

INSTYTUT BADAŃ JADROWYCH
ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
INSTITUTE OF NUCLEAR RESEARCH



INR - 1164

Доклад - № 1164/XVII/C

ИЗМЕРЕНИЕ ДОЗЫ С ПОМОЩЬЮ
ДОЗИМЕТРОВ: ФЕРРОСУЛЬФАТНОГО,
ФЕРРОСУЛЬФАТНОГО С ДОБАВКОЙ
МЕДИ И ЩАВЕЛЬНОГО

Р.К. Брошкевич
З. Булхак

WARSZAWA

1970

**This report has been reproduced directly from the best
available copy**

Распространяет:

**ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР ПО ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГИИ
Уполномоченного Правительства ПНР
по Использованию Ядерной Энергии
Дворец Культуры и Науки
Варшава, П о л ь с а**

Available from:

**NUCLEAR ENERGY INFORMATION CENTER
of the Polish Government Commissioner for Use
of Nuclear Energy
Palace of Culture and Science
Warsaw, Poland**

Drukuje i rozprowadza:

**OŚRODEK INFORMACJI O ENERGII JĄDROWEJ
Pełnomocnika Rządu do Spraw Wykorzystania Energii Jądrowej
Warszawa, Pałac Kultury i Nauki**

Wydaje Instytut Badań Jądrowych, Ośrodek Żerań

**Nakład 525 egz., Objętość ark. wyd. 0,5, Ark. druk 1,0, Data
złożenia maszynopisu przez autora 15. 3. 70r., Oddano do druku
4. 6. 70r., Druk ukończono 6. 7. 0r., SP-09/250/66, Zam. nr 274/70**

ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ИЗМЕРЕНИЕ ДОЗЫ С ПОМОЩЬЮ ДОЗИМЕТРОВ: ФЕРРОСУЛЬФАТНОГО,
ФЕРРОСУЛЬФАТНОГО С ДОБАВКОЙ МЕДИ И ЩАВЕЛЬНОГО

POMIAR DAWKI ZA POMOCĄ DOZYMETRÓW: ŻELAZAWO-ŻELAZOWEGO,
ŻELAZAWO-ŻELAZOWEGO Z DODATKIEM MIEDZI ORAZ SZCZAWIOWEGO

DOSE MEASUREMENTS BY FERROUS-FERRIC, FERROUS-FERRIC
WITH COPPER ADDED AND OXALIC ACID DOSIMETERS

Р.К. Бронкевич
З. Булхак

Содержание

Обсуждено методы измерения доз и мощности дозы гамма-излучения при помощи трех дозиметров:

1. Ферросульфатного для измерения доз в диапазоне 1000-30.000 радов,
2. Ферросульфатного с добавкой меди для измерения доз в диапазоне 0,4-10 Мрадov,
3. Водного раствора щавельной кислоты для измерения доз в диапазоне 0,3-20 Мрадov.

Streszczenie

Opisano metody pomiaru dawki oraz mocy dawki promieniowania za pomocą trzech dozymetrów.

1. żelazawo-żelazowego do pomiaru dawek w zakresie od 1000- 30.000 radów,
2. żelazawo-żelazowego z dodatkiem miedzi do pomiaru dawek w zakresie od 0,4-10 Mradów
3. z roztworu wodnego kwasu szczawowego do pomiaru dawek w zakresie od 0,3-20 Mradów.

Abstract

The methods of the dose and the dose rate measurements of the ionizing radiation using three dosimeters are described:

1. ferrous-ferric dosimeter for the range of doses from 1000-30.000 rads,
2. ferrous-ferric dosimeter with copper added for the range of doses from 0,4 to 10 Mrads,
3. oxalic acid aqueous solution for the range of doses from 0,3 to 20 Mrads.

Быстрое развитие радиационной химии вызвало необходимость точного измерения интенсивности применяемых источников излучения а также дозы поглощённой облученными системами. Так как измерение дозы физическими методами порой связано с большими трудностями, начались попытки разработки дозиметров основанных на использовании химических реакций, вызванных облучением.

Было установлено, что для дозиметрических целей можно применить любую химическую реакцию, которая отвечает следующим требованиям:

1. количество продукта, образующегося после реакции пропорционально к полной поглощённой дозе
2. радиационный выход - G (количество образовавшихся молекул на 100 эв поглощенной энергии) не зависит от мощности дозы и энергии излучения
3. продукт реакции стабилен и не изменяется под воздействием температуры и света
4. существует простой и скорый метод определения продукта реакции
5. полученные результаты повторяемы и не зависят от загрязнений.

ФЕРРОСУЛЬФАТНЫЙ ДОЗИМЕТР

Одной из первых химических реакций, примененных в дозиметрических целях, было окисление железистых ионов в железные

ионы в кислом водном растворе. Первые работы в этом направлении проводились Фриком (1,2) уже в конце двадцатых годов и до настоящего времени эта реакция широко применяется в дозиметрических целях. Благодаря большой точности, с которой определен выход окисления $Fe^{+2} \longrightarrow Fe^{+3}$, можно применять этот дозиметр в качестве очень удобного вторичного стандарта, избегая хлопотливых калориметрических методов.

Большим недостатком этой дозиметрической системы является относительно узкий диапазон доз, которые можно измерять с её помощью. Этот диапазон охватывает 1000-50.000 рад. Нижний предел является пределом чувствительности аналитических методов, а верхний определён ограниченной растворимостью кислорода в растворе. Кроме того радиационный выход окисления $Fe^{+2} \longrightarrow Fe^{+3}$ в большой степени зависит от содержания даже следовых количеств органических веществ в дозиметрическом растворе. Влияние этих примесей можно частично исключить, добавляя к раствору небольшое (10^{-3} моль/л) количество NaCl.³⁾ Однако даже этим путем не удалось исключить влияния ненасыщенных органических соединений; поэтому как вода, так и применяемые химикаты и посуда должны быть исключительно чистыми.

Для приготовления дозиметрического раствора чаще всего применяемым соединением железа является железисто-аммониевый сульфат $Fe(NH_4)_2 \times 6H_2O$ (свежо рекристаллизированный из слабокислого водного раствора), который растворяется в 0,8 N H_2SO_4

Аналитический метод

Наиболее удобным и чаще всего применяемым методом определения железа (II) является спектрофотометрический метод. Максимумы абсорбции Fe^{+3} лежат в диапазоне 302-305 нм и 224 нм. Коэффициенты экстинкции соответственно составляют ок. 2200 и 4560 л/моль·см и варьируют в пределах нескольких процентов в зависимости от применяемого соединения железа и спектрофотометра⁴⁾. Поэтому для увеличения точности спектрофотометрического измерения рекомендуется определить этот коэффициент для данного спектрофотометра и примененной соли железа.

Условием достижения высшей точности и хорошей повторяемости результатов является проведение измерений в растворах, для которых получаемая экстинкция лежит в пределах $I \geq E \geq 0,1$, что соответствует дозам от 1000 до 30000 рад.

Дозы ниже 1000 рад должны быть измерены другими, более чувствительными методами. К таким методам относятся прежде всего два калометрические метода: ортофенантролиновый⁵⁾ и роданидовый^{6,7)}, а для доз ниже 200 рад - радиометрический⁸⁾.

Составление дозиметрического раствора

- | | |
|--|------------|
| 1. железисто-аммониевый сульфат $\times 6H_2O$ | - 0.3922 г |
| 2. хлористый натрий | - 0.0584 г |
| 3. серная кислота 0,8 N до объема | - 1 л |

Точно отвешенный железисто-аммониевый сульфат и хлористый натрий перенести в мерную колбу и дополнить 0,8 N серной

кислотой (которую приготовлено, дополняя 22,2 мл концентрированной серной кислоты $d = 1,84$ до 1 л четырехкратно дистиллированной водой), затем всё вместе охладить до комнатной температуры, хорошо перемешать и снова проверить объём. Приготовленным таким образом раствором наполнить дозиметрический сосуд. Облучение повторить несколько раз с различной продолжительностью облучения. Продолжительность облучения надо подобрать так, чтобы $1,0 \geq E \geq 0,1$.

Условием точного проведения дозиметрии является тщательное воссоздание условий облучения исследуемого образца, что проще всего достигается проведением дозиметрии в том же самом сосуде, в каком проводилось облучение. Одновременно надо обратить внимание на то, чтобы диаметр этих сосудов не был меньше, чем 8 мм; в противном случае электроны, выбиваемые из стенок сосуда, могут исказить результаты, увеличивая их на несколько процентов.

После облучения и 15-минутного промежутка, чтобы реакции, протекающие в пост-эффекте дошли до конца, раствор наливается в кварцевые кюветы и далее измеряется на спектрофотометре при $\lambda = 302$ нм, используя водородную лампу.

Доза рассчитывается по следующей формуле:

$$D = \frac{1,731 \cdot 10^{18} \cdot E}{[1 + 0,007(t-25)] d} \quad [eV / мл]$$

или

$$D = \frac{2,708 \cdot 10^4 \cdot E}{[1 + 0,007(t-25)] d} \quad [рад]$$

где E - измеряемая экстинкция
 t - температура измерения в $^{\circ}\text{C}$
 d - длина пути света в кювете
 ϵ - 2231 ± 15 л/моль.см.

Чтобы получить мощность дозы, полученные результаты надо разделить на время облучения в соответственных единицах.

ФЕРРОСУЛЬФАТНЫЙ ДОЗИМЕТР С ДОБАВКОЙ МЕДИ

Вышесписанный ферросульфатный дозиметр дает возможность измерять дозы не превышающие 50000 рад, в связи с чем применение его как в лабораторных, так и в промышленных исследованиях ограничено. Поэтому во многих центрах ведутся исследования над модифицированием и приспособлением его для измерения высоких доз, порядка нескольких мегарадов.

Среди множества работ над расширением диапазона использования дозиметра Фрика ^{10,11)} на первое место выдвигается метод разработанный Хартем ^{12,13)}, который основан на добавлении серной кислоты меди к раствору железистого сульфата. Добавка эта вызывает значительное уменьшение выхода окисления Fe^{+2} (с 15,6 до 0,66) ^{12,14,15)} благодаря чему диапазон применяемости дозиметра расширяется вплоть до 10 Мрад. Дозы от 0,4 до 1 Мрада можно измерить дозиметрическим раствором, концентрация железа в котором равняется концентрации используемой в дозиметре Фрика, однако большие дозы требуют увеличения её так же как и большого количества меди.

Состав дозиметрического раствора

1. Железисто-аммониевый сульфат ($\times 6\text{H}_2\text{O}$) - 0,3922 г
2. сульфат меди - 1,5960 г

Точно отвешенный железисто-аммониевый сульфат и сульфат меди перенести в мерную колбу и растворить в 0,01 N H_2SO_4 (0,28 мл концентрированной кислоты дополнить четырехкратно дистиллированной водой до 1 литра), всё вместе охладить и по достижению комнатной температуры наполнить до черточки. Облучать одновременно с исследуемым образцом, если измеряем дозу, или в точно таком же сосуде как и для облучения исследуемого образца, если измеряем мощность дозы.

Спектрофотометрические измерения проводятся при $\lambda = 302 \text{ нм}$, не принимая во внимание влияния меди и дальнейшего растворения кислоты, поскольку оба эти фактора не оказывают влияния на величину коэффициента экстинкции.

Все использованные препараты не требуют дополнительной очистки поскольку содержание органических примесей в присутствии меди не вызывает изменения степени окисления Fe^{2+} .

Однако отмечено, что добавка меди вызывает почти двойное увеличение температурного коэффициента (от 0,7 % до 1,3 % на 1°C в присутствии меди).

Доза рассчитывается по следующим формулам:

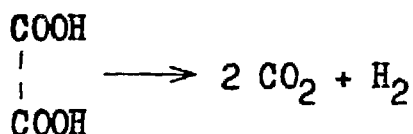
$$D = \frac{3,99 \cdot 10^{19} \cdot E}{[1 + 0,013(t - 25)]d} \quad [\text{eV/мл}]$$

$$D = \frac{6,39 \cdot 10^5 \cdot E}{[1 + 0,013 (t - 25)] d} \quad [\text{рад}]$$

где: D - доза в соответствующих единицах
 E - экстинкция
 d - длина пути света в спектрофотометре
 t - температура измерения в °C

ДОЗИМЕТР СО ШАВЕЛЬНОЙ КИСЛОТОЙ

Облучение водных растворов щавельной кислоты приводит к её разложению, которое протекает с выделением CO_2 , H_2 , а также H_2O_2 . Во время проведения радиолиза в бескислородной среде главным продуктом является CO_2



Выделение CO_2 вызывает изменение концентрации кислоты в растворе, что можно обнаружить простыми аналитическими методами.

Облученные водные растворы щавельной кислоты не требуют дополнительного удаления кислорода, поскольку весь кислород, находящийся в растворе, будет израсходован уже после поглощения 10^5 рад (16). Однако условием именно такого протекания процесса является облучение в пробирках или запаянных, или закрытых пробкой со шпифом, что предохраняет перед дополнительным притоком кислорода во время облучения.

Дозиметр со щавельной кислотой можно применять для

измерения как гамма излучения^{17,18)} $n + \gamma$, так и электронов. Диапазон его использования очень широк, поскольку охватывает дозы 0,3-160 Мегарадов.

Большим достижением этого дозиметра являются простота и скорость аналитического обозначения, которое основано на двух принципиальных методах:

1. спектрофотометрическом²⁰⁾
2. ацидиметрическом²¹⁾.

В спектрометрическом методе определяемая щавельная кислота связывается в бензидиново-медный комплекс, максимум абсорбции которого лежит в области 246 нм. Коэффициент экстинкции составляет $2490 \pm 250 \text{ л.м}^{-1} \text{ см}^{-1}$, а температурный коэффициент $0,7 \text{ \%}/^\circ\text{C}$.

Условием успеха этого метода является применение очень чистого бензидина (многократная кристаллизация). Особенно рекомендован этот метод в случае слабых концентраций кислоты.

Другой метод, все чаще в настоящее время используемый, заключается в титровании щавельной кислоты (после предварительного удаления CO_2) $0,1 \text{ N}$ натриевой щелочью. Этот метод особенно хорош и дает повторяемые результаты для более сильных концентраций кислоты. Определенным недостатком этого дозиметра является необходимость подбора соответствующих концентраций $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ для данного диапазона доз, а также соответственного интерпретационного уравнения. Рекомендуемой формой уравнения является уравнение Драганича²⁰⁾, поскольку его можно применять в широком диапазоне концентрации:

$$D = a C_0 \log \frac{C_0}{C}$$

C_0 и C - число молей щавельной кислоты в 1 мл раствора до и после облучения,

a - экспериментально определенный коэффициент (ок. 40 eV/молекулу)

Уравнение это правильно, если количество разложенной кислоты, выраженное в процентах, больше 15, но меньше 70. В противном случае вышепредставленная зависимость уже не является линейной. Дозометрический раствор готовится растворением в дистиллированной воде соответственного количества щавельной кислоты. Точная нормальность этой кислоты определяется при помощи $KMnO_4$. Приготовленный дозиметрический раствор остаётся стабильным в течение нескольких месяцев: свет и температура не влияют на его хранение.

Простейшим, точным и повторяющимся аналитическим методом является титрование 0,1 N натриевой щелочью в присутствии фенолфталеина. Не обязательно знать нормальность NaOH.

Дозиметрический раствор наливается в стеклянные пробирки с объемом около 25 мл, которые наполняются до 2/3 объема, закрывают пробкой со шпифом или запаивают, а затем облучают. Для определения берётся по 5 мл облученного раствора, растворяется до 50 мл и медленно нагревается до кипения в течение 30 мин. с целью удаления выделенного во время облучения CO_2 . После охлаждения титруется калиброванной бюреткой 0,1 NaOH. Количество разложенной кислоты рассчитывается по следующей формуле:

$$\frac{V_0 - V}{V_0} \cdot C_{C_2H_2O_4}$$

V_0 и V - количество мл $NaOH$ требуемое для нейтрализации первоначального и облученного раствора щавельной кислоты

C - первоначальная концентрация щавельной кислоты в М/л.

Из проведенных нами исследований вытекает, что для измерения доз в диапазоне от 2 до 20 Мрадov наиболее соответствующими являются растворы с концентрацией от 0,05 до 0,15 молярны.

Точность полученных нами результатов - около 10 %.

Дозиметр с щавельной кислотой очень удобен с точки зрения простоты аналитического метода, а также отсутствия пост-эффекта, благодаря чему определение можно вести в любое время после облучения.

Калибрационная кривая зависимости $C_0 \log \frac{C_0}{C}$ от дозы, составленная нами на основе дозиметра Фрикго для концентраций щавельной кислоты: 0,05; 0,10; 0,15 и 0,25 представлена на рис.1.

При сравнении вышеописанных трех дозиметров вытекает, что для измерения мощности дозы от малых источников удобнее всего применять ферросульфатный дозиметр, а для больших источников - модифицированный добавкой меди. Для измерения полной дозы видимо наиболее подходящим будет дозиметр из щавельной кислоты, а также ферросульфатный дозиметр с добавкой меди. Самым большим качеством всех этих дозиметров является простота и точность аналитического метода.

Б и б л и о г р а ф и я

1. Fricke H., Morse S., Am.J.Roentgen Rad.Ther., 18, 430 /1927/.
2. Fricke H., Morse S., Phil.Mag.,/7/, 7, 129 /1929/.
3. Weiss J., Allen A.O., Schwarz I.A., Peaceful Uses of Atomic Energy Geneva, 14, 179 /1955/.
4. Broszkiewicz K.K., Buřhak Z., Phys.Med.Biol., 15, /1970/.
5. Dewhurst H.A., Trans.Paraday Soc., 49, 1174 /1953/.
6. Broszkiewicz K.,
7. Ehfenberg L., Saeland E., JENER publ. No.8 /1954/.
8. Rudstam G., Svedberg T., Nature, 171, 648 /1953/.
9. Miller H., Wilkinson J., Disc.Paraday Soc., 12, 50 /1952/.
10. Miller H., Wilkinson J., Trans.Paraday Soc., 50, 690 /1954/.
11. Le Bail H., Satton J., J.Chim.Phys., 53, 430 /1956/.
12. Hart E.J., Walsh P.D., Rad.Res., 1, 342 /1954/.
13. Hart E.J., Rad.Res., 2, 33 /1955/.
14. Jarett R., Halliday J., Activities Rept., 15, /1963/.
15. Hart E.J., Ramler W.J., Rocklin S.R., Rad.Res., 4, 378 /1956/.
16. Draganić J.G., Holm H.W., Maul E.J., Risø Rap. No.22 /1961/.
17. Draganić J.G., Holm H.W., Risø Rap. No.111 /1967/.
18. Хара Э., Докл.Акад.Наук УССР, 20, 395-397 (1969).
19. Draganić J.G., Sehested K., Holm H.W., Risø Rap., No.112 /1967/.
20. Marković V., Draganić J.G., Rad.Res., 35, 587 /1968/.
21. Sehested K., Bjergbakke E., Holm H.W., The Second Symposium on Radiation Chemistry, Tihany, 1966.

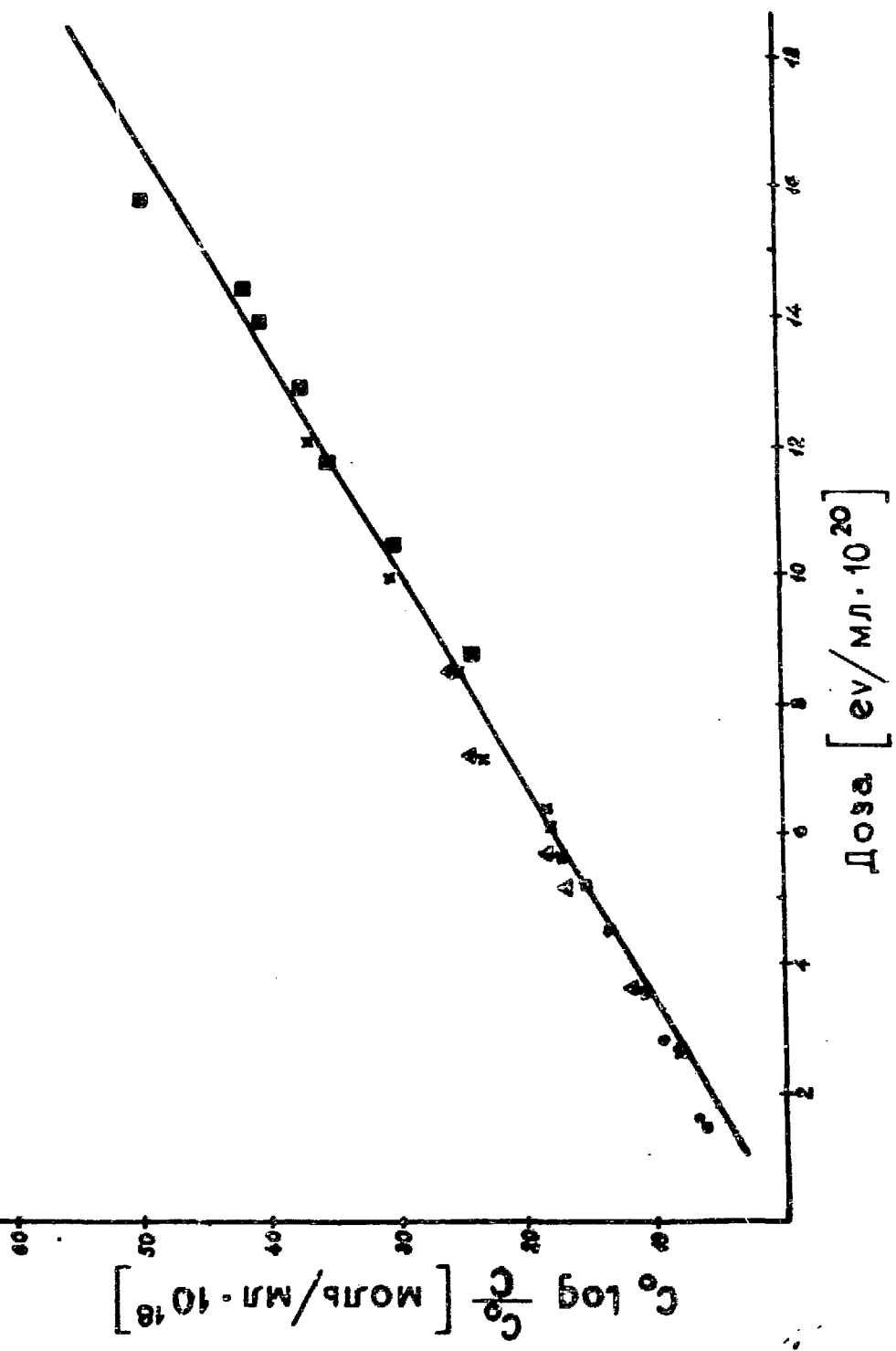


Рис. 1. Зависимость $C_0 \log \frac{C_0}{C_0}$ от дозы для растворов перекисьной кислоты с разными концентрациями:

- - 0,05 M/l
- △ - 0,10 M/l
- × - 0,15 M/l
- - 0,25 M/l