,分析纯。

3.7 氢氧化钠溶液,(NaOH)=10g/L:称取10g氢氧化钠,溶于100mL去离子水中。

3.8 氢氧化钠溶液,(NaOH)=20g/L:称取20g氢氧化钠,溶于100mL去离子水中。

3.9 无水乙醇,分析纯。

3.10 甲苯,分析纯。

3.11 苯,优级纯。

3.12 乙醚,分析纯。

3.13 丙酮,分析纯。

3.14 金属锂,纯度99.9%。

3.15 催化剂,载铂硅铝球。

3.16 催化剂,载氧化铬硅铝球。

3.17 糖碳国家标准物质 ,GSB A650001-87 ,国家标准物质相对于国际标准物质[NBS草酸 ,ANU (澳大利亚国立大学) 蔗糖 , IAEA (国际原子能机构) 维也纳淀粉 , 海德堡碳酸盐等]的<sup>14</sup>C放射性比度的平均比值为  $\bar{R} = 1.362 \pm 0.002$  , 糖碳国家标准物质相对于国际标准物质PDB的 <sup>13</sup>C值为 <sup>13</sup>C=-19.32 ± 0.056%。

3.18 2 , 5-二苯基口恶 哒 ( PPO ) , 优级纯 ; 或丁基 2-苯基-5- ( 4 ' -联苯基 ) 1 , 3 , 4-口恶 二唑 ( 丁基 PBD ) , 优级纯。

3.19 1 , 4-双- ( 5-苯基口恶 哒基-2 ) 苯 ( POPOP ) , 优级纯。

3.20 液氮。

3.21 钢瓶高纯二氧化碳本底气 , 纯度 99.9% , 使用前按操作步骤 ( 6.4 ) 合成苯 , 检测所含<sup>14</sup>C 的本底。

3.22 钢瓶氧气。

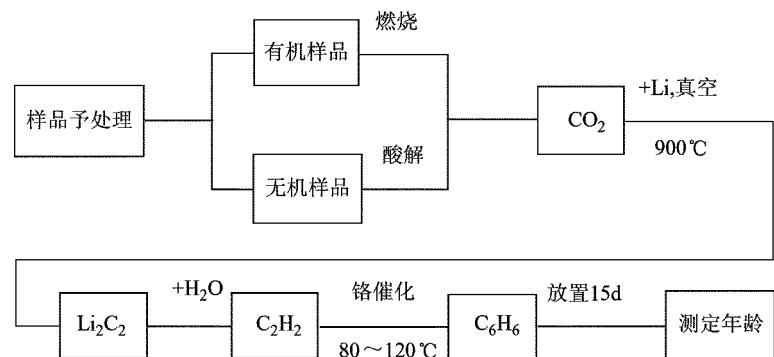
3.23 钢瓶氮气。

3.24 干冰。

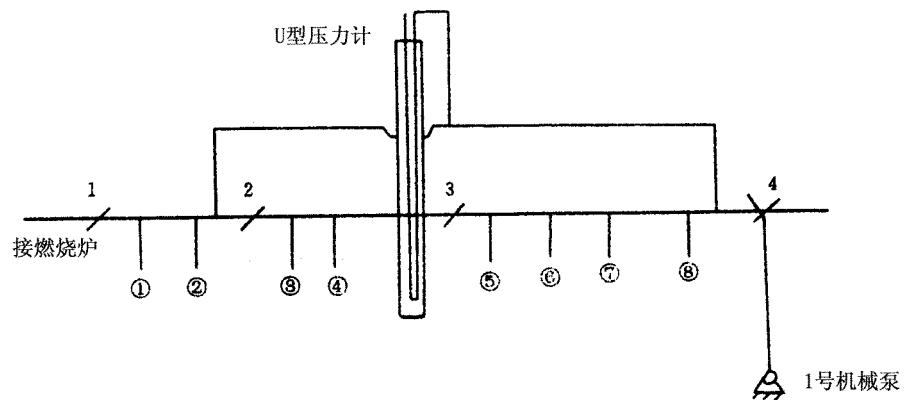
#### 4 仪器设备

4.1 低本底液体闪烁能谱仪。

4.2 玻璃真空系统 , 见玻璃真空系统总框图、燃烧部分真空系统示意图和纯化合成部分真空系统示意图。



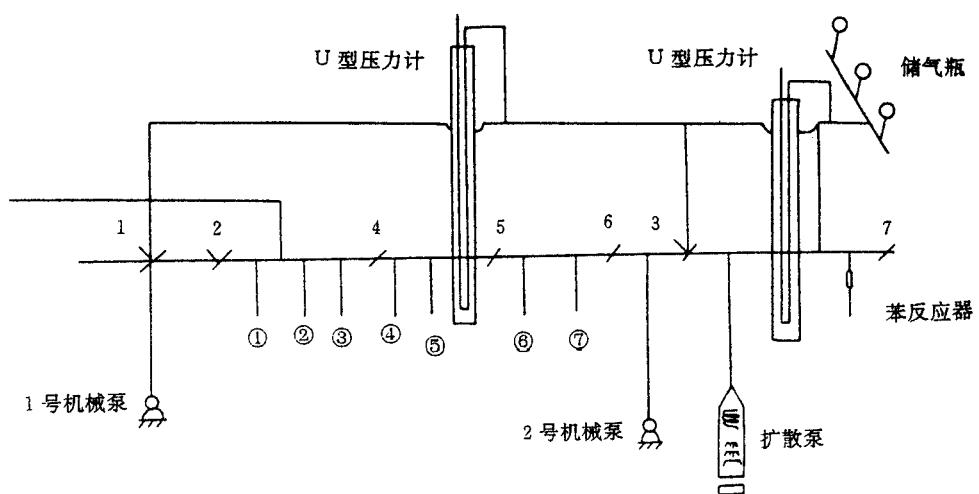
玻璃真空系统总框图



1 ~ 4 : 玻璃真空活塞

~ : 冷阱或其他容器的接口

燃烧部分真空系统示意图



1 ~ 7 : 玻璃真空活塞

~ : 冷阱或其他容器的接口

纯合成部分真空系统示意图

4.3 热电偶。

4.4 U型压力计，1号，2号。

4.5 不锈钢燃烧器，108mm × 700mm。

4.6 专用电炉，1号，3KW/220V。

4.7 专用电炉，2号，1KW/220V。

4.8 坩埚电炉，3KW/220V。

4.9 不锈钢合成反应器，108mm × 800mm。

4.10 小型开启式电炉，300W/220V。

4.11 四级油扩散泵及专用电炉，800W/220V。

4.12 旋片式真空泵，2XQ-2型，1号，2号。

- 4.13 带分液漏斗的酸解瓶 , 500mL。
- 4.14 卧式电冰柜。
- 4.15 干燥箱 , 300 , 3.6KW/220V。
- 4.16 真空干燥箱 , 200 , 660W/220V。
- 4.17 手提电动砂轮 , 250W/380V。
- 4.18 集苯瓶。
- 4.19 样品瓶。
- 4.20 聚四氟乙烯测量瓶。
- 4.21 玻璃测量瓶。
- 4.22 分析天平 , 感量 0.1mg。
- 4.23 台秤 , 感量 5g。
- 4.24 架盘天平 , 感量 0.2g。
- 4.25 温度控制器
- 4.26 超声波清洗器。
- 4.27 不锈钢碾钵。
- 4.28 移液管 , 5mL。

## 5 试样制备

$^{14}\text{C}$ 测定年龄样品在化学制样之前 , 一般要作必要的前处理 , 除去样品中的杂质 , 尽可能除去与样品形成年代不同的含碳物质。

### 5.1 物理前处理

用人工挑拣出无用的物质 , 如与样品年代不同的植物须根、树叶、草、砂石、泥土和毛发等。用刀、锯、手提电动砂轮等机械切割方法切割 , 再用水冲洗、超声波清洗机清洗或者使用有机溶剂乙醚等手段彻底清除污染物。大块固体用手锤或不锈钢碾钵捣碎。

### 5.2 化学前处理

以 1mol/L 盐酸或 3mol/L 盐酸溶解除去有机物中的碳酸盐或溶解除去碳酸盐类样品可能受到污染的表层。以氢氧化钠溶液 (10g/L 或 20g/L) 除去有机样品存在的腐殖酸污染。酸洗或碱洗后均用 1mol/L 盐酸或 3mol/L 盐酸重洗一次 , 以彻底清除残留的碱液 , 避免其吸收空气中的二氧化碳而造成样品污染。在实际工作中 , 并非每个样品都经过上述物理和化学处理的全过程 , 要根据样品的具体情况区别对待 , 并根据样品类型和性质 , 决定所用的试剂、试剂的浓度以及处理所用的时间。

### 5.3 各种样品的前处理

#### 5.3.1.1 树木和短生命植物

这类样品包括树木、短生命植物、农作物的枝、干、叶、果实以及由它们为原料加工制作的纺织物、工艺品、工具等。

首先清除泥土、岩屑等夹杂物 , 除去植物须根、菌丝等与地质年龄测定无关的碳物质。大块木材要根据测定年龄样品的目的 , 选取所需要的年轮部分 , 用不锈钢刀劈成火柴棒大小 , 用

氢氧化钠溶液 (20g/L) 浸煮 30min 以除去腐殖酸，然后倾倒出氢氧化钠溶液后，用去离子水擦洗至中性。再用 1mol/L 盐酸加热浸煮 30min，在确保样品中的碳酸盐全部除尽后，倾倒出盐酸，以去离子水反复漂洗至近中性。最后置于真空干燥箱中在 100℃ 左右烘干备用。

木材、木炭样品一般经过酸、碱处理后要干馏成纯碳，此干馏过程可以在燃烧炉 (1 号专用电炉) 内进行，通入钢瓶氮气于 550℃ 恒温 30min。干馏后的碳可放入不锈钢合成反应器中与金属锂直接反应合成碳化锂。

### 5.3.1.2 土质样品

这类样品包括淤泥、土壤和泥炭。

淤泥：样品中既含有机碳又含无机碳，处理时应分别制备有机碳和无机碳样品，以取得相互验证的结果。对于淤泥样品，通常先用氢氧化钠溶液 (10g/L 或 20g/L) 处理，以清除腐殖酸；再用 1mol/L 盐酸或 3mol/L 盐酸反复浸泡、搅动，以溶解其中的碳酸盐类，直到加入盐酸不再发生气泡为止；最后用去离子水洗至中性，烘干待用。

土壤：在放大镜下，用镊子剔出现代植物须根和岩屑等无关杂物，化学处理过程与淤泥样品相同。

泥炭：在物理前处理后，可以采用常规的酸、碱处理流程进行化学处理。

对于重要样品，应分别提取碱可溶物 (胡敏酸) 和碱不溶物 (胡敏素或残渣) 组分，以进行对比研究。

### 5.3.2 无机样品的前处理

#### 5.3.2.1 贝壳

贝壳是牡蛎、蚌、螺蛳、蜗牛等软体动物的介壳，其主要成分是碳酸盐。一般选取大而致密的个体，并尽可能选用同一种属。先用人工或机械方法去除胶结的泥砂、岩屑等杂质，用去离子水冲洗干净；再用 1mol/L 盐酸清洗，进一步除去污染物和风化的表层；最后用去离子水冲洗至中性，烘干待用。

#### 5.3.2.2 钟乳、石笋、钙华、泉华等。

用机械切割方法除去 1mm 左右的表层，规整的样品先切出剖面，根据地质年龄测定的目的，按照不同部位发育的先后选取样品，用 1mol/L 盐酸或 3mol/L 盐酸清洗所切取的样品表层。对于形状不规则和多孔的样品，用 1mol/L 盐酸或 3mol/L 盐酸多溶去一些，再用去离子水冲洗至中性，烘干，粉碎成 3mm 左右的小块。

#### 5.3.2.3 钙结核和钙膜

因受地下水的影响和原生方解石的污染，在前处理时，先用不锈钢刀刮去夹带的泥土和其它粘结物，取密实部分。然后用 1mol/L 盐酸或 3mol/L 盐酸处理，再用去离子水清洗至中性，烘干，粉碎待用。

#### 5.3.2.4 珊瑚和其他海相碳酸盐

用 1mol/L 盐酸或 3mol/L 盐酸浸泡，溶去表面污染层，然后用去离子水冲洗至中性，烘干待用。

#### 5.3.2.5 大气和水样

用沉淀方法采集大气和水样所得的碳酸盐，不需要再进行前处理。

## 6 操作步骤

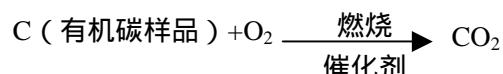
### 6.1 二氧化碳的制备和纯化

#### 6.1.1 二氧化碳的制备

采用氧燃烧法和酸解法分别将有机碳样品和无机碳样品的碳转化为二氧化碳。

##### 6.1.1.1 氧燃烧有机碳样品制备二氧化碳

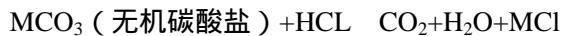
将前处理后的有机碳样品放置在密封良好的不锈钢燃烧器中，再通入钢瓶氧气并使用催化剂（载铂硅铝球），在高温和供氧充分的条件下，使样品中的碳全部转化为二氧化碳。



用台秤称取一定量样品置于不锈钢燃烧器中，加密封盖，左端与钢瓶氧气相连，另一端与真空系统联结[见(4.2)燃烧部分真空系统示意图]。先用旋转式真空泵抽真空系统约10min后，停止抽气，再开启电炉。催化剂部分的电炉(专用电炉，2号)始终保持在400℃恒温，当电炉(专用电炉，1号)升至100℃时，慢慢通入氧气，真空系统压力近于 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时，一面小量抽气，一面通氧，逐渐升高燃烧炉(专用电炉，1号)温度，在达到350℃以后检查是否有二氧化碳产生。生成的二氧化碳经过两个干冰冷阱(干冰+丙酮调成糊状或者无水乙醇+液氮)除水后，收集在后面四个液氮冷阱中。在产生大量二氧化碳的温度范围内(500℃~600℃)，要避免升温过快，加大氧气量以确保燃烧完全。待大部分二氧化碳收集后，将燃烧炉(专用电炉，1号)升温至800℃。当检查不再有二氧化碳产生时，立即停止通氧，用旋片式真空泵抽真空系统至近于真空，不要在液氮冷凝的二氧化碳收集阱中冻下氧气。在整个燃烧过程中，始终保持系统压力稍小于 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。

##### 6.1.1.2 酸分解无机碳样品制备二氧化碳

取前处理后的无机碳样品，用架盘天平称取一定量样品置于带分液漏斗的酸解瓶内，并使其与真空系统连接，抽气至近于真空。加入盐酸分解样品，生成的二氧化碳经干冰冷阱除水后，收集在液氮冷阱中。

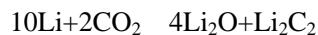


#### 6.1.2 二氧化碳的纯化

由氧燃烧法和酸解法制备得到的二氧化碳，通常含有水蒸气和其他多种杂质气体，利用真空系统中的几个冷阱升华二氧化碳，通过干冰冷阱除水，将二氧化碳冷冻在液氮冷阱中，用真空泵抽除没有被冷冻剂凝聚的氮、氧及其他杂质气体。如此反复分馏纯化，经纯化后的二氧化碳导入储气瓶[见(4.2)纯化合成部分真空系统示意图]用于合成碳化物。

## 6.2 碳化物的制备

采用锂法合成碳化锂。



锂是活泼金属，一般须保存在油脂或氮气中，使用时用镊子取出，用乙醚洗去油脂，用刀

刮去表面氧化物。根据二氧化碳气体量，取过量 30% ~ 50% 的金属锂置于不锈钢合成反应器底部，立即密闭，抽气，开启坩埚电炉（小型开启式电炉），边加热边抽气。当炉内真空度达到 5Pa 和炉温升至 600 ℃ 时，停止抽气，并继续加热至 700 ℃ 左右，然后通入纯化后的二氧化碳气体，正常情况下 10 升气体约 30min 完成反应。再升温至 900 ℃，恒温 45min，然后抽气 10min ~ 20min 以去除可能存在的氢气，最后关闭电炉自然冷却至室温。

### 6.3 乙炔的制备和纯化

#### 6.3.1 乙炔的制备

乙炔由碳化锂水解制备。



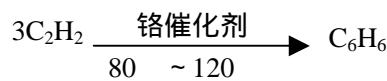
水解前先用旋片式真空泵抽不锈钢合成反应器内的杂气约 10min。停泵后，用分液漏斗缓慢向反应器内注入蒸馏水（水解专用去离子水）。由于该水解反应是剧烈的放热反应，乙炔、氢气和空气的混合物有爆炸危险，因此制样系统必须密封，设备外加冷却水，操作仔细认真，并且要当心明火。生成的乙炔经干冰冷阱除水后，用液氮收集在冷阱中，其他杂质气体及时用旋片式真空泵抽走。加入少量 1mol/L 盐酸或 3mol/L 盐酸有助于提高乙炔的产率，反应完毕后倒出废液。然后洗净不锈钢合成反应器，在空气中加热至 900 ℃，保持恒温 60min 以清除记忆效应。

#### 6.3.2 乙炔的纯化

乙炔的纯化与二氧化碳的纯化方法相同（6.1.2）。

### 6.4 活化催化剂和合成苯

向不锈钢合成反应器中装入 12g ~ 15g 催化剂（载氧化铬硅铝球），活化时开启小型开启式电炉加热催化剂，从上部通入氧气，由热电偶测量催化剂部位的温度，用温度控制器控制温度，于 500 ℃ 恒温 60min。停止通氧气，关闭小型开启式电炉，装上集苯瓶。用旋片式真空泵抽气达到初级真空后，用四级油扩散泵抽气，在 500 ℃ 使不锈钢合成反应器内的真空度达到 1Pa 左右。移去小型开启式电炉，停止抽气，自然冷却至 100 ℃，装上冷却水套，用液氮控制乙炔的升华量，使合成温度保持在 80 ℃ ~ 120 ℃ 左右。合成反应完成后，蒸出催化剂上的残留苯，系统中通入干净空气，取下集苯瓶，用 5mL 移液管取出合成的苯，置于样品瓶中，并放入卧式电冰柜中保存 15 天后测量。



### 6.5 $^{14}\text{C}$ 年龄的测定

#### 6.5.1 配液

取固定等量制备好的苯（5mL）作为溶剂，将溶有闪烁体的甲苯浓缩液[每 mL 含 36mg 2, 5-二苯基口恶唑（PPO）和 0.6mg 1, 4-双-（5-苯基口恶唑基-2）苯（POPOP）]，按每 mL 苯加 0.2mL 甲苯浓缩液的比例加入，并用分析天平称量（精确至 0.0001g）。当样品合成苯不足 5mL 时，称量后用市售优级纯苯补足。用 5mL 移液管装入玻璃测量瓶内待测。

#### 6.5.2 测量

将盛有待测试样苯的玻璃测量瓶置于低本底液体闪烁能谱仪的测量件上，按仪器操作规程操作，仪器自动记录并打印出结果，一般测量 1000min。

### 6.5.3 稀释技术

用液体闪烁计数法常规测定<sup>14</sup>C年龄，需要所测样品含纯碳在 4g以上，一般在 7g~10g左右。采用稀释技术可以使含碳量为 1g的样品，也能用液体闪烁计数法测定<sup>14</sup>C年龄。

测定方法：制取二氧化碳和纯化按操作步骤（6.1.1 和 6.1.2）方法操作。二氧化碳进入储气瓶之前，抽系统真空，用U型压力计记录当时的大气压强P<sub>1</sub>。导入样品二氧化碳，记录压差值P<sub>2</sub>。然后加入钢瓶高纯二氧化碳本底气后，再记录压差值P<sub>3</sub>。按下式计算稀释系数（K）：

$$K = \frac{P_1 - P_3}{P_1 - P_2}$$

其测量操作与常规法完全相同。

## 6.6 质量保证措施

6.6.1 <sup>14</sup>C放射性测量是相对测量，需要严格控制糖碳和本底碳相同的样品和测量条件，为了确保年龄数据的准确性，必须定期做糖碳和本底碳的合成苯，并进行测量和比较。

6.6.2 水解用水系地表水，考虑核试验使地表水中的氚含量增加；同时因季节降水量和补偿情况的变化，水位涨落较大，也必须注意氚的影响。所以每换一批蒸馏水（水解专用去离子水），都必须重新合成糖碳和本底苯，以避免水中含氚量不同而引起的误差。每配制一批浓缩闪烁液也要重复此项工作。

6.6.3 操作安全要特别注意。本方法中使用和涉及到易燃、易爆及有毒物质（试剂和中间产物），因此要注意安全防护。实验室要具有良好的通风条件，具有危害性的物质要注意隔离保存，注意防火，实验中要穿戴防护工作服和手套、眼镜等。

注：碳化物的制备（6.2），除锂法外，也可用钙法或镁法合成碳化物。

## 7 结果计算

### 7.1 年龄和误差的计算

在计算样品<sup>14</sup>C年龄时，将样品计数率换算成每克苯的净化计数率，再与标准的每克苯的净化计数率相比较，按下式计算<sup>14</sup>C年龄：

$$T = \ln(A_o/A_s)$$

式中：T——样品的<sup>14</sup>C年龄，年；

——<sup>14</sup>C的平均寿命 8267 年；

A<sub>o</sub>——现代碳<sup>14</sup>C放射性比度；

A<sub>s</sub>——样品碳<sup>14</sup>C放射性比度。

按误差传递公式计算年龄误差：

$$T = \tau \times \sqrt{[(\Delta A_o / A_o)^2 + (\Delta A_s / A_s)^2]}$$

式中： T——年龄误差；

A<sub>o</sub>——现代碳<sup>14</sup>C放射性比度误差；

$A_s$ ——样品碳 $^{14}\text{C}$ 放射性比度误差；

## 7.2 $^{14}\text{C}$ 年龄测定数据处理步骤

- 7.2.1 根据打印的数据求出计数总和。
- 7.2.2 每分钟计数=测量总计数/测量所用的时间(分钟)。
- 7.2.3 样品每分钟纯计数=每分钟计数一本底。
- 7.2.4 样品碳合成的苯质量=苯与瓶质量—测定空瓶质量。
- 7.2.5 每克苯每分钟计数=每分钟净计数/样品苯质量。
- 7.2.6 每克碳每分钟计数=每克苯每分钟计数 $\times 1.08$ 。
- 7.2.7 现代碳与样品碳比值

$$\text{现代碳与样品碳比值} = \frac{1950 \text{年现代碳每克碳每分钟计数}}{\text{样品每克碳每分钟计数}}$$

## 7.2.8 计算年龄

$$T = 8267 \times \ln(A_o/A_s)$$

## 7.3 年龄误差处理步骤

### 7.3.1 平均计数的误差

$$\sigma = \sqrt{\frac{\text{平均计数率}}{\text{测量时间(分钟)}}}$$

$$7.3.2 \text{ 每分钟纯计数的误差} = \sqrt{[\sigma^2 + (\text{本底的误差})^2]}$$

### 7.3.3 纯计数的相对误差

$$\text{纯计数的相对误差} = \frac{\text{纯计数的误差}}{\text{纯计数}}$$

$$7.3.4 \text{ 每克碳每分钟计数的误差} = \text{纯计数的相对误差} \times \text{每克碳每分钟计数}。$$

### 7.3.5 年龄误差

$$\Delta T = 8267 \times \sqrt{[(\text{样品计数的相对误差})^2 + (\text{现代碳的相对误差})^2]}$$

## 8 精密度和不确定度

对于距今 20000 年以内的样品，本方法测定的 $^{14}\text{C}$ 年龄的不确定度可达 $\pm 1\%$ 左右。对于年龄大于 20000 年的样品，由于大气中 $^{14}\text{C}$ 比度的变化，其不确定度要大于 $\pm 1\%$ 。

## 9 参考文献

- [1] DZ/T 0184-1997,《同位素地质样品分析方法》.中华人民共和国地质矿产行业标准,1997,70.