

УДК 541/.545

## ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ДОЗИМЕТРИИ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

**А. К. Пикаев**

В обзоре обсуждены существующие химические методы дозиметрии импульсного электронного излучения. Описаны источники этого вида излучения и изложены особенности дозиметрии при высоких мощностях поглощенной дозы (до  $10^{14}$  рад/сек). Подробно рассмотрено влияние мощности дозы на выходы продуктов радиолиза в многочисленных дозиметрических системах (водных растворах, органических жидкостях, полимерах, газах и др.). Дан перечень дозиметрических систем, пригодных для определения дозы в различных диапазонах мощностей дозы.

Библиография — 112 наименований.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	1696
2. Источники импульсного электронного излучения	1697
3. Общие замечания	1698
4. Ферросульфатная дозиметрическая система	1700
5. Другие дозиметрические водные системы	1701
6. Использование процесса образования гидратированного электрона для дозиметрии	1703
7. Дозиметры на основе полимерных систем	1704
8. Органические жидкости, как дозиметрические системы	1706
9. Газообразные дозиметрические системы	1706
10. Прочие дозиметрические системы	1707
11. Методы измерения дозы вдоль пути светового пучка при проведении импульсного радиолиза с оптической регистрацией короткоживущих частиц	1708

### 1. Введение

За последнее десятилетие в радиационной химии широкое применение получило импульсное электронное излучение, генерируемое электронными ускорителями. Это вызвано, в первую очередь, внедрением в радиационно-химическую практику метода импульсного радиолиза. Мощный кратковременный импульс электронов высокой энергии способен создать в облучаемой системе короткоживущие частицы (свободные радикалы, ионы, возбужденные молекулы) в количестве, достаточном для регистрации их современными физико-химическими способами. Это позволяет идентифицировать их и прямым путем измерять кинетику реакций с их участием. Подробно данный метод рассмотрен в книгах <sup>1,2</sup> и обзорах <sup>3,4</sup>. С его помощью получены многочисленные результаты, имеющие фундаментальное значение не только для радиационной химии, но и для ряда других областей науки (химической кинетики, фотохимии, радиобиологии и т. п.).

За время действия импульса система получает довольно большую дозу (до  $\sim 10^6 - 10^7$  рад). Импульс имеет малую длительность (обычно  $10^{-6} - 10^{-9}$  сек). Поэтому радиолиз под действием импульсного излучения — это, как правило, радиолиз при очень высоких мощностях

дозы (до  $\sim 10^{13} - 10^{14}$  рад/сек). Указанное обстоятельство вызывает ряд особенностей радиолитических превращений облучаемых систем. Например, в водных растворах становится существенной конкуренция реакций типа: радикал — растворенное вещество и радикал — радикал (см. книгу<sup>1</sup>). Это также привлекает внимание исследователей к импульсному электронному излучению.

Наконец, электронные ускорители уже находят применение в радиационно-химической технологии (см., например<sup>5</sup>). Перспективны в этом отношении и ускорители, генерирующие импульсное излучение.

Очевидно, для успешного выполнения радиационно-химических экспериментов с использованием импульсного излучения необходимо прежде всего правильно проводить дозиметрию этого вида излучения. В литературе имеется сравнительно большое число публикаций, посвященных химическим методам дозиметрии данного вида излучения. Соответствующие ранние работы рассмотрены в книгах<sup>1, 2</sup> и обзоре<sup>6</sup>. В настоящем обзоре обсуждены результаты работ в этой области по состоянию на середину 1971 г.

## 2. Источники импульсного электронного излучения

Как правило, импульсное электронное излучение генерируется линейными ускорителями. Эти машины способны создавать как серии импульсов, следующих с определенной скоростью, так и одиночные импульсы. Получение импульсов электронов на некоторых других ускорителях возможно при использовании специальных приспособлений. В последнее время в зарубежных работах по радиационной химии стали

ТАБЛИЦА 1

Характеристики импульсных электронных ускорителей

Тип ускорителя	Энергия электронов, Мэв	Длительность импульса, мксек	Максимальный ток в импульсе, а	Ссылки на литературу
Линейный ускоритель «Metropolitan Vickers Ltd.»	1,8	2	0,5	7
Линейный ускоритель «Associated Electric Industries Ltd.»	4	0,2 или 2	0,1	8
Линейный ускоритель «Applied Radiation Corp.»	13	0,4—5	0,15	9
Линейный ускоритель «Varian Associated.»	7	1,5—5	0,18	10
То же	4	0,006—0,05	0,5	11
	4	1,6	0,32	
Линейный ускоритель «У-12»	4—5	2—3	0,1—0,2	12
	48	0,035	1,0	13
Линейный ускоритель «Vickers Eng.»	48	$2 \cdot 10^{-5}$	$\sim 15$	
Линейный ускоритель «Applied Radiation Corp.»	11	0,5—10	2,5	14
	19—21	0,01	20	
Ускоритель «Febetron 705» («Field Emission Corp.»)	2	0,05	$5 \cdot 10^3$	15
Ускоритель «Febetron 706» («Field Emission Corp.»)	0,5—0,6	0,003	до $\sim 10^4$	16
Ускоритель типа Кокрофта—Уолтона	0,8—1,2	0,6 и 5	0,8	17, 18
Ускоритель типа Ван-дер-Граафа («High Voltage Eng.»)	3	0,001—0,1	5	19
	3	5	1	
Ускоритель типа Ван-дер-Граафа («Mitsubishi»)	3	0,3—3,5	0,2	20

широко применять импульсные ускорители типа «Febetron», работающие на принципе разряда емкости. Эти ускорители самые мощные, с их помощью генерируются импульсы электронов с токами в несколько тысяч ампер. Из числа других ускорителей, способных создавать импульсное электронное излучение, следует назвать динамитроны и резонансные трансформаторы. В табл. 1 приведены рабочие характеристики типичных источников импульсного электронного излучения.

Длительность импульсов, создаваемых линейными электронными ускорителями, обычно составляет  $10^{-6}$  —  $10^{-9}$  сек. Однако такие импульсы имеют тонкую структуру. Например, одиночный импульс ускорителя

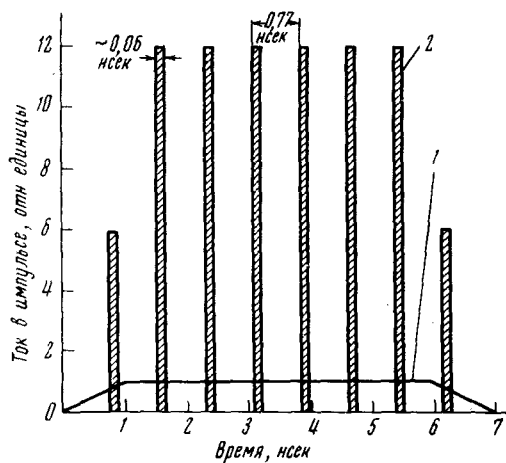


Рис. 1. Тонкая структура электронного импульса, генерируемого линейным ускорителем фирмы «Applied Radiation Corp.» (США): 1 — макроимпульс; 2 — отдельный микроимпульс

фирмы «Vickers Eng.» в Торонтском университете (Канада) длительностью  $3,5 \cdot 10^{-8}$  сек. в действительности состоит примерно из 100 импульсов продолжительностью  $2 \cdot 10^{-11}$  сек. (интервал между ними —  $3 \cdot 10^{-10}$  сек)<sup>13</sup>. Аналогичная ситуация имеет место и в случае линейного ускорителя в Аргоннской национальной лаборатории (США). На рис. 1 показана тонкая структура импульсов, генерируемых этим ускорителем<sup>14</sup>. Таким образом, современные электронные ускорители позволяют проводить исследования с импульсами длительностью до  $\sim 10^{-11}$  сек.

Импульсные электронные ускорители могут быть применены и для генерации импуль-

сов рентгеновских лучей. С этой целью пучок электронов из ускорителя направляется на мишень, изготовленную из тяжелого металла (вольфрама, свинца, золота и т. п.). Данная методика с успехом используется, например, в измерениях электропроводности, наведенной излучением в различных жидкостях<sup>21-23</sup>.

### 3. Общие замечания

В радиационно-химических экспериментах с импульсным излучением требуется знать следующие основные параметры: дозу за импульс, поглощенную системой, продолжительность импульса и форму импульса. Последние два параметра легко измеряются с помощью осциллографов. На рис. 2 в качестве примера приведены осциллограммы импульсов электронов, генерируемых различными ускорителями.

Если продолжительность импульса  $\leq 10^{-6}$  сек., то возникающие короткоживущие продукты радиолиты имеют, как правило, полупериоды жизни, которые гораздо больше длительности импульса. Реакции с участием этих продуктов в основном протекают после прохождения импульса. Поэтому в таких реакциях большую роль играет доза за импульс (ей пропорциональна концентрация короткоживущих продуктов), чем мощность дозы (она характеризует скорость образования этих продуктов). Доза за импульс измеряется физическими и химическими метода-

ми. Из числа первых следует отметить метод калориметрии, использованный, в частности, в работах <sup>19, 24–26</sup>. Уиллис и др. <sup>19, 26</sup> в качестве калориметра применили алюминиевый диск. В случае жидких образцов калориметрический диск по форме и размерам был идентичен объему

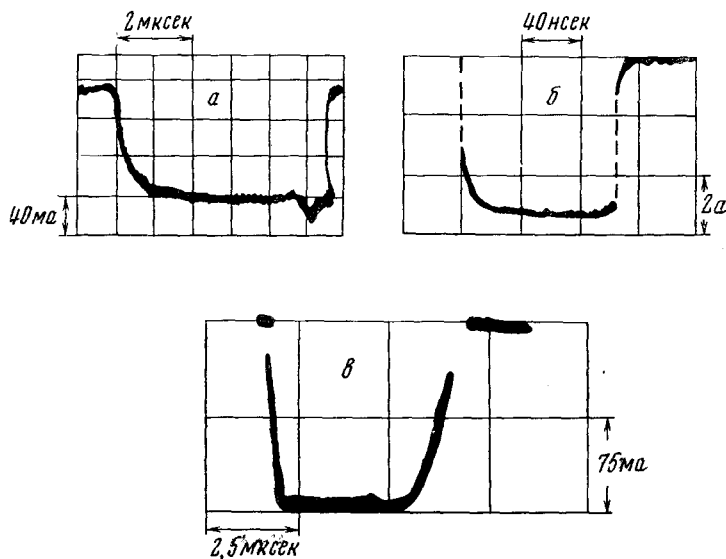


Рис. 2. Осциллограммы электронных импульсов, создаваемых линейным ускорителем <sup>9</sup> (а), ускорителем типа Ван-дер-Граафа <sup>19</sup> (б) и ускорителем типа Кокрофта — Уолтона <sup>17</sup> (в)

исследуемой жидкости <sup>26</sup>. Однако при изучении радиолиза газообразных систем эта методика непригодна. Поэтому брали тонкие диски различной толщины и путем экстраполяции результатов измерений до нулевой толщины находили дозу в бесконечно тонком калориметре <sup>19</sup>. Использование ионизационных методов для определения доз импульсного излучения невозможно вследствие высоких интенсивностей <sup>27, 28</sup>. Если известна средняя энергия электронов в облучаемой системе, то дозу можно найти путем регистрации заряда в системе (при условии, что система проводит ток) <sup>1, 17</sup>. В этом случае для измерения заряда удобен интегратор, основанный на принципе разряда емкости.

В радиационно-химических экспериментах для определения дозы гораздо чаще применяют химические методы. В этих методах величину дозы находят, основываясь на количестве химического превращения в некоторых системах при их облучении. Химическая дозиметрия детально рассмотрена в книгах <sup>29, 30</sup> и обзоре <sup>6</sup>.

В импульсном радиолизе имеют дело с двумя видами дозиметрических измерений, зависящими от целей эксперимента. Если необходимо определить величину радиационно-химического выхода какого-либо продукта, то требуется знание средней дозы во всем объеме образца. В опытах с оптической регистрацией короткоживущих частиц необходимо знать оптическую плотность системы и соответствующую ей дозу. В этом случае из-за неравномерности дозного поля внутри ячейки измеряют поглощенную дозу вдоль пути регистрирующего светового пучка, а не во всем облучаемом объеме.

При сверхвысоких мощностях дозы, создаваемых импульсным электронным излучением, во многих дозиметрических системах наблюдает-

ся изменение выходов радиационно-химических превращений по сравнению с обычными мощностями дозы. В случае водных дозиметрических систем это вызвано протеканием процессов рекомбинации первичных продуктов радиолиза воды (гидратированных электронов —  $e^-_{aq}$ , атомов H, радикалов OH) в объеме системы. Естественно, это обстоятельство следует учитывать при использовании той или иной водной системы для дозиметрии импульсного излучения.

Соответствующие исследования, выполненные различными авторами, показывают, что практически для всех дозиметров на основе водных растворов характерно изменение выхода измеряемого радиационно-химического превращения. Для подавления процессов рекомбинации первичных продуктов радиолиза воды необходимо использовать достаточно высокие концентрации растворенных веществ.

В газообразных дозиметрических системах в условиях импульсного облучения выходы превращения также могут быть иными по сравнению, например, с  $\gamma$ -радиолизом. Это, в частности, известно для кислорода и закиси азота (см. раздел 9).

Электронные ускорители — сложные машины, что обуславливает ряд особенностей при работе с ними. Хотя обычно ток в импульсах колеблется от импульса к импульсу не более чем на 10%, тем не менее иногда имеют место самопроизвольные, гораздо большие изменения. Возможно также некоторое смещение пучка. Указанные обстоятельства могут быть причиной экспериментальных ошибок. Для их исключения необходимо, чтобы после дозиметрических измерений в процессе последующей работы постоянно производился контроль дозы. С этой целью применяют различные способы. Кин<sup>8, 31</sup> в качестве монитора электронного пучка использовал ионизационную камеру с вторичной эмиссией. Принцип действия такой камеры основан на том, что электроны, прежде чем достигнут ячейки с облучаемым образцом, проходят через тонкую металлическую фольгу, находящуюся в вакууме. На поверхностях фольги при этом возникают медленные вторичные электроны, причем заряд, создаваемый ими, пропорционален числу быстрых электронов, прошедших фольгу<sup>8, 31–33</sup>. Камеру можно калибровать, например, с помощью ферросульфатной дозиметрической системы. Шмидт и Бэк<sup>34</sup> осуществляли контроль дозы торможением пучка в медной мишени, помещенной сзади облучаемого образца (измерялся заряд, приобретенный мишенью). Описаны и другие способы контроля дозы<sup>1, 35–37</sup>. В линейных ускорителях изменение тока пучка приводит часто к некоторому изменению энергии электронов. В работе<sup>38</sup> дана оригинальная конструкция магнитного анализатора для измерения энергии электронов. Анализатор помещается внутри ускорителя перед выходным окном.

#### 4. Ферросульфатная дозиметрическая система

В радиационной химии наибольшее применение для измерения дозы находит ферросульфатная система, обычно называемая дозиметром Фрикке. Это —  $10^{-3}$  М раствор  $Fe^{2+}$  в 0,4 М  $H_2SO_4$ , насыщенный воздухом и содержащий  $10^{-3}$  моль/л NaCl. При облучении происходит окисление двухвалентного железа в трехвалентное, причем при низких мощностях дозы  $G(Fe^{3+})$  для раствора этого состава равен 15,6 иона/100 эв.

По данным многих авторов<sup>17, 18, 24, 39–50</sup>,  $G(Fe^{3+})$  в дозиметре Фрикке уменьшается, начиная с мощностей дозы  $\sim 10^8$  рад/сек. В работах<sup>40, 44, 47</sup> найдено, что это уменьшение еще больше, если раствор содержит NaCl. Однако увеличение концентрации ионов  $Fe^{2+}$  до  $10^{-2}$  М

и насыщение раствора кислородом приводит к тому, что  $G(\text{Fe}^{3+})$  становится практически независимым от мощности дозы вплоть до  $\sim 6 \cdot 10^9 \text{ рад/сек}$  <sup>42, 44, 47–49</sup>. При  $\gamma$ -радиолизе раствора этого состава  $G(\text{Fe}^{3+})$  равен 16,07 иона/100 эв <sup>48</sup>. В табл. 2 приведены результаты измерений  $G(\text{Fe}^{3+})$  для растворов указанных выше составов, выполненных недавно Фрикке и сотр. <sup>48</sup>. Согласно <sup>44</sup>,  $G(\text{Fe}^{3+})$  в насыщенном кислородом  $10^{-2} \text{ M}$  растворе  $\text{Fe}^{2+}$  в  $0,4 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  составляет 11,2 иона/100 эв при мощности дозы  $\sim 10^{11} \text{ рад/сек}$ .

Таким образом, насыщенный кислородом  $10^{-2} \text{ M}$  раствор  $\text{Fe}^{2+}$  в  $0,4 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  (его часто называют модифицированным дозиметром Фрикке) пригоден для определения доз импульсного излучения при мощностях дозы до  $\sim 6 \cdot 10^9 \text{ рад/сек}$ .

Концентрацию ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , образующихся при облучении, обычно определяют спектрофотометрическим методом по поглощению света при 304 нм. Молярный коэффициент экстинкции  $\text{Fe}^{3+}$  в  $0,4 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  равен 2197 л/моль·см при 25°. Он зависит от температуры (0,69% на градус) <sup>6</sup>.

ТАБЛИЦА 2

Значения  $G(\text{Fe}^{3+})$  для ферросульфатной дозиметрической системы при высоких мощностях дозы

Мощность дозы, рад/сек	$G(\text{Fe}^{3+})$ , ионы/100 эв	
	$10^{-3} \text{ M}$ раствор $\text{Fe}^{2+}$ в $0,4 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (насыщение воздухом)	$10^{-2} \text{ M}$ раствор $\text{Fe}^{2+}$ в $0,4 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (насыщение $\text{O}_2$ )
$\leq 10^8$	15,60	16,07
$7,14 \cdot 10^8$	15,33	16,07
$1,43 \cdot 10^9$	15,04	16,07
$2,86 \cdot 10^9$	14,55	16,02
$5,72 \cdot 10^9$	13,76	15,88
$1,14 \cdot 10^{10}$	12,68	15,65
$2,29 \cdot 10^{10}$	11,33	15,20
$5,58 \cdot 10^{10}$	9,64	14,61

## 5. Другие дозиметрические водные системы

В работах <sup>41, 42, 44, 46, 51</sup> было обнаружено, что  $G(\text{Ce}^{3+})$  в цериевой дозиметрической системе ( $10^{-4} - 10^{-3} \text{ M}$  раствор  $\text{Ce}^{4+}$  в  $0,4 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ) возрастает, начиная с мощности дозы  $\sim 10^8 \text{ рад/сек}$ . Например, для  $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  раствора  $\text{Ce}^{4+}$  в  $0,4 \text{ M H}_2\text{SO}_4$   $G(\text{Ce}^{3+})$  при мощности дозы  $\sim 8 \cdot 10^9 \text{ рад/сек}$  равен  $\sim 3,3$  иона/100 эв <sup>51</sup> (для  $\gamma$ -излучения  $^{60}\text{Co}$  выход  $\text{Ce}^{3+}$  в этом растворе составляет 2,3–2,5 иона/100 эв). Следовательно, цериевая система малоприспособна для дозиметрии импульсного излучения при мощностях дозы выше  $\sim 10^8 \text{ рад/сек}$ .

Согласно Хатчинсону <sup>52</sup>, выход обесцвечивания метиленового голубого в водных растворах существенно уменьшается в условиях импульсного электронного облучения. Так, он нашел, что в случае  $5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$  раствора этого красителя, насыщенного воздухом, доза, необходимая для уменьшения оптической плотности этого раствора до 37% от исходной, при мощности дозы  $\sim 10^{10} \text{ рад/сек}$  примерно в 2–4 раза больше, чем при низких мощностях дозы.

Бьергбакке и Сегестед <sup>53</sup> исследовали зависимость  $G(\text{Fe}^{3+})$  в  $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , содержащем  $10^{-3} \text{ моль/л Fe}^{2+}$  и  $10^{-2} \text{ моль/л Cu}^{2+}$ , от мощности дозы при импульсном электронном облучении. Они нашли, что  $G(\text{Fe}^{3+})$  в деаэрированном растворе практически не зависит от мощности дозы до  $5 \cdot 10^8 \text{ рад/сек}$ , а в растворе, насыщенном кислородом, — до  $10^8 \text{ рад/сек}$ . Для первого раствора  $G(\text{Fe}^{3+})$  равен 0,65, для второго — 0,75 иона/100 эв. Выход не зависит от дозы в диапазоне  $5 \cdot 10^4 - 8 \cdot 10^6 \text{ рад}$ . При больших мощностях дозы  $G(\text{Fe}^{3+})$  возрастает. Для обычных мощностей дозы  $G(\text{Fe}^{3+})$  в этой системе равен  $\sim 0,7$  иона/100 эв <sup>53–56</sup>.

Более подробно радиолиз водных растворов  $\text{FeSO}_4 - \text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$  при высоких мощностях дозы исследовали Фенг и др. <sup>54</sup> Эти авторы нашли, что  $G(\text{Fe}^{3+})$  с ростом мощности дозы, кислотности раство-

ра и концентрации кислорода может достигнуть величины  $\sim 4$  иона/100 эв. Однако в том случае, когда раствор содержит большие количества ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , зависимость  $G(\text{Fe}^{3+})$  от мощности дозы выражена в гораздо меньшей степени. Для раствора, содержащего  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в количествах  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ ,  $2,4 \cdot 10^{-4}$  и  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л, соответственно,  $G(\text{Fe}^{3+})$  не зависит от мощности дозы до  $\sim (1,0-1,4) \cdot 10^{10}$  рад/сек (выход  $\text{Fe}^{3+}$  равен 0,58 иона/100 эв). При несколько большей концентрации  $\text{Cu}^{2+}$  (0,1 М) в этом растворе  $G(\text{Fe}^{3+})$  постоянен до мощности дозы  $\sim 3 \cdot 10^{10}$  рад/сек.

При высоких мощностях дозы уменьшаются выходы  $\text{Fe}^{2+}$  в  $5 \cdot 10^{-3}$  М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , насыщенном воздухом и содержащем  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и муравьиную кислоту<sup>45</sup>. Даже при мощности дозы  $\sim 10^8$  рад/сек  $G(\text{Fe}^{2+})$  в растворах, содержащих сравнительно большие количества  $\text{Cu}^{2+}$  или  $\text{НСООН}$ , меньше величины выхода для  $\gamma$ -радиолиза.

Поведение дозиметра на основе водного раствора щавелевой кислоты при высоких мощностях дозы исследовалось в работах<sup>57, 58</sup>. В них найдено, что выход разложения щавелевой кислоты (при дозе, соответствующей 25% ее разложения) не зависит от мощности дозы до  $2 \cdot 10^8$  рад/сек, если концентрация кислоты равна  $5 \cdot 10^{-2}$  М, до  $2 \cdot 10^9$  рад/сек при концентрации 0,1 М и до  $2 \cdot 10^{10}$  рад/сек при концентрации 0,2 М. Выход разложения  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  равен 4,9 молекулы/100 эв.

Андерсон и Харт<sup>59</sup> измерили выходы продуктов радиолиза насыщенного кислородом раствора, содержащего  $10^{-2}$  моль/л  $\text{НСООН}$  и  $5 \cdot 10^{-4}$  или  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , при мощности дозы  $\sim 3 \cdot 10^9$  рад/сек. Оказалось, что они составляют (в молекулах/100 эв):  $G(\text{H}_2\text{O}_2) = 3,25$ ;  $G(\text{CO}_2) = 2,75$ ;  $G(-\text{O}_2) = 2,82$  и  $G(\text{H}_2) = 0,43$ , т. е. практически равны выходам в случае  $\gamma$ -излучения  $^{60}\text{Co}$ .

Пикаев и Глазунов<sup>45</sup> нашли, что  $G(\text{Fe}^{3+})$  в деаэрированных сернокислых растворах  $\text{Fe}^{2+}$  при импульсном электронном облучении существенно меньше, чем при  $\gamma$ -радиолизе. Так, даже при мощности дозы  $5 \cdot 10^7$  рад/сек  $G(\text{Fe}^{3+})$  в  $3 \cdot 10^{-3}$  М растворе  $\text{Fe}^{2+}$  в 0,4 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  равен  $\sim 6,7$  иона/100 эв.

Выходы фенола в растворах бензола, насыщенных воздухом или кислородом, сильно зависят от мощности дозы при импульсном радиолизе<sup>9, 60, 61</sup>. Например, согласно<sup>60, 61</sup>, при мощности дозы  $3,6 \cdot 10^9$  рад/сек  $G(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 0,8$  молекулы/100 эв (при  $\gamma$ -радиолизе выход фенола составляет 1,9—2,1 молекулы/100 эв).

Пикаев и др.<sup>61-63</sup> обнаружили, что  $G(\text{Fe}^{3+})$  в сернокислых растворах  $\text{Fe}^{2+}$ , содержащих кислород и бензол или этиловый спирт, существенно уменьшается при высоких мощностях дозы. Например, по данным<sup>61, 62</sup>, при мощности дозы  $\sim 5 \cdot 10^8$  рад/сек  $G(\text{Fe}^{3+})$  в  $2,5 \cdot 10^{-4}$  М растворе  $\text{Fe}^{2+}$  в 0,4 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , насыщенном бензолом и воздухом, равен  $\sim 15$  ионам/100 эв (для  $\gamma$ -излучения  $^{60}\text{Co}$   $G(\text{Fe}^{3+})$  в этом растворе составляет 64 иона/100 эв).

Ряд авторов<sup>44, 59, 64-66</sup> исследовал импульсный радиолиз воды при различных значениях рН. Фрикке и Харт<sup>6</sup> рекомендуют использовать деаэрированный раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с рН 3—4 для дозиметрии импульсного излучения. Для этого раствора  $G(\text{H}_2\text{O}_2) = G(\text{H}_2) = 1,16$  молекулы/100 эв при мощностях дозы до  $\sim 2 \cdot 10^9$  рад/сек<sup>65</sup>. Согласно Уиллису и др.<sup>66</sup>,  $G(\text{H}_2)$  в деаэрированной нейтральной воде уменьшается от  $\sim 1$  до  $\sim 0,8$  молекулы/100 эв при увеличении мощности дозы от  $\sim 1,6 \cdot 10^{12}$  до  $\sim 1,6 \cdot 10^{14}$  рад/сек. При мощности дозы  $\sim 1,6 \cdot 10^{14}$  рад/сек  $G(\text{H}_2)$  увеличивается от 0,8 до 1,1 молекулы/100 эв при уменьшении рН от 7 до 1.

## 6. Использование процесса образования гидратированного электрона для дозиметрии

Харт и сотр.<sup>6, 67-71</sup> предложили применять для дозиметрии импульсного излучения процесс образования гидратированного электрона в  $10^{-2}$  М растворе NaOH, насыщенном водородом ( $7 \cdot 10^{-4}$  моль/л  $H_2$ ) \*. В этом растворе  $e^-_{aq}$ , возникшие в результате действия импульса, при дозах за импульс от 1 до 100—150 рад исчезают преимущественно за счет рекомбинации.

Гидратированный электрон характеризуется интенсивным оптическим поглощением в видимой области спектра (максимум полосы находится при 720 нм). Согласно последним измерениям<sup>73</sup>, молярный коэффициент экстинкции  $e^-_{aq}$  при 715 нм равен  $1,85 \cdot 10^4$  л/моль·см. Очевидно, это способствует измерениям его концентрации спектрофотометрическим методом. Однако  $e^-_{aq}$  — короткоживущая частица. Полупериод ее жизни в растворе указанного выше состава равен  $\sim 25$  мсек<sup>69</sup>. Поэтому для регистрации оптического поглощения  $e^-_{aq}$  необходимо применять методы скоростной спектрофотометрии. Детально эти методы изложены в книгах<sup>1, 2</sup>.

В описываемом способе дозиметрии измеряется кинетика спада оптического поглощения  $e^-_{aq}$ . Для нахождения дозы из этих измерений необходимо знать начальную оптическую плотность  $E_0$  гидратированного электрона и произведение  $G \cdot \epsilon$  ( $\epsilon$  — коэффициент экстинкции  $e^-_{aq}$ ) при использованной длине волны. Величину  $E_0$  находят путем экстраполяции кинетической кривой к  $t=0$  ( $t$  — время). Значение  $G \cdot \epsilon$  при 700 нм для раствора, насыщенного водородом (рН 12), равно  $1,21 \cdot 10^5$  (л/моль·см) · молек./100 эв. Формула для расчета дозы  $D$  в этом случае имеет следующий вид:

$$D = \frac{0,994 \cdot 10^5 E_0}{1,21 \cdot 10^5 l} = 7,8 \cdot 10^3 \frac{E_0}{l} \text{ рад/импульс} \quad (1)$$

где  $l$  — длина пути регистрирующего света в ячейке (в см).

Рассмотренный метод дозиметрии, по данным<sup>69</sup>, позволяет измерять дозы в диапазоне от 1 до 100—150 рад/импульс. При дозах, меньших 1 рад/импульс, точные измерения затруднительны. При дозах за импульс, превышающих 100—150 рад, из-за неполной трансформации радикалов OH в  $e^-_{aq}$  величина произведения  $G \cdot \epsilon$  уменьшается. Для повышения верхнего предела измеряемых доз необходимо снизить рН раствора до 9 и вместо  $H_2$  использовать, например, метиловый спирт (его концентрация должна быть  $10^{-3}$  М). В таком растворе Н и OH не превращаются в  $e^-_{aq}$ , и поэтому  $G \cdot \epsilon$  при 700 нм становится равным  $5,0 \cdot 10^4$  (л/моль·см) · молекул/100 эв. С помощью этого раствора можно определять дозы за импульс до  $10^4$  рад<sup>6</sup>.

Данный метод дозиметрии нельзя применять для импульсов, продолжительность которых превышает несколько микросекунд<sup>69</sup>, поскольку в этом случае длительность импульса становится сопоставимой с полупериодом жизни  $e^-_{aq}$ , т. е. значительная часть  $e^-_{aq}$  расходуется уже во время действия импульса. Однако при низких дозах за импульс ( $\sim 1$  рад) полупериод жизни  $e^-_{aq}$  достаточно большой, так что можно применять импульсы продолжительностью  $10^{-3}$  сек. Фильден и Харт<sup>69</sup>

\* Подробно процесс образования  $e^-_{aq}$  при радиолизе водных систем и свойства этой частицы рассмотрены в книгах<sup>67, 72</sup>.



нашли, что ограничения могут быть определены из следующего соотношения: для доз за импульс  $\sim 100$  рад минимальная мощность дозы должна быть  $10^7$  рад/сек, а в случае доз  $\sim 1$  рад эта мощность дозы равна  $10^3$  рад/сек. Дозиметр дает одинаковые показания при использовании как электронных импульсов, так и импульсов рентгеновских лучей.

Дозиметрический раствор можно использовать многократно. В работе<sup>69</sup> обнаружено, что этот раствор, запаянный в кварцевую ячейку, давал воспроизводимые результаты при хранении в течение 2 лет и при поглощении общей дозы в несколько Мрад. Следы кислорода, которые могут быть в исходном растворе, удаляются предварительным облучением. Если раствор по какой-либо причине окажется облученным при большой мощности дозы, то возникшая в результате этого перекись водорода может быть удалена воздействием излучения с низкой мощностью дозы.

Харт и Анбар<sup>67</sup> для измерения доз при больших мощностях дозы (до  $10^{10}$  рад/сек для микросекундных импульсов или до  $10^{12}$  рад/сек для наносекундных импульсов) рекомендуют методику, основывающуюся на определении стационарной концентрации гидратированных электронов. В растворе, не содержащем акцептора  $e^-_{aq}$ , максимальная концентрация этих частиц достигается к концу импульса. Однако если в растворе в сравнительно большом количестве присутствует какой-либо электронный акцептор, то во время действия импульса устанавливается стационарная концентрация  $e^-_{aq}$ . Путем измерения этой концентрации находят мощность дозы. Для расчетов используется формула:

$$I = \frac{k[S][e^-_{aq}]_{ст.} \cdot 6,02 \cdot 10^{25}}{G(e^-_{aq})} \quad (2)$$

где  $I$  — мощность дозы (эв/л·сек);  $k$  — константа скорости реакции акцептора  $S$  с  $e^-_{aq}$  (л/моль·сек),  $[S]$  и  $[e^-_{aq}]_{ст.}$  — соответственно молярная концентрация  $S$  и стационарная концентрация  $e^-_{aq}$  во время действия импульса,  $G(e^-_{aq})$  — выход  $e^-_{aq}$  (2,7 электрона/100 эв).

В качестве акцептора  $e^-_{aq}$  может быть взята хлорная кислота при концентрациях  $10^{-3}$  —  $10^{-2}$  М. Для ионов  $H^+$  величина  $k$  составляет  $2,2 \cdot 10^{10}$  л/моль·сек<sup>74</sup>. Некоторая неопределенность рассматриваемой методики состоит в том, что  $G(e^-_{aq})$ , возможно, зависит от концентрации акцептора<sup>75</sup>.

Очевидно, недостатком рассмотренных методов дозиметрии является сложность аппаратуры для измерения оптического поглощения  $e^-_{aq}$ . Поэтому они доступны только тем лабораториям, в которых проводятся исследования в области импульсного радиолиза с оптической регистрацией короткоживущих частиц.

## 7. Дозиметры на основе полимерных систем

Для дозиметрии импульсного излучения рекомендованы различные полимеры. Боаг<sup>76</sup> предлагает использовать с этой целью пластинки из полиметилметакрилата толщиной от 1 до нескольких миллиметров. При облучении в этом полимере возникает оптическое поглощение с максимумом при 292 нм. При этой длине волны оптическая плотность линейно зависит от дозы в диапазоне от  $5 \cdot 10^4$  до  $\sim 10^6$  рад.

Харрах<sup>77, 78</sup> исследовал полистирольные и полигалоидстирольные пленки, содержащие некоторые добавки. В работе<sup>77</sup> указано, что поли-

стирольные пленки, содержащие *транс*-стильбен, пригодны для измерения доз в диапазоне  $2 \cdot 10^5 - 10^8$  рад при мощностях дозы от 300 до  $7,5 \cdot 10^{13}$  рад/сек; при этом показания не зависят от энергии излучения в интервале  $1,25 \cdot 10^{-3} - 4,7$  Мэв. Пленки готовили из бензольных растворов полистирола (10 вес.%) и *транс*-стильбена (0,025 вес.%). При облучении пленок происходит изомеризация *транс*-стильбена в *цис*-изомер. За этим превращением удобно следить спектрофотометрически по поглощению света при 324 нм (при этой длине волны коэффициент экстинкции *транс*-стильбена более чем на порядок выше коэффициента экстинкции *цис*-стильбена). В этом случае находят отношение  $R = (D_0 - D_t)/D_0$ , где  $D_0$  — исходная оптическая плотность пленки при 324 нм и  $D_t$  — ее оптическая плотность при данной дозе. Радиационно-химический выход расхода *транс*-стильбена равен 0,73 молекулы/100 эв. Точность измерения этим методом при дозах более  $1,5 \cdot 10^6$  рад равна  $\pm 5\%$ ; при меньших дозах она составляет  $\pm 10\%$ .

В последующей работе Харрах<sup>78</sup> показал, что полигалоидстирольные пленки, содержащие метоксид малахитового зеленого, могут служить для измерения доз в диапазоне  $5 \cdot 10^4 - 1,5 \cdot 10^7$  рад при мощностях дозы до  $10^{14}$  рад/сек. Пленки получались из бензольных или хлороформенных растворов, содержащих 10 вес.% полимера и 0,1 вес.% красителя. При этом использовалась лейкоформа красителя, приготовленная медленным добавлением метанольного раствора малахитового зеленого к 1 М раствору метоксида натрия при быстром перемешивании и последующей перекристаллизации из бензола с обработкой активированным углем. Облучение приводит к окрашиванию пленок. Интенсивность окраски измеряли спектрофотометрически по поглощению света при 630 нм (для доз до  $\sim 3 \cdot 10^6$  рад) или 430 нм (для доз  $10^6 - 1,5 \cdot 10^7$  рад). Коэффициент экстинкции красителя при 430 нм равен  $\sim 20\%$  от коэффициента экстинкции при 630 нм. Влияние мощности дозы проверяли в случае поли-4-хлорстирольных пленок. Показания для мощностей дозы до  $\sim 10^{14}$  рад/сек, создаваемых импульсами электронов длительностью  $2 \cdot 10^{-8}$  сек. (энергия — 2 Мэв), отличаются всего на 2% от показаний для  $\gamma$ -излучения  $^{60}\text{Co}$  при мощности дозы 300 рад/сек. Для мощностей дозы  $10^{15}$  рад/сек это различие составляет 8%. Рассматриваемые измерения были проведены в вакууме. В присутствии воздуха чувствительность пленок для  $\gamma$ -излучения на 25% выше чувствительности их при облучении в вакууме. В случае поли-4-бромстирольных пленок кислородный эффект выражен менее резко (он составляет  $\sim 4\%$ ). Наличие кислородного эффекта является одним из недостатков описываемого метода дозиметрии. Другой его недостаток состоит в том, что показания сильно зависят от наличия примесей в пленках.

Уиллис и др.<sup>26</sup> изучили возможность применения синих целлофановых пленок, выпускаемых фирмой «DuPont Co.» (США), для дозиметрии импульсного излучения ускорителей типа «Febetron». В этих пленках содержится краситель — диметоксифенил-бис-азо-бис-8-амино-1-нафтол-5,7-дисульфоновая кислота<sup>79</sup>. Краситель в результате облучения обесцвечивается. Степень обесцвечивания измеряется на спектрофотометре при длине волны 655 нм. Уиллис и др. обнаружили, что эти пленки могут быть использованы для определения доз в диапазоне  $5 \cdot 10^5 - 1,4 \cdot 10^7$  рад.

В пленках, как правило, происходит неполное поглощение энергии излучения. Поэтому они могут быть применены как относительные дозиметры, нуждающиеся в предварительной калибровке.

## 8. Органические жидкости как дозиметрические системы

Уиллис и др.<sup>26</sup> нашли, что  $G(\text{H}_2)$  при радиоллизе жидкого бензола под действием импульсов электронов, генерируемых ускорителем «Fe-beigro 705» (мощность дозы  $10^{14}$  рад/сек), равен 0,04 молекулы/100 эв. Выход водорода такой же, как и в случае низких мощностей дозы (0,036—0,040<sup>80-82</sup>).

Указанные авторы обнаружили следующую особенность дозиметрических измерений при сверхвысоких мощностях дозы с помощью бензола (и, возможно, других жидкостей, плохо проводящих ток). За время импульса в жидкость вводится заряд, равный нескольким сотням микрокулонов. Время релаксации проводимости в этих жидкостях такое же или даже больше длительности импульса ( $\sim 3 \cdot 10^{-8}$  сек). Поэтому высокое электрическое поле, наведенное в жидкости, в начальный период действия импульса будет отражать электроны, поступающие в нее в последующие периоды действия импульса. В результате измеренная доза в этих условиях будет гораздо меньше. Очевидно, данный эффект будет тем значительнее, чем толще облучаемый образец. Согласно<sup>26</sup>, этот эффект ничтожен для образцов толщиной 0,2—1,0 см (для них  $G(\text{H}_2) = 0,04$  молекулы/100 эв). Однако он существен для образцов бензола толщиной 1,5 см (в этом случае измеренный  $G(\text{H}_2) = 0,02—0,03$  молекулы/100 эв).

Бойд и др.<sup>83</sup> исследовали радиоллиз циклогексана под действием импульсов электронов при мощностях дозы до  $\sim 10^{14}$  рад/сек. Найдено, что в этих условиях  $G(\text{H}_2)$ , хотя и меньше, чем при  $\gamma$ -радиоллизе, но имеет постоянную величину (4 молекулы/100 эв) в диапазоне мощностей дозы от  $6 \cdot 10^{12}$  до  $1,3 \cdot 10^{14}$  рад/сек.  $G(\text{H}_2)$  не зависит и от дозы в изученном интервале ( $4 \cdot 10^5—2,4 \cdot 10^7$  рад).

Дворник с соавторами<sup>84</sup> рекомендует использовать для дозиметрии импульсного электронного излучения этанольные растворы хлорбензола, содержащие 4 об. % воды. С помощью этой системы доза измеряется по образованию ионов  $\text{H}^+$  или  $\text{Cl}^-$ . Было найдено, что  $G(\text{HCl})$  при содержании  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  в растворе более 10 об. % практически одинаков как для  $\gamma$ -лучей  $^{60}\text{Co}$ , так и для импульсного электронного излучения с мощностью дозы  $10^9$  рад/сек (длительность импульсов была равна  $7 \cdot 10^{-8}$  сек., а энергия электронов — 10 Мэв). Величины  $G(\text{HCl})$  в молекулах/100 эв составляют (в скобках указаны концентрации  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  в объемных процентах): 4,53(10); 4,95(15); 5,19(20); 5,34(30) и 5,47(40).

## 9. Газообразные дозиметрические системы

В работах<sup>15, 85-89</sup> изучена возможность применения этилена, кислорода и закиси азота для дозиметрии импульсного электронного излучения. По данным<sup>15</sup>,  $G(\text{H}_2)$  при радиоллизе этилена при мощности дозы  $\sim 10^{14}$  рад/сек зависит от давления. Выход водорода уменьшается от 1,9 до 1,04 молекулы/100 эв при увеличении давления от 0,5 до 10 атм. При  $\gamma$ -радиоллизе этилена (давление 1 атм)  $G(\text{H}_2) = 1,31$  молекулы/100 эв<sup>90</sup>.

Выход озона при радиоллизе газообразного кислорода под действием импульсов электронов (мощность дозы  $10^{12}—3 \cdot 10^{13}$  рад/сек) существенно выше, чем при  $\gamma$ -радиоллизе<sup>87-89, 91</sup>. Согласно<sup>88</sup>, при указанных мощностях дозы  $G(\text{O}_3) = 12,8 \pm 0,6$  молекулы/100 эв (при  $\gamma$ -радиоллизе выход  $\text{O}_3$  составляет всего  $6,2 \pm 0,6$  молекулы/100 эв). Точное значение мощности дозы, при которой  $G(\text{O}_3)$  изменяется, не установлено. Поэтому газообразный кислород можно использовать как дозиметрическую

систему при мощностях дозы  $10^{12}$ — $3 \cdot 10^{13}$  рад/сек, для которых  $G(\text{O}_3)$  независимо от мощности дозы равен 12,8 молекулы/100 эв<sup>88</sup>. В этих условиях  $G(\text{O}_3)$  постоянен при изменении давления в диапазоне 0,04—1 атм и дозы в интервале 0,05—0,35 Мрад. Озон в образцах, облученных импульсами электронов, удобнее всего определять спектрофотометрическим методом по поглощению света при 254 нм. Коэффициент экстинкции его при этой длине волны равен  $132^{92}$  или  $135 \text{ см}^{-1}$ <sup>93</sup> (нормальное давление и температура). Для определения озона можно применять также иодометрический метод, который чувствительнее спектрофотометрического. Недавно Бойд с соавторами<sup>94</sup> подробно исследовал реакцию между  $\text{I}^-$  и  $\text{O}_3$ . Они нашли, что при pH 7 одна молекула  $\text{O}_3$  выделяет 1,53 молекулы  $\text{I}_2$ .

В случае радиолиза газообразной закиси азота  $G(\text{N}_2)$  возрастает примерно на 20% при переходе от мощностей дозы  $\sim 10^2$ — $10^3$  рад/сек к мощностям дозы  $\sim 10^{12}$  рад/сек. Для  $\gamma$ -радиолиза выход равен  $\sim 10$  молекулам/100 эв<sup>95</sup>, а для радиолиза под действием мощных импульсов электронов он составляет 12,4 молекулы/100 эв<sup>15, 85, 86</sup>. Согласно<sup>86</sup>, при давлении  $\text{N}_2\text{O}$ , равном 1 атм, изменение выхода наблюдается в диапазоне мощностей дозы  $1,6 \cdot 10^8$ — $1,6 \cdot 10^{11}$  рад/сек. При импульсном радиолизе  $G(\text{N}_2)$  не зависит от давления  $\text{N}_2\text{O}$  в интервале 0,5—5,0 атм<sup>15</sup>. При давлении 1 атм он не изменяется при увеличении температуры до  $200^\circ$ <sup>85</sup>. Выход  $\text{N}_2$  постоянен до дозы  $6,4 \cdot 10^6$  рад. Согласно<sup>96</sup>,  $G(\text{N}_2)$  равен 12,4 молекулы/100 эв даже при мощности дозы  $\sim 3 \cdot 10^{14}$  рад/сек.

Бойд и др.<sup>97</sup> обнаружили следующую особенность дозиметрии импульсного электронного излучения с помощью газообразных систем. Исследуя влияние давления на выходы радиолиза газообразных  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  и  $\text{N}_2\text{O}$  при мощности дозы  $1,6 \cdot 10^{13}$  рад/сек, они нашли, что при давлениях менее 0,5 атм выходы  $\text{H}_2$  в  $\text{HCl}$  и  $\text{HBr}$ , а также выходы  $\text{N}_2$  в  $\text{N}_2\text{O}$  существенно выше, чем при давлениях более 1 атм. Данный эффект объяснен ускорением вторичных электронов в кратковременном электрическом поле, создаваемом мощным электронным импульсом. Аналогичное явление имеет место и при радиолизе  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{S}$  под действием электронов с мощностью дозы  $\sim 3 \cdot 10^{14}$  рад/сек<sup>96</sup>.

Дозиметрия с помощью газообразных систем при мощностях дозы выше  $10^{12}$  рад/сек проводится в ячейках из нержавеющей стали. Лампе и др.<sup>98</sup> обнаружили, что в случае  $\gamma$ -радиолиза этот материал оказывает каталитическое воздействие на процесс разложения закиси азота. Прирост выхода азота  $\Delta G(\text{N}_2)$  за счет этого эффекта выражается следующей эмпирической формулой:

$$\Delta G(\text{N}_2) = \frac{4,2}{PI} \quad (3)$$

где  $P$  — давление  $\text{N}_2\text{O}$  (атм) и  $I$  — мощность дозы (Мрад/час).

Из формулы (3) следует, что при  $P=1$  атм и  $I > 10$  Мрад/час  $\Delta G(\text{N}_2)$  мало по сравнению с величиной  $G(\text{N}_2)$ , обычно равной 10—13 молекулам/100 эв. Очевидно, для импульсного электронного излучения, для которого  $I \gg 10$  Мрад/час, этим эффектом можно пренебречь.

## 10. Прочие дозиметрические системы

По данным<sup>99–101</sup>, показания термолуминесцентного дозиметра  $\text{LiF}$  не зависят от мощности дозы до  $2 \cdot 10^{11}$  рад/сек. Для него характерна независимость от дозы вплоть до  $10^5$  рад<sup>101</sup>.

Подробное изучение пригодности монокристаллов LiF для дозиметрии импульсного излучения было проведено Фильденом и Хартом<sup>69</sup>. Указанные авторы нашли, что показания этого дозиметра не зависят от мощности дозы в интервале от 0,9 до  $1,5 \cdot 10^6$  рад/сек. В своих опытах они использовали  $\gamma$ -излучение  $^{60}\text{Co}$  и импульсы рентгеновских лучей длительностью  $10^{-6}$ ;  $9,5 \cdot 10^{-8}$  и  $1,1 \cdot 10^{-8}$  сек. Обнаружено, что с помощью LiF можно измерять очень низкие дозы (вплоть до  $10^{-2}$  рад/импульс).

Фтористый литий как термолюминесцентный дозиметр импульсов электронов при мощностях дозы до  $10^{12}$  рад/сек исследовался также в работе<sup>102</sup>. В ней, кроме того, рассмотрена возможность использования термолюминесцентных свойств  $\text{CaF}_2$ , активированного Mn, для дозиметрии этого вида излучения.

Шмидт и Бэки<sup>103</sup> предложили калориметрический метод дозиметрии импульсного электронного излучения с регистрацией тепловых изменений кондуктометрическим способом. Метод состоит в следующем. Кварцевую ячейку с двумя круглыми электродами из платиновой фольги, расположенными параллельно друг другу, заполняли электролитом и помещали за коллиматором, который вырезал пучок электронов диаметром 2,5 см. Когда в ячейку попадал электронный импульс, поглощенная доза вызывала повышение температуры электролита, что, в свою очередь, приводило к изменению его электропроводности ( $\sim 2\%$  на градус). Изменение электропроводности измерялось чувствительным мостом. Этим методом могут быть определены дозы  $\geq 10^8$  рад. Наиболее подходящим электролитом является фосфатный буфер (pH  $\sim 7$ ), который показывает ничтожное изменение электропроводности вследствие радиационно-химических реакций. В расчеты дозы необходимо вносить поправку на поглощение энергии платиновыми фольгами.

### 11. Методы измерения дозы вдоль пути светового пучка при проведении импульсного радиолитиза с оптической регистрацией короткоживущих частиц

Как уже отмечалось, в опытах по импульсному радиолитизу с оптической регистрацией короткоживущих частиц необходимо знать дозу вдоль пути регистрирующего светового пучка. Вызвано это тем, что в этих опытах распределение дозы в объеме раствора бывает, как правило, неравномерным (например, облучению подвергается только часть раствора, поперечное сечение светового пучка меньше поперечного сечения пучка электронов, входящих в ячейку, и т. п.). В таких случаях дозу находят путем измерения оптического поглощения какого-либо продукта, чьи оптические характеристики известны.

В работах<sup>104, 105</sup> с этой целью рекомендуется использовать оптическое поглощение ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , возникающих при облучении серноокислого раствора ферросульфата. В такой системе кинетическая кривая достигает стационарного состояния через несколько секунд после подачи импульса. Адамс и др.<sup>106</sup> применили водный раствор ферроцианида, в котором стационарное состояние кинетической кривой достигается в течение миллисекунд. Флетчер и др.<sup>107</sup> использовали  $2 \cdot 10^{-3}$  М раствор  $\text{KCNS}$ , насыщенный кислородом. В этом растворе в результате реакции радикалов OH с роданид-ионами возникают ион-радикалы  $(\text{CNS})_2^-$ . Молярный коэффициент экстинкции этой частицы при 475 нм равен  $7350$  л/моль·см, а  $G[(\text{CNS})_2^-] = G(\text{OH}) = 2,9$ <sup>108, 109</sup>. Раствор  $\text{CNS}^-$  с этой целью применяли также в работах<sup>110-112</sup>. Очевидно, рассматриваемый вопрос можно решить, используя процесс образования гидратированных электронов (см. раздел 6).

ТАБЛИЦА 3

## Дозиметрические системы для импульсного излучения

Система	Измеряемое превращение	Радиационно-химический выход; ионы или молекулы/100 эв	Диапазон мощностей дозы (рад/сек), в котором величина радиационно-химического выхода постоянна
Водный раствор $10^{-3}M$ $Fe^{2+}$ , $0,4M$ $H_2SO_4$ , насыщенный воздухом	Образование $Fe^{3+}$	15,6	$\leq 10^8$
Водный раствор $10^{-2}M$ $Fe^{2+}$ , $0,4M$ $H_2SO_4$ , насыщенный кислородом	То же	16,07	$\leq 6 \cdot 10^9$
Водный раствор $10^{-4}$ — $10^{-3}M$ $Ce^{4+}$ , $0,4M$ $H_2SO_4$	Восстановление $Ce^{4+}$	2,3—2,5	$\leq 10^8$
Водный раствор $10^{-3}M$ $Fe^{2+}$ , $10^{-2}M$ $Cu^{2+}$ , $5 \cdot 10^{-3}M$ $H_2SO_4$ (отсутствие кислорода)	Образование $Fe^{3+}$	0,65	$\leq 5 \cdot 10^8$
Водный раствор $10^{-3}M$ $Fe^{2+}$ , $10^{-2}M$ $Cu^{2+}$ , $5 \cdot 10^{-3}M$ $H_2SO_4$ , насыщенный кислородом	То же	0,75	$\leq 10^8$
Водный раствор $10^{-3}M$ $Fe^{2+}$ , $5 \cdot 10^{-2}M$ $Cu^{2+}$ , $10^{-3}M$ $H_2SO_4$ , насыщенный воздухом	» »	0,58	$\leq 10^{10}$
Водный раствор $10^{-3}M$ $Fe^{2+}$ , $0,1M$ $Cu^{2+}$ , $10^{-2}M$ $H_2SO_4$ , насыщенный воздухом	» »	0,58	$\leq 3 \cdot 10^{10}$
$5 \cdot 10^{-2}M$ водный раствор $H_2C_2O_4$	Разложение $H_2C_2O_4$	4,9	$\leq 2 \cdot 10^8$
$0,1M$ водный раствор $H_2C_2O_4$	То же	4,9	$\leq 2 \cdot 10^9$
$0,2M$ водный раствор $H_2C_2O_4$	» »	4,9	$\leq 2 \cdot 10^{10}$
$10^{-2}M$ раствор $NaOH$ , насыщенный водородом	Образование $e_{aq}^-$	6,6	$\leq 1,5 \cdot 10^8$
$10^{-3}M$ раствор $CH_3OH$ (pH 9)	То же	2,7	$\leq 10^{10}$
Водный раствор $H_2SO_4$ (pH 3—4)	Образование $H_2O_2$ или $H_2$	$G(H_2O_2) = G(H_2) = 1,16$	$\leq 2 \cdot 10^9$
Бензол	Образование $H_2$	0,04	$\leq 10^{14}$
Циклогексан	То же	4	$6 \cdot 10^{12}$ — $1,3 \cdot 10^{14}$
Раствор хлорбензола в этиловом спирте, содержащий 4 об.% $H_2O$	Образование $HCl$	4,5—5,5 (в зависимости от концентрации $C_6H_5Cl$ )	До $10^9$
Газообразный кислород	Образование озона	12,8	$10^{12}$ — $3 \cdot 10^{13}$
Газообразная закись азота	Образование $N_2$	12,4	Выше $1,6 \cdot 10^{11}$
Пленки из полистирола, содержащие <i>транс</i> -стильбен	Изомеризация <i>транс</i> -стильбена в <i>цис</i> -изомер	0,73	До $7,5 \cdot 10^{13}$
Пленки из полихлорстирола, содержание метоксид малахитового зеленого	Окрашивание пленки	—	До $\sim 10^{14}$
Монокристалл $LiF$	Термолюминесценция	—	До $2 \cdot 10^{11}$ — $10^{12}$

\* \* \*

Проведенное рассмотрение показывает, что химические методы дозиметрии импульсного излучения характеризуются рядом особенностей по сравнению с аналогичными методами для  $\gamma$ -радиолиза. В первую очередь это относится к существенному изменению выходов продуктов радиолиза при различных мощностях дозы; поэтому при определении дозы необходимо прежде всего правильно выбрать дозиметрическую систему, показания которой не зависят от мощности дозы в исследуемом диапазоне. Помощь читателю при выборе систем может оказать табл. 3.

На основании данных табл. 3, можно сделать следующие общие выводы. Наиболее универсальной дозиметрической системой является жидкий бензол. Выход водорода при радиолизе его постоянен во всем диапазоне мощностей дозы, с которыми могут иметь дело исследователи в настоящее время. В случае водных растворов область мощностей дозы, в которой выход не зависит от мощности дозы, обычно тем шире, чем выше концентрация растворенного вещества. Из газообразных систем для дозиметрии импульсного излучения наиболее подходит закись азота. Выход  $N_2$  при радиолизе ее изменяется всего лишь на 20% при переходе от  $\gamma$ -излучения к электронному излучению ускорителей типа «Febetron». Наконец, можно отметить и полимерные системы, химические превращения в которых часто не зависят от мощности дозы в широких пределах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Пикаев, Импульсный радиолиз воды и водных растворов, «Наука», М., 1965.
2. M. S. Matheson, L. M. Dorfman, Pulse Radiolysis, The M. I. T. Press, Cambridge — L., 1969.
3. L. M. Dorfman, Science, **141**, 493 (1963).
4. L. M. Dorfman, M. S. Matheson, Progress in Reaction Kinetics, Ed. G. Porter, vol. 3, L., 1965, стр. 237.
5. Э. Э. Финкель, С. С. Лещенко, Р. П. Брагинский, Радиационная химия и кабельная техника, Атомиздат, М., 1968.
6. H. Fricke, E. J. Hart, Radiation Dosimetry, 2nd Edition, Ed. F. H. Attix and W. C. Roesch, vol. 2, N. Y., 1966, стр. 167.
7. E. J. Hart, J. W. Boag, J. Am. Chem. Soc., **84**, 4090 (1962).
8. J. P. Keene, J. Sci. Instrum., **41**, 493 (1964).
9. L. M. Dorfman, I. A. Taub, R. E. Bühler, J. Chem. Phys., **36**, 3051 (1962).
10. R. L. McCarthy, A. MacLachlan, Trans. Faraday Soc., **56**, 1187 (1960).
11. W. D. Felix, B. L. Gall, L. M. Dorfman, J. Phys. Chem., **71**, 384 (1967).
12. О. А. Вальднер, А. А. Глазков, А. И. Финогенов, Приборы и техника эксперимента, **1963**, № 3, 29.
13. M. J. Bronskill, J. W. Hunt, J. Phys. Chem., **72**, 3762 (1968).
14. W. J. Ramler, G. Mavrogenes, K. Johnson, ANL Report-7492, Argonne National Laboratory, USA, 1968.
15. C. Willis, O. A. Miller, A. E. Rothwell, A. W. Boyd, Adv. in Chem. Series, **81**, 539 (1968).
16. G. A. Kenney, D. C. Walker, J. Chem. Phys., **50**, 4074 (1969).
17. П. Я. Глазунов, А. К. Пикаев, ДАН, **130**, 1051 (1960).
18. А. К. Пикаев, П. Я. Глазунов, Там же, **154**, 1167 (1964).
19. J. W. Hunt, J. K. Thomas, Radiation Res., **32**, 149 (1967).
20. S. Arai, A. Kira, M. Imamura, J. Phys. Chem., **74**, 2102 (1970).
21. W. F. Schmidt, A. O. Allen, Там же, **72**, 3730 (1968).
22. P. H. Tewari, G. R. Freeman, J. Chem. Phys., **49**, 4394 (1968).
23. P. H. Tewari, G. R. Freeman, Там же, **51**, 1276 (1969).
24. J. P. Keene, Radiation Res., **6**, 424 (1957).
25. Г. Б. Радзиевский, П. Я. Глазунов, А. Н. Варин, Приборы и техника эксперимента, **1967**, 105.
26. C. Willis, O. A. Miller, A. E. Rothwell, A. W. Boyd, Radiation Res., **35**, 1580 (1968).
27. J. W. Boag, Brit. J. Radiol., **23**, 601 (1950).

28. J. W. Boag, *Radiation Dosimetry*, 2nd Edition, Ed. F. H. Attix and W. C. Roesch, vol. 1, N. Y., 1966, стр. 167.
29. И. В. Верещинский, А. К. Пикаев, *Введение в радиационную химию*, Изд. АН СССР, М., 1963, гл. IX.
30. А. М. Кабакчи, Я. И. Лаврентович, В. В. Пенъковский, *Химическая дозиметрия ионизирующих излучений*, Изд. АН УССР, Киев, 1963.
31. J. P. Keene, *Pulse Radiolysis*, Ed. M. Ebert и др., L.—N. Y., 1965, стр. 1.
32. S. I. Taimuty, B. S. Deaver, *Rev. Sci. Instrum.*, **32**, 1098 (1961).
33. C. J. Karzmark, Там же, **35**, 1646 (1964).
34. K. H. Schmidt, W. L. Buck, *Science*, **151**, 70 (1966).
35. L. Bess, J. Ovidia, J. Valassis, *Rev. Sci. Instrum.*, **30**, 985 (1959).
36. K. Johnson, T. Klippert, W. J. Ramler, *Nucl. Instr. Methods*, **14**, 125 (1962).
37. В. Н. Шубин, В. А. Жигунов, В. И. Золотаревский, П. И. Долин, ДАН, **174**, 416 (1967).
38. В. Ф. Гасс, В. М. Лубков, В. К. Полковников, Е. Г. Пятнов, *Ускорители*, вып. 10, Атомиздат, М., 1968, стр. 200.
39. А. К. Пикаев, П. Я. Глазунов, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1959**, 224.
40. А. К. Пикаев, П. Я. Глазунов, В. И. Спицын, ДАН, **150**, 1077 (1963).
41. H. C. Sutton, J. Rotblat, *Nature*, **180**, 1332 (1957).
42. J. Rotblat, H. C. Sutton, *Proc. Roy. Soc.*, **A225**, 490 (1960).
43. A. R. Anderson, *J. Phys. Chem.*, **66**, 180 (1962).
44. J. K. Thomas, E. J. Hart, *Radiation Res.*, **17**, 408 (1962).
45. А. К. Пикаев, П. Я. Глазунов, *Труды II Всес. совещ. по радиационной химии*, Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 109.
46. А. К. Пикаев, П. Я. Глазунов, *Труды Ташкентской конф. по мирному использованию атомной энергии*, т. I, Изд. АН УзССР, Ташкент, 1961, стр. 354.
47. А. К. Пикаев, П. Я. Глазунов, В. И. Спицын, Изд. АН СССР, сер. хим., **1965**, 401.
48. K. Sehested, E. Bjergbakke, O. L. Rasmussen, H. Fricke, *J. Chem. Phys.*, **51**, 3159 (1969).
49. А. К. Пикаев, П. Я. Глазунов, ДАН, **154**, 1167 (1964).
50. В. М. Моралев, Л. Т. Бугаенко, *Химия высоких энергий*, **2**, 461 (1968).
51. А. К. Пикаев, П. Я. Глазунов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1964**, 1944.
52. F. Hutchinson, *Radiation Res.*, **9**, 13 (1958).
53. E. Bjergbakke, K. Sehested, *Adv. in Chem. Series*, **81**, 579 (1968).
54. P. Y. Feng, A. Brynjolfsson, J. W. Halliday, R. D. Jarrett, *J. Phys. Chem.*, **74**, 1221 (1970).
55. E. J. Hart, *Radiation Res.*, **2**, 33 (1955).
56. В. П. Трусова, Г. С. Бологова, Р. А. Николаева, А. Г. Васильев, *Дозиметрия больших доз. Труды II Координационного совещ. по дозиметрии больших доз, «ФАН», Ташкент*, 1966, стр. 75.
57. K. Sehested, E. Bjergbakke, N. W. Holm, *Proc. Second Tihany Symposium on Radiation Chemistry*, Budapest, 1967, стр. 149.
58. N. W. Holm, K. Sehested, *Adv. in Chem. Series*, **81**, 568 (1968).
59. A. R. Anderson, E. J. Hart, *J. Phys. Chem.*, **66**, 70 (1962).
60. Л. И. Карташева, А. К. Пикаев, *ЖФХ*, **41**, 2855 (1967).
61. Л. И. Карташева, А. К. Пикаев, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **1**, 243 (1969).
62. Л. И. Карташева, А. К. Пикаев, *Химия высоких энергий*, **3**, 10 (1969).
63. Л. Э. Столярчик, А. К. Пикаев, ДАН, **141**, 1147 (1961).
64. А. К. Пикаев, Г. К. Сибирская, Г. Г. Рябчикова, П. Я. Глазунов, *Кинетика и катализ*, **6**, 41 (1965).
65. H. Fricke, E. J. Hart, *Radiation Res.*, *Suppl.* **4**, 35 (1964).
66. C. Willis, A. W. Boyd, A. E. Rothwell, O. A. Miller, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **1**, 373 (1969).
67. E. J. Hart, M. Anbar, *The Hydrated Electron*, N. Y.—L., 1970.
68. E. J. Hart, *Actions chimiques et biologiques des radiations*, Ed. M. Haisinsky, 11 Serie, Paris, 1966, стр. 1.
69. E. M. Fielden, E. J. Hart, *Adv. in Chem. Series*, **81**, 585 (1968).
70. E. J. Hart, *Health Phys.*, **12**, 641 (1966).
71. E. M. Fielden, E. J. Hart, *Radiation Res.*, **27**, 525 (1966).
72. А. К. Пикаев, *Сольватированный электрон в радиационной химии*, «Наука», М., 1969.
73. E. M. Fielden, E. J. Hart, *Radiation Res.*, **32**, 564 (1967).
74. M. Anbar, P. Neta, *Intern. J. Appl. Radiation Isotopes*, **18**, 493 (1967).
75. A. M. Koufkes-Pujo, B. D. Michael, E. J. Hart, *IVth Intern. Congress of Radiation Research. Book of Abstracts*, Evian, 1970, стр. 122.
76. J. W. Boag, *Actions Chimiques et Biologiques des Radiations*, Ed. M. Haissinsky, 6 Serie, Paris, 1963, стр. 4.
77. L. A. Harrah, *Radiation Res.*, **39**, 223 (1969).



78. L. A. Harrah, Там же, **41**, 229 (1970).
79. E. J. Henley, D. Richman, Anal. Chem., **29**, 1580 (1956).
80. W. G. Burns, C. R. V. Reed, Trans. Faraday Soc., **59**, 101 (1963).
81. T. Gaumann, Helv. chim. acta, **46**, 2873 (1963).
82. E. A. Cherniak, E. Collinson, F. S. Dainton, Trans. Faraday Soc., **60**, 1 (1964).
83. A. W. Boyd, C. Willis, A. O. Miller, A. E. Rothwell, Adv. in Chem. Series, **82**, 456 (1968).
84. I. Dvornik, D. Razem, M. Baric, Large Radiation Sources for Industrial Processes, IAEA, Vienna, 1969, стр. 613.
85. A. W. Boyd, C. Willis, O. A. Miller, Canad. J. Chem., **47**, 351 (1969).
86. C. Willis, A. W. Boyd, D. A. Armstrong, Там же, **47**, 3783 (1969).
87. J. A. Ghormley, C. J. Hochanadel, J. W. Boyle, J. Chem. Phys., **50**, 419 (1969).
88. C. Willis, A. W. Boyd, M. J. Young, D. A. Armstrong, Canad. J. Chem., **48**, 1505 (1970).
89. A. W. Boyd, C. Willis, R. Cyr, D. A. Armstrong, Там же, **47**, 4715 (1969).
90. G. R. Freeman, Actions Chimiques et Biologiques des Radiations, Ed. M. Haissinsky, 14 Serie, Paris, 1970, стр. 73.
91. G. M. Meaburn, D. Perner, J. LeCalve, M. Bourene, J. Phys. Chem., **72**, 3920 (1969).
92. W. B. DeMore, O. Paper, Там же, **68**, 412 (1964).
93. M. Griggs, J. Chem. Phys., **49**, 857 (1968).
94. A. W. Boyd, C. Willis, R. Cyr, Anal. Chem., **42**, 670 (1970).
95. F. T. Jones, T. J. Sworski, J. Phys. Chem., **70**, 1546 (1966).
96. C. Willis, A. W. Boyd, O. A. Miller, Radiation Res., **46**, 428 (1971).
97. A. W. Boyd, D. A. Armstrong, C. Willis, D. A. Miller, Radiation Res., **40**, 255 (1969).
98. F. Lampe, L. Kevan, E. R. Weiner, W. H. Johnston, J. Phys. Chem., **71**, 1528 (1967).
99. N. Goldstein, E. Tochilin, Radiation Res., **32**, 280 (1967).
100. N. Goldstein, E. R. Schleiger, E. Tochilin, Health Phys., **13**, 806 (1967).
101. M. J. Marrone, F. H. Attix, Там же, **10**, 431 (1964).
102. B. Alsop, H. Weiss, E. R. Epp, Radiation Res., **35**, 483 (1968).
103. K. H. Schmidt, W. L. Buck, Там же, **39**, 471 (1969).
104. L. M. Dorfman, I. A. Taub, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2370 (1963).
105. G. Czapski, L. M. Dorfman, J. Phys. Chem., **68**, 1169 (1964).
106. G. E. Adams, J. W. Boag, B. D. Michael, Trans. Faraday Soc., **61**, 492 (1965).
107. J. W. Fletcher, P. J. Richards, W. A. Seddon, Canad. J. Chem., **48**, 1645 (1970).
108. G. E. Adams, J. W. Boag, J. Currant, B. D. Michael, Pulse Radiolysis, Ed. M. Ebert и др., L.—N. Y., 1965, p. 117.
109. J. H. Baxendale, P. L. T. Bevan, D. A. Stott, Trans. Faraday Soc., **64**, 2389 (1968).
110. M. Daniels, J. Phys. Chem., **73**, 3710 (1969).
111. M. Simic, P. Neta, E. Hayon, Там же, **73**, 3794 (1969).
112. А. К. Пикаев, Г. К. Сибирская, Е. М. Ширшов, П. Я. Глазунов, В. И. Слицын, ДАН, **200**, 383 (1971).

Институт физической химии  
АН СССР, Москва