

多学科研究的利器

——核分析技术

张智勇 柴之芳

(中国科学院高能物理研究所 100049)

一、引言

核分析技术是伴随着核科学与技术的发展而发展起来的,以粒子与物质相互作用、核效应、核谱学及核装置(反应堆、加速器等)为基础,由多种方法组成的综合技术。高能物理研究所的前身中国科学院近代物理所在建所初期及原子能研究所时期,为配合原子核物理研究并为原子能应用准备条件,即开始布局核化学与放射化学学科,这为后期开展核分析技术及应用研究奠定了基础。高能物理研究所成立后,在开展基础研究的同时,服务于多学科研究及国民经济的核分析技术亦实现了快速发展。1975年11月,正式设立放射化学研究室(五室),共有科研人员68人。1978年2月,在五室基础上合并了原一室的静电质子加速器和穆斯堡尔谱学组及原二室的30 MeV电子直线组,成立应用研究室,专门从事核分析技术方法与应用研究。发展的核分析方法包括中子活化分析、离子束分析、正电子湮没技术、穆斯堡尔谱学、裂变径迹技术、X射线荧光分析等,应用领域涉及环境科学、地质学、生物医学、材料科学、国家安全等。此后历经多次学科调整,21世纪以来,重点开展了典型污染物的环境行为与毒性效应、纳米材料的生物效应与安全性、聚变堆材料、古陶瓷年代产地鉴定等研究。依托核分析技术,在高能物理研究所成立的省部级实验室包括中国科学院核分析技术重点实验室、中国科学院纳米生物效应与安全性重点实验室、国家环境保护汞污染防治工程技术中心以及北

京市射线成像技术与装备工程中心。本文介绍了多种核分析技术在高能物理研究所发展历程以纪念高能所成立50周年。

二、中子活化分析

中子活化分析是用一定能量和流强的中子轰击待测试样,然后测定核反应中生成的放射性核衰变时放出的缓发辐射或者直接测定核反应中放出的瞬发辐射,从而实现元素的定性和定量分析。在电感耦合等离子体质谱技术普及之前,中子活化分析是最重要的无机元素分析方法之一。中子活化分析及其应用在上世纪70年代直至本世纪最初几年是高能所化学学科最重要的研究方向。

在方法学方面,1974年开始研究自动程序控制,建成低本底测量装置。1976年,利用Ge(Li)探测器建立了非破坏中子活化分析法,一次能测定30多个元素。1991年编制完成中子活化分析专家系统。该软件实现了自动化谱数据处理、元素定量分析、智能化取舍、合并实验数据、对元素含量数据的常规数学处理和绘图处理等多种功能。建立了微量元素数据库处理系统和分析质量保证体系,尝试了智能化方法在中子活化分析数据处理中的应用。1996年又开发了中子活化分析自动测量系统。该系统以微型计算机为核心,分别控制多道谱仪和两套二维样品传动装置,结构简单、价格低廉,实现了射线探测、分析、打印全自动化,大大提高了工作效率,降低了测量的劳动强度。上世纪90年代

初,针对环境科学、生物医学、地学等领域对元素形态信息的迫切需求,柴之芳院士将单纯的元素总量分析扩展到形态分析,即将化学形态分离技术(如化学分离或生物化学分离等)与高灵敏的中子活化分析相结合。可以说,这是一种分子水平的活化分析,能够为环境科学和生命科学等研究领域提供更深层次的信息。



图1 中子活化分析系统

宇宙化学方面,采用放射化学中子活化分析了国内外多个白垩纪/第三纪、二叠纪/三叠纪、泥盆纪/石炭纪及前寒武纪/寒武纪等地质界面样品的元素地球化学特征,在许多重要剖面发现了铂族元素的异常,为白垩纪/第三纪界线事件的地外物质撞击理论提供了新的科学依据。部分成果发表在 *Nature* 等期刊及英文专著中,引起了国内外同行的关注,美国《科学新闻》和苏联《消息报》对此进行了报道。1985年5月,英国广播公司(BBC)制片人到高能物理研究所拍摄铀异常活化分析工作,收录于“Origin”科学电视片中。研究了取自南极、太平洋和古老底层中宇宙尘中难熔亲铁、难熔亲石、亲硫及易挥发元素的丰度变化,提出了一系列判别宇宙尘来源的化学判据。1978年,参与了月岩样品(70017-291)的综合分析,测定了4种主量元素和21种微量元素含量,给出了稀土元素分布模式。

地质学方面,分析了四川、西藏、新疆等地多种岩石以及单矿物样品,获得了稀土等痕量元素的分布特征,对研究攀西裂谷的成因、西藏板块缝合带

等地质现象提供了科学依据。参与“攀枝花钒钛磁铁矿的综合利用研究”,分析了采矿流程各阶段产物中钒的含量,明确了钒的走向。该研究对从现有生产流程提取、回收钒元素具有重要意义。

环境科学方面,从1975年开始,利用中子活化分析测定了京津渤、西太平洋等地区大气颗粒物的组成特征,应用化学元素平衡法计算了大气污染的来源。分析了北京城区大气中有机卤素的种类分布特征、来源、迁移转化及其环境行为,对京区卤素类环境激素污染物的环境风险进行了初步评估。建立了水中超微量元素的中子活化分析方法。1975年参与官厅水库水源保护项目,测定了水库水体、淤泥及水生生物中砷、镉、汞、铬等的含量。完成了松花江水系、长江水系水环境背景值测量。参与了我国土壤、河流沉积物等标准参考物质中微量元素的定值,完成了我国重点城市和地区土壤背景值研究。1989年,参加了国际原子能机构(IAEA)国际合作项目:暴露于汞环境中的典型人群,柴之芳任中方实验室项目负责人。建立了应用中子活化法测定人发中汞及甲基汞的分析方法,经对IAEA的两种盲样及多种标准参考物的测定,均取得了满意的结果,为我国在这个项目中取得了较好的国际声誉。从此实验室一直被邀参加IAEA的合作项目至今。

高能所中子活化分析的相关工作与合作单位一起,共获国家科技进步一等奖1项、二等奖1项、中国科学院自然科学奖一等奖1项、二等奖1项;中国科学院科技进步奖一等奖1项、二等奖3项、三等奖2项;其他省部级奖多项。柴之芳院士于2005年荣获国际放射分析与核化学领域最高奖——赫维西奖,是发展中国家的第一位获奖人。

三、离子束分析

离子束分析是利用具有一定能量的离子束去轰击样品,使样品中元素的原子发生电离、激发、发射和核反应以及自身的散射等过程,通过测量这些过程中所产生的射线的能量和强度来确定样品中

元素的种类和含量的一门学科。高能物理研究所的离子束分析工作是在赵忠尧院士领导研制的2.5 MeV 高压型质子静电加速器(简称V2)上开展的。该加速器于1958年建成,上世纪70年代后期至90年代末,主要用于离子束分析,包括沟道效应、堵塞效应、核反应分析、卢瑟福背散射分析、带电粒子活化分析、质子激发X射线荧光分析(PIXE)等,并以PIXE为主。1995年研制成功外束扫描质子探针装置,成为国内第二家开展外束PIXE分析的研究单位。

利用PIXE技术开展了在环境科学、生物医学和材料科学领域应用研究。测定了北京、天津和广州地区的冬夏两季采集的气溶胶样品中的微量元素,为这些地区大气颗粒物的毒性和来源研究提供了可靠数据。与浙江医科大学和开滦职业病防治所开展了烟尘中金属元素的细胞毒性和煤致矽肺病的作用研究,与北京医科大学合作进行了大鼠白内障晶体中的元素分析,为白内障形成机理和防治提供了科学信息。开展了胃癌癌前病变组织中微量元素分析,用计算机模式识别法进行分类判别,可用于风险人群检测。

四、正电子湮没技术

正电子湮没技术是上世纪60年代发展起来的材料分析手段。通过测量正电子与材料中电子湮没时所发射出的射线的角度、能量以及正电子与电子湮没前的寿命,可获得材料的电子结构和缺陷分布的信息。1978年,高能物理研究所在国内最早搭建了正电子湮没谱仪并开展了正电子在材料中湮没寿命谱及利用锗探测器实现了湮没多普勒谱的测量。1981年,研究人员将正电子湮没寿命谱仪和高纯锗 γ 谱仪组装在一起,成为时间选择能谱仪来研究电子偶素体系。上世纪80~90年代,开展了正电子湮没物理、正电子湮没化学、单晶硅掺杂的正电子谱研究、聚合物体系正电子湮没行为以及快中子辐照YBaCuO超导体改性机理等研究工作。

1998年,魏龙等提出研制基于加速器的高强

度慢正电子束流装置的方案。在国家自然科学基金委、科学院和高能物理研究所的共同支持下,北京慢正电子强束流系统于2003年10月研制成功。它依托于北京正负电子对撞机的直线加速器,利用其完成注入后的剩余时间,产生高强度、高亮度、低能单色正电子束流,应用于材料科学尤其是材料表面特性的研究。该装置的建成弥补了我国现有的基于放射性同位素的慢正电子束流装置正电子强度较弱的不足,拓展了慢正电子束设备在材料科学和微观核探针方法学中的应用,填补了我国在这一研究领域内的空白,并为进一步建立慢正电子湮没的寿命测量、正电子诱导俄歇电子能谱测量以及低能正电子衍射和正电子显微镜等方法奠定了基础。



图2 强流慢正电子束装置

2003至2007年,开展了高时间分辨率、高稳定性正电子湮没寿命谱仪、正电子湮没二维多普勒系统、正电子寿命-动量关联谱仪的研制改进。2012年,研制成功基于北京慢正电子强束流的电子偶素飞行时间(Ps-TOF)谱仪。谱仪安装于原束流的末端,主要包括支架、磁场运输系统、超高真空系统、屏蔽系统、探测系统、高压真空馈入和高精度送样系统等。对于核心探测系统,设计新的闪烁体几何构型和四探头探测系统,并采用增加辅助反射面的方法增加光收集效率,提高了探测效率。

五、穆斯堡尔谱学

穆斯堡尔(Mössbauer)效应起源于核物理中子

γ 射线无反冲共振吸收的研究,自发现后迅速应用于物理学、化学、生物学、地学和材料科学等。高能物理研究所是我国最早开展穆斯堡尔谱学研究的单位,1973年搭建了我国第一台穆斯堡尔谱仪,相继发展了透射吸收谱、背散射内转换电子和内转换X射线穆斯堡尔谱学方法,以研究固体材料表面和内部不同深度的结构信息。由于穆斯堡尔效应具有极高能量分辨率,一般可达 $10^{-10}\sim 10^{-14}$ 量级,如对 ^{57}Fe 为 3.1×10^{-13} , ^{119}Sn 为 1.0×10^{-12} , ^{67}Zn 为 5.2×10^{-16} 等,迄今没有其他方法能够与之相比拟。

利用该方法,开展了材料科学、地学和生物医学等领域应用研究。材料方面的工作包括金属、合金、超细微晶、多层膜及合成材料等的磁性、电子结构、相变特征、缺陷性质和催化机理等。参与了月岩样品(70017-291)的综合分析,通过共振吸收谱测量,证实了月海玄武岩样品中含铁矿物的铁约有一三分之一赋存于钦铁矿内,其余则赋存在富钙的单斜辉石等矿物内。

六、核径迹技术

核径迹是辐射损伤在固体材料中产生的痕迹。据此发展起来的固体核径迹探测器技术广泛地应用于核电子学、固体物理学、天体物理学、地质学、化学、考古学以及安全防护计量学等领域。高能物理研究所于1973年成立固体核径迹探测器课题组,成功研制了高灵敏度的醋酸纤维核径迹探测器。1975年11月25日,搭载我国第一颗返回式卫星升空,完成了卫星舱内0~50 MeV质子通量的测定。此后多次利用固体径迹探测器在返回式卫星上进行过舱内质子、重离子的通量、能量的测量。

1985—1993年,针对国家能源需要,开展了磷灰石裂变径迹分析。建立和完善裂变径迹参数测量方法,在国内首次完成裂变径迹年代测定标准化,磷灰石、锆石和榍石三种主要定年矿物的年龄测定误差达到小于 $\pm 5\%$ 的国际水平,提高了裂变径

迹年代测定技术的可信度;进行了基于磷灰石裂变径迹参数的热史模拟方法的研究,解决了定量获取地质热历史信息的问题。该技术已成为国内含油气盆地热演化研究以及与温度有关的构造运动研究的重要新技术。

七、X射线荧光分析

X射线荧光分析是一种非破坏性的无机元素分析方法。1978年,高能物理研究所成立X射线荧光分析组,开始X射线荧光分析调研和准备工作。先后开展了基于放射源、X射线管、质子加速器和同步辐射光源的X射线荧光分析的方法学和应用研究。在能量色散X射线荧光方法学方面建立了不同激发源条件下的多种定量分析方法。如采用基本参数法和经验系数法校正基体效应,解决了多元合金无标样分析问题,实现了对古铜镜、编钟等文物的表面成分分析。该课题组还设计、研制了我国第一台全反射X射线荧光分析装置,测定了6种元素在全反射条件下的检出限,均达到了ng级。

核分析技术的诞生、发展与应用,对推动科学技术的发展与人类文明的进步都产生了重大、积极且深远的影响。从成立直至上世纪90年代末,高能物理研究所原核分析室系统全面地发展了多种核分析方法,拓展了核技术的应用,促进了环境科学、地学、生物医学等学科的发展。近年来,人类对自然的探索在宏观和微观层面不断深化,大科学装置成为现代科学技术取得突破性成果、引领国家技术创新、促进经济发展、保障国家安全和进步的重要支撑。2018年8月23日,中国散裂中子源顺利通过国家验收,向用户开放。计划在2025年建成的第四代同步辐射光源—北京高能同步辐射光源,将成为世界上发射度最低、亮度最高的同步辐射光源。这些大科学装置的建成和投入使用,将有力促进核分析方法的发展,为现代分析技术带来革命性的变化。