

^{182}Hf 实验室参考标准的研制与加速器质谱测量*

寅新艺^{1;1)} 何明¹ 董克君¹ 仇九子¹ 武绍勇¹ 张劲松²
张春华² 郑云² 管永精¹ 姜山^{1;2)}

1 (中国原子能科学研究院核物理研究所 北京 102413)

2 (中国核动力研究设计院 四川夹江 610005)

摘要 介绍了用于HI-13串联加速器质谱(AMS)测量的 ^{182}Hf 实验室参考标准的研制. 通过 ^{180}Hf 的连续热中子俘获产生 ^{182}Hf , 用热电离质谱对初始参考标准的同位素比进行了精确测量. 取一定量的初始参考标准, 加入已知量的稳定同位素(^{180}Hf)作为稀释剂, 通过逐级稀释的方法, 最终得到同位素比从 10^{-6} — 10^{-10} 的一系列参考标准. 并对该系列参考标准进行了AMS测量, 结果显示 $^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf}$ 的测量值与标称值呈良好的线性关系, 说明该AMS系统可以准确测量同位素比在 10^{-6} — 10^{-10} 范围内的样品.

关键词 ^{182}Hf 参考标准 加速器质谱 热电离质谱 同量异位素

1 引言

丰中子核 ^{182}Hf 是宇宙成因核, 其半衰期为 $(8.90\pm 0.09)\text{Ma}$ ^[1]. 宇宙核合成时期产生的 ^{182}Hf 早已衰变殆尽, 地球上现存的 ^{182}Hf 是后来超新星爆发时生成的^[2]. 由于 ^{182}Hf 的半衰期为8.9Ma, 是研究超新星事件的最佳放射性核素. 通过测量天然样品中 ^{182}Hf 的含量可以揭示数百万年以来太阳和银河系中恒星的活动规律^[2-4]. 另外, 由于金属铪具有很强的吸收热中子的能力, 常被用作反应堆控制棒^[2]以及中子注量率监督材料. 测量Hf监督片中 ^{182}Hf 的含量对反应堆的设计有重要意义. 还有一些有关 ^{182}Hf 的工作报道; 1961年J.Wing等人^[5]从退役反应堆的控制棒中发现了Hf的同位素 ^{182}Hf , 并用衰变计数法对 ^{182}Hf 的半衰期进行了首次测量, 其结果为 $(9\pm 2)\text{Ma}$; 2004年奥地利的C.Vockenhuber等人^[1]重新对 ^{182}Hf 的半衰期进行了精确测量, 其结果为 $(8.9\pm 0.09)\text{Ma}$; D-C.Lee等^[4]通过测量 ^{182}Hf 的衰变产物核 ^{182}W 来间接测量 ^{182}Hf 进行定年; X.J.Yang和C.Pin等人^[6]研究了从天然样品中提取和分离Hf的方法; 中国原子能科学研究院AMS组对 $^{181}\text{Hf}(n, \gamma)^{182}\text{Hf}$ 的反应截面进行了测量^[7].

目前, 国际上只有奥地利的C.Vockenhuber等人^[2]在Wien大学的VERA (Vienna Environmental Research Accelerator) 3MV AMS专用加速器上做过 ^{182}Hf 的AMS测量工作, 并取得了初步的结果.

由于自然界中 ^{182}Hf 的含量低、半衰期长、总放射性活度非常弱, 用衰变计数法、中子活化法及普通质谱法等很难实现 ^{182}Hf 的高灵敏测量. AMS技术以它多方面的优势^[8]成为 ^{182}Hf 高灵敏测量的最佳方法. AMS是相对测量方法, 但是市场上没有 ^{182}Hf 的AMS标准样品, 需要研制标准样品作为我们的实验室参考标准. 文章对 ^{182}Hf 参考标准的研制及AMS对参考标准的测量进行了阐述.

2 ^{182}Hf 参考标准的研制

^{182}Hf 的人工生产 ^{182}Hf 是长寿命的放射性核素, 自然界不存在, 需要通过人工方法来产生. 称取50mg富集 HfO_2 (购自美国橡树岭国家实验室, 其中 ^{180}Hf 的丰度为98.26%)装入石英瓶并火封, 在中国原子能科学研究院重水反应堆上辐照, 通过 $^{180}\text{Hf}(n, \gamma)^{181}\text{Hf}$, $^{181}\text{Hf}(n, \gamma)^{182}\text{Hf}$ 反应产生放射性核素 ^{182}Hf . 平均热中子注量率约为 $\Phi=5.11\times 10^{13}/(\text{s}\cdot\text{cm}^2)$, 总辐

2006-11-28 收稿

* 国家自然科学基金(10576040)资助

1) E-mail: zyxy_mm@163.com

2) E-mail: jiangs@ciae.ac.cn

照时间约为 432h.

辐照后的 HfO_2 需要溶解后才能用于热电离质谱 (TIMS) 的同位素比值的测量和标样的配制. 溶解时, 预先在聚四氟乙烯杯内放入 2—3mL 的优级纯浓盐酸, 用塑料管吸取浓盐酸到石英管中, 浸润样品粉末后吸到溶样杯, 再加入 5—6mL 氢氟酸加热溶解. 待样品完全溶解后, 即可将溶液蒸至近干, 然后加入 20mL 0.1mol/L HNO_3 溶液溶解. 最后得到约 20mL, 浓度约为 2mg/mL HfO_2 的 0.1mol/L 硝酸溶液.

同位素比值的 TIMS 测定 为了满足 AMS 测量不同含量样品的需要, 我们需要取适量辐照后的 ^{182}Hf 样品, 然后加入稳定同位素 (^{180}Hf) 稀释, 得到不同同位素比 $^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf}$ 的系列参考标准. 因此, 就必须准确测量稀释前 HfO_2 样品 (辐照后) 中的同位素比值 ($^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf}$). 采用中国核动力研究设计院 (NPIC) 的 TIMS Finnigan MAT262 对同位素比值进行准确测定. 为了对辐照后的样品进行精确测量, 对天然 HfO_2 和富集 HfO_2 做了不同酸体系样品、不同涂样量、不同发射剂等的方法研究^[9]. 在 TIMS 测量中, ^{182}Hf 的同量异位素钨 (^{182}W) 的干扰很强, 我们采用了同位素扣除法扣除 ^{182}W 在 $M=182$ 事件中的贡献. 通过多次测量未辐照的富集 HfO_2 样品, 得到 $^{182}\text{W}/^{183}\text{W}$ 的比值为 1.77. 只要测出 $^{183}\text{W}/^{180}\text{Hf}$ 的比值, 就可得知 $^{182}\text{W}/^{180}\text{Hf}$, 从而扣除 $(^{182}\text{W}+^{182}\text{Hf})/^{180}\text{Hf}$ 中 ^{182}W 的影响, 具体测量结果见文献 [10] (该结果只进行了同位素扣除而没有对样品进行化学去污). 为了得到更准确的 TIMS 测量结果, 我们还对样品进行了化学分离 (见干扰核素 ^{182}W 的化学分离), 尽可能降低样品中 W 的含量. 在此基础上再用同位素扣除法扣除 ^{182}W 的干扰, 但是这次是按 $^{182}\text{W}/^{183}\text{W}=1.84$ 进行修正的. 因为样品经化学处理后, 其中的 W 主要是 TIMS 铼 (Re) 带中的天然 W, 所以采用天然丰度比 $^{182}\text{W}/^{183}\text{W}=1.84$ 进行修正, 经过化学分离并扣除后的测量结果见表 1.

表 1 $^{182}(\text{Hf}+\text{W})/^{180}\text{Hf}$ 与 $^{183}\text{W}/^{180}\text{Hf}$ 同位素比测量结果

样品 编号	$^{182}(\text{Hf}+\text{W})/^{180}\text{Hf}$ 测量值/ 10^{-6}	$^{183}\text{W}/^{180}\text{Hf}$ 测量值/ 10^{-6}	扣除 ^{182}W 后的 $^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf}$ 值/ 10^{-6}
1	7.663	3.277	1.633
2	9.572	4.332	1.620
3	3.525	1.026	1.637
4	3.225	0.8610	1.641
5	3.400	0.9670	1.621
6	2.416	0.4300	1.625
7	2.750	0.6190	1.611
8	3.191	0.8430	1.640
	$^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf}$ 平均值		1.628
	标准偏差		0.011
	相对标准偏差		0.67%

分步稀释配制系列参考标准 通过反应堆辐照得到的初始 ^{182}Hf 标准样品中, $^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf}$ 的比值为 $(1.63\pm 0.01)\times 10^{-6}$. 用稀释剂 (富集同位素 ^{180}Hf 的 HfO_2) 进行两次稀释, 制得两种低 $^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf}$ 比值的标准. 最终得到同位素比分别为 $(1.63\pm 0.01)\times 10^{-6}$, $(3.22\pm 0.26)\times 10^{-8}$, $(3.45\pm 0.32)\times 10^{-10}$ 的系列参考标准, 以满足 $^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf}$ 比值在 10^{-6} — 10^{-10} 范围的 AMS 测量.

干扰核素 ^{182}W 的化学分离 由于在 ^{182}Hf 的 TIMS 和 AMS 测量中, 同量异位素 ^{182}W 的干扰很强, 直接影响 ^{182}Hf 的测量灵敏度. 因此, 需要通过化学方法尽量排除样品中的 W, 本文采用了阴离子交换法. 对去 W 前、后空白样品 (由富集的 $^{180}\text{HfO}_2$ 制备而成的 HfF_4) 中 ^{183}W 的含量分别进行了 AMS 测量. 测量结果显示去 W 后样品中 ^{183}W 的含量比去 W 前降低了约 80 倍, Hf 的回收率大于 95%.

HfF_4 的制备 在 AMS 测量中, 样品化学形式及引出负离子形式的选择直接影响着束流的品质和对同量异位素的压低情况. 相关研究^[2] 表明, 在 ^{182}Hf 的 AMS 测量中样品采用氟化物 (HfF_4), 引出 HfF_5^- 负离子, 在离子源处就可将干扰核素 ^{182}W 压低约 6000 倍. 因此我们要将样品制备成 HfF_4 的形式. 样品中的含氧量越低, 离子源引出 HfF_5^- 的束流就越大, 离子源的电离效率就越高. 因此, 样品制备需要注意两个问题: 一是将样品制成纯的 HfF_4 粉末, 尽可能减少其中的含氧量; 二是用化学方法尽可能地排除样品中的干扰元素 W 和 Ta. 通过 HfO_2 与 HF 酸反应 (加入适量硝酸) 制备 HfF_4 .

所有用于 AMS 测量的样品, 包括标准样品及其他样品最后都需要制备成 HfF_4 的形式.

3 参考标准的 AMS 测量

为验证 AMS 测量的可靠性, 在北京 HI-13 串列 AMS 上对系列参考标准的同位素比进行了测定. 将所制的 HfF_4 与银粉按质量比 1:1 压入铝靶锥中, 并将靶锥装入靶盘上, 然后将靶盘装入 MC-SNICS (Multi-Cathode Source of Negative Ion by Cesium Sputtering) 型多靶强流源待测. 测量时加速器端电压为 8MV, 引出 HfF_5^- 负离子, 剥离后的电荷态选择 9^+ , 交替注入 $^{180}\text{HfF}_5^-$ 和 $^{182}\text{HfF}_5^-$, 并用法拉第筒测量 $^{180}\text{HfF}_5^-$ 的束流得到 ^{180}Hf 的计数率, 用飞行时间探测器^[11—13] 测量 ^{182}Hf 的双维谱得到 ^{182}Hf 的计数率, 再考虑加速器的传输效率和探测器的探测效率就可以计算得到 $n(^{182}\text{Hf})/n(^{180}\text{Hf})$, 测量步骤详情参见文献

[14, 15].

空白样品、参考标准和实际样品的测量结果如表2所示. 由于在 ^{182}Hf 的AMS测量中存在同量异位素 ^{182}W 的干扰, 制样时通过化学分离可以排除一部分 ^{182}W , 同时在离子源引出 HfF_5^- 负离子也可以压低 ^{182}W 的干扰. 但仍会有少量的 ^{182}W 进入探测器, 采

用同位素扣除法扣除 $(^{182}\text{Hf}+^{182}\text{W})/^{180}\text{Hf}$ 中 ^{182}W 的贡献. 为此我们测量了 $^{183}\text{W}/^{180}\text{Hf}$ 及 $^{182}\text{W}/^{183}\text{W}$, 以富集空白样品测得的 $^{182}\text{W}/^{183}\text{W}$ 值为1.52. 由此得到 $^{182}\text{W}/^{180}\text{Hf}$, 从而可得到更准确的 $^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf}$. 表2中对实际空白样品的测量结果为 4.15×10^{-11} , 即本AMS装置对 ^{182}Hf 的探测灵敏度为 4.15×10^{-11} .

表2 样品中同位素比值的测量结果

样品	$^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf}$ 标称值	$^{182}(\text{Hf}+\text{W})/^{180}\text{Hf}$ 测量值	$^{183}\text{W}/^{180}\text{Hf}$ 测量值	$^{182}\text{W}/^{180}\text{Hf}$	$^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf}$
实际空白样品		$(4.15 \pm 2.95) \times 10^{-11}$			
富集空白样品		$(2.04 \pm 1.59) \times 10^{-10}$	$(1.34 \pm 0.95) \times 10^{-10}$	$(2.04 \pm 1.59) \times 10^{-10}$	0
S3	3.45×10^{-10}	$(4.85 \pm 0.69) \times 10^{-10}$	$(1.48 \pm 0.47) \times 10^{-10}$	$(2.25 \pm 0.71) \times 10^{-10}$	$(2.60 \pm 0.86) \times 10^{-10}$
S2	3.22×10^{-8}	$(3.37 \pm 0.34) \times 10^{-8}$	$(4.70 \pm 1.42) \times 10^{-10}$	$(7.14 \pm 6.87) \times 10^{-10}$	$(3.30 \pm 0.35) \times 10^{-8}$
S1	1.63×10^{-6}	$(1.63 \pm 0.01) \times 10^{-6}$	$(2.37 \pm 0.58) \times 10^{-10}$	$(3.60 \pm 3.57) \times 10^{-10}$	$(1.63 \pm 0.01) \times 10^{-6}$

^{182}Hf 的系列参考标准 $^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf}$ 的AMS测量值与标称值之间呈现良好的线性关系($R^2=0.9996$) (见图1), 说明AMS测量方法的可靠性. 经S1归一化后的各测量值与标称值吻合, 其比值在0.75—1.02之间 (见表3). 这一结果表明, 利用此系列参考标准, AMS系统能够对 $^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf}$ 在 1.63×10^{-6} — 3.45×10^{-10} 范围内的样品进行准确测定.

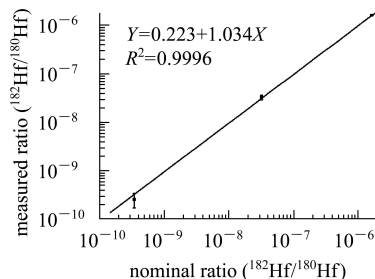


图1 ^{182}Hf 参考标准的 $^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf}$ 测量值与标称值之间的线性关系

表3 系列参考标准测量值与标称值

样品	$^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf}$	$^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf}$	比值=测量值/ 标称值
	标称值	测量值	
S3	3.45×10^{-10}	$(2.60 \pm 0.86) \times 10^{-10}$	0.75 ± 0.25
S2	3.22×10^{-8}	$(3.30 \pm 0.35) \times 10^{-8}$	1.02 ± 0.11
S1	1.63×10^{-6}	$(1.63 \pm 0.01) \times 10^{-6}$	1 ± 0.01

4 结果与讨论

我们研制了同位素比($^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf}$)的标称值分别为 $(1.63 \pm 0.01) \times 10^{-6}$, $(3.22 \pm 0.26) \times 10^{-8}$, $(3.45 \pm 0.32) \times 10^{-10}$ 的3个 ^{182}Hf 参考标准. 在参考标准研制中, 对同位素比的TIMS测定方法进行了研究, 建立了阴离子交换法排除W的化学分离流程, 并且确定了 HfF_4 的研制流程. 同时, 对 ^{182}Hf 的AMS测量也做了很多相关研究工作, 包括: 束流的传输, 同位素和同量异位素的探测和鉴别, 建立了 ^{182}Hf 的AMS测量方法, 测量了系列参考标准和实际样品. 测量结果显示参考标准的AMS测量值与标称值呈良好的线性, 且参考标准标称值的不确定度小于10%, 可以满足 $^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf} > 10^{-10}$ 的AMS测量需求.

为了进一步提高测量灵敏度, 样品化学去W的流程需进一步优化, 下一步将在样品中加入W的富集同位素 ^{186}W 来载带样品中的 ^{182}W , 从而提高去污因子. 在化学流程能将样品中的W降到 10^{-8} 的前提下, 经过分离流程后的样品中加入适量的富集度为96.7%的 ^{186}W 再经过一次分离流程, 估计可以将 ^{182}W 的含量至少再降低10倍, 为 ^{182}Hf 的AMS高灵敏度测量奠定基础.

参考文献(References)

- Vockenhuber C, Oberli F, Bichler M et al. Phys. Rev. Lett., 2004, **93**: 172501-1—4
- Vockenhuber C, Bichler M, Golser R et al. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect., 2004, **B223—224**: 823—828
- Norman E B, Schramm D N. Nature, 1983, **304**: 515—517
- Lee D-C, Halliday A N. Nature, 1995, **378**: 771—778
- WING J, Swartz B A, Huizenga J R. Phys. Rev., 1961, **123**: 1354—1355
- YANG X J, Pin C. Analytica Chimica Acta, 2002, **458**(2): 375—386
- QIU Jiu-Zi, YIN Xin-Yi, HE Ming et al. HEP & NP, 2005, **29**(7): 648—650 (in Chinese)
(仇九子, 寅新艺, 何明等. 高能物理与核物理, 2005, **29**(7): 648—650)
- JIANG Song-Sheng. Physics, 1985, **14**(8): 481 (in Chinese)
(蒋菘生. 物理, 1985, **14**(8): 481)
- ZHANG Chun-Hua, DENG Hui, ZHANG Ge et al. J. Chin. Mass Spectr. Soc., 2004, **25**(z1): 169—170 (in Chinese)

- (张春华, 邓辉, 张舸等. 质谱学报, 2004, **25**(z1): 169—170)
- 10 YIN Xin-Yi, JIANG Shan, HE Ming et al. Nucl. Technol., 2006, **29**(1): 15—18 (in Chinese)
(寅新艺, 姜山, 何明等. 核技术, 2006, **29**(1): 15—18)
- 11 Bowman J D, Heffner R H. Nucl. Instrum. Methods, 1978, **148**: 503
- 12 HE Ming. The Time of Flight for the Mass Identification of Heavy Nuclides in AMS, Master thesis, China Institute of Atomic Energy, 1995. (in Chinese)
(何明. 加速器质谱学中鉴别重离子质量的飞行时间法建立. 硕士研究生论文, 中国原子能科学研究院, 1995)
- 13 HE Ming, JIANG Shan, JIANG Song-Sheng et al. Atom. Energy Sci. and Tech., 1997, **31**(4): 301 (in Chinese)
(何明, 姜山, 蒋菘生等. 原子能科学技术, 1997, **31**(4): 301)
- 14 QIU Jiu-Zi, JIANG Shan, HE Ming et al. Nucl. Instrum. Methods, 2007, **B259**(1): 246—249
- 15 QIU Jiu-Zi. Research on Detection Method of ^{182}Hf with Accelerator Mass Spectrometry, Doctor thesis, China Institute of Atomic Energy, 2006 (in Chinese)
(仇九子. 用加速器质谱测量 ^{182}Hf 的方法研究. 博士研究生论文, 中国原子能科学研究院, 2006)

Preparation of ^{182}Hf AMS Standard Sample and Test on HI-13 Tandem AMS*

YIN Xin-Yi^{1,1)} HE Ming¹ DONG Ke-Jun¹ QIU Jiu-Zi¹ WU Shao-Yong¹ ZHANG Jin-Song²
ZHANG Chun-Hua² ZHENG Yun² GUAN Yong-Jing¹ JIANG Shan^{1,2)}

1 (Department of Nuclear Physics, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)
2 (Nuclear Power Institute of China, Sichuan, Jiajiang 610005, China)

Abstract The preparation and accelerator mass spectrometry (AMS) measurements of a series of ^{182}Hf AMS calibration standards are described in this paper. The preparation consists of five processes, the synthesis of the initial $^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf}$ standard sample by double neutron capture reaction of ^{180}Hf , the accurate measurement of this standard for isotopic ratio with thermal ionization mass spectrometry (TIMS), the chemical separation of isobaric interference ^{182}W , the sequential dilution of the initial standard, and the preparation of HfF_4 . The value of $^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf}$ in the initial $^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf}$ standard was obtained with TIMS to be $(1.63 \pm 0.01) \times 10^{-6}$. Chemical separation and purification procedures were developed and applied in the preparation of all $^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf}$ standards for the removal of major isobaric interference nuclide ^{182}W . As a result, three ^{182}Hf AMS standards with $^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf}$ ratios of $(1.63 \pm 0.01) \times 10^{-6}$, $(3.22 \pm 0.26) \times 10^{-8}$, $(3.45 \pm 0.32) \times 10^{-10}$ were obtained. AMS measurements of these standard samples were performed and good linearity was obtained in a plot of AMS results vs nominal values for $^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf}$ ranging from 1.63×10^{-6} to 3.45×10^{-10} .

Key words ^{182}Hf , standard sample, accelerator mass spectrometry (AMS), thermal ionization mass spectrometry (TIMS), isobar

Received 28 November 2006

* Supported by National Natural Science Foundation of China (10576040)

1) E-mail: zyxy_mm@163.com

2) E-mail: jiangs@ciae.ac.cn