

## $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 实验室标准样品制备及加速器质谱测量

胡 豪<sup>1</sup>, 何 明<sup>1</sup>, 董克君<sup>1</sup>, 武绍勇<sup>1</sup>, 李振宇<sup>1</sup>, 郑国文<sup>1</sup>, 李 恒<sup>2</sup>,  
谢林波<sup>3</sup>, 林德雨<sup>2</sup>, 窦 亮<sup>1</sup>, 王晓波<sup>2</sup>, 刘广山<sup>3</sup>, 姜 山<sup>1</sup>

(1. 中国原子能科学研究院, 北京 102413; 2. 广西大学, 物理科学与工程技术学院, 广西 南宁 530004;  
3. 厦门大学, 海洋与地球学院, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 宇宙成因核素  $^{53}\text{Mn}$  是一种非常理想的地质定年工具。近年来, 随着加速器质谱 (AMS) 技术的不断发展,  $^{53}\text{Mn}$  的高灵敏测量成为可能。本工作介绍了  $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$  的系列实验室标准样品的制备以及 AMS 测量, 结果表明:  $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$  的测量值与标称值在误差范围内比较吻合且呈现良好的线性关系, 中国原子能科学研究院的 AMS 系统对  $^{53}\text{Mn}$  的测量灵敏度可以达到  $10^{-14}$ 。

**关键词:**  $^{53}\text{Mn}$ ; 标准样品; 加速器质谱

**中图分类号:** TL817.4; P597; O657.63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2012)04-0237-04

## Preparation and Accelerator Mass Spectrometry Determination of $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ Standard Reference Material

HU Hao<sup>1</sup>, HE Ming<sup>1</sup>, DONG Ke-jun<sup>1</sup>, WU Shao-yong<sup>1</sup>,  
LI Zhen-yu<sup>1</sup>, ZHENG Guo-wen<sup>1</sup>, LI Heng<sup>2</sup>, XIE Lin-bo<sup>3</sup>, LIN De-yu<sup>2</sup>, DOU Liang<sup>1</sup>,  
WANG Xiao-bo<sup>2</sup>, LIU Guang-shan<sup>3</sup>, JIANG Shan<sup>1</sup>

(1. *China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China*;  
2. *Academy of Physics, Guangxi University, Nanning 530004, China*;  
3. *College of Ocean and Earth Sciences, Xiamen University, Xiamen 361005, China*)

**Abstract:** The cosmogenic isotope  $^{53}\text{Mn}$  is a very useful tool for geochronological dating. In recent years, with the development of AMS method, the high sensitivity measurement for  $^{53}\text{Mn}$  becomes advisable. High energy is required to remove the interference of  $^{53}\text{Cr}$  in the AMS measurement of  $^{53}\text{Mn}$ , only few AMS laboratories with high terminal voltage satisfy the condition in the world by now. In this paper, the preparation of  $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$  laboratory standard's series and the measurement with AMS method are introduced. In order to reduce the interference of  $^{53}\text{Cr}$  efficiently,  $\Delta E$ -Q3D method was used in AMS measurement of  $^{53}\text{Mn}$  at China Institute of Atomic Energy (CIAE) based on the HI-13 Tandem Accelerator and the large Q3D magnetic mass spectrometer. The results show that the measured values are in good agreement with their nominal values and the linear relationship between them is ex-

收稿日期: 2012-04-19; 修回日期: 2012-06-07

基金项目: 国家自然科学基金项目 (11075221) 资助

作者简介: 胡豪, 硕士研究生, 粒子物理与原子核物理专业。E-mail: huhao428@126.com

cellent. The measurement sensitivity of  $10^{-14}$  for  $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$  ratio can be achieved by the AMS system at China Institute of Atomic Energy (CIAE).

**Key words:**  $^{53}\text{Mn}$ ; standard samples; accelerator mass spectrometry

地球上就地产生的 $^{53}\text{Mn}$ (半衰期为 3.7 百万年)绝大多数都来自于宇宙射线的次级粒子与铁的散裂反应( $^{56}\text{Fe}(\mu^-, \nu_\mu, 3n)^{53}\text{Mn}$ )<sup>[1]</sup>, 由于具有较长的半衰期, 其定年范围可达到千万年以上, 刚好可以填补 $^{10}\text{Be}$ 与 $^{129}\text{I}$ 之间的定年空白, 所以,  $^{53}\text{Mn}$ 是一种用于地形、地貌研究非常理想的宇宙成因核素<sup>[2]</sup>, 在地球科学中具有非常广阔的应用前景。

长期以来, 中子活化分析(NAA)一直是测量 $^{53}\text{Mn}$ 的常用方法, 但是, 由于受到测量灵敏度的限制(NAA对于 $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 的探测限大约为 $10^{-9}$ )<sup>[3]</sup>,  $^{53}\text{Mn}$ 在地球科学中的应用研究一直没有得到广泛的开展。近年来, 随着 AMS 技术与粒子探测方法的不断发展,  $^{53}\text{Mn}$ 的高灵敏测量已经成为可能。由于 $^{53}\text{Mn}$ 的 AMS 测量中, 需要较高能量来排除同量异位素 $^{53}\text{Cr}$ 的干扰, 所以目前国际上仅有德国慕尼黑工业大学<sup>[4-5]</sup>、澳大利亚国立大学<sup>[6-7]</sup>、中国原子能科学研究院等少数几个具有较高加速器端电压的 AMS 实验室开展了此方面的研究工作。

由于加速器系统传输的差异性, AMS 直接测得 $^{53}\text{Mn}$ 与 $^{55}\text{Mn}$ 的绝对比值通常与真实比值有一定的偏离, 为提高 $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 绝对测量值的准确性与结果的可比性, 将 $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 标称值为 $2.83 \times 10^{-9}$ 的标准参考物质用天然丰度的 Mn 化合物稀释制备了多个二级 $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 实验室标准样品, 用于中国原子能科学研究院 $^{53}\text{Mn}$ 的 AMS 测量中标定系统的准确性和校正实际待测样品的测量结果。

## 1 实验方法

### 1.1 标准样品制备

**1.1.1 试剂和材料**  $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 标准参考物质: 由德国慕尼黑工业大学 AMS 实验室提供, 物质形态为  $\text{MnO}_2$  固体粉末, 其 $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 为 $2.83 \times 10^{-9}$  (Munich ST)<sup>[8]</sup>, 不确定度为 14%; 商业  $\text{MnO}_2$ : 分析纯, 北京恒业中远化工有限公司产品; HCl 溶液: 分析纯, 浓度为 1.18 g/mol, 北京化学试剂公司产品;  $\text{HNO}_3$  溶液: 分析纯, 质量分数 65%, 密度为 1.4 g/cm<sup>3</sup>, 北京化学试剂公司产品; 固体 NaOH: 分析纯, 北京化学试

剂公司产品; 去离子水, 电阻值 18.2 M $\Omega$ 。

**1.1.2 样品制备** 对于要使用的具塞塑料离心管, 用 2 mol/L  $\text{HNO}_3$  浸泡 2 天, 然后用高纯水反复冲洗干净, 于 70 °C 烘箱中烘干。

称取 3.4 mg 的  $\text{MnO}_2$  标准参考物质 (Munich ST), 置于离心管中, 滴加 20 mL HCl 溶液,  $\text{MnO}_2$  完全溶解, 使用移液枪分成 13、5、2 mL 3 组; 然后分别加入商业  $\text{MnO}_2$  12.2、53.0、198.9 mg, 再分别加入足量的 HCl 溶液溶解, 加入过量的 NaOH, 离心, 倒去上清液, 加去离子水洗涤, 二次离心, 倒去上清液, 将沉淀物在 100 °C 烘箱中烘干, 即得稀释后的标准样品 (黑色粉末状  $\text{MnO}_2$ )。标准样品制备流程示于图 1。经计算, 此流程的回收率为 95%。通过制备流程, 分别得到 $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn} = 4.34 \times 10^{-10}$  (CIAE ST1),  $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn} = 4.47 \times 10^{-11}$ ,  $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn} = 4.83 \times 10^{-12}$  (CIAE ST2) 3 个数量级的实验室标准样品。

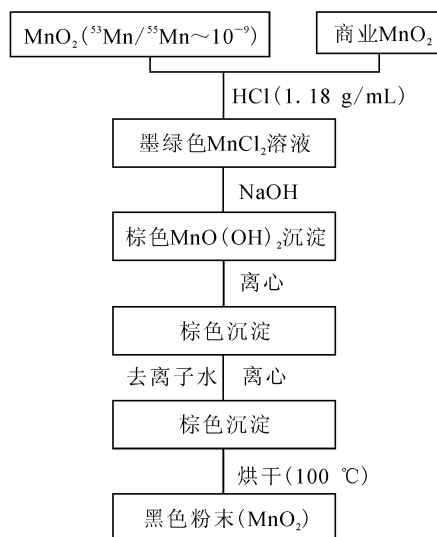


图 1 标准样品制备流程

Fig. 1 Preparation of standard samples

### 1.2 $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 的 AMS 测量

实验采用中国原子能科学研究院 AMS 实验室近年来发展的  $\Delta E$ -Q3D 探测系统<sup>[9]</sup>对 $^{53}\text{Mn}$ 进行鉴别与探测, 测量过程简述如下:

1) 将  $\text{MnO}_2$  与等量的高纯银粉均匀混合, 以提高样品的导电性, 增大离子束流并使之更加

稳定,然后将样品装入 AMS 专用靶锥,放入 MC-SNICS(Multi-Cathode Source of Negative Ion by Cesium Sputtering)型铯溅射负离子多靶强流源中进行 AMS 测量;

2)从离子源引出  $\text{MnO}^-$  离子(低能端  $^{55}\text{Mn}^{16}\text{O}^-$  的典型束流为  $\sim 200$  nA),经过 AMS 专用注入系统<sup>[10]</sup>,排除绝大部分同位素以及相邻质量数本底的干扰,然后进入 HI-13 串列加速器进行粒子剥离与加速;

3)加速器端电压选择 11.5 MV,离子在加速过程中通过碳膜剥离产生的库仑爆炸效应,排除了分子离子本底的干扰,然后经过  $90^\circ$  双聚焦高能磁铁,选择  $^{53}\text{M}^{11+}$  (包括  $^{53}\text{Mn}^{11+}$  与  $^{53}\text{Cr}^{11+}$ ) 离子,同时进一步排除同位素以及相邻质量数本底的干扰;

4)经过开关磁铁,离子被传输到  $\Delta E$ -Q3D 探测系统<sup>[9]</sup>,当通过 Q3D 磁谱仪入口处的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜(厚度为  $4\ \mu\text{m}$ ,由厚度为  $1\ \mu\text{m}$  的 4 片重叠而成)时, $^{53}\text{Mn}$  与  $^{53}\text{Cr}$  离子产生能量上的微小差异,然后再由具有大立体接受角、大色散特性的 Q3D 磁谱仪进行离子径迹分离;

5)使用半导体探测器确定出  $^{53}\text{Mn}$  在 Q3D 磁谱仪焦平面处的最佳探测位置,然后在此位置利用多阳极电离室对  $^{53}\text{Mn}$  进行鉴别与测量。

## 2 结果与分析

实验分别对 Munich ST、CIAE ST1、CIAE ST2 3 个标准及商业空白样品(C\_Blank)进行了系统化测量,一个标准样品与空白样品测量结果的双维谱示于图 2。

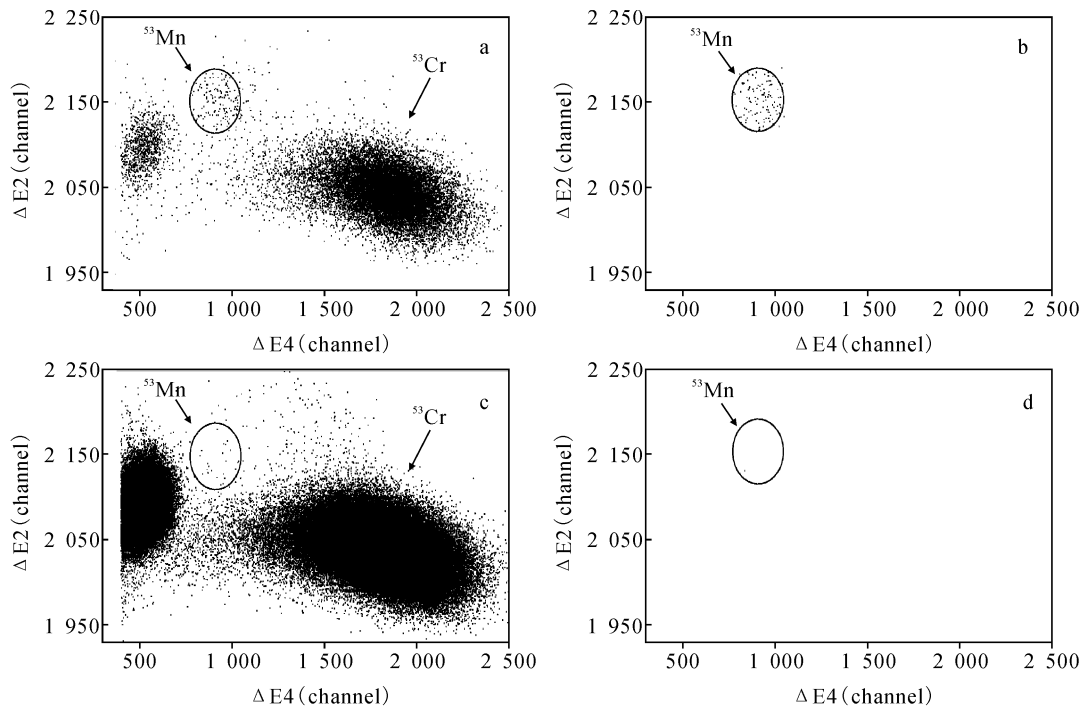


图 2  $\Delta E2$  与  $\Delta E4$  双维谱

Fig. 2 Two-dimensional spectra of  $\Delta E2$  vs  $\Delta E4$

(a)、(b)分别为 CIAE ST1( $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}=4.34\times 10^{-10}$ )软件开门符合之前、之后的双维谱,测量时间 300 s;

(c)、(d)分别为商业空白样品软件开门符合之前、之后的双维谱,测量时间分别为 600 s

从谱中可以看出:在 AMS 测量  $^{53}\text{Mn}$  中,同量异位素  $^{53}\text{Cr}$  的干扰非常强烈,经过 Q3D 磁谱仪、多阳极电离室后,  $^{53}\text{Cr}$  的干扰被明显压低,尤其是经过软件开门符合之后,空白样品  $^{53}\text{Mn}$  的区域只有一个计数,经过计算,  $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$  约为  $2.71\times 10^{-12}$ 。由于未经过化学流程排除 Cr,样品中  $^{53}\text{Cr}/^{55}\text{Mn}$  大约为  $10^{-4}$ ,因此,整套 AMS

系统对于  $^{53}\text{Cr}$  的压低因子应该好于  $10^7$ ,也就是说:如果测量之前采用化学流程把样品中 Cr 的含量降低到 ppm( $10^{-6}$ )量级,  $^{53}\text{Mn}$  的测量灵敏度完全可以达到  $10^{-14}$ 。

系列标准与空白样品的测量结果列于表 1。 $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$  值是通过 AMS 低能端法拉第杯测得的  $^{55}\text{MnO}^-$  离子束流以及多阳极电离室软

件开门之后获得的 $^{53}\text{Mn}$ 计数,计算出 $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 的绝对测量值,然后根据 Munich ST 的值进行归一得到。结果显示:经过归一后,CIAE ST1、CIAE ST2 的 $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 值与标称值分别

相差了 10% 和 28%,这可能是由以下原因引起的:1)制备样品时引入的不确定度;2)不同含量的样品离子传输效率的不同;3)两次剥离的不确定性;4)测量时间的限制等。

表 1 样品中  $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$  的测量结果  
Table 1 Results of  $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$  ratios for samples

样品	测量时间 / s	$^{53}\text{Mn}$ 计数	测量值 ( $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ )	归一值 ( $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ )	标准值 ( $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ )
Munich ST	1 380	1 431	$2.49 \times 10^{-9}$	$(2.83 \pm 0.04) \times 10^{-9}$	$2.83 \times 10^{-9}$
CIAE ST1	300	107	$3.47 \times 10^{-10}$	$(3.94 \pm 0.12) \times 10^{-10}$	$4.34 \times 10^{-10}$
CIAE ST2	1 800	6	$3.33 \times 10^{-12}$	$(3.78 \pm 0.43) \times 10^{-12}$	$4.83 \times 10^{-12}$
blank	600	0	$2.71 \times 10^{-12}$	-	$>10^{-5}$

图 3 是标准样品测量结果的线性关系,从图中可以看出:归一化之后的测量值与标称值之间具有良好的一致性。这也进一步表明了此系列实验室标准可用于未知样品中 $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 绝对比值的准确测定。

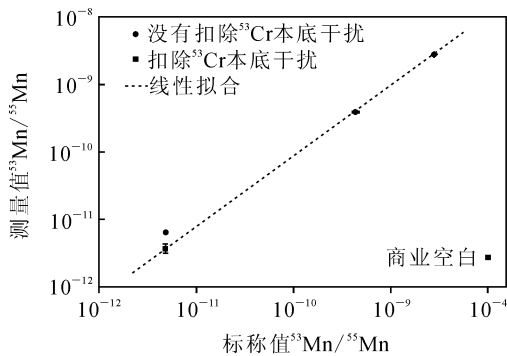


图 3 测量值与标称值之间的线性拟合图

Fig. 3 Linear fitting between measured ratio and nominal ratio

### 3 结论

本工作制备了 $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 的系列实验室标准样品,并利用中国原子能科学研究院的加速器质谱系统(AMS)对 $^{53}\text{Mn}$ 进行测定。结果表明: $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 的测量值与标称值在误差范围内比较吻合且呈现良好的线性关系,中国原子能科学研究院的 AMS 系统对 $^{53}\text{Mn}$ 的测量灵敏度可以达到 $10^{-14}$ 。

#### 参考文献:

[1] HEISINGER B, NIEDERMAYER M, HARTMANN F J, et al. In-situ production of radionuclides at great depths[J]. Nucl Instr and Meth,

1997, B123: 341-346.

- [2] WU H G, ZHOU H Y, CHEN H L. Progress in the research of cobalt-rich crusts[J]. Geological Journal of China Universities, 2001, 7 (4): 379.
- [3] 董克君,陈志刚,何明,等.加速器质谱测量 $^{53}\text{Mn}$ 及其在地球科学中的应用[J].原子核物理评论, 2011, 28(1):78-81.
- [4] KNIE K, FAESTERMAN T, KORSCHINEK G, et al. High-sensitivity AMS for heavy nuclides at the munich tandem accelerator[J]. Nucl Instrum Methods B, 2000, 172:717-720.
- [5] SCHAEFERJ M, FAESTERMANN T, HERZOG G F, et al. Terrestrial manganese-53—A new monitor of earth surface processes[J]. Earth Plan et Sci Lett, 2006, 251: 334.
- [6] GLADKIS L G, FIFIELD L K, MORTON C R, et al. Manganese-53: development of the AMS technique for exposure-age dating applications[J]. Nucl Instrum Method B, 2007, 259:236-239.
- [7] FUJIOKA T, FIFIELD L K, STONE J O, et al. In situ cosmogenic  $^{53}\text{Mn}$  production rate from ancient low-denudation surface in tropic Brazil[J]. Nucl Instr and Meth, 2010, B268:1 209.
- [8] POUTIVTSEV M, DILLMANN I, FAESTERMANN T, et al. Highly sensitive AMS measurements of  $^{53}\text{Mn}$  [J]. Nucl Instrum Methods B, 2010, 268:756-759.
- [9] LI C L, HE M, JIANG S, et al. An isobar separation method with Q3D magnetic spectrometer for AMS[J]. Nucl Instrum Methods, 2010, 622A: 536-539.
- [10] 包轶文,关退令,胡跃明,等. AMS 专用高分辨注入器系统研制[J].原子能科学技术, 2008, 42 (suppl):254-256.