

JOANNA CZUPRYŃSKA

Akademia Bydgoska im. Kazimierza Wielkiego
Instytut Techniki
ul. Chodkiewicza 30, 85-064 Bydgoszcz

Metody dozymetryczne w procesach obróbki radiacyjnej materiałów polimerowych

METHODS OF DOSIMETRY IN THE RADIATION PROCESSING OF POLYMERIC MATERIALS

Summary — The fundamentals of the functioning of dosimeters, measuring the ionizing radiation doses, as well as the range of their application to the radiation processing of polymeric materials have been described. The absolute dosimeters such as calorimeters: graphite, aqueous and polystyrene ones and ionization method, as well as relative dosimeters (including ones with liquid- and solid-state systems) have been described. The changes appearing in particular calorimetric materials as well as the methods of these changes measuring were presented. Especially the reactions going on in Fricke dosimeter [equations (5)—(9)] have been characterized in details. Special attention has been paid to the possibilities of polymeric materials using as solid systems in ionizing radiation dosimetry. Solid dosimeters' division to the polymeric, organic and inorganic ones (Table 2) has been considered.

Key words: radiation processing of polymers, dosimetry, absolute dosimeters, relative dosimeters.

W ostatnich latach obserwuje się wzrost znaczenia i zastosowania radiacyjnych metod obróbki materiałów polimerowych [1, 2]. Technologie radiacyjne wymagają kontroli ilości energii promieniowania jonizującego dostarczonej do materiału polimerowego. Ilość ta zwana jest dawką pochłoniętą, dawką zaabsorbowaną lub krótko — dawką. Jednostką podstawową dawki jest 1 Gy (grej) równy energii jednego dżula pochłoniętej przez jeden kilogram masy modyfikowanego materiału. Pomiar dawki, którą pochłania materiał poddawany obróbce radiacyjnej jest ważnym elementem obróbki radiacyjnej. W zależności od celu obróbki (modyfikacja, sterylizacja, pasteryzacja) odpowiednio dostosowuje się dawkę promieniowania, z tego więc względu jej dokładny pomiar jest bardzo ważny. Zbyt mała dawka nie gwarantuje bowiem osiągnięcia założonego celu technologicznego, natomiast zbyt duża może spowodować uszkodzenia i degradację materiału [3—5]. Istotnym elementem procesu radiacyjnego modyfikowania polimerów jest sprawdzenie, czy dawka pochłonięta jest równa dawce założonej. Do pomiaru dawek promieniowania stosuje się bezwzględne lub względne metody dozymetryczne.

W niniejszym artykule przedstawiono różne metody dozymetryczne za pomocą których określa się średnią dawkę w napromienianym materiale. Szczególną uwagę zwrócono przy tym na zakres stosowania różnych

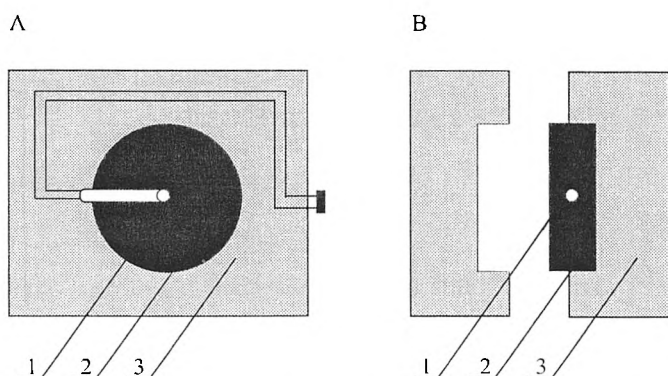
typów dozymetrów, jak również na zmiany zachodzące pod wpływem promieniowania w materiale kalorymetrów stosowanych w pomiarach dozymetrycznych oraz na sposób mierzenia tych zmian.

DOZYMETRIA BEZWZGLĘDNA

W dozymetrii bezwzględnej wielkością mierzoną jest energia zaabsorbowana w napromienianym materiale. Najczęściej energię tę mierzy się metodą kalorymetryczną za pomocą kalorymetrów grafitowych, wodnych lub polistyrenowych. Wykorzystuje się w niej drugie prawo termodynamiki, zgodnie z którym pochłonięta energia promieniowania zamienia się nieodwracalnie w ciepło i powoduje wzrost temperatury materiału kalorymetru. Przyrost temperatury tego materiału (starannie izolowanego) pozwala na obliczenie dawki średniej, oczywiście tylko wówczas, gdy materiał kalorymetru nie wypromieniowuje wtórnie energii promieniowania pierwotnego i nie akumuluje jej w przemianach fizykochemicznych, takich jak np. straty promieniowania hamowania, przemiany fazowe, przemiany struktury krystalicznej lub radioliza. Metody bezwzględne pozwalają na wyznaczenie dawek promieniowania jonizującego w jednostkach bezwzględnych i służą głównie do kalibrowania dozymetrów stosowanych w metodach względnych.

Kalometry grafitowe

Kalometr grafitowy jest powszechnie używany do pomiaru dawek promieniowania jonizującego [6—12].



Rys. 1. Schemat kalometru grafitowego: A — przekrój poprzeczny, B — przekrój wzdłużny; 1 — termistor, 2 — krążek grafitowy, 3 — obudowa izolacyjna ze styropianu [10]

Fig. 1. Scheme of graphite calorimeter (A — cross-section, B — longitudinal section) [10]; 1 — thermistor, 2 — graphite ring, 3 — EPS insulation casing

Kalometr taki (rys. 1) składa się z krążka grafitowego średnicy 120 mm i wysokości 15 mm, izolowanego termicznie od otoczenia osłoną styropianową o wymiarach zewnętrznych 300×300×100 mm oraz wewnętrznych dopasowanych do wymiaru krążka. Dokładnie w środku geometrycznym grafitowego krążka umieszczony jest termistor termometryczny.

Na podstawie wyników pomiaru rezystancji termistora przed i po napromienieniu wiązką wysokoenergetycznych elektronów można w następujący sposób obliczyć temperaturę (T w K) krążka grafitowego:

$$T = \frac{3673,36}{\ln R + 4,8225} \quad (1)$$

gdzie: R — rezystancja termistora w omach.

Po obliczeniu przyrostu temperatury ΔT (w $^{\circ}\text{C}$), następującego pod wpływem promieniowania i podstawieniu tej wartości do wzoru (2), wyznacza się średnią dawkę (D) pochłoniętą w kalometryrze grafitowym [13]:

$$D = K \cdot \Delta T \quad (2)$$

gdzie: K — stała kalometryczna, która w przypadku kalometru grafitowego wynosi 0,75 w $\text{kGy}/^{\circ}\text{C}$.

Kalometry wodne

Kalometr tego typu jest urządzeniem prostym, gdzie jako medium kalometryczne stosuje się wodę [7, 8], którą wypełnia się szczelnie zamknięte polistyrenowe naczynie Petriego. Bezpośrednio do wnętrza tego naczynia wprowadza się termistor termometryczny zanur-

zając go w wodzie. Naczynie to jest umieszczone w styropianowej obudowie zabezpieczającej przed stratami ciepła w czasie od napromieniania do pomiaru zmiany oporności termistora. Pochłonięcie przez wodę dawki 10 kGy powoduje wzrost temperatury (ΔT) o $2,4^{\circ}\text{C}$ powyżej temperatury otoczenia, zatem średnią dawkę pochłoniętą w kalometryrze wodnym można obliczyć ze wzoru (2). W tym przypadku stała K ma wartość [13]:

$$K = \frac{\sum (m_i C_i)}{\sum 2,389 m_i} \quad (3)$$

gdzie: m_i — masa poszczególnych składników kalometru w g, C_i — pojemność cieplna każdego elementu w $\text{cal}/(\text{g} \cdot ^{\circ}\text{C})$, 2,389 — współczynnik konwersji energii wyrażony w cal/g materiału napromienianego dawką 10 kGy.

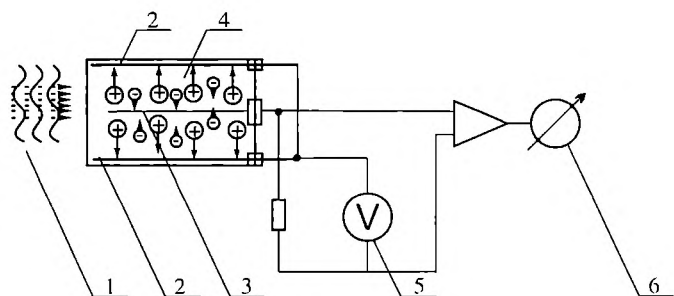
Kalometry polistyrenowe

Kalometr polistyrenowy jest nowym typem urządzeń kalometrycznych, w których medium kalometryczne stanowi blok polistyrenowy [8, 14, 15] a nie grafit lub woda jak uprzednio. Stosuje się go w rutynowej dozymetrii, o energii elektronów zawierającej się w przedziale od 1,5 do 4 MeV. Zasada pomiaru jest identyczna jak w przypadku wyżej opisanych kalometryrów.

Omówione dotychczas kalometry są przeznaczone do ustalenia parametrów wiązki elektronowej z akceleratora, potrzebnych do uzyskania odpowiedniej dawki w obróbce radiacyjnej materiałów polimerowych i sterylizacji sprzętu medycznego. Stosuje się je również do kalibracji innych dozymetrów, przeznaczonych do stałej kontroli procesów napromieniania, w szczególności dozymetrów foliowych.

Metoda jonizacyjna

Metodę jonizacyjną można stosować w dozymetrii promieniowania γ [7, 16]. Polega ona na pomiarze prądu



Rys. 2. Komora jonizacyjna: 1 — promieniowanie jonizujące, 2 — katoda, 3 — anoda, 4 — zjonizowane powietrze, 5 — pomiar napięcia, 6 — urządzenie pomiarowe

Fig. 2. Ionization chamber: 1 — ionizing radiation, 2 — cathode, 3 — anode, 4 — ionized air, 5 — voltage measurement, 6 — measuring device

jonowego płynącego przez komorę jonizacyjną (rys. 2) umieszczoną w polu promieniowania. Komora jonizacyjna jest wypełniona powietrzem i zawiera dwie metalowe elektrody, które są umieszczone na izolatorach w zamkniętej przestrzeni. Do elektrod przykładana jest napięcie, które wytwarza pole elektryczne powodujące przepływ prądu elektrycznego. Natężenie mierzonego prądu jonowego zależy od mocy dawki i napięcia. Wartość prądu nasycenia pozwala na określenie mocy tej dawki na podstawie równania Bragga—Graya [16]:

$$\frac{dE}{dm} = S_m \cdot w \cdot J \quad (4)$$

gdzie: $\frac{dE}{dm}$ — energia zaabsorbowana w jednostce masy badanego materiału, S_m — względna masowa zdolność hamowania promieniowania przez badany materiał w porównaniu z powietrzem, w — średnia energia wytworzenia jednej pary jonów w powietrzu, J — liczba par jonów utworzona w jednostce masy powietrza.

W trakcie prowadzenia pomiaru w komorze powinna być zachowana równowaga elektronowa, tzn. w objętości czynnej komory musi być utrzymywana stała liczba elektronów. W budowie komór stosuje się odpowiedni materiał na ścianki, np. poli(metakrylan metylu) z domieszką grafitu, magnezu lub aluminium, co zapewnia dobrą pracę komory jonizacyjnej niezależnie od wartości energii promieniowania. Dzięki temu można prowadzić

bezpośredni pomiar dawki pochłoniętej lub równoważnika tej dawki. Napięcie między elektrodami wynosi od 300 do 800 V. Komory jonizacyjne charakteryzują się szerokim zakresem energetycznym mierzonego promieniowania — od 40 do 100 keV.

Metoda jonizacyjna jest dość złożona pod względem sposobu wykonywania pomiarów, co ogranicza jej stosowanie w warunkach przemysłowych.

DOZYMETRIA WZGLĘDNA

Metody względne wykorzystują takie zjawiska jak powstawanie centrów barwnych, paramagnetycznych lub luminescencyjnych, zmianę wartościowości jonów wchodzących w skład materiału dozymetrycznego oraz destrukcję barwników celowo wprowadzonych do tego materiału. Do analizy tych efektów stosuje się metody spektrofotometryczne w zakresie promieniowania widzialnego, nadfioletu i podczerwieni, elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR), potencjometrię oraz chromatografię gazową. Wiele materiałów polimerowych ulega pod wpływem promieniowania jonizującego przemianom prowadzącym do pojawienia się centrów absorpcji promieniowania [11].

Dozymetry względne napromieniane są równocześnie z materiałem, a określona zmiana właściwości takiego dozymetru pozwala na bezpośrednie określenie daw-

T a b e l a 1. Charakterystyka wybranych dozymetrów ciekłych i gazowych [7]
T a b l e 1. Characteristic of chosen liquid and gas-phase dosimeters [7]

Roztwór lub medium dozymetryczne	Przemiana chemiczna	Wydajność radiacyjna (G)	Metoda pomiaru	Zakres dawki, kGy
Dozymetry ciekłe				
Wodny roztwór siarczanu Fe(II) — dozymetr Frickego, skład w tekście	$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$	$G(Fe^{3+}) = 15,5$	spektrofotometria; absorbcja — długość fali 304 nm	0,04—0,35
Wodny roztwór siarczanu Ce(IV), od $1 \cdot 10^{-5}$ do 0,39 mol/dm ³ Ce ⁴⁺ , 0,4 mol/dm ³ H ₂ SO ₄	$Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$	$G(Ce^{3+}) = 2,41$	spektrofotometria; absorbcja — długość fali 320 nm potencjometria miareczkowanie jonów Ce ⁴⁺	0,1—100
Wodny roztwór dichromianu, $2 \cdot 10^{-4}$ mol/dm ³ K ₂ Cr ₂ O ₇ ; 0,1 mol/dm ³ Ag ₂ Cr ₂ O ₇ ; 0,1 mol/dm ³ HClO ₄	$Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr^{3+}$	$G(Cr_2O_7^{2-}) = 0,38$	spektrofotometria; absorbcja — długość fali 440 nm	1—40
Chlorobenzen w wodnym roztworze etanolu: 4—40% obj. C ₆ H ₅ Cl, 4% obj. H ₂ O, 0,04% obj. acetonu lub benzenu	C ₆ H ₅ Cl → HCl + inne produkty	$G(Cl^-) = 4—7$ zależy od składu dozymetru	miareczkowanie jonów H ⁺ lub Cl ⁻ spektrofotometria	0,05—10 ³
Wodny roztwór kwasu szczawowego o stężeniu 0,025—0,6 mol/dm ³	ubytek kwasu szczawowego	$G(H_2C_2O_4) = 4,9 \pm 0,4$	spektrofotometria miareczkowanie	10—10 ³
Dozymetry gazowe				
Etylen	wydzielanie się wodoru	$G(H_2) = 1,35 \pm 0,05$	miar ciśnienia po kondensacji produktów	5—200
Siarkowodór	H ₂ S → H ₂ , S	$G(H_2) = 7,0 \pm 0,2$	j.w.	3—100
Podtlenek azotu (133—1330 hPa, 290—300 K)	N ₂ O → N ₂ , O ₂ , NO, NO ₂	$G(N_2) = 10,0 \pm 0,2$	j.w. w temp. 77 K chromatografia gazowa spektrometria masowa	2—10

ki promieniowania zaabsorbowanej przez ten materiał. Tego typu dozymetry są zwłaszcza ważne podczas napromieniania za pomocą akceleratora elektronów, gdzie nagły spadek parametrów wiązki może spowodować, że część materiału nie zostanie napromieniona.

W metodach tych jako dozymetry stosuje się układy gazowe, ciekłe lub stałe [7], przy czym dozymetry gazowe są najrzadziej używane i z tego powodu poświęcono im tu najmniej uwagi. Charakterystykę wybranych dozymetrów ciekłych i gazowych przedstawia tabela 1.

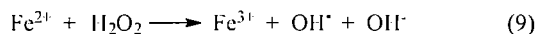
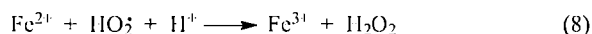
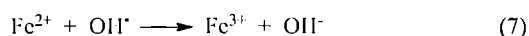
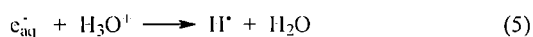
Dozymetry cieczowe

Dozymetry tego typu zostaną omówione dokładnie na przykładzie dozymetru Frickego Fe(II)/Fe(III) służącego do pomiarów dawek promieniowania γ [7, 17]. Ma on następujący skład:

- uwodniony siarczan żelazawo-amonowy [sól Mohra $\text{Fe}_2(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$] — stężenie $1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³,
- kwas siarkowy (H_2SO_4) — stężenie 0,4 mol/dm³,
- chlorek sodu (NaCl) — stężenie $1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³.

Rozpuszczalnikiem jest napowietrzona, trzykrotnie destylowana woda.

Napromienienie tego roztworu promieniowaniem jonizującym powoduje utlenienie jonów (Fe^{2+}) do jonów (Fe^{3+}), przy czym przyrost stężenia Fe^{3+} w przypadku małych dawek (<0,4 kGy) jest wprost proporcjonalny do dawki pochłoniętej. W utlenianiu zasadniczą rolę odgrywają pośrednie produkty radiolizy napowietrzanej wody, czyli OH^\bullet , HO_2^\bullet , $\text{H}_2\text{O}_2^\bullet$; najsilniej utleniający jest tu rodnik OH^\bullet . Podstawowe reakcje radiacyjne zachodzące w dozymetrze Frickego polegają na utlenianiu jonów Fe^{2+} produktami radiolizy wody:



Wydajność radiacyjną (G) powstawania jonów Fe^{3+} w wyniku przedstawionych reakcji (5)—(9) można opisać następująco:

$$G(\text{Fe}^{3+}) = 3(G_{\text{e}_{\text{aq}}^-} + G_{\text{H}^\bullet}) + G_{\text{OH}^\bullet} + 2G_{\text{H}_2\text{O}_2} \quad (10)$$

Korzystając ze zmierzonych wartości G procesu powstawania produktów radiolizy wodny można obliczyć wydajność radiacyjnego utleniania jonów Fe^{2+} do Fe^{3+} :

$$G(\text{Fe}^{3+}) = 15,5 \text{ jonów}/100 \text{ eV} = 1,61 \cdot 10^{-6} \text{ mol}/\text{J} \quad (11)$$

Zatem pomiar przyrostu stężenia jonów Fe^{3+} pozwala na obliczenie energii promieniowania jonizującego zaabsorbowanego w jednostce masy dozymetru. Do pomiaru stężenia jonów Fe^{3+} stosuje się metodę spektrofotometryczną, wykorzystującą pomiar absorpcji przy długości fali 304 nm.

Dozymetr Frickego rejestruje dawkę pochłoniętą w zakresie od 0,04 do 0,4 kGy. Dolna granica wiąże się z dokładnością pomiaru absorpcji, górna — z narastaniem stopnia redukcji Fe^{3+} prowadzącego do ustalenia się stanu stacjonarnego.

Dozymetry z ciał stałych

Dozymetry z ciał stałych (tabela 2) są wprawdzie częściej stosowane niż dozymetry cieczowe, wymagają jednak wcześniejszej kalibracji. Tak więc np. dozymetr Frickego może służyć do kalibrowania dozymetrów stosowanych do pomiaru dawek promieniowania γ , a kalorymetry — do kalibrowania pomiaru dawek w napromienianach akceleratorowych.

Dozymetry polimerowe

Dozymetry polimerowe często wykorzystuje się do pomiarów rutynowych [11]; ich zaletą są takie właściwości polimerów, jak duża wytrzymałość mechaniczna, mała toksyczność, znaczna odporność chemiczna i radiacyjna. Występują one zazwyczaj w postaci folii, co jest bardzo wygodne podczas kontroli dawek. Polimerowa folia dozymetryczna w niewielkim tylko stopniu zakłóca pole promieniowania i jest bardzo przydatna do określania rozkładu dawki promieniowania na powierzchni obiektu (dawka powierzchniowa), a także w jego objętości (dawka głębinowa). Zaletą tych dozymetrów jest również niska cena materiałów polimerowych.

Polimerami stosowanymi jako materiały na dozymetry są: bezbarwny i barwny poli(metakrylan metylu) (PMMA), trioctan celulozy (CTA), poli(chlorek winylu) (PVC) oraz barwne folie radiochromowe o różnym składzie; rzadziej stosuje się polietylen. Ponieważ dozymetry te zalicza się do grupy dozymetrów względnych, to w przypadku każdego rodzaju polimeru należy wyznaczyć krzywe kalibracyjne. W tym celu napromienia się jednocześnie różnymi dawkami odpowiednią liczbę próbek polimeru i dozymetry bezwzględne, np. kalorymetry. Następnie wyznacza się zależność absorpcji od dawki promieniowania, stosując określoną długość fali. Pomiar absorpcji może odbywać się zarówno w zakresie światła widzialnego, jak i w nadfiolecie.

Dozymetry z PMMA mogą zawierać barwnik czerwonony o nazwie handlowej „red Perspex 4034” i charakteryzują się tym, że po napromienieniu zachodzą w nich dwa procesy — narastanie barwy oraz jej zanikanie [6, 7, 11, 18, 19]. To ostatnie zjawisko jest spowodowane obecnością w polimerze tlenu, który reaguje z substancjami odpowiedzialnymi za absorpcję w obszarze długości fal od 310 do 315 nm i tworzy rodniki nadtlenkowe dające produkty bezbarwne. Zanik barwy po napromienieniu zależy od czasu, dawki oraz temperatury w trakcie i po napromienieniu. Dozymetrów tych nie stosuje się do dawek <1 kGy.

T a b e l a 2. Charakterystyka wybranych dozymetrów wykonanych z ciał stałych [7]

T a b l e 2. Characteristic of chosen solid-state dosimeters [7]

Material	Zmiany zachodzące w materiale pod wpływem napromieniania	Metoda pomiarowa	Zakres dawki kGy
Dozymetry polimerowe			
Bezbarwny poli(metakrylan metylu)	degradacja polimeru i powstawanie centrów barwnych	spektrofotometria; absorbanca — długość fali 260—345 nm	1—60
Barwiony poli(metakrylan metylu)	ciemnienie koloru	spektrofotometria; absorbanca — długość fali 360—640 nm	1—100
Triocetan celulozy	wzrost absorbanca	spektrofotometria; absorbanca — długość fali 280—320 nm	10—300
Poli(chlorek winylu)	destrukcja polimeru i powstawanie centrów barwnych	spektrofotometria; absorbanca — długość fali 398 nm (po wygrzaniu napromienionego PVC)	10—100
Barwione radiochromowe folie polimerowe	bezbarwny barwnik w postaci leukozwiązku przechodzącej po napromienieniu w barwną	spektrofotometria w widzialnym zakresie widma	0,01—100
Dozymetry organiczne			
Alanina	powstawanie rodników	EPR	0,01—100
Antracen	degradacja	zmniejszenie fluorescencji (długość fali 440 nm)	5—500
Dozymetry nieorganiczne			
Szko kobaltowe	powstawanie centrów barwnych	spektrofotometria	0,1—20
Szko fosforanowe aktywowane srebrem	powstawanie centrów fluorescencji	wzbudzenie za pomocą promieniowania UV fluorescencji i pomiar — długość fali 650 nm	0,1—10
Fluorek litu — dozymetr termoluminescencyjny	powstawanie pułapkowanych elektronów i dziur dodatnich	pomiar fluorescencji (ok. 400 nm) emitowanej po ogrzaniu do temp. 195°C	10-7—1

Dozymetry z CTA, przeznaczone do pomiarów dawek od 10 do 300 kGy, są stosowane w znacznie szerszym zakresie niż dozymetry z PMMA [11, 18, 20]. Niebarwione folie z CTA zawierają ok. 85% mas. tego polimeru oraz ok. 15% mas. fosforanu trifenylowego (TPP) jako plastyfikatora. W świetle widzialnym folie te są przezroczyste i bardzo silnie absorbują promieniowanie nadfioletowe o długościach fal < 270 nm. Miarą dawki pochłoniętej przez CTA są zmiany absorbanca, mierzone najczęściej w odniesieniu do długości fali 280 nm. W tym punkcie pomiarowym nakładają się widma absorpcyjne substratów i produktów radiolizy, przy czym produkty radiolizy pochodzą zarówno z CTA, jak i TPP. Przebieg reakcji radiacyjnych zachodzących w trakcie i po napromienianiu polimeru jest bardzo złożony i nie został do końca poznany. Dozymetry z CTA charakteryzują się dobrą powtarzalnością pomiarów i są powszechnie stosowane.

Dozymetry z PVC mają zakres pomiarowy wynoszący od 10 do 100 kGy [11, 13, 21]. Ich podstawowe zalety to niska cena i możliwość stosowania zwykłych folii handlowych. W trakcie napromieniania PVC ulega destrukcji w wyniku której wydziela się chlorowodór oraz powstają podwójne wiązania (sekwencje polienu) w łańcuchu polimeru co powoduje jego zabarwienie. Po napromienieniu folie wygrzewa się w temp. 70°C w ciągu 30 minut w celu uzyskania produktu dającego widma o jak najmniejszych zmianach podczas przecho-

wywania. Następnie mierzy się za pomocą spektrofotometru stopień zaciemnienia folii, wykorzystując maksimum absorpcji odpowiadające długości fali 398 nm.

Dozymetry polietylenowe stosuje się do pomiaru dawek od 100 aż do 1000 kGy [22—24]. Zaabsorbowaną dawkę można wyznaczyć na podstawie zmian niektórych właściwości napromienianego polietylenu, np. stopnia usieciowania wyrażonego zawartością frakcji żelowej, wytrzymałości mechanicznej, stopnia nienasylenia określanego zawartością grup *trans*-winylowych ($-\text{CH}=\text{CH}-$) (pomiar absorpcji — liczba falowa 965 cm^{-1}) oraz stopnia utlenienia wyrażonego zawartością grup karbonylowych i aldehydowych (pomiar absorpcji — liczba falowa 1716 cm^{-1} i 1742 cm^{-1}). Dozymetry polietylenowe mogą być stosowane w kontroli procesów uszlachetniania rur polietylenowych, polimeryzacji radiacyjnej lub innych wymagających dużych dawek promieniowania. PE jako materiał dozymetryczny wykorzystuje się zarówno do kontroli procesów prowadzonych w źródłach kobaltowych, jak i w akceleratorach elektronów.

Dozymetry z barwnikami radiochromowymi umożliwiają pomiar dawek od 0,01 do 100 kGy i znalazły szerokie zastosowanie w badaniach naukowych oraz w praktyce przemysłowej [6, 11, 13, 18]. W dozymetrach tych polimery, np. poliamid lub PVC, stosuje się jako matryce w stosunku do właściwych materiałów dozymetrycznych, jakimi mogą być barwniki lub mikro-

kryształy substancji wykorzystywanych w dozymetrii EPR. Substancje te wprowadza się do polimerów w postaci tzw. leukozwiązków. Takim związkiem jest np. heksa(hydroksyetylo)-aminotrifenylnitryl charakteryzujący się dużą stabilnością. Przed napromienianiem materiał ten jest bezbarwny i całkowicie przezroczysty, a w trakcie napromieniania zachodzi rozerwanie wiązań C-CN, z utworzeniem kationów trifenylometinowych, które powodują zabarwienie dozymetru i wzrost absorpcji promieniowania fal o długości od 500 do 650 nm. Wadą tych dozymetrów jest czułość na promieniowanie UV, światło słoneczne oraz światło świetlówek przed czym należy je starannie chronić.

Dozymetry organiczne

W tej grupie dozymetrów najbardziej rozpowszechniony jest dozymetr alaninowy z odczytem sygnału EPR, jest on często stosowany w badaniach technologicznych [25–28]. W tym celu wykorzystuje się α -alaninę [$\text{CH}_3\text{CHNH}_2\text{COOH}$] jako:

— tworzywo alaninowo-polimerowe w postaci pręcików, kabli lub folii, co jest korzystne, ponieważ mikrokrystaliczną α -alaninę wprowadza się do polimeru, dzięki czemu taki dozymetr jest bardziej odporny mechanicznie oraz mniej wrażliwy na czynniki atmosferyczne;

— pastylki zawierające alaninę i lepszycze — wada takiego układu jest mała odporność na zawilgocenie oraz konieczność długotrwałego kondycjonowania i stosowania szczelnych osłon;

— saszetki z proszkiem mikrokrystalicznym — rzadziej stosowane ze względu na zanik sygnału w razie zawilgocenia.

Promieniowanie jonizujące generuje w α -alaninie trwale centra paramagnetyczne, których stężenie można zmierzyć metodą EPR. Zakłada się, że głównym centrum paramagnetycznym jest rodnikoanion $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCOO}^-$.

W przypadku danego spektrometru i zadanych parametrów pomiarowych, amplituda sygnału jest proporcjonalna do dawki promieniowania jonizującego, pochłoniętej w kształtce dozymetrycznej. Generowany w α -alaninie sygnał dozymetryczny jest bardzo trwały i może być wielokrotnie mierzony, co nie wpływa na wynik pomiaru. Aby obliczyć dawkę potrzebne jest skalibrowanie wskazań dozymetru alaninowego w stosunku do dozymetru bezwzględne.

Dozymetry nieorganiczne

Jeden z przykładów tego rodzaju dozymetrów stanowi szkło fosforanowe aktywowane srebrem [13]. Po zaabsorbowaniu dawki promieniowania jonizującego powstają w nim centra fluorescencji, które fluoryzują pod działaniem światła o odpowiedniej długości fali. Promieniowanie jonizujące wyzwała we wnętrzu szkła elektrony, pułapowane przez jony Ag^+ znajdujące się w tym szkłe. Następnie jony te ulegają redukcji na ato-

move centra srebrne, charakteryzujące się pasmem absorpcyjnym, stosowanym do pomiaru dużych dawek. Dawkę zaabsorbowaną mierzy się za pomocą fluorymetru.

Fluorek litu jest znanym i uniwersalnym materiałem termoluminescencyjnym, który znalazł szerokie zastosowanie w dozymetrii promieniowania jonizującego. Jego podstawowe zalety to duża czułość w większości zastosowań, bardzo małe tło własne i odporność na warunki środowiskowe. LiF ma tu postać termoluminescencyjnego proszku lub spiekanych detektorów średnicy 4,5 mm i grubości 0,3–0,9 mm [6, 7, 13, 18].

Detektory termoluminescencyjne o dużej czułości zawierają fluorek litu, magnez, miedź oraz fosfor i są najnowszym osiągnięciem w dziedzinie dozymetrii termoluminescencyjnej [13]. Znalazły one zastosowanie w pomiarach środowiskowych oraz w urządzeniach do pomiaru miękkiego promieniowania β .

PODSUMOWANIE

Obróbka radiacyjna realizowana za pomocą akceleratorów jest coraz częściej stosowana do polepszenia właściwości i uszlachetniania różnych materiałów polimerowych. Wraz z rozwijającą się technologią radiacyjną prowadzi się badania nad odpowiednimi dozymetrami.

Istnieje wiele typów dozymetrów, a wybór odpowiedniego zależy od rodzaju, mocy i energii promieniowania, zakresu dawki oraz celu pomiaru. Ważnymi czynnikami są również dokładność, łatwość i szybkość pomiaru; jednym z kryterium wyboru jest także cena dozymetru.

Badania przedstawione w niniejszym artykule zostały sfinansowane przez Komitet Badań Naukowych w ramach projektu badawczego nr 7 T08E 052 20.

LITERATURA

1. Praca zbiorowa: „Radiation Processing of Polymers” (red. Singh M., Silverman J.), Hanser, Monachium 1992.
2. Singh A.: *Rad. Phys. Chem.* 1999, 56, 375.
3. Żenkiewicz M., Czupryńska J.: *Plasty Kauč.* 2001, 38, 263.
4. Czupryńska J.: *Polimery* 2002, 47, 8.
5. Żenkiewicz M.: *Polimery* 2003, 48, 57.
6. McLaughlin W. L. i in.: „Dosimetry for Radiation Processing”, Taylor & Francis, Londyn 1989.
7. Woods R., Pikaev A. K.: „Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing”, Wiley, Nowy Jork 1994.
8. McLaughlin W. L. i in.: *Rad. Phys. Chem.* 1995, 46, 1235.
9. ASTM E 1631-96.
10. Panta P. P., Głuszewki W.: IV Szkoła Sterylizacji Radiacyjnej Sprzętu Medycznego, Przeszczepów, Far-

- maceutyków i Kosmetyków, Warszawa, 26—27 maja 1997 r., Materiały konferencyjne, str. 1.
11. Stuglik Z.: *Polimery* 1997, **42**, 156.
 12. Mod Ali N., Smith F. A.: „A Real-time Low Energy Electron Calorimeter — Techniques for High Dose Dosimetry in Industry, Agriculture and Medicine”, IAEA, Wiedeń 1998, str. 21.
 13. Scharf W.: „Akceleratory cząstek naładowanych. Zastosowanie w nauce i technice”, PWN, Warszawa 1989.
 14. Miller A.: *Rad. Phys. Chem.* 1995, **46**, 1243.
 15. Miller A., Kovacs A., Kuntz F.: *Rad. Phys. Chem.* 2002, **63**, 739.
 16. Kroh J.: „Chemia radiacyjna”, PWN, Warszawa 1970.
 17. Peimel-Stuglik Z., Fabisiak S.: Raporty Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej (ICHTJ), seria B, nr 9/2001, Warszawa 2001.
 18. McLaughlin W. L., Desrosiers M. F.: *Rad. Phys. Chem.* 1995, **46**, 1163.
 19. Bryl-Sandlewska T., Panta P. P.: Raporty ICHTJ, seria B, nr 1/2002, Warszawa 2002.
 20. Peimel-Stuglik Z.: Raporty ICHTJ. Seria B, nr 11/2001, Warszawa 2001.
 21. Bułhak Z.: „Stosowanie dozymetrów foliowych w eksploatacji wielkiego źródła promieniowania — liniowego akceleratora elektronów LAE 13/9”, praca doktorska, Instytut Badań Jądrowych, Warszawa 1976.
 22. Wenxiu C. i in.: *Rad. Phys. Chem.* 1980, **16**, 195.
 23. Janovsky I.: *Rad. Phys. Chem.* 1994, **44**, 625.
 24. McLaughlin W. L. i in.: *Rad. Phys. Chem.* 1999, **56**, 503.
 25. Gupta B. L. i in.: *Rap. Phys. Chem.* 2000, **59**, 81.
 26. Peimel-Stuglik Z., Bryl-Sandlewska T.: Raporty ICHTJ, seria B, nr 3/2001, Warszawa 2001.
 27. Peimel-Stuglik Z., Fabisiak S.: Raporty ICHTJ, seria B, nr 6/2001, Warszawa 2001.
 28. Peimel-Stuglik Z., Fabisiak S.: Raporty ICHTJ, seria B, nr 10/2001, Warszawa 2001.

Otrzymano 2 I 2003 r.

Od Redakcji

Następny, podwójny zeszyt „Polimerów” będzie zawierać artykuły na podstawie materiałów przedstawionych w postaci referatów oraz wyróżnionych komunikatów plakatowych podczas XLV Zjazdu PTChem, Kraków, 9—13 września 2002 r.