

### 3. ДОЗИМЕТРИЯ В РАДИАЦИОННОЙ ХИМИИ

Единицей СИ энергии ионизирующего излучения является Джоуль (Дж). В радиационной химии в качестве единицы энергии ионизирующего излучения принимается электрон-вольт (эВ):  $1\text{эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Дж. Для характеристики энергии ионизирующих излучений применяют килоэлектрон-вольт (кэВ,  $10^3$  эВ) и мегаэлектрон-вольт (МэВ,  $10^6$  эВ).

#### 3.1 Радиационно-химический выход

Количество радиационно-химических превращений в любой системе находится в прямой зависимости от величины энергии ионизирующего излучения, поглощенного системой. В радиационной химии часто используют термин "радиолиз", понимая под ним любое химическое превращение вещества. Количественной характеристикой радиолиза является радиационно-химический выход (G), который равен числу молекул, активных частиц, образующихся или расходуемых при поглощении энергии ионизирующего излучения в количестве 100 эВ.

*Радиационно-химический выход* – абсолютное количество частиц (молекул, атомов, ионов, свободных радикалов и т.д.), образующихся (или расходуемых) в химической системе при поглощении 100 эВ энергии ионизирующего излучения. Обозначается символом G, введенным М.Бэртоном в 1943.

*Радиационно-химический выход* – количественная мера изменения физико-химических свойств вещества в результате поглощения ионизирующих излучений. Радиационно-химический выход обозначается буквой G и измеряется количеством возникших или разрушившихся частиц вещества (радикалов, ионов, атомов, молекул) или изменившихся его параметров (например, количеством сшивок или разрывов связей в полимерах, углом вращения плоскости поляризации и т. д.) при поглощении этим веществом 100 эВ энергии ионизирующего излучения.

Полагается вслед за символом записывать в круглых скобках химическую формулу соединения, к которому относится приводимая величина радиационного выхода. Например,  $G(\text{Fe}^{3+})=15,6$  означает, что при поглощении 100 эВ в системе образовалось 15,6 ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ; если продукт расходуется, то перед формулой ставится знак минус, например,  $G(-\text{NO}_3)$ . Величину радиационного выхода рассчитывают из соотношения

$$G = 100 \frac{\Delta C}{D} \quad (1)$$

где  $\Delta C$  – абсолютное изменение концентрации, т.е. абсолютное количество частиц, отнесенных к единице объема или массы, D – поглощенная доза в эВ, отнесенная к той же самой единице объема или массы.

Величина радиационно-химического выхода обычно изменяется с увеличением поглощенной дозы, поэтому для характеристики радиационно-химического процесса часто используют начальный радиационный выход. Начальный радиационно-химический выход находят графически из наклона линейного участка (или касательной к кривой) зависимости концентрации продукта (количество разложившегося вещества или возникшего продукта) от поглощенной дозы.

$$G = A \lim_{D_{\text{погл}} \rightarrow 0} (dc/dD_{\text{погл}}),$$

где c – концентрация подвергающегося превращению вещества или образующегося продукта (моль/г),  $D_{\text{погл}}$  – поглощенная доза (Гр), A – коэффициент размерности, равный  $9,6474 \cdot 10^9$  молекула. Гр\*г/(100 эВ. моль).

При этом полагают, что в облучаемой системе еще не накопилось продуктов радиолиза в концентрациях, способных заметным образом повлиять на свойства, которыми обладало данное вещество до облучения.

Радиационно-химический выход – важнейшая количественная характеристика радиационно-химических реакций, он зависит от величины линейной передачи энергии и мощности дозы. Радиационно-химический выход является коэффициентом использования энергии ионизирующего излучения и иногда называется энергетическим выходом.

#### 3.2. Линейная передача энергии

*Линейная передача энергии (ЛПЭ)* – количество энергии ионизирующего излучения, передаваемое молекулам среды на единицу длины пути частиц излучения. понятие ЛПЭ используется в радиационной химии и радиобиологии. В физике более употребительно равнозначное понятие тормозная способность.

Величина ЛПЭ оказывает существенное влияние на радиационно-химические процессы и на выходы продуктов в этом процессе. Это обусловлено тем, что с изменением ЛПЭ изменяется строение трека, а, следовательно, и относительная роль процессов диффузии и рекомбинации, протекающих внутри трека. Величины ЛПЭ некоторых часто применяющихся на практике типов излучения для воды и разбавленных водных растворов приведены в Табл.1.

Табл.1

Излучение	Начальная ЛПЭ, эВ/А
γ-лучи <sup>60</sup> Со	0,02
Электроны, E=1-2 МэВ	0,02
Рентгеновские лучи, E=250 кэВ	0,10
Рентгеновские лучи, E=8 кэВ	0,28
β-Лучи трития, E <sub>ср</sub> =5,5 кэВ	0,36
Дейтоны, E=20 МэВ	0,45
Протоны, E=8,4 МэВ	0,55
Дейтоны, E=5,2 МэВ	1,3
Протоны E=2,0 МэВ	1,7
Гелионы, E=38 МэВ	2,2
Тритоны, E=2,7 МэВ	3,0
Гелионы, E=12 МэВ	5,0
α-лучи <sup>210</sup> Ро (E=5,3 МэВ)	8,8
α-лучи, E=3,4 МэВ	12
Осколки деления (масса 138, E=65 МэВ)	700

Расчет ЛПЭ для пучков высокоэнергетических заряженных частиц проводится с помощью уравнений, выведенных для модели одноатомного газа. Однако в случае многоатомных газов и конденсированных сред существенное значение могут иметь межатомные и межмолекулярные взаимодействия, которые не были уточнены при выводе уравнений.

Уравнение потери энергии для протонов, дейтонов, гелионов и других тяжелых ионов имеет вид:

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{2\pi e^4 z^2 NZ}{E} \frac{M}{m} \ln \frac{4E}{I} \frac{m}{M} \quad (2)$$

где E – энергия падающей частицы, e и m- заряд и масса электрона, M и z – масса и число единичных зарядов движущегося иона, NZ – количество электронов в единице объема облучаемого вещества, I – средний потенциал возбуждения вещества, определяемый экспериментально.

Согласно этому уравнению, при очень малых энергиях ЛПЭ должна стать бесконечно большой. Обнаружено, однако, что ЛПЭ достигает максимума при некоторой энергии и при дальнейшем ее снижении начинает уменьшаться. Причиной снижения является то, что медленная заряженная частица может захватывать электроны из окружающей среды и образовывать частицу с меньшим зарядом или нейтральный атом. Просуществовав некоторое время в таком состоянии, частица потеряет электрон и вновь вернется в первоначальное состояние. Так как нейтральный атом или частица с меньшим зарядом теряют энергии много меньше, результатом будет снижение наблюдаемой величины ЛПЭ. Очевидно, что для электронов и электромагнитных квантов подобные явления не могут иметь место.

При энергиях электронов больше 50 кэВ уравнение видоизменяется в связи с необходимостью учета релятивистского увеличения массы электрона с ростом его скорости, что приводит к более высоким ЛПЭ при высоких энергиях. Вследствие этого с ростом энергии падающих электронов ЛПЭ сначала уменьшается, достигает минимального значения 0,02 эВ/А при энергиях от 1 до 2 МэВ и далее начинает медленно возрастать. При энергиях выше области минимума при расчете ЛПЭ следует принимать во внимание плотность среды (поляризационный эффект), а также потери на тормозное излучение. Потеря энергии при взаимодействии со средой приводит к уменьшению скорости частицы и одновременному увеличению ЛРЭ вдоль трека движущейся частицы. Поэтому следует различать мгновенное и усредненное по длине пути значение ЛПЭ.

### 3.3 Доза ионизирующего излучения

В радиационной химии часто используется термин «поглощенная доза».

*Доза ионизирующего излучения* – мера энергии излучения, поглощенной единицей среды на облучаемом участке.

Различают локальную дозу – дозу в данной точке, и интегральную дозу – количество энергии излучения, поглощенной во всем облучаемом объеме. Доза ионизирующего излучения, отнесенная к единице времени, называется мощностью дозы.

Согласно определению, поглощенная доза:

$$D = \frac{dE}{dm}, \quad (3)$$

где dE - энергия, переданная веществу в элементарном объеме; dm - масса этого объема. Единицей СИ измерения поглощенной дозы ионизирующего излучения является Грей (Гр). Эта единица применима к любым средам и любым видам излучения. До недавнего времени наиболее распространенной единицей измерения дозы был рад. Соотношение между Гр, рад и эВ/г следующее: 1 Гр = 100 рад = 6,24\*10<sup>15</sup> эВ/г.

Единицей СИ измерения мощности поглощенной дозы ионизирующего излучения является Гр/с. Интегральная доза ионизирующего излучения выражается в грамм-греях, т.е. дозой в Гр-ях, умноженной на массу облучаемого вещества, выраженную в граммах.

В радиационной химии дозу часто выражают в эВ/см<sup>3</sup>.

### 3.4 Дозиметрия в радиационной химии

*Дозиметрия – методы измерения и расчетов доз в полях источников ионизирующих излучений. Основана на законах взаимодействия с веществом заряженных частиц, коротковолнового электромагнитного излучения и нейтронов.*

В дозиметрии различают внешние и внутренние источники облучения. Внешними источниками могут быть: радиоактивные препараты, нейтронные источники, ускорители, ядерные реакторы. Внутреннее облучение происходит в растворах в растворах радиоактивных веществ, с которыми имеют дело при переработке продуктов ядерных реакций, или в растворах, специально предназначенных для проведения химических процессов.

В среде, содержащей равномерно распределенный  $\alpha$ - или  $\beta$ -излучатель, мощность дозы равна:

$$P=2140CE \text{ рад/час}, \quad (4)$$

где  $E$  – средняя энергия  $\alpha$ - или  $\beta$ -частиц (в МэВ),  $C$  – концентрация радиоактивного вещества (в мкюри/г).

В радиационной химии, дозиметрии и радиационной технологии диапазон исследуемых и применяемых на практике поглощенных доз весьма широк ( $10^{-6}$ - $10^{12}$  Гр). С регистрацией сравнительно малых доз ( $10^{-6}$ - $10$  Гр) приходится иметь дело специалистам, которые занимаются вопросами индивидуальной дозиметрии, радиационной безопасности и защиты.

Измерение указанных доз осуществляется с помощью различных физических и химических методов: ионизационный, колориметрический, химический, люминесцентный, сцинтилляционный, твердотельный, трековый. Наиболее часто дозиметрию проводят химическими методами, которые основаны на определении химических и физико-химических изменений, происходящих в веществе при облучении (Обычно измеряется выход удобной радиационно-химической реакции). Их преимущества: возможность измерений очень высоких доз, причем при весьма высоких мощностях дозы (до  $10^7$  р/с).

*Дозиметрия химическая – один из методов измерения энергии ионизирующего излучения, поглощенной единицей массы облучаемой среды. Основана на определении химических изменений, происходящих в результате действия излучений.*

Если известен радиационно-химический выход  $G$ , т.е. число молекул или ионов данного продукта, образующихся при поглощении веществом 100 эВ излучения, концентрация этого продукта  $C$  и плотность вещества, подвергнутого излучению,  $d$ , то величины дозы ионизирующего излучения определяется из соотношения:

$$D = \frac{kC}{Gd}, \quad (5)$$

где  $k$  – коэффициент, величина которого зависит от выбранной системы единиц.

К системам, применяемым в химической дозиметрии предъявляются требования:

- Независимость величины радиационно-химического выхода в заданном интервале доз при действии данного вида излучения от измеренной концентрации исходного продукта, температуры и мощности дозы;
- Устойчивость к действию света и кислорода воздуха;
- Легкость определения химических изменений, происходящих под действием ионизирующих излучений.

Для измерений доз в диапазоне 4 - 400 Гр широко используют ферросульфатную дозиметрическую систему (дозиметр Фрикке). Мерой поглощенной дозы служит концентрация соли трехвалентного железа, в которую при облучении водного раствора переходит соль двухвалентного железа. Система представляет собой насыщенный воздухом водный раствор 0,001 – 0,01 М  $\text{FeSO}_4$  или соли Мора и 0,001 М  $\text{NaCl}$  в 0,8 н. растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Под действием излучений  $\text{Fe}^{2+}$  в этом растворе окисляется до  $\text{Fe}^{3+}$ . Концентрацию образующегося  $\text{Fe}^{3+}$  удобнее всего определять спектрофотометрически. Молекулярный коэффициент экстинкции  $\text{Fe}^{3+}$  в 0,8 н. растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 20° и 304 нм равен 2095. При действии фотонов и быстрых электронов с энергиями от 0,03 до 20 МэВ  $G=15,5$ . Величина  $G$  практически не зависит (в пределах 3 – 5%) от изменений концентрации  $\text{Fe}^{2+}$  в пределах от  $10^{-4}$  до  $10^{-2}$  М, концентрации кислоты – от 0,1 до 5 М, мощности дозы – от 10 до  $10^{10}$  рад/с и от температуры – от 2 до 60°. При действии бета-излучения трития величина  $G$  снижается до 12,9.

Для этих же целей применяется цериевый дозиметр. Для определения доз до  $10^6$  рад используются разбавленные растворы  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  в 0,8 н. растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Под действием излучений  $\text{Ce}^{4+}$  восстанавливается до  $\text{Ce}^{3+}$ . При действии  $\gamma$ -лучей и быстрых электронов,  $G=2,32$ . Величина  $G$

практически не зависит от изменений концентрации  $\text{Ce}^{4+}$  от  $10^{-5}$  до  $3,2 \cdot 10^{-2}$  М и мощности дозы в широких пределах.

Для определения доз, начиная с 10 рад, используются насыщенные (0,3%) водные растворы трихлорэтилена в смеси с индикатором на  $\text{HCl}$ , выделяющийся при облучении, и водные растворы солей бензойной кислоты. Последние под действием излучений разлагаются с образованием продуктов, люминесцирующих в УФ-свете. Используются также бихроматный, хлорбензольный, щавелевокислотный, глюкозный и другие дозиметры на основе жидкостей.

В химической дозиметрии нашли широкое применение метафосфатные стекла, содержащие небольшие количества серебра. Под действием излучений они приобретают желтую окраску, интенсивность которой в интервале от  $6 \cdot 10^4$  до  $5 \cdot 10^5$  пропорциональна поглощенной дозе. Серебро, содержащееся в метафосфатных стеклах, под действием излучений переходит из ионной в атомарную форму. Атомы серебра, возбужденные УФ-светом, являются центрами люминесценции в видимой части спектра. Благодаря этому становится возможным определять дозы, начиная с 10 рад.

Для определения пространственного распределения поглощенной энергии излучения предлагались гели агар-агара и желатины, содержащие различные красители.

Радиационной химии также широко применяют дозиметры на основе полимерных материалов, которые разделяются на пленочные дозиметры на основе прозрачных пластмасс (диапазон  $5 \cdot 10^2$ - $10^7$  Гр), на основе окрашенных пластмасс ( $10^3$ - $10^5$  Гр), радиохромные пленочные дозиметры ( $10^2$ - $10^6$  Гр), цветовые визуальные индикаторы дозы ( $10^3$  –  $3 \cdot 10^4$  Гр). В последнее время для дозиметрии в широком диапазоне доз ( $10$  -  $10^5$  Гр) используется образование свободных радикалов в аланине, которые измеряются методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).