

加速器质谱法测量 ^{41}Ca 及其应用研究*

董克君 何明 姜山[†]

(中国原子能科学研究院核物理研究所 北京 102413)

摘要 Ca 在自然界中含量丰富,其长寿命放射性同位素 ^{41}Ca 不仅是理想的生物医学示踪剂,同时在地质年代的测定、环境科学和核天体物理的实验研究等方面都有着非常重要的作用. 加速器质谱法目前是测量 ^{41}Ca 的理想方法. 文章介绍了用加速器质谱测量 ^{41}Ca 的方法,介绍了目前的国际研究现状和潜在的应用研究领域以及中国原子能科学研究院在加速器质谱测量 ^{41}Ca 方面的研究情况.

关键词 ^{41}Ca , 加速器质谱

Measurement of ^{41}Ca with accelerator mass spectrometry and its applications

DONG Ke-Jun HE Ming JIANG Shan[†]

(Department of Nuclear Physics, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

Abstract Ca is widely abundant in nature and its radioisotope ^{41}Ca is a cosmogenic nuclide with a half-life of 10^5 years. However, the $^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ ratio in natural samples is very low and can only be measured by accelerator mass spectrometry(AMS). The application of ^{41}Ca is very important not only in the life science but also in geological dating, global environment change studies and astrophysics. The measurement of ^{41}Ca with AMS and its applications are reviewed, with particular mention of the research in the China Institute of Atomic Energy.

Key words ^{41}Ca , accelerator mass spectrometry

1 引言

Ca 在自然界中广泛存在,它不仅是人体中最丰富的元素之一^[1],也是众多其他物质的组成部分. ^{41}Ca (半衰期为 $1.03 \times 10^5 \text{a}$)属于 Ca 的放射性同位素中的一种,其衰变方式为轨道电子俘获,只发射 3.3keV 的 X 射线,天然样品中 $^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ 的值很小. 由于半衰期长和 X 射线能量低,所以采用传统的衰变计数方法难以实现对 ^{41}Ca 的高灵敏测量. 另外,由于 ^{41}Ca 的同量异位素 ^{41}K 和分子离子 $^{40}\text{CaH}^-$ 的干扰,采用传统的质谱方法也不能实现对它的高灵敏测量.

加速器质谱(AMS)是 20 世纪 70 年代后期发展起来的一种集加速器技术、普通质谱测量技术、探测器粒子鉴别技术于一体的新型测量方法. 它能有效

地排除同量异位素和分子离子本底的干扰,具有灵敏度高(同位素原子数之比可以达到 10^{-16})、样品用量少(几个毫克)、测量时间短等优点,是测量 ^{41}Ca 的理想方法.

AMS 测量 ^{41}Ca 的应用研究始于 20 世纪 80 年代末期. 首先是美国的 Elmore 教授等使用人工合成的 ^{41}Ca 作为示踪剂研究狗体内钙的代谢过程^[2]. 其后加拿大的 Jonson 等人开展了人体骨钙的消融研究^[3]. 同一时期, Fink 等在宾夕法尼亚(Pennsylvania)大学 FN 串列加速器的 AMS 装置上测定了石灰岩、珊瑚、现代动物骨头、南极洲陨石、月球表面岩石等地球内外的近 80 个样品^[4], $^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ 的值在 $5 \times 10^{-12} \sim 5 \times 10^{-16}$ 之间. 这表明,AMS 测量 ^{41}Ca 不仅

* 国家自然科学基金(批准号:19975077)资助项目

2002-03-03 收到初稿 2003-05-23 修回

[†] 通讯联系人. E-mail: jiangs@iris.ciae.ac.cn

在生物医学研究方面有着非常重要的意义,而且在地质年代测定、科技考古、地壳运动、环境变迁及宇宙射线的监测等许多研究领域都有着非常广阔的应用前景。

2 ^{41}Ca 的加速器质谱法测量

2.1 国际测量工作进展

用 AMS 测量 ^{41}Ca 国际上是采用与标准样品对比的相对测量方法。已知样品中稳定同位素的量,通过测量 $^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ 比值就可以得到 ^{41}Ca 的含量。测量中 ^{41}Ca 的干扰本底主要是同量异位素 ^{41}K , 因为 ^{41}K 在自然界中稳定存在,如果从离子源直接引出 Ca^- , 那么 ^{41}K 的计数率将远大于 ^{41}Ca 的计数率,这就使得 ^{41}Ca 的测量难以实现。1981 年法国的 Raisbeck 等提出并验证了利用氯化物的样品形式,离子源引出 CaH_3^- , 由于 KH^{-3} 极不稳定,从而可以大大降低 ^{41}K 的干扰,同时 $^{40}\text{CaH}_3^-$ 的束流却增大了许多^[5]。随后, Fink 等在以色列的 14UD AMS 装置上,采用在离子源内向金属 Ca 表面喷 NH_3 的方法,从离子源引出 CaH^- , 成功地测量了 ^{41}Ca , 其测量灵敏度 ($^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ 原子数比值)为 5×10^{-13} ^[6]。为了解决实际问题, 10^{-13} 的灵敏度还是不够高的。测量灵敏度不够高的主要原因是 CaH_3^- 的束流太小(小于 100nA)。为了提高 ^{41}Ca 的测量灵敏度,美、法等国的研究人员进行了多方面的努力。1986 年,美国滨州大学的 Middledon 等,在强流负离子溅射源上采用 CaH_2 作为测量样品,引出 CaH_3^- 的束流强度为 5—10 μA ^[7]。采用这一方法,使 ^{41}Ca 的测量灵敏度达到 1×10^{-15} , 从而使 AMS 测量 ^{41}Ca 的应用研究迅速广泛地开展起来。目前,AMS 测量 ^{41}Ca 所用加速器的端电压一般都大于 8MV。

2.2 中国原子能科学研究所的 ^{41}Ca 的 AMS 测量研究

我们在中国原子能科学研究所 HI-13 串列加速器的 AMS 装置上对 ^{41}Ca 进行了国内的首次测量。其中 ^{41}Ca 是用高纯的钙同位素化合物 ^{40}CaO (^{40}Ca 的纯度为 99.9%) 在原子能研究院 101 重水堆上照射 988 小时合成的,照射后的比活度约为 6 $\mu\text{Ci/g}$ 。测量样品的化学形式为 CaH_2 , 其制备过程主要有两步:一是将 CaO 转化成 Ca ; 二是将 Ca 转化为 CaH_2 。离子源采用单靶强流源,从离子源引出 CaH_3^- , 加速器的端电压为 7.8MV。 $^{40}\text{CaH}_3^-$ 束流强度为 200nA, 经过加速器端部的碳膜剥离后,选取 $q = 8^+$ 的钙离

子,用四阳极电离室进行粒子鉴别和记录 ^{41}Ca 的离子数,用电离室前面的法拉第筒测量 ^{40}Ca 的束流。测量的灵敏度 ($^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ 原子数比值)可以达到 10^{-14} 。

3 加速器质谱法测量 ^{41}Ca 的应用研究

3.1 地球科学

地球上的 ^{41}Ca 主要是地球表面的 ^{40}Ca 与宇宙射线产生的次级中子通过活化反应产生的。 ^{41}Ca 的半衰期为 10^5 a, 可以用来测定 5×10^4 — 10^6 a 地质样品的年龄,测年范围与铀系不平衡法相当,正好填补了 ^{14}C 和 K-Ar 法之间的年龄空隙,提高了地质样品的测年精度和分辨率。应用 ^{41}Ca 测定地下水和冰芯的年龄可以将测年下限降低到 5×10^4 a, 正好与 ^{14}C 测年法衔接起来。

地表岩石在经过一定时间的暴露后,中子流强度 (f) 与 $^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ 有如下关系^[8]:

$$^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca} = f\sigma t_{1/2}/0.693[1 - \exp(-0.693t/t_{1/2})],$$

式中 f 为中子流, σ 为反应截面, $t_{1/2}$ 为半衰期, t 为岩石暴露时间。当中子流强度为 $3 \times 10^{-3} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, $t \gg t_{1/2}$ 时,可以得到 $^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ 的“饱和值”约为 8×10^{-15} (假设热中子完全被 Ca 捕获,并且没有侵蚀作用)。在陆地和海洋中沉淀了各种类型的年代较轻的碳酸盐岩,如钟乳石、石笋、珊瑚、珊瑚化石和软体动物化石等纯净的碳酸盐岩。还有一些不纯的碳酸盐岩,例如由地下水作用形成的钙华、灰华,由断层作用形成的方解石脉,在干旱半干旱地区土壤带内形成的钙质层等,都可作为 ^{41}Ca 年龄的测定对象。如果对长期暴露岩石表面的 ^{41}Ca 与 ^{40}Ca 的比值进行测定,则可对该岩石的暴露年代做出判定,从而为该地区地壳变迁运动的研究提供有力的依据。

我们知道,动物的骨骼主要由钙的磷酸盐组成,通常动物由于食用含有 Ca 的植物或饮用含有溶解 Ca 的水而得到 Ca, 而植物则从附近的土壤和地表水中吸收 Ca。进入生物体内的 ^{41}Ca 应该与当地的外界环境保持平衡。而早期动物(包括人类)的生活遗址通常是天然洞穴,它们使之有不再产生 ^{41}Ca 的屏蔽作用,这对于测年是非常有利的,通过对遗址动物遗骸化石中 ^{41}Ca 与 ^{40}Ca 比值的测量,并与初始值进行比较,就能估算出动物的生存年代。即使初始 ^{41}Ca 与 ^{40}Ca 的比值不是恒定的,也可以通过其他测年方法进行校正。所以,应用 ^{41}Ca 作为科技考古工具具有广阔的发展前景。

当然,用 ^{41}Ca 确定地质样品年龄时影响因素太多,例如侵蚀速率对 ^{41}Ca 浓度的影响.样品中的Ca和环境中的Ca之间的交换以及非宇宙成因形成的 ^{41}Ca 的校正等问题仍需要进一步的探讨.

3.2 环境科学

^{41}Ca 与 ^{40}Ca 的比值具有明显的区域特征^[4].对于长期暴露的岩石来说,处于低侵蚀和长期暴露环境中的样品,其比值与饱和值就比较接近,反之,则与饱和值差异较大.同样,物种体内的 $^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ 的值也与当地的环境密切相关,即不同地区物种体内 ^{41}Ca 与 ^{40}Ca 的比值也并不相同.也就是说,环境对 ^{41}Ca 与 ^{40}Ca 的比值有着很大的影响.如果对某一区域样品中 ^{41}Ca 与 ^{40}Ca 的比值进行测量并进行横向比较,则可以为研究当地环境的变化规律提供有力的证据.

在五六十年代进行核武器实验时,出现过几个明显的放射性核素的核爆脉冲.通过对大气样品中 ^{14}C 浓度测定,发现由于核实验,使得大气层中 ^{14}C 的浓度增加近两倍多,而在预先准备好的冰样品中, ^{36}Cl 的浓度增加了两个数量级.Kavana等认为^[9],同样的影响可能会在 ^{41}Ca 身上发生.如果测量格凌兰岛的冰块,也有类似情况发生的话,那末, ^{41}Ca 的核爆脉冲也可能在全球分布.如果此种假设成立的话,那么, ^{41}Ca 的高灵敏度测量将可用以监测原子能设施、核废料处理等对人类生存环境的污染程度,并及时做出相应的防护措施.

研究表明,Ca是动物牙齿的主要成分.Wallner等认为^[10],牙齿中的 ^{40}Ca 在俘获热中子生成 ^{41}Ca 的过程中,牙斑会发生明显的变化,这对于监测某一地区的热中子通量具有非常重要的意义.如果对当年日本广岛的幸存者进行取样调查,不但可以对当年原子弹爆炸所造成的影响进行理论上的评估,而且对于今后广岛的重建工作,也具有非常深远的意义.

另外,珊瑚、冰芯、石笋、湖沼沉积物及动植物化石等,都含有丰富的钙质,通过对其中 ^{41}Ca 的测量,可以为研究气候变化、环境变迁等提供重要线索.

3.3 核天体物理

地球外 ^{41}Ca 的产生主要有三种方式:

(1)银河宇宙射线(GCR)高能质子与Fe、Ni等的散裂反应;

(2)太阳宇宙射线(SCR)质子诱发与Ti反应,并少量地延伸到相邻的元素,诸如 ^{41}K ,钙的较重同位素和钪等;

(3) ^{40}Ca 的热中子俘获反应.

铁质陨石中Ca的含量很少,其中 ^{41}Ca 的产生主要是银河宇宙射线高能质子与Fe、Ni等的散裂反应.Fink等对几种铁质陨石的测量发现,陨石在进入大气层后,其中 ^{41}Ca 的含量几乎不受屏蔽作用的影响,即使陨石的体积减小,其中 ^{41}Ca 与 ^{40}Ca 的比值仍旧不会有太大的变化.由此,可以对南极洲的陨石年代做出判定,尤其是对于年代较轻的陨石($<5 \times 10^4 \text{a}$).因为 ^{36}Cl 的屏蔽行为与 ^{41}Ca 比较相近^[4],所以根据 $^{41}\text{Ca}/^{36}\text{Cl}$ 的值可以为那些可能发生部分放射性减少的屏蔽行为提供相关的地球年代.如果对南极洲陨石中 ^{41}Ca 和 ^{36}Cl 的浓度进行详细系统分析,也可用于对持续的GCR流进行观测.

月球表面陨石中 ^{41}Ca 的产生主要有两种方式:一是太阳宇宙射线中高能质子流与铁质陨石中Fe和Ni的散裂反应;二是邻近石质陨石中的 ^{40}Ca 与散裂反应生成的次级粒子的中子俘获反应.因为月球上岩石的表面记录了太阳的相关历史,所以测量月球表面岩石样品中的 ^{41}Ca 不但可以用来估算新近持续的SCR流,而且还可以用来估算高能次级粒子中热中子流的强度.此外,如果假定只有较大的陨石才具有有效热化中子的可能性的话,那么, ^{41}Ca 还可作为热中子监视器并估算陨石在大气层前的尺寸^[11].

在太阳中微子的研究方面, ^{41}Ca 也有着非常重要的作用,因为 $^{41}\text{K}(\nu, e^-)^{41}\text{Ca}$ 的反应阈只有 ^8B 产生的太阳中子微才能满足要求^[12].如果在此方面做进一步的探索,可以为太阳中微子的研究提供有用的数据信息.

3.4 生命科学

首次将 ^{41}Ca 应用于生物医学的是美国Purdue大学的Elmore教授等.他们用 ^{41}Ca 示踪研究了狗体内钙的代谢过程.通过注射草酸钙($^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca} = 0.0124$)将 ^{41}Ca (9.0kBq/kg)引入动物体内.用AMS方法测量血、尿和粪便中 ^{41}Ca 的含量,同时与 ^{45}Ca 示踪进行比较得到如下的初步结果:用 ^{41}Ca 示踪的灵敏度比 ^{45}Ca 要高两个数量级,而且 ^{41}Ca 可用于长期骨代谢的观察研究.他们今后的目标是用 ^{41}Ca 进行长期人体骨钙消融的示踪研究,从而为治疗骨质疏松症提供依据.

加拿大的Jonson与以色列的Paul等人合作直接开展了人体的骨钙消融研究.用120ng的 ^{41}Ca 以盐溶液的形式静脉注射进入体内,这样的剂量相当于每年0.06 μSv (一般人体照射的允许计量为每年1000—5000 μSv),其辐射计量比天然本底还低30000倍.用AMS测量尿样和血样中的 ^{41}Ca ,取样时

间长达 900 天. 结果表明, 样品中的 ^{41}Ca 同位素丰度 ($^{41}\text{Ca}/\text{Ca}$) 在注射后的 100 天内迅速下降, 从 10^{-7} 下降到 10^{-11} , 在以后的时间内, 其丰度值改变非常小, 基本保持在 10^{-11} 的水平上. 他们认为, 当人的年龄增加时, 通过测量血液和尿液中 ^{41}Ca 的改变量就可以了解骨钙的消融过程.

美国 Livermore 国家实验室的 Southon 等以兔子为研究对象, 用 ^{41}Ca 示踪研究心肌缺血和再灌注时钙的吸收与沉积, 研究产生不可逆心肌损伤的机理^[13]. 实验成功地制备和测量了微量(AMS 测量的样品量小于 1mg)心肌线粒体样品, 为进一步的研究工作奠定了良好的基础.

3.5 我们的研究与前景展望

近年来人们研究发现, 在致癌物与细胞相互作用引起细胞增殖过程中, 胞浆内游离 Ca^{2+} 浓度不断增加^[14, 15]. 在正常细胞内, Ca^{2+} 作为一种信使来调节细胞的生长与分化, 在细胞新陈代谢过程中起着十分重要的作用. 为查明 Ca^{2+} 浓度增加在细胞增殖中的作用, 需要直接准确地测定 Ca^{2+} 增加的来源, 是细胞内, 或细胞外, 还是二者同时存在. 为了解决这样一个问题, 我们提出以人工合成的长寿命放射性核素 ^{41}Ca 作为示踪剂, 测定细胞胞浆内 Ca^{2+} 增加的来源, 这对于研究因致癌物引发癌症的机理具有重要的意义.

目前, 我们对与 ^{41}Ca 有关的一些样品进行了初步测量. 测量的样品包括空白样品、标准样品、生物样品三大类. 其中空白样品是没有经过中子辐照的 Ca 的化合物, 标准样品是含有 ^{41}Ca 并用来作为参照物的样品, 生物样品是采用人体胚肺细胞体外培养技术, 将 ^{41}Ca 引入培养液中, 然后分组, 用致癌物进行细胞染毒. 采用超速离心、分离胞浆的方法, 按不同时间提取细胞胞浆中游离的 Ca^{2+} , 强酸消化后制成适合于 AMS 测量的样品. 目前, 我们的测量灵敏度达到了 10^{-14} . 今后一个时期, 我们将在进一步改进样品制备与测量方法的基础上, 对含有 ^{41}Ca 的一

系列样品进行系统化的测量. 将来, 我们准备开展 ^{41}Ca 在生物医学中的成骨细胞与破骨细胞方面的研究工作, 并以 ^{41}Ca 作为示踪剂, 去了解钙的代谢过程与动力学分布原理, 对人体补钙的机理做进一步的研究.

参 考 文 献

- [1] 陈清, 卢国. 微量元素与健康. 北京: 北京大学出版社, 1995. 270 [Chen Q, Lu G. Trace Element and Health. Beijing Peking University Press, 1995. 270 (in Chinese)]
- [2] Elmore D, Bhattacharyya M H, Gibson N S *et al.* Nucl. Instrum. Methods, 1990, B52 : 531
- [3] Johnson R R, Berkovits D, Boaretto E *et al.* Nucl. Instrum. Methods, 1994, B92 : 483
- [4] Fink D, Klein J, Middleton R. Nucl. Instrum. Methods, 1990, B52 : 531
- [5] Raisbeck G M, Yiou F, Peghaire A *et al.* Symp. On Accelerator Mass Spectrometry. Argonn National Laboratory, ANL/PHY-81-1, 1981, 426
- [6] Fink D, Paul M, Hollos G. Workshop on Techniques in Accelerator Mass Spectrometry. Oxford, UK, 1986. 23
- [7] Middleton R. Workshop on Techniques in Accelerator Mass Spectrometry. Oxford, UK, 1986. 82—88
- [8] Raisbeck G, Yiou F. Nature, 1979, 277 #2
- [9] Kavana K, Berkovits D *et al.* Abstract submitted to the 5th Int. Conf on Accelerator Mass Spectrometry, Paris, France, 23—27 April, 1990
- [10] Wallner A, Arazi A, Faestermann T *et al.* Abstracts Ninth International Conference on Accelerator Mass Spectrometry (AMS-9), Nagoya University, Nagoya, Aichi Prefecture, September O14B-5, 2002
- [11] Fink D, Middleton R, Klein J *et al.* Nucl. Instrum. Methods, 1990, B47 : 79
- [12] Haxton W C, Cowan G A. Science, 1980, 210 897
- [13] Southon J R, Bishop M S, Kost G J. Nucl. Instrum. Methods, 1994, B92 #89
- [14] Ryder M I. Exp. Lung Res. 1994, 20 : 283
- [15] 吴卫东, 刘世杰, 尹宏等. 卫生毒理学杂志, 1994, 8 : 153 [Wu W D, Liu S J, Yin H *et al.* Journal of Sanitation and Toxicology, 1994, 8 : 153 (in Chinese)]

封 面 说 明

封面大图为洛克西德马丁公司(Lockheed - Martin)为美国宇航局(NASA)设计并制作的航天飞机绝热材料板样品——PAL Ramp Panel SOFI, 其中泡沫材料层中预置有 57 个人工设计的缺陷. 美国纽约州伦斯勒理工学院太赫兹研究中心的科研人员利用太赫兹脉冲成像技术成功地探测并分辨出了其中 49 个缺陷. 因为有助于避免泡沫绝热层缺陷可能造成的各种安全隐患, 这项新兴的无损探伤技术有望在不久的将来被美国宇航局用于发射计划的前期安全准备工作. 封面小图为美国哥伦比亚号航天飞机.

(美国伦斯勒理工学院 钟华 张希成)