

文章编号: 0253-9950 (2009) S0-0053-05

放射分析化学

张智勇, 柴之芳

中国科学院 高能物理研究所 核分析技术重点实验室, 北京 100049

摘要: 放射分析化学是现代放射化学的重要分支, 也是目前最活跃的研究领域之一。本文从放射分析化学与大科学装置、放射分析化学与国家需求和放射分析化学与重大科学问题 3 个方面综述近期我国放射分析领域的重要进展。

关键词: 放射分析化学; 活化分析; 粒子激发 X 射线荧光分析; 穆斯堡尔谱; 加速器质谱; 正电子湮没; 同步辐射

中图分类号: O657.4 **文献标志码:** A

Radioanalytical Chemistry

ZHANG Zhi-yong, CHAI Zhi-fang

Key Laboratory of Nuclear Analytical Techniques, Institute of High Energy Physics,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Radioanalytical chemistry is an important and the most active branch of modern radiochemistry. In this article, recent progresses of radioanalytical chemistry in China are reviewed from the following aspects: large scientific facilities, national demands, and grand research questions.

Key words: radioanalytical chemistry; activation analysis; particle induced X-ray emission; Mössbauer spectroscopy; accelerator mass spectroscopy; positron annihilation; synchrotron radiation

放射分析化学是通过测定放射性或核现象进行微量分析的一门学科, 其常用的方法分为 2 类: 一为放射性同位素作指示剂的方法, 如放射分析法、放射化学分析、同位素稀释法等; 二为选择适当种类和能量的入射粒子轰击样品, 探测样品中放出的各种特征辐射的性质和强度的方法, 如活化分析、粒子激发 X 射线荧

光分析、穆斯堡尔谱、加速器质谱、正电子湮没和同步辐射等。

国内与放射分析化学相关的研究工作始于 20 世纪 50 年代初, 1958 年建成的重水反应堆和回旋加速器是我国跨进原子能时代的标志, 同时也为放射分析化学的发展提供了基础和条件。近 30 年来, 我国放射分析化学的基础研究

收稿日期: 2009-01-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No.10405024, 10875136); 国家重点基础研究发展计划资助项目 (2006CB705605); 中国科学院重要方向性项目资助 (KJCX3.SYW.N3)

作者简介: 张智勇 (1970—), 男, 辽宁沈阳人, 研究员, 从事核分析技术方法及应用研究, E-mail: zhangzhy@ihep.ac.cn

和多学科应用方面均得到迅速发展,学术水平日益提高,国际影响日渐增强,在一些方面已处于国际领先地位。2005年,柴之芳院士获得了国际放射分析化学和核化学领域的最高奖项——以诺贝尔奖得主 Hevesy 命名的“*Hevesy* 奖”。他也是来自发展中国家的第1位获奖者。本文将从放射分析化学与大科学装置、放射分析化学与国家需要和放射分析化学与重大科学问题3个方面综述近期我国放射分析领域的重要进展。

1 放射分析化学与大科学装置

1.1 北京正负电子对撞机

北京正负电子对撞机于1988年建成,是我国唯一的1台高能粒子对撞机,主要进行高能物理实验研究,同时还可开展同步辐射实验、中能核物理实验和慢正电子实验等,属于多功能的大型科学实验装置。北京正负电子对撞机的二期改造工程(BEPCII)历时近5年,于2008年7月完成。BEPCII采用世界上最先进的双环交叉对撞技术,正电子和负电子对撞的束团数目将从单环时的1对增加到93对,连同其他技术措施,对撞机的重要参数——亮度将提高约100倍^[1]。

1.1.1 北京同步辐射装置 北京同步辐射装置可提供从硬X射线到真空紫外宽波段的强辐射光,是我国重要的同步辐射技术和多学科交叉前沿研究的基地。BEPCII仍然是一机两用,而且加速器的重大改造同时也将大幅度提高其同步辐射运行的性能,用户急需的硬X光的强度将提高1个数量级以上,这将进一步发挥对社会开放的大科学平台的作用。为配合BEPCII工程,北京同步辐射装置对光束线和实验站进行了大量的改造,增建了第三个实验大厅,新建2条光束线,目前拥有5个插入件、14条光束线和14个实验站^[1]。

1.1.2 北京慢正电子强束流装置 正电子谱学是一种研究物质微观结构的方法。我国原有的基于放射性同位素的慢正电子束流装置存在正电子强度较弱的问题,中国科学院高能物理研究所利用北京正负电子对撞机电子直线加速器,产生高强度和高亮度的低能单色正电子束流,建成我国第1台慢正电子强束流装置,并在此基础上建成了包括正电子谱学的多种测量手

段的慢正电子束流平台^[2]。

1.2 上海光源

上海光源(SSRF)是中能第三代同步辐射光源;包括1台150 MeV的电子直线加速器,1台周长为180 m、能量为3.5 GeV的增强器,1台周长为432 m、能量为3.5 GeV的电子储存环和首批建造的7条光束线和实验站;其设计性能指标位居国际前列。SSRF电子储存环设计流强为300 mA、发射度为 $3.9 \text{ nm} \cdot \text{rad}$,配以先进的插入件后,可在用户需求最集中的光子能区(0.1~40 keV)产生高亮度、高通量的同步辐射光,最高光谱亮度可达到 $10^{20}/(\text{s} \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{mrad}^2 \cdot 0.1\% \text{ BW})$ ^[3]。

上海光源工程于2004年12月25日正式破土动工,由国家发改委批准的建设周期为52个月,已于2009年4月29日正式竣工开放。

1.3 中国先进研究堆与中国散裂中子源

中子散射是研究物质微观结构和动态的理想工具之一,得到的信息与同步辐射得到的信息互补。X射线得到的是静态的信息,中子不但可以告诉我们“原子在哪里”,还可以告诉我们“原子在做什么”。X射线衍射难于精确测定物质中较轻原子的位置,而中子对氢、碳、氮等轻元素敏感。很多重要的成果都是同步辐射和中子散射相结合得到的。

用于中子散射技术的中子源有反应堆中子源和散裂中子源2种。前者通常是时间连续的,后者则是脉冲的。两者各有优点,在应用上具有互补性。反应堆中子源有利于研究大的尺度范围内的结构和动态,散裂中子源有利于在单个原子尺度精确测量原子级近邻的细微变化。

中国原子能科学研究院是国内最早开展中子散射研究的单位,20世纪80年代起在重水堆上建设了初具规模的中子散射实验室。预计2009年年底临界的中国先进研究堆(CARR)是个多用途堆,开展中子散射工作是其主要目的之一。新的中子散射实验室将更新原有的中子三轴谱仪、中子四圆衍射仪、中子飞行时间谱仪、中子小角散射谱仪和中子粉末衍射织构测量仪,同时将新建3台谱仪,包括高分辨中子粉末衍射仪、中子反射仪和应力测量衍射谱仪^[4]。

2008年9月中国散裂中子源(CSNS)工程由国家发改委批准立项,总投资14亿元,地点

是广东东莞的松山湖科技园区,建设周期5年。中国散裂中子源主要建设内容包括:1台81 MeV 负氢直线加速器,1台1.6 GeV 快循环质子同步加速器,2条束流输运线,1个靶站,5台谱仪及相应的配套设施,项目计划在2015年前后完成。中国散裂中子源将成为发展中国家拥有的第1台散裂中子源,其脉冲中子通量设计指标超过目前世界上正在运行的所有散裂中子源^[5]。

1.4 大亚湾反应堆中微子实验

大亚湾反应堆中微子实验是中美在基础科学领域最大的合作项目,其物理目标是精确测定中微子混合角 θ_{13} 。大亚湾近点探测器计划2009年开始运行,2010年底之前所有探测器开始正式测量,预计到2013年可达到物理目标^[6]。

大亚湾反应堆中微子实验本身并不能提供放射分析的手段,但测定中微子混合角 θ_{13} 采用的是放射化学方法。实验装置的核心部分——中心探测器由三部分组成,最内层是含钆量为0.1%的掺钆液体闪烁体,作为中微子反应的靶。然后是普通液体闪烁体,用来收集能量。最外层是矿物油,用来防护天然辐射本底。反应堆释放的电子反中微子首先被掺钆液体闪烁体中的氢核俘获,生成1个正电子和1个中子。正电子发生湮灭,放出2个 γ 光子,作为快信号;中子被钆俘获,放出1个 γ 光子,作为慢信号。液体闪烁体将快信号和慢信号的能量沉积转换为闪烁光,闪烁光子用光电倍增管阵列探测,进行能量与顶点重建。

制备光学透明、长期稳定的掺钆液体闪烁体是大亚湾中微子实验的关键,美国布鲁克海汶国家实验室、俄罗斯杜布纳研究所和中国科学院高能物理研究所合作开展了掺钆液体闪烁体的研制工作。最终中方发展的以异壬酸为有机配体、烷基苯为溶剂的掺钆液体闪烁体配方由于其优良性能被大亚湾反应堆中微子实验国际合作组所采纳^[7]。

2 放射分析化学与国家需求

2.1 国家安全

2.1.1 主动式中子质询技术 进入21世纪以来各种恐怖活动频频发生,像美国的“911”事件、俄罗斯的客机爆炸、英国伦敦的爆炸案等。用科技手段拦截爆炸物是反恐的一项重要措

施。传统的安全检查设备如X射线检查仪主要是探测物品的密度和形状,有一定的局限性。而主动式中子质询技术能提供材料中相关元素的含量信息,在爆炸物探测中可以发挥重要作用^[8]。中子质询技术分为2大类:中子入 γ 出,中子入中子出。前者探测出射的 γ 射线,后者探测出射的中子。国外目前已有商品化的中子元素分析仪,用于对机场行李及货物的爆炸物检测。国内的东北师范大学和上海大学也开展了相关的工作^[9-10]。

2.1.2 编码孔径成像 放射性材料在军事、核能、工业和医学中的使用非常广泛,但放射性材料一旦丢失,将造成严重的危害。 γ 射线成像是对放射性物质发出的 γ 射线进行远距离实时成像的设备,可以确定放射源物质的位置和强度,还可以通过对放射性物质特征能量信息的提取对放射源进行标定,最终达到远距离对放射性物质状态实时监控的目的。编码孔径成像的基本原理是通过闪烁探测器获得 γ 射线的微弱信号,经模拟放大电子学对信号进行放大,通过数字电子学单元,将编码图像信息传送到远端的数据获取系统。数据获取系统经图像重建,将码板编码图像转换成放射性强度分布图,并与同视频照相机获得的视频图像进行融合,从叠加的图像上可以清晰的显示放射源的位置,并通过对放射性物质能谱分析,确定放射源的类别以及放射源的强弱。中国科学院高能物理研究所开展了这方面的工作,并已研制出样机。

2.2 深空探测

2007年10月24日,中国“嫦娥一号”绕月探测卫星顺利升空,拉开了中国对月球进行探测的序幕。与此同时,日本、印度、德国、美国和俄罗斯等国也开始实施各自的探月计划,新一轮“探月热”正在兴起。与冷战时期以政治为目的的月球探测不同,这一轮的月球探测是科学探索和经济利益相结合,以探测月球资源为主,为未来月球资源开发、利用夯实基础。嫦娥一号携带了8件科学仪器,其中的 γ 射线谱仪和X射线谱仪用来测定月球表面的元素组成^[11]。

放射分析化学在人类的深空探测过程中发挥了重要的作用。美国1997年登陆火星的火星车索吉纳号携带了3件科学仪器,其中之一是 α

质子 X 射线谱仪, 用于分析岩石组成。2004 年登陆的火星车勇气号除 α 质子 X 射线谱仪外还携带了穆斯堡尔谱仪用来分析铁的氧化态, 发现火星表面的岩石和土壤富含橄榄石^[12]。

3 放射分析化学与重大科学问题

3.1 蛋白质组学和金属蛋白组学

人类基因组测序已经完成, 生命科学进入了以基因功能为重心的后基因组时代, 蛋白质组学成为新的热点。蛋白质组学就是 1 个细胞(器官)中包含的所有蛋白质, 蛋白质的定量分析是蛋白组学研究的重要组成部分和难点。中国科学院高能物理研究所的科研人员将同位素稀释技术引入蛋白质组学研究, 大大改善了传统的高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱的分析灵敏度, 通过氧化测硫用电感耦合等离子体质谱实现了蛋白质的定量分析^[13]。

金属蛋白质组学旨在研究生物体系内金属蛋白质的分布、组成、结构、特征、功能、金属结合环境及其在疾病诊断和药物开发中的应用。其研究方案的主要步骤包括: 用全息样品制备技术从生物样品(各种生理病理条件下的器官、组织, 培养的细胞)中提取、分离蛋白质, 分析各个蛋白质的微量元素组成, 表征金属蛋白序列和结构等, 样品中金属蛋白的种态分析和蛋白质结构的表征是至为重要的研究步骤。放射分析技术在金属蛋白质组学研究中发挥着重要作用, 如中子活化分析、质子激发 X 射线荧光、同步辐射 X 射线荧光分析、同位素稀释技术、同位素标记技术等已广泛用于生物体系中金属蛋白质的分析。而同步辐射 X 射线衍射技术、同步辐射 X 射线吸收光谱(扩展 X 射线吸收精细结构和 X 射线吸收近边结构)、中子散射和穆斯堡尔谱学技术则是蛋白质结构以及金属结合位点结构分析的有力武器^[14-15]。

3.2 纳米安全性

纳米安全性是纳米科技的重要组成部分。一方面, 纳米安全性是保障纳米科技顺利发展的重要前提; 另一方面, 由于纳米产品和纳米技术的安全性将成为影响纳米产业国际竞争力的关键因素之一, 因此也事关重大国家利益^[16]。放射分析化学在纳米安全性研究中可以发挥重要作用。

3.2.1 碳纳米管中金属杂质的分析 商品碳

纳米管中往往含有大量的重金属杂质, 如 Fe, Ni, Mo 等可能达到百分之几, 这主要来源于合成时使用的催化剂。在进行碳纳米管毒性研究时必须准确测定其中金属杂质的含量, 以确定重金属对于毒性的贡献。常规的无机元素分析方法无论是质谱还是光谱方法, 都需要将样品消解。而碳纳米管中的金属杂质往往被包裹在纳米结构中, 用酸处理的方法难以完全提取。中子活化分析的优势之一就是几乎不需要样品前处理, 无需溶样, 特别适合于难溶样品的分析, 但中子活化分析方法由于受反应堆、放射性测量的限制, 一般的实验室无法开展。本实验室利用中子活化分析作为基准方法, 结合电感耦合等离子体质谱, 建立了测定碳纳米管中金属杂质的标准溶样方法^[17]。这样, 常规实验室采用标准的溶样方法, 利用电感耦合等离子体质谱/光谱或原子吸收光谱等无机元素分析方法即可准确测定碳纳米管中金属杂质的含量^[17]。

3.2.2 碳纳米材料的体内定量检测

纳米安全性研究需要了解纳米材料在生物体内的吸收、分布、代谢和排泄以及纳米材料在环境中的行为。纳米材料在复杂介质中的检测是极为困难的, 而放射性同位素示踪技术对纳米材料在生物、环境体系中的定量分析可以发挥不可替代的作用。北京大学刘元方院士实验室最早实现了碳纳米管的放射性标记, 用 ^{125}I 通过氯胺 T 法标记了 SWNTs, 研究了不同途径暴露 SWNT 在体内的分布和代谢情况^[18]。随后, 他们又用 ^{14}C -牛磺酸修饰了多壁碳纳米管。方法是首先将羟基化的多壁碳纳米管酰化生成含有酰基团的活性碳纳米管, 再与购买的碳-14 标记牛磺酸(^{14}C -Tau)作用得到标记物。动物实验发现, ^{14}C -Tau-MWCNT 以经脉注射的形式暴露后主要富集在肝中并长时间滞留^[19-20]。

4 展 望

放射分析化学和放射化学一样, 冷战结束后都经历过一个比较困难的时期。但随着科学的发展和国际形势的变化, 国家需求日益增加, 生命科学、材料科学等领域新的学科生长点大量涌现, 放射分析化学以其灵敏度高、取样量小、可不破坏样品、可区分内外源等优点可在这些新领域中发挥不可替代的作用。与放射分析化学有关的 3 个大科学工程——上海同

步辐射光源、中国先进研究堆和中国散裂中子源的建成将为我国放射分析化学的发展提供得天独厚的条件。

参考文献:

- [1] 陈和生,彭子龙.北京正负电子对撞机[J].中国科学院院刊,2008, 23: 364-368.
- [2] Wang B Y, Cao X Z, Yu R S, et al. The Slow Positron Beam Based on Beijing Electron-Positron Collider[J]. Mater Sci Forum, 2004, 445-446: 513-515.
- [3] 何建华.上海光源工程及其进展[J].物理,2008, 37 (1): 45.
- [4] 陈东风,勾成,叶春堂.中国先进研究堆(CARR)上的中子散射工程[J].核技术,2005, 28 (2): 127-129.
- [5] 韦杰.中国散裂中子源简介[J].现代物理知识,2007, 19 (6): 22-29.
- [6] 于达维.大亚湾探微[J].财经,2007, 23: 110-113.
- [7] Ding Y Y, Zhang Z Y, Liu J C, et al. A New Gadolinium-Loaded Liquid Scintillator for Reactor Neutrino Detection[J]. Nucl Instrum Meth A, 2008, 584: 238-243.
- [8] 陈涵德.探测爆炸物和放射性材料的核技术方法[J].中国工程科学,2008, 10 (1): 77-85.
- [9] 杨继增,景士伟,苏鸿彦,等.爆炸物检测实验系统研究[J].物理实验,2008, 28 (9): 42-46.
- [10] 李欣年,郭俊鹏,罗文芸,等.快中子活化分析检测爆炸物方法研究[J].原子能科学技术,2008, 42 (4): 343-347.
- [11] 张家宇,王焕玉,张承模,等.直接解调方法在嫦娥一号卫星X射线谱仪地面验证实验数据分析中的应用[J].光谱学与光谱分析, 2008, 28(10): 2 450-2 454.
- [12] Yen A S, Gellert R, Schröder C, et al. An Integrated View of the Chemistry and Mineralogy of Martian Soils[J]. Nature, 2005, 436 (7 047): 49-54.
- [13] Wang M, Feng W Y, Lu W W, et al. Quantitative Analysis of Proteins via Sulfur Determination by HPLC Coupled to Isotope Dilution ICP-MS With Hexapole Collision Cell[J]. Anal Chem, 2007, 79: 9 128-9 134.
- [14] 高愈希,陈春英,柴之芳.先进核分析技术在金属蛋白质组学研究中的应用[J].核化学与放射化学, 2008, 30 (1): 1-16.
- [15] Gao Y X, Chen C Y, Chai Z F. Advanced Nuclear Analytical Techniques for Metalloproteomics[J]. J Anal At Spectrom, 2007, 22: 856-866.
- [16] 周国强,陈春英,李玉峰,等.纳米材料生物效应研究进展[J].生物化学与生物物理进展,2008, 35 (9): 998-1 006.
- [17] Ge C C, Lao F, Li W, et al. Quantitative Analysis of Metal Impurities in Carbon Nanotubes: Efficacy of Different Pretreatment Protocols for ICP-MS Spectroscopy[J]. Anal Chem, 2008, 80 (24): 9 426-9 434.
- [18] Wang H F, Wang J, Deng X Y, et al. Biodistribution of Carbon Single-Wall Nanotubes in Mice[J]. J Nanosci Nanotechnol, 2004, 4 (8): 1-6.
- [19] Deng X Y, Jia G, Wang H F, et al. Translocation and Fate of Multi-Walled Carbon Nanotubes *in Vivo*[J]. Carbon, 2007, 45: 1 419-1 424.
- [20] Deng X Y, Yang S T, Nie H Y, et al. A Generally Adoptable Radiotracing Method for Tracking Carbon Nanotubes in Animals[J]. Nanotechnology, 2008, 19: 075101.