

液解发光

苏剑尘 田德祥

(北京大学技术物理系)

一、引言

射线辐照过的固体溶解于水时产生的发光现象称为液解发光。早在1895年, Wiedemann等^[1]在研究阴极射线与物质相互作用时,就观察到经阴极射线“赋色”的氯化钠、氯化锂和氯化钾溶于水时的发光现象,并命名为“液解发光”(lyoluminescence),但是以后对此研究甚少。六十年代初,随着各种辐射源的出现,特别是⁶⁰Co γ 射线源的广泛使用以及弱光探测技术的发展,对液解发光的研究才日益增多。

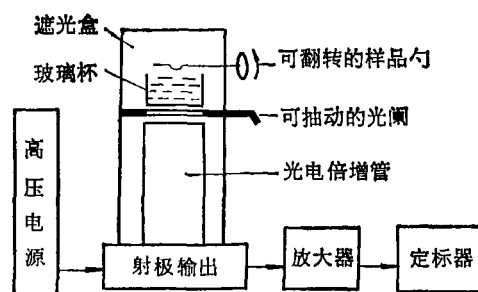
1959年, Ahnström等^[2]观察到了用 γ 射线、X射线和快中子照射葡萄糖的液解发光。1965年,他们又对氯化钠的液解发光作了进一步研究^[3]。七十年代初,以 Ettinger 为首的一个液解发光研究小组,对许多物质在各种类型辐射源照射后的液解发光进行了广泛的研究,并使之在实际中得到应用^[4-6]。1976年, Thwaites等^[7]又测量了各种氨基酸的液解发光。上述研究表明,许多物质都具有液解发光的性能,它是射线与物质相互作用所产生的一种比较普遍的现象。因此,对液解发光进行理论研究和实际应用的的工作都是有意义的。

二、实验装置和方法

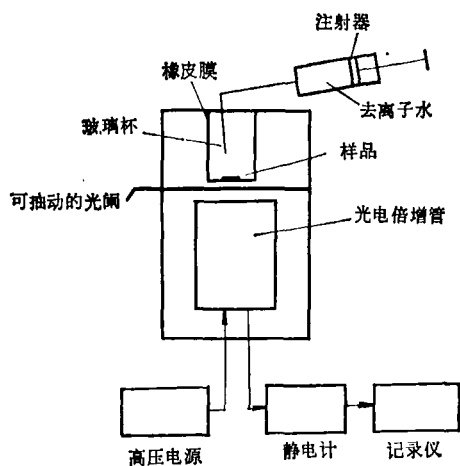
样品辐照前应先烘干和碾磨,再放入辐照室内辐照到所需的剂量。常用的辐射源有⁶⁰Co γ 辐射源、⁹⁰Sr β 放射源和X射线源。现又扩大到用高能电子束、快中子束、重离子束和激光等各种类型的射线^[8-10]进行辐照。

物理

液解发光所发出的光子的波长大都在可见光范围内,因此用配备光电倍增管的光子计数系统都能探测。测量装置如图1所示。



(a)



(b)

图1 液解发光测量装置示意图

辐照后的样品放在样品勺上,翻转倒入盛有去离子水(或其它合适的溶液)的透明器皿中。样品溶解时所产生的光被光电倍增管接收,形成可探测的电信号,经放大器放大,送到电子仪器中去进行记录和分析。1978年, Kannan^[11]应用快放大和快定标等电路提高了探测

的灵敏度。1980年, Atari^[12] 采用光学多道分析系统精确地测量了液解发光的发射光谱。Puite^[9] 应用微处理机来控制自动进样和数据处理, 提高了测量的精度和速度。所以, 改善测量装置并使它商品化, 必将使液解发光现象的研究成果得到推广。

每次测量的样品约为 5—50 毫克, 由样品在水中的溶解能力和样品的液解发光强度来决定。实验中还必须注意水的纯度或溶液的酸度以及环境的温度等对测量结果的影响。

由上可知, 液解发光的探测装置比较简单, 方法也较简便。Ettinger^[13] 认为其测量结果的重复性比热释光测量结果要好。因此, 液解发光是研究辐射效应的一种较好的新技术。

三、液解发光的特性

1. 发射光谱

Atari^[14] 和 Hunter^[15] 等测量了各种碱金属卤化物、糖类和氨基酸的发射光谱(见图 2), 可以看出, 虽然它们大都处于可见光区, 但分布形状和峰的位置都有明显的差别。精确地测量各种物质的液解发光光谱, 对研究发光机理和液解发光的实际应用都是重要的。

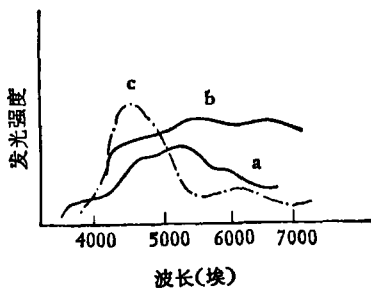


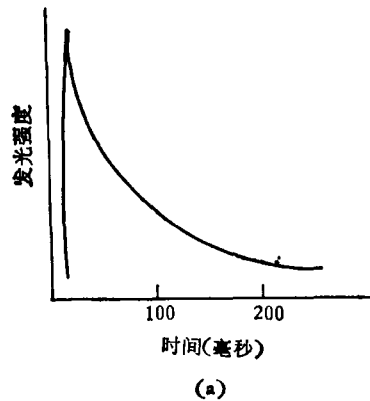
图 2 溶解发光光谱

(a) 氯化钠; (b) 甘露糖; (c) 谷氨酰胺

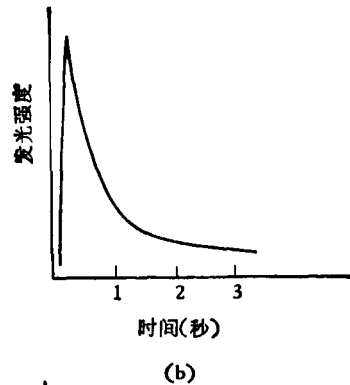
2. 发光的衰变

液解发光的发光强度随时间的变化称为发光的衰变。衰变曲线如图 3 所示。

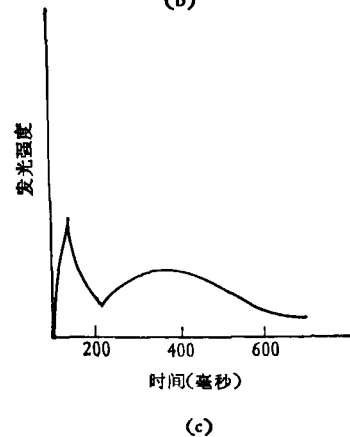
从图 2 可以看出, 样品与水一经接触, 几乎立即发光, 并很快上升达最大值, 然后以较快的速度衰减, 一般约经 3—5 秒钟后就减弱到接近



(a)



(b)



(c)

图 3 液解发光的衰变曲线

(a) 氯化钠; (b) 甘露糖; (c) 氰化钠

本底的水平。

衰变曲线的形状还表明, 发射光的成分是复杂的, 至少有快寿命和慢寿命两种。有的还出现第二个较低的发光峰。这引起了有关学者的兴趣, 因为观察发光的衰变对研究液解发光的机理和应用都是有意义的。

3. 液解发光的剂量响应

辐照样品的液解发光强度与吸收剂量之间的关系称为剂量响应。实验表明,有些液解发光材料具有较宽的线性响应。常用的几种液解发光材料的剂量响应曲线如图4所示。

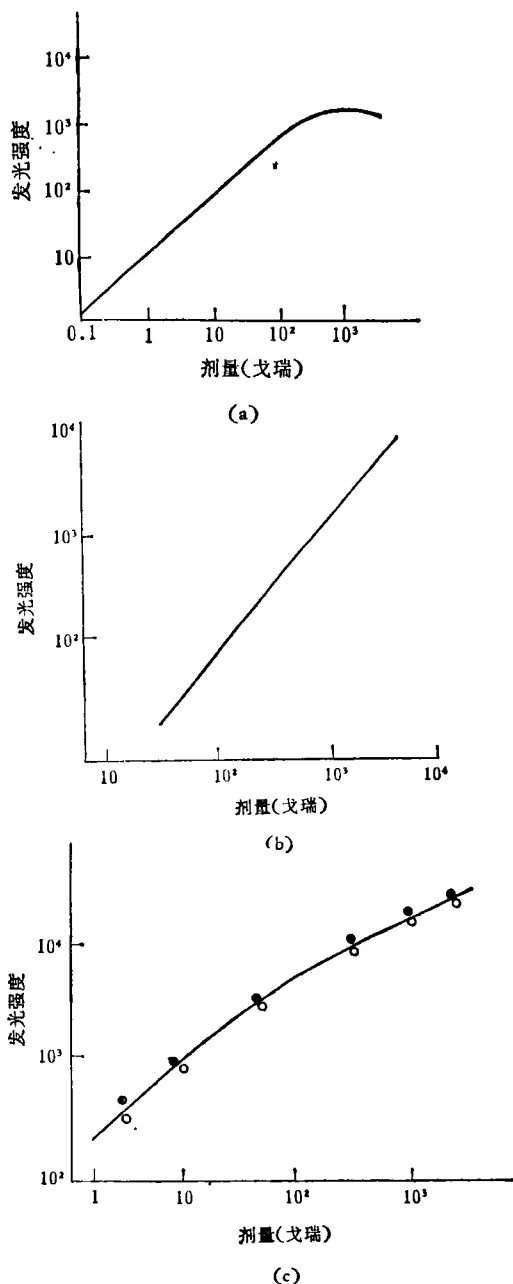


图4 液解发光的剂量响应曲线

(a) ^{60}Co - γ 辐照甘露糖; (b) ^{60}Co - γ 辐照谷氨酰胺;
(c) ● 为 ^{90}Sr - β 辐照氯化钠, ○ 为 ^{60}Co - γ 辐照氯化钠

物理

图4表明液解发光的剂量响应的线性范围一般为 $10-10^4$ 戈瑞¹⁾。甘露糖对低剂量响应较好,谷氨酰胺对大剂量特别适合。而这些材料对于不同类型和不同能量的射线的剂量响应都比较一致,这就便于液解发光在各种场合下测量辐射剂量时应用。

4. 贮能的稳定性

射线照射后的液解发光样品,可以贮存较长的时间而其发光强度变化不大。Puite等^[2]做了各种条件下的贮存实验,连续观察了二百多天谷氨酰胺液解发光强度随贮存时间的变化,发现只要贮存条件合适,经过较长的时间,发光强度的减弱较小。这表明液解发光物质长期贮存的稳定性较好,对于物质受辐照情况的鉴定和剂量的测定是很有利的。

其次,若在水中添加某些试剂,可使发光强度发生显著的变化。例如加入鲁米诺(Luminol)可使氟化钠的发光强度增大数千倍。然而有些物质又会对发光产生强烈的猝灭作用。对发光的增强或猝灭现象的研究也是有用的。

四、液解发光的应用和机理

液解发光是射线与物质相互作用产生的一种比较普遍的现象。除上述的碱金属卤化物、糖类和氨基酸外,还发现纤维素、淀粉、葡聚糖、血清白蛋白、琼脂和果胶等许多物质都具有较强的液解发光性能。所以液解发光技术将会在许多领域中得到应用。

液解发光与热释光很类似,它们都是将吸收的一部分辐射能量贮存起来,再在一定的条件下以发光的形式放出来,所以液解发光首先在辐射剂量方面得到了应用。近年来许多国家采用辐射保藏食品,需要有监测食品辐照情况和测量吸收剂量的可靠方法。为此,国际原子能机构维也纳实验室,为 γ 辐射加工建立的六种高剂量对比测量系统中^[16],谷氨酰胺的液解

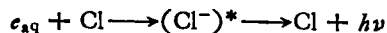
1) 戈瑞(Gy)是吸收剂量的单位,它表示1千克质量的物质吸收的电离辐射能量为1焦耳,即1戈瑞=1焦耳/千克。

发光法占有较重要的位置。用甘露糖的剂量计也在射线治疗皮癌的临床得到了应用^[6]。

辐照氨基酸会产生自由基，用液解发光探测自由基的变化比用昂贵的电子顺磁共振仪测量更为灵敏^[7]。自由基清扫剂对有机物的液解发光有强烈的猝灭作用，这一特性将在生物、医学和药理学上得到应用。

研究液解发光的发射光谱和发光的寿命，将为固体色心理论研究提供实验依据。

液解发光的机理比较复杂，这里不准备一一介绍，仅就离子型的氯化钠晶体的发光机理简单地谈一下。由 Ahnström^[8] 首先提出的并得到 Ettinger^[13] 等学者支持的观点认为，电离辐射使氯化钠晶体内部形成电子陷阱(F心)和空穴陷阱(V心)。当被水溶解时，电子从陷阱中释放出来，很快地(约为 10^{-9} 秒)经过水合作用成为水合电子 e_{aq} ，它和以氯原子形式存在的空穴有较强的电子亲和性，两者的重新组合就会产生光发射：



目前关于液解发光的机理在理论上还需进一步研究，而实际应用工作也仅是最近几年才开始。所以，在液解发光的研究和应用方面都有许多工作可做。在我国也开始做了一些工作^[17,18]。期望在不久的将来，这方面的工作能

得到较快的发展。

参 考 文 献

- [1] E. Wiedemann et al., *Ann. d. Physik*, **56**(1895), 210.
- [2] G. Ahnstron et al., *Acta. Chem. Scand.*, **13**(1959), 855.
- [3] G. Ahnstron et al., *Acta. Chem. Scand.*, **19**(1965), 300.
- [4] N. A. Atari et al., *Radiation Effect*, **17**(1973), 45.
- [5] K. V. Ettinger et al., *Phys. Med. Biol.*, **22**(1977), 481.
- [6] K. J. Puite et al., *Int. Appl. Radiat. Isot.*, **33**(1982), 1139.
- [7] D. I. Thwaites. *Int. Appl. Radiat. Isot.*, **27**(1976) 663.
- [8] K. V. Ettinger et al., *Nucl. Instrum. Methods*, **175**(1980), 119.
- [9] K. J. Puite et al., *Nucl. Instrum. Methods*, **175**(1980), 122.
- [10] D. T. Bartlett et al., *Nucl. Instrum. Methods*, **175**(1980), 126.
- [11] A. Kannan. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **30**(1979), 258.
- [12] N. A. Atari, *J. Luminescence*, **21**(1980), 305.
- [13] K. V. Ettinger et al., *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **33**(1982), 1115.
- [14] N. A. Atari, *J. Luminescence*, **21**(1980), 387.
- [15] C. Hunter et al., *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **33**(1982), 1291.
- [16] K. Vas, *Food Irradiation Information*, **11**(1981), 48.
- [17] 赵克俭等,核防护, 5(1980), 49.
- [18] 苏剑尘等,北京大学学报, 1(1984), 38.

(上接第 584 页)

胡济民、陈维昆、许良英、梅镇安。1943：龙槐生、邹国兴、韩康琦、胡岳仁、胡永畅、周志成、王兴廉。1944：陈成琳、罗瑞囊、金德椿、许冠仁、江乃霖、阙仲元。1945：汪容、冯平贯、吴永春、张富民、蒋素卿。1946：忻贤杰、郑乃森、程嘉钧、鲍延福、曹循生、李天庆、谭楚材。1947：梁仙翠、卢菊英、任知恕、李寿栢、刘易、吴声达、张汝任、王闻农、张叶明、余宏基、殷鹏程、温泽民、潭家岱、李文铸、龚尧圭、沈立衍。1948：陈继述、冯钻刚、

范岱年、林克椿、陈昌生、洪士樞、田志伟、钟重、程晓五、杨锡轩、范复礼、沈培基、沈晓青、王勤焕。1949：吴大胜、吴克华、龙白云、区品喆、吴洵高、刘传薪、沈光年、钟新淮、徐国和、方湖宝、吴仁铨、陈肯、陈亚希、胡南琦。1950：皮名嘉、郑德基、周万生、汪家诤、史福培、刘古、郭尚汉、胡梦侠、顾惠祥、顾去吾。1951：洪铭熙、徐亚伯、李志坚、李申生、赵松龄、袁运开、沈世武、卢云锦、王辉棣、袁作义、芮秀华、裘志洪、贺剑南、钱学春、宋承宗。1952：吕敏、朱砚馨、吴璧如、王煊元、李志坚、吴国荣、唐玄之、黄承熊、章杏林、李镇敌。