

一台微秒级脉冲辐解装置

刘安东 童忠良* 赵仲伟 谷洪春 胡华旦 郝中和 宋迎新 孙万华
狄少杰 李凤梅 王文学* 程 明*

(北京师范大学低能核物理研究所, 北京市辐射中心)

本文介绍了一台自行研制的微秒级脉冲辐解实验装置。该装置利用一台 5MeV 辐照用电子直线加速器作脉冲辐射源, 电子束脉宽 $2\mu\text{s}$, 流强 200mA。采用动力学分光光度法探测瞬态产物的光吸收。利用单板机和瞬态信号记录仪进行数据采集和实施时序同步控制。整个装置的时间分辨率为 $2\mu\text{s}$, 探测的光谱范围为 200—800nm, 探测灵敏度为 $5 \times 10^{-4}\text{OD}$ 值。

关键词: 脉冲辐解 动力学分光光度计 中间产物 瞬态信号记录仪

一、引言

脉冲辐解是 60 年代以后发展起来的一种研究快速反应的新技术。它的基本原理是利用高能电子束脉冲在待研究的体系中产生分子的激发、电离或分解, 直接观察中间状态或中间产物的动力学, 研究有关反应的机理^[1,2]。目前, 全世界已有几十个实验室拥有这种设备, 在辐射物理、辐射化学、辐射生物学、辐射医学以及自由基化学等与快速反应动力学研究有关的领域内做了大量的研究工作^[3,4]。

在我国, 脉冲辐解实验研究还处于起步阶段。国内自 70 年代末以来, 虽然已相继研制成功闪光光解和激光光解实验装置, 但仍没有一台可供使用的脉冲辐解实验装置。我们从 1983 年初开始, 利用一台安装在北京师范大学低能核物理研究所内的电子直线加速器研制我国第一台脉冲辐解实验装置。到 1985 年底获得了由计算机控制的瞬态信号记录仪采集下来的 Br^- 和 I^- 的瞬态光吸收信号及其光谱^[5]。从那时以来, 已利用这台实验装置进行了一系列水溶液体系内微秒至毫秒范围内的脉冲辐解实验, 并通过了由北京市科委主持的专家技术鉴定。

二、工作原理与技术指标

脉冲辐解实验装置的工作原理及其主要结构示于图 1。它的工作原理是: 由加速器发射出单次高能电子束脉冲, 经过束流检测装置, 轰击石英反应池, 在其中的溶液中引发辐射化学反应。反应瞬态产物光密度的变化, 由单光路动力学分光光度计(由氙灯、快门、透镜以及单色仪和光电倍增管组成)检测, 并经信号放大系统(由前置放大器、自动补偿和信号放大器组成)送至数据采集系统(由瞬态信号记录仪和计算机组成)记录下来。整个装置的时间分辨率为 $2\mu\text{s}$, 探测的光谱范围为 200—800nm, 探测灵敏度为 $5 \times 10^{-4}\text{OD}$ 值。

1. 电子直线加速器

电子直线加速器的型号 BF-5; 电子能量 4—6MeV; 流强 0—200mA; 脉宽 $2\mu\text{s}$; 束流

* 国家教委北京师资培训中心

直径(输出窗处)1cm; 扫描宽度 0—660mm; 重复频率为单次至 500Hz (由北京医疗器械研究所生产)。主要进行辐射工艺学方面的研究和小批量加工^[6]。脉冲辐解时为单次不扫描状况, 单脉冲电流重复性优于 $\pm 5\%$ 。

2. 束流检测装置

采用无阻挡型电磁感应环作探头, 脉冲信号经过积分以直流电压形式显示和由计算机采样记录。探测精度为 $\pm 10\%$ 。探测装置的原理框图见图 2。用 KCNS 脉冲剂量计对束流检测值进行了剂量刻度, 其结果示于图 3。图 3 中的实线为计算机对实验点所作的二次多项式拟合, 是由于束流能量 E 随束流强度 i 增加而线性下降引起的^[6]。束流检测装置的探测范围为 30—150Gy。

3. 动力学分光光度计

单光路、高灵敏度、抗辐射的动力学分光光度计, 其氙灯采用稳定度 5×10^{-4} 的 30V/30A 稳压稳流电源; 透镜和反应池均使用国产 JGS1 超纯石英材料; 单色仪为 WDS-3 型反射光栅单色仪, 波长 200—800nm、分辨率 $\pm 0.5\text{nm}$ 。光电倍增管为 GDB27 型(北京核仪器厂), 光谱范围 160—870nm。整个光谱仪置于可移平台上, 用多芯多屏蔽电缆与加速器控制室内仪器相连。

4. 脉冲辐解控制单元和信号放大器

脉冲辐解控制单元包括手动触发时序控制和静态电流自动补偿装置。静态电流自动补偿采用了 J. P. Keene 发展的电压反馈法^[8], 反馈电压 0—25V 可调, 补偿速率 $0.1\text{V}/\mu\text{s}$ 。动态电流信号经过自行研制的信号放大器(低频直流耦合放大器和线性脉冲放大器)放大后送至数据采集系统。

5. 计算机数据采集和时序控制系统

自行研制了以 BCM-80A (CPU 为 Z80 A) 为中心的瞬态信号记录和装置同步时序控制系统^[9](见图 1)。硬件的最高采样速率为 500kHz; 分辨率为 8bit; 误差 $\leq \pm 1\text{LSB}$; 微分线性 $\leq \pm \text{LSB}/2$; 模拟输入单极性 0—

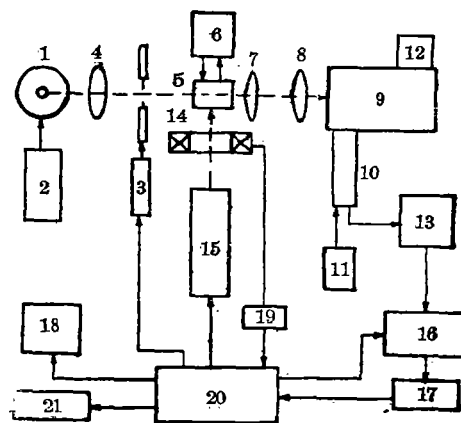


图1 脉冲辐解装置的工作原理框图

1. 500W 氙灯 2. 启动器和电源 3. 光快门 4. 透镜 I 5. 反应池 6. 样品更换系统 7. 透镜 II 8. 透镜 III 9. 单色仪 10. 光电倍增管 11. 高压电源 12. 波长遥控扫描 13. 前置放大器 14. 束流检测 15. 电子直线加速器 16. 自动补偿 17. 信号放大器 18. 显示器 19. 束流积分器 20. 计算机和瞬态信号记录板 21. 打印机

Fig. 1 Block diagram of the pulse radiolysis apparatus

1. 500W Xe lamp 2. Starter and power supply 3. Shutter 4. Lens I 5. Cell 6. Sample change system 7. Lens II 8. Lens III 9. Monochrometer 10. Photomultiplier 11. H. V. supply 12. Remote control 13. Pre-amplifier 14. Electron beam monitor 15. Linac 16. Auto-backoff 17. Amplifier 18. TV monitor 19. Integrator 20. Computer and transient recorder 21. Printer

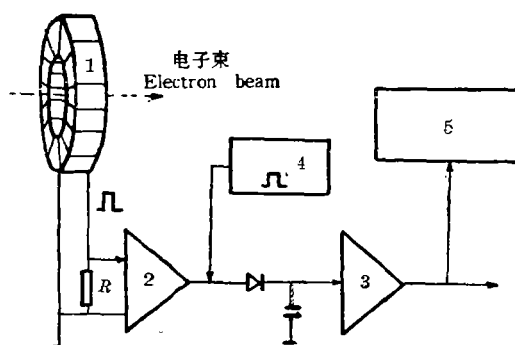


图2 束流强度检测装置原理框图

1. 感应环 2. 前置放大器 3. 脉冲积分放大器 4. 校对信号发生器 5. 数字电压表

Fig. 2 The electron beam monitoring system
1. Electromagnetic induction coil 2. Preamplifier 3. Pulse integrator 4. Calibration pulse 5. Voltmeter

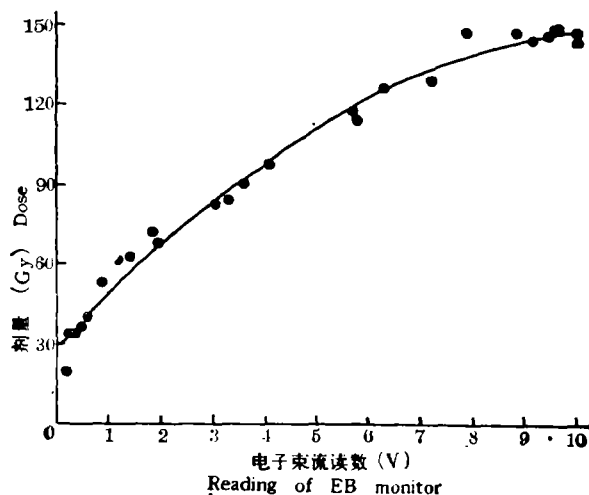


图3 用KCNS剂量计刻度束流检测读数的结果

10^{-3}mol/l KCNS 水溶液, N_2O 饱和, $G\epsilon_{480}=46400^{(7)}$ (G 为辐射化学产额(100eV^{-1}), ϵ_{480} 为 $(\text{CNS})_2^{\cdot-}$ 自由基在480nm的摩尔消光系数)

Fig. 3 The calibration curve for EB monitor by KCNS dosimeter

0.01mol/l KCNS, N_2O saturated, taking $G\epsilon_{480}=46400^{(7)}$ where G is the radiation chemistry yield (100eV^{-1}) and ϵ_{480} is the molar extinction coefficient at 480 nm for $(\text{CNS})_2^{\cdot-}$ radicals

4.98V; 内存 2048 字节; 放大倍数为 1; 带宽 $\geq 5\text{MHz}$ 。软件控制的采样速率由 500kHz 至 10Hz 分 16 档可调。该系统从外部读入静态电流 I_0 , 束流积分 D 和变化的光电信号 $\Delta I(t)$, 在计算机内可以进行光密度 OD 的计算、作一级和二级反应的判断和作动态吸收光谱 $\text{OD}(\lambda, t)$ 。系统向外发出同步信号控制加速器触发、示波器扫描、自动补偿保持和光快门开关。

三、初步的使用结果

利用这台脉冲辐解装置, 进行了一些水溶液体系的脉冲辐解实验, 取得了满意的结果。

图 4 为 10^{-3}mol/l 的 KI 水溶液的脉冲辐解中由瞬态记录板(仪)采集下来的 380nm 处的衰减

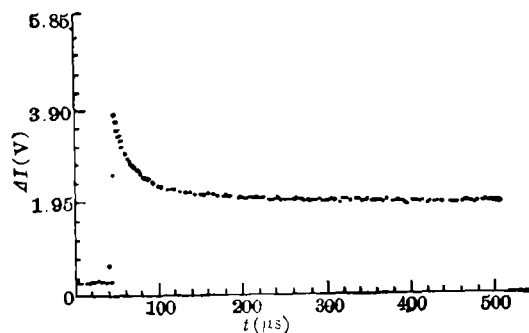


图4 在 10^{-3}mol/l KI水溶液(O_2 饱和, $\text{pH}=2$)的脉冲辐解中在 380nm 观察到的瞬态光吸收信号
 $I_0=2.832$ $D=3.8671$ $N=1$ 放大倍数: 10, 信噪比 >100

Fig. 4 The transient signal for absorption observed at 380nm in pulse radiolysis of 10^{-3}mol/l KI aqueous solution (O_2 Saturated, $\text{pH}=2$)

Magnification: 10, Signal-to-noise ratio >100 , $I_0=2.832$, $D=3.8671$, $N=1$

动力学曲线, 图中, 迅速地形成和衰减部分为 I_2^- 自由基, 平坦部分为 I_2^- 阴离子, 此结果与文献[10]报道相符。

图 5 为 Fe^{3+} 的形成过程。

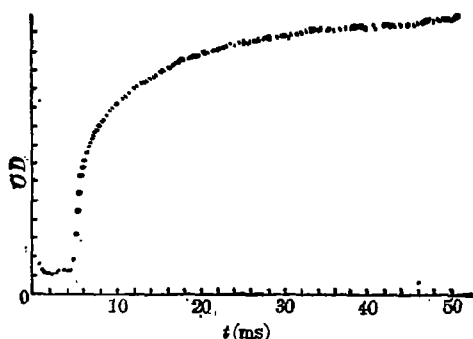


图5 在 O_2 饱和中的 10^{-2} mol/l $FeSO_4$ 水溶液在脉冲辐解中在 304nm 观察到的瞬态光吸收信号

$$I_0=3.0005 \quad D=5.1562 \quad M=3$$

Fig. 5 The formation of Fe^{3+} observed in pulse radiolysis of 10^{-2} mol/l $FeSO_4$ solution at 304nm

除了可以记录瞬态产物的形成和衰减过程外, 计算机还可以对上述动力学进行研究进行简单的一级或二级反应的判断。图 6 为对 $(CNS)_2^-$ 自由基衰减所作的二级反应分析。由图中直线可知实验确实得到了简单的二级反应, 并由其斜率和已知的 $(CNS)_2^-$ 在 480nm 的摩尔消光系数 ($7800 \text{ mol/l}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 算出 $(CNS)_2^-$ 的二级衰减速率常数 $2k=3.0 \times 10^9 (\text{mol/l})^{-1} \text{ s}^{-1}$, 与文献[11]一致。

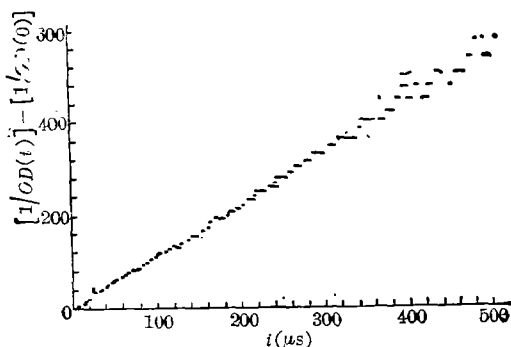


图6 $(CNS)_2^-$ 在 480nm 的衰减动力学曲线

$$I_0=2.1481 \quad D=4.0234 \quad V=1$$

Fig. 6 The decay kinetics of $(CNS)_2^-$ at 480nm

利用打印输出的 $OD(t)$ 在不同波长 λ 的值, 可以作出瞬态产物的动态光谱, 图 7 为一实例。

通过以上这些应用实例, 可以证明这台装置的设计基本合理, 主要技术指标基本达到原设计要求, 可以开展微秒范围内的脉冲辐解实验。

目前正在对这台装置进一步改进, 其中包括用 IBMPC/XT 和 T0810 瞬态信号记录仪 (采样速率 10MHz) 取代原有的单板机系统等。

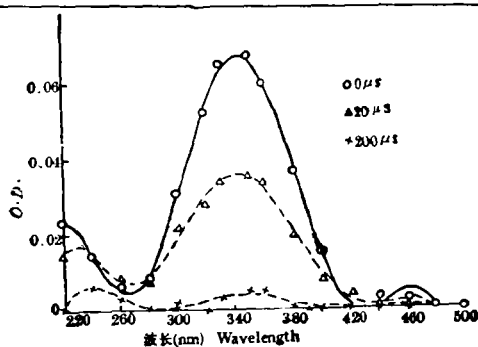


图7 在0.5mol/l KCl 水溶液的脉冲辐解中观察到的动态吸收光谱(O_2 饱和, pH2.9)

Fig. 7 The kinetic optical absorption spectrum observed in pulse radiolysis of 0.5mol/l KCl aqueous solution at pH 2.9, O_2 saturated.

在这台装置的研制过程中,曾得到北京大学、中国科学院生物物理所、清华大学等单位的帮助,在此表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] M. Ebert et al. eds., Pulse radiolysis, Academic Press Inc., London, 1965.
- [2] M. S. Matheson and L. M. Dorfman, Pulse radiolysis, The M. I. T. Press, 1969.
- [3] J. H. Baxendale and F. Busi eds., The study of fast processes and transient species by electron pulse radiolysis, D. Reidel Publishing Company, 1982.
- [4] E. M. Fielden et al. eds., Proc. 8th. int. congr. radiat. res., radiation research, Taylor and Francis, London, 1987, Vol. 2.
- [5] Z. Zhao et al., Radiat. Phys. Chem., 31(1988), 319.
- [6] A. Liu et al., Radiat. Phys. Chem., 25(1985), 653.
- [7] R. H. Schuler et al., J. Phys. Chem., 84(1980), 2088.
- [8] J. P. Keene and C. Bell, J. Radiat. Phys. Chem., 5(1973), 463.
- [9] 胡华旦和宋迎新, 自动化技术, (1986), 1-2:1.
- [10] J. Kang and W. H. Hamill, J. Phys. Chem., 80(1976), 2325.
- [11] M. Ebert et al. eds., Pulse radiolysis, Academic Press Inc., London, 1965, p.117.

A microsecond pulse radiolysis apparatus

Liu Andong Tong Zhongliang Zhao Zhongwei Gu Hongchun

Hu Huadan Hao Zhonghe Song Yingxin Sun Wanhua

Di Shaojie Li Fengmei Wang Wenxue Zhai Ming

(Institute of Low Energy Nuclear Physics, Beijing Normal University)

Abstract

In this paper was reported a pulse radiolysis system built up in Beijing Radiation Center. Using a 5 MeV scanning linac as the pulsed radiation source, the system could provide a 2 microsecond width and 200 mA single pulse. The non-interrupt beam monitor was used to monitor the beam current. A kinetic spectrophotometer was chosen to detect the transient optical absorption. A LCM-80A single board computer system with a transient signal recording board was used to record and process the signal and to control the time sequencing. Several pulse radiolysis experiments were carried out in aqueous system and positive results were obtained.

Keywords: pulse radiolysis Kinetic spectrophotometer Intermediate products
Transient signal recorder

(1989年11月2日收到)