

# 加速器质谱技术的崛起

颜家骏

(中科院近代物理所)

**摘要:**近十年来,随着加速器技术的突飞猛进,加速器质谱技术正在迅速崛起。用加速器质谱技术测量时,所需样品可以少至毫克,待测同位素的丰度比可以低至 $10^{-12}$ 到 $10^{-15}$ ,可以进行高灵敏度、高精度的相对快速测量。它已广泛用于地球科学、人类学、考古学、天体物理学、核物理学和海洋科学,并且前景光明,在全球的发展相当迅速。本文将讨论它的崛起原因、工作原理、所用装置、优点和局限以及实际应用。

## 一、崛起的原因

对于地质学过程的年代学、陨石和宇宙射线的历史、人类进化和生物学系统的动力学这些形形色色的课题来说,放射性同位素长期以来都被看作是提供信息的重要来源之一。半衰期约小于一年的短寿命放射性同位素,用常规技术就能高灵敏测量,这种情况下能够有效记录衰变产物。半衰期大于约 $10^6$ 年的原生放射性同位素相对较丰富,在太阳系的整个存在过程中还没有完全衰变,用测量稳定衰变产物积累的方法能够测定年代。半衰期在 $10^3$ 到 $10^8$ 年这个中间范围的放射性同位素,用衰变计数的方法进行测量是困难的。这是因为在几个月或更短的适当计数时间内,它们的衰变份额太小了。但是,在地球上和太阳系中存在的许多感兴趣的过程,其时间标度又恰好在这个时间范围内。半衰期在此区间的放射性同位素有30多个,现在用新的加速器质谱技术(AMS)已经测量了其中的五种: $^{10}\text{Be}$ 、 $^{14}\text{C}$ 、 $^{26}\text{Al}$ 、 $^{36}\text{Cl}$ 和 $^{129}\text{I}$ 。所用样品为天然样品,达到了很高的灵敏度。尽管在一些情况下有可能对大的天然样品进行衰变计数,AMS所用样品的大小却降低了几个数量级。例如,要想测量 $^{36}\text{Cl}$ 时,用常规衰变计数法需要用40g氯化物;而用AMS只需要1mg氯化物,并且测量本底还降低10到100倍。

AMS还能用于直接测量未处理过的材料中的痕量元素,并且测量本底远小于常规方法可能作到的。微探针离子源已达到 $1\ \mu\text{m}$ 的空间分辨,与AMS联用效果很好。痕量元素的稳定同位素比,最近也已能够进行高灵敏测定。

加速器作为质谱仪的应用可以追溯到1939年, Alvarez和Cornog在伯克利利用回旋加速器测量过天然丰度时氦中的 $^3\text{He}$ 。然而由于当时加速器束流品质的限制和重离子探测技术的缺乏,把加速器用作高灵敏质谱测量的尝试很快就变成美好的回忆了。近十多年来,由于重离子加速器和重离子探测技术的迅速发展,终于迎来了加速器质谱技术的崛起。1977年Muller提出回旋加速器用于探测 $^{14}\text{C}$ 、 $^{10}\text{Be}$ 和其它长寿命放射性同位素;与此同时罗彻斯特的一个小组实验证实,依据负离子 $^{14}\text{N}^-$ 的不稳定性把 $^{14}\text{C}$ 从同量异位素 $^{14}\text{N}$ 中分离出来。紧接着发表了在麦玛斯特大学和罗彻斯特大学用加速器测量天然 $^{14}\text{C}$ 的报告。不久还发表了测量 $^{10}\text{Be}$ 和 $^{36}\text{Cl}$ 的报告。加速器质谱技术崛起的原因是它有上述一系列不可多得的优点。它所需要的样品少,灵敏度高,本底很小,特别适合于丰度低的长寿命同位素测定。除了前面提过的这些优点之外,它的样品转换效率高,能够相对快速测量。例如,常规 $\beta$ 放射性法 $^{14}\text{C}$ 发生1%衰变需要80年时间,而AMS仅用5mg样品只用30分钟就足够了。另外,AMS的

有

引第引E

三

精度一般可达1%，而常规方法却为10%或更差。迄今为止，AMS已广泛用于地质学、人类学、考古学、天体物理学和核物理学，在这些应用中充分显示了它的巨大优越性和潜在能力。目前已有20多个加速器实验室在进行AMS测量，其中约三分之一是长寿命放射性同位素测量，所用加速器类型多为回旋加速器和串列静电加速器。现在这个AMS热潮已经涌出欧美发祥之地，波及亚洲和澳洲了。

## 二、工作原理

质谱技术(MS)作为一种分析方法，是依据每个原子离子和许多分子离子都有唯一的质量这个事实。MS一般可分为下面几部分：①一个荷电的原子离子或分子离子的形成；②离子通过几KV的静电势加速；③用四种基本分析单元的一些组合，根据荷质比对离子进行分离；④测量探测器中每秒进入的离子数或法拉第筒中的电流。AMS特殊之处是把离子加速到MeV。AMS把高能离子和分析负离子结合起来的优点在于，可以分离和测量的同位素在丰度比上，可以远低于低能离子可以进行的极限。它特别适于很低丰度比同位素的测量。

尽管过去的质谱技术(MS)是一种通用的有潜力的分析方法，它的灵敏度在用于高质量分辨时却受到明显限制。同量异位素间的质量差别有时很小，对于 $^{14}\text{C}$ - $^{14}\text{N}$ 时需要的质量分辨是 $M/\Delta M = 84,000$ 。在这种情况下，只有用很窄的狭缝扇形MS才能分辨出这些同位素，这样一来离子进入仪器的透射效率就太低了。如果待测同位素非常珍贵，这种方法就束手无策了。AMS的优势在于，它把入射缝开宽得到了最大的透射率，从而得到了非常好的灵敏度，同时又找到了其它途径来分离原子的和分子的同量异位素。在质量分辨为 $M/\Delta M = 200$ 到400时，AMS必须解决下述三种困难。第一种困难是散射。来自表面散射体的离子和初级离子之间相互

干扰，改变了真空系统的残余气体中的电荷。用添加质量选择器单元的方法，可以减小这种散射影响。把离子加速到高能，尽管有助于降低束流的角度发散，对于消除上述散射并不是必须的。第二种困难是分子干扰。实验表明，有许多类型的质谱仪，尽管真空很好，样品非常清洁；测量结果仍然在接近每个整数质量单位处出现一些峰本底。这些峰是由于不可避免分子污染引起的。在一些特殊情况下，曾大胆尝试把分子污染降至 $10^{-12}$ 以下，但是没有完全成功。AMS中把离子加速到高能，就有可能完全清除分子干扰。当MeV离子通过薄箔或气体时，能够剥离掉几个电子。这个过程激烈到足以离解绝大多数但还不是全部分子。继续存在于高于 $2^+$ 电荷态的那些分子，将是不受限制的并且迅速衰变。如果剥离器紧随其后，用质量/电荷分析器选择出电荷态为 $3^+$ 或更高的离子，那么实际上只有原子离子才能通过。被剥离掉的电子的数目，已经用统计模型进行了描述，并且预期离子强度随二到三个电子的宽度呈钟形分布。为了得到最大产额所需要的能量与质量有关。在气体剥离器时，3 MeV的C离子和6 MeV的U离子，在 $3^+$ 电荷态时所能达到的最大产额分别为50%和25%。实际应用时经常希望选择出更高的电荷态，当然也就需要更高的能量。2到5  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的薄碳箔剥离器有时用于得到更高的电荷态，但是用更高原子序数的轰击离子时就会出现一些新问题，象引起角发散增加的多次散射、透射率不稳定和箔寿命变短。

在MS中经常使用四种类型的分析器。磁场分析型用于确定质量 $\times$ 能量/电荷 $^2$ ，静电分析型用于确定能量/电荷，速度选择型用于确定质量/能量，而回旋加速器共振型用于确定质量/电荷。综上所述，离子束分析所能选择的只是荷质比，在 $M/\Delta M = 100$ 到1000的中等质量分辨时，具有较低质量和近似相同荷质比的分子碎片并不会被剔除。例如，探测 $^{36}\text{Cl}^{3+}$ 时将受到 $^{12}\text{C}^{1+}$ 的干扰。为

为了避免上述干扰,有时就必须选出大于 $3^+$ 的电荷态。在MeV能量时,在探测器中能够测出离子的总能量,再与能量/电荷的确定相结合,就能够测定电荷态。对于从 $^{14}\text{C}^{4+}$ 中分离 $^7\text{Li}^{2+}$ 这已经足够了;但是在象 $^{39}\text{Cl}^{3+}$ 所遇到的那类情况时,那些干扰离子的计数率仍然过高。最后一种要克服的困难是同量异位素。对于AMS来说,最困难的问题是在以稳定原子同量异位素为背景的情况下进行鉴别,这就必须联合使用其它有关技术。首先是样品的化学制备。在制备几mg的样品时,尽量提纯以便尽可能除掉同量异位素。 $10^{-6}$ 到 $10^{-8}$ 的相对杂质是实际提纯极限,这个水平的杂质对离子源的工作通常产生明显的影响,还要用附加的分离方法把样品杂质降低到 $10^{-12}$ 到 $10^{-15}$ 水平。

如下所述,串列静电加速器在第一个加速阶段需要负离子。负离子的MS是剔除同量异位素的有力方法。对于一些原子和分子包括N、Mg、 $\text{KH}_3$ 和惰性气体来说,负离子并不是稳定的。对于 $^{14}\text{C}$ 、 $^{26}\text{Al}$ 、 $^{41}\text{Ca}$ 和 $^{129}\text{I}$ ,才有可能进行这种AMS测量。在MeV能量时,粒子鉴别探测器早已成了核物理研究的标准工具,现在也能用于同量异位素鉴别。工作原理是物质中的能量丢失率 $dE/dx$ 决定于入射离子的原子序数 $Z$ 。在80MeV时同量异位素对 $^{36}\text{S}$ - $^{39}\text{Cl}$ 能够得到的分离比为 $10^8:1$ 。在更高 $Z$ 时,需要更高的能量。对于轻元素来说,不希望的同量异位素的 $Z$ 值较待测放射性同位素的为高,此时吸收器的厚度应该调整到既能阻止住同量异位素又能允许待测放射性同位素穿过进入探测器。尽管此时的探测器中的计数率不高,却能保证了 $^{10}\text{Be}$ - $^{10}\text{B}$ 的分离。去年充气磁铁的研制成功,使人们得以制成用于 $^{36}\text{Cl}$ 的AMS,并且有助于完成象 $^{53}\text{Mn}$ 、 $^{76}\text{Se}$ 、 $^{92}\text{Nb}$ 和 $^{126}\text{Sn}$ 这些同量异位素的AMS测量。目前还在探索另外几种同量异位素分离方法。在很高能量时剥掉离子的所有电子,就能够把较低 $Z$ 的同量异位素完全分离。激光引起的共振电离谱仪

也有助于测定同量异位素比,并且已与加速器联用。表面电离离子源有异曲同工之妙,但最近的研究似乎表明,此法无助于 $^{36}\text{S}$ - $^{39}\text{Cl}$ 分离。总之,原理之类的探索仍在积极进行之中。

### 三、所用仪器

AMS所用的加速器有几种。尽管用回旋加速器和直线加速器已经取得了一些重要结果,并且已经着手研制专门用于AMS的小型回旋加速器。但是,人们普遍认为,对于测量长寿命放射性同位素来说,串列静电加速器仍然是最好的加速器类型。下面介绍AMS的几个组成部分。

**1. 离子源。**在绝大多数AMS中都用Cs溅射离子源。它实质上是一个次级离子质谱仪,只不过改进为能生成高流强的负离子。通常使用固体样品,一些气体样品能给出强流,但来自样品的污染问题无法解决。用于放射性同位素研究的样品大小为1到10mg,此时典型流强为1到 $10\mu\text{A}$ ,这决定于样品元素。建成一个可靠的效率高的离子源,进而对多种多样的样品都能做到这一点绝非易事。

**2. 注入器。**对于离子源引出的负离子束,在加速前就要进行质量分析,其分辨率要足以分离重元素的同位素。静电分析器用于把负离子的能量分布变尖,然后把负离子束预加速到100至400KeV,接着注入串列静电加速器。

**3. 串列静电加速器。**负离子加速到加速器的终端,此处保持典型数值为2到10MV的恒定正电压。在终端电子剥离器剥掉几个电子;之后正离子二次加速到地电位。端电压低于3MV时用固态功率供给,而用转动带或链时端电压可达25MV。串列静电加速器有一系列优点。离子源和探测器都位于地电位处。它们不需要脉冲式束流。消除分子所需要的电子剥离步骤,就是加速器运行的

组成部分, 无需专门进行。离子通过加速器和其后的分析器的透射率能够稳定, 而不受端电压细小变化的影响。

**4. 正离子分析。**通过注入器分析器接受的散射粒子、分子碎片和不希望的电荷态, 都可以用位于加速器后的几个分析器来消除。这些分析器有速度选择器、磁分析器和静电分析器。它们单独使用时确定的量前面已经作过介绍, 至于依不同顺序组合的各种功用, 我们就不再赘述了。

**5. 探测系统。**飞行时间探测器用作附加的正离子质量分析级。它由两个时间拾取探测器组成, 其时间分辨为几百PS。它特别适用于象 $^{129}\text{I}$ 这样的最重的也是最慢的离子。前面提到过的充气磁铁已在阿贡用于AMS。使用两个气体电离探测器、或者两个硅面垒探测器、或者这两种探测器的组合, 都已进行过 $dE/dx$ 和总能量测量。

**6. 测量。**通过交替选择得到每种稳定同位素的同位素比, 测量在可移动的法拉第筒中相应的束流电流, 然后测量探测器中放射性同位素计数率。

**7. 性能。**最小样品尺寸和最小同位素比需要10%的精度。样品制成后1小时就要测量, 如果本底足够小, 可用衰变计数法测量。对于更高活性的样品和更常的运行时间, 能够得到好于1%的精度, 每天可以测量20到30个样品。目前欧美的主要AMS实验室水平大体相同。

## 四、不足之处

**1. 精度。**影响精度的因素有计数统计性、同位素相对影响、同期工作的频率等。天然样品的放射性同位素测量, 通常由于计数率的统计性把精度限制在约3%到10%;  $^{14}\text{C}$ 样品是个例外, 这是由于它的半衰期相对较短所致。把周期工作频率增至约10Hz时, AMS测 $^{14}\text{C}$ 的精度可以好于1%。我们着重指出, 测量同位素比时, 常规MS的精度明显

好于AMS。首先是因为MS的离子数要高许多数量级, 当然统计起伏也就小得多。其次是相比之下MS的离子光学简单得多, 相对关系对聚焦条件的要求就宽容得多。

**2. 效率。**AMS的总效率是实际探测到的放射性原子数目与样品中放射性原子数目之比。这个总效率是下述四个量的乘积: 所用样品的份额; 产生负离子的效率; 选出的具体电荷态的产额; 穿过加速器和其后的分析器时的效率。在不同放射性同位素时, 离子源效率变化, 这主要决定于电子亲和力的不同。对于一些样品来说, 象地球物质中的 $^{26}\text{Al}$ 和海水中的 $^{36}\text{Cl}$ , 可得到的样品丰富但是浓度低。在这种情况下, 离子源效率的重要性就低于产生电流的大小的重要性了。

AMS的总效率通常并不占优势, 但是它的优点是能有效地抑制本底, 这就使它特别适合于测量丰度比低的同位素。样品利用率和加速器效率都能改善, 而使用新的离子源, 预期还能提高产生负离子的效率。已研制出用于 $^{14}\text{C}$ 的离子源, 效率已达7%。

**3. 本底。**本底有四个来源: 在样品制备前和制备中来自周围环境的污染; 在离子源中来自其它样品的交叉污染和‘记忆’效应; 在离子源中的残余气体和光阑孔; 在探测器中未被消除的同位素和同量异位素。交叉污染为 $10^{-3}$ 到 $10^{-5}$ , 这决定于离子源的几何条件。用调整质量分析器的方法, 有可能避免来自相邻同位素的自底。同量异位素干扰能够对 $^{10}\text{Be}$ 和 $^{36}\text{Cl}$ 的本底有贡献, 但只发生在化学制备中没有很好清除同量异位素 $^{10}\text{B}$ 和 $^{36}\text{S}$ 的情况时。用于 $^{14}\text{C}$ 时的本底还没弄清楚, 尽管没有来自 $^{12}\text{C}$ 和 $^{13}\text{C}$ 的干扰, 大气中 $^{14}\text{C}$ 相对较丰富, 污染难以避免。对于 $^{10}\text{Be}$ 和 $^{36}\text{Cl}$ 探测已经使用了充气磁铁, 污染和总效率只受到AMS的限制。对于痕量元素测量来说, 如果需要测量丰度比低于 $10^{-9}$ 量级的放射性同位素, 就必须使用超高真空离子源。

## 五、实际应用

### 1. 放射性碳研究

自五十年代以来,用衰变计数技术实现了放射性碳测定年代,从此就成了在考古学与地质化学中示踪有机物质和测定年代的基本工具。AMS的应用在于把所用样品的量减少1000倍,从几克减至几毫克。它至今还没能明显改善精度和展宽记时范围,但是却偶然打开了一个新领域。AMS现在已能用于对小而精密的客体计算时间,这些客体有艺术珍品、历史文物、氨基酸到骨架等等。它已把 $^{14}\text{C}$ 测量的应用范围大大展宽,现在已成了大气中碳气溶胶粒子的示踪剂,这些溶胶粒子对健康和气候都有很大影响。它还能用于对其来源的示踪。 $^{14}\text{C}$ 测量有助于理解地球生态系统中有机物质的动力学和它们对海洋生物的影响。在海洋学中,小样品 $^{14}\text{C}$ 测量的潜力很大。它能重建过去海洋的一些有价值的信息。

### 2. 地质学和地质化学

AMS已用于研究锰结核、海中和淡水中泥沙沉积、土壤的演变与剥蚀和岩石的风化。用 $^{10}\text{Be}$ 研究了土壤和大陆上的泥沙堆积,有助于研究大陆风化过程。在来自海洋的锰结核的 $^{10}\text{Be}$ 深度剖面中,已经得到的信息是生长速率为每 $10^6$ 年约1到4mm。

尽管AMS最初用于探测长寿命放射性同位素,也可能用于灵敏分析稳定同位素。已经表明, $^{187}\text{Re}$ - $^{187}\text{Os}$ 系统能够作为地球外物质的指示器和外表面物质的示踪剂。

### 3. 宇宙射线化学

陨石中长寿命放射性同位素的研究,能够有助于弄清楚宇宙射线通量的历史和样品自身承受辐照的历史。陨石保留着宇宙辐射的原始记录。这些研究提供了丰富的资料,以便重建宇宙演化的粗略概况。放射性同位素告诉人们有关陨石在外层空间时承受辐照的情况,据此可以推测外层空间的辐射场和

宇宙射线的起源等有趣的问题。对于陨石本身成分的化学分析,当然也有助于理解和推测太阳系星球的化学组成的珍贵信息,有推动宇宙起源研究的积极作用。

### 4. 生物学

用引进标记化合物作为示踪剂的方法,放射性同位素特别适用于研究活体系统。AMS能够强化探测长寿命示踪剂。它可以减小测量时间,使用较短的工作周期。它可以减小剂量,以便减小辐照损伤和辐照经费。它可以提供直接的二维局部扫描,这类似于自动射线照相术。半衰期为1小时到1000年的没有放射性同位素的元素是碳、铝和氯。 $^{14}\text{C}$ 已广泛使用,用于AMS探测在灵敏度和方便性上都很有好处。但 $^{26}\text{Al}$ 至今还没尝试用作示踪剂。Al的生物效应至今尚未很好研究,但 $^{26}\text{Al}$ 用于AMS时已经得到过足够高的灵敏度。

### 5. 物理学

大爆炸宇宙学意味着,在宇宙创生的最初瞬间,产生了大量的奇异的的基本粒子。尽管这些粒子中的绝大多数都已衰变成稳定物质。最近的理论却预言,今天应当存在着稳定的或近于稳定的粒子在自然界中,它们具有分数电荷或整数电荷,并具有反常质量。利用AMS的高灵敏度,它已成为探索研究上述粒子的有力工具。

用记录作为时间函数的衰变率的方法,能够测量短寿命放射性同位素的半衰期。这种常规方法不可能测量约大于100年的半衰期。对于一些放射性同位素,用常规方法无能为力时必须用AMS。已经用AMS测量出 $^{26}\text{Si}$ 、 $^{44}\text{Ti}$ 和 $^{60}\text{Fe}$ 的半衰期。

综上所述,我们看到在世界范围内,加速器质谱技术正在迅速崛起之中,前景是广阔的,势头是猛烈的。它正处于方兴未艾之中。

### 参考文献

1. K. H. Purser et al., Rev. Phys. Appl. 12(1977) 1487.