

《利用树木年轮监测 ^{14}C 技术规范》
(草案稿) 编制说明

《树木年轮 ^{14}C 监测技术规范》

编制组

二〇二四年五月

目 录

一、项目背景	1
二、项目立项目的与意义	1
三、工作过程	2
1. 标准前期准备	2
2. 标准文本编制	2
四、国内外相关标准法规现状	2
1. 国内相关标准	2
2. 国外相关标准	3
五、利用树木年轮监测 ^{14}C 技术规范技术现状	3
1. 国外监测技术现状	3
2. 国内监测技术现状	3
六、文件内容结构	4
七、主要条文说明	5
八 方法研究报告	6
8.1 方法研究的目标	6
8.2 方法原理	7
8.3 试剂材料	7
8.4 仪器设备	9
8.5 样品采集	9
8.6 定年	10
8.7 样品前处理	10
8.8 分析测试	12
8.9 质量保证和质量控制	14
8.10 实验环境条件	15
8.11 仪器性能检验	15
8.12 树轮 ^{14}C 分析的质量控制	15
8.13 废物处置	18
参考文献	19

一、项目背景

力争 2030 年前实现碳达峰，2060 年前实现碳中和，是党中央审时度势做出的战略决策，也是中国向国际社会做出的郑重宣示。2021 年 1 月 11 日，生态环境部发布《关于统筹和加强应对气候变化与生态环境保护相关工作的指导意见》。意见指出，以二氧化碳排放达峰目标与碳中和愿景为牵引，全面加强应对气候变化与生态环境保护相关工作统筹融合，增强应对气候变化整体合力，推进生态环境治理体系和治理能力现代化，推动生态文明建设实现新进步。2021 年 6 月 7 日，生态环境部中国环境监测总站发布《城市大气温室气体及海洋碳汇监测试点技术参考方案》，方案指出，试点开展地面大气温室气体浓度监测，探索自上而下的碳排放量反演方法，并初步形成指南，做好可推广、可应用、可示范的技术准备，服务支撑城市碳排放量核算校验。环境空气中二氧化碳放射性碳同位素（ $^{14}\text{CO}_2$ ）已被生态环境部《碳监测评估试点工作方案》（环办监测函〔2021〕435 号）纳入 13 个试点城市温室气体监测的必测项目。2023 年 9 月，生态环境部发布了《深化碳监测评估试点工作方案》（环办监测函〔2023〕293 号）对城市环境空气 $^{14}\text{CO}_2$ 监测提出了进一步的要求。

中华人民共和国核行业标准《空气中 ^{14}C 的取样与测定方法》（EJ/T 1008-96）编写及实施已满二十七年，其标准格式未按《标准化工作导则》（GB/T 1.1—2020）的规定起草，该标准利用 NaOH 碱液吸收采样，液体闪烁计数器或液闪谱仪分析，以定量环境空气中 ^{14}C 的活度浓度。中国环境监测总站在 2022 年发布了《城市大气二氧化碳 ^{14}C 加速器质谱法监测技术指南（试行）》（总站气字〔2022〕482 号）。目前这些方法都是直接空气法，相对西方发达国家，我国该技术发展较晚，缺少对历史环境空气 $^{14}\text{CO}_2$ 的监测。而针对历史环境空气中 $^{14}\text{CO}_2$ 最常用的是树轮 ^{14}C 监测法，因此更新该标准，体现标准的先进性、适用性、可行性。

二、项目立项目的与意义

通过制定《树轮法监测 ^{14}C 技术规范》，指导国家和行政区域开展环境空气历史 ^{14}C 监测工作，确保我省针对历史环境空气中 $^{14}\text{CO}_2$ 监测方法的先进性、适用性、可行性。

环境空气中二氧化碳放射性碳同位素（ $^{14}\text{CO}_2$ ）已被生态环境部《碳监测评估试点工作方案》（环办监测函〔2021〕435 号）纳入 13 个试点城市温室气体监测

的必测项目。但当前大气 $^{14}\text{CO}_2$ 采样方式多样，分析测试方式尚未有统一标准。不同采样测试方法获得的数据不一定具有可比性。针对历史环境空气中 $^{14}\text{CO}_2$ 监测，利用树轮法，建立历史环境空气中 $^{14}\text{CO}_2$ 监测技术规范，有利于获得可以互相比较的数据，形成统一的数据体系，保障数据的权威性，为碳监测去摸清家底打下基础，服务于碳核算工作。

三、工作过程

1. 标准前期准备

2022 年 10 月 09 日，广东省环境科学学会发布《关于征集 2022 年度第二批广东省环境科学学会标准项目的通知》（粤环学〔2022〕2 号）征集团体标准制修订项目。

2022 年 11 月 16 日，广东省生态环境监测中心和中国科学院广州地球化学研究所共同完成了《利用树轮重建环境空气二氧化碳放射性碳同位素历史技术规范》（以下简称《规范》）团体标准立项申报工作。

2023 年 9 月 27 日，广东省环境科学学会组织专家对《规范》进行立项论证，专家一致同意《规范》立项。

2023 年 10 月 10 日，广东省环境科学学会按有关规定和要求，完成标准立项公示，公示无异议，发布《关于〈利用树轮重建环境空气二氧化碳放射性碳同位素历史技术规范〉团体标准项目立项通知》（粤环学〔2023〕41 号），同意规范编制项目立项。

同月广东省生态环境监测中心和中国科学院广州地球化学研究所牵头组建标准编制队伍。

2. 标准文本编制

2022 年 12 月-2024 年 3 月，编制组开展了大量的文献调研工作。在文献调研和实验室数据整理后，编制组草拟形成规范的草案稿及其编制说明。

四、国内外相关标准法规现状

1. 国内相关标准

1996 年，发布中华人民共和国核行业标准《空气中 ^{14}C 的取样和测定方法》(EJ/T 1008-1996)。该标准利用 NaOH 碱液吸收采样，液体闪烁计数器或液闪谱仪分析，

以定量环境空气中 ^{14}C 的活度浓度。对于环境空气 $^{14}\text{CO}_2$ 监测，中国环境监测总站发布了《城市大气二氧化碳 ^{14}C 加速器质谱法监测技术指南（试行）》（总站气字〔2022〕482 号）。

2. 国外相关标准

国际上，没有《树木年轮监测 ^{14}C 技术规范》相关标准。

五、利用树木年轮监测 ^{14}C 技术规范技术现状

1. 国外监测技术现状

大气 $^{14}\text{CO}_2$ 的离线采样方法包括 NaOH 吸收法、分子筛吸附法和全空气采样法；测试方法包括衰变计数法、加速器质谱法和光谱法。纵观大气 $^{14}\text{CO}_2$ 采样和测试方法的发展历程，主要经历了三个阶段。早期样品需求量大，采用 NaOH 吸收法和分子筛吸附法进行为期 1-2 周的计时采样，而测试部分完成依赖于衰变计数法。随着加速器质谱技术的发展，所需样品量减少，使用的采样容器包括不锈钢罐、玻璃瓶和气袋。对于环境空气 $^{14}\text{CO}_2$ 监测主要采用玻璃瓶采样，采用加速器质谱法测量。针对环境空气历史 $^{14}\text{CO}_2$ 研究中，主要采样树轮法 ^{14}C 监测，其中，以测量树木年轮中纤维素 ^{14}C 为最为常用。此外，对于环境空气 $^{14}\text{CO}_2$ ，一些科学家正在发展大气 $^{14}\text{CO}_2$ 的原位在线观测和光谱法测定技术，但目前还不成熟。

当前，对于环境空气应用最多且最为稳定的是玻璃瓶采样和加速器质谱测定技术，而对于历史环境空气 $^{14}\text{CO}_2$ 监测使用最为广泛的是树木年轮法。树木年轮样品采集完成后，进入实验室经过交叉定年、化学提取和纯化、氧化纯化、石墨化制靶和仪器测定等过程。目前常用的方法包括氢还原法、锌还原法和密封锌法。制好的靶样将进行压靶，再利用加速器质谱仪进行测定，具体可参考相关文献^[1, 2]。

2. 国内监测技术现状

中国科学院广州地球化学研究所具有丰富的 ^{14}C 测试经验。该单位拥有 ^{14}C 专用加速器质谱仪（AMS），氢法制靶线 2 条，锌法制靶线 5 条；创建了我国首个碳质气溶胶 ^{14}C 分离分析技术平台，在碳同位素研究上已发表论文 20 余篇^[3, 4]，获省级奖项 2 项；是生态环境部中国环境监测总站 $^{14}\text{CO}_2$ 同位素测试推荐单位之一。大气样品利用提前抽真空的 3 L 或 4.3 L 的玻璃瓶采集，将样品运回实验室后，大气样品以固定流速通过质量流量控制器，经干冰-酒精冷阱（ -80°C ）与液氮冷阱（ -196°C ）提纯样品中 CO_2 气体，再将纯化后 CO_2 还原为石墨。制成的石墨靶样品在 ^{14}C 加速

器质谱仪 AMS 上完成分析测试。树木年轮法 ^{14}C 监测, 主要步骤为采集树木年轮、交叉定年、逐年切片、化学提取稳定组分如纤维素、纯化后, 氧化生成 CO_2 , 经过真空系统提取纯化 CO_2 , 再将纯化后的 CO_2 还原为石墨, 最后用加速器质谱仪测试。

中国科学院地球环境研究所具有 ^{14}C 测试经验^[5, 6]。树木年轮样品利用生长锥采集, 将样品运回实验室后, 大气样品以 200 mL/min 的固定流速通过液氮冷阱 (-196°C) 和酒精-液氮冷阱 (-90°C) 纯化, 纯化后的样品还原为石墨, 再由加速器质谱仪测定 ^{14}C 。

北京大学具有 ^{14}C 测试经验^[7]。大气样品利用提前抽真空的 3.3 L 不锈钢罐采集 1 min。将样品运回实验室后, 大气样品经真空线制冷纯化, 再将 CO_2 还原为石墨, 经加速器质谱仪测定。

六、文件内容结构

1 范围

2 规范性引用文件

3 术语和定义

4 规范技术原理概述

5 试剂和材料

6 仪器设备

7 样品采集

8 样品运输和保存

9 定年

10 化学前处理

11 分析测试

12 质量保证和质量控制

13 数据审核与报送

附录 A (资料性) 树轮样品采集信息表

附录 B (资料性) 数据报送参考格式

附录 C（资料性）数据报送参考格式

七、主要条文说明

1 范围

本标准规定了进行树木年轮 ^{14}C 技术方法，包括方法原理、点位布设、样品采集、样品运输与保存、样品前处理、加速器质谱仪分析测试、质量保证和质量控制，以及数据审核与报送等内容。

2 规范性引用文件

本部分为树木年轮 ^{14}C 监测相关标准和文件。这些标准和文件的有关条文将成为本标准的组成部分。

3 术语和定义

本部分为执行本文件制定的专门的术语和对容易引起歧义的名词进行的定义。

表 1 术语和定义来源

术语	定义来源
3.1 交叉定年	自定义
3.2 树轮图像分析系统	自定义
3.3 放射性碳同位素	自定义
3.4 加速器质谱仪	自定义

4 原理

本部分规定了树木年轮 ^{14}C 监测历史环境空气中 $^{14}\text{CO}_2$ 的方法基本原理。

5 试剂材料

5.1 本条规定了所需要的标准样品。

5.2 本条规定了所需要的反应试剂。

5.3 本条规定了所需要的辅助材料。

6 仪器设备

本部分规定了树木年轮 ^{14}C 监测的仪器设备。

6.1 本条规定了测试所需要的仪器。

6.2 本条规定了前处理所需要的仪器设备。

6.3 本条规定了树木年轮定年所需要的仪器。

7 样品采集

本条规定了树木年轮样品采集的要求。样品采集方式、样品采集量、采样操作、样本记录信息。

8 样品运输和保存

本部分规定了树木年轮的样品运输和保存。

9 定年

本条规定了样品固定方式、样品打磨方式、树轮宽度测量方法、样品交叉定年的方法

10 样品前处理

10.1 本条规定了样品切片。

10.2 本条规定了纤维素提取的流程步骤。

10.3 本条规定了样品有机质石墨化流程。

11 分析测试

11.1 本条规定了分析测试的加速器质谱仪仪器参数要求。

11.2 本条规定了分析测试的加速器质谱测定要求。

11.3 本条规定了分析测试的结果计算与表示方法。

12 质量保证和质量控制

11.1 本条规定了样品采集的质量保证和质量控制。

11.2 本条规定了样品前处理的质量保证和质量控制。

11.3 本条确定了样品测试的质量保证和质量控制。

13 废物处置

附录 A（资料性） α -纤维素提取流程图

本部分规定了 α -纤维素提取流程图。

附录 B（资料性）氢还原法石墨制样系统示意图

本部分规定了氢还原法石墨制样系统示意。

八 方法研究报告

8.1 方法研究的目标

（1）建立树木年轮监测 ^{14}C 的方法。

（2）方法研究采用国际标准物质。

(3) 确定方法精密度和正确度，根据仪器的性能、测量仪器等参数。

(4) 进行方法验证，确定方法的可行性和适用性。

(5) 依据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）等要求编写标准文本。

8.2 方法原理

植物通过光合作用固定大气中的 CO_2 ，因此可利用植物监测大气中的 $^{14}\text{CO}_2$ 含量。树轮中某一年的纤维素的 ^{14}C 值代表该树周边环境空气的 $^{14}\text{CO}_2$ 。

树轮中纤维素放射性碳同位素分析主要采用加速器质谱法。其基本步骤是：

①树木年轮采集。用生长锥采集树芯，运回实验室；

②纤维素提取。在实验室中提取树轮中稳定组分纤维素；

③纤维素氧化、石墨化；将提取的纤维素氧化为二氧化碳，将其还原为石墨。

④加速器质谱仪分析测试。测试后的数据经过加速器质谱仪同步测量的 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ，进行分馏校正，扣除制样本底后，得到历史环境空气 $^{14}\text{CO}_2$ 。

8.3 试剂材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯化学试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

8.3.1 草酸 Oxalic Acid I (OXI, NIST SRM 4990B) 或者 草酸 Oxalic Acid II (OXII, NIST SRM 4990C)，用作主控标样，主要用于AMS测量基准比对及验证测量精度。

8.3.2 IAEA-C7，监控标样，可选择国际草酸 OXII（主标样为国际草酸OXI时），或者国际IAEA-C7 草酸或者 ANU 蔗糖或者中国糖碳，用于检验AMS测量样品的准确性。

8.3.3 IAEA-C5，或者其它监控标样，接近现代碳木头如FIRI-F等，监控树轮纤维素 ^{14}C 分析的重现性和准确性。

8.3.4 IAEA-C9或者AVR等死碳木头标样（如IAEA-C9或者AVR等）、或者其它国际比对所用死碳木头，用于扣除化学前处理、氧化、石墨化等全分析流程中的本底。

8.3.5 铁粉：催化剂，优于99.5%，325目。

8.3.6 高纯氢气，还原剂，优于99.999%。

8.3.7 氧化铜，线状，直径约3mm，长5 mm；氧化剂，氧化有机碳标准品和化学预处理后样品有机质。

8.3.8 高氯酸镁：干燥剂，除去反应过程中生成的水分。

8.3.9 制冷剂：液氮、乙醇混合干冰（-78℃）。

8.3.10 盐酸：优级纯盐酸配置，4%（体积分数） HCl（水溶液）；

配置1000ml 4%的盐酸（密度接近1g/ml），需要40ml的纯HCl，则所需的浓盐酸量为：40ml/(36%) 到40ml/(38%)，即111ml到105ml，使用111ml 浓盐酸，加上889ml 超纯水，

8.3.11 盐酸：优级纯盐酸配置，1%（体积分数） HCl（水溶液）

配置1000ml 1%的盐酸，需要10 ml的纯HCl，则所需的浓盐酸量为：10ml/(36%) 到10ml/(38%)，即26.3ml到27.8ml，使用27.8ml 浓盐酸，加上972ml 超纯水。

8.3.12 氢氧化钠溶液：4%（质量分数） NaOH；40g NaOH粉末，加超纯水至1000ml

8.3.13 氢氧化钠溶液：10%（质量分数） NaOH；100g NaOH粉末加超纯水，至1000ml

8.3.14 氢氧化钠溶液：17%（质量分数） NaOH；17% NaOH：170g NaOH粉末加1000ml 超纯水。

8.3.15 次氯酸钠溶液：5%（质量分数） NaClO₂溶液50g NaClO₂粉末，加超纯水，至1000ml。

8.3.16 石英玻璃管

长20cm，外径0.6mm，内径0.4 mm，一端开口，一端圆底封口。熔点高于1200° C，用作主控标样、监控本底（有机碳死碳）、二次标样等标准品氧化时所用。

8.3.17 高硼硅玻璃管：

长15cm，外径6mm，内径4mm，一端开口，一端圆底封口。熔点高于600° C，用于样品石墨化反应管。

8.3.18 丙烷气：纯度99%以上，用于氧化管封管。

8.3.19 氧气：纯度99%以上，助燃气，用于氧化管封管。

8.3.20 样本槽：长度50cm，顶面刻有细槽（凹槽 5—8mm宽，深5—8mm），用于固定树芯样本的木板或塑料板，抑或金属板。

8.3.21 砂纸：400目到1200目不同粒度的砂纸。

8.3.22 火焰枪：用于标样氧化管密封。

8.3.23玻璃刀：用于切割玻璃管。

8.3.24低温测量仪：-200 - 50 °C

8.3.25 玻璃器皿：一般实验室常用玻璃器皿。

8.4 仪器设备

8.4.1 加速器质谱仪

现代碳标准参考物质测量精度 $\leq 3\%$ ，具同步测量 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 的法拉第杯。

8.4.2 生长锥

长度大于 30 cm，内径大于 0.4 mm。

8.4.3 石墨化系统

石墨化系统目前由各实验室自行建设（需购置真空管线、分子泵等，真空系统死碳本底优于45000年），亦可购置商品化石墨制样系统。如图2所以，真空由前级泵和分子泵系统组成。

8.4.4 树木年轮图像分析系统

树木年轮图像分析系统，主要用于对树木/年轮盘片、树木生长锥钻取的样品/样芯、木制样品等进行非常精确、可靠的年轮分析。

8.4.5 铝靶座

真空净化，孔径1.1mm，用于盛装石墨靶。

8.4.6压靶器

将已制成的石墨压入铝制靶座中。

8.4.7马弗炉

最大温度大于2000°C，程序控温（升温速率 $<10^\circ\text{C}/\text{m}$ ），主要用于标准品和样品氧化。燃烧有机质温度为900°C，反应1小时。

8.4.8 低速离心机

8.5 样品采集

样品采集方式、样本量、采样操作、样本记录参考QX/T 90-2008《树木年轮气候研究树轮采样规范》

8.5.1 样品采集要求

样品采集方式、样本量、采样操作、样本记录参考QX/T 90-2008《树木年轮气候研究树轮采样规范》

8.5.2 样品运输和保存

样品运输和保存应参考标准QX/T 90-2008《树木年轮气候研究树轮采样规范》。

8.6 定年

样本固定、样本打磨、树轮宽度灰度等资料获取、交叉定年等参考QX/T 153-2012《树木年轮灰度资料采集规范》

8.7 样品前处理

提取样本中稳定纤维素、高温氧化样品为二氧化碳，在催化剂和还原剂作用下将二氧化碳还原为石墨。用于加速器质谱仪分析测试。

8.7.1 切片

将定年好的样品，在显微镜下，逐年切片，并装入经过高温灼烧过的细胞瓶中。

8.7.2 纤维素提取

纤维素提取流程图如下：

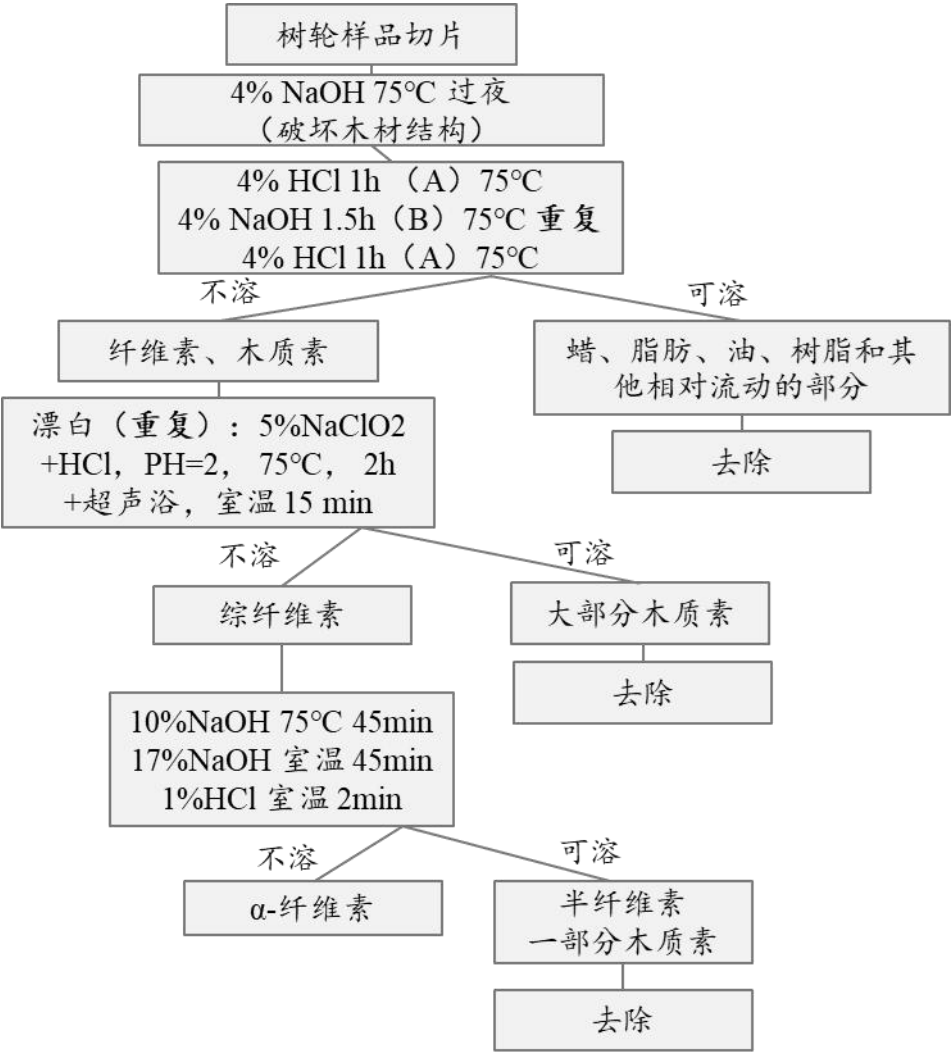


图 1 α -纤维素提取流程图

(1) 破坏木材结构。

由于组成木材主要成分的醇基、酚基和羧基在高 pH 值下更易解离；首先将称量好的树轮样品，在 5 mL 4% NaOH 中洗涤，过夜（75℃）。过夜后，使用一次性吸管除去溶液，再加 10ml 超纯水，清洗木材。

(2) 酸碱酸（ABA）处理。

先酸洗：4% HCl 75℃ 浸泡 1h，接着用超纯水洗净 1-2 遍；然后碱洗，用 4% NaOH 75℃ 浸泡 1.5h，接着用超纯水洗净，重复此步骤至碱洗后浸泡接近无色透明。超纯水洗净 2 遍，至中性。最后酸洗，用 4% HCl 75℃ 浸泡 1h，除去可能吸收的空气二氧化碳。

(3) 亚氯酸钠（NaClO₂）漂白

向完成 ABA 处理的样品试管中，加入 5 mL 5% NaClO₂ 和 2 滴 4 % HCl。摇匀，调 pH 值接近 2。在 75℃ 烘箱中保存 2h，若为黄色透明，可超声波水浴 15 min (25 °C)。若否，可以重复漂白操作。最后用超纯水将样品接近至无色透明且 pH 接近 4。

(4) 强碱提取 α -纤维素

将清洗后的样品，加入 5ml 10% NaOH，置于加热机/烘箱/超声水浴机（75℃，45min），离心分离后，加入 5ml 17% NaOH，常温 45min。离心分离后（小于 3000 转/分钟），加入 5ml 1% HCl。摇匀后，常温静置 2min，接着除去溶液。

(5) 超纯水清洗

使用超纯水反复清洗样品至 pH 至 4-5。

(6) 样品干燥

使用冷冻干燥机或烘箱（75℃）对样品进行干燥。至此， α -纤维素样品提取完成。

8.7.3 石墨化

此步骤可以在各自实验室自建的氧化燃烧线和石墨制样线中完成，也可以使用商用石墨制样系统完成。

(1) 样品有机质氧化。

主要将样品中纤维素氧化为二氧化碳。将样品加入净化的石英管（900℃ 3h）中，加入适量氧化铜（90 mg）和银丝（5 mg），再然后真空线上，抽真空至 <10 m torr（标况下），封管后，放入 900℃ 马弗炉中，氧化 1 小时。

(2) 二氧化碳石墨化

将已经收集好的 CO₂ 装入微型波纹管中，抽真空；再用除水冷阱-78℃，除去残留微量水份，并用低温液氮冷阱-196℃冻住 CO₂，进行二次纯化；接着转移 CO₂ 至定量管中，依据定量工作曲线进行定量。再将定量后 CO₂ 转移至反应管中（反应管已装有适量铁粉催化剂），通入适量高纯氢气，加热，在铁粉催化作用下，反应 2—3 小时生成石墨（除水阱，用于除去反应过程中生成的水分）。参考如图 2 氢还原法石墨制样系统。

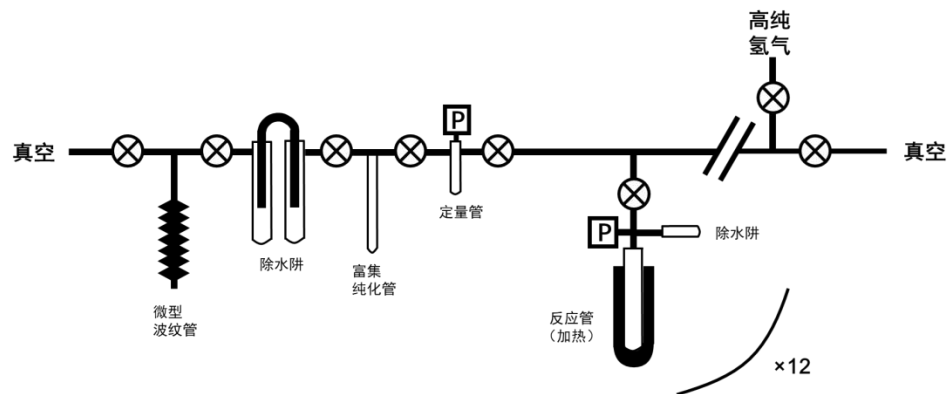


图2 氢还原法石墨制样系统。

8.8 分析测试

8.8.1 测试参数

加速器质谱仪测试参数应参照表2指标。

表2 0.5MV CAMS 测试参数参考表

参数	指标
靶电压	6kV
浸没透镜	4.75kV
引出电压	15 kV
偏压	38 kV
Cs源电压	28.0V
剥离气体气压	32-34 μtorr
终端电压：	460kV，波纹电压200—400V（未加载
离子源引出束流	70-90 μA，稳定持续时间>80分钟
低能端12C束流	50-70 μA
高能端12 ⁺ 束流	20-30 μA
高能端13 ⁺ 束流	200-300 nA

8.8.2 测试要求

在进行树轮 α 纤维素 ^{14}C 测量时，需按表3要求，配比相应数量的主标样、二级标样、监控标样以及本底标样。样品每批次测定时，主控标样至少6个，二级标样、监控标样至少1个，本底标样至少2个；当样品数量大于60时，主控标样按照数量比“样品：主标样=10:1”配备；当样品数量大于20时，二级标样、监控标样、本底

标样分类	主控标样	二级标样	监控标样	本底
标样名称	OX II	IAEA-C7, OX I 等	IAE-C5, FIRI-F, 年轻木头	死碳木头, IAEA-C9
每批次标样数量	≥ 6	≥ 1	≥ 1	≥ 2
样品与标样数量比	10:1	20:1	10:1	10:1

应按照数量比“样品：二次标样=20:1”“样品：监控标样=10:1”“样品：本底标样=10:1”进行配比。对于同一站点或者同一城市的样品，应采取一段时间集中测量的模式（如1个季度的样品集中测量），在加速器质谱仪仪器性能较为稳定的时段内进行测量，降低仪器状态不同，造成的不确定性。

表3 树轮纤维素 ^{14}C AMS测量样品与标样配比

8.8.3 结果计算与表示

^{14}C 数据的报道针对不同用途和测试对象，具有不同表达形式。针对树轮纤维素 $^{14}\text{CO}_2$ ，有两种表达形式。 F_m ，和 $\Delta^{14}\text{C}$ ：

(1) F_m (Fraction Modern)：现代碳比值，其定义如下：

$$F_m = \frac{A_{\text{SN}}}{A_{\text{ON}}} = \frac{A_{\text{SN}} \cdot e^{\lambda_c(y-1950)}}{A_{\text{abs}}} = \frac{pMC}{100}$$

其中， A_{SN} ： $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 同位素分馏后的样品放射性比活度；

A_{ON} ：经 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 同位素分馏后的标准样品放射性比活度；

A_{abs} ：绝对标准值，1950年标准（OXI）的放射性比活度的0.95倍；

λ_c ： ^{14}C 衰变常数；

y ：测量年；

pMC：现代碳百分含量。

(2) $\Delta^{14}\text{C}$ ($\Delta^{14}\text{C}$)：标准化样品与绝对 ^{14}C 标准的 ^{14}C 相对富集或亏损，定义如下：

$$\Delta^{14}\text{C} = \left(\frac{A_{\text{SN}}}{A_{\text{abs}}} - 1 \right) \cdot 1000\text{‰}$$

其中， A_{SN} ：经 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 同位素分馏校正后的样品放射性比活度；
 A_{abs} ：绝对标准值，1950年标准（OXI）的放射性比活度的0.95倍。

8.9 质量保证和质量控制

8.9.1 样品采集

每10个样品应至少采集1个平行样品。

8.9.2 化学前处理

采集完样品后需尽快运送至具备分析能力的实验室，样品前处理过程中，每10个样品插入至少1个监控样品，1个本底样品。

8.9.3 分析测试

表4 标准物质 ^{14}C 参考值

名称	材料	^{14}C (pMC)	年代 (年)
OXI	草酸	103.98	现代
OXII	草酸	134.07	现代
ANU	蔗糖	150.8 ± 0.1	现代
IAEA-C7	草酸	49.53 ± 0.12	5645
中国糖碳	糖碳	135.33 ± 0.34	现代
本底 (有机)	煤	<0.25	>48000
本底 (有机)	邻苯酸二甲酸	<0.27	>45000
本底 (木头)	木头	<0.2	>50000
监控 (IAEA-C5)	木头	23.05 ± 0.02	11790
本底 (IAEA-C9)	木头	23	>50000

加速器质谱仪测试仪器应较为稳定，主控标样测量精度（现代碳）优于3.0%（背景站点测量精度建议优于2.5%），次级标样测量值符合表2要求，监控标样满足在实验室长期测定统计值的2倍标准偏差范围以内。实验室应定期参加国际固体样品 ^{14}C 测量比对，具备条件的可参与国内/国外实验室之间木头的AMS测量比对。没有参与国际比对情况下，可利用真实环境空气作为监控标样，对实验室 $^{14}\text{CO}_2$ 分析测试的稳定性和重现性进行监测。

8.10 实验环境条件

加速器质谱仪实验室环境温度为20-23° C，相对湿度为30%-45%，满足仪器运行要求。实验室的环境温度为20-27° C，相对湿度为30%-60%，满足仪器运行要求。实验室装有排气装置，消除有机溶剂和挥发性有机物等实验室本底物质造成的干扰。

8.11 仪器性能检验

8.11.1 仪器性能检查方法

在分析样品前，需要检查AMS的性能。将死碳石墨装入真空清洁的铝制靶座，载入样品盘中，装入AMS样品室，调试好仪器。测试死碳石墨的 ^{14}C 丰度。

8.11.2 仪器性能检查结果

加速器质谱仪机器本底优于0.03pMC，现代碳的精度优于0.3%。

8.11.3 仪器性能检查结论

仪器性能检查满足仪器测试的要求。说明仪器可以进行检测工作。

8.12 树轮 ^{14}C 分析的质量控制

树轮 ^{14}C 分析的标准样品为：一级标准或主控标样（草酸标准 II，即 Ox-II）、监控标样（IAEA-C5）、本底标样（AVR）。10 组木头样品的平均标准偏差为 3.1%。

8.12.1 仪器校准

根据仪器校准的要求，每次测量前要对仪器进行校准。每批次至少分析 6 个主控标样（SRM 4990C），计算测量 $\Delta^{14}\text{C}$ 与国际 SRM 4990C 参考值之间的偏差。

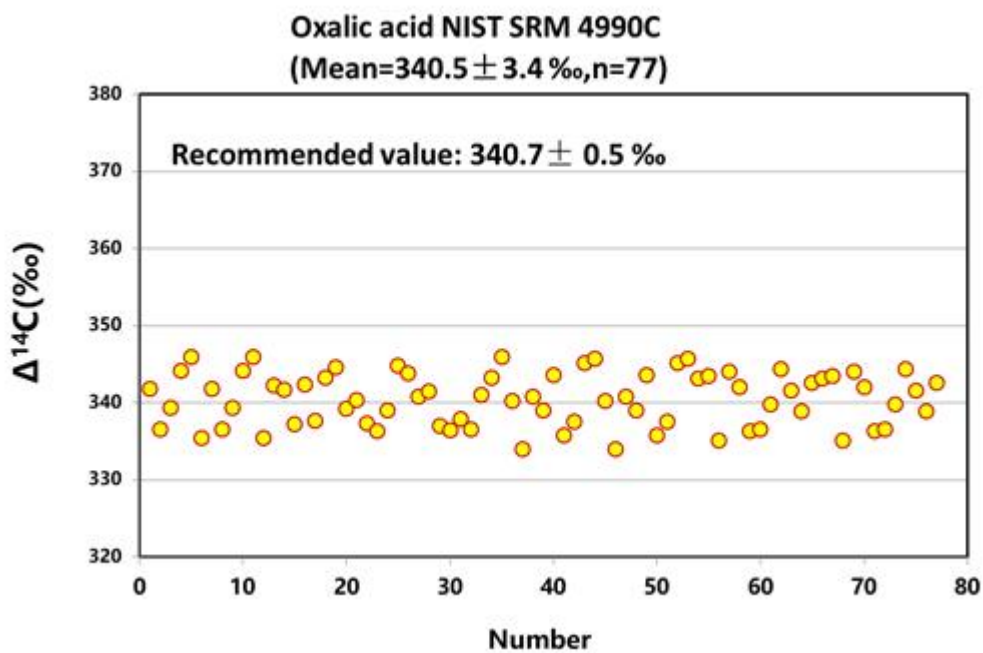


图 4 主控标样 ^{14}C 变化

8.12.1.1 校准结果

多次校准的结果如上图，测量值为 $340.5 \pm 3.4\text{‰}$ ，包含真值 $340.7 \pm 0.5\text{‰}$ 。

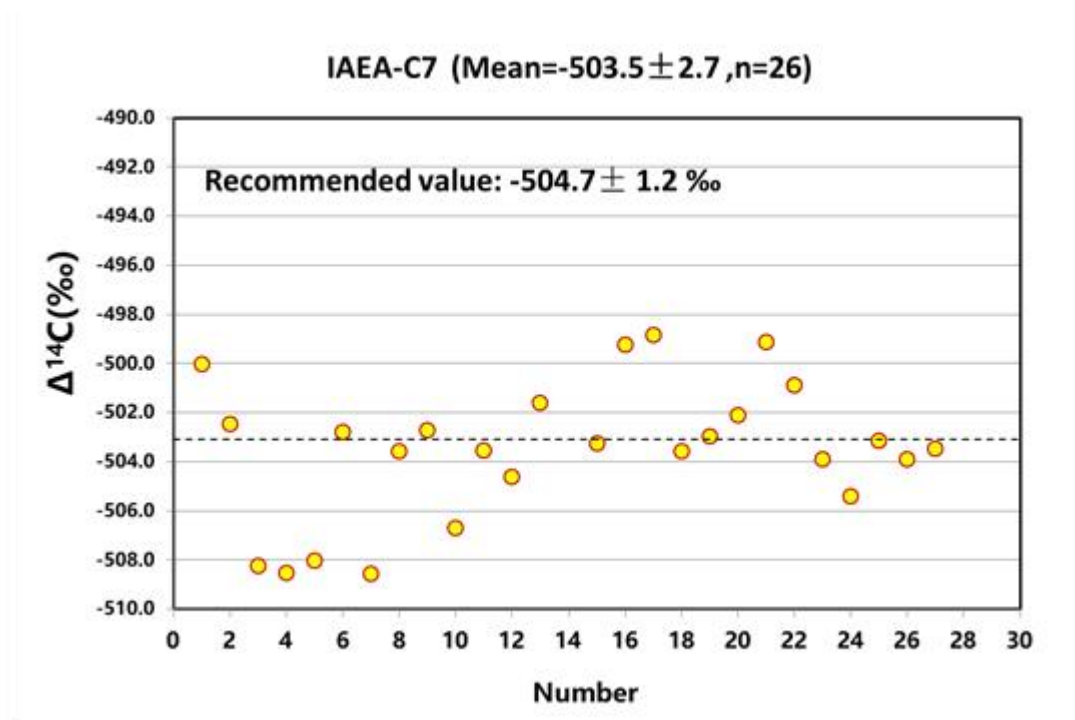
8.12.1.2 校准结论

主控标样测试值包含约定真值，测试对于仪器的要求。

8.12.2 监控标样

8.12.2.1 监控方法

每次测量都要添加一定比例的监控标样 IAEA-C7, 计算测量 $\Delta^{14}\text{C}$ 与国际 IAEA-C7 参考值之间的偏差，监控测试情况。



监控标样 IAEA C-7 变化

8.12.2.2 监控结果

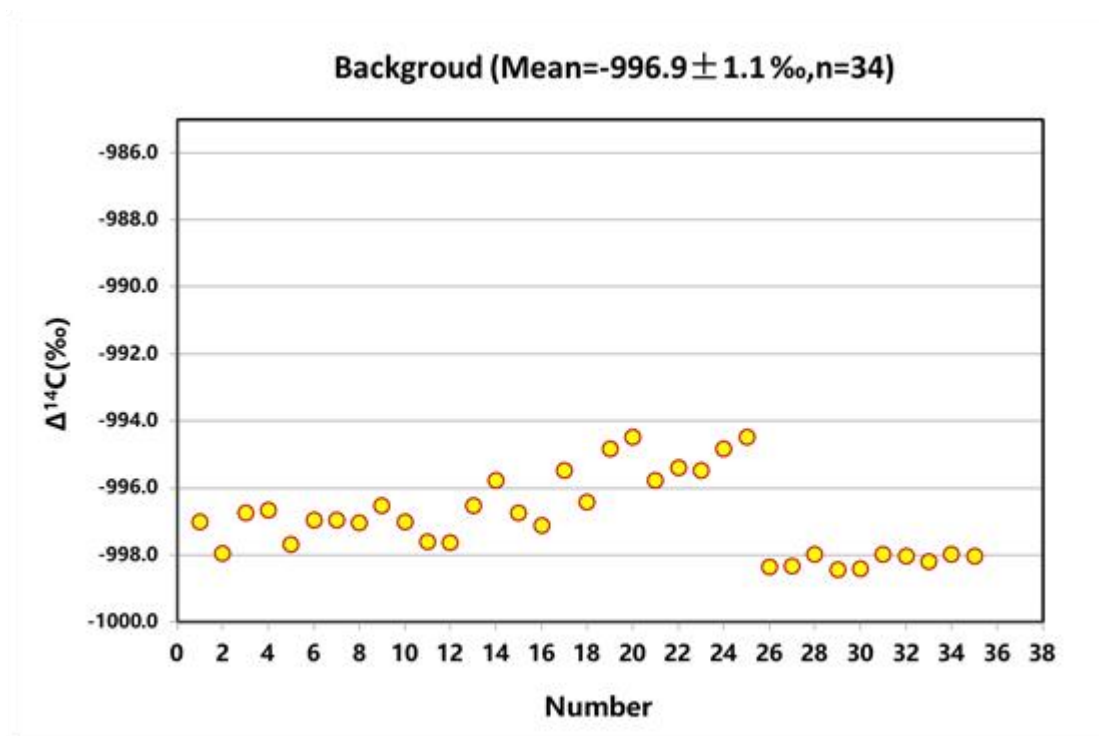
监控标样 IAEA-C5 的结果如上图，测量值为 $-503.5 \pm 2.7 \text{ ‰}$ ，包含真值 $-504.7 \pm 1.2 \text{ ‰}$ 。

8.12.2.3 校准结论

监控标样 IAEA-C5 标样测试值包含约定真值，符合测试对于仪器的要求。8.12.3 本底监控

8.12.3.1 本底监控方法

每次测量都要添加一定比例的死碳本底，用于监控过程中污染情况，计算测量 $\Delta^{14}\text{C}$ 与死碳参考值之间的偏差，监控测试情况。



本底标样-PTA 的变化

8.12.3.2 监控结果

本底标样 PTA 的结果如上图，测量值为-996.9±1.1‰，一般死碳 Δ¹⁴C 为 -1000‰。

8.12.3.3 监控结论

监控标样 PTA 标样测试值接近死碳，符合仪器对于死碳测试的要求。

8.13 废物处置

实验过程中产生的废物应集中收集，分类保存，并做好相应标识，依法处置。

参考文献

- [1] Graven, H. D., Guilderson, T. P. & Keeling, R. F. Methods for high-precision ^{14}C AMS measurement of atmospheric CO_2 at LLNL. *Radiocarbon* 49, 349-356 (2007).
- [2] Turnbull, J. C. et al. High-Precision Atmospheric $^{14}\text{CO}_2$ Measurement at the Rafter Radiocarbon Laboratory. *Radiocarbon* 57, 377-388, (2015).
- [3] Ding, P., Shen, C., Yi, W., Wang, N., Ding, X., Fu, D., and Liu, K. Fossil-Fuel-Derived CO_2 Contribution to the Urban Atmosphere in Guangzhou, South China, Estimated by $^{14}\text{CO}_2$ Observation, 2010–2011, *Radiocarbon*, 55, 791–803, 2013.
- [4] Zhu, S., Ding, P., Wang, N., Shen, C., Jia, G., and Zhang, G. The compact AMS facility at Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 361, 72–75, 2015.
- [5] Zhou, W., Lu, X., Wu, Z., Zhao, W., Huang, C., Li, L., Chen, P., and Xin, Z. New results on Xi'an-AMS and sample preparation systems at Xi'an-AMS center, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 262, 135-142, 2007.
- [6] Zhou, W., Wu, S., Huo, W., Xiong, X., Cheng, P., Lu, X., and Niu, Z. Tracing fossil fuel CO_2 using $\Delta^{14}\text{C}$ in Xi'an City, China, *Atmospheric Environment*, 94, 538-545, 2014.
- [7] Pan Gao, Liping Zhou*, Kexin Liu, Xiaomei Xu, Radiocarbon in the maritime air and sea surface water of the South China Sea, *Radiocarbon*, 2019, 61(2): 461–472.