

doi:10.7515/JEE201606001

铍的长寿命放射性同位素 加速器质谱测量研究与进展

付云翀^{1,2,3}, 武振坤^{1,3}, 张丽^{1,3}, 赵国庆^{1,3}, 刘起^{1,3}

(1. 中国科学院地球环境研究所, 黄土与第四纪地质国家重点实验室, 西安 710061;
2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 西安加速器质谱中心陕西省加速器质谱技术及应用重点实验室, 西安 710061)

摘要: 铍 (Be) 的两种长寿命放射性同位素 ^{10}Be 与 ^7Be 在地质及环境科学等领域有着广泛的运用, 对于二者准确、灵敏、便捷、低成本和快速的测定一直是科学家们基于实际应用所追求的目标。二者不同的衰变模式与半衰期决定了测量的主要方式: ^{10}Be 依赖于加速器质谱法 (AMS); 而 ^7Be 最为广泛的是 γ 射线能谱法, 但 ^7Be 的 AMS 测量可以弥补 γ 射线能谱法相对效率低, 灵敏度差的劣势。本文回顾了 ^{10}Be 与 ^7Be 的加速器质谱测量研究现状与进展, 特别是结合不同的原理与方法介绍了 ^{10}Be -AMS 技术的发展。以此同时, 本文还介绍了西安加速器质谱中心 3 MV AMS 测量 ^{10}Be 的工作的现状, 及近期结合超级卤素负离子对 ^{10}Be 测量的新方法; 并对 ^7Be -AMS 测量在 Xi'an-AMS 上的可能性初探进行报道。

关键词: 加速器质谱仪; ^{10}Be ; ^7Be ; 超级卤素负离子

The research status and progress of measurement for long-lived radioactive beryllium isotopes using accelerator mass spectrometry

FU Yunchong^{1,2,3}, WU Zhenkun^{1,3}, ZHANG Li^{1,3}, ZHAO Guoqing^{1,3}, LIU Qi^{1,3}

(1. State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710061, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. Shaanxi Key Laboratory of Accelerator Mass Spectrometry Technology and Application, Xi'an Accelerator Mass Spectrometry Center, Xi'an 710061, China)

Abstract: Background, aim, and scope Both are long-lived radioactive isotopes of Beryllium (Be), which have been widely used in geological and environmental science and other fields. Scientists have long been pursuing an accurate, sensitive, convenient, economic and rapid measurement technique for ^{10}Be and ^7Be , suitable for a wide range of materials. The variety of measurement techniques developed have been determined in part by the different decay modes and half-lives of the two isotopes. **Materials and methods** ^{10}Be analyses rely instead on accelerator mass spectrometry (AMS), primarily because the β decay rate for ^{10}Be is too slow for decay counting small samples. The most widely used technique for ^7Be analyses is γ -ray counting. AMS also offers advantages for the measurement of ^7Be , with inherently higher efficiency and sensitivity, as compared to γ -ray counting. **Results** The history of ^{10}Be -AMS, has experienced the cyclotron, the large

收稿日期: 2016-08-11; 录用日期: 2016-10-06

Received Date: 2016-08-11; Accepted Date: 2016-10-06

基金项目: 国家自然科学基金项目 (11205161); 中国科学院关键技术人才项目

Foundation Item: National Natural Science Foundation of China (11205161); Key Technology Talent Program of Chinese Academy of Sciences

通信作者: 付云翀, E-mail: fuyc@ieecas.cn

Corresponding Author: FU Yunchong, E-mail: fuyc@ieecas.cn

(≥ 5 MV) tandem accelerator, small (≤ 3 MV) accelerator combined with carbon film, step by step, until now the commercial small accelerator combined with silicon nitride film became dominant facility for ^{10}Be measurement. ^7Be ions are converted to $^7\text{Be}^{4+}$ by stripper to eliminate interference of isobar (^7Li) whatever using large or small AMS. **Discussion** The range absorber technique is used in cyclotron and large tandem accelerator, but tandem accelerator is more convenient than cyclotron. The degrader foil technique, which is the staple method for ^{10}Be -AMS analyses in currently, is used in small tandem accelerator, such as Xi'an-AMS. Using the small AMS by Raisbeck and Yiou (1988), $^7\text{Be}^{2+}$ was converted to $^7\text{Be}^{4+}$ by a carbon foil stripper and achieved lower background ($^7\text{Be}/^9\text{Be} < 10^{-15}$), and obtained a ratio of $^7\text{Be}/^{10}\text{Be}$. **Conclusions** Recently the degrader foil technique method has been successfully adapted on tandems with terminal voltage below 0.6 MV. However, the degrader method loses some efficiency and beam quality for ^{10}Be detection, which may lead to a lower overall atom efficiency. Using the large AMS by Nagai et al (2004), $^7\text{Be}^{3+}$ was converted to $^7\text{Be}^{4+}$ by a carbon foil stripper, and then detected without any background. The sensitivity for the $^7\text{Be}/^9\text{Be}$ ratio was about 1.8×10^{-16} . **Recommendations and perspectives** In routine measurement, we have performed nearly 10000 ^{10}Be -samples measurement using BeO method since Xi'an-AMS center opening (Sep. 2006) to the present (Oct. 2015). This paper introduces an of new method for ^{10}Be -AMS analysis being tested at the Xi'an-AMS Center by Fu et al (2015b) that employs super-halogen anions, BeF_3^- , which inherently suppresses ^{10}B interference by nearly 5 orders of magnitude because the accompanying BF_3^- anion is rarely formed. The resulting ^{10}B suppression factor is not as high as that achieved with energy degrader foils, but the ^{10}B and ^{10}Be separation in the final ionization detector was found to result in sufficient total ^{10}B suppression for $^{10}\text{Be}^{2+}$ to be counted directly by small AMS. Because the degrader foil was not used, the high energy beam transmission efficiency after the energy degrader foil was improved from $\sim 30\%$ to $\sim 100\%$ in the high energy system of Xi'an-AMS. However, a major limitation of this method at this stage is that the properties of fluoride ion conductors are very reactive and enhances memory effects. Next step, we plan to improve the cooling of the target holder, thereby improving current stability and reducing memory effects. In this paper, we also demonstrate the feasibility of ^7Be analysis using Xi'an-AMS. We attempt to direct strip BeO^- ions to Be^{4+} cation by accelerator gas-stripper, but it is almost no stripping yield at 2.5 MV. Finally, we still used solid foil stripper to convert the Be^{2+} to Be^{4+} by 500 nm Si_3N_4 , and this stripping yield is about 3%. It signifies that we can measure the ^{10}Be and ^7Be at same sample using Xi'an-AMS in future.

Key words: AMS; ^{10}Be ; ^7Be ; super-halogen anions

1 铍 (Be) 的长寿命放射性同位素

^9Be 是 Be 唯一的稳定同位素; 而 ^{10}Be 与 ^7Be 是 Be 十几种放射性同位素中仅有的两种半衰期大于 10 小时的长寿命放射性核素, 半衰期分别为 1.51 百万年 (Ma) 和 53.29 天 (d), 两者主要均为宇宙成因核素 (Yiou and Raisbeck, 1972; Ishikawa et al, 1995; Firestone et al, 1996) (^{10}Be 有极少一部分为就地成因), 具有相似的地球化学行为, 可通过降雨/降尘沉降到达地表, 其应用主要基于地质及环境科学等领域, 二者衰变纲图如图 1 所示。

^{10}Be 属于纯 β 放射性 ($^{10}\text{Be} \rightarrow ^{10}\text{B} + e^- + 556 \text{ keV}$); 而 ^7Be 电子俘获产生的 ^7Li 分别处于基

态 ($^7\text{Be} + e^- \rightarrow ^7\text{Li}_{\text{g.s.}} + \nu e^- + 862 \text{ keV}$, 分支比 89.48%) 和激发态 ($^7\text{Be} + e^- \rightarrow ^7\text{Li}^* + \nu e^- + 384 \text{ keV}$, 分支比 10.52%), 其中第二个分支放出单能中微子外还有由激发态至稳态的 γ 射线产生 ($^7\text{Li}^* \rightarrow ^7\text{Li}_{\text{g.s.}} + \gamma + 478 \text{ keV}$), 另外 ^7Li 的反冲能量可忽略 (56 eV)。基于 ^{10}Be 与 ^7Be 不同的半衰期与衰变模式决定了二者现行的主要测量方法。

^{10}Be 是 β 放射性核素, 但其百万年尺度的半衰期及较低的含量使得用衰变计数法需要处理几吨的原始样品, 大大制约了 ^{10}Be 的测量与运用, 而运用加速器质谱仪 (AMS) 进行测量 ^{10}Be 时只需几克至数十克样品, 且有较高的丰度灵敏度; ^{10}Be 的测量基本完全依赖于 AMS 进行, 同时

^{10}Be 广泛的运用也使之成为了继 ^{14}C 之后 AMS 测量率最高的放射性核素 (Arnold, 1956; 周卫健等, 2010; Korschineketal, 2010; 鲜锋等, 2012; 胡苗等, 2013)。对于 ^7Be 测量最为广泛

的方法是 γ 射线能谱法, 而其 AMS 测量也于 20 世纪 80 年代有所开展, 虽然之后鲜有关于 ^7Be -AMS 的报道, 但是 ^7Be 的 AMS 测量也具有一定的优势和益处。

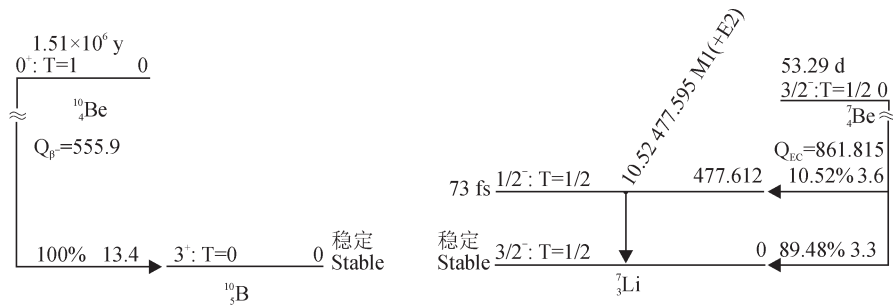


图 1 ^{10}Be 与 ^7Be 的衰变纲图 (Firestone et al, 1996)

Fig.1 Decay scheme of ^{10}Be and ^7Be

2 ^{10}Be 的 AMS 测量研究与进展

AMS 的应用可以追溯到 20 世纪 30 年代末, 可对于 ^{10}Be 的 AMS 测量关键在于有效抑制百万倍于 ^{10}Be 的同量异位素 ^{10}B 干扰。因此, 直至 1977 年 Muller (Muller, 1977) 才提出了利用回旋加速器测量 ^{10}Be 的建议。随后, 1978 年 Raisbeck 教授 (Raisbeck et al, 1978) 首次在回旋加速器上实现了 ^{10}Be 的测量, 其方法是利用 ^{10}B 离子与物质相互作用下射程较 ^{10}Be 短的射程吸收技术, 从而剔除干扰; 实验中离子能量达到 30 MeV 的情况下运用置于硅探测器前面的铝膜消除 ^{10}B 干扰。可是, 回旋加速器的复杂性, 其离子源较低的阳离子引出束流, 以及在此能量下不可避免由核反应生成 ^7Be 进而影响本底等因素, 使得利用回旋加速器进行 ^{10}Be 测量的工作没有成为 ^{10}Be 测量的发展方向。

1979 年, Turekian 等利用范德格拉夫静电串列加速器结合射程吸收技术 (如图 2 所示) 在端电压为 10 MV 下完成了对 ^{10}Be 的测量, 至此开创了当今最主要且最为方便的运用串列加速器进行 ^{10}Be 测量之先河 (Turekian et al, 1979)。该方法除了更为方便和简单的测量外, 串列加速器所使用的 Cs^+ 溅射负离子源引出的 BeO^- 束流也相对回旋加速器阳离子源所引出束流更高。在此基础上, 大型 AMS (≥ 5 MV) 的进一步完善与改进, 使得在较高离子总能量和较大电荷态分布下, $^{10}\text{Be}^-$ AMS 测量可以到达极佳的测量性能——即低本底

($^{10}\text{Be}/^9\text{Be} \leq 10^{-15}$) 和较高的原子检测效率 ($\leq 10^5$ 个 ^{10}Be 原子) (Turekian et al, 1979)。但是, 大型 AMS 的专业化和高成本依旧是广泛使用其进行 ^{10}Be 测量的障碍。

随着 AMS 技术的不断进步, ^{10}Be 逐渐实现了在小型 (≤ 3 MV) 或者紧凑型 (≤ 1 MV) 商业化 AMS 上的测量, 其主要的技术突破是依赖于剥离降能膜技术的运用。此技术主要是 ^{10}Be 与 ^{10}B 通过高能端的剥离降能膜, 二者不同的能损率并结合其后的能量或动量选择器件将 ^{10}B 剔除很大一部分 ($\geq 10^4$); 此方法下虽有能量离散所致的 ^{10}B 残余, 但二者作为较轻的核素, 仅在几个 MeV 的能量下仍然可以通过二维气体电离探测器将二者区分开。

最早提出并利用此技术进行 ^{10}Be -AMS 工作的科学家依然是 Raisbeck 教授等人, 他们在 2 MV 的端电压下, 利用碳膜作为剥离降能膜建立了 ^{10}Be 在小型 AMS 上测量的方法, 实现了 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 本底 $\sim 10^{14}$ 的测量 (Raisbeck et al, 1984)。此后小型 AMS 在 ^{10}Be 测量技术上得到了各方关注和长足的发展。至 2006 年西安加速器质谱中心 3 MV 的 Xi'an-AMS 建成 (Zhou et al, 2007), 其利用高度均一的 Si_3N_4 薄膜代替碳膜, 同时高能分析端增加第二块磁铁, 至少在小型 AMS 系统上实现了 ^{10}B 近 5 个数量级的剔除和更低本底的测量 (1.71×10^{-15}) (Zhou et al, 2012)。图 3 为 Xi'an-AMS 总体布局图与 ^{10}Be 测量示意图, 其布局与基本原理为当下比较典型的小型化商业 ^{10}Be -AMS 架构。

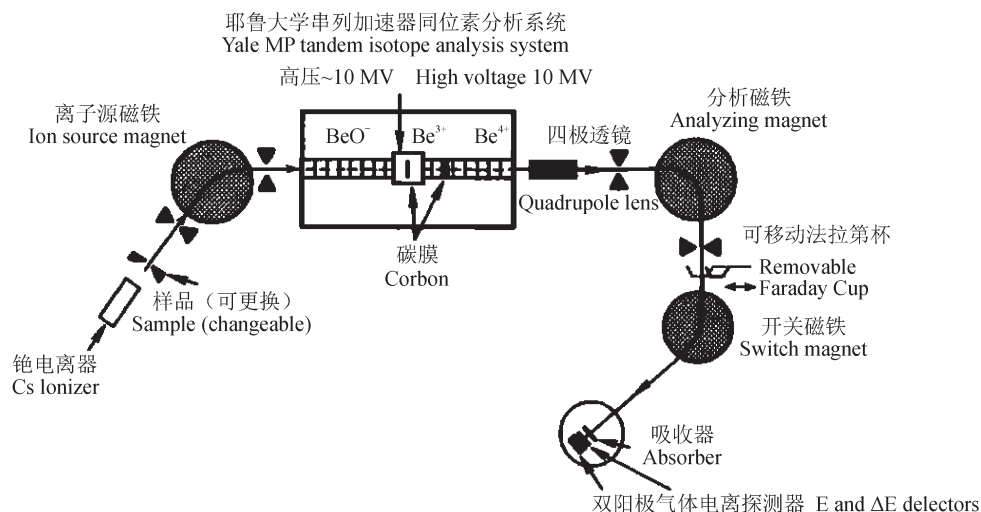


图 2 耶鲁大学串列加速器同位素分析系统 ¹⁰Be 测量示意图 (Turekian et al, 1979)

Fig.2 A schematic representation of the isotope analysis system based on the Yale MP tandem accelerator

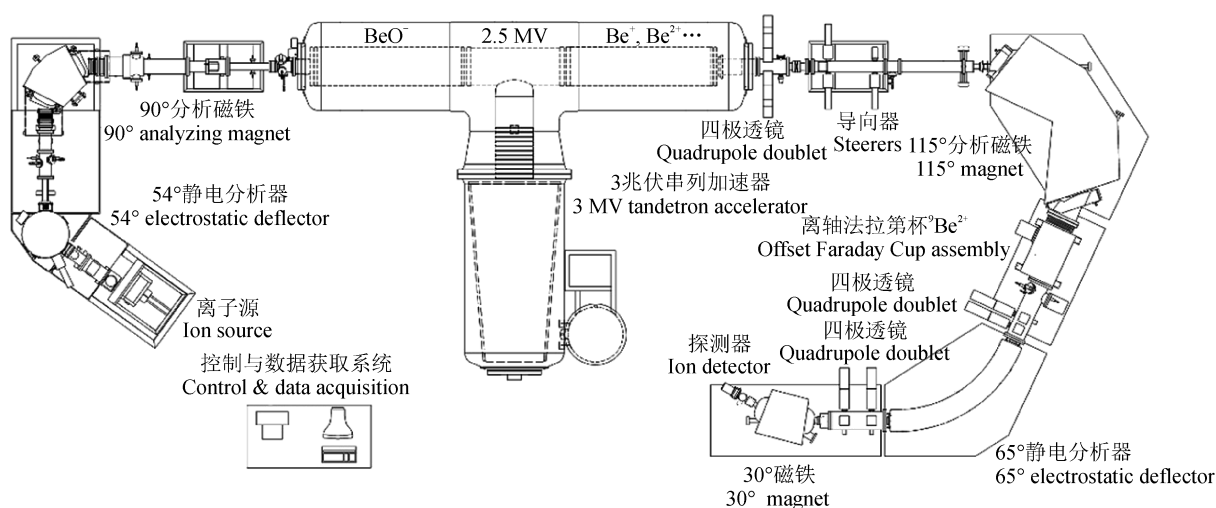


图 3 西安加速器质谱中心 3 MV Xi'an-AMS 布局图与 ¹⁰Be 测量示意图

Fig.3 Layout of the Xi'an-AMS facility at Xi'an-AMS center and the representation of ¹⁰Be analysis

紧凑型 AMS 也依赖于二次薄膜剥离降能技术和不断的优化与改进完成了 ¹⁰Be 测量。瑞士苏黎世联邦理工学院 (ETH) 的科学家们做了一系列针对性的改进与完善, 使得其 0.6 MV 的 AMS 于 2008 年很好地完成了 ¹⁰Be 的测量(本底 $\sim 5 \times 10^{-15}$) (Müller et al, 2008)。如图 4 所示, ETH 0.6 MV AMS 最为关键的改进是在静电分析器 (ESA) 后面增加了额外的磁铁; 同时二次剥离膜与探测器窗口的膜都选择了不到 100 nm 且更为均一的 Si₃N_{3.1} 膜, 有效减低了能量离散; 另外, 优化了气体电离探测, 大大降低了电子噪音的影响。北京大学与 ETH 合作,

也做了类似的改进并实现了其 0.5 MV AMS 的 ¹⁰Be 测量 (Fu et al, 2015a)。

但是, 值得注意的是无论如何优化降能膜技术, 总是避免不了 ¹⁰Be 束流的传输效率和品质的损失与恶化。因此, 探索 ¹⁰Be 在小型 AMS 上测量的其他新方法也在并行中。

AMS 对于 ¹⁴C 进行测量是最为经典和广泛的应用, 其最为主要的特征是 ¹⁴C 的同量异位素 ¹⁴N 不产生负离子, 使得实现 ¹⁴C 达到低本底的测量技术相对简化。科学家们考虑是否存在某种分子离子使得 B 无法产生或者产额很小 (B 的原子负离子

存在), 进而可以在小型加速器无剥离降能膜下进行 ^{10}Be 测量。鉴于此, 加拿大 Isotracer 实验室 Zhao et al (2004) 于 2004 年首次研究提出利用 BeF^- 稳定, 而 BF^- 不稳定的特性, 期望以 BeF^- 进行 ^{10}Be 的 AMS 测量的可能性; 其后 Isotracer 和 ETH 的科

学家分别依此 BeF^- 方法在无剥离降能膜的情况下完成了 ^{10}Be 的测量 (Grajcar et al, 2007; Zhao et al, 2007)。可是 BeF^- 相比 BeO^- 束流强度过小 (减少 10—50 倍), 致使此方法无法较为满意地替代 BeO^- 进行 ^{10}Be -AMS 测量。

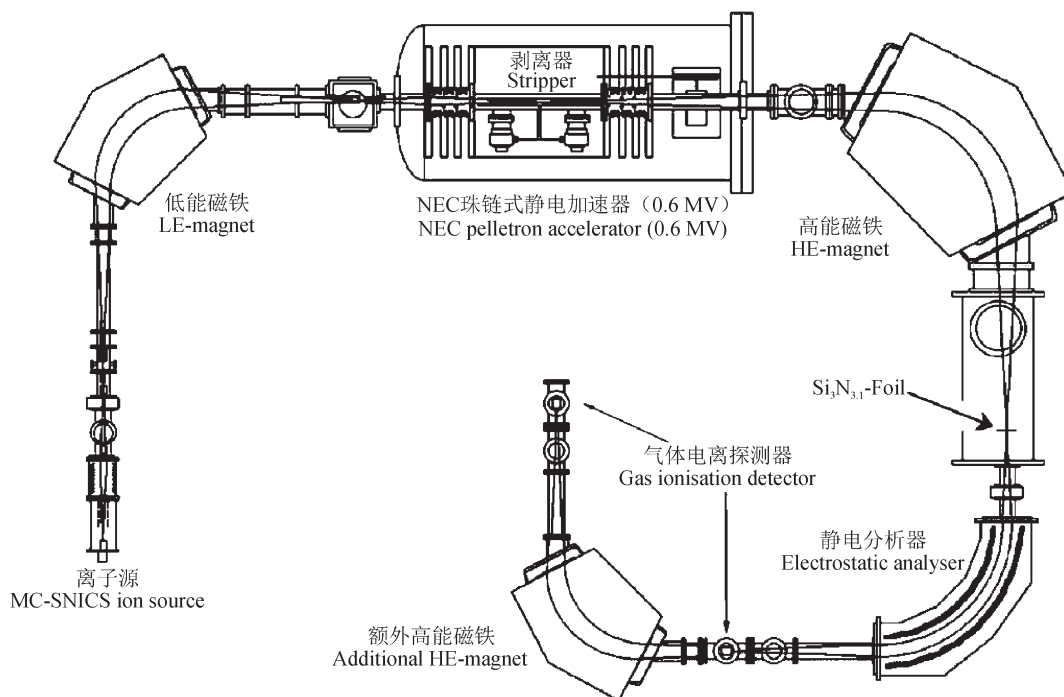


图 4 高能端增加磁铁实现低本底 ^{10}Be 测量的 ETH 0.6 MV AMS 布局图 (Müller et al, 2008)

Fig.4 Schematic overview of the 0.6 MV AMS system with an additional analyzing magnet added after the electrostatic deflector

另一方面, 超级卤素负离子的研究对 AMS 领域的科学家们提供了一种新的抑制同量异位素思路, 并对拓展 AMS 的运用潜力提供了可能性。超级卤素负离子表示为 MF_{k+1}^- , F 为卤素族元素中的氟 (F 的选择是其电子亲和势为邻近元素中最强的, 其质量是卤素中最小且无其他同位素或同量异位素), k 为某 M 元素的最大形式化合价, 超级卤素负离子电子结合能较大、较其他阴离子稳定。随着对于超级卤素负离子认识的不断深入, 利用 AMS 进行了多种超级卤素负离子的探索性研究; 并且在此基础上发展拓宽, 最近的研究中靶样与辅助介质 PbF_2 混合后得出了一个相对完整的 Cs^+ 溅射氟化物 (MF_n^- , M 为任意元素, n 取 1—8) 离子相对产额周期表 (Zhao et al, 2010a), 从中可以看出超级卤素负离子显著的性能, 给予 AMS 未来的发展和探索应用提供了一块广阔的天地 (Zhao

et al, 2010a, 2010b, 2010c)。其中一个可能的应用前景便是以 Be 的超级卤素负离子 $^{10}\text{BeF}_3^-$ 为引出束流, 而同量异位素 ^{10}B 将多数生产 B 的超级负离子 BF_4^- 。只要 $^{10}\text{BF}_3^-$ 不产生或者产额极低, 就可借助探测器将 ^{10}Be 与 ^{10}B 区分开。笔者在这种可能性的启发下做了一些探索性工作, 具体细节将在“西安加速器质谱中心 ^{10}Be 与 ^7Be 测量研究现状与进展”章节详述。

3 ^7Be 的 AMS 测量研究与进展

γ 射线能谱法是测量 ^7Be 最为广泛的方法, 原理是基于其 447.6 keV 的特征 γ 射线以及半衰期 $T_{1/2}=53.29$ d, 且拥有 10.4% 的 γ 放射性活度。而对于 ^7Be 的 AMS 测量最早由 Raisbeck 和 Yiou 提出 (Raisbeck and Yiou, 1988), 他们于端电压 2.2 MV 下进行实验, 测量中也是通过 BeO^- 作为引出束流,

在高端采用了类似 ^{10}Be 测量的方法,虽然方法相似,都是使用碳膜分离干扰同量异位素 ^7Li ,可原理是通过二次剥离将出加速器后+2价的Be剥离至最高+4价态从而实现完全剔除Li的存在(Li最高价态为+3),实现了低本底的测量($^7\text{Be}/^9\text{Be}<10^{-15}$)。至此之后很长时间内鲜有关于 ^7Be -AMS的报道。

^7Be -AMS测量的优势在于对 ^7Be 测量的灵敏性提高了10—100倍(Raisbeck and Yiou, 1988)。2004年Nagai等人(Nagai et al, 2004)采用传统 γ 能谱法对大量 ^7Be 放射性极低的海水样品进行

测量时遇到了困难(γ 射线能谱法测量时间由1天至1周不等),于是他们运用AMS在4.8 MV的端电压下进行了 ^7Be -AMS测量,基本原理与上述Raisbeck教授所提出的基本一致,不过在相对高的能量下,总效率得到了提升,并且使用了硅面垒探测器,获得了更低的本底($^7\text{Be}/^9\text{Be}<1.8\times 10^{-16}$)。至此以后仅有少数的AMS实验进行 ^7Be -AMS测量,如澳大利亚ANSTO科学家们在7.7 MV的端电压下完成了冰雪样品中 ^7Be 的测定(如图5所示)(Smith et al, 2013)。

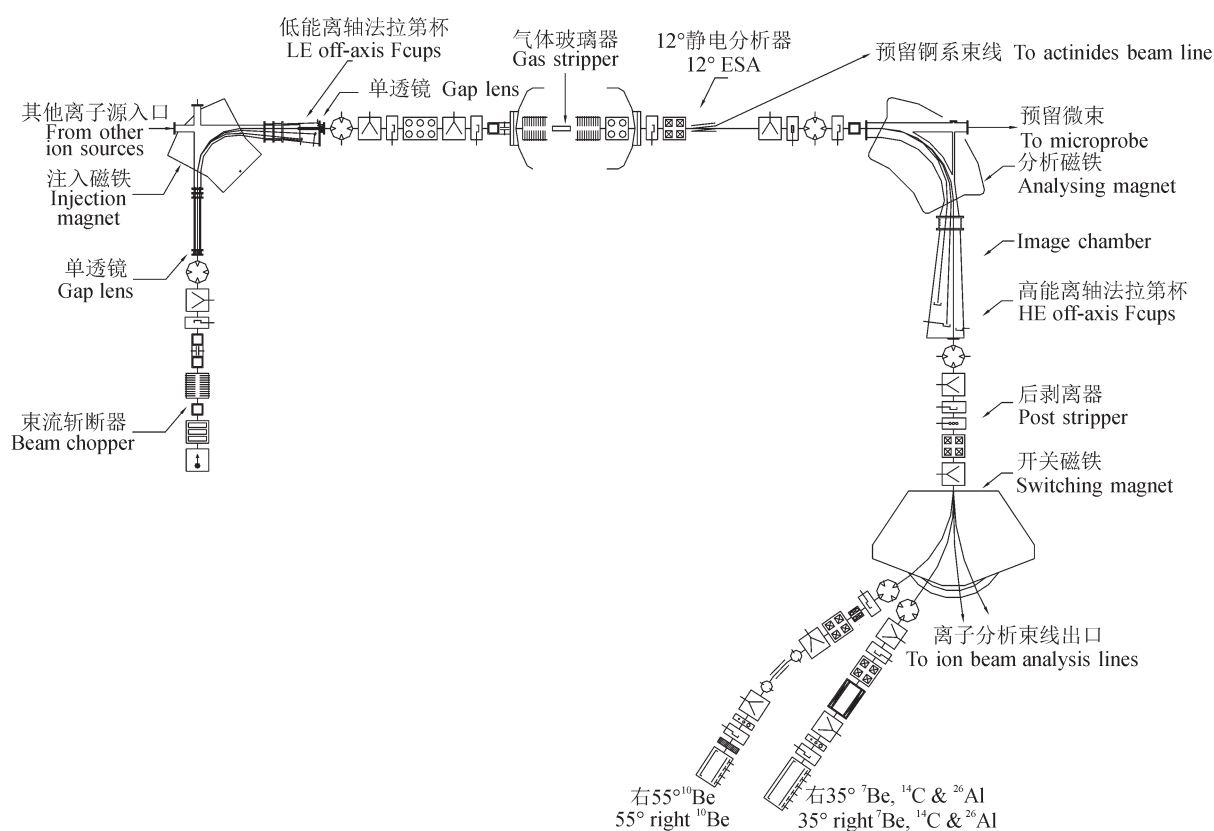


图5 ANSTO 10 MV AMS 测量 ^7Be 布局图 (Smith et al, 2013)

Fig.5 Schematic diagram of the sections of the ANTARES facility used for ^7Be AMS analysis

γ 射线能谱法测量 ^7Be 的经济性与便利性使得AMS方法并未得到推广;但是, ^7Be -AMS测量的灵敏性和测量效率的大幅提升预示着其有很好的运用前景,更为重要的是可能实现 ^7Be 、 ^{10}Be 在同一方法下(均为AMS方法)、甚至同一样品中且同时在线进行测量的可能性,对于很多同时关注 ^7Be 、 ^{10}Be 与 $^7\text{Be}/^{10}\text{Be}$ 的研究提供了一种极为便利的方案。虽然, ^7Be -AMS方法基本建成,

但是对 ^7Be 的归一化与校正是一个难点(^7Be 没有合适的商业标准),Raisbeck教授曾提出用 ^{10}Be 进行校正,而其他人更多是用部分样品与 γ 射线能谱法结果进行校正。比较而言,利用 ^{10}Be 进行 ^7Be -AMS测量结果校正是最为理想的简便方案,可二次剥离膜的应用使得 ^{10}Be 与 ^7Be 能损率略有不同,对于保证后续相同的传输效率是一个重点。因此, ^7Be -AMS方法的完善依然值得深入探索与

研究。

4 西安加速器质谱中心 ^{10}Be 与 ^7Be 测量研究现状与进展

对于拥有一台多核素 3 MV AMS 的西安加速器质谱中心, 其依托于中科院地球环境研究所是以前沿地质科学、地球科学与环境科学研究为主体的科研集体, 对宇生核素 ^{10}Be 和 ^7Be 在地质与环境学领域中的运用有着深刻的研究; 自 2006 年中心成立至今 (2015 年 10 月) ^{10}Be 样品测量数已近万个 (9692 个)。本中心 ^{10}Be 的测量一直以 BeO 样品进行测量且运行优良 (Zhou et al, 2007); 但使用二次薄膜剥离降能技术所带来的 ^{10}Be 于高能端的损失同样无可避免, 且制备 BeO 也存在一定安全隐患 (Zhao and Litherland, 2007)。因此, 本实验室在日常测量 ^{10}Be 样品之外, 也在积极探索小型 AMS 测量 ^{10}Be 的新方法。

笔者在国内外科学家工作的基础和启发下, 首次探索了在不使用二次薄膜剥离降能膜情况下利用超级卤素负离子进行 ^{10}Be -AMS 测量 (Fu et al, 2015b)。原理基于 Be 的超级卤素负离子为 $^{10}\text{BeF}_3^-$, 而同量异位素 ^{10}B 将绝大多数产生 B 的超级负离子 BF_4^- 。如表 1 所示 Be 与 B 的不同化合物的电子亲合势与分子离子的垂直电离能阐明了 Be 不同引出负离子所对应的情况: (1) BeO 与 BO 的电子亲合势分别为 1.85 eV 和 2.50 eV, 这意味着二者均可产生稳定丰富的负离子, 因此利用 BeO 作为引出束流测量 ^{10}Be 必须抑制大量的 ^{10}B 同位素 (Xi'an-AMS 利用剥离降能膜并结合紧随其后的静电分析器与高能端的第二块磁铁抑制了 ^{10}B 同位素约 6 个量级); (2) BeF 与 BF 的电子亲合势分别为 0.69 eV 和 -1.07 eV, 这说明 BeF 可产生负离子但是产出效率比氧化物低, 而 BF 负离子不稳定产额极低, 如前所述引出 BeF^- 可作为无降能膜情况下测量 ^{10}Be 的方法; (3) 对于 Be 的超级卤素负离子 BeF_3^- 垂直电离能为 7.63 eV, 而对应 BF_3 的电子亲合势为 -0.76 eV (B 的主要产额为 BF_4^-), 由此可见 BeF_3^- 的引出不仅抑制了 B 的干扰, 且超级卤素负离子如此大的电负性也是极易产生足量的负离子。本实验样品制备上将样品处理为 BaBeF_4 , 不仅提供了 F 离子, 还避免了制备 BeO 成为气载尘埃的风险。

笔者针对 Xi'an-AMS 做了一系列调试和优化后在探测器端得到了超级卤素负离子方法测量 ^{10}Be 的能谱图 (图 6)。结果显示利用 BeF_3^- 的方法可以抑制 B 近 5 个量级, 虽然没有使用 Xi'an-AMS 降能膜法抑制效果好, 但如图 6 所示, 足以在探测器中将 ^{10}Be 与 ^{10}B 区分开, 这样有效避免了高能端的传输损失。但是, 该方法还存在 Be 的超级负离子过于活泼, 虽产生了较大的束流同时也伴随着很强的记忆效应等问题, 使得其暂时无法实现日常化测量。笔者针对此将开展对离子源头冷却改进, 辅助介质性能再探究等下步工作。

表 1 Be 和 B 化合物电子亲合势 (EA) 与对应阴离子垂直电离能 (VDE) (Fu et al, 2015b)

Tabl.1 The electron affinities (EA) and vertical electron detachment energies (VDE) of Be/B compounds and their anions

种类	Species	EA (eV)	种类	Species	EA (eV)
	BeO	1.85		BeO^-	/ ^b
	BO	2.50		BO^-	2.57
	BeF	0.69 ^a		BeF^-	/ ^b
	BF	-1.07 ^a		BF^-	/ ^b
	BeF_3	/ ^b		BeF_3^-	7.63
	BF_3	-0.76		BF_3^-	/ ^b
	BF_4	6.75		BF_4^-	6.20

a. 所述值通过 MP₂ 标准的 6-31+G** 基准计算获得。

b. 未查询到参考值。

a. These values are selected by those calculated at the MP₂ level with the 6-31+G** basis set.

b. Not available.

近期笔者正在研究 Xi'an-AMS 上建立 ^7Be 测量的方法, 主要计划以两种不同的方案进行实施, 并已完成部分工作。

一种是基于 BeF_3^- 方法的, 此方法作为非超级卤素负离子的 LiF_3^- 的产额几乎为零 (与 Li 的壳层结构有关), 可依此排除 ^7Li 的干扰从而用 $^7\text{BeF}_3^-$ 直接测量 ^7Be (Zhao and Litherland, 2007)。因此, 此方法是最简便的, 其与 ^{10}Be 的超级卤素负离子方法结合将会极为便捷地获得 ^{10}Be 、 ^7Be 与 $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ 的数据; 且无二次降能剥离膜, ^7Be 可以准确地依赖于 ^{10}Be 做校正。现在主要问题在于前述讨论中实现日常测量所需改进的关于 Be 的超级卤素负离子带来的记忆效应问题, 故将此方法做为离子源改进后的计划。

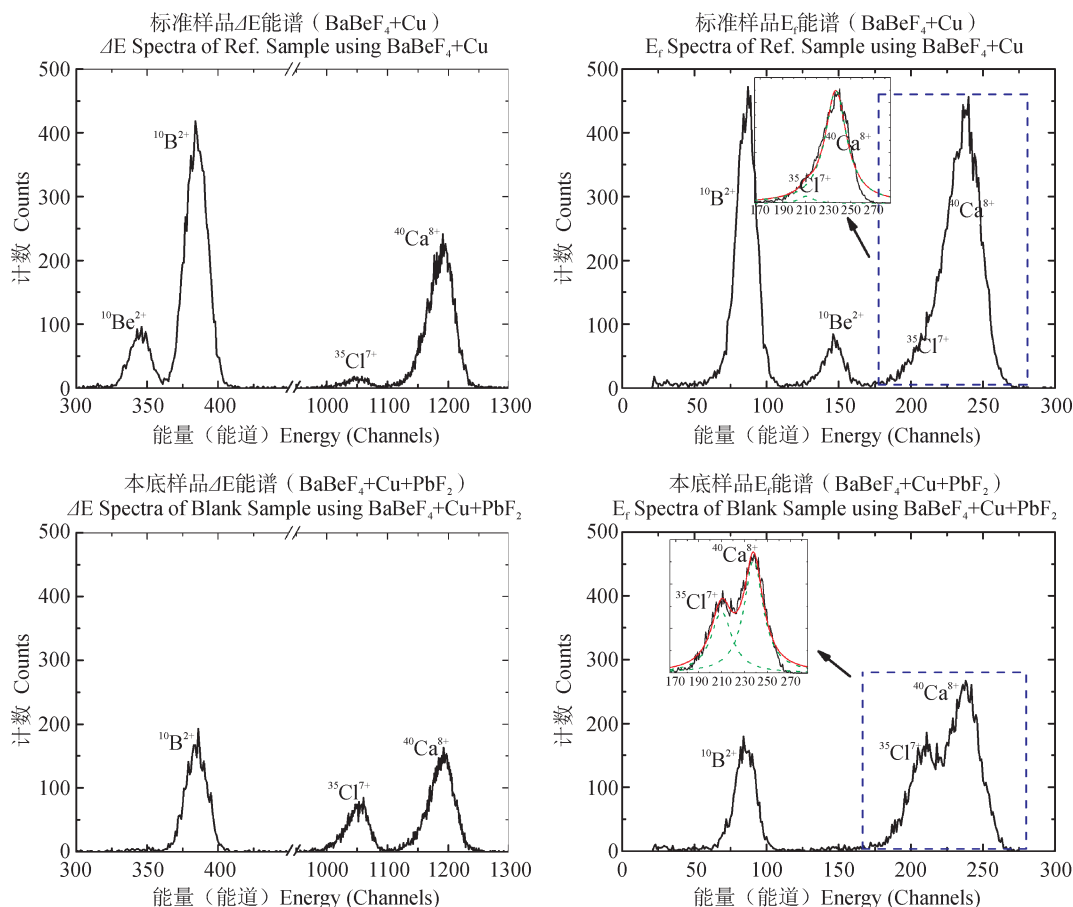


图 6 利用超级卤素负离子方法所获的 ^{10}Be 标准与本底样品在探测器 ΔE 和 E_r 中能谱图 (Fu et al, 2015b)
Fig.6 A comparison of reference and blank samples in ΔE and E_r spectra

另外一种是基于引出束流为 BeO^- 的方法, 笔者针对 Xi'an-AMS 的特点, 并借鉴前人获得 $+4$ 的 Be 从而彻底剔除 Li 的方法进行研究。 Be_4^+ 的获得可以采取两种方式: (1) 利用加速器的剥离器进行直接剥离, 即 $\text{BeO}^- \rightarrow \text{Be}_4^+$ 。在端电压为 2.5 MV, Ar 剥离气压为 8.2×10^{-3} mbar (日常测量设定值) 下利用 ^9Be 进行了尝试, $\text{BeO}^- \rightarrow \text{Be}^{2+}$ 约为 47% 的剥离效率, $\text{BeO}^- \rightarrow \text{Be}^{3+}$ 约为 2% 的剥离效率, 而 $\text{BeO}^- \rightarrow \text{Be}^{4+}$ 约为 0 (0.033%) 的剥离效率。由此可见, 不在大型加速器并结合固体碳膜进行剥离, 仅使用小型 AMS 和气体剥离器而想直接得到 Be^{4+} 是非常低效的。(2) 待 Be 由加速器引出, 其能量大大提升后, 利用现有的 500 nm 的 Si_3N_4 膜进行二次剥离, 既 $\text{BeO}^- \rightarrow \text{Be}^{2+} \rightarrow \text{Be}^{4+}$ 。日常通过 Si_3N_4 膜后 $\text{Be}^{2+} \rightarrow \text{Be}^{3+}$ 约为 31% 的剥离效率; 笔者实验得出穿过现有 Si_3N_4 膜后 $\text{Be}^{2+} \rightarrow \text{Be}^{4+}$ 的剥离效率约为 3%, 虽然剥离效率比 $+3$ 价降低

1 个量级, 但总效率仍可接受。因此, 在 3 MV 的 Xi'an-AMS 上利用 BeO^- 方法进行 ^7Be 测量原则上是可行的。但是, 如果实际实施二者通过 Si_3N_4 膜后还要经过紧接的 ESA 和第二块磁铁进行能量与动量选择, 根据图 7 所示 ^{10}Be 与 ^7Be 在端电压为 2.5 MV 下通过 500 nm Si_3N_4 膜后的模拟计算可以看出二者剩余能量并不一致, 在没有合适导向束流的情况下必须依靠 Srim 计算进行参数调整, 这使得 ^7Be 直接利用 ^{10}Be 进行校正可能存在偏差。所以, 还须有部分样品与 γ 射线能谱法比对校正后方可用 ^{10}Be 进行批量测量处理。

如上所述, 于 Xi'an-AMS 上建立以 BeO^- 为引出束流的 ^7Be 测量方法是完全可行的, 现阶段笔者已经开始加大雨水收集量, 准备制备可备测 ^7Be 的 BeO 样品, 同时该样品也可验证 BeF_3^- 的方案。这些方案的最终实施目的都是为可在同一样品且同一方法 (AMS) 下进行 ^{10}Be 和 ^7Be 的测量。

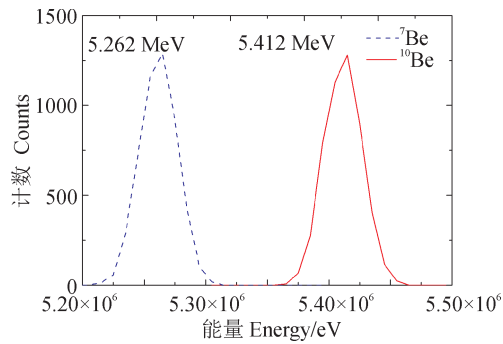


图7 2.5 MV下 ^{10}Be 与 ^7Be 通过500 nm Si_3N_4 膜后剩余能量模拟结果

Fig.7 Simulation of residual energy for ^{10}Be and ^7Be through 500 nm Si_3N_4 foil under 2.5 MV terminal voltage

通过本文对 ^{10}Be 与 ^7Be 测量研究现状与进展的概述,可以看出发展的方向是从专业化、大型的AMS向商业化、小型的AMS发展,目标是实现更简便、更经济的测量方案;同时以抑制同量异位素的不同物理原理出发,开发不同的AMS新技术、追求更低的本底。

致谢: 感谢澳大利亚核科学与技术组织(ANSTO) David Fink博士参与利用Xi'an-AMS进行 ^7Be 测量可能性的讨论。

参考文献

胡苗, 鲜锋, 武振坤, 等. 2013. 宇宙成因核素 ^{10}Be 的地球化学行为及其在黄土示踪研究中的应用[J]. *地球环境学报*, 4(1): 1197–1207. [Hu M, Xian F, Wu Z K, et al. 2013. Studies on the geochemistry behaviors of cosmogenic nuclide ^{10}Be and its applications in loess tracing [J]. *Journal of Earth Environment*, 4(1): 1197–1207.]

鲜锋, 周卫健, 武振坤, 等. 2012. 马兰黄土中Laschamp地磁漂移的 ^{10}Be 记录与古地磁测试结果的初步对比[J]. *地球环境学报*, 3(1): 729–734. [Xian F, Zhou W J, Wu Z K, et al. 2012. ^{10}Be evidence for the Laschamp excursion in Malan loess and its preliminary comparison with that of paleogeomagnetic study [J]. *Journal of Earth Environment*, 3(1): 729–734.]

周卫健, 孔祥辉, 鲜锋, 等. 2010. 中国黄土 ^{10}Be 重建古地磁场变化史的初步研究[J]. *地球环境学报*, 1(1): 20–27. [Zhou W J, Kong X H, Xian F, et al. 2010. Preliminary study on the reconstruction of the palaeogeomagnetic intensities by ^{10}Be in Chinese loess [J].

Journal of Earth Environment, 1(1): 20–27.]

Arnold J R. 1956. Beryllium-10 produced by cosmic rays [J]. *Science*, 124: 584–585.

Firestone R B, Shirley V S, Chu S Y F, et al. 1996. Table of isotopes (CD ROM Edition, Version 1.0) [CD]. John Wiley & Sons: 267–297

Fu D P, Ding X F, Liu K X, et al. 2015a. Further improvement for ^{10}Be measurement on an upgraded compact AMS radiocarbon facility [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 361: 178–182.

Fu Y C, Zhang L, Zhou W J, et al. 2015b. A preliminary study of direct $^{10}\text{Be}^{2+}$ counting in AMS using the super-halogen anion BeF_3^- [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 361: 207–210

Grajcar M, Döbeli M, Kubik P W, et al. 2007. New concepts of ^{10}Be AMS at low energies [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 259: 173–177.

Ishikawa Y, Murakami H, Sekine T, et al. 1995. Precipitation scavenging studies of radionuclides in air using cosmogenic ^7Be [J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 26(1): 19–36.

Korschinek G, Bergmaier A, Faestermann T, et al. 2010. A new value for the half-life of ^{10}Be by Heavy-Ion Elastic Recoil Detection and liquid scintillation counting [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 268: 187–191.

Müller A M, Christl M, Döbeli M, et al. 2008. ^{10}Be AMS measurements at low energies ($E < 1$ MeV) [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 266: 2207–2212.

Muller R A. 1977. Radiocarbon dating with a cyclotron [J]. *Science*, 196: 489–494.

Nagai H, Tada W, Matsumura H, et al. 2004. Measurement of ^7Be at MALT [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 223/224: 237–241.

Raisbeck G M, Yiou F, Bourles D, et al. 1984. Measurement of ^{10}Be with a tandemron accelerator operating at 2 MV [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 5: 175–178.

Raisbeck G M, Yiou F. 1988. Measurement of ^7Be by accelerator mass spectrometry [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 89: 103–108.

Raisbeck G M, Yiou F, Fruneau M, et al. 1978. Beryllium-10

- mass spectrometry with a cyclotron [J]. *Science*, 202: 215–217.
- Smith A M, Mokhber-Shahin L, Simon K J. 2013. A new capability for ANTARES: ^7Be by AMS for ice samples [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 294: 59–66.
- Turekian K K, Cochran J K, Krishnaswami S, et al. 1979. The measurement of ^{10}Be in manganese nodules using a tandem Van de Graaff accelerator [J]. *Geophysical Research Letters*, 6: 417–420.
- Yiou F, Raisbeck G M. 1972. Half-life of ^{10}Be [J]. *Physical Review Letters*, 29: 372–375.
- Zhao X L, Litherland A E, Doupé J P, et al. 2004. The potential for AMS analysis of ^{10}Be using BeF^- [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 223/224: 199–204.
- Zhao X L, Soto C, Kieser W E, et al. 2007. Measurement of ^{10}Be in air filters using BeF^- ions from BaBeF_4 [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 259: 345–350.
- Zhao X L, Litherland A E. 2007. The anions of the Li, Be and B fluorides: The super-halogens and AMS [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 259: 224–229.
- Zhao X L, Litherland A E, Eliades J, et al. 2010a. Studies of anions from sputtering I: Survey of MF_n^- [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 268: 807–811.
- Zhao X L, Litherland A E. 2010b. Studies of anions from sputtering II: ^{99}Tc and ^{99}Ru [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 268: 812–815.
- Zhao X L, Eliades J, Liu Q, et al. 2010c. Studies of anions from sputtering III: The ^{41}K background in $^{41}\text{CaF}_3^-$ measurement by AMS [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 268: 816–819.
- Zhou W J, Lu X F, Wu Z K, et al. 2007. New results on Xi'an-AMS and sample preparation systems at Xi'an-AMS center [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 262: 135–142.
- Zhou W J, Wu S G, Lange Todd E, et al. 2012. High-Level ^{14}C contamination and recovery at Xi'an AMS Center [J]. *Radiocarbon*, 54: 187–193.