



Zn-Fe法¹⁴C石墨样品制备条件研究

王立 李昭梅 唐俊森 石书林 张国峰 祁林杰 陈定雄 沈洪涛

Experimental Conditions for Zn-Fe Reduction Method of ¹⁴C Graphite Preparation

WANG Li, LI Zhaomei, TANG Junsen, SHI Shulin, ZHANG Guofeng, QI Linjie, CHEN Dingxiong, SHEN Hongtao

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11804/NuclPhysRev.40.2022084>

引用格式:

王立, 李昭梅, 唐俊森, 石书林, 张国峰, 祁林杰, 陈定雄, 沈洪涛. Zn-Fe法¹⁴C石墨样品制备条件研究[J]. 原子核物理评论, 2023, 40(3):446–453. doi: 10.11804/NuclPhysRev.40.2022084

WANG Li, LI Zhaomei, TANG Junsen, SHI Shulin, ZHANG Guofeng, QI Linjie, CHEN Dingxiong, SHEN Hongtao. Experimental Conditions for Zn-Fe Reduction Method of ¹⁴C Graphite Preparation[J]. Nuclear Physics Review, 2023, 40(3):446–453. doi: 10.11804/NuclPhysRev.40.2022084

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

双幻核¹⁶O附近核素¹⁴C, ^{14,15}N, ¹⁴⁻¹⁸O能谱结构的壳模型计算分析

Spectral Structure Analysis of Nuclei ¹⁴C, ^{14,15}N, and ¹⁴⁻¹⁸O Near Double Magic Nucleus ¹⁶O by Shell Model Calculations
原子核物理评论. 2020, 37(3): 563–568 <https://doi.org/10.11804/NuclPhysRev.37.2019CNPC54>

丰中子Zn核素奇特核结构讨论和展望

Exotic Nuclear Structure of Neutron-rich Zn Isotopes
原子核物理评论. 2020, 37(3): 291–300 <https://doi.org/10.11804/NuclPhysRev.37.2019CNPC34>

^{56,54}Fe(n, α)^{53,51}Cr, ^{56,54}Fe(n, p)^{56,54}Mn反应截面计算及普适性模型参数优化研究

Study of the ^{56,54}Fe(n, α)^{53,51}Cr, ^{56,54}Fe(n, p)^{56,54}Mn Cross Sections and Universal Parameter Optimization
原子核物理评论. 2021, 38(2): 221–228 <https://doi.org/10.11804/NuclPhysRev.38.2020075>

小型加速器质谱系统研制及分析技术研究

Development the Miniaturized AMS System and Its Analysis Technique
原子核物理评论. 2020, 37(3): 784–790 <https://doi.org/10.11804/NuclPhysRev.37.2019CNPC01>

¹²C+¹³C融合截面测量中统计模型引入的系统误差研究(英文)

Study of the Systematic Errors Introduced by the Statistical Model in the Measurement of ¹²C+¹³C Fusion Reaction
原子核物理评论. 2019, 36(3): 289–293 <https://doi.org/10.11804/NuclPhysRev.36.03.289>

20MeV以下快中子与⁵⁶Fe非弹性散射截面的分歧研究

Research on Discrepancy of Inelastic Cross Section for ⁵⁶Fe in Fast Neutron Range
原子核物理评论. 2017, 34(3): 514–519 <https://doi.org/10.11804/NuclPhysRev.34.03.514>

文章编号: 1007-4627(2023)03-0446-08

Zn-Fe法¹⁴C石墨样品制备条件研究

王立¹, 李昭梅¹, 唐俊森¹, 石书林¹, 张国峰¹, 祁林杰¹, 陈定雄¹, 沈洪涛^{1,2,†}

(1. 广西师范大学物理科学与技术学院, 广西 桂林 541004;

2. 广西核物理与核技术重点实验室, 广西 桂林 541004)

摘要: Zn-Fe法作为重要的¹⁴C石墨制备方法之一已在各个实验室广泛应用, 但是如何提高石墨合成效率、减少现代碳污染等条件试验方法学方面研究不足。本工作在Zn-Fe火焰封管法制备样品的基础上, 对其反应温度、反应时间、试剂用量、Fe粉纯化等多种因素进行了条件实验, 从合成效率、¹²C束流以及数据结果等因素综合分析, 得到更为优化的实验条件。对1 mg的¹⁴C石墨样品, Zn用量在18~22 mg之间, Fe用量在2.5~3.0 mg之间, Fe采用空气加热400 °C 3 h进行纯化处理, 还原过程使用冷凝石墨还原炉加热650 °C 8 h进行处理。该系列条件下通过空白样品(商用石墨)、标准样品(OX-II, IECA-C8, CSC)制备¹⁴C石墨并对其性能进行评估, 结果显示制备的¹⁴C石墨样品AMS测试结果理想, 为进一步优化Zn-Fe法¹⁴C石墨制备方法提供了数据支撑, 为进一步提高测试本底奠定了基础。

关键词: Zn-Fe火焰封管法; ¹⁴C石墨样品; 制备条件

中图分类号: TL503.6

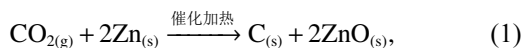
文献标志码: A

DOI: 10.11804/NuclPhysRev.40.2022084

0 引言

加速器质谱(Accelerator Mass Spectrometry, AMS)是一种拥有极高同位素探测灵敏度的检测技术, 相对于常规探测手段, 具有样品用量少、测量时间短、测量灵敏度高等优点^[1-2]。作为测量¹⁴C灵敏度最高的方法, 被广泛应用于考古学、环境科学、地质学、海洋学、生物医学等领域^[3-8]。加速器质谱进行高精度低本底的¹⁴C测量依赖性能优秀的石墨样品靶, 适当的石墨制备条件和可靠的石墨制备系统决定了石墨靶的质量和性能, 因此建立一套高质量的¹⁴C石墨制备流程、完善¹⁴C石墨的实验条件对加速器质谱测量有着重要的意义^[9-22]。

Zn-Fe法由Jull和Slota提出^[23-24], 以Zn粉作为还原剂, Fe粉作为催化剂进行的CO₂石墨化还原法, 其反应公式如下:



此方法相较于另外两种常用¹⁴C石墨制备方法H₂-Fe法与Zn-TiH₂-Fe法互有优势。其反应温度600~750 °C高于H₂-Fe法与Zn-TiH₂-Fe法^[21, 25-26], 反应时间7~12

h长于H₂-Fe法与Zn-TiH₂-Fe法^[25-27]。Zn-Fe法在反应温度和反应速率方面不如H₂-Fe法与Zn-TiH₂-Fe法, 但Zn-Fe法可避免H₂-Fe法可能存在的H₂纯度不够、生成水蒸气^[9]、生成CH₄^[23, 28]及造成同位素分流效应增加的问题, 也可避免Zn-TiH₂-Fe法存在的TiH₂热分解效应等问题^[21]。

在Zn-Fe法的研究中, Walker等^[29]介绍了一种通过火焰封管制微量碳样品的方法, 此方法不仅克服了Bronic等^[30]提出的传统在线还原法容易造成还原单元大气泄漏的问题, 同时避免了反应过程中可能产生水蒸气、CH₄的问题, 有效地降低了实验的本底, 提高了结果的精确度, 在制样效率及样品储存方面也有明显的优势。

研究证明, 还原剂与催化剂的用量与处理方式和石墨靶的性能具有相关性。从计量关系和Macario等^[31]的研究到Dee等^[32]的研究可知, Zn/C及Fe/C在制样条件的研究中极为重要。Gergely等^[33]及Delque-Kolic等^[34]也在不同的层度上对Zn-Fe法实验条件进一步探索以确保可以得到性能更加优秀的石墨样品用于测量。

本文基于Zn-Fe火焰封管法制备¹⁴C石墨样品(约1

收稿日期: 2022-07-30; 修改日期: 2022-10-04

基金项目: 中央引导地方科技发展基金项目(桂科ZY22096024); 广西自然科学基金项目(2021GXNSFBA196001); 国家自然科学基金资助项目(11775057, 11765004); 桂林市科技开发项目(20190209-2)

作者简介: 王立(1996-), 男, 湖北武汉人, 硕士, 从事物理学研究; Email: wangli291805737@163.com

† 通信作者: 沈洪涛, Email: shenht@mailbox.gxnu.edu.cn

mg C), 在前人研究基础上细化更优实验条件, 如还原炉的选择^[35]、还原反应温度与还原反应时间、试剂用量^[14]、Fe粉纯化条件等^[16, 36-38]。通过分析表观回收率、¹²C束流、测量灵敏度、现代碳污染, 总结得出 Zn-Fe 火焰封管法制备毫克级¹⁴C 石墨样品更为优化的实验条件。通过商用石墨评估实验的本底值, 用 OX-II、CSC、IAEA-C8 国际标准样品评估方案的稳定性和可靠性, 旨在得到更高性能¹⁴C 石墨用于加速器质谱测量。

1 实验设备和试剂

1.1 主要仪器和试剂

马弗炉: SX2-2.5-12N, 上海一恒科学仪器有限公司;

高温干燥箱: GW-150B, 邦西仪器科技(上海)有限公司; 百万分之一微量天平: Mettler Toledo, XPR2; 压靶器: 2JA032620, NEC 公司; 冷凝石墨还原炉: XMT*808, 余姚市长江温度仪表厂; 真空泵: HiCube 80 Classic/MVP 40, Pfeiffer; 氧化铜(分析纯, 99.7%)、锌粉(高纯试剂, 99.995%): 国药集团化学试剂有限公司; 铁粉: Sigma(#209309), 325 目; 无水乙醇: 分析纯, 四川西陇科学有限公司。

1.2 ¹⁴C 石墨制备系统

¹⁴C 石墨制备系统主要由真空动力机组和石英玻璃材料组成, 如图 1 所示。真空动力机组包括了一个分子泵系统、一系列真空计来保证真空条件, 针对不同的还原方法, 采用了可拆卸式的管连接结构。

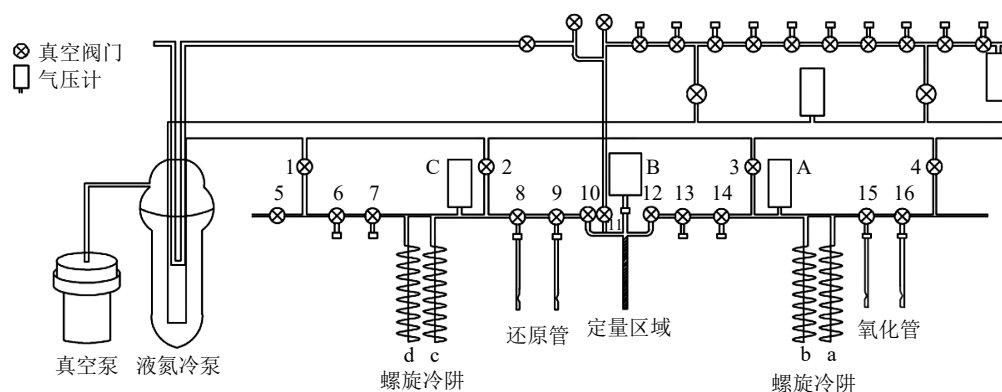


图 1 ¹⁴C 石墨制备系统

样品与 CuO 于氧化管中混合在真空状态下火焰封管处理后氧化燃烧使样品中的碳被氧化成 CO₂。将氧化管与还原管分别装于制样装置中, 打开真空阀门 1, 2, 3, 4, 8, 10, 15, 待真空度小于 5.0×10^{-2} Pa 后关闭所有阀门进行实验操作。将液氮冷阱 (-196 °C) 置于螺旋冷阱 b, 酒精-液氮冷阱 (-78 °C) 置于螺旋冷阱 a, 破碎装置将氧化管破碎后水蒸气与部分杂质气体及 CO₂ 先后收集到两个冷阱内, 通过打开真空阀门 3 将无法收集气体排出使 CO₂ 纯化, 待气压计 A 显示真空度小于 5.0×10^{-2} Pa 时关闭。将液氮冷阱转移到定量区域, 打开真空阀门 12 同时对螺旋冷阱 b 加热使 CO₂ 转移到定量区域, 待气压计 B 示数稳定后关闭。移开液氮冷阱对定量区域加热至气压计 B 示数稳定, 对 CO₂ 进行定量。将液氮冷阱置还原管处, 打开真空阀门 8, 10 将 CO₂ 转移到还原管底部, 待气压计 C 示数稳定后打开真空阀门 2 至气压计 C 示数小于 5.0×10^{-2} Pa, 关闭真空阀门 8, 进一步纯化 CO₂。通过火焰封管将纯化后的 CO₂ 收集于装有 Zn 粉与 Fe 粉的还原管中, 将封管后的还原管置于冷凝石墨还原炉中使 CO₂ 还原为石墨。

2 实验优化条件探索

2.1 还原炉的选择

马弗炉是¹⁴C 石墨制备系统中常用的样品氧化燃烧装置及 CO₂ 还原装置, 大多数的¹⁴C 制备实验室都使用马弗炉进行氧化燃烧及 CO₂ 还原处理。冷凝石墨还原炉主要由三部分组成: 加热部分、半导体制冷器部分、控制台。控制台由三部分组成: 程序控制装置、加热开关、冷却开关。

为探索两种还原炉的性能, 我们采用了 1 mg 左右的商用石墨作为样品, 仅对 Fe 粉采用不纯化处理与真空纯化 600 °C 1 h 两种处理方法, 其他试剂暂不处理。分别使用马弗炉与冷凝石墨还原炉进行 600 °C 8 h 的 CO₂ 还原处理, 实验结果如表 1 所列。

从表 1 中可以看出, 由冷凝石墨还原炉所合成的石墨, Fe 粉无论是不处理还是真空纯化处理, ¹⁴C/¹²C 的本底值都比马弗炉的小, 因此冷凝石墨还原炉更适合 CO₂ 石墨化处理。我们探索了原因, 与 Walker 等^[29] 的

表 1 还原炉实验结果

还原炉	Fe处理方法	¹² C束流/ μ A	¹⁴ C/ ¹² C(校正)	pMC
马弗炉	不处理	23.30	1.79×10^{-14}	1.50
马弗炉	不处理	17.34	2.24×10^{-14}	1.88
马弗炉	600 °C 1 h	21.23	1.99×10^{-14}	1.67
马弗炉	600 °C 1 h	9.99	3.98×10^{-14}	3.37
冷凝石墨还原炉	不处理	9.33	1.89×10^{-14}	1.58
冷凝石墨还原炉	不处理	16.77	1.66×10^{-14}	1.39
冷凝石墨还原炉	600 °C 1 h	25.15	9.12×10^{-15}	0.75
冷凝石墨还原炉	600 °C 1 h	23.10	9.09×10^{-15}	0.75

heat block 相似，冷凝石墨还原炉相较于马弗炉存在一定的温度梯度，既加热→常温，使反应过程中产生的 ZnO、气态 Zn 冷凝在还原管的常温处，提高 C 石墨的合成效率，如图 2 与图 3 所示。在后续确定了 Zn-Fe 法制备 ¹⁴C 石墨更为优化的条件后我们做了对比实验，冷凝石墨还原炉合成的 ¹²C 石墨束流 36 μ A 是马弗炉合成的 ¹²C 石墨束流 19 μ A 的 1.9 倍；冷凝石墨还原炉合成的 ¹⁴C 石墨实验本底 6.62×10^{-15} 远低于马弗炉合成的 ¹⁴C 石墨实验本底 1.90×10^{-14} ，采用冷凝石墨还原炉的实验效果优于马弗炉。

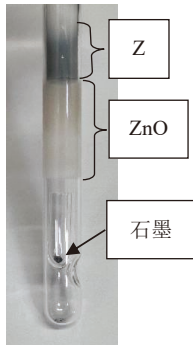


图 2 冷凝石墨还原炉的还原管 (在线彩图)

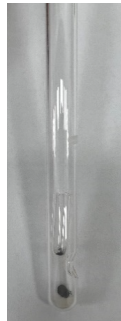


图 3 马弗炉的还原管

2.2 CuO 的用量与预处理

2.2.1 CuO 的预处理

由于 CuO 中有可能存在现代碳污染，因此在进行

氧化反应前需要进行除污染预处理。参考碳氧化速率与温度的关系 [39]，本研究采用约 1 mg C 的商业石墨，CuO 采用 900 °C 3 h、600 °C 3 h、不做任何处理三种方式，其结果如表 2 所列。

表 2 CuO 处理方法实验结果

CuO处理方法	¹² C束流/ μ A	¹⁴ C/ ¹² C(校正)	pMC
900 °C 3 h	37.33	5.86×10^{-15}	0.50
900 °C 3 h	36.49	6.38×10^{-15}	0.54
600 °C 3 h	36.38	6.17×10^{-15}	0.52
600 °C 3 h	38.04	6.13×10^{-15}	0.52
不处理	35.30	6.59×10^{-15}	0.56
不处理	42.52	6.48×10^{-15}	0.55

从上表可以看出，CuO 中含有的微量现代碳会对实验本底造成一定的影响，CuO 进行 900 °C 3 h 和 600 °C 3 h 的除碳处理效果均较好。考虑到 CuO 在高温下可能发生的分解反应，以及冷却后再次氧化引入污染，我们采用 600 °C 3 h 进行除碳处理。

2.2.2 CuO 的用量

在样品的氧化过程中，虽然 CuO 进行了预处理，但是过量的 CuO 依旧会引入现代碳对本底造成影响 [18]。因此我们用商用石墨 (约 1 mg C) 为样品，与 20~140 mg 的 CuO 进行燃烧，测量 CO₂ 的量与回收率 (回收率 = $\frac{\text{初始碳量}}{\text{样品量}}$)，其结果如表 3 所列。

表 3 CuO 用量与 CO₂ 回收率的实验结果

样品量/mg	CuO/mg	CO ₂ /(10 ² Pa)	初始碳/mg	CO ₂ 回收率/%
1.007	19.7	74.7	0.989	98.21
1.024	40.1	75.8	1.006	98.25
1.111	62.0	81.7	1.084	97.61
1.139	81.9	84.9	1.127	98.94
1.068	101.6	78.3	1.039	97.31
1.158	121.4	86.1	1.143	98.69
0.966	140.0	72.2	0.958	99.21

从表 3 可以看出，CO₂ 回收率稳定在 98% 左右，表明 CuO 用量在此范围内，样品都可以充分氧化。为避免过量 CuO 引入的现代碳污染，对于 1 mg C 选择 CuO 的用量范围选择 20~30 mg。

2.3 Fe 粉纯化与 Fe/C 比例

2.3.1 Fe 粉纯化

Fe 粉的纯化是整个 ¹⁴C 石墨制备过程中的关键一步，有研究发现 Fe 粉中的现代碳会在石墨化的过程中带来污染，因此需要对 Fe 粉进行纯化处理 [36]。我们利用商

用石墨(约1 mg C)作为样品, Fe粉采用: (a) 真空加热 600 °C 0.5 h、1 h、2 h、3 h; (b) 真空加热 650 °C 0.5 h; (c) 空气加热 400 °C 3 h; (d) 不进行任何处理几种条件进行研究, 结果如表4所列, 其中表观回收率= $\frac{\text{石墨产量}}{\text{初始碳量}}$ 。

表4 Fe粉纯化实验结果

样品量/mg	初始碳量/mg	石墨量/mg	表观回收率/%	Fe处理方法	¹² C束流/μA	¹⁴ C/ ¹² C	pMC
1.008	0.969	0.596	61.50	600 °C 3 h	22.99	5.19×10 ⁻¹⁵	0.42
1.030	0.861	0.282	32.70	600 °C 3 h	9.44	1.69×10 ⁻¹⁴	1.44
1.007	0.698	0.085	12.20	600 °C 3 h	5.63	2.26×10 ⁻¹⁴	1.92
0.995	0.965	0.114	11.80	600 °C 3 h	10.38	1.42×10 ⁻¹⁴	1.20
1.039	0.905	0.063	6.96	600 °C 3 h	9.55	1.60×10 ⁻¹⁴	1.36
1.014	0.988	0.386	39.10	600 °C 3 h	4.86	1.50×10 ⁻¹⁴	1.27
1.142	1.061	0.099	9.33	600 °C 2 h	4.45	2.25×10 ⁻¹⁴	1.91
1.097	1.074	0.71	66.10	600 °C 2 h	27.86	8.94×10 ⁻¹⁵	0.76
1.112	0.985	1.022	104.00	600 °C 2 h	30.27	6.71×10 ⁻¹⁵	0.57
0.968	0.930	0.798	85.76	600 °C 1 h	37.33	5.62×10 ⁻¹⁵	0.48
1.041	0.877	0.693	78.98	600 °C 1 h	28.48	6.95×10 ⁻¹⁵	0.59
1.096	1.023	0.924	90.29	600 °C 1 h	37.51	6.69×10 ⁻¹⁵	0.57
1.078	0.848	0.683	80.53	600 °C 1 h	30.54	6.99×10 ⁻¹⁵	0.59
1.322	1.260	1.030	81.77	600 °C 1 h	27.84	7.26×10 ⁻¹⁵	0.62
1.142	1.120	1.094	97.66	600 °C 0.5 h	36.72	8.35×10 ⁻¹⁵	0.71
1.120	1.068	0.869	81.33	600 °C 0.5 h	33.67	6.82×10 ⁻¹⁵	0.58
1.044	0.972	0.911	93.76	650 °C 0.5 h	34.87	6.23×10 ⁻¹⁵	0.53
1.238	1.163	1.079	92.80	650 °C 0.5 h	34.13	6.78×10 ⁻¹⁵	0.58
1.123	1.075	1.012	94.13	650 °C 0.5 h	34.21	6.42×10 ⁻¹⁵	0.55
0.937	0.730	0.665	91.12	Air 400 °C 3 h	46.99	5.96×10 ⁻¹⁵	0.51
0.938	0.844	0.749	88.73	Air 400 °C 3 h	39.23	6.37×10 ⁻¹⁵	0.54
1.002	0.899	0.729	81.13	Air 400 °C 3 h	42.55	6.46×10 ⁻¹⁵	0.55
1.010	0.838	0.675	80.60	Air 400 °C 3 h	41.44	6.22×10 ⁻¹⁵	0.53
1.015	0.813	0.819	100.7	Air 400 °C 3 h	36.28	6.68×10 ⁻¹⁵	0.57
1.181	1.164	0.472	40.55	不处理	9.34	1.89×10 ⁻¹⁴	1.58
1.078	0.816	0.848	103.90	不处理	16.77	1.66×10 ⁻¹⁴	1.39

由表4可知, Fe粉进行加热处理的实验本底远低于不做处理的实验本底, 空气加热400 °C 3 h本底值均值在0.54 pMC且波动性低于其他纯化条件。在真空纯化条件下, 真空纯化温度选择650 °C的实验结果较为稳定, 实验本底的均值为0.55 pMC, 在真空纯化条件中较好。真空加热600 °C 0.5 h、600 °C 1 h、650 °C 0.5 h束流强度平均在30 μA以上, 空气加热400 °C 3 h时的束流强度均值在40 μA以上, 高于其他纯化条件。空气加热400 °C 3 h、真空加热600 °C 1 h、650 °C 0.5 h的表观回收率均为80%以上, 且波动性低于其他纯化条件。综合考虑¹²C束流强度、实验本底值、表观回收率等因素分析, 空气加热400 °C 3 h的纯化方法较为理想。

2.3.2 Fe/C质量比例

Fe/C质量比例影响着¹²C的束流强度及实验本底。

Dee等^[32]对Fe的用量进行了探索, 认为随Fe粉用量增加, 样品碳污染将按照1mg Fe: 0.35 μg C增加, 但过低的Fe/C质量比例也会造成束流不稳, 因此合适的Fe/C比例极其重要^[23]。本研究采用约1 mg C的商用石墨作为空白样品, Fe粉用量为0.1~5.0 mg, 采用600 °C 1 h进行真空纯化, 探索更优的Fe/C比例, 结果如图4所示。

Fe粉中含有微量的现代碳, 对实验本底会造成影响。随着Fe/C比例的逐渐增大, ¹⁴C/¹²C的比值明显升高。 $m(\text{Fe})/m(\text{C})$ 小于3时¹⁴C/¹²C值在6.80×10⁻¹⁵附近, 对于本底的影响较小; $m(\text{Fe})/m(\text{C})$ 大于3时, ¹⁴C/¹²C值大于7.50×10⁻¹⁵, 对于本底的影响较大。

为了细化Fe/C质量比例的更优值, 我们在 $m(\text{Fe})/m(\text{C})$ 为1~5之间进行探索, ¹²C束流强度的影响

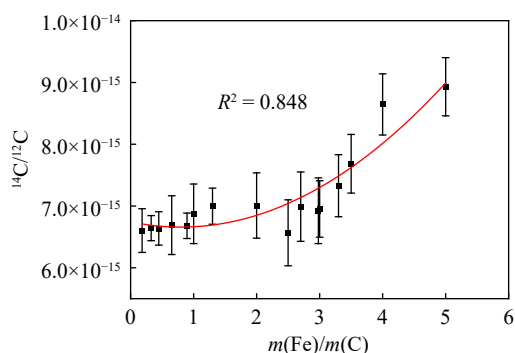


图 4 Fe/C质量比例与空白样品 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 的关系图(在线彩图)

如图 5 所示。随着 $m(\text{Fe})/m(\text{C})$ 比例的增加, ^{12}C 束流强度逐渐降低, 我们推测随着 Fe 粉用量的增加, 单位 Fe 附着 C 量降低影响了束流强度。同时我们探索了 $m(\text{Fe})/m(\text{C}) < 1$ 时的 ^{12}C 束流强度, 其结果如图 6 所示, 随着 $m(\text{Fe})/m(\text{C})$ 的增加, ^{12}C 束流强度先增加后减少, 在 $m(\text{Fe})/m(\text{C})$ 为 0.5 左右时达到最大 ($\approx 43 \mu\text{A}$), 但是此时表观回收率均值仅有 50% 左右。在 Gergely 等 [33] 的研究中已证明, 在测量时间较长时 $m(\text{Fe})/m(\text{C})$ 为 2.5 的束流强度的稳定性明显优于 1.5 时束流强度的稳定性, 推测是因为过低的 Fe/C 质量比例造成压靶过程中石墨

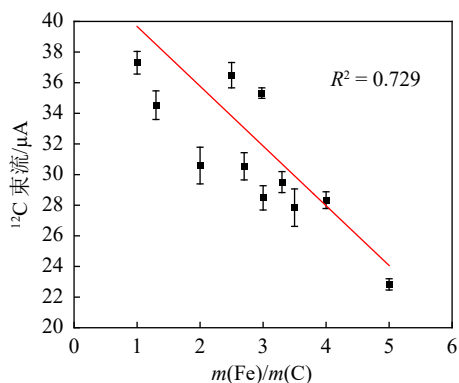


图 5 Fe/C质量比例为 1~5 对 ^{12}C 束流强度的影响(在线彩图)

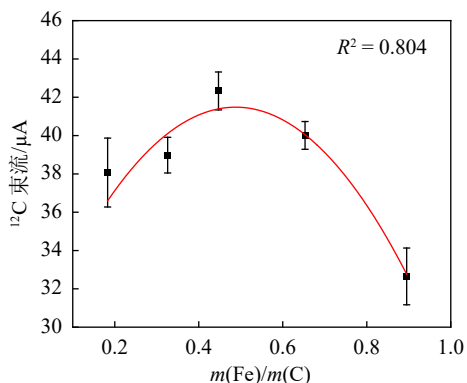


图 6 Fe/C质量比例小于 1 对 ^{12}C 束流强度的影响(在线彩图)

聚集在前段部分造成束流稳定性下降。因此综合 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 值, ^{12}C 束流强度及测量稳定性, Fe/C 质量比例在 2.5~3.0 之间较合适。

2.4 Zn/C 质量比例

Zn 粉是 CO_2 石墨化过程中的重要因素。按照化学反应式计量关系, $m(\text{Zn})/m(\text{C})$ 为 10.88 时正好完全反应, 但随着质量比例增加, 石墨产率增加且束流强度快速上升, 在 $m(\text{Zn})/m(\text{C}) \approx 50$ 时达到最大, 但也会带来本底值和同位素分流效应升高的风险 [31], 因此需要探索合适的 Zn/C 质量比例。本研究采用约 1 mg C 的商用石墨作为样品, Zn 粉用量为 10~60 mg, 探索更优的 Zn/C 比例。

空白样品的 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 值与 $m(\text{Zn})/m(\text{C})$ 的关系如图 7 所示, 随着 $m(\text{Zn})/m(\text{C})$ 逐渐增大 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 的比值先下降再升高。由于 Zn 粉的熔点很低(熔点为 $419.53 \text{ }^\circ\text{C}$), 很难将 Zn 粉中的现代碳除掉, 故只能找到合适的 Zn/C 质量比例降低现代碳带来的影响。从图 7 可以看出, Zn 粉用量在 15~25 mg 时, $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 值稳定在 7.00×10^{-15} 附近, 此范围内 Zn 粉的用量较适合于 ^{14}C 石墨的合成; 当 Zn 粉用量大于 20 mg 时, $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 的值与 $m(\text{Zn})/m(\text{C})$ 的值呈正比关系。Ognibene 推测, 当 Zn 粉用量过大时 Zn 与 C 形成碳化物存在于 Fe 粉与 C 石墨的混合物中 [35], 影响了 C 石墨的合成, 造成了实验本底增加。综合操作便利性和探索结果, Zn/C 在 18~22 之间时 ^{14}C 石墨合成的效果较好。

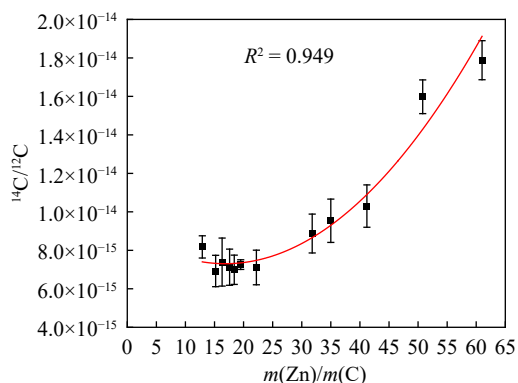


图 7 Zn/C质量比例与空白样品 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 的关系图(在线彩图)

2.5 还原温度与还原时间

合成 C 石墨的还原反应对于还原温度和还原时间较为敏感, 在其他更优条件下探索更优的还原温度与还原时间。还原温度对表观回收率的影响如图 8 所示, 还原时间为 8 h 时, 表观回收率随还原温度升高而升高, 在 $650\text{--}700 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间达到平衡状态, 表观回收率达到了 90% 以上。还原温度为 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 还原时间对表观回收率的影响如图 9 所示, 表观回收率随还原时间升高而升

高, 在 8~9 h 之间达到平衡状态, 表观回收率达到了 98% 以上。综合分析, 还原温度选择 650~700 °C, 还原时间选择 8~9 h, ¹⁴C 石墨合成的效果较好。

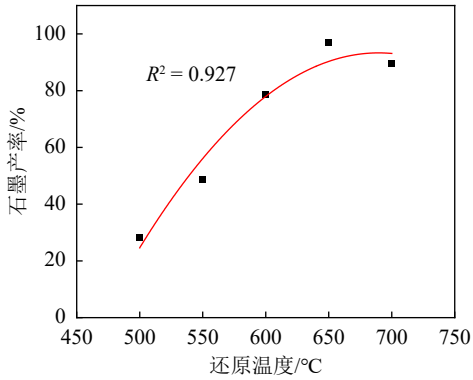


图 8 还原温度对表观回收率的影响(在线彩图)

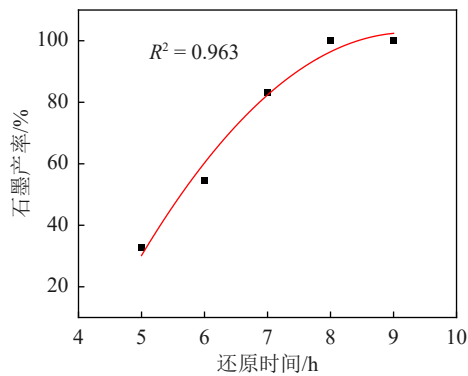


图 9 还原时间对表观回收率的影响(在线彩图)

3 结论

3.1 空白样品

在测量本底前使用 AMS 对商业石墨进行测量, 其结果如图 10 所示。未经流程处理商业石墨的本底值为 (0.27±0.02) pMC, ¹⁴C/¹²C 值为 (3.14±0.27)×10⁻¹⁵, 折合成 ¹⁴C 年龄相当于 50 ka BP, 此结果表明 GXNU-AMS 灵敏度达到国际同类仪器水平。我们对不同质量的商用石墨进行氧化、纯化、石墨化处理后用 GXUN-AMS 测

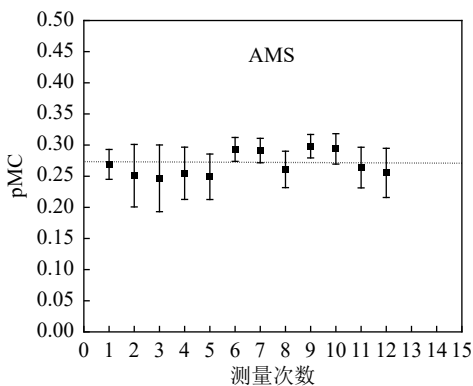


图 10 AMS(未经流程商业石墨)本底值

量, 当石墨量大于 1 mg 时, 其结果如图 11 所示, 实验本底值的范围在 0.49~0.62 pMC, 平均值为 (0.55±0.04) pMC, ¹⁴C/¹²C 值为 (6.47±0.48)×10⁻¹⁵, 折合成 ¹⁴C 年龄约为 44 ka BP。

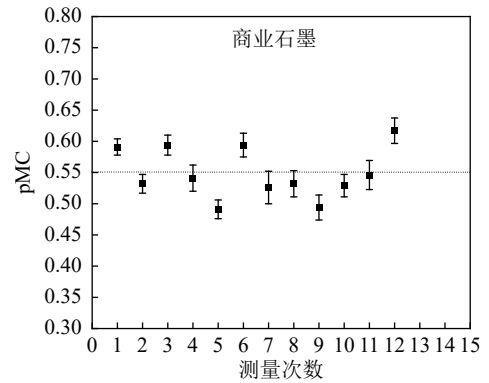


图 11 流程商业石墨本底值

3.2 标准样品

本研究采用 OX-II、CSC、IAEA-C8 三个国际标准样品根据本研究确定的 Zn-Fe 火焰封管法更优条件制备 ¹⁴C 石墨, 使用 AMS 进行分析(结果如表 5 所列)。OX-II 对 CSC 的 pMC 值为 (136.32±0.48) pMC, 在误差允许范围之内与公认标准值 136.2 pMC 一致。OX-II 的实验结果如图 12 所示, OX-II 的 pMC 平均值为 (134.11±0.41) pMC, 在误差允许范围内与公认标准值 134.07 pMC 相符合。IAEA-C8 的实验结果如图 13 所示, IAEA-C8 的 pMC 平均值为 (15.17±0.22) pMC, 在误差允许范围内与公认标准值 15.03 pMC 相符合。

表 5 标准样品参考值

标准样品	丰度比(¹⁴ C/ ¹² C)	pMC
OX-I	1.24×10 ⁻¹²	105.26
OX-II	1.58×10 ⁻¹²	134.07
CSC	1.61×10 ⁻¹²	136.2
IAEA-C8	1.77×10 ⁻¹³	15.03

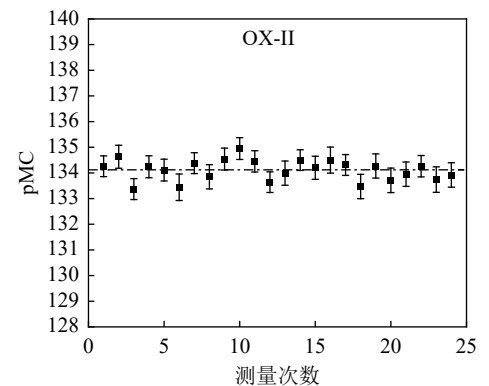


图 12 新草酸标准实验结果

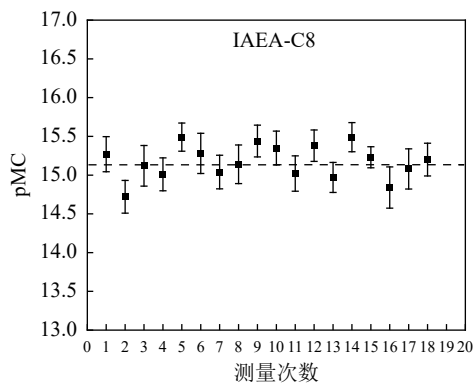


图 13 IAEA-C8 标准实验结果

4 讨论

本研究通过对含 ^{14}C 的 1 mg 碳样品进行 Zn-Fe 法制样和 AMS 测试, 得出 Zn-Fe 法制备 ^{14}C 石墨的优化条件为: CuO 进行 600 °C 3 h 预处理, CuO 用量为 20~30 mg; Fe 粉使用空气加热 400 °C 3 h 纯化处理, Fe 粉用量为 2.5~3.0 mg; Zn 粉用量为 18~22 mg; 使用冷凝石墨还原炉进行 650 °C 8 h 的还原处理。此条件下不同样品的测量结果: 商业石墨本底样品均值为 (0.55 ± 0.04) pMC, 折合成 ^{14}C 年龄为 44 ka BP; OX-II 均值为 (134.11 ± 0.41) pMC; IAEA-C8 均值为 (15.17 ± 0.22) pMC, 均与公认标准值符合。

我们目前探索出了更为优化的 Zn-Fe 法合成毫克级 ^{14}C 石墨的反应条件, 由空白样品和标准样品的实验结果得知, 此条件下制备的 ^{14}C 石墨实验本底值较低, 实验稳定性和可靠性良好。我们将继续探索除去 Zn 粉中现代碳的方法, 进一步优化 Zn-Fe 法制备 ^{14}C 石墨的实验条件, 提高 Zn-Fe 法制备 ^{14}C 石墨的实验精度。

致谢 感谢广西壮族自治区辐射环境监督管理站的何贤文高级工程师在同位素样品方面提供的指导与帮助。

参考文献:

- [1] BENNETT C L, BEUKENS R P, CLOVER M R, et al. *R Science*, 1977, 198(4316): 508.
- [2] NELSON D E, KORTELING R G, STOTT W R. *Science*, 1977, 198(4316): 507.
- [3] LUBRITTO C, ROGALLA D, RUBINO M, et al. *Nucl Instr and Meth B*, 2004, 222: 255.
- [4] MARZAIOLI F, LUBRITTO C, G BATTIPAGLIA, et al. *Radiocarbon*, 2005, 47(02): 257.
- [5] CHENG P, BURR GS, ZHOU W, et al. *Quaternary Geochronology*, 2019, 56: 101051.
- [6] STEEMANN N E. *Cons Int Explor Mer*, 1952, 18: 117.
- [7] PACK M A, HEINTZ M B, REEBURGH W S, et al. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2011, 9(6): 245.
- [8] SALEHPOUR M, HAKANSSON K, POSSNERT G. *Nucl Instr and Meth B*, 2015, 361: 43.
- [9] VOGEL J S, SOUTHON J R, NELSON D E, et al. *Nucl Instr and Meth B*, 1984, 5: 289.
- [10] KITAGAWA H, MASUZAWA T, MATSUMOTO E, et al. *Radiocarbon*, 1993, 35(2): 295.
- [11] HUA Q, JACOBSEN G E, ZOPPI U, et al. *Radiocarbon*, 2016, 43(2A): 275.
- [12] HUA Q, ZOPPI U, WILLIAMS A A, et al. *Nucl Instr and Meth B*, 2004, 223-224: 284.
- [13] SANTOS G M, SOUTHON J R, GRIFFIN S, et al. *Nucl Instr and Meth B*, 2007, 259: 293.
- [14] LIU Shenghua, SHI Huixia, Jiang Yaxin, et al. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, 38(5): 583. (in Chinese)
(刘圣华, 史慧霞, 蒋雅欣, 等. *岩矿测试*, 2019, 38(5): 583.)
- [15] MENG Fei, ZHANG Pingyu, CHEN Yadong, et al. *Journal of Lanzhou University(Natural Sciences)*, 2002, 38(1): 135. (in Chinese)
(孟飞, 张平宇, 陈亚东, 等. *兰州大学学报(自然科学版)*, 2002, 38(1): 135.)
- [16] YANG Xue, ZHENG Yonggang, YIN Jinhui, et al. *Seismology and Geology*, 2013, 35(4): 930. (in Chinese)
(杨雪, 郑勇刚, 尹金辉, 等. *地震地质*, 2013, 35(4): 930.)
- [17] BARILE F, BARONE S, FEDI M E, et al. *Nucl Instr and Meth A*, 2019, 936: 75.
- [18] ZHOU Weijian, ZHANG Jie. *Nuclear Techniques*, 2001, 24(S1): 236. (in Chinese)
(周卫建, 张洁. *核技术*, 2001, 24(S1): 236.)
- [19] ANJOS R M, MACARIO K D, GOMES P, et al. *Nucl Instr and Meth B*, 2013, 294: 173.
- [20] VOGEL J S. *Radiocarbon*, 1992, 34(3): 344.
- [21] XU X, TRUMBORE S E, ZHENG S, et al. *Nucl Instr and Meth B*, 2007, 259: 320.
- [22] KHOSH M S, XU X, TRUMBORE S E. *Nucl Instr and Meth B*, 2010, 268: 927.
- [23] JULL A J T, DONAHUE D J, HATHEWAY A L, et al. *Radiocarbon*, 1986, 28(2A): 191.
- [24] SLOTA P J, JULL A J T, LINICK T W, et al. *Radiocarbon*, 1987, 29(02): 303.
- [25] DELIA M D, CALCAGNILE L, QUARTA G, et al. *Nucl Instr and Meth B*, 2004, 223-224: 278.
- [26] ERTUN T, XU S, BRYANT C L, et al. *Radiocarbon*, 2005, 47(3): 453.
- [27] DING P, SHEN C D, YI W X, et al. *Radiocarbon*, 2017, 59(3): 705.
- [28] MARZAIOLI F, BORRIELLO G, PASSARIELLO I, et al. *Radiocarbon*, 2008, 50(1): 139.
- [29] WALKER B D, XU X. *Nucl Instr and Meth B*, 2019, 438: 58.
- [30] BRONIĆ K, HORVATINIC N, SIRONIC A, et al. *University Chemistry*, 2010, 268: 943.
- [31] MACARIO K D, ALVES E Q, OLIVEIRA F M, et al. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2016: S1387380616302445.
- [32] DEE M, RAMSEY C B. *Nucl Instr and Meth B*, 2000, 172(1): 449.
- [33] ORSOVSZKI G, RINYU L. *Radiocarbon*, 2015, 57(05): 979.
- [34] DELQUE KOLIC E, COMBY ZERBINO C, FERKANE S, et al. *Nucl Instr and Meth B*, 2013, 294: 189.
- [35] OGNIBENE T J, BENCH G, VOGEL J S, et al. *Analytical Chemistry*, 2003, 75(9): 2192.

- [36] VOGEL J S, NELSON D E, SOUTHON J R. *Radiocarbon*, 1987, 29(03): 323.
- [37] SANTOS G M, MAZON M, SOUTHON J R, et al. *Nucl Instr and Meth B*, 2007, 259: 308.
- [38] MCNICHOL A, GAGNON A, JONES G, et al. *Radiocarbon*, 1992, 34(3): 321.
- [39] KONG Lingran, ZHANG Yongshu. *University Chemistry*, 2016, 31(10): 84. (in Chinese)
(孔令然, 张树永. *大学化学*, 2016, 31(10): 84.)

Experimental Conditions for Zn-Fe Reduction Method of ¹⁴C Graphite Preparation

WANG Li¹, LI Zhaomei¹, TANG Junsen¹, SHI Shulin¹, ZHANG Guofeng¹, QI Linjie¹, CHEN Dingxiong¹, SHEN Hongtao^{1,2,†}

(1. College of Physics and Technology, Guangxi Normal University, Guilin 541004, Guangxi, China;

2. Guangxi key laboratory of nuclear physics and nuclear technology, Guilin 541004, Guangxi, China)

Abstract: As a vital sample preparation method for ¹⁴C graphite, the Zn-Fe reduction method has been widely used in various laboratories. However, there is still insufficient to improve the efficiency of graphite synthesis and reduce modern carbon pollution and other conditions test methodology. In this work, ¹⁴C graphite samples were prepared based on the Zn-Fe reduction method, and the experimented key parameters such as the reduction reaction temperature, reaction time, reagent dosage, Fe powder precleaned, and other factors were investigated and determined. For ¹⁴C graphite sample (≈1 mg), the amount of Zn is between 18~22 mg, and the amount of Fe is between 2.5~3.0 mg. Fe is precleaned by heating to 400 °C for 3h under air environment, and the reduction process is treated by heating at 650 °C for 8 h in a condensing graphite reduction furnace. Compared with background samples (commercial graphite) and standard samples (OX-II, IECA-C8, CSC) the results showed that the performance under this condition is better than before. It provides a basis for optimizing the ¹⁴C graphite preparation method, and lays a foundation for reducing the background level of trace ¹⁴C graphite prepared by Zn-Fe reduction method.

Key words: Zn-Fe method; ¹⁴C; experimental conditions

Received date: 30 Jul. 2022; Revised date: 04 Oct. 2022

Foundation item: Central Government Guided Local Science and Technology Development Fund Project(GuiKe ZY22096024); Guangxi Natural Foundation Project (2021GXNSFBA196001); National Natural Science Foundation of China(11775057, 11765004); Guilin Science and Technology Development Project(20190209-2)

† Corresponding author: SHEN Hongtao, E-mail: shenht@mailbox.gxnu.edu.cn