

加速器质谱计

蒋 崧 生

(中国科学院原子能研究所)

加速器质谱计是七十年代后期发展起来的一种分析微量核素和探测稀有粒子的新方法,它是一种直接记录原子的方法。同加速器质谱计相比较,常规分析技术只能依靠一些特定的间接信息来获得待分析的核素,例如依靠探测特征的 γ 射线、 β 放射线、X射线和观察特征的光谱线,相应的方法分别称为中子(或带电粒子)活化分析法、放射性法、X射线荧光法和光谱法;普通质谱计也只能分析出荷质比相同的核素,不能直接从中识别出特定的核素。因此,加速器质谱计比常规分析技术和普通质谱计具有更高的灵敏度,故又称为超灵敏质谱计(比普通质谱计高三个数量级以上)。目前,在分析自然界长寿命同位素比值(例如 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$)达到的灵敏度约 10^{-13} ,而所需的样品量仅毫克量级。

下面我们以分析自然界 ^{14}C 作为例子,说明加速器质谱计的特点。

^{14}C 是一种长寿命同位素,半衰期为5730年,是重要的考古时钟,在许多学科领域有着十分广泛的应用。测定 ^{14}C 通常是用 β 放射性法,碳样品用量约一克。在一克现代碳中包含有 6×10^{10} 个 ^{14}C 原子,但每分钟 ^{14}C 原子发生 β 衰变的数目仅14个,为了积累到 10^4 个计数(假设探测器效率100%),需要12小时左右。用加速器质谱计直接记录 ^{14}C 原子所需样品量为1mg以下,测量时间约半小时。目前国外测量最小的碳样品为25 μg ,而且可测量到 10^6 个 ^{14}C 原子。可见,加速器质谱计测量时间缩短了十倍,而且样品量可减少千百倍。尽管目前它的测量精度要差些,人们对它却十分感兴趣。近三年多,国外用加速器质谱计测定的 ^{14}C 数据已达一千个以上。加速器质谱计为小样品的测定,给 ^{14}C 年代学开辟了新途径。

在十几年前,有人企图用普通质谱计分析天然 ^{14}C 样品,但由于大量荷质比相近的分子本底 $^{12}\text{CH}_2$ 和 ^{13}CH 以及同量异位素本底 ^{14}N 的存在,未能实现。

对于其它寿命更长的同位素,加速器质谱计的优越性更加明显。由于近年来加速器质谱计的发展,新的同位素年代学正在被开拓。目前用它测定长寿命同位素除 ^{14}C 外,还有 ^{10}Be (半衰期为150万年), ^{26}Al (半衰期为31万年), ^{41}Ca (半衰期为41万年)和 ^{129}I (半衰期为1500万年)。这些长寿命同位素的测定,已在地质学、海洋学、陨石研究和考古学等领域开始获得应用。

加速器质谱计在分析稳定核素方面(如金中的铂同位素等)也已取得进展。

加速器质谱计在应用于测定稀少的核反应和寻找异常的粒子方面,受到了核物理和粒子物理工作者的关注。

一、基本原理

1. 普通质谱计的局限性

在普通质谱计中,离子通常被加速到几个keV,然后用电磁场来分析。电磁分析有下面四种:

(1) 通过一定曲率半径的磁偏转:

$$\left(\frac{M}{q}\right)\left(\frac{E}{q}\right) = \frac{1}{2}(B\rho)^2; \quad (1)$$

(2) 通过一定曲率半径的电偏转:

$$\left(\frac{E}{q}\right) = \frac{1}{2}(\epsilon\rho); \quad (2)$$

(3) 在特定频率的共振:

$$\left(\frac{M}{q}\right) = \frac{B}{2\pi f}; \quad (3)$$

(4) 速度选择器(包括飞行时间法):

$$\left(\frac{M}{q}\right) / \left(\frac{E}{q}\right) = \frac{2}{v^2}, \quad (4)$$

这里 E , M 和 q 分别为离子的能量、质量和电荷; B 为磁场; ε 为电场, ρ 是离子轨道曲率半径, f 是共振频率和 v 是离子速度。

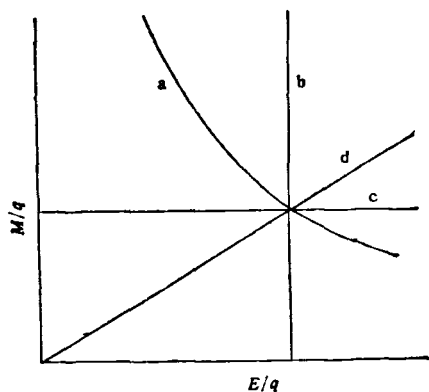


图1 电磁分析在 $M/q-E/q$ 平面上的关系

用这四种不同方式对离子进行选择可以在 $M/q-E/q$ 平面上用曲线来表示(图1)。磁场选择 $ME/q^2 = \text{常数}$, 为抛物线图中 a 线; 静电场选择 $E/q = \text{常数}$, 为垂直线图中 b 线; 水平线代表共振选择, $M/q = \text{常数}$ 图中 c 线; 通过原点的斜线代表速度选择, $(M/q)/(E/q) = \text{常数}$ 图中 d 线。质谱分析中采用任意两种选择就对应于 $M/q-E/q$ 平面上两条确定的线, 它们的交点 $(M_1/q_1, E_1/q_1)$ 就决定了所选择的离子, 具有确定值 M_1/q_1 和 E_1/q_1 的各种离子都将被选择。因此, 普通质谱计对具有 M_1, q_1 和 E_1 的离子与 kM_1, kq_1 和 kE_1 (k 为任意常数) 的离子是不可分辨的。当分析样品中的微量核素时(相对量 $< 10^{-10}$), 会遇到一些难以克服的本底干扰。例如, 在 ^{14}C 的测量中会遇到下面各种本底的干扰:

- (1) 同量异位素 $^{14}\text{N}^+$;
- (2) 分子本底, 例如 $^{12}\text{CH}_2^+$, $^{13}\text{CH}^+$, $^7\text{Li}^+$, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{++}$ 和 $^{12}\text{C}^{13}\text{CH}_3^{++}$;
- (3) 壁上和残余气体中引起的散射本底 $^{13}\text{C}^+$ 和 $^{12}\text{C}^+$ 等。

如果想将 $^{14}\text{C}^+$ 和它的干扰本底区分开, 质谱计的分辨率必须很高 ($M/\Delta M \geq 10^3$), 这时质谱计的效率大为降低, 以致实际上无法工作。1974年 Schnitzer 等人曾设法利用普通质谱计测定碳样品中的 ^{14}C , 尽管他们作了许多努力, 最终却未能获得成功。

2. 加速器质谱计

加速器质谱计将被分析的样品在加速器离子源中电离, 随后将离子引出并加速到能量约 MeV 的大小。被加速的离子经过电荷态、荷质比、能量和原子序数的选择, 排除了各种本底成分的干扰, 那些待分析的原子由核探测器记录。

(1) 分子离子本底的消除

区分开待测原子与其质量相近的分子离子对普通质谱计是困难的。但对于加速器质谱计, 无论是用回旋加速器还是串列式静电加速器都能够有效地消除这些本底。回旋加速器有着严格的共振条件, 质量分辨率达到 20,000, 足以消除分子离子本底。在串列静电加速器上是利用了另一种条件, 即当能量大于约 1MeV/amu 的分子离子穿过一定厚度的薄膜或气体时, 由于离子的电子丢失截面远大于电子俘获截面, 这些分子离子在穿过头几个原子层时, 将失去外层的若干个电子, 在库仑排斥力作用下, 分子离子发生爆炸, 分为更小的碎片。例如, 质量同 ^{14}C 相似的分子离子 $^{12}\text{CH}_2$, 在通过碳膜后瓦解, 分为 ^{12}C 和 H 离子。在随后的电磁选择条件下, 这些分子离子将被排除。

(2) 同量异位素本底的消除

同量异位素之间的质量差异小于 10^{-3} , 电磁分析系统甚至回旋加速器的严格共振条件也难将它消除。这里我们列举加速器质谱计所采用的办法。

(i) 负离子源

利用有些原子难以形成负离子或其负离子的不稳定性来排除同量异位素本底。稀有气体的负离子通常是亚稳定或不稳定的。其他象 $^{14}\text{N}^-$ 和 $^{24}\text{Mg}^-$ 也不容易形成, 或者处于亚稳态, 衰变时间 $\ll 1 \mu\text{s}$, 比它们在加速器中的传输时间小得多。由于这些原因, 对于测定 ^{14}C ,

^{26}Al , ^{36}Cl 和 ^{129}I , 同量异位素本底的减弱因子大于 10^6 。

(ii) 能量损失率的测定

能量大于 250 keV/amu 的粒子通过物质的能量损失率遵守 Bethe-Bloch 公式:

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right) = \left(\frac{aZ^2c^2}{v^2}\right) \ln(bv^2/[c^2 - v^2]),$$

这里 v 是粒子的速度, c 是光速, a 和 b 是与阻止物质相关的常数, Z 是粒子的原子序数。

当略去慢变化的对数项, Bethe-Bloch 公式可以写成

$$\frac{dE}{dx} = KZ^2/v^2,$$

这里 K 是常数, 当速度选定时, 从测定的 dE/dx 就可以求出相应的 Z 。实际上, 当粒子运动的速度相应于约 1MeV/amu 时, 原子的电子并未完全剥去, 能量损失率依赖于粒子电荷的均方根 q_{eff} 。 q_{eff} 随着原子序数 Z 单调变化, 因而从能量损失率仍然可以求出原子序数。

Bethe-Bloch 公式也可以写成

$$E \cdot \frac{dE}{dx} = K_1 M Z^2,$$

其中 K_1 为常数。图 2 是 ^{14}C 和它的本底成分的 $\frac{dE}{dx}$ 随能量的变化。当粒子能量大于 5MeV 时, 测量它们的能量损失率, 就可以将 ^{14}C 和其它成分区分开来。

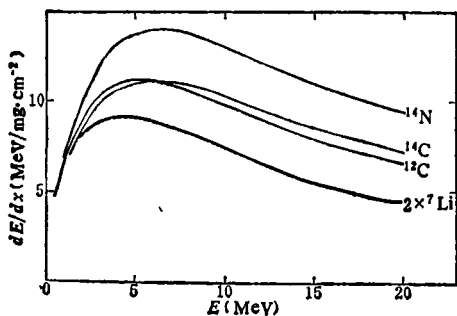


图 2 ^{14}C 及其本底成分的 dE/dx 随能量的变化

(iii) 全部剥去轨道电子

要分辨重元素的同量异位素, 由于它们相对原子序数差值较小, 依靠测定射程中能量损失率是不容易的。对于重元素, 可以将离子

加速到更高的能量。如果离子的速度大于相应的“玻尔能量”, 在通过物质时, 可以使全部轨道电子剥去。这时由电磁分析可将同量异位素分开。例如将 ^{36}Cl 离子加速到 155 MeV , 可有效地将 $^{36}\text{Cl}^{17+}$ 离子和 $^{36}\text{S}^{16+}$ 离子分开。

二、实验装置

利用加速器质谱计分析微量核素, 大体上要经过下列几个阶段: (1) 样品在离子源中的电离; (2) 离子的加速; (3) 分子离子的瓦解, 电磁分析和粒子的鉴别。所用加速器大多数是串列静电加速器, 个别是回旋加速器。串列静电加速器的特点是: (1) 用负离子源, 如前所述, 它对于消除 ^{14}C , ^{26}Al , ^{36}Cl 和 ^{129}I 等长寿命同位素的同量异位素本底十分有利; (2) 能量稳定度高, 并能方便而迅速地调节。图 3 是基于回旋加速器的加速器质谱计示意图。图 4 是基于串列静电加速器的加速器质谱计示意图。

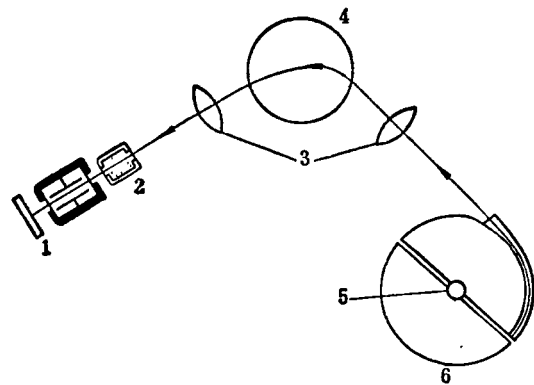


图 3 回旋加速器质谱计示意图

- 1. 粒子鉴别器; 2. 射程过滤器; 3. 聚焦磁透镜; 4. 偏转磁铁; 5. 离子源; 6. 回旋加速器

下面着重对串列静电加速器质谱计的主要部件作一介绍:

1. 离子源系统

一个理想的离子源具有下列特性: (1) 产生足够强度的稳定离子束, 消耗的样品量少; (2) 离子能散度小; (3) 污染与记忆效应小; (4) 装配样品数目多, 并更换迅速。

加速器质谱计的离子源是一个值得研究的

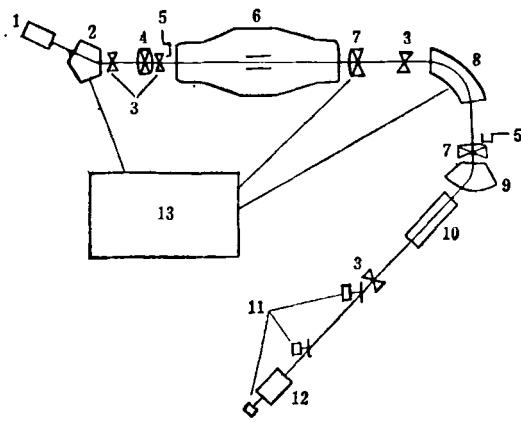


图4 串列加速器质谱计示意图

1. 负离子源; 2. 偏转磁铁; 3. 光栏; 4. 静电透镜; 5. 法拉第筒; 6. 加速器; 7. 磁透镜; 8. 90°磁分析器; 9. 开关磁铁; 10. 静电偏转器; 11. 飞行时间探测器; 12. $\Delta E-E$ 探测器; 13. 计算机

课题。目前多数使用改进的 Middleton HICONEX 834 型改进的反射束和 860 型逆向束的 Cs^+ 溅射负离子源, 工作原理和构造可参看文献[1]。负离子源新的进展可参看文献[2]。

为了获得足够强的束流, 不仅同离子源的结构相关, 而且也同样品的化学结构相关。例如, 对于碳样品, 石墨状态获得最佳束流; 对于铍样品, BeO 状态获得最佳束流。

2. 离子的加速和分子的瓦解

从负离子源引出的离子被加速到高压端部。高压依靠转子伏特计 (GVM) 讯号控制系统稳定, 稳定度好于 0.1%。被加速的负离子穿过处在端部的气室或碳膜, 随后继续加速到地电位。最终, 每个原子态离子具有能量 (MeV) 为

$$E = qeV_t + e(V_t + V_i)$$

或

$$\frac{E}{q} = eV_t + e(V_t + V_i)/q,$$

这里 V_t 是端电压, V_i 是离子源引出的预加速电压, q 为正离子电荷态, e 为电子电荷。

分子离子在通过端部的气体或碳膜后, 由于库仑爆炸, 应满足

$$\frac{E'}{q'} = eV_t + \left(\frac{m_t}{M}\right)(V_t + V_i)e/q',$$

这里 m_t 是由质量为 M 的分子散裂后的一种碎

片的质量, q' 是这碎片电荷态, E' 是碎片的能量。这些碎片将在电磁分析中被给定的电磁刚度(相应被分析原子的 E/q) 所排除。

3. 正离子的动量与能量分析

被加速后的离子通过磁分析器(动量分析)和静电偏转器(能量分析器), 或速度选择器, 可以选定被分析粒子的荷质比 M/q , 从而排除部分的分子与散射本底。图 4 所示的串列静电加速器质谱计装置中的电磁分析是组合形式之一。其他组合形式可参看文献[3]和[4]。

4. 探测器

探测器用于鉴别粒子, 是依据 Bethe-Bloch 公式设计的。探测器大体上有两种形式: 一种是吸收片加固体探测器, 适用于同量异位素的原子序数大于待测元素的情况, 而且两者在吸收片中射程差异较大, 例如测定 ^{10}Be , 可以采用这种形式。另一种是 $\Delta E-E$ 气体探测器, 它可以测量出穿过一定气体层厚度的能量损失率 ΔE , 剩余能量 E_t 和总能量 E 。从 $\Delta E-E$ (或 E_t-E) 平面上的分布曲线挑选出待测原子的计数。

5. 计算机控制系统

为了提高测量的精度和工作效率, 近年来, 有的加速器质谱计已用计算机控制电磁分析器和聚焦透镜等, 以便快速交迭测定同位素比值, 消除离子源和加速器不稳定性影响。从而使测定 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 同位素比值的精度已达到了 0.3%, 这已可以同常规放射性法相比较了。

三、应用

1. 长寿命同位素的测定

当今加速器质谱计的研究及其应用的一个主要方面就是测定长寿命放射性同位素, 诸如 ^3H , ^{14}C , ^{10}Be , ^{26}Al , ^{36}Cl , ^{41}Ca 和 ^{129}I 等, 其中研究得较多的而且获得明显效果的是 ^{14}C 和 ^{10}Be 。

^{14}C 标定年代, 从几百年至六、七万年, 在地质、考古学有着广泛用途。尽管目前大多数加速器质谱计测量精度较之放射性法要差, 它所用的样品量少(即对于小样品), 但是却非常吸

引人。另外,加速器质谱计测量时间短,可能测定的年代要长,这些优点也是十分明显的。考证一副古画或一个残骸,用放射性测定,为了获得足够的样品,这物件本身就可能受到损坏,但加速器质谱计所需样品仅为毫克量级,可以使画和残骸的主体不被损坏。例如 Gove 等人测定一个四万年前的古代长毛象残骸,仅用了 4mg 的样品。样品量少这个特点还有助于更精细地研究地层的剖面以及陨石、宇宙尘和海洋浮生物等。另外,从减轻样品的提取和制备的工作量来讲,样品量少也会在这方面带来方便,例如放射性法测定冰层,要提取几吨冰水,而加速器质谱计却只要几十公斤。

^{10}Be 为半衰期 1.5×10^6 年,它是由宇宙射线在同温层引起大气中氮的散裂反应产生的。产生的 ^{10}Be 落到地面上和沉积在极冰和海洋中。早在二十多年前, ^{10}Be 就被作为一种地质年代计 (geochronometry) 而提出,它测定的年代范围从几十万年至几百万年。但是,这还需要积累更多的资料来表明它的实用性。 ^{10}Be 的测定目前已用于研究海底沉积物、锰结核的生长、冰川、地磁场倒转、太阳活动史和陨石史等。 ^{10}Be 的半衰期长,在自然界的浓度低(地球上的产生率大约为 1.5×10^{-2} 原子/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$, $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 为 $10^{-8} - 10^{-14}$),用放射性法测定一个样品约要几十天,而且还要花费冗长的制样时间。1967 年 McCorkill 等人用放射性法测定格林兰岛的冰,用了 1.2×10^6 升的冰水。1978 年 Raisbeck 等人用加速器质谱计测定南极冰,只用了 10 升冰水,每个样品的计数时间为 5—10 分钟。可以说,加速器质谱计为测定 ^{10}Be 开辟了一个历史新阶段。

2. 稳定同位素的分析

加速器质谱计由于它能够排除分子本底等的干扰,它分析稳定同位素的灵敏度比普通质谱计也要高。由于装置的复杂性和低的稳定性,加速器质谱计并未能同普通质谱计在分析通常的稳定同位素方面竞争。但是,在有些特殊情况下,仍然显示了它的作用,例如分析 GaAs 中的 Nb 灵敏度达到了 0.1ppb (ppb 表示

十亿分之几)。

3. 探索稀有粒子

追溯历史,早在 1938 年 Alvarez 和 Cornog 基于加速器质谱学方法,在回旋加速器上首次发现了自然界的 ^3He 。1970 年 Elbert 等人基于静电加速器质谱技术,在氮、氧、氦、空气和水中寻找分数电荷夸克,确定了其存在的上限为 10^{-14} ,比 1964 年 Окунь 预言的下限低两个数量级。

1976 年开始,加速器质谱技术有了新的发展。当时的目标主要有两个:一是测定长寿命同位素;另一方面是研究物理学的一个前沿课题——寻找夸克和超重元素。1976 年 Gentry 等人曾宣布,原子序数接近 126 的超重元素可能存在于黑云母中所掺杂的微小磷铈镧结晶中。1977 年 Brookhaven 实验室利用 MP 串列静电加速器寻找了原子序数在 126 附近、质量数为 345—360 的超重元素,所用样品为磷铈镧矿石,探测超重元素的灵敏度达 10^{-10} ,但未获得超重元素存在的任何证据。同一年,利用加速器质谱学法寻找夸克的实验由 Muller 等人在回旋加速器上进行,他们在氢、氘中寻找整数电荷夸克。随后, Rochester 大学在钨中寻找 $(1/3)e$ 电荷夸克和氘中整数电荷夸克; Pennsylvania 大学在 ^{16}O 中寻找异常重的氧同位素; Ohio 大学寻找氘中 $(1/3)e$ 和 $(2/3)e$ 电荷夸克; Argonne 实验室在 Nb, Fe 和 W 中寻找 $(1/3)e$ 电荷夸克等等。这许多实验,在其所达到的灵敏度内,均未观察到夸克存在的事件,但是却把理论预言的夸克存在下限进一步提高了。近年来,Stanford 大学曾宣布过,在超导磁漂浮实验中找到了分数电荷夸克。现在有人设计专门的实验装置,用加速器质谱学法来检验 Stanford 大学的实验结果^[3]。

4. 核物理中的应用

加速器质谱计是在核物理实验的基础上发展起来的,它打开了核物理通向其它学科的一条渠道。然而,在核物理领域也有它的用武之地。例如,利用加速器质谱计测定了热中子的 $^9\text{Be}(n, \gamma)^{10}\text{Be}$ 反应截面,测定了 $^{26}\text{Mg}(p, n)^{26}\text{Al}$,

$^{27}\text{Al}(\gamma, n)^{26}\text{Al}$, $^{27}\text{Al}(^{16}\text{O}, ^{17}\text{O})^{26}\text{Al}$, $^{30}\text{Si}(^{18}\text{O}, ^{16}\text{O})$
 ^{32}Si 和 $^{35}\text{Cl}(n, \gamma)^{36}\text{Cl}$ 的反应截面, 以及测定了
 ^{32}Si 和 ^{60}Fe 的半衰期。

加速器质谱计的发展历史还不到十年。无
论是其自身实验技术和装置的改进, 还是其应
用领域的开拓, 都有待人们去努力。在加速器
质谱计研究中, 在小的加速器方面, 有人研究利
用 40keV 的超小型回旋加速器来测定 ^{14}C 等。
在大的加速器方面, 有人利用高能加速器将
 ^{205}Pb 加速到 2.3GeV, 研究 ^{205}Pb 作为中微子探测
器。加速器质谱计作为一种新的分析微量核素

的新方法, 不仅可以应用于许多学科中, 而且可
能为国民经济的发展和社会效益方面发挥它的
作用。

参 考 文 献

- [1] 唐洪庆, 核技术, No. 1(1984), 67.
- [2] R. Middleton, *Nucl. Instr. Meth.*, B5(1984),
193.
- [3] Robert E. M. Hedges, *Nucl. Instr. Meth.*, 220
(1984), 211.
- [4] M. Suter et al., *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, NS-28
(1981), 1475.
- [5] W. Kutschera, *Nucl. Instr. Meth.*, B5(1984),
420.

(上接第 480 页)

在这里我们还顺便介绍一下, 我们在其他
领域里的工作情况。我们以物理教研室的同志
为主, 吸收其他专业同志参加, 成立了 PC-1500
型微计算机应用软件开发组, 并通过举办培训
班与多种行业建立联系:

(1) 与汉沽农场签订了协作合同, 研究饲
料的优化配方, 准备在适当的时机举办培训班
进行推广。农场领导对此十分支持, 亲自出面
与我们洽谈;

(2) 为唐山畜牧站修改了饲料配方程序;

(3) 与唐山市供电系统、市总工会技术协
会合作, 研究在 PC-1500 机上实现供电系统
常用计算及数据统计, 并在 1984 年暑假举办了
培训班;

(4) 与本院测量专业的教师合作, 解决测

量专业的专用计算问题, 并已于 1984 年暑假举
办了测量专业微机程序计算专门培训班。为了
使我们的成果得到更广泛应用, 我们还组织人
力编写了十几万字的讲义, 其中包括大量测量
专业的专用计算程序。

总之, 我们的工作取得了一定的成绩和进
展, 这些成绩和进展使我们认识到一个值得探
讨的问题, 那就是理工结合的人材结构在科学
研究和技术改造中起的作用。我国的科技方针
是经济建设必须依靠科学技术, 科学技术必须
面向经济建设。因此科研人员要能解决生产实
际问题, 而生产企业要提高经济效益、增强竞争
能力, 就需要尽量采用先进技术、进行产品更
换代, 只有理工人才相互结合才能更好地实现
上述目标, 钢铁冶金工业也不例外。