

· 学科发展 ·

现代核分析技术研究及其在若干环境问题中的应用研究

柴之芳

(中国科学院高能物理研究所, 中国科学院核分析技术开放实验室, 北京 100080)

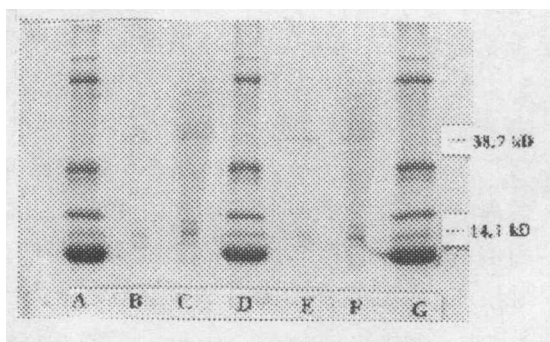
[摘要] 概述国家自然科学基金重大项目“现代核分析技术应用研究及其在若干环境问题中的应用研究”两年来的主要进展, 包括分子活化分析、扫描质子微探针、高性能 X 射线分析、加速器质谱分析、核分析质控、灾变环境、稀土生态环境、有机毒物及大气环境。

[关键词] 活化分析, 扫描质子微探针, 加速器质谱, 稀土元素, 环境

“现代核分析技术研究及其在若干环境问题中的应用研究”重大项目于 1993 年 10 月立项启动。两年中, 已在现代核分析技术(包括分子活化分析、扫描质子微探针、高性能 X 射线分析、加速器质谱分析和核分析质量控制)及其在若干环境问题(包括灾变环境、稀土生态环境、有机毒物及大气环境)的应用中取得重要进展。最近, 由基金委员会委托专家组对项目作了中期评估, 认为“本项目立项正确, 处于学科前沿。项目组成员努力工作、勤奋, 有进取心和创造性, 在两年中已取得一批达到国际先进、甚至领先水平的成果。”

1 分子活化分析

建立了可用于研究稀土元素、铂族元素及有毒元素汞的化学种态(chemical species)的分子活化分析法, 分析灵敏度达 ng/g 量级。对稀土含量较丰富的天然植物铁芒箕(*Dicranopteris dichotoma*)叶子中的稀土结合蛋白进行了研究。在国际上首次从叶子中分离出了两种稀土结合蛋白(蛋白-I 和蛋白-II), 测得它们的分子量分别大于 800 kD 和小于 12 kD, 其中均含有分子量为 14.1 kD 和 38.7 kD 左右的蛋白或蛋白亚基, 并且含有糖, 可能是糖结合蛋白(见图 1)。在此基础上, 又建立了从铁芒箕叶子中提取与分离多糖的流程。



A, D, G---分子量标准; B, E---蛋白-I; C, F---蛋白-II

图 1 用分子活化法给出的铁芒箕叶子中的稀土结合蛋白的 SDS-PAGE 干胶照片。由图可见, 两种稀土结合蛋白均含有分子量为 14.1 kD 和 38.7 kD 的蛋白或蛋白亚基。

本文于 1996 年 3 月 4 日收到。

铂族元素分子活化分析的目的在于解决铀异常的多解性。研究人员利用基于逐级溶解的分子活化法,发现与恐龙绝灭有关的异常铀约有50%赋存于酸性不溶残余相中,并且其分布模式只与陨石的相似,而与火山熔岩、超基性岩等有很大差别,从而首次从铀的赋存状态方面支持了铀异常的地外来源假说。该成果已于最近发表于《J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles》192卷,1995年,101—108页,被国外匿名评审人誉为“very significant”和“important contribution in this field”。此外,在我国陕西段家坡新生代界线(2.4 Ma和0.7 Ma)黄土样品中发现弱铀异常的基础上,研究了铀在不同粒级颗粒中的分布。结果指出,绝大部分(70%—95%)铀集中在2—30 μm 的组分中。这些细颗粒物在大气中滞留时间较长,可作长距离迁移,因此界线层细颗粒中的铀很可能不是区域性来源,而是长距离迁移和搬运的结果。

在汞的分子活化分析领域,鉴于甲基汞的毒性比无机汞高得多的情况,使得汞的化学种态的研究极为重要。研究人员新建立了两种汞的分子活化法:一种是基于氰化甲基汞的挥发性;另一种是基于盐酸对甲基汞的萃取性。通过国际原子能机构新研制的两种人发标准参考物质IAEA-085和IAEA-086,以及其它生物环境标准参考物质的比对,证明方法是可靠的,且有很高的分析灵敏度。与此同时,还重点研究了甲基汞在人的母子体间的转移。

2 扫描质子微探针

这是一种传统核分析技术与微束技术相结合的产物,其特点是能对微小样品或样品上的微小区域进行无损、直观、高灵敏度多元素同时分析,或高空间分辨率的密度分布分析。由中国科学院上海原子核研究所和复旦大学共同承担的这一子课题,在以前工作基础上,从硬件和软件两方面改进了原有系统。

硬件 改进了10 m长微束管道的电磁屏蔽和机械振动,在微束管道入口前方增加一对束流导向器,更换了性能良好的四极透镜电源,添置了新的Si(Li)X射线探测器,在靶室内增加了一个环状面垒探测器。

软件 编写了厚靶全定量X谱分析程序及元素含量二维分布定量计算软件,安装调试了新购的SUN工作站,实现了多参数扫描分析数据系统的演示。

通过上述两方面的改进,已使微束的空间分辨率由原来的3—5 μm 提高到约1 μm 。在此基础上,开展了大量富有特色的环境应用研究。例如单颗粒大气飘尘分析、南雄盆地恐龙蛋壳化石中微量元素的剖面分布特征、单个微体化石(例如介形虫化石)的扫描分析、植物样品中钷的分布等,为本项目的环境子课题提供了用其它非核分析技术难以给出、甚至无法给出的重要信息。上述成果得到了国内外同行的好评。中国科学院上海原子核研究所和复旦大学联合主办了第四届国际核子微探针会议,提高了我国核子微探针技术在国际上的学术地位。

3 高性能X射线能谱分析研究——平面晶体波长色散位置灵敏谱仪

这是国际上正在发展的一种新型晶体谱仪。它利用平面晶体的色散功能,将不同入射能量的X射线衍射成一定的空间分布,采用对空间位置信号敏感的位置灵敏探测器记录这种空间分布的X射线,从而实现对X射线的高精度能量分辨和探测。目前可获得的能量分辨率最好的为0.5 eV(对390 eV X射线)。这一能量分辨率是现有的X射线探测装置中最高的,并且已接近或达到化合物中由元素原子间相互作用所形成的不同化学种态导致的原子外壳层电子能

级的变化,即所谓的化学位移(约 eV 量级)。两年中,研究人员克服加工、订货、调试、物价上涨等重重困难,终于完成了位置灵敏谱仪大型靶室(尺寸为 800 mm×800 mm×260 mm)的物理设计和制作,真空度好于 6.7×10^{-4} Pa。此外,还完成了晶体和探测器传动机构的加工、靶室支架的加工和调整、位置灵敏正比计数器的加工和气压试验以及电子学部件的准备等,为全面完成本子课题目标打下了坚实基础。

4 加速器质谱分析

这是诞生于 70 年代末的一项现代核分析技术,主要用于测定长寿命放射性核素的同位素丰度比,从而推断样品的年龄或进行示踪研究。其同位素丰度的检测限可达 10^{-12} — 10^{-15} 。

承担这一子课题的北京大学研究人员,在以前工作基础上改进了离子源,对其中的机械部分进行了组装调试,电控部分已完成了硬件制造和软件编制,实现了系统联调。循环剥离系统已改用 ALCATEL 公司的 ATS-100 型分子泵,以提高出口压强,并适应加速器头部发电机的供电能力。还进行了电路与通讯系统的研制。新的单片机电源控制已研制成功并投入使用,采用该装置后,高能分析束线上各设备的工作稳定性有了明显提高。

与此同时,在改进制样方法、优化离子源与束流传输系统等方面也取得了进展,从而使 ^{14}C 测量的最小样品量已从 1993 年的 1 mg C 降低到目前的 100 μg C。

5 核分析技术质控研究

质控研究是当前核分析技术的关键,亦是相对于许多非核分析技术的优势所在。围绕预定目标,中国原子能研究院和中科院高能物理所的研究人员在下列 3 个方面取得显著进展:

5.1 将中子活化分析发展成为若干微量元素定值的权威方法 根据 ISO Guide 35 的定义,所谓权威方法应当是:(1) 需要 1 个或多个分析质量最高的实验室;(2) 对所测特性有无与伦比的准确度;(3) 分析准确度应通过国际比对确认;(4) 分析方法有坚实清晰的理论依据,表征误差对于最终使用可以忽略;(5) 所测特性或是基于基本单位进行直接测量,或是基于通过物理或化学理论建立的准确数学方程间接推导到基本单位进行测量。本子课题建立的混合 K_{α} 相对中子活化分析法在原理上满足了上述规定,并在最近由国际原子能机构组织的国际比对活动中,分析质量居国际首位,目前这一方法正向国际推广。

5.2 环境标本库 系指供全球或区域环境监测计划用的样品实物档案库。它在提供历史样品和基准数据方面,为环境趋势监测提供可靠的记录,进行回顾性或未来性分析等方面都具有极其重要的作用。两年中,我们已建立了我国第一个符合国际规范的环境标本库,配有清洁度为 100 级的超净室,达 -80°C 的标本贮藏室,专门用于无污染处理样品的粉碎机、匀浆机、冷冻干燥装置、低温灰化装置等。同时,还收集了一批人肝、人发、海洋生物及某些典型地区的环境标本入库,并用核分析技术研究了部分入库标本的化学组成。研究人员的努力已得到国际承认,被邀请作为 1996 年 5 月在斯德哥尔摩举行的第二届国际环境标本库会议的科学委员会委员并作大会报告。

5.3 微束分析标准 随着微束分析技术的迅速发展,对微区分析标准的要求日益迫切,否则就无法给出微区定量分析结果。为此,必须制备面积远大于束流截面,而且在微米尺度内元素分布均匀的标准。本子课题研究人员用真空电热蒸发法制成了 Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Ga,

Ge, Se, Ag, Au 和 Pb 等元素的薄膜标样及不锈钢、黄铜和金组成的合金等标准,其均匀度及含量测定误差均好于 $\pm 5\%$ 。随后,又用磁控溅射法初步制备了含有 Cr, Fe, Ni, Cu, Zn 多种元素的微束标准,经 $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ 电子束检查,在 $\varnothing 15 \text{ mm}$ 圆面积内,整体均匀度约为 6% 。以上指标已与美国国家标准与工艺研究所的水平相当。

6 新生代巨大撞击灾变环境研究

随着人类登月以来星际探测以及铍异常等科学证据的大量涌现,科学家逐渐认识到物体相互碰撞是太阳系行星演化的重要过程之一。承担该子课题的中科院地球化学所科研人员主要研究了陕西洛川剖面离石黄土段的黄土、古土壤和钙结核的锶同位素丰度特征,利用改进的微量($50 \mu\text{g}$)锶同位素分析技术,测定了泥河湾盆地小渡口剖面厚达 12 余米,含有孔虫化石群层段及其有孔虫化石体的锶同位素组成,结果为 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值为 0.71105 至 0.71274,明显高于同时期海水值(0.709087—0.709147),说明小渡口剖面有孔虫生活时的水体为内陆湖泊。 ΔSr 值分析表明,泥河湾古湖泊在有孔虫出现期间(大约 1.0 Ma)发生了一次大的环境转变事件,湖泊因强烈蒸发而浓缩,出现区域性的、与海水性质相近的咸水、半咸水湖环境。此外,在以前工作基础上,深化了对黄土中微玻璃陨石的研究,并初步建立了模拟撞击环境的零维能量平衡模型。

7 稀土(REE)生态环境

我国是一个稀土资源大国,REE 工业储量约为 3600 万吨。近年来,我国推广农用稀土的规模与日俱增,然而,与此同时,我们不能不对由此引起的稀土生态环境给予高度的重视。承担本子课题的地理所、高能所和南京农业大学的研究人员,主要利用分子活化分析法,重点研究了水—土—植物体系中稀土元素的赋存状态和分布模式,并从个体、器官、细胞水平研究其生物效应,使稀土元素环境行为的研究由全量深入到形态、由混合稀土进入到单一稀土。两年来,在我国不同地带采集了红壤、黄棕壤、淋溶黑钙土及砖红壤等 6 种类型的土壤,测定了它们的稀土元素含量、分布和赋存状态,进而研究了不同类型土壤中各单一元素在环境中的地球化学活性及对生物有效部分的赋存状态和比例,为农业生产根据土壤类型进行稀土施肥及稀土污染防治提供了科学依据。

同时,在黑龙江省花园农场选择了施用稀土微肥长达 12 年之久的小麦种植试验区,在施肥区与对照区的不同生长季节,用中子活化法测定了 8 种稀土元素在土壤及作物的根、茎、叶、壳、籽粒中的含量分布及生物循环量,着重研究了农田中经多年施用稀土微肥后各稀土元素在土壤和粮食中是否有积累和富集这一重要问题。

此外,还从农作物个体及器官研究了外源性混合稀土微肥的生物效应。通过小麦和叶菜的水培和土培盆栽实验,初步找出了这些作物的稀土元素中毒阈值及稀土元素不同施用量对作物生长发育的影响。

8 有机毒物及大气环境

用加速器质谱分析法研究有机毒物与 DNA 的加合作用,以及研究大气甲烷来源,是一项崭新的工作。由北京大学研究人员承担的这一子课题,用 AMS 主要研究了尼古丁及其亚硝基

衍生物——N-亚硝基-N-甲基-3-吡啶基丁酮 (NNK) 与 DNA 的加合作用。NNK 是一种存在于烟草中的亚硝基化合物,它在人体内经代谢活化形成正离子,与 DNA 分子中的碱基结合生成 DNA 加合物,动物实验结果已表明,NNK 有致癌作用。两年中,科研人员为了研究尼古丁和 NNK 对吸烟者的危害,用¹⁴C 标记的尼古丁和 NNK,进行有关动物实验,从中提取出肝细胞 DNA 生物大分子,并在新建立的石墨转化装置上进行石墨制备,然后作 AMS 测量。研究结果表明,尼古丁和 NNK 对 DNA 确有加合作用,剂量反映呈指数线性关系,测量的灵敏度高达 1 个加合分子/10¹¹ 个 DNA 分子,与国际最高水平相当。还测定了重要杀虫剂抗蚜蔽的遗传毒性,观察到了与前人用生物学方法测定的结果不同的新结果。这一工作使我国成为继美国以后,世界上第二个可用 AMS 研究生物遗传毒性的国家。在最近一期《Science》(Vol. 271, No. 5247, 1995) 上报道,“A team in Beijing University in China is gearing up in the BioAMS studies”,同时指出日本还只正在计划这方面的工作。

在大气甲烷来源识别方面,已建成了应用于环境研究的同位素实验室,可以完成从大气气溶胶样品和甲烷样品制备成石墨的全过程。藉此,用 AMS 测定了我国一些典型地区的大气气溶胶的碳同位素组成特征,分析了含碳组分的来源,并与多元统计方法相比较,给出了一些极值来源的新信息。同时,还建立了大气甲烷的化学与气象学模型,可用于大气甲烷的来源识别和区域甲烷源的验证。这一成果受到美国、荷兰等国学者的高度赞扬。

两年中,项目组出版专著 3 本(其中英文 1 本),在国际刊物上发表论文 44 篇,国内核心期刊上发表 48 篇,国外引用(不完全统计)多于 50 次,国际会议特邀报告 8 篇,国内特邀报告 4 篇,主办国际和国内会议各 1 次,获部委级一等奖 1 项、二等奖 2 项,同时还培养了一批优秀青年科技人员。

致谢 本重大项目还得到中国科学院高能物理所,北京大学,中国科学院上海原子核研究所、地球化学研究所、地理研究所、复旦大学和中国科学原子能科学研究院等单位有关部门协助,谨表示衷心感谢!

STUDY ON MODERN NUCLEAR ANALYSIS TECHNIQUES AND THEIR APPLICATIONS IN SOME ENVIRONMENTAL PROBLEMS

Chai Zhifang

(*Institute of High Energy Physics and Laboratory of Nuclear Analysis Techniques, CAS, Beijing 100080*)

Abstract The main progress made in the past two years in the major project of NSFC entitled “Study on modern nuclear analysis techniques and their applications in some environmental problems” is outlined, including molecular activation analysis, scanning proton microscopy, high-performance X-ray analysis, accelerator mass-spectroscopy, quality assurance of nuclear analysis, catastrophic environment, rare earth element ecosystem, organic toxin and atmospheric environment.

Key words activation analysis, scanning proton microscopy, accelerator mass-spectroscopy, rare earth element, environment