РАДИОХРОМНЫЕ ПЛЕНКИ ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ/ФОСФОРНОВОЛЬФРАМОВАЯ КИСЛОТА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ВЫСОКИХ ДОЗ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

О.Н. Третинников[1)], А.В. Протосовская[1)], А.В. Радкевич[2)], Е.И. Поволанский[2)]
[1)]*ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь,*
o.tretinnikov@ifanbel.bas-net.by, n.protosovskaya@dragon.bas-net.by
[2)]*ОИЭЯИ-Сосны НАН Беларуси, Минск, Беларусь, radkevich@sosny.bas-net.by,*
ortit25@tut.by

Предложены и исследованы радиохромные пленки состава поливиниловый спирт – фосфорновольфрамовая кислота. Влияние гамма-излучения и ускоренных электронов на оптические свойства пленок изучены в дозовом диапазоне 1-150 кГр. Под действием излучения в пленках возникает поглощение в видимой области с максимумом на 750 нм и они окрашиваются в синий цвет. Поглощение растет пропорционально поглощенной дозе во всем исследованном диапазоне доз. Верхний предел измеряемых доз с помощью разработанных пленок в три раза выше, чем у радиохромных пленок на основе органических красителей.

Ключевые слова: радиохромные пленки; оптическое поглощение; дозиметрия.

RADIOCHROMIC POLY(VINYL ALCOHOL)/PHOSPHOTUNGSTIC ACID FILMS FOR THE MEASUREMENT OF HIGH DOSES OF IONIZING RADIATION

O.N. Tretinnikov[1)], A.V. Protosovskaya[1)], A.V. Radkevich[2)], E.I. Pavalanski[2)]
[1)]*Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus,*
o.tretinnikov@ifanbel.bas-net.by, n.protosovskaya@dragon.bas-net.by
[2)]*Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny, National Academy of Sciences of Belarus, radkevich@sosny.bas-net.by, ortit25@tut.by*

Radiochromic films composed of polyvinyl alcohol (PVA) and phosphotungstic acid (PTA) were proposed and investigated. The influence of gamma radiation and accelerated electrons on the optical properties of the films was studied in the dose range of 1–150 kGy. Under the influence of radiation, absorption in the visible range with a maximum at 750 nm develops in the films and they turn blue. Absorption is proportional to the absorbed dose in the entire dose range studied. The upper limit of measurable doses using these films is three times higher than that of radiochromic films based on organic dyes.

Keywords: radiochromic films; optical absorbance; dosimetry**.**

Введение

Высокодозное (~1-100 кГр) облучение гамма-квантами и высокоэнергетическими электронами широко применяется для придания требуемых свойств полимерным материалам и композитам, стерилизации медицинских изделий и лекарств, дезинфекции пищевых продуктов и др. Для таких радиационных процессов требуются недорогие, простые дозиметры для рутинных измерений и мониторинга высоких доз с приемлемой точностью. Этим требованиям лучше всего удовлетворяют радиохромные пленочные дозиметры. Радиохромные пленки для измерения высоких доз состоят из прозрачной полимерной матрицы и органических красителей, которые под действием ионизирующего излучения приобретают окраску (превращаются в соединения, поглощающие видимый свет). Поглощение этих пленок линейно растет с ростом дозы до 30-50 кГр, но при более высоких дозах выходит на плато, а затем падает. Это происходит из-за радиационного разрушения красителей и/или их радиационно-окрашенных продуктов и делает данные пленки непригодными при дозах выше

50 кГр [1, 2]. Между тем более высокие дозы вплоть до 200 кГр широко применяются и должны надежно контролироваться, например, при радиационной модификации полимерных и композиционных материалов.

Для решения этой проблемы нами предложено в качестве радиохромной добавки, вместо органических красителей, использовать неорганическое соединение класса гетерополикислот – фосфорновольфрамовую кислоту (ФВК), потому что эти соединения в органических полимерных матрицах устойчивы к ионизирующим излучениям вплоть до доз порядка 1 МГр [3]. В качестве полимерной матрицы был выбран поливиниловый спирт (ПВС), благодаря своей эластичности, технологичности, высокой термической, химической и радиационной стойкости. Кроме того, пленки ПВС/ФВК проявляют фотохромные свойства [4, 5]. Целью работы было показать, что система ПВС-ФВК обладает также и радиохромными свойствами и детально их изучить.

Материалы и методы исследования

ПВС (Sigma-Aldrich, Германия) и ФВК (Вектон, Россия) использовали без дополнительной очистки. Пленки ПВС/ФВК получали из водных растворов поливом на пластиковые подложки. Снятые с подложки пленки помещали в бумажные конверты и хранили при комнатной температуре до использования.

Гамма-облучение проводилось на гамма-установке УГУ-420 (^{60}Co, $4.4\cdot10^{15}$ Bq). Облучение электронами энергии 6 МэВ проводилось со средней мощностью дозы 100 Гр/с на линейном ускорителе Электроника У-003. Облученные пленки хранили в темноте при комнатной температуре. Толщину пленок измеряли вертикальным длинномером ИЗВ-2. Спектры электронного поглощения регистрировали на спектрофотометре UV-Vis-NIR Cary 500.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны спектры поглощения пленок ПВС/ФВК толщиной 60±5 мкм с содержанием ФВК 40 масс.%, которые были подвергнутых гамма-облучению с дозами 5-125 кГр. Необлученные пленки бесцветны и прозрачны, не рассеивают и не поглощают излучение видимого диапазона. После облучения в спектрах пленок возникают две перекрывающихся полосы, максимумы которых лежат при 495 и 750 нм, в результате пленки приобретают синюю окраску. Интенсивность полос растет с увеличением поглощенной дозы, при этом положение полос не изменяется.

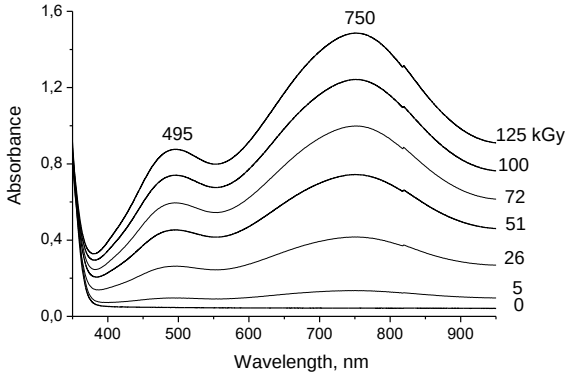

Рис. 1. Спектры поглощения необлученных и гамма-облученных пленок ПВС/ФВК. Поглощенные дозы указаны на рисунке
Fig. 1. Absorption spectra of unirradiated and gamma-irradiated PVA/PTA films. The absorbed doses are indicated

Полосу при 750 нм относят к межвалентному переходу с переносом заряда $W^{5+}\rightarrow W^{6+}$ в одноэлектронно востановленном анионе фосфорновольфрамовой кислоты. Восстановление аниона на два электрона приводит к сдвигу данной полосы в сторону меньших длин волн примерно на 100 нм. Полосу при 480 нм связывают с d–d электронным переходом в атомах вольфрама и ее положение для одно- и двухэлектронно восстановленных анионов не отличается [6].

На рис. 2 показаны зависимости коэффициентов поглощения пленок ПВС/ФВК в максимумах полос (α_{495} и α_{750}, где α - отношение поглощения к толщине пленки) от поглощенной дозы. Видно, что коэффициенты поглощения растут пропор-

ционально дозе. Коэффициенты корреляции для наилучшего линейного приближения составили 0.991 и 0.993 для зависимости на длине волны 495 и 750 нм соответственно. Отсюда можно сделать вывод о линейном оптическом отклике пленок ПВС/ФВК на гамма-радиационное воздействие в диапазоне доз от единиц кГр до, по крайней мере, 125 кГр.

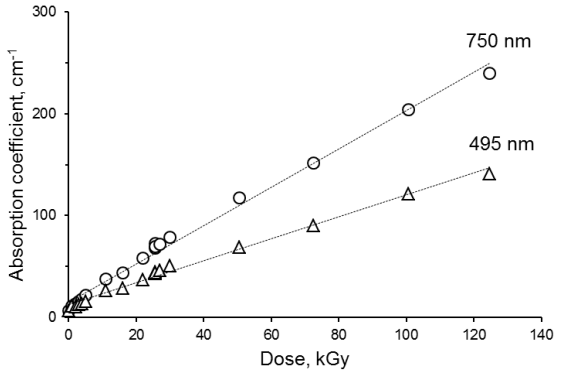

Рис. 2. Зависимость коэффициентов поглощения пленок ПВС/ФВК при 495 и 750 нм от величины поглощенной дозы гамма-излучения
Fig. 2. Absorption coefficients at 495 and 750 nm of PVA/PTA films as a function of gamma radiation dose

Для исследования возможного влияния мощности дозы гамма-излучения на радиационное окрашивание пленок ПВС/ФВК были изготовлены пленки толщиной 170±5 мкм и облучены дозой 10±1 кГр при мощностях доз 0.17, 0.74, 1.29 и 1.77 Гр/с. Значения коэффициентов поглощения при 495 и 750 нм для различных мощностей дозы представлены на рис 3. Из него следует, что при гамма-облучении пленок ПВС/ФВК изменение мощности дозы на порядок (0.17–1.77 Гр/с) с неопределенностью 5% не влияет на коэффициенты поглощения при 495 и 750 нм. Дополнительно пленки ПВС/ФВК толщиной 100±5 мкм облучали пучками высокоэнергетических электронов со средней мощностью дозы 100 Гр/с. Полученная дозовая зависимость коэффициента поглощения при длине волны 750 нм представлена на рис. 4. Видно, что оптические отклики пленок на гамма- и электронное облучение практически не отличаются друг от друга. Значит, радиационная чувствительность пленок ПВС/ФВК не зависит от мощности дозы.

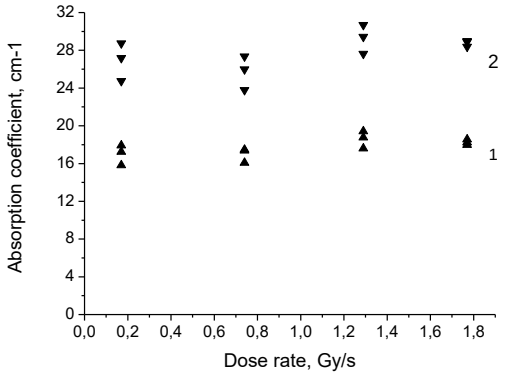

Рис. 3. Значения коэффициентов поглощения при 495 (1) и 750 нм (2) пленок ПВС/ФВК в зависимости от мощности дозы
Fig. 3. Absorption coefficients at 495 (1) and 750 nm (2) of PVA/PTA films as a function of gamma dose rate

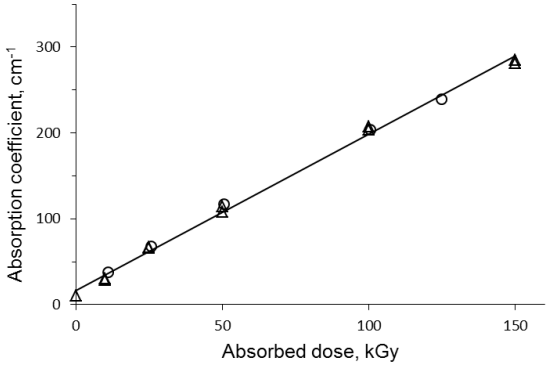

Рис. 4. Зависимость коэффициентов поглощения пленок ПВС/ФВК, облученных ускоренными электронами (треугольники) и гамма-лучами (круги), от величины поглощенной дозы. Данные по гамма-облучению взяты из рис. 2
Fig. 4. Absorption coefficient at 750 nm of PVA/PTA films irradiated with electron beams (triangles) and gamma rays (circles) as a function of radiation dose. The data points for gamma irradiation were taken from Fig. 2

Было также изучено гамма-радиационное окрашивание пленок ПВС/ФВК при разных концентрациях ФВК. Толщина пленок варьировалась от 100 до 450 мкм в зависимости от концентрации. Спектры коэффициента поглощения пленок, облученных с дозой 50 кГр при мощности 1.45 Гр/с приведены на рис. 5. В спектрах облученных радио-

хромных пленок ПВС/ФВК с концентрацией ФВК 20 масс.% и выше, как следует из данных рис. 5, максимумы полос в видимой области спектра лежат при длинах волн, характерных для одноэлектронно восстановленных анионов ФВК. При уменьшении содержания ФВК до 1-5 масс.% максимумы полос сдвигаются в область коротких длин волн до значений, характерных для двух электронно-восстановленных анионов ФВК. Спектр пленки с 10 масс.% ФВК занимает промежуточное место, при этом по положению полос и форме контура он ближе к спектру пленки ПВС-ФВК с 20масс.% ФВК. Можно заключить, что при концентрации ФВК в пленке, равной 10 масс.% происходит восстановление анионов ФВК в основном на один электрон, при 20 масс.% и выше – исключительно на один электрон, а в случае, когда количество ФВК составляет 1-5 масс.%, имеет место восстановление анионов ФВК преимущественно на два электрона [6].

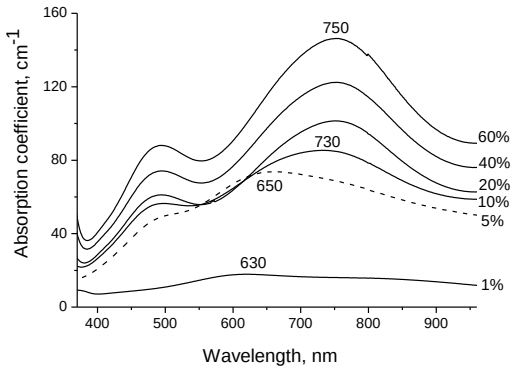

Рис. 5. Зависимость коэффициентов поглощения пленок ПВС/ФВК с разным содержанием ФВК, подвергнутых гамма-облучению дозой 50 кГр
Fig. 5. Spectra of absorption coefficient of PVA/PTA films with different PTA concentrations gamma-irradiated to 50 kGy

Из спектров облученных пленок была определена зависимость коэффициентов поглощения при 495 и 750 нм от содержания ФВК (рис. 6). Поскольку максимум полосы поглощения при 750 нм смещается в коротковолновую область с уменьшением содержания добавки, для вычисления коэффициентов поглощения использовались значения поглощения в фактических максимумах для каждой концентрации (1, 5 и 10% – 620, 660 и 730 нм соответственно, а 20, 40 и 60% – 750 нм).

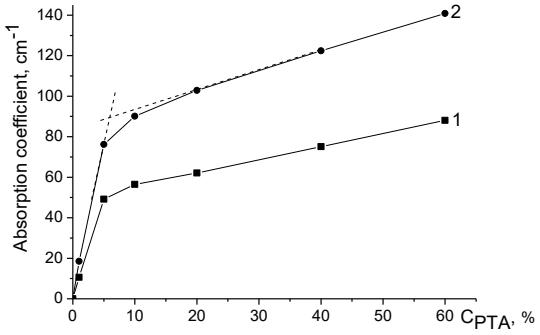

Рис. 6. Зависимости коэффициентов поглощения при 495(1) и 750 нм (2) гамма-облученнных пленок ПВС/ФВК от концентрации ФВК
Fig. 6. Absorption coefficient at 750 nm of PVA/PTA films gamma-irradiated to 50 kGy as a function of PTA concentration

Видно, что концентрационная зависимость имеет три участка. Участок до 5 масс.% ФВК характеризуется быстрым ростом коэффициента поглощения, менее быстрый рост наблюдается в интервале 5-10 масс.% ФВК, а выше 10 масс.% имеет место участок относительно медленного линейного роста вплоть до 60 масс.%. Более быстрый рост коэффициента поглощения в области низких концентраций (10–5 масс.%) можно объяснить образованием продуктов двухэлектронного восстановления ФВК, поскольку известно, что интенсивность полосы межвалентного переноса заряда для двухэлектронно восстановленных продуктов примерно вдвое больше, чем для одноэлектронно восстановленных [6].

Рис. 7 демонстрирует изменение относительного оптического поглощения гамма-облученных пленок ПВС/ФВК различной толщины при длине волны 750 нм от времени хранения после облучения. Видно, что пленки толщиной 11 мкм существенно теряют поглощение и, соответственно, окраску уже через несколько дней хранения, через 60 дней она снижается более чем наполовину и продолжает быстро падать. В то же время оптическое

поглощение пленок толщиной 60 мкм и более меняется менее чем на 10% даже при хранении в течение полугода.

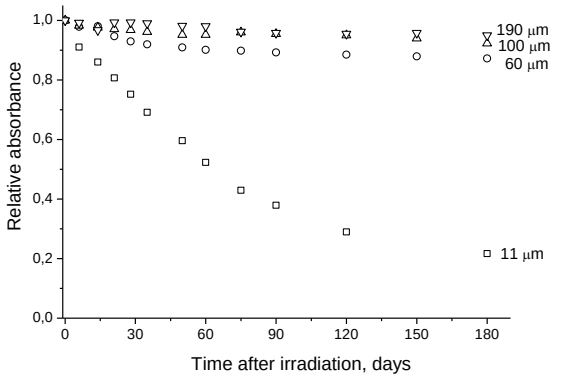

Рис. 7. Изменение относительного оптического поглощения гамма-облученных пленок ПВС/ГПК различной толщины от времени хранения
Fig. 7. Relative absorbance at 750 nm of gamma-irradiated PVA/PTA films of various thicknesses as a function of storage time after irradiation

Известно, что продукты восстановления гетерополикислот подвергаются повторному окислению и, как следствие, обесцвечиванию в присутствии типичных окислителей. В частности, в данном процессе очень эффективен O_2, соответственно, убыль поглощения в облученных пленках ПВС/ФВК при хранении на воздухе можно объяснить окислением восстановленных анионов ФВК до исходного (неокрашенного) состояния под действием атмосферного кислорода. Благодаря низкой проницаемости ПВС по отношению к кислороду, окисление происходит только в поверхностном слое пленки толщиной в несколько микрометров. Это объяснят относительно быстрое обесцвечивание пленок толщиной 11 мкм и незначительную потерю окраски пленками толщиной 60 мкм и более.

Заключение

Разработаны и исследованы радиохромные полимерные пленки для дозиметрии высоких доз ионизирующих излучений (гамма-кванты, высокоэнергетические электроны), отличающиеся тем, что в качестве радиохромного компонента, вместо органических красителей, в них впервые применено неорганическое соединение, что позволило в разы увеличить диапазон линейного роста оптической плотности пленок с ростом поглощенной дозы и, соответственно, рабочий диапазон измеряемых доз. Разработанные радиохромные пленки решают проблему неприменимости известных радиохромных пленок в дозиметрии технологических процессов с дозами выше 50 кГр, например, в радиационной модификации полимерных и композитных материалов. Кроме того, они представляют практический интерес в качестве дешевой альтернативы радиохромным пленочным дозиметрам и цветовым индикаторам поглощенной дозы, закупаемым по импорту для контроля доз в диапазоне до 50 кГр.

Работа выполнена при поддержке БРФФИ (проект Ф19-013).

Библиографические ссылки/ References

1. Hansen J.W., Wille M., Olsen K.J. Problems associated with the use of the radiochromic dye film as a radiation dose meter. *Radiation Physics and Chemistry* 1997; 23(4): 455-462.
2. Emi-Reynolds G., Kovacs A., Fletcher J.J. Dosimetry characterization of tetrazolium violet-polyvinylalcohol films. *Radiation Physics and Chemistry* 2007; 76(8-9): 1519-1522.
3. Pillay K. A review of the radiation stability of ion exchange materials. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 1986; 102(1): 247-268.
4. Sushko N.I., Tretinnikov O.N. Structure and photochromic properties of poly(vinyl alcohol)/phosphotungstic acid nanocomposite films. *Journal of Applied Spectroscopy* 2010; 77: 516–521.
5. Tretinnikov O.N., Sushko N.I. Preparation and photochromic properties of nanocomposites based on chemically cross-linked polyvinyl alcohol and phosphotungstic acid. *Russian Journal of Physical Chemistry A* 2011; 85(12): 2177-2182.
6. Papaconstantinou E. Photochemistry of polyoxometallates of molybdenum and tungsten and/or vanadium. *Chemical Society Reviews* 1989; 18: 1-31.