

# 脉冲辐解和快速反应动力学研究

李凤梅 刘安东 谷洪春

(北京师范大学低能核物理所, 北京市辐射中心 北京 100875)

摘 要 介绍了一台自行研制的微秒级脉冲辐解装置,及其对一些自由基的形成及衰减动力学研究.

关键词 脉冲辐解 快速反应动力学 自由基 超氧阴离子自由基 超氧化物歧化酶 磷酸三丁酯 金属硫蛋白

分类号 O644.2

## 1 引言

脉冲辐解(pulse radiolysis)是60年代以后出现的一种新的实验技术,它是利用辐射化学原理来研究快速反应动力学(fast reaction kinetics)的一种手段.高能带电粒子脉冲(主要用的是电子束脉冲)可以在介质(包括气相、液相和固相)中产生电离、激发以及一系列的次级反应过程,其中最引人注意的是各种分子和离子的激发态,以及中性和带电荷的自由基的产生及消失过程.用此技术可以研究这些辐射化学的初级反应,也可以研究普遍的激发态和自由基的化学反应动力学,以及与这些化学活泼粒子反应有关的生物化学、生物物理学等广泛领域内的快速反应动力学和反应机理.正因为脉冲辐解技术有这样广泛的应用范围,所以世界上主要发达国家都在其国家实验室或大学装备这种实验装置.我国在80年代以前,一直没有这方面的实验条件.

北京师范大学低能核物理所从1982年以来,利用本所的一台5MeV 直线加速器,进行改造,获得 $2\mu\text{s}$ 宽度的单个电子束脉冲,并研制成功一套动力学分光光度计和计算机控制及快速采集系统,1986年开始进行水溶液中脉冲辐解的实验研究<sup>[1,2,3]</sup>.该装置于1986年通过了北京市科委组织的鉴定,从而填补了我国在脉冲辐解实验领域内的一项空白.近十年来,除北京师范大学低能核物理所自己进行了一些与辐射加工有关的快速反应动力

学研究以外,还和北京大学、南京大学、中国科技大学、中科院生态环境研究所、北京医科大学及北京师范大学化学系等单位一起进行了多项研究.

## 2 脉冲辐解实验装置

脉冲辐解实验装置的组成见图1,其工作原理是:由电子直线加速器作为脉冲激发源,由其发射出单次高能电子束脉冲,轰击到高纯、耐辐照石英制成的反应池中,使在反应池中的溶液中产生光吸收产物.瞬态产物光密

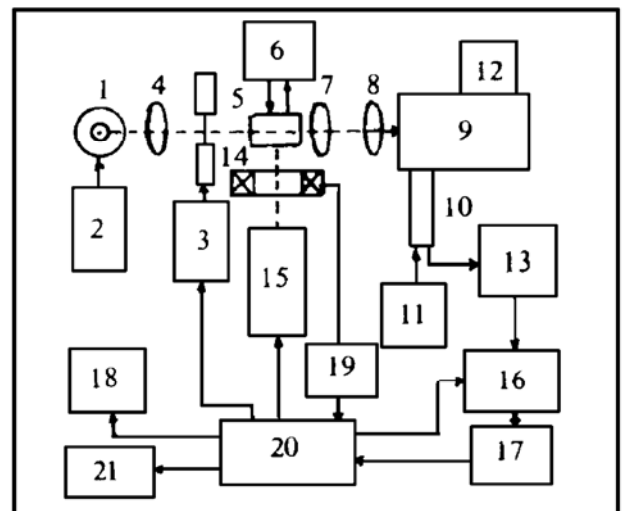


图1 脉冲辐解实验装置组成框图

- 1 500 W 汞灯 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仪 21 打印机

度的变化由单光路动力学分光光度计(由氙灯、快门、透镜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(由瞬态信号记录仪及计算机组成)记录下来.该装置技术参数为:脉冲宽度 $2\ \mu\text{s}$ ,探测光谱范围 $200\sim 800\ \text{nm}$ ,探测灵敏度 $5\times 10^{-4}\ \text{OD}$ 值,脉冲剂量 $0\sim 30\ \text{Gy}$ .

### 3 一些水溶液的脉冲辐解试验

为了验证该装置的使用性能,对国外进行的比较成功、体系研究的比较透彻、在微秒和毫秒范围内较容易观察到的水溶液,如 $\text{KBr}$ 、 $\text{KI}$ 、 $\text{KCNS}$ 、 $\text{FeSO}_4$ 等进行了脉冲辐解研究.测量其吸收光谱,确定其中间产物的吸收峰,计算其反应速率常数及动态吸收光谱.实

表1 一些水溶液的脉冲辐解结果

水溶液	浓度 (mol/L)	$pH$ 值	中间产物及位置 (nm)		反应形式	反应速率常数 mol/Ls	
						实验值	文献
KBr	$10^{-3}$	7	$\cdot\text{Br}_3^-$	270	生成二 级衰减	$3.77\times 10^9$	$3.8\times 10^9$
			$\cdot\text{Br}_2^-$	360			
KI	$10^{-3}$	7	$\cdot\text{I}_3^-$	290	生成二 级衰减		
			$\cdot\text{I}_2^-$	380			
KCNS	$10^{-2}$	7	$\cdot(\text{CNS})_2^-$	480	二级衰减	$3.0\times 10^9$	$2.9\times 10^9$

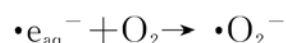
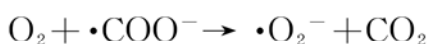
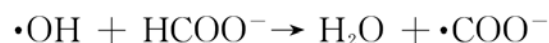
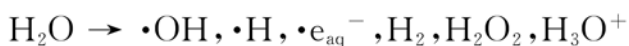
验与文献报导的相符(见表1),表明此台微秒级脉冲辐解装置设计合理,各项性能达到要求.

### 4 超氧阴离子自由基的生成与歧化

超氧阴离子自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ )是体内氧代谢产物,它在体内蓄积会引起癌症或炎症等多种疾病,通常认为超氧化物歧化酶(SOD)在体内有歧化 $\cdot\text{O}_2^-$ 的作用.为此用SOD模拟物进行了歧化 $\cdot\text{O}_2^-$ 的动力学研究<sup>[4,5]</sup>,同时对绿茶及丹参和苏乐康等中药进行了清除 $\cdot\text{O}_2^-$ 的研究<sup>[6,7]</sup>.

#### 4.1 $\cdot\text{O}_2^-$ 的产生与自发歧化

氧饱和的甲酸钠水溶液经脉冲辐照后产生 $\cdot\text{O}_2^-$ .



实验测得 $\cdot\text{O}_2^-$ 的吸收峰在 $250\ \text{nm}$ , $\cdot\text{O}_2^-$ 的自发歧化为二级反应,在 $pH=7.4$ 时求得自然歧化速率为 $k_s = 3.9 \times 10^5\ \text{mol dm}^{-3}\ \text{s}^{-1}$ ,与Bielski<sup>[8]</sup>报导的在 $pH=7.0$ 时 $k_s = 4 \times 10^5\ \text{mol dm}^{-3}\ \text{s}^{-1}$ 的结果相符合.

#### 4.2 SOD模拟物对 $\cdot\text{O}_2^-$ 歧化反应

1,4,7,10-四氮杂环十三烷-11,13-二酮为配体与铜(II)生成的配合物 $[\text{CuH}_2\text{L}]$ 是

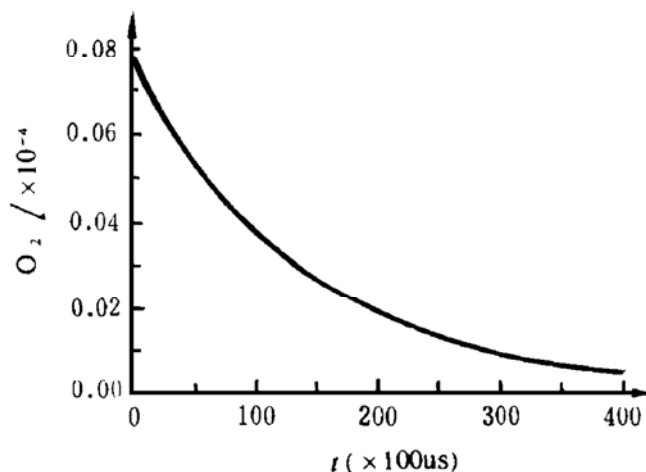


图2  $\cdot\text{O}_2^-$ 的衰减曲线

一类有效的 SOD 模拟物. 该配合物的加入能加速  $\cdot\text{O}_2^-$  的分解. 当化合物浓度较高时,  $\cdot\text{O}_2^-$  按准一级过程衰减(图2). 通过检测不同配合物浓度下 250nm 吸光度衰变动力学过程, 求得

$$pH=7.0 \text{ 时, } k(\cdot\text{O}_2^- + \text{CuH}_{-2}\text{L}) = 7.2 \times$$

$$10^6 \text{ moldm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

### 4.3 $\cdot\text{O}_2^-$ 清除剂

绿茶(G. T.)、丹参注射液(S. M.)和苏乐康中药(S. C.)等对  $\cdot\text{O}_2^-$  都有明显的清除作用(表2).

表2 G. T.、S. M.、S. C. 对  $\cdot\text{O}_2^-$  的清除作用

清除剂	清除剂浓度	清除效果	清除率
G. T.	0.1%~1.0%	清除率随浓度增加而增加	77.6%
S. M.	0~150 $\mu\text{g/ml}$	清除率随浓度增加而增加	89.6%
S. C.	0~250 $\mu\text{g/ml}$	清除率随浓度增加而增加	69.5%

## 5 脉冲辐解研究

二苯基酮(BP)的磷酸三丁酯(TBP)溶液( $\text{N}_2$ 除气)脉冲辐解时产生二苯基羟甲基自

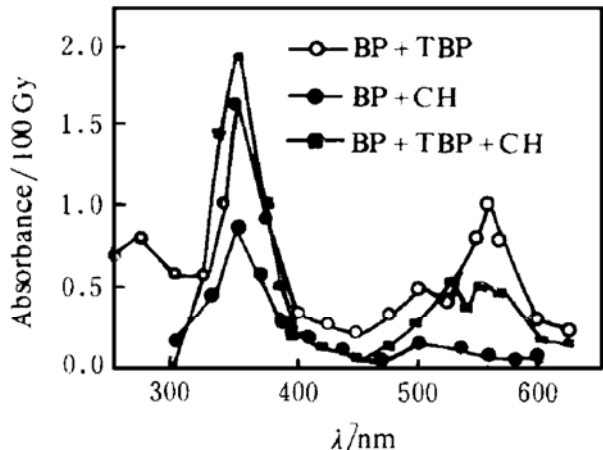


图3 二苯基酮(BP)-磷酸三丁酯(TBP)-环己烷(CH)三元体系的脉冲辐解中的动态吸收光谱 ( $BP=5 \times 10^{-3} \text{M}$ )

由基(BPH), 在560 nm 附近有最大吸收. 环己烷(CH)辐解产生 H 原子可以加成到 BP 苯环上, 从而生成苯甲酰基环己二烯基自由基. 该自由基互相重合为二聚体(最大吸收峰为330 nm)(图3), 加入一定量的 BP 的 CH 溶液后脉冲辐解时生成 BPH. 结果表明,  $\text{CH}^*$  不能将激发能直接传递给 BP, 但可直接传递给 TBP, 向 CH 中加入 TBP 可敏化 BPH 的生

成<sup>[9]</sup>.

金属硫蛋白(MTs)是一类含巯基和金属的低分子量蛋白质. 脉冲辐解研究兔肝金属硫蛋白(MT-1)水溶液时, 在450 nm 处有一强吸收峰(图4), 其为 OH 自由基进攻 MT 中巯基产生的硫自由基与其他巯基复合而生成二硫阴离子自由基的吸收, 这与半胱氨酸水溶液脉冲辐解时情形类似.  $\text{N}_2\text{O}$  饱和时, 该吸收峰按二级动力学过程衰变.  $\text{O}_2$  饱和时, 该峰衰减明显加快, 为准一级过程, 测得  $k(\text{O}_2 + \text{RSSR}^-) = 3 \times 10^7 \text{ moldm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ <sup>[10]</sup>.

上述实验证明, 利用此台脉冲辐解装置

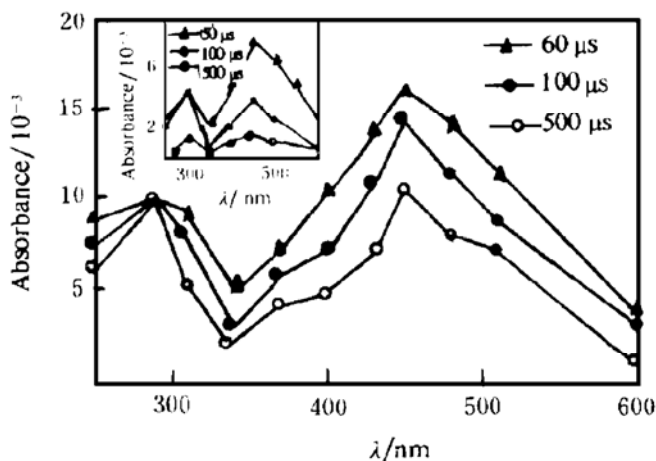


图4 MT-1水溶液脉冲辐解后的吸收光谱  
母图:  $\text{NO}_2$  Saturated; 子图:  $\text{O}_2$  Saturated

能较好地跟踪微秒至毫秒范围内的动力学过程,为揭示自由基快速反应机理提供了有力的实验数据.

参加该装置研制与实验的还有童忠良、赵仲伟、胡华旦、宋迎新、孙万华、狄少杰等同志.

### 参 考 文 献

- 1 刘安东,童忠良,赵仲伟等. 一台微秒级脉冲辐解装置. 核技术,1990,13(10):594~598
- 2 刘安东,赵仲伟,谷洪春等. 在 KBr、KI、KCNS 水溶液的脉冲辐解中观察到的瞬态吸收光谱. 化学通报,1990,6:46~49
- 3 Liu Andong, Zhao Zhongwei, Tong Zhongliang et al. A Microsecond Pulse Radiolysis System in Beijing. Radiat Phys Chem, 1989,34(4):461~463
- 4 沈孟长,罗勤慧,刘安东等. 脉冲辐解法研究大环二氧四胺铜(II)配合物歧化超氧离子的动力学. 高等学校化学学报,1990,11(12):1322~1326
- 5 罗勤慧,朱守荣,刘安东等. 用脉冲辐解法研究(1,4,7,10-四氮杂环十三烷-11,13-二酮)合铜(II)歧化超氧离子的动力学. 科学通报,1992,14:1288~1292
- 6 Li Fengmei, Liu Andong, Gu Hongchun et al. A Study on Scavenging Effects of Chinese Medicine on Superoxide Anion Radicals by Pulse Radiolysis. Radiat Phys Chem,1993,42:1031~1034
- 7 Li Fengmei, Di Shaojie, Gu Hongchun et al. Scavenging Effects of Green Tea on Superoxide Anion Radicals by Using Pulse Radiolysis. Proceedings of the 5th China-Japan Bilateral Symposium on Radiation Chemistry, 1991,43~48
- 8 Benon B, Bielski J et al. Mechanism of the proportionation of Superoxide Radicals. J Phys Chem, 1977, 81:1048~1050
- 9 方兴旺,李凤梅,兰萍等. 二苯基酮-磷酸三丁酯-环己烷三元体系脉冲辐射. 全国辐射化学会议,长春,1996年6月
- 10 方兴旺,李凤梅,吴季兰等. 兔肝金属硫蛋白稀水溶液的脉冲辐解. 物理化学学报,1993,9(5):702~704

## Pulse Radiolysis and Fast Reaction Kinetics

LI Fengmei LIU Andong GU Hongchun

(Institute of Low Energy Nuclear Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875)

**Abstract** A microsecond pulse radiolysis system in Beijing Normal University is reported in this paper. Several formation and decay kinetics of radicals were studied.

**Key Words** pulse radiolysis fast reaction kinetics radicals superoxide anion radical superoxide dismutase tributyl phosphate metallothioneins