

# 加速器质谱(AMS)测量中<sup>41</sup>Ca标准样品的制备

武绍勇, 姜山, 董克君, 何明, 许国基, 游曲波

(中国原子能科学研究院核物理研究所, 北京 102413)

**摘要:** 简要介绍加速器质谱(MAS)测量样品采用CaH<sub>2</sub>以排除<sup>41</sup>K的干扰。其制备主要包括两步: 首先是CaO与过量的Zr粉混合, 在高温下还原出金属钙, 然后金属钙与氢气在密闭容器中加热反应生成CaH<sub>2</sub>。从金属钙到CaH<sub>2</sub>的转换效率大于90%。

**关键词:** 质谱学; <sup>41</sup>Ca标样制备; 氢化钙(CaH<sub>2</sub>); 加速器质谱计(AMS)

**中图分类号:** O 657. 63; O 652. 4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2002)04-0248-04

<sup>41</sup>Ca的半衰期  $T_{1/2}$  为  $1.04 \times 10^5$  a, 介于<sup>14</sup>C的5730 a和<sup>36</sup>Cl的 $3.01 \times 10^5$  a之间, 可用于考古学、古生物学、海洋学、地质学和生物医学。<sup>41</sup>Ca是宇宙成因核素, 通过中子俘获和碰撞而获得, 也可以进行人工合成  $n(^{40}\text{Ca}, \gamma)^{41}\text{Ca}$ 。<sup>41</sup>Ca作为示踪剂可用来监测生物体内钙的新陈代谢。一些常规的方法如衰变计数法、中子活化分析法和一般质谱方法都因干扰本底太强和样品的需要量太大而难以实现对<sup>41</sup>Ca的测量, 只有当加速器质谱法(AMS)出现以后<sup>41</sup>Ca的测量才成为现实。加速器质谱法测量<sup>41</sup>Ca过程中需要溅射源直接引出可靠并有一定强度钙的负离子束和有效排出同量异位素<sup>41</sup>K的干扰, 氢化钙就能满足上述要求。但是AMS是一种相对测量, 需要标准样品。本工作拟介绍<sup>41</sup>Ca的人工合成和<sup>41</sup>CaH<sub>2</sub>的标准样品制备。

## 1 <sup>41</sup>Ca的人工合成

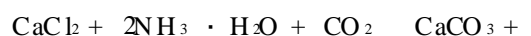
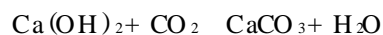
取高纯含钙同位素的<sup>40</sup>CaO(<sup>40</sup>Ca的纯度为99.9%)1g装入石英瓶, 在中国原子能科学研

究院重水堆上照射988h, 热中子通量为 $4.9 \times 10^{13}$ 。照射后的比活度约为 $2.22 \times 10^5$  Bq, 即<sup>41</sup>Ca与<sup>40</sup>Ca的原子数比值约为 $7 \times 10^{-5}$ 。经过二次离子质谱(TMS)测量  $\eta(^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca})$  为 $4.2 \times 10^{-5}$ 。

## 2 系列<sup>41</sup>Ca标准物质的制备

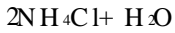
### 2.1 制备CaO的反应机理

经测定, 堆照后的CaO(或CaCO<sub>3</sub>)中的 $\eta(^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca})$ 为 $4.2 \times 10^{-4}$ 。为满足加速器质谱仪测定要求, 进行逐级稀释制备系列<sup>41</sup>Ca标准物质, 自然界中钙的化合物CaCO<sub>3</sub>是比较稳定的, 可做为定量称重形式。<sup>41</sup>Ca的标准物质制备CaCO<sub>3</sub>形式, 在CaCO<sub>3</sub>制备方法和制备工艺中, 一般多采用碳化法和氯化钙碳化法, 它们的反应式分别为:



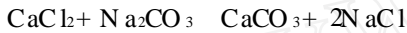
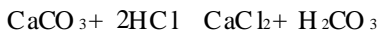
收稿日期: 2002-09-02

作者简介: 武绍勇(1961~), 男(汉族), 北京人, 工程师, 加速器质谱专业



这两种方法对制备工艺中大批生产  $\text{CaCO}_3$  是非常适用的, 成本低。但用于实验室研究性工作制备  $\text{CaCO}_3$  不是很理想, 制备流程比较繁琐, 也有文献报导采用将 Ca 制备成草酸钙, 然后经灼烧转化成  $\text{CaCO}_3$ 。这种制备方法主要应用于含有<sup>41</sup>Ca 的物质不纯, 有杂质干扰情况。当<sup>41</sup>Ca 标准物质已是经纯化过的碳酸钙形式, 没有必要转化为草酸钙, 然后再灼烧为  $\text{CaCO}_3$ 。

比较简单的方法是: 氯化钙与碳酸钠反应, 生成  $\text{CaCO}_3$ , 反应式为:



利用这一化学反应, 可定量制备纯净的碳酸钙。该方法操作简单, 易于掌握, 不会引入其它干扰元素。

## 2.2 实验试剂与材料

所用试剂均为分析纯, 水均为去离子水; 容器和器具均为石英玻璃、塑料和聚四氟乙烯材料制作。

## 2.3 实验步骤与程序

制备<sup>41</sup>Ca 标准步骤如下:

(1) 以  $\text{CaCO}_3$  形式加入稳定同位素 Ca。首先用  $2 \text{ mol/L}$  HCl 将标准物质 ( $^{41}\text{CaCO}_3$ ) 和稳定性  $\text{CaCO}_3$  溶解, 混合, 使之生成  $\text{CaCl}_2$  溶液;

(2) 过量的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  用水溶解, 搅拌后倒入  $\text{CaCl}_2$  溶液中, 充分搅拌均匀 (产生白色  $\text{CaCO}_3$  沉淀);

(3) 将沉淀离心, 弃去上清液, 用水洗沉淀液, 直至取少量  $\text{AgNO}_3$  溶液滴入洗涤液中无白色沉淀产生表明水中已无  $\text{Cl}^-$  离子;

(4) 沉淀过滤于定量滤纸上, 在烘箱内  $100^\circ\text{C}$  下烘干至恒重。称重后, 按称重与理论计算重量之比计算产额。将烘干的  $\text{CaCO}_3$  粉末标准物质装入塑料瓶中备用。

<sup>41</sup>Ca 的系列标准物质的制备流程示于图 1。

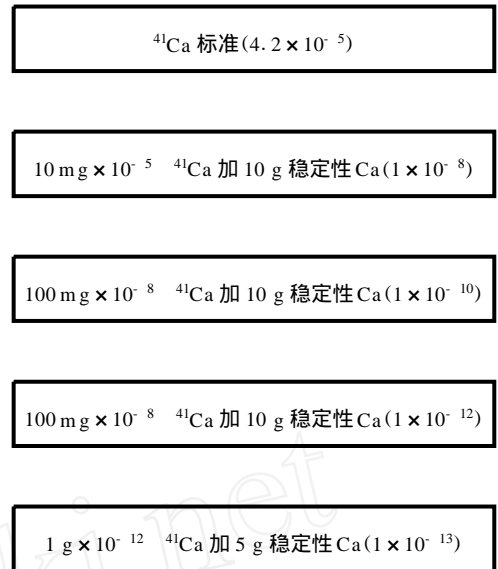


图 1 <sup>41</sup>Ca 系列标准物质制备流程图

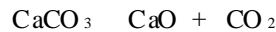
Fig 1 Flow diagram of preparation of <sup>41</sup>Ca serial of reference materials

## 3 CaH<sub>2</sub> 标准样品的制备

制备氢化钙标准样品需要三个步骤: 第一步将稀释后的碳酸钙制成氧化钙; 第二步将氧化钙制成金属钙; 第三步将金属钙制成氢化钙。

### 3.1 氧化钙的制备

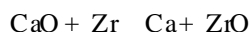
将碳酸钙称重放入马氟炉在  $850^\circ\text{C}$  下恒温 1 h, 将碳酸钙转换成氧化钙。碳酸钙制成氧化钙反应式为:



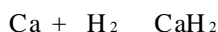
### 3.2 金属钙的制备

使用由真空镀膜机改装而成的装置将氧化钙还原成金属钙。装置包括真空机组、加热电极、钟罩和水冷系统 (图 2)。首先用清洁锉刀从高纯锆块上锉下锆粉末, 将新鲜锆粉与氧化钙以 3:1 混合均匀, 装进压模内压片在机上将混合物压成小片, 并装入钽坩埚并用钽薄膜将其密封。第一次实验使用玻璃板为收集器以便观察钙离子蒸发出来时的加热电流, 确定为蒸发电流。然后将铜收集器装到水冷系统上, 铜收集器上固定一根长而粗的钽丝, 将铜收集器上部分钽丝穿过密封薄膜进入钽坩埚内, 钽坩埚与铜收集器之间的距离为 5 mm 左右, 压上钟罩, 开始抽真空, 当钟

罩内真空达  $0.1 \text{ Pa}$  时, 接通加热电流, 当电流达到蒸发电流时, 此时氧化钙开始还原, 由于还原温度高于蒸发温度, 被还原出来的钙立即蒸发, 冷凝在带水冷装置的钽丝上, 形成一个钟乳石, 继续缓慢提高加热电流, 随着还原蒸发的继续, 钙在钽坩埚内生成一个金属球。反应式为:



包括真空密封室、加热器、石英板、真空泵、压力表等。首先将金属钙放在石英板上, 加钟罩抽真空至  $0.1 \text{ Pa}$  以下, 然后充高纯氢气重复三次, 抽出, 关掉真空泵。开始充高纯氢气至  $0.09 \text{ MPa}$ , 慢慢升温至  $500^\circ\text{C}$  左右可以看到金属钙与氢气反应, 出现闪光, 反应即完成。反应式为:



### 3.3 氢化钙的制备

使用自制装置将金属钙转换成氢化钙, 装置

从氧化钙转换成氢化钙的转换率估算为

90%。

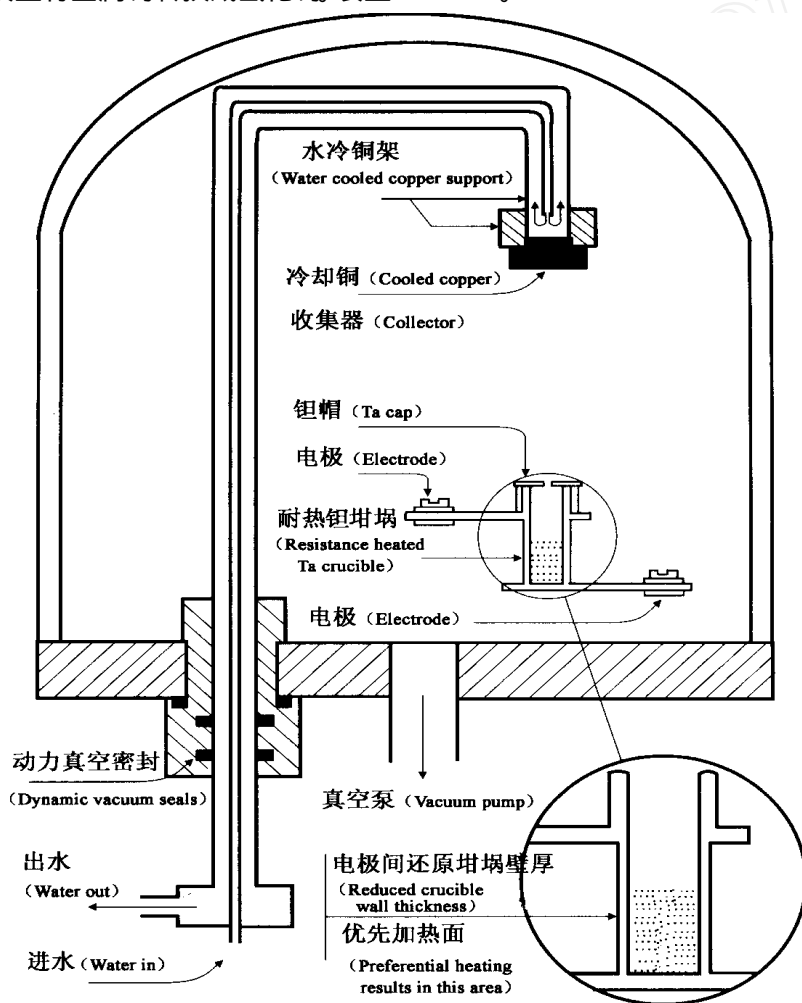


图 2 氧化钙还原成金属钙的反应装置

Fig 2 Reactor scheme of calcium reduced from calcium oxide

### 参考文献:

- [1] Freeman SPHT, Serfass RE, Ring JC, et al. Biological Sample Preparation and  $^{41}\text{Ca}$  AMS Measurement at LLNL [J]. Nucl Instrumeth, 1995, B99: 558~ 561.

- [2] SHARMA P, Middleton R. Sample Preparation and Production of Negative Ions of Calcium Hydride for  $^{41}\text{Ca}$  AMS [J]. Nucl Instrumeth, 1987, B29: 63~ 66.

## Reference Samples Preparation of $^{41}\text{Ca}$ in AM S Measurement

WU Shao-yong, JIANG Shan, DONG Ke-jun, HEM ing, XU Guo-ji, YOU Qu-bo

(Department of Nuclear Physics, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

**Abstract** In order to eliminate the isobaric interference of  $^{41}\text{K}$  in the AM S measurement, the sample has to be in form of  $\text{CaH}_2$ .  $\text{CaH}_2$  is produced in a two-step reduction process. First,  $\text{CaO}$  is converted into calcium metal by vacuum distillation from a heated mixture of  $\text{CaO}$  and excessive Zr powder. Then the calcium metal is transferred to a second system and heated in the presence of hydrogen gas to form  $\text{CaH}_2$ . The conversion efficiency of Ca metal to  $\text{CaH}_2$  is larger than 90%.

**Key words:** mass spectrometry; reference samples of  $^{41}\text{Ca}$ ; calcium hydroxide ( $\text{CaH}_2$ ); accelerator mass spectrometer (AM S)

### 专利简讯

#### 微生物鉴定

【公开日】 1999. 11. 10   【公开号】 1234906   【主分类号】 H01J49/04

【申请日】 1997. 08. 26   【分类号】 H01J49/04   【申请号】 97199172. 3

【申请人】 曼彻斯特都市大学   【地址】 英国曼彻斯特

【发明人】 M·A·克莱顿; S·N·戴维; V·爱德华琼斯; D·B·戈尔顿

【国际申请】 PCT/GB97/02278 97. 8. 26

【摘要】 本发明涉及鉴定微生物的方法和装置。本发明利用一系列已知微生物的基体辅助激光解吸电离飞行时间质谱(MALDFTOFMS)的质谱数据。该质谱数据包括在包含每一种已知微生物的质谱数据的数据库中。制备未鉴定微生物的样品; 然后通过MALDFTOFMS技术进行分析, 得到未知微生物的质谱数据。利用合适的比较装置将该数据与数据库中的质谱数据进行比较。质谱数据类似指明未知微生物所属的属, 而质谱数据相同则指明具体微生物。用于该分析装置的优点在于: 一次设置和校准后其使用相对简单。