

$^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 标准样品的制备和加速器质谱测量

李世红¹, 何明¹, 姜山¹, 董克君¹, 管永精¹,
武绍勇¹, 林敏¹, 丁艳秋¹, 林盛中²

(1. 中国原子能科学研究院核物理研究所, 北京 102413;
2. 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037)

摘要:采用同位素稀释法由 ^{10}Be 标准参考物质 SRM 4325 制备系列 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 标准样品,在北京 HI-13 串列加速器的 AMS 系统上对该系列标准($n(^{10}\text{Be})/n(^9\text{Be})$ 范围为 $2.68 \times 10^{-11} \sim 2.38 \times 10^{-12}$)进行测量。测量结果显示, $n(^{10}\text{Be})/n(^9\text{Be})$ 测量值与标称值呈良好线性关系,且归一化后的测量值与标称值吻合。该系列标准可用于北京 HI-13 串列加速器的 AMS 系统对地质环境样品中 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 绝对比值的准确测定。

关键词: $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 标准参考物质;制备;加速器质谱法

中图分类号:Q564.6;Q657.63

文献标识码:A

文章编号:1000-6931(2006)05-0610-04

Preparation and Accelerator Mass Spectrometry Determination of $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ Standard Reference Material

LI Shi-hong¹, HE Ming¹, JIANG Shan¹, DONG Ke-jun¹, GUAN Yong-jing¹,
WU Shao-yong¹, LIN Min¹, DING Yan-qiu¹, LIN Sheng-zhong²

(1. *Department of Nuclear Physics, China Institute of Atomic Energy,*
P. O. Box 275-50, Beijing 102413, China;

2. *Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China*)

Abstract: By dilution of ^{10}Be reference material (SRM 4235) with natural beryllium, the $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ standard samples were prepared to be used as AMS standard. 4 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ samples with $n(^{10}\text{Be})/n(^9\text{Be})$ range from 2.68×10^{-11} to 2.38×10^{-12} were checked by AMS at the HI-13 tandem in CIAE. The measured results show the excellent linear relationship between measured values and respective nominal values for $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ standard samples. Moreover, normalized measured values are in good agreement with their nominal values. The prepared $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ standard samples can be used for accurate AMS measurements of environmental $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$.

Key words: $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ standard reference material; preparation; accelerator mass spectrometry

近年来,随着超高灵敏的加速器质谱(AMS)分析技术的发展,地质环境样品中丰度很低的宇宙成因放射性核素¹⁰Be 已被准确测定。

目前,¹⁰Be 已成为研究多种地球化学作用过程的理想示踪剂和地质定年工具,在地质学、环境科学领域有着重要的应用^[1,2]。

北京 HI-13 串列加速器质谱系统已成功进行过多次地质样品,如锰结核和海洋沉积物中¹⁰Be 含量的测定。以前的分析工作^[3-5]缺少标准参考物质,仅采用两个由其它实验室测定过的 $n(^{10}\text{Be})/n(^9\text{Be})$ 非常接近的样品作为 ¹⁰Be/⁹Be 实验室内标准。

由于 AMS 直接测得的 $n(^{10}\text{Be})/n(^9\text{Be})$ 绝对比值通常与真实比值有一定偏离,为提高在 AMS 系统上进行 $n(^{10}\text{Be})/n(^9\text{Be})$ 绝对比值测定的准确性,增加¹⁰Be 测量结果的可比性,将¹⁰Be/⁹Be 标称值为 2.68×10^{-11} 的¹⁰Be/⁹Be 标准参考物质 SRM 4325 用天然丰度的 Be 化合物稀释制备多个二级¹⁰Be/⁹Be 标准样品,进行 AMS 测定,以分析标准样品的 AMS 测量值与标称值之间的关系。

1 实验

1.1 试剂和材料

¹⁰Be/⁹Be 标准参考物质 SRM 4325 购自美国标准和技术研究所,1 mol/L HCl 基质, $n(^{10}\text{Be})/n(^9\text{Be})$ 为 2.68×10^{-11} ,不确定度为 5.1%,Be 总浓度为 5.15 mg/g。

BeSO₄·4H₂O,美国 Alfa Aesar 公司产品,纯度 99.99%(金属基)(批号为 17K20)。HCl 和氨水,优级纯,北京化学试剂公司产品。具塞塑料离心管、瓷坩埚,使用前用 2 mol/L HNO₃ 浸泡 2 d,然后,用高纯水反复冲洗干净,80 °C 烘干。

1.2 标准样品制备

Be 载体溶液配制:准确称取 3.795 4 g BeSO₄·4H₂O,置于 50 mL 具塞离心管中,用 25 mL 1 mol/L HCl 溶解,摇匀,用分析天平准确称重。

3 个二级标准溶液配制:分别取 2 mL ¹⁰Be/⁹Be 标准参考物质,置于 15 mL 具塞离心管中,准确称重后,加入一定体积的 Be 载体溶

液,再次称重;混合后的溶液用 1 mol/L HCl 稀释至 10 mL,备用。经过计算,3 个标准溶液的 $n(^{10}\text{Be})/n(^9\text{Be})$ 标称值分别为 1.19×10^{-11} 、 5.83×10^{-12} 和 2.38×10^{-12} ,相对不确定度皆为 5.1%。

BeO 标准样品制备:上述标准溶液皆用体积比 1:1 的氨水调至 pH=8.5,经 3 000 r/min 离心 10 min 后,去除上清液;用 5 mL 高纯水洗涤沉淀 2 次后,于 100 °C 烘干,用聚四氟乙烯棒转至瓷坩埚,在马弗炉中 800 °C 下灼烧 2.5 h;自然冷却后,装入洁净塑料瓶密闭保存。

1.3 ¹⁰Be/⁹Be 的 AMS 测量

将约 2 mg 待测的各 BeO 标准样品和空白样品用压靶器压入铝靶锥(直径 1 mm,深度 4 mm),并将全部靶锥装入可容纳 40 个靶锥的靶盘上的不同位置。靶盘在 180 °C 下烘烤数小时后,装入新安装的 MC-SNICS 型多靶强流铯溅射负离子源待测。

测量时,加速器工作端电压为 8.4 MV,离子源引出 BeO⁻,剥离后的电荷态选择 3+,交替注入⁹BeO⁻和¹⁰BeO⁻,并用法拉第筒和多阳极气体电离室分别记录⁹Be 流强和¹⁰Be 粒子谱,由此计算 $n(^{10}\text{Be})/n(^9\text{Be})$ 。测量步骤详情参见文献^[5]。

各个样品通常循环测量 2 次以上,每次测量用时约 15 min,皆记录多个粒子谱。

2 结果和讨论

在由多阳极气体电离室获得的 E_1/E_r 二维能量谱中,¹⁰Be 的主要同量异位素干扰为¹⁰B,但¹⁰B 与¹⁰Be 明显处于能量谱的不同位置(图 1),不影响对¹⁰Be 的准确计数。

对标准样品的 AMS 测量结果列入表 1。数据分析包括计算 $n(^{10}\text{Be})/n(^9\text{Be})$ 及其不确定度,以及对质量分馏进行校正,即将 4 个标准的测量结果皆按 SRM 4325 的结果进行归一化处理。由表 1 可以看出,标准样品 $n(^{10}\text{Be})/n(^9\text{Be})$ 比值的相对标准偏差多大于¹⁰Be 计数的相对统计误差,说明测量结果的不确定度不仅来源于¹⁰Be 计数的统计性误差,还包括 AMS 测量系统其它部分不稳定性的贡献。

为提高测量结果的准确性,不仅需保证足够长的测量时间以降低¹⁰Be 计数的相对统计误

差,还需记录多个数据谱,然后对测得的 $n(^{10}\text{Be})/n(^9\text{Be})$ 求平均值。空白样品在 20 min

测量时间内仅得到 1 个 ^{10}Be 计数,估算的 $n(^{10}\text{Be})/n(^9\text{Be})$ 值为 9.6×10^{-14} 。

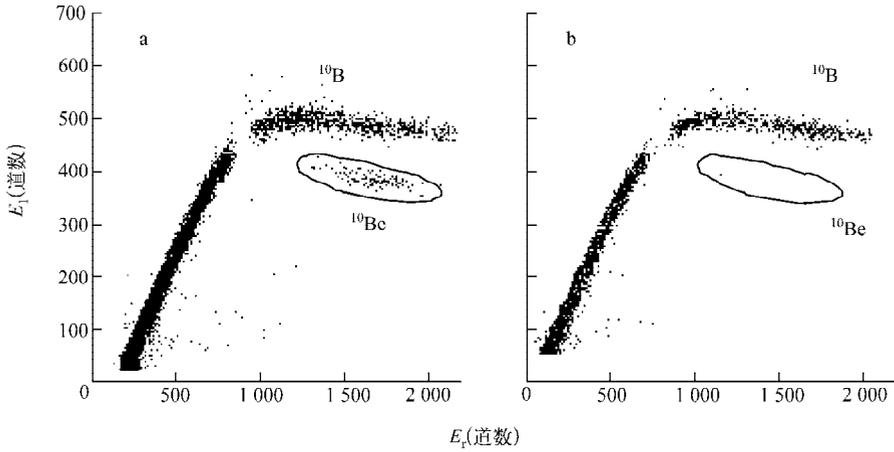


图 1 BeO 样品的 E_1/E_r 两维能谱图

Fig. 1 Two-dimensional energy spectra of BeO samples

a—— $n(^{10}\text{Be})/n(^9\text{Be})=1.19 \times 10^{-11}$ 标样; b——空白样

表 1 ^{10}Be 标准样品的 AMS 测定结果

Table 1 AMS measurement results of ^{10}Be standards

标准样品	^{10}Be 计数(统计误差)	$n(^{10}\text{Be})/n(^9\text{Be})$		
		标称值	归一化测量值	归一化测量值与标称值之比
SRM 4325	1 590(2.5%)	2.68×10^{-11}	$(2.68 \pm 0.21) \times 10^{-11}$	1.00 ± 0.08
S1	223(6.7%)	1.19×10^{-11}	$(1.15 \pm 0.07) \times 10^{-11}$	0.96 ± 0.06
S2	676(3.8%)	5.83×10^{-12}	$(6.15 \pm 0.92) \times 10^{-12}$	1.06 ± 0.16
S3	110(9.5%)	2.38×10^{-12}	$(2.42 \pm 0.39) \times 10^{-12}$	1.02 ± 0.16

注:以 SRM 4325 作归一化参照

AMS 直接测得的 $n(^{10}\text{Be})/n(^9\text{Be})$ 的绝对值与标称值有显著偏离,达 19% ~ 30%,这是由于离子在加速器传输过程中的同位素分馏及其它不确定因素造成的,但 $n(^{10}\text{Be})/n(^9\text{Be})$ 测量值与标称值之间呈现良好线性关系(图 2)。经 SRM 4325 归一化后的各测量值与标称值吻合,其比值介于 0.96 ~ 1.06 之间(表 1)。这表明,AMS 系统能够准确测定 $n(^{10}\text{Be})/n(^9\text{Be})$ 在 $2.68 \times 10^{-11} \sim 2.38 \times 10^{-12}$ 范围内的这 4 个标准样品。由于由地质环境样品制备的 AMS 待测 BeO 样品中 $n(^{10}\text{Be})/n(^9\text{Be})$ 一般处在 $10^{-11} \sim 10^{-12}$ 数量级,因此,该系列标准样品适用于 AMS 对未知地质环境样品中 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 绝对比值的分析。

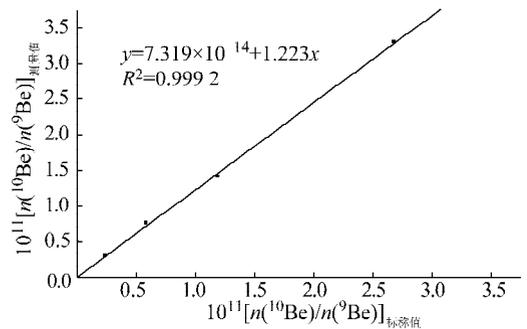


图 2 4 个标准样品的 $n(^{10}\text{Be})/n(^9\text{Be})$ 测量值与标称值之间的线性关系

Fig. 2 Linear fitting results of measured $n(^{10}\text{Be})/n(^9\text{Be})$ values of 4 standards with their nominal values

3 结论

在北京 HI-13 串列加速器质谱系统上对 ¹⁰Be/⁹Be SRM 4325 及由该标准参考物质制备的二级标准样品的 $n(^{10}\text{Be})/n(^{9}\text{Be})$ 进行了测定。归一化后的测量值与标称值之间有良好的—致性,该系列标准($n(^{10}\text{Be})/n(^{9}\text{Be})$)范围为 $2.68 \times 10^{-11} \sim 2.38 \times 10^{-12}$ 可用于对未知地质环境样品中 ¹⁰Be/⁹Be 绝对比值的准确测定。

参考文献:

- [1] MORRIS J D. Applications of cosmogenic ¹⁰Be to problems in the earth sciences [J]. *Ann Rev Earth Planet Sci*, 1991, 19: 313-350.
- [2] 顾兆炎, 刘东生, LAL D. ¹⁰Be 和 ²⁶Al 在地表形成和演化研究中的应用[J]. *第四纪研究*, 1997, 3: 211-221.
- GU Zhaoyan, LIU Dongsheng, LAL D. Application of the in situ cosmogenic nuclides ¹⁰Be and ²⁶Al for studies of formation and evolutionary histories of the earth surface[J]. *Quater Sci*, 1997, 3: 211-221(in Chinese).
- [3] 蒋崧生, 姜山, 马铁军, 等. ¹⁰Be 断代法测定锰结核生长速率和深海沉积物沉积速率的研究[J]. *科学通报*, 1992, 37: 592-594.

JIANG Songsheng, JIANG Shan, MA Tiejun, et al. Determination of growth rate of manganese nodule and sedimentation rate of deep-sea sediment via ¹⁰Be-dating[J]. *Chin Sci Bull*, 1992, 37: 592-594(in Chinese).

- [4] 周文勤. 加速器质谱分析超痕量铍同位素研究深海沉积物沉积速率和多金属结核生长速率[J]. *岩矿测试*, 1997, 16(2): 109-117.
- ZHOU Wenqin. Beryllium isotope analysis by accelerator mass spectrometry and study on deposition rates of deep sea sediments and growth rates of polymetallic nodules[J]. *Rock Miner Anal*, 1997, 16(2): 109-117(in Chinese).
- [5] 吴世炎, 曾文义, 施纯坦, 等. 加速器质谱法测定深海锰结核样品中的 ¹⁰Be[J]. *台湾海峡*, 1998, 17(2): 185-189.
- WU Shiyan, ZENG Wenyi, SHI Chuntan, et al. Determination of ¹⁰Be in manganese nodule samples using accelerator mass spectrometry[J]. *J Oceanog Taiwan Strait*, 1998, 17(2): 185-189 (in Chinese).
- [6] JIANG S S, JIANG S, MA T J, et al. Accelerator mass spectrometry with the Beijing HI-13 tandem[J]. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B*, 1990, 52: 285-289.