

# 加速器质谱技术及其在测定 $^{36}\text{Cl}$ 中的应用

蒋 崧 生 中国原子能科学研究院, 北京 102413

加速器质谱技术 (AMS) 又称超灵敏质谱技术, 是在 80 年代发展起来的一种超微量核分析方法. 它对有些同位素分析的丰度灵敏度达到  $10^{-16}$ , 或者说可探测到  $10^4$  个原子, 比普通质谱计的灵敏度高出 8—9 个数量级. 为了形象地表明两者灵敏度的差异, 在我们 (和唐孝威等合作) 1980 年发表在光明日报上介绍加速器质谱技术的文章中曾做了个比喻: 假若普通质谱计的灵敏度相当于从 30 立方厘米的沙堆里找出一颗特殊沙粒, 那么加速器质谱计的灵敏度则相当于从 5 万辆卡车所装载的沙粒中找出特殊的一颗! 加速器质谱计的超高灵敏度充分显示了它的生命力. 全世界现在已有约 30 个加速器质谱学实验室, 分布在美国, 加拿大, 西欧, 亚洲和澳洲的 10 多个国家. 近年来, 我国在北京, 上海也建立了加速器质谱学实验室. AMS 主要应用于测定自然界的长寿命核素  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{26}\text{Al}$ ,  $^{36}\text{Cl}$ ,  $^{44}\text{Ca}$  和  $^{129}\text{I}$  等. 世界上的一些 AMS 实验室每年分析样品数量以千为计, 研究领域涉及地球科学, 考古学, 环境科学, 天体化学, 材料科学, 核物理和生物医学等.

## 1. 加速器质谱方法的特点

顾名思义, 加速器质谱技术是基于加速器而建立的一种质谱分析方法. 说它的特点, 是相对两种常规分析方法的局限性而言, 一为常规放射性方法; 一为普通质谱计. 在利用常规放射性法测定长寿命核素 (半衰期 100 年以上), 由于半衰期长, 故单位时间的衰变核数目 (计数率) 很少. 现以最普通的  $^{14}\text{C}$  (半衰期为 5730 年) 测定为例, 在一克现代碳样品中存在  $6.5 \times 10^{10}$  个  $^{14}\text{C}$  原子, 但计数率却为 15/每分钟; 而用加速器质谱方法, 却可以减少样品的需用量和缩短测量时间. 使用一毫克现代碳样品, 而计数率可达  $10^4$ /每分钟, 这是因为加速器质谱方法同放射性核素的半衰期的长短无关, 加速器质谱方法是一种直接纪录原子的方法. 另外, 普通质谱计分析微量核素时要非常困难地排除分子本底和同量异位素本底. 例如测定  $^{36}\text{Cl}$ , 其分子干扰有  $\text{H}^{35}\text{Cl}$ , 同量异位素干扰有  $^{36}\text{S}$  和  $^{36}\text{Ar}$ , 普通质谱计就不能排除它们. 加速器质谱计具有排除这两种本底的本领. 这是因为当离子被加速到能量为 MeV/每核子, 而不是普通质谱计的 keV/每核子时, 分子离子在通过剥离膜时因库仑爆炸而瓦解, 从而消除了分子本底的干扰; 而当正离子通过探测器的气体时其能量损失率遵守 Bethe-Block 公式, 同原子序数相关, 原子序数越高, 其损失率越大. 可以依据能量损失率来鉴别同量异位素. 此外, 串列加速器质谱计是采

用负离子源, 这有利于消除一些长寿命核素, 如  $^{14}\text{C}$ ,  $^{26}\text{Al}$ ,  $^{36}\text{Cl}$  和  $^{129}\text{I}$  的同量异位素, 它们分别为  $^{14}\text{N}$ ,  $^{26}\text{Mg}$ ,  $^{36}\text{Ar}$  和  $^{36}\text{S}$ , 以及  $^{129}\text{Xe}$ , 这些核素不易形成稳定的负离子.

## 2. 自然界 $^{36}\text{Cl}$ 的成因—— $^{36}\text{Cl}$ 同位素示踪剂的基础

$^{36}\text{Cl}$  核素 (半衰期为  $3.05 \times 10^5$  年) 作为一种长寿命核素示踪剂在地球科学和环境科学等学科具有重要的应用前景. 自然界的  $^{36}\text{Cl}$  的成因可以分为: 宇宙成因, 表生成因和深部成因; 此外, 本世纪 50 年代以来人类的核试验也成了  $^{36}\text{Cl}$  的来源之一 (人工成因). 宇宙成因是宇宙线中的高能  $\mu$  子同大气层中的  $^{40}\text{Ar}$  相互作用产生的散裂反应, 以及中子同  $^{36}\text{Ar}$  相互作用的  $^{36}\text{Ar}(n,p)^{36}\text{Cl}$  反应; 表生成因是宇宙线的高能粒子同地球表面 (岩石和海水) 的  $^{40}\text{K}$ ,  $^{40}\text{Ca}$  和  $^{40}\text{Ar}$  相互作用的散裂反应, 以及热中子与  $^{37}\text{Cl}$  相互作用的  $^{37}\text{Cl}(n,\gamma)^{36}\text{Cl}$  反应; 深部成因是地下铀、钍核素裂变中子及其  $\alpha$  粒子同岩石中 O, Na, Mg, Al, Si 和 K 等轻元素相互作用的结果. 此外, 自 1945 年爆炸第一颗原子弹以来, 核试验, 核工厂和核设施使地球上放射性核素不断增加, 长寿命核素  $^{36}\text{Cl}$  是其中之一. 根据估计,  $^{36}\text{Cl}$  产生率的高峰是在 1953 至 1967 年, 这时在北纬  $30^\circ$  至  $50^\circ$  之间地区的  $^{36}\text{Cl}$  产生率约为 40000 原子/米<sup>2</sup>·秒, 这比宇宙成因的  $^{36}\text{Cl}$  产生率 30 原子/米<sup>2</sup>·秒高出 3 个数量级.

Cl 在自然界以阴离子  $\text{Cl}^-$  形式存在, 易溶于水, 具有良好的化学稳定性.  $^{36}\text{Cl}$  的这种化学特征可被用作一种 10 万至 100 百万年间的地质年代计和作为示踪剂研究自然环境中长寿命核素在水圈, 大气圈中的迁移等.

## 3. $^{36}\text{Cl}$ 的加速器质谱法测定

加速器质谱方法是首先将待分析的样品放在离子源中进行电离. 离子源通常是铯溅射负离子源, 产生的负离子通常利用串列式静电加速器进行加速. 负离子在加速器前部进行加速, 到达端部后, 负离子转换成各种电荷态的正离子, 同时分子态离子由于库仑爆炸而瓦解. 正离子在加速器后半部分继续加速, 最后对引出的离子的质量, 能量, 电荷态和原子序数进行选择, 确定待分析的离子的质量和原子序数.

图 1 是中国原子能科学研究院的串列加速器质谱计示意图. 串列加速器是 HI-13 型; 端电压名义值为 13MV, 离子源是 Hiconex 型溅射源, 可安装 12 个靶锥, 待测样品安放在其中心孔内, 直径 3mm, 深度 2mm. 采用反射 Cs 束产生负离子. 离子束引出后由

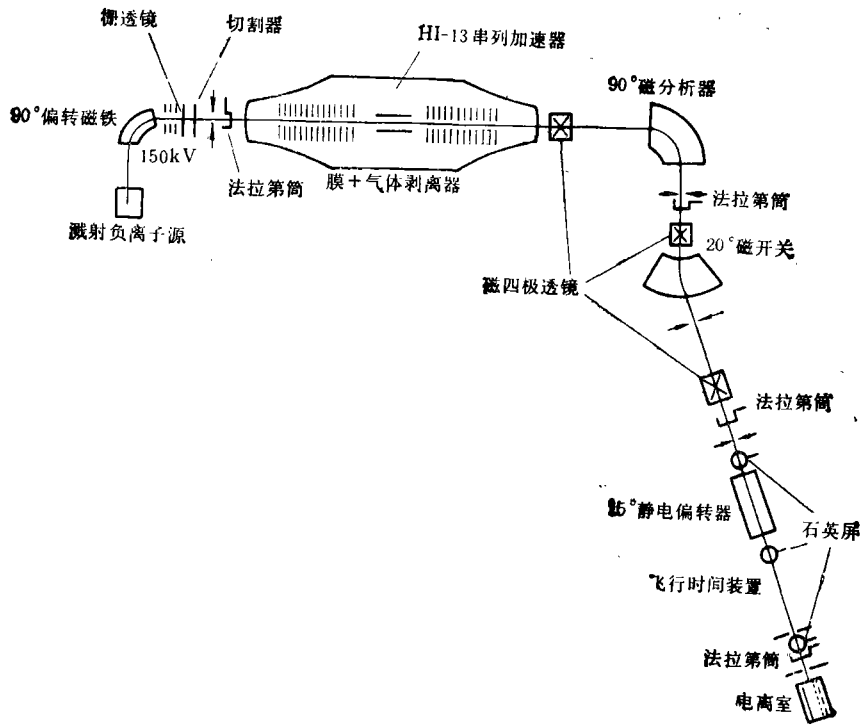


图1 中国原子能科学研究院加速器质谱计装置示意图

质量分辨率为90的双聚焦 $90^\circ$ 偏转磁铁进行分析。被加速的离子预加速到120kV后注入加速器,用 $90^\circ$ 磁分析器对加速后所需要的离子进行选择。测量 $^{36}\text{Cl}$ 时端电压为8MV,所选择的Cl离子能量为72MeV,电荷态为 $8^+$ 。为了除去具有同 $^{36}\text{Cl}$ 离子相当磁刚度的离子干扰,在L20专用管道上安装有高分辨静电偏转器。管道末端有气体电离室,用于鉴别同量异位素,如 $^{36}\text{S}$ 的本底。

静电偏转器的偏转角为 $15^\circ$ ,曲率半径为360cm,两极板之间距离为30mm,板长100cm,宽度10cm,两极的电压可达200kV。实验表明静电偏转器可使 $^{35}\text{Cl}$ 和 $^{37}\text{Cl}$ 的干扰减少5—6个数量级。气体电离室具有四个分割开的阳极和一个阴极。对电离室的工作气体( $\text{Ar} + 10\% \text{CH}_4$ ),采用流气式自动稳压装置使其压强不变,并保持气体的新鲜。电离室阴极对72MeV Cl离子的能量分辨率好于1%。四个阳极的能量分辨率分别为2%—3%和5%。

加速器质谱分析是进行样品中的 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 原子比的测定。为了避开对 $^{36}\text{Cl}$ 离子的传输效率和同位素分馏效应等因子的校正,待测样品的 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比值是相对已知 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比值的标准样品而测定的。 $^{36}\text{Cl}$ 或 $^{37}\text{Cl}$ 稳定同位素离子的强度,由位于 $90^\circ$ 磁分析器后的相点法拉第筒来测定,而 $^{36}\text{Cl}$ 由电离室记录。

$^{36}\text{Cl}$ 的加速器质谱方法的测定较之 $^{10}\text{Be}$ , $^{14}\text{C}$ 更

为困难,主要是 $^{36}\text{S}$ 的干扰。为了有效地鉴别 $^{36}\text{Cl}$ 和 $^{36}\text{S}$ ,需要更高能量的加速器和更复杂的粒子鉴别技术,如激光技术,充气磁铁和多阴极的电离室,目前主要是采用后者。国外只有1/3的加速器质谱学实验室测定 $^{36}\text{Cl}$ 。中国原子能科学研究院的加速器质谱计是国内唯一能测定 $^{36}\text{Cl}$ 的装置,测定 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比值灵敏度为 $10^{-15}$ 。

#### 4. 加速器质谱计测定 $^{36}\text{Cl}$ 的应用

加速器质谱计测定 $^{36}\text{Cl}$ 已有10多年的历史,其应用范围正在不断开拓,方兴未艾。表1列出了它的

表1  $^{36}\text{Cl}$ 同位素示踪剂的应用

水文学	
——	地下水滞留时间
——	地下水的补给
——	水的流向
——	干燥地区水的渗透
——	古代气候
——	冰岩芯的年龄
、——	利用核爆成因的 $^{36}\text{Cl}$ 来研究近代地下水
地下过程研究	
——	岩石圈中子通量
——	石盐来源及沉积年代
——	离子的过滤

(下转第39页)

酪等都是非常迫切的需要。在航空、空间和原子能发展等领域,使用在严酷环境下的材料,不仅仅需要耐久性,而且需要许多功能,如自诊断,损伤抑制,自修复或剩余寿命预告以避免事故。日常生活中的材料,包括布料、建筑材料和生活必需品,将朝着依靠环境可自动调节的非常便利和舒适的方向发展,以满足人类的要求。美国智能材料系统研究的重点在航空、航天、航海和机器人应用。当前,非破坏估计、损伤控制、振动和声学控制、精确运动控制、自适应材料、智能过程方法等受到特别重视。

敏感飞机被认为是未来飞机发展的方向。由智能材料和结构组成的这种飞机,一方面具有敏感结构,它的所有系统得到监控,包括推进器、飞行控制、航空电子设备和结构。它的各子系统,如起落架、液压力学、气动力学和环境控制将被分别监控。另一方面它能实现损伤抑制和自动修复,避免事故发生。

这种监控或说“视觉”是对人类神经系统的模仿。近来新材料的发展、传感器技术的革新及计算机硬件、软件的成就使得视觉成为可能。美国多伦大学光纤智能结构实验室正在设计各种方法,试图使机翼和其他关键结构具有自己的神经系统、肌肉和大脑,使它能感觉到即将出现的故障并能自行解决,如在飞机发生故障之前向飞行员发出警报。一种机翼用智能材料是在高性能复合材料中嵌入细小的光纤材料。由于在复合材料中布满了纵横交错的光纤,它们就能象“神经”那样感受到机翼上受到的不同压力,因为通过测量光纤传输光时各种变化,可以测出飞机机翼承受的不

同压力,在极端严重的情况下,光纤会断裂,光传输就会中断,于是就能发出即将出现事故的警告。新近,美国洛克希德飞机公司研制出一种新型飞机蒙皮。把微型处理器,微型传感器和微型天线等植入用会导电的复合材料制成的飞机蒙皮中,实现电子设备和飞机蒙皮一体化。一旦飞机在战斗中或者飞行时受到损伤,传感器立即可从受损部位的应力变化得到感觉,马上把获得的感觉通过电路传给微型处理器,然后由与微型处理器相通的中央计算机作出决策,指挥受损部位重建电路,保证电子系统继续正常工作,使飞机安全返航。

振动问题特别是随机突然振动对飞机的正常飞行造成了极大的影响。用电流变液作激励器的自适应材料系统和自适应结构能根据环境状态自动调节,实现主动振动控制。如装在飞机座舱壁的电液变液材料装置,能减弱飞机产生噪音的振动,使飞机飞行平稳。置入直升机水平旋翼叶片的电液变液可实现自动加固,利用电液变液的直升机衰减结构,可排除对直升机振源源的响应频率等。

自愈合是生物界的特征之一。在被动智能材料中实现自愈合的设想已经得到实现。未来的敏感飞机中实现损伤抑制和自动修复是人们追求的目标。我们在国内最早开展了金属材料愈合研究,目前在材料自愈合方面取得一些成果,研究课题得到了国家自然科学基金委员会、中国科学院等单位资助。

航空技术的发展给人类插上了飞行的翅膀,智能材料在飞机中的应用,将使人类的飞行趋于完美。

(上接第 41 页)

应用领域。

续 表

——石油的年代和流向
地表过程研
——过去太阳活动信息和宇宙线的变化
——山脉隆升速率
——地表层年代或土壤的侵蚀
环境中核废物和放射性
——放射性物质的深部渗透和沉积
——核废物后处理工厂释放的 $^{36}\text{Cl}$
——铀矿体的侵蚀
——铀矿区地下水的地球化学离析作用
宇宙化学
——陨石暴露年龄
——月球表面的宇宙成因 $^{36}\text{Cl}$
—— $^{36}\text{Ar}(n,p)^{36}\text{Cl}$ 截面的测定
半导体物理
——Cl 在硅中的扩散

中国原子能科学研究院利用加速器质谱计测定了我国东北连山关铀矿区的地下水和矿石,柴达木盆地朵斯勒湖石盐以及河北平原地下水中的  $^{36}\text{Cl}$ 。研究内容涉及:将  $^{36}\text{Cl}$  作为指示剂研究地下水中可溶性长寿命核素的迁移,在核废物安全贮存研究方面的应用,地下水年龄和大陆蒸发盐的断代研究,其它应用,例如我国的核设施环境,长寿命核素在水圈的迁移,油井的成因,温泉年代及其成因等项研究,正在逐步展开。

(上接第 31 页)

它是在大约  $2 \times 10^5$  个大气压下结晶而成的,其体积弹性模量甚至高于假设的超硬材料  $\beta\text{-C}_2\text{N}_2$ 。故就目前的情况看要夺取金刚石的霸主地位并取而代之,仍需要作艰苦的努力。