

基于紧凑型加速器质谱系统的²³⁶U 分析技术

李建良, 赵庆章, 何明, 修诚利, 张文慧,
包轶文, 李康宁, 苏胜勇, 郭巍

(中国原子能科学研究院, 北京 102413)

摘要: 近年来, 长寿命放射性核素²³⁶U 逐渐发展成为地球化学和海洋学研究中强有力的示踪剂。本研究基于中国原子能科学研究院(CIAE)自主研制的紧凑型加速器质谱(AMS)装置分析²³⁶U 及其同位素。通过对系统传输技术、粒子探测技术以及本底排除技术的优化, 建立了基于紧凑型 AMS 的²³⁶U 测量方法, 并对测量性能进行分析, 确定了²³⁶U 的丰度灵敏度以及狭缝设置等因素的影响。经铀标准样品验证, 测量丰度灵敏度²³⁶U/²³⁸U 可达 10^{-15} 量级, 测量精度达 1%。结果表明, CIAE 紧凑型 AMS 系统具备在低能条件下快速、稳定、高灵敏分析铀样品的能力, 为开展²³⁶U 在核应急、核保障以及环境示踪等方面的应用奠定了基础。

关键词: 加速器质谱(AMS); 紧凑型;²³⁶U; 分析技术

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2025)05-0627-10

DOI: 10.7538/zpxb.2024.0214

CSTR: 32365.14.zpxb.2024.0214

Analysis of ²³⁶U and its Isotopes by a Compact Accelerator Mass Spectrometry Device

LI Jian-liang, ZHAO Qing-zhang, HE Ming, XIU Cheng-li, ZHANG Wen-hui,

BAO Yi-wen, LI Kang-ning, SU Sheng-yong, GUO Wei

(China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

Abstract: The long-lived rare radionuclide ²³⁶U has become a powerful tracer in geochemical and oceanographic studies in recent years. In the study, ²³⁶U and its isotopes were analyzed by the compact accelerator mass spectrometry (AMS) device independently developed by the China Institute of Atomic Energy (CIAE). The device mainly divides into ion source and elicitation system, injection system, acceleration and stripping system, high-energy analysis system and the ion detection system, which can measure a variety of nuclides such as ¹⁴C, ²⁶Al, ¹²⁹I, ²³⁶U, ²³⁹Pu and so on under low-energy conditions. Compared with the previous generation of device at CIAE, in the air-insulated AMS, the footprint of the entire system has been halved to $(6.8 \times 3.3) \text{ m}^2 = 22 \text{ m}^2$ based on the central beamline. Through the optimisation of the system transmission, particle detection and background exclusion, ²³⁶U measurement using the compact AMS device was established, and its measurement performance was investigated. The helium stripping technique was adopted, and the appropriate gas thickness was determined by stripping gas scanning, which realised the efficient transmission of ²³⁸U³⁺ with a transmission efficiency of 35%. A new Bragg-type gas detector was used to measure trace nuclides

such as ^{236}U . The detector fully utilised its signal amplification function, and its signal-to-noise ratio was improved to achieve the detection of low-energy heavy ions. The source of the background for ^{236}U measurement was thoroughly studied, and the exclusion of molecular and isotopic background was achieved. The background of ^{236}U measurement was determined by scanning the electrostatic analyser and the magnet on the high-energy side, and the measurement background can be stably less than 2.5×10^{-14} . The abundance sensitivity of ^{236}U was determined using an indirect measurement method, and the effect of factors such as slit settings was discussed. After the verification of uranium standard samples, the abundance sensitivity of $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ during the measurement reaches 10^{-15} , and the measurement accuracy reaches 1%. The results showed that the low-energy compact AMS device has unique advantages in heavy nuclides measurement, such as high sensitivity, good safety, low operating cost, and can rapidly analyse uranium samples with low background and minimal sample usage. This system lays a solid foundation for the application of ^{236}U in nuclear emergencies, nuclear safeguards and environmental tracing.

Key words: accelerator mass spectrometry (AMS); compact; ^{236}U ; analysis techniques

^{236}U 是一种长寿命放射性核素,其半衰期为 $T_{1/2}=2.342 \times 10^7$ a, 在自然界中含量极微。 ^{236}U 主要通过 ^{235}U 俘获 1 个中子产生,在 ^{235}U 、 ^{238}U 存在的环境中,由于 $^{235}\text{U}(n, \gamma)^{236}\text{U}$ ($\sigma=86.7$ b) 和 $^{238}\text{U}(n, 3n)^{236}\text{U}$ ($\sigma=0.4$ b) 的天然核反应,形成了超痕量的 ^{236}U ^[1]。据估计,地壳中 ^{236}U 的天然存量约为 30 kg^[2]。人工 ^{236}U 主要产生于核反应堆和核武器中,其人为中子通量远高于自然水平。人工 ^{236}U 的总存量约为 10^6 kg, 部分是 1945~1980 年间进行的大气层核武器试验释放到环境中,而后在全球范围内沉降;此外,核燃料后处理设施和核电厂事故也会在局部地区产生额外的放射性核素。 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比值因核源材料的性质和中子辐照历史的不同而有很大差异,因此可作为放射源识别的有力指纹。例如,在切尔诺贝利事故释放的热颗粒中, $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 的同位素比值约为 1×10^{-3} ^[3];而受全球沉降物污染的环境样本中,该比值大多在 $10^{-8} \sim 10^{-9}$ 之间^[4-7]。

与依靠特定间接信息的分析技术相比,加速器质谱(AMS)能直接记录原子个数,具有排除分子离子干扰以及鉴别同量异位素、多电荷态离子等优势,比常规分析技术和普通质谱仪器具有更高的灵敏度^[8-9]。AMS 对 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 的测量灵敏度可低至 10^{-15} , 检测限达 0.1 fg, 目前利用 AMS 已实现准确测定小样本(1 L)海水中的 ^{236}U ^[10]。AMS 技术的发展使得长寿命稀有铀同位素 ^{236}U 和 ^{233}U ($t_{1/2}=159$ ka) 逐渐成为地球化学和海洋学研究中新的有力示踪剂^[11-13]。

自 2000 年以来,紧凑型、低能量 AMS 开始用于测量锕系元素^[14-16],其性能可与大型、复杂的 AMS 系统相媲美^[15]。近些年来,多项技术的进步推动了紧凑型 AMS 系统的突破(特别是重离子探测方面),主要包括粒子探测技术的进步^[17-18]、氦剥离技术的实施^[19-20]以及低能量 AMS 系统专用模拟工具的开发^[21-22]。

中国原子能科学研究院(CIAE)自主研发的紧凑型多核素 AMS 装置可在低能条件下测量 ^{14}C 、 ^{26}Al 、 ^{129}I 、 ^{236}U 、 ^{239}Pu 等多种核素,与上一代装置——空气绝缘型 AMS 相比,整个系统的占地面积减小了一半,按照束流中线计算为 $6.8 \text{ m} \times 3.3 \text{ m}=22 \text{ m}^2$ 。本工作将基于此 AMS 装置,开展 ^{236}U 及其同位素的分析研究。

1 装置及基本设施

1.1 装置系统介绍

CIAE 紧凑型多核素 AMS 装置整体结构示于图 1, 主要分为离子源及引出系统、注入系统、加速与剥离系统、高能分析系统以及离子探测系统。

NS1-1 型铯溅射负离子源^[23]及其配套的引出与传输聚焦装置可将样品电离成负离子并引出(工作电压约 60 kV), 然后传输到注入系统。由 90° 球面型静电分析器(ESA)和 90° 二极磁铁(偏转半径均为 650 mm)组成的高分辨磁电双聚焦质量分析器可将不同质量的负离子束分别注入加速器。

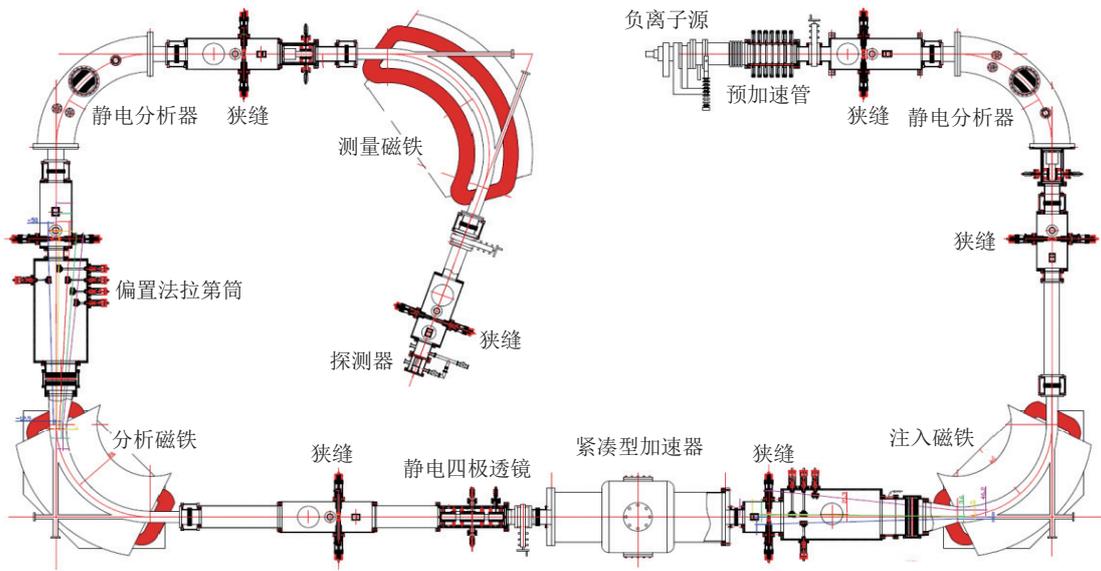


图1 紧凑型 AMS 系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of compact AMS system

加速与剥离系统为整个装置的核心部分,其结构示于图2。攻克的关键技术包括高压的绝缘与馈入、剥离气体的馈入与分布控制及间隙加速与聚焦技术。紧凑型串列加速器总长度约1.1 m,终端电压实际可达260 kV,采用无加速管的间隙加速方式且加速间隙可调。高压终端包含剥离管,其中的剥离气体可将入射负离子转化为多电荷态正离子,并将分子离子瓦解。加速器之后的静电三单元四极透镜可对不同的分子解离产物及电荷态进行最佳聚焦,从而使目标核素与系统高能端的离子光学条件相匹配。

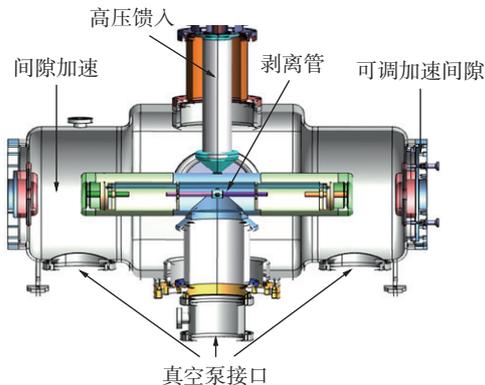


图2 加速与剥离系统结构示意图

Fig. 2 Schematic structure of acceleration and stripping system

剥离系统采用差分泵的结构形式,流导管和剥离管内径根据束流接受度和发散度设计成阶

梯形状,这可以使剥离管中心具有较高的气压,剥离气体达到足够的有效厚度,同时降低其对加速区域真空的影响,显著减少电荷交换过程^[24]。为使加速器结构更加紧凑,气体馈入部分利用微孔管将剥离气体从地电位输入到260 kV高电位,通过针阀精确调节地电位处的输入气压大小,以实现剥离系统气体厚度的设定。

高能端的分析采用2个二极磁铁($\Phi=90^\circ$, $r=650$ mm和 $\Phi=110^\circ$, $r=700$ mm)与中间1个静电分析器($\Phi=90^\circ$, $r=650$ mm)的结构设计,可对正离子的能量(E/q)、动量(p/q)选择后将其传输到探测器,即在过去常用的电磁双分析器结构的基础上再加1块测量磁铁,以提高系统的质量分辨能力。在分析磁铁之后的分析室中放置6个可移动的偏置法拉第杯(FC),用于测量AMS设置中各种稳定或高丰度核素的离子束流。其中,4个FC位于中心光束轴的内侧,用于测量¹²C、¹³C、¹²⁷I等核素;2个FC位于外侧,用于测量²³⁵U(此时中心光束轴为²³³U测量状态)、²³⁸U和²⁷Al等核素。

稀有核素的探测由实验室自主研发的类布拉格型气体探测器进行,该探测器结构简单、信噪比高,可对信号适当放大以实现低能重离子的探测,其结构与实物示于图3^[25]。

所有磁铁均配备了霍尔探针,可实时监测磁场的变化情况。在系统的7个焦点处设置了狭

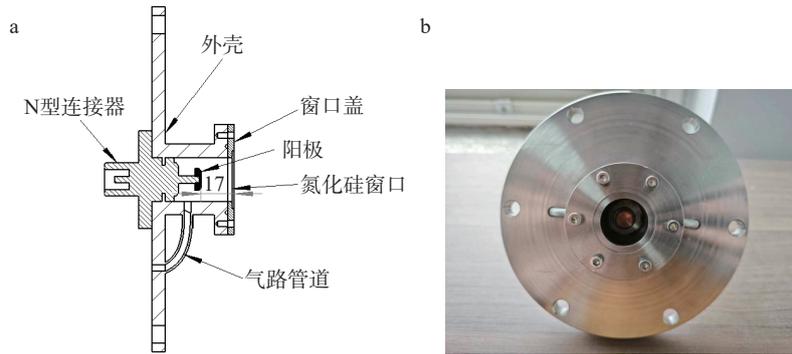


图3 类布拉格型气体探测器结构图(a)和实物图(b)

Fig. 3 Structure diagram (a) and physical image (b) of the Bragg-type gas detector

缝(S1~S7),并配置可移动的中心法拉第杯,以便观测各个阶段的传输效率。整个测量过程由自主研发的AMS控制系统辅助完成。

1.2 样品材料及相关设施

本研究所用的 Vienna-KkU 标准样品源于 1910 年前从 Joachimsthal(现为捷克共和国的 Jachymov)矿石中分离出来的纯硝酸铀酰,因此预计不含人工 ^{236}U ,其同位素比值为 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}=(6.98\pm 0.32)\times 10^{-11}$ ^[26]。将该材料在高温下燃烧生成 U_3O_8 ,并与氧化铁混合后压入铝制靶锥,铀与铁的质量比为 1:1.14。该样品为实验室早期的历史库存,储存良好。

本工作使用已制备好的靶锥,目前各 AMS 实验室大多在铀样品中掺入钨粉以增强导电性,将来制备样品时可进行此处理。所用靶锥在实验前需仔细清洗,分析不同类型样品时使用多个靶盘,以防止交叉污染。

每个靶盘有 40 个靶位,离子源采用伺服电机驱动阴极靶盘旋转的换靶方式,通过 FX5U-64MT/ES 可编程逻辑控制器(PLC,三菱公司产品)进行靶位控制,具有连续换靶、顺逆方向微调的功能^[23]。相比于压缩气体驱动的传统换靶方式,此设计缩小了离子源体积,提高了换靶速度,减少了换靶过程中的机械振动和误差累积,换靶定位的稳定性和精确性得到较大提高。

2 ^{236}U 分析技术研究

本研究的所有测量均在 CIAE 建造和安装的紧凑型多核素 AMS 系统上进行,实验过程始终保持温度、湿度在特定范围内。分析铀同位素(亦包括其他锕系核素)时,终端电压设置为约

230 kV。考虑到约 60 kV 的离子源电位及氧化物注入时产生的分子破碎,锕系核素离子的剥离能量约为 270 keV。

2.1 系统传输技术

铀的电子亲和势较小,原子负离子引出效率较低,故采用 UO^- 负离子的引出形式。离子通过剥离气体时,不同电荷态的剥离概率及散射损失是实现高效传输的主要限制因素,在很大程度上受剥离气体的影响。对于本工作而言,氦气是较理想的剥离气体。

氦气的电离电位($I_p=24.6\text{ eV}$)高于氩气($I_p\leq 16\text{ eV}$)等气体,可将入射离子剥离到更高电荷态,使其加速到更高能量,从而使束斑和发散度减小,并降低散射和电荷交换截面。具体而言,低能量下,铀离子在氦气中的电子俘获截面低于电子损失截面, U^{3+} 的产率相较于其他气体会更高,此时在高端选择剥离概率最高的 3+ 电荷态铀离子进行传输。

离子通过介质时产生的角度(θ)和能量歧离(δ)会造成散射损失,从而影响系统传输,其大小可用下式衡量^[27]:

$$\overline{\theta^2} = \frac{2\pi z^2 Z^2 e^4}{E^2} (NL) \ln \frac{a_0 E}{e^2 z Z^{4/3}} \quad (1)$$

$$\delta^2 \approx 4\pi z^2 e^4 NZL \quad (2)$$

式中, z 和 Z 分别为入射离子和靶核的原子序数; e 为电子电荷; E 为离子能量; NL 为单位面积上的靶原子数,与靶的厚度有关; a_0 为玻尔原子半径。

对低能重离子而言,角度和能量的离散尤为显著,氦气的原子序数较小,有利于降低歧离现象的影响。使用 SRIM 程序模拟计算铀离子在氦气和氩气中散射损失^[19]的结果示于图 4,剥离

管的接受度设定为 14 mrad。该模拟主要考虑角度离散的影响,使 2 种剥离气体分别达到铀离子所需的有效厚度。结果表明,不同能量下氦气中的散射损失均明显小于氩气。

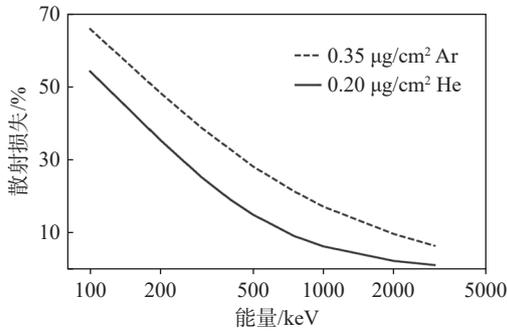


图 4 铀离子在氦气和氩气中因角度散射造成的损耗
Fig. 4 Losses of uranium ions due to angular scattering in helium and argon gases

在约 270 keV 剥离能量下对²³⁸U 进行传输效率测量,实验过程中适当放大狭缝宽度以减少束流损耗。在改变氦剥离气体压强(剥离扫描)的同时,记录 3+电荷态的传输效率(图 5 中黑色部分),即计算分析磁铁后 FC 处²³⁸U³⁺束流与注入磁铁后 FC 处²³⁸U⁰束流的比值。这反映了目标核素从低能端至高能端的传输效率,每个焦点处设有法拉第杯,可观测各部分的束流损失。随着剥离气体密度的增加,加速器电压略微调整,以补偿增加的能量损失。

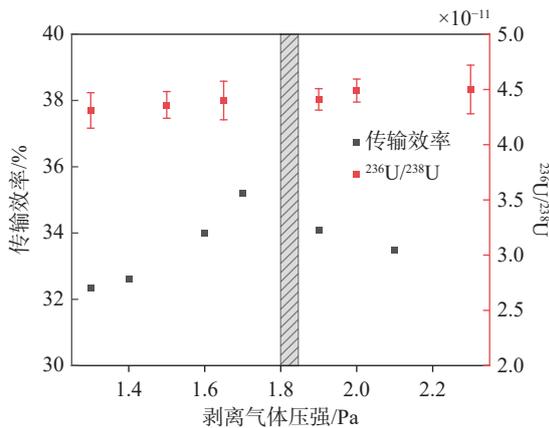


图 5 传输效率与²³⁶U/²³⁸U 测量
Fig. 5 Transmission and ²³⁶U/²³⁸U measurement

所记录的气压为机械泵口的总气压,可用于衡量剥离气体的压强及有效厚度。因为设备限制,无法大幅度更改气压,但根据以往的工作经

验,气压在 1.2~2.4 Pa 之间时,测量结果具有较高的分析价值,因此重点关注此区间的检测结果即可。

通过测得的传输效率对 U³⁺的电荷态产率(剥离几率)进行估算,最佳的传输效率为 35.2%,结合紧凑型加速器设计时预期的散射损失,估计电荷态产率约为 40%。这一过程只考虑了角度离散,而没有考虑可能存在的能量歧离,所以在此剥离能量下,实际的 3+电荷态产率可能更高。该数据与澳大利亚核科技组织(ANSTO)、苏黎世联邦理工学院(ETH)等国际 AMS 实验室所得的结论基本一致^[28]。

图 5 阴影区域代表²³⁶U 分析时理想的剥离气体压强,将其作为常规测量时的标准设置,所选择的剥离气压略大于最佳传输效率处的值,以充分抑制可能的分子本底(²³⁵UH)。图 5 中红色部分为剥离气体扫描过程中记录的²³⁶U/²³⁸U 测量值,变化趋势并不明显。理论上,剥离气压较低时会产生分子本底,气压较高时散射本底会明显增加。这是因为实验所选的气压范围不够宽,且 10⁻¹¹ 量级的²³⁶U/²³⁸U 比值远低于本装置 10⁻¹⁵ 量级的测量灵敏度。

2.2 粒子探测技术

分析铀同位素时,²³⁸U、²³⁵U 等高丰度核素可由法拉第杯测得其束流值,而²³⁶U、²³³U 等痕量核素需沿中心光束轴传输到探测器中进行测量。²³⁵U 的测量可在高能侧保持²³³U 测量状态下注入²³⁵U,而后由偏置 FC 测得,偏置 FC 的位置与²³⁶U/²³⁸U 测量相同。注入磁铁、高能侧静电分析器、分析和测量磁铁后的狭缝宽度均设置为±2 mm,并将其作为分析铀同位素的标准设置。传入探测器中的 U³⁺不涉及伴随粒子(磁刚度、电刚度相同,电荷态不同)的干扰,到达探测器时的能量约为 0.9 MeV,要实现如此低能量的重离子探测,需充分发挥探测器的信号放大功能,提高信噪比。为尽可能降低重离子的入射损失,使用面积为 4×4 mm²、厚度为 30 nm 的 Si₃N₄ 薄膜作为探测器入射窗。

向探测器腔体中充入高纯异丁烷气体(99.99%),探测器阳极施加 500 V 电压,同时将前置放大器直接连接到探测器阳极以降低输入电容和电缆耦合等产生的电子学噪音。此时,探测器内部的电场呈梯度分布,阳极附近的电场强度比入射窗

口处高约 20 倍,使得电子在阳极附近发生倍增,示于图 6。常规测量时,异丁烷的气压设置为约 16 hPa,使电离出的正离子与阳极保持一定距离,以避免其对阳极产生过多干扰。这是在调试过程中确定的最佳参数,此时,探测器内部各处的约化场强(E/P)可提供良好的信号放大功能与能量分辨率。

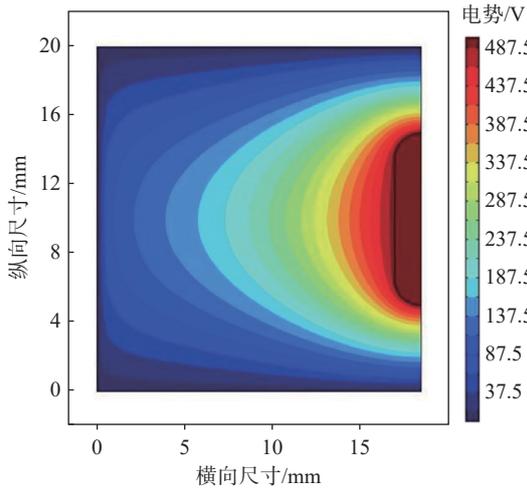


图 6 类布拉格探测器内部的电场分布

Fig. 6 Electric field distribution of inside the Bragg-type detector

采用 AMETEK ORTEC 多通道分析软件 MAESTRO 对 ^{236}U 能谱进行实时记录,以实现 $^{236}\text{U}^{3+}$ 的探测,结果示于图 7。测试过程中,噪声信号始终保持在 30 道以下,能够与测量能谱明显区分而不产生干扰。该噪声信号已通过设置电子学的阈值排除(ORTEC 542),因此在图 7 中没有显示。

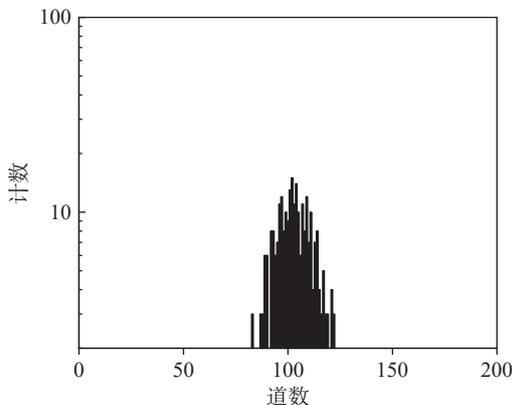


图 7 $^{236}\text{U}^{3+}$ 测量能谱

Fig. 7 Energy spectrum of $^{236}\text{U}^{3+}$

2.3 本底排除技术

关于干扰本底的来源, ^{236}U 的 AMS 测量不涉及原子同量异位素的干扰,分子本底(分子同量异位素)在加速器中被剥离介质瓦解而得到抑制,邻近质量同位素(^{235}U 、 ^{238}U)的散射本底依然会存在一定程度的干扰。与 $^{236}\text{U}^{16}\text{O}$ 质量相同的分子(如 $^{235}\text{U}^{17}\text{O}$ 或 $^{235}\text{U}^{1}\text{H}^{16}\text{O}$),以及邻近质量 $^{235}\text{U}^{16}\text{O}$ 束流上的拖尾,可使 ^{235}U 与 ^{236}U 一起注入加速器; ^{238}U 也可作为分子同量异位素 $^{238}\text{U}^{14}\text{N}$ 或 $^{238}\text{U}^{16}\text{O}$ 强束流的拖尾注入。注入的分子在剥离器中瓦解后, ^{235}U 和 ^{238}U 离子经过加速间隙中的电荷交换,再经过高能侧的散射过程,便会到达探测器造成干扰。

为详细研究 ^{236}U 测量的本底来源,在标准设置的 ^{236}U 测量状态下,分别对高能静电分析器(HE-ESA)和测量磁铁进行扫描,结果示于图 8、9。HE-ESA 扫描结果表明,在静电分析器对离子进行选择后, ^{235}U 和 ^{238}U 都是可能的本底源(根据其拖尾趋势可能会对 ^{236}U 测量造成干扰)。图 8 中, ^{235}U 、 ^{238}U 峰的位置与通过狭缝的离子对应,其动量和电荷之比(p/q)与 ^{236}U 大致相同。测量 ^{236}U 时,即使缝隙宽度较小,散射 ^{235}U 和 ^{238}U 离子的拖尾仍可能进入测量磁铁并到达探测器中。

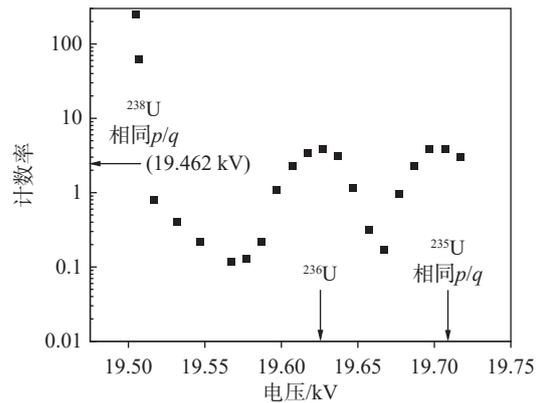


图 8 ^{236}U 测量状态下的 HE-ESA 扫描

Fig. 8 HE-ESA scanning for ^{236}U

扫描测量磁铁表明,散射 ^{238}U 离子的本底影响被明显削弱,根据其拖尾趋势到 ^{236}U 位置上可忽略不计,表明了高能侧安装第 2 块磁铁(测量磁铁)的必要性。较为明显的本底源是 ^{235}U ,其进入测量磁铁时的能量与电荷之比(E/q)同 ^{236}U

大致相同, 散射拖尾可能会进入探测器而被误认为是²³⁶U。因此, 要达到较高的本底抑制水平, 需对测量磁铁进行仔细调节, 以减少²³⁵U尾部对²³⁶U的影响。结合 Vienna-KkU 样品 ²³⁶U/²³⁸U 的标称值 6.98×10^{-11} , 得到归一化的 ²³⁶U/²³⁸U, 示于图 9。若采取高斯拟合方式可能会低估本底水平, 故通过推断²³⁵U尾部的指数递减趋势(图中的红色虚线)对该本底进行较为保守的估计, 得出散射本底最大估值为 2.5×10^{-14} 。需要注意的是, 该估值非常保守, 因为按指数估计²³⁵U拖尾的形状很可能会高估此本底贡献, 可以推断测量本底稳定小于该水平。

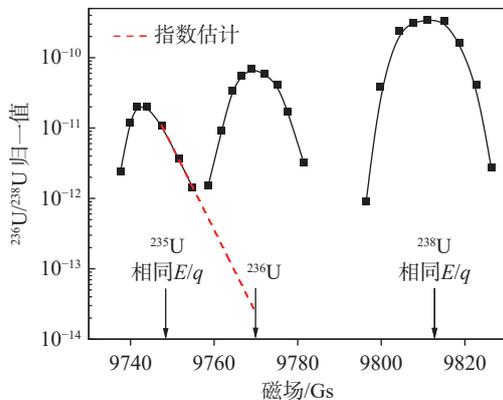


图 9 ²³⁶U 测量状态下的磁铁扫描
Fig. 9 HE magnet-2 scanning for ²³⁶U

3 测量性能

3.1 丰度灵敏度

由于没有完全不含²³⁶U的铀空白材料, 故无法直接确定其测量时的丰度灵敏度 ²³⁶U/²³⁸U。Vienna-KkU 样品是实验室可获得的最²³⁶U/²³⁸U 比值最低的标准材料, 因此将其用于灵敏度分析和所有本底扫描过程。

本工作采用间接测量方法来确定²³⁶U的灵敏度, 该方法在 ETH 等^[10]的 AMS 实验室中也得到应用: 利用“²³⁹Pu”测量时, AMS 系统排除²³⁸U 高能拖尾的能力, 即测量因大量²³⁸U 束流的存在而引起的下一个更高质量数(²³⁹X)上的本底。假设所用样品不含任何可探测到的²³⁹Pu, 则质量数 239 位置上的计数一定是由²³⁸U(或极少量的²³⁸UH 分子)的拖尾、散射等引起的。在这种情况下, ²³⁹X/²³⁸U 可用来衡量²³⁵U 在质量数 236 上引起的干扰, 再结合 ²³⁵U/²³⁸U 的天然丰度

比(0.72%), 可估算出²³⁶U/²³⁸U 的测量本底。这种方法基于 3 个基本假设: 1) 分析的样品材料不含可探测到的²³⁹Pu; 2) 所有导致质量数 239 上本底(源自²³⁸U)的过程与导致质量数 236 上本底(源自²³⁵U)的过程相同; 3) 样品的²³⁵U/²³⁸U 比值在自然水平范围内。

为保证不受真实存在的²³⁹Pu 影响, 实验过程中只使用 Vienna-KkU 标准样品进行测试, 因为该材料中的钷通过化学净化被有效抑制到²³⁹Pu/²³⁸U 在 10^{-15} 以下^[29]。实验过程中多次对²³⁵U、²³⁸U 束流值进行观测、对比, 符合²³⁵U/²³⁸U 在 0.72% 左右的天然丰度比。

为研究²³⁸U 在质量数 239 上引起的本底以及狭缝的影响, 在不同狭缝设置下对测量磁铁进行扫描。将系统参数设置到测量²³⁹X 的状态, 通过扫描磁场分析本底的情况, 结果示于图 10。

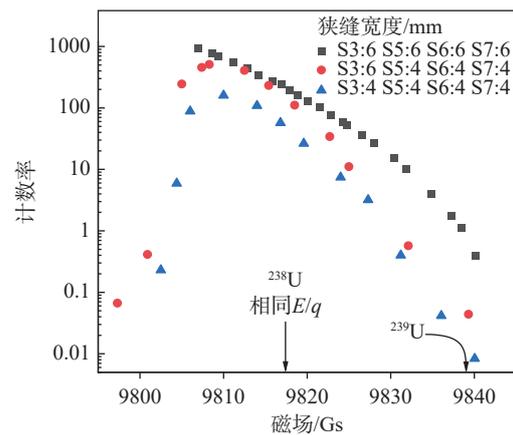


图 10 不同狭缝设置下对²³⁹X 的磁铁扫描
Fig. 10 HE magnet-2 scanning for ²³⁹X at different slit widths

观察不同狭缝设置下的情况, 测量磁铁能够稳定压低本底 3~4 个量级, 当狭缝宽度较大时, 仍有较多²³⁸U 会散射到²³⁹X 的位置上。调节注入狭缝 S3 可显著降低散射本底, 这与 ETH 实验室的结果一致, 即注入狭缝 S3 的变化对灵敏度有显著影响, 但对高能侧的传输没有影响^[10]。狭缝 S3 的设置极为关键, 不仅可以防止其他铀同位素的拖尾注入, 还可以减少氢化物(²³⁵UH)的注入。这一本底来源或许与样品来源及制备流程有关, 有待深入研究。²³⁸U 的尾迹形状与图 9 中本底扫描时²³⁵U 的尾迹形状相似, 可对假设(2)进行验证。

在灵敏度测量(²³⁹X/²³⁸U)和标准 ²³⁶U/²³⁸U 设

置之间顺序切换,多次交替测量,从而计算出标准归一化的丰度灵敏度(cps:每秒计数):

$$\left(\frac{^{236}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right)_{\text{norm}} = \frac{\text{cps}(^{239}\text{X})}{\text{cps}(^{238}\text{U})} \times \frac{(^{236}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{nominal}}}{(^{236}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{measured}}} \times 0.72\% \quad (3)$$

多次重复测量以尽可能减小统计误差,根据式(3)计算出结果约为 3×10^{-15} ,表明 ^{236}U 理论上的丰度灵敏度为 10^{-15} 量级。

3.2 标准样品测量结果、探测器效率、测量精度

在标准测量设置下对2组平行标准样品分别进行多次重复测量,每次测量60 s,结果列于表1。靶锥基体材料氧化铁在多次测量下的 ^{236}U 计数均为0,表明此基体材料的加入并未引入多余的本底干扰。

表1 标准样品测量结果

Table 1 Measurement results of standard samples

样品 Sample	$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 测量值 Measured value of $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$
Vienna-KkU-1	4.50×10^{-11}
Vienna-KkU-2	4.45×10^{-11}
氧化铁	0

结合样品 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 的标称值 6.98×10^{-11} ,约有65%的 ^{236}U 在探测器中被记录(亦包含其他系统误差),符合探测器设计预期。与国际上其他AMS实验室相比,探测器中的损失依然较高,这可能与所使用的氮化硅窗口尺寸较小(4 mm×4 mm)有关。维也纳大学AMS实验室(VERA)在对Vienna-KkU样品的常规测试中,选取10 mm×10 mm氮化硅窗口时,探测器效率达到90%;选取14 mm×14 mm氮化硅窗口时,探测器效率高于90%;而在5 mm×5 mm窗口中,该效率下降到70%^[26]。

选取实验条件相近的K次测量进行精度计算,测量结果平均值的标准偏差可用来描述平均值的不确定度,由多次测量平均值的标准偏差($\sigma_{\bar{N}}$)与平均值(\bar{X})的比值得到测量精度($\nu_{\bar{N}}$):

$$\nu_{\bar{N}} = \frac{\sigma_{\bar{N}}}{\bar{X}} \times 100\% = \sqrt{\frac{1}{K(K-1)} \sum_{i=1}^K (X_i - \bar{X})^2 / \bar{X}} \times 100\% \quad (4)$$

精度测量数据列于表2。结果表明,对于 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 在 10^{-11} 量级的样品,测量精度为1.04%,稳定性良好。

表2 精度测量数据

Table 2 Data of accuracy measurement

实验次数 Number of experiments	^{236}U 计数率 ^{236}U count rate	^{238}U 束流 ^{238}U beam current/nA	$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ (归一值) Normalized $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$
1	3.48	38.61	4.33×10^{-11}
2	3.70	38.61	4.59×10^{-11}
3	3.40	38.01	4.30×10^{-11}
4	3.50	37.24	4.51×10^{-11}
5	3.63	37.32	4.66×10^{-11}
6	3.35	37.32	4.30×10^{-11}
7	3.48	36.55	4.57×10^{-11}
8	3.68	38.71	4.56×10^{-11}
9	3.74	39.05	4.59×10^{-11}
平均值	—	—	4.49×10^{-11}
平均标准偏差	—	—	4.69×10^{-13}
测量精度/%	—	—	1.04

4 总结与展望

本工作基于CIAE紧凑型多核素AMS系统建立了 ^{236}U 的高灵敏测量方法,并对装置性能进行分析,实现了 $^{238}\text{U}^{3+}$ 的高效传输,传输效率达到35%。 ^{236}U 理论上的丰度灵敏度 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 为 10^{-15} 量级,可以保证测量本底稳定小于 2.5×10^{-14} ,测量精度达1%。研究结果表明,低能量紧凑型AMS系统在 ^{236}U 测量方面具有灵敏度高、安全性好、运行成本低等优势,可快速、低本底地分析 ^{236}U 以及另一痕量铀同位素 ^{233}U ,且样品用量较少。本研究为开展低能量紧凑型AMS在核应急、核保障及环境示踪等方面的应用奠定了基础。未来将进一步优化对 ^{236}U 及其同位素的分析技术,制作小尺寸法拉第杯用于 ^{235}U 、 ^{238}U 束流测量,以考虑铀同位素较小的空间间隔,有助于更好地开展铀同位素的快速交替测量。同时,将建立自然环境中铀的样品制备流程,优化化学分离流程,并开展环境样品的测量与应用研究。

参考文献:

- [1] BU W, ZHENG J, KETTERER M E, HU S, UCHIDA S, WANG X. Development and application of mass spectrometric techniques for ultra-trace determination of ^{236}U in environmental samples—a review[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2017, 995: 1-20.

- [2] STEIER P, BICHLER M, KEITH FIFIELD L, GOLSER R, KUTSCHERA W, PRILLER A, QUINTO F, RICHTER S, SRNCIK M, TERRASI P, WACKER L, WALLNER A, WALLNER G, WILCKEN K M, MARIA WILD E. Natural and anthropogenic ²³⁶U in environmental samples[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2008, 266(10): 2 246-2 250.
- [3] BOULYGA S F, BECKER J S. Determination of uranium isotopic composition and ²³⁶U content of soil samples and hot particles using inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 2001, 370(5): 612-617.
- [4] SAKAGUCHI A, KAWAI K, STEIER P, QUINTO F, MINO K, TOMITA J, HOSHI M, WHITEHEAD N, YAMAMOTO M. First results on ²³⁶U levels in global fallout[J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407(14): 4 238-4 242.
- [5] EIGL R, SRNCIK M, STEIER P, WALLNER G. ²³⁶U/²³⁸U and ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu isotopic ratios in small (2 L) sea and river water samples[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2013, 116: 54-58.
- [6] WINKLER S R, STEIER P, CARILLI J. Bomb fall-out ²³⁶U as a global oceanic tracer using an annually resolved coral core[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2012, 359: 124-130.
- [7] CHAMIZO E, LÓPEZ-LORA M, BRESSAC M, LEVY I, PHAM M K. Excess of ²³⁶U in the northwest Mediterranean Sea[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 565: 767-776.
- [8] 窦亮, 何明, 谢林波, 董克君, 武绍勇, 林德雨, 王晓波, 姜山. 加速器质谱测量⁵⁹Ni的方法研究[J]. *质谱学报*, 2013, 34(6): 373-378.
DOU Liang, HE Ming, XIE Linbo, DONG Kejun, WU Shaoyong, LIN Deyu, WANG Xiaobo, JIANG Shan. Measurements of ⁵⁹Ni with accelerator mass spectrometry[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2013, 34(6): 373-378(in Chinese).
- [9] 赵振池, 覃永富, 李嘉浩, 卢慧金, 陈丽莎, 蓝海会, 李琪, 谢彦岑, 李昭梅, 刘明吉, 魏思雨, 亓明丽, 包轶文, 何明, 姜山, 沈洪涛. 小型¹⁴C加速器质谱仪实验条件研究[J]. *质谱学报*, 2020, 41(5): 462-469.
ZHAO Zhenchi, QIN Yongfu, LI Jiahao, LU Huijin, CHEN Lisha, LAN Haihui, LI Qi, XIE Yancen, LI Zhaomei, LIU Mingji, WEI Siyu, QI Mingli, BAO Yiwen, HE Ming, JIANG Shan, SHEN Hongtao. Study on experimental conditions of compact ¹⁴C accelerator mass spectrometer[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2020, 41(5): 462-469(in Chinese).
- [10] CHRISTL M, GAUTSCHI P, MAXEINER S, MÜLLER A M, VOCKENHUBER C, SYNAL H A. ²³⁶U analyses with the ETH Zurich MILEA prototype system[J]. *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research, B*, 2023, 534: 61-71.
- [11] HAIN K, STEIER P, FROEHLICH M B, GOLSER R, HOU X, LACHNER J, NOMURA T, QIAO J, QUINTO F, SAKAGUCHI A. ²³³U/²³⁶U signature allows to distinguish environmental emissions of civil nuclear industry from weapons fallout[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 1 275.
- [12] QIAO J, ZHANG H, STEIER P, HAIN K, HOU X, VARTTI V P, HENDERSON G M, ERIKSSON M, ALDAHAN A, POSSNERT G, GOLSER R. An unknown source of reactor radionuclides in the Baltic Sea revealed by multi-isotope fingerprints[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 823-823.
- [13] CHRISTL M, LACHNER J, VOCKENHUBER C, LECHTENFELD O, STIMAC I, van der LOEFF M R, SYNAL H A. A depth profile of uranium-236 in the Atlantic Ocean[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 77: 98-107.
- [14] STOCKER M, DÖBELI M, GRAJCAR M, SUTER M, SYNAL H A, WACKER L. A universal and competitive compact AMS facility[J]. *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research, B*, 2005, 240(1/2): 483-489.
- [15] WACKER L, CHAMIZO E, FIFIELD L K, STOCKER M, SUTER M, SYNAL H A. Measurement of actinides on a compact AMS system working at 300 kV[J]. *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research, B*, 2005, 240(1/2): 452-457.
- [16] CHAMIZO E, ENAMORADO S M, GARCÍA-LEÓN M, SUTER M, WACKER L. Plutonium measurements on the 1MV AMS system at the centro nacional de aceleradores (CNA)[J]. *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research, B*, 2008, 266(22): 4 948-4 954.
- [17] SUTER M, DÖBELI M, GRAJCAR M, MÜLLER A, STOCKER M, SUN G, SYNAL H A, WACKER L. Advances in particle identification in AMS at low energies[J]. *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research, B*, 2007, 259(1): 165-172.
- [18] MÜLLER A M, DÖBELI M, SUTER M, SYNAL H A. Performance of the ETH gas ionization chamber at low energy[J]. *Nuclear Instrument and Methods in Physics*

- Research, B, 2012, 287: 94-102.
- [19] VOCKENHUBER C, ALFIMOV V, CHRISTL M, LACHNER J, SCHULZE-KÖNIG T, SUTER M, SYNAL H A. The potential of He stripping in heavy ion AMS[J]. *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research, B*, 2013, 294: 382-386.
- [20] SCHULZE-KÖNIG T, SEILER M, SUTER M, WACKER L, SYNAL H A. The dissociation of ^{13}CH and $^{12}\text{CH}_2$ molecules in He and N_2 at beam energies of 80-250 keV and possible implications for radiocarbon mass spectrometry[J]. *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research, B*, 2011, 269(1): 34-39.
- [21] MAXEINER S, SUTER M, CHRISTL M, SYNAL H A. Simulation of ion beam scattering in a gas stripper[J]. *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research, B*, 2015, 361: 237-244.
- [22] SUTER M, CHAMIZO E, MÜLLER A M, SYNAL H A. The relevance of ion optics for the development of small AMS facilities[J]. *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research, B*, 2009, 268(7): 722-725.
- [23] 郭巍, 李康宁, 游曲波, 彭立波, 许波涛, 何明, 胡跃明, 包轶文, 胡畔, 邵斌. 多靶强流铯溅射离子源的研制[J]. *原子核物理评论*, 2022, 39(3): 311-316.
- GUO Wei, LI Kangning, YOU Qubo, PENG Libo, XU Botao, HE Ming, HU Yueming, BAO Yiwen, HU Pan, SHAO Bin. Development of a multi-sample high intensity Cs sputter ion source[J]. *Nuclear Physics Review*, 2022, 39(3): 311-316(in Chinese).
- [24] 何明, 赵庆章, 张文慧, 何洪钰, 包轶文, 胡畔, 苏胜勇, 李康宁, 游曲波, 胡跃明. 加速器质谱及其小型化技术[J]. *原子核物理评论*, 2022, 39(1): 54-64.
- HE Ming, ZHAO Qingzhang, ZHANG Wenhui, HE Hongyu, BAO Yiwen, HU Pan, SU Shengyong, LI Kangning, YOU Qubo, HU Yueming. Accelerator mass spectrometry and its miniaturization technology[J]. *Nuclear Physics Review*, 2022, 39(1): 54-64(in Chinese).
- [25] 修诚利, 张文慧, 赵庆章, 何明, 包轶文, 李康宁, 郭巍, 董鹏伟. 用于小型 AMS 的类布拉格探测器研制[J]. *核电子学与探测技术*, 2024, 44(2): 277-283.
- XIU Chengli, ZHANG Wenhui, ZHAO Qingzhang, HE Ming, BAO Yiwen, LI Kangning, GUO Wei, DONG Pengwei. Development of a bragg-like detector for miniaturized AMS[J]. *Nuclear Electronics and Detection Technology*, 2024, 44(2): 277-283(in Chinese).
- [26] STEIER P, HAIN K, KLÖTZLI U, LACHNER J, PRILLER A, WINKLER S, GOLSER R. The actinide beamline at VERA[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B*, 2019, 458: 82-89.
- [27] 赵庆章, 张文慧, 何明, 修诚利, 郭巍, 李建良, 李康宁, 包轶文, 游曲波, 苏胜勇. ^{239}Pu 的紧凑型 AMS 系统测量技术方法研究[J]. *原子核物理评论*, 2024, 41(1): 426-432.
- ZHAO Qingzhang, ZHANG Wenhui, HE Ming, XIU Chengli, GUO Wei, LI Jianliang, LI Kangning, BAO Yiwen, YOU Qubo, SU Shengyong. The measurement technology method of ^{239}Pu with the developed compact AMS system[J]. *Nuclear Physics Review*, 2024, 41(1): 426-432(in Chinese).
- [28] HOTCHKIS M A C, CHILD D P, FROELICH M B, WALLNER A, WILCKEN K, WILLIAMS M. Actinides AMS on the VEGA accelerator[J]. *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research, B*, 2019, 438: 70-76.
- [29] CHRISTL M, CASACUBERTA N, LACHNER J, MAXEINER S, VOCKENHUBER C, SYNAL H A, GORONCY I, HERRMANN J, DARAOU I, WALTHER C, MICHEL R. Status of ^{236}U analyses at ETH Zurich and the distribution of ^{236}U and ^{129}I in the North Sea in 2009[J]. *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research, B*, 2015, 361: 510-516.

(收稿日期: 2024-12-19; 修回日期: 2025-02-19)