

DOI: 10.20915/2077-1177-2018-15-3-33-40
УДК 006.91:539.14 + 664:539.1.047:539.1.04 + 621.039.83

РАДИАЦИОННО-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПЛЁНОЧНЫЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ПОГЛОЩЁННЫХ ДОЗ В ДИАПАЗОНЕ 100-1000 Гр

© В. П. Тенишев, И. А. Емельяненко

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических
и радиотехнических измерений» (ФГУП «ВНИИФТРИ»),
р. п. Менделеево, Солнечногорский район, Московская обл., Российская Федерация
e-mail: tenishev@vniiftri.ru

Поступила в редакцию – 15 июля 2019 г., после доработки – 22 августа 2019 г.
Принята к публикации – 22 августа 2019 г.

Данная работа была направлена на исследование спектральных особенностей и дозовой чувствительности плёночных дозиметрических систем, утвержденных в качестве стандартных образцов поглощенной дозы, разработанные во ФГУП ВНИИФТРИ. Изучены свойства новых радиационно-чувствительных композиций для высокоинтенсивных ионизирующих излучений для диапазона поглощенных доз от 100 до 1000 Гр. Дозиметрические измерения в этом диапазоне востребованы в технологиях по обработке ионизирующим излучением продукции пищевой промышленности и сельского хозяйства.

Ключевые слова: радиационные технологии, радиационно-технологическая установка, ионизирующее излучение, поглощенная доза, дозиметрия, радиационно-чувствительные композиции, постэффект, термическая выдержка

RADIATION-SENSITIVE FILM COMPOSITIONS FOR MEASURING ABSORBED DOSES WITHIN THE 100-1000 GY RANGE

Vladimir P. Tenishev, Ivan A. Emelyanenko

All-Russian Scientific Research Institute of Physical Technical and Radio Technical Measurements (VNIIFTRI),
Moscow region, Mendeleevo, Russian Federation
e-mail: tenishev@vniiftri.ru

Received – 15 July, 2019; Revised – 22 August, 2019
Accepted for publication – 22 August, 2019.

This work was aimed at investigating the spectral features and dose sensitivities of film dosimetry systems developed at the All-Russian Research Institute for Physical-Engineering and Radiotechnical Metrology (VNIIFTRI) and

Ссылка при цитировании:

Тенишев В. П., Емельяненко И. А. Радиационно-чувствительные плёночные композиции для измерения поглощённых доз в диапазоне 100-1000 Гр // Стандартные образцы. 2019. Т. 15. № 3. С. 33–40. DOI 10.20915/2077-1177-2019-15-3-33-40.

For citation:

Tenishev V. P., Emelyanenko I. A. Radiation-sensitive film compositions for measuring absorbed doses within the 100-1000 Gy range. 2019; 15 (3): 33–40. DOI 10.20915/2077-1177-2019-15-3-33-40 (In Russ.).

* Материалы данной статьи переведены на английский язык и опубликованы в сборнике «Reference Materials in Measurement and Technology», издательство Springer.

approved as absorbed-dose reference materials. The properties of new radiation-sensitive compositions for high-intensity ionising radiation in the absorbed-dose range from 100 to 1000 Gy were studied. Dosimetric measurements in this range are in demand in the sphere of ionising radiation technologies used in agriculture and food-processing industries.

Keywords: radiation processing technologies, radiation processing unit, ionising radiation, absorbed dose, dosimetry, radiation-sensitive compositions, post-effect, heat treatment

Используемые в статье сокращения

МПД – единица мощности поглощенной дозы
ПД – поглощенная доза
ПОР – стандартные образцы утвержденного типа на основе плёнок окрашенных радиационно-чувствительных
СО – стандартный образец
РТУ – радиационно-технологическая установка
РЧС – радиационно-чувствительный слой

Abbreviations used in the article

ADR – absorbed dose rate
AD – absorbed dose
CRFs – Certified reference materials on the basis of coloured radiation-sensitive films
CRMs – certified reference materials
RPU – Radiation processing unit
RFS – radiation sensitive layer

Введение

В радиационных технологиях при обработке изделий ионизирующим излучением технологическая цель может быть достигнута только при правильной настройке параметров радиационно-технологической установки (РТУ), таких как энергия излучения, скорость конвейера, укладка продукции относительно источника ионизирующего излучения и т. п. Эта задача решается путем надлежащей дозиметрии [1–8] с составлением карты поглощенной дозы (ПД) во всем объеме облучаемой продукции. Исходя из дозиметрических данных устанавливаются соответствующие параметры РТУ. При этом диапазон поглощенных доз в изделии должен лежать в пределах нормативных требований по ПД [9], прописанных в технологическом регламенте облучения конкретного изделия по требованиям обеспечения качества и безопасности продукции для потребителя.

В настоящее время для дозиметрического контроля РТУ по поглощенной дозе в радиационных технологиях Российской Федерации используются разработанные во ФГУП «ВНИИФТРИ» аттестованные стандартные образцы утвержденного типа на основе плёнок окрашенных радиационно-чувствительных (ПОР). Эти средства обеспечены прослеживаемостью к государственному первичному специальному эталону ГЭТ 209-2014 [10], хранящему единицу мощности поглощенной дозы (МПД), и допускают измерение поглощенных доз высокоинтенсивного излучения в диапазоне от 1 до 200 кГр с соответствующими метрологическими характеристиками.

Однако диапазон измерения дозы стандартными образцами ПД утвержденного типа в настоящее время недостаточен для проведения надлежащей дозиметрии

при обработке радиационным способом продукции пищевой и сельскохозяйственной продукции. Здесь в зависимости от технологической цели диапазон ПД может лежать в пределах от десятков Гр до нескольких десятков кГр [6], что ставит задачу разработки новых дозиметрических систем с повышенной чувствительностью для измерения поглощенной дозы высокоинтенсивного ионизирующего излучения в диапазоне (100–1000) Гр.

При облучении продукции в транспортном контейнере неравномерность поглощенных доз отдельных видов в продукции удовлетворяет условию $D_{\max}/D_{\min} \leq 3$. С другой стороны при таких условиях распределение поглощенной дозы в продукции, установленной в результате картирования дозы, должно строго удовлетворять условию

$$D_{\min} \leq D_{\text{irrad}} \leq D_{\max},$$

где:

$D_{\min}$ – минимальное значение поглощенной дозы, при котором еще может быть достигнута технологическая цель при облучении изделий; D_{irrad} – спектр поглощенных доз, установленный в результате картирования дозы в продукции; $D_{\max}$ – наибольшее значение поглощенной дозы, при котором наступает качественное изменение физических и технических свойств изделия в результате воздействия ионизирующего излучения.

Вследствие таких ограничений поглощенной дозы в продукции при дозиметрии в радиационных технологиях требуется строго использовать дозиметрические системы с установленными метрологическими характеристиками, прослеживаемыми к национальному эталону во всем допустимом диапазоне ПД [1–8]. В результате будет обеспечено сохранение качества продукта, его безопасность и единство измерения ПД при обработке

ионизирующим излучением продукции на территории Российской Федерации [11, 12].

Опыт работы ФГУП «ВНИИФТРИ» в области стерилизации медицинских изделий [9, 10] электронными ускорителями и радионуклидными источниками излучений показывает, что дозиметрия в радиационных технологиях наиболее практична радиационно-чувствительными пленочными средствами вследствие простоты измерений, доступности, дешевизны и высокого пространственно-разрешенного (до 1 мм) картирования поглощенной дозы в облучаемой продукции. Пленочные дозиметрические системы на базе радиационно-чувствительных композиций, созданных в национальных институтах различных стран, таких как США, Канада, Великобритания, Нидерланды, Китай, Россия и др., в настоящее время не обеспечивают измерение поглощенных доз в диапазоне (100–1000) Гр в радиационных технологиях.

Создание новых, чувствительных в указанном диапазоне поглощенных доз, стабильных к различным входным параметрам пленочных средств измерения ПД зависит от физико-химической природы радиационных превращений в многокомпонентных сложных композициях полимеров, красителей и сенсibilizаторов. Здесь мы не рассматриваем бюджет неопределенностей пленочных дозиметрических систем, который требует отдельного, детального исследования по выявлению источников, влияющих на метрологические характеристики средств измерения.

В настоящей работе показана возможность разработки новых пленочных дозиметрических систем для диапазона поглощенных доз (100–1000) Гр.

Материалы, аппаратура и методы

Радиационно-чувствительные композиции

В табл. 1 перечислены исследованные в настоящей работе радиационно-чувствительные композиции, их состав и краткие условные названия. Из перечисленных композиций изготовлены по определенной технологии (ТУ 2379–026–13271746–2006) пленки окрашенные радиационно-чувствительные (ПОР). Пленки ПОР получают путем нанесения регистрирующего ПД

радиационно-чувствительного слоя (РЧС) из соответствующего сополимера (табл. 1) на основу-носитель из прозрачной полиэтилентерефталатной (ПЭТ) пленки толщиной ~100 мкм. ПЭТ-основа выбрана потому, что она является носителем РЧС в уже разработанных и широко используемых пленочных дозиметрах для диапазона (1–200) кГр. Состав радиационно-чувствительных композиций здесь не приводится, поскольку является оригинальной разработкой собственника.

Экспериментальная аппаратура

Облучение экспериментальных плёночных образцов проводилось на аттестованных установках МРХ-γ-100 (излучение радионуклидов ^{60}Co с энергией 1,25 МэВ, мощность дозы ~3 Гр/сек) и ЛМБ-γ-1М (излучение радионуклидов ^{137}Cs , с энергией 0,65 МэВ, мощность дозы ~0,5 Гр/сек). Эти установки входят в состав Государственного первичного специального эталона единицы мощности поглощённой дозы интенсивного фотонного, электронного и бета излучений для радиационных технологий ГЭТ 209-2014 [10].

Измерения оптической плотности (ОП) исследуемых плёночных образцов до и после облучения проводились на спектрофотометре SPECORD 210 Plus фирмы «Analytik Jena».

Подготовка образцов радиационно-чувствительных материалов и методика измерений

Изготавливались листы с однородно нанесенным на ПЭТ-основу радиационно-чувствительным слоем с толщиной от (10±1) мкм до (60±3) мкм. Далее листы пленки сушили в термической печи при ~60 °С в течение 4–5 часов. После просушки из этих листов пленок вырезались рабочие образцы размером 10×25 мм (в соответствии с размерами держателей пленок в спектрофотометре). Оптическая плотность необлученных пленок контролировалась сначала визуально, а затем на спектрофотометре с целью отбора необлученных образцов в качестве опорных. Для последующего облучения соответствующей дозой составлялись стопки из 5–6 образцов, вырезанных размером 10×25мм пленок, которые затем устанавливались в аттестованную

Таблица 1. Радиационно-чувствительные композиции, исследованные в работе

Table 1. Radiation-sensitive compositions under study

Радиационно-чувствительная композиция	Диапазон ПД, кГр	Вид излучения	Условное название
Сополимер с 4-диэтиламиноазобензолом	(1–10) кГр (200–1000) Гр	γ, e ⁻ , β	ПОР-2
Сополимер с лейкодамином	(100–1000) Гр		

область камеры гамма-установки. Оптическая плотность облученных различными дозами пленок измерялась на спектрофотометре относительно ОП необлученного опорного образца.

Результаты исследований

Спектральные и дозиметрические характеристики радиационно-чувствительной композиции стандартного образца СО ПД(Э)-1/10

Стандартный образец поглощенной дозы утвержденного типа СО ПД(Э)-1/10 (ГСО 8916–2007), изготовленный с радиационно-чувствительным слоем (30 ± 3) мкм, используется как пленочный химический дозиметр ионизирующего излучения в диапазоне поглощенных доз (1–10) кГр. Этот дозиметр при значениях поглощенной дозы менее 1 кГр обладает низкой чувствительностью и большой погрешностью. На базе радиационно-чувствительной композиции СО ПД(Э)-1/10 для исследований были изготовлены образцы пленок с различными толщинами РЧС.

На рис. 1 представлена зависимость относительной ОП от толщины радиационно-чувствительного слоя СО ПД(Э)-1/10 при облучении дозой ~1000 Гр. Измерения проводились на 5 образцах для каждого указанного на рис. 1 значения толщины РЧС. Из приведенных на рисунке данных видно, что ОП возрастает в зависимости от толщины РЧС линейно в области от ~34 до ~56 мкм.

На рис. 2 приведены измеренные спектральные и дозиметрические характеристики для радиационно-

но-чувствительного слоя СО ПД(Э)-1/10 толщиной РЧС (56 ± 3) мкм после облучения дозами от 200 Гр до 1000 Гр. Как видно из рисунка, чувствительность этой пленки достаточна для измерения ПД в требуемой области поглощенных доз. Форма полосы поглощения в рассматриваемом диапазоне практически не зависит от величины ПД. Следовательно, радиационно-чувствительная композиция СО ПД(Э)-1/10 с увеличенной толщиной или повышенной концентрацией компонентов РЧС может быть рекомендована для измерений поглощенной дозы в диапазоне (~200–1000) Гр.

Спектральные и дозиметрические характеристики радиационно-чувствительного полимера с бесцветной формой красителя родамин С

Композиция получена из галогеносодержащего полимера с добавками пластификатора, стабилизатора и чувствительного к ионизирующему излучению красителя родамин С. Изготавливается смешиванием до однородной массы нейтрального водного раствора экстракта бесцветной формы красителя с раствором полимера. Полученную смесь выдерживают определенное время в открытом сухом месте и выливают на равномерно двигающуюся основу. Различные по толщине РЧС-композиции при поливе получают путем изменения скорости движения ленты-носителя. До облучения композиция бесцветна и оптически прозрачна в видимой области спектра. После облучения гамма излучением ^{60}Co или ^{137}Cs эталона пленка, содержащая родамин С, окрашивается в яркую устойчивую форму

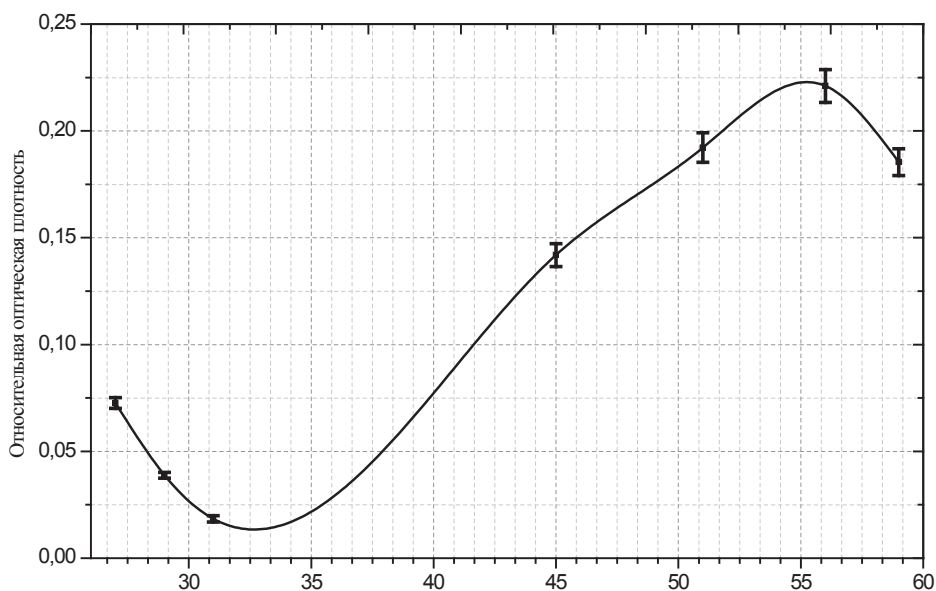


Рис. 1. Зависимость чувствительности ПОР-2 от толщины РЧС на длине волны 550 ± 3 нм

Fig. 1. Dependence of the CRF-2 sensitivity on the thickness of the radiation-sensitive layer at a wavelength of 550 ± 3 nm

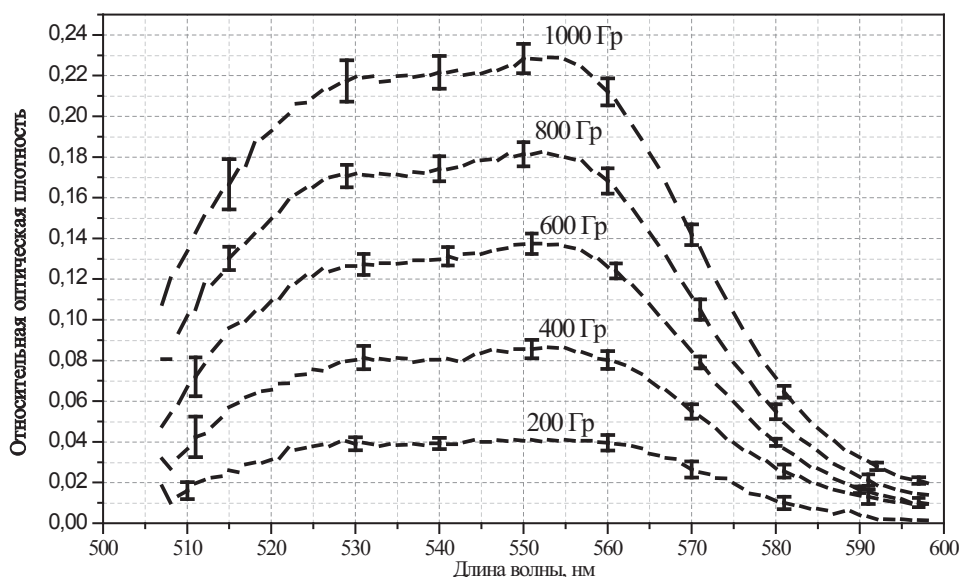


Рис. 2. Оптическая плотность ПОР-2 с радиационно-чувствительным слоем из сополимера с азокрасителем 4-диэтиламино-азобензол толщиной (~56 мкм) после облучения разными дозами.

Fig. 2. Optical density of CRF-2 having a radiation-sensitive copolymer layer with an azo dye 4-Dimethylaminoazobenzene (~56 μm thick) after being irradiated with different doses

и с увеличением поглощенной дозы ее оптическая плотность монотонно возрастает. На рис. 3 приведено спектральное распределение радиационной чувстви-

тельности композиции с толщиной чувствительного слоя ~60 мкм на носителе. Видно, что эта композиция проявляет достаточно высокую чувствительность к об-

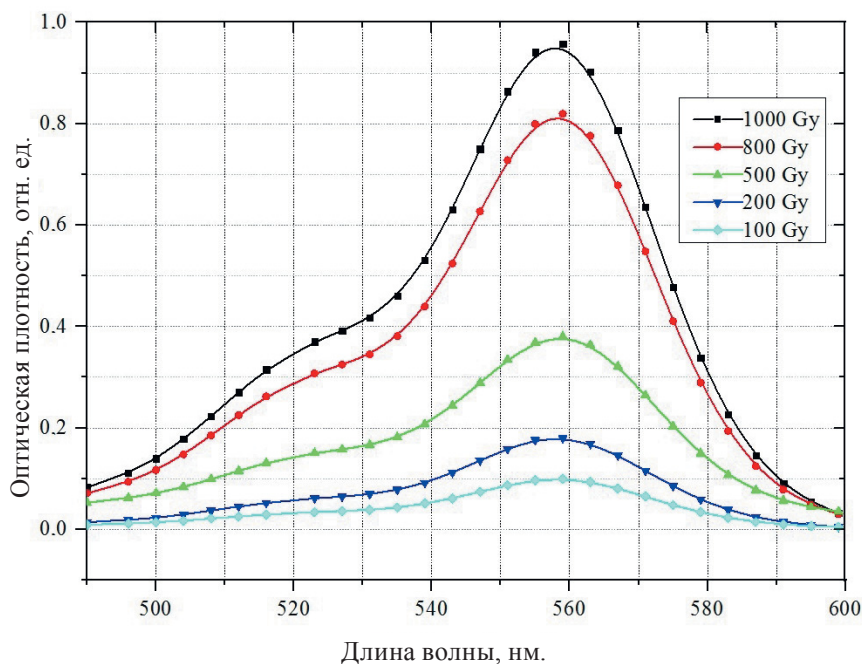


Рис. 3. Спектральная зависимость оптического поглощения от дозы ИИ РЧ композиции толщиной (~60 мкм) на основе родамина С.

Fig. 3. Spectral dependence of optical absorption on the ionising-radiation dose for a radiation-sensitive composition (~60 μm thick) on the basis of Rhodamine C

лучению дозой даже ниже, чем 100 Гр. При облучении выше 10 кГр наступает насыщение красителя и дальнейшее увеличение дозы приводит не к повышению оптической плотности, а к постепенной ее деградации.

Особый интерес представляет функциональная зависимость поглощенной дозы радиационно-чувствительных композиций от наведенной ионизирующим излучением оптической плотности. На рис. 4 представлена такая зависимость исследованных нами образцов (рис. 2 и 3), выражаемая с достаточной точностью степенной функцией, которая может быть уточнена в процессе градуировки при выпуске партии пленочных образцов в качестве средств измерения поглощенной дозы.

Изменение со временем (постэффект) наведенной ионизирующим излучением оптической плотности РЧС композиций исследовалось методом тепловой обработки облученных образцов. С этой целью радиационно-чувствительные пленки после облучения различными дозами выдерживались в печи при определённой

температуре. Из измерений поглощенной дозы с термической выдержкой следует, что после термической обработки в диапазоне температур от 60 °С до 90 °С до 30 минут постэффект значительно снижается. Одновременно уменьшается начальная оптическая плотность по сравнению с измеренным значением ОП сразу после облучения до термической обработки, что необходимо принимать во внимание при выпуске пленочных средств измерения ПД.

Заключение

В настоящее время в Российской Федерации большое внимание уделяется использованию радиационных технологий в агропромышленном производстве и пищевой промышленности [11, 12]. Согласно [1–8], измерение поглощенной дозы требуется для управления радиационно-технологической установкой с целью гарантированного обеспечения качества облучаемой продукции и ее безопасности. Для этой цели требуются средства измерения поглощенной дозы от 100 Гр и выше.

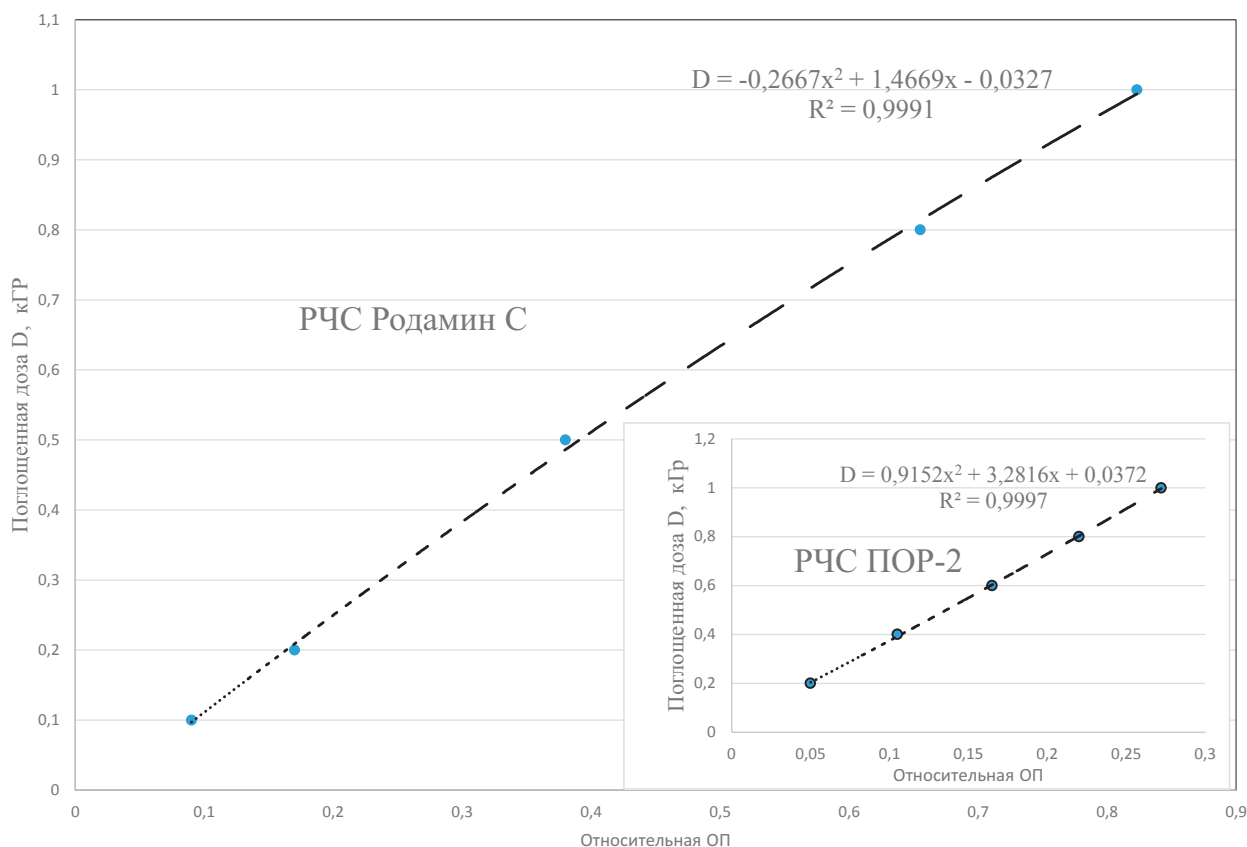


Рис. 4. Функциональная зависимость поглощенной дозы D от ОП для двух радиационно-чувствительных композиций на основе родамина С (~60 мкм) и ПОР-2 (~56 мкм) в соответствии с данными рис. 2 и рис. 3.

Fig. 4. Functional dependence of the absorbed dose D on optical density for two radiation-sensitive compositions on the basis of Rhodamine C (~60 μm) and CRF-2 (~56 μm) in accordance with Figures 2–3.

Исследованные в настоящей работе радиационно-чувствительные композиции позволяют разработать средства измерения поглощенной дозы для диапазона ПД (100–1000) Гр высокоинтенсивного фотонного и электронного излучений, широко применяемых в радиационных технологиях.

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории технологической дозиметрии ФГУП «ВНИИФТРИ» за содействие при экспериментальных исследованиях, обработке результатов измерений и конструктивные замечания при подготовке работы к печати.

Вклад соавторов

Тенишев В. П.: концепция исследования, получение экспериментальных данных, анализ экспериментальных данных, критический анализ и доработка текста.

Емельяненко И. А.: сбор литературных данных, получение экспериментальных данных, анализ экспериментальных данных, компьютерная работа с текстом.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

ЛИТЕРАТУРА

1. ISO 11137–1:2006 Sterilization of health care products – Radiation – Part 1: Requirements for development, validation and routine control of a sterilization process for medical devices.
2. ГОСТ ISO 11137-1-2011. Стерилизация медицинской продукции. Радиационная стерилизация. Часть 1. Требования к разработке, валидации и текущему контролю процесса стерилизации медицинских изделий. М.: Стандартинформ, 2013. 36 с.
3. ISO 11137–3:2017(en). Sterilization of health care products – Radiation – Part 3: Guidance on dosimetric aspects of development, validation and routine control of a sterilization process for medical devices.
4. ГОСТ Р ИСО 11137-3-2008. Стерилизация медицинской продукции. Радиационная стерилизация. Часть 3. Руководство по вопросам дозиметрии. М.: Стандартинформ, 2009, 19 с.
5. ISO 14470:2011(E). Food irradiation – Requirements for the development, validation and routine control of the process of irradiation using ionizing radiation for the treatment of food.
6. ГОСТ ISO 14470–2014. Радиационная обработка пищевых продуктов. Требования к разработке, валидации и повседневному контролю процесса облучения пищевых продуктов ионизирующим излучением. М.: Стандартинформ, 2015. 27 с.
7. ISO/ASTM 51900:2009(E). Guide for dosimetry in radiation research on food and agricultural products.
8. ГОСТ ISO/ASTM 51900. Руководство по дозиметрии в радиационных исследованиях на пищевые и сельскохозяйственные продукты. М.: Стандартинформ, 2014. 27 с.
9. Обеспечение единства измерений в радиационных технологиях / Генералова В. В. [и др.] Менделеево, ВНИИФТРИ, 2007. 255 с.

REFERENCES

1. ISO 11137–1:2006 Sterilization of health care products – Radiation – Part 1: Requirements for development, validation and routine control of a sterilization process for medical devices.
2. GOST ISO 11137-1-2011 Sterilization of health care products – Radiation – Part 1: Requirements for development, validation and routine control of a sterilization process for medical devices. Standartinform, Moscow, 2013, 36 p. (In Russ.).
3. ISO 11137–3:2017 Sterilization of health care products – Radiation – Part 3: Guidance on dosimetric aspects of development, validation and routine control of a sterilization process for medical devices.
4. GOST R ISO 11137-3-2008 Sterilization of health care products – Radiation – Part 3: Guidance on dosimetric aspects. Standartinform, Moscow, 2009, 19 p. (In Russ.).
5. ISO 14470:2011 Food irradiation – Requirements for the development, validation and routine control of the process of irradiation using ionizing radiation for the treatment of food.
6. GOST ISO 14470–2014 Food irradiation – Requirements for the development, validation and routine control of the process of irradiation using ionizing radiation for the treatment of food. Standartinform, Moscow, 2015, 27 p. (In Russ.).
7. ISO/ASTM 51900:2009 Guide for dosimetry in radiation research on food and agricultural products.
8. GOST ISO/ASTM 51900 Guide for dosimetry in radiation research on food and agricultural products. Standartinform, Moscow, 2014, 37 p. (In Russ.).
9. Generalova V. V. et al. Ensuring the uniformity of measurements in radiation technologies. VNIIFTRI, Mendeleevo, 2007, 255 p. (In Russ.).

10. Государственный первичный специальный эталон единицы мощности поглощённой дозы интенсивного фотонного, электронного и бета- излучений для радиационных технологий ГЭТ 209-2014 / В. В. Алейкин, В. В. Генералова, А. А. Громов [и др.] // Менделеево, ВНИИФТРИ, Альманах современной метрологии 2015, № 5. С. 54–74.

11. Козьмина Г. В., Гераськина С. А., Санжаровой Н. И. Радиационные технологии в сельском хозяйстве и пищевой промышленности. Обнинск, 2005. 400 с.

12. Радиационные технологии в сельском хозяйстве и пищевой промышленности: состояние и перспективы: Сборник докладов. Междунар. научн.-практич. конф. Обнинск, 2018, 356 с.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Тенишев Владимир Петрович – канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник лаборатории технологической дозиметрии Всероссийского научно-исследовательского института физико-технических и радиотехнических измерений (ФГУП «ВНИИФТРИ»).
Российская Федерация, 141570, Московская обл. Солнечногорский район, р. п. Менделеево, промзона «ВНИИФТРИ»
e-mail: tenishev@vniiftri.ru

Емельяненко Иван Александрович – младший научный сотрудник лаборатории технологической дозиметрии Всероссийского научно-исследовательского института физико-технических и радиотехнических измерений (ФГУП «ВНИИФТРИ»).
Российская Федерация, 141570, Московская обл. Солнечногорский район, р. п. Менделеево, промзона «ВНИИФТРИ»
e-mail: emelyanenko@vniiftri.ru

10. Aleykin V. V., Generalova V. V., Gromov A. A., Gurskiy M. N., Zhanzhora A. P., Emelyanenko I. A., Kovalenko O. I., Tenishev V. P. State primary special measurement standard for the unit of absorbed dose rate of intense photon, electron and beta radiation for radiation technologies GET 209-2014. Almanac of modern metrology, VNIIFTRI, Mendeleevo. 2015, No. 5, pp. 54–74 (In Russ.).

11. Kozmin G. V., Geraskin S. A., Sanzharova N. I. Radiation Technologies in Agriculture and Food Industry. Obninsk, 2005, 400 p. (In Russ.).

12. Radiation Technologies in Agriculture and Food Industry: Current State and Prospects. Proceedings of the International Research and Practice Conference. Obninsk, 2018, 356 p. (In Russ.).

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Vladimir P. Tenishev – Ph. D. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Laboratory of Technological Dosimetry All-Russian Scientific Research Institute of Physical Technical and Radio Technical Measurements (VNIIFTRI).
Moscow region, Mendeleevo, 141570, Russian Federation
e-mail: tenishev@vniiftri.ru

Ivan A. Emelyanenko – Junior Researcher, Laboratory of Technological Dosimetry All-Russian Scientific Research Institute of Physical Technical and Radio Technical Measurements (VNIIFTRI).
Moscow region, Mendeleevo, 141570, Russian Federation
e-mail: emelyanenko@vniiftri.ru