

УДК 535.37

МОНИТОРИНГ РАДИАЦИОННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ И ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБЪЕКТОВ С ПОМОЩЬЮ РАСТВОРОВ КРАСИТЕЛЕЙ

Попечиц В.И., д.ф.-м.н., доцент
Институт прикладных физических проблем им. А.Н.Севченко
Беларуского государственного университета

Исследовано влияние гамма-облучения кобальта-60 на спектральные свойства ряда многокомпонентных растворов красителей. Показано, что некоторые из исследованных растворов красителей имеют низкий фэдинг и могут использоваться в качестве детекторов дозы и мощности дозы гамма-излучения, например при радиоэкологическом мониторинге территорий и промышленных объектов.

(Материал статьи доложен на Международной научно-практической конференции «Инновационные технологии защиты от чрезвычайных ситуаций», Минск, 2008 г.)

(Поступила в редакцию 10 марта 2009 г.)

Введение

После крупномасштабной аварии на Чернобыльской АЭС природная и техногенная среда на больших территориях подверглась радиационному загрязнению. В этой связи вопросы радиоэкологического мониторинга окружающей среды приобрели особую актуальность и важность. При проведении радиоэкологического мониторинга используются различные методы и приборы современной радиационной физики и химии [1–3].

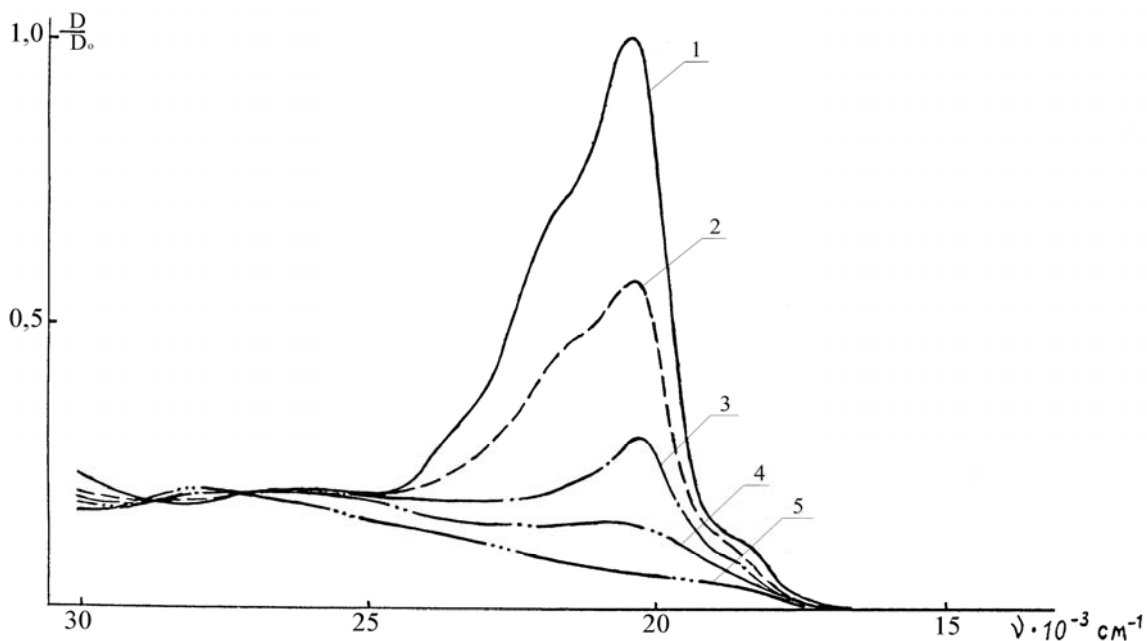
Жидкие и твердые растворы органических красителей и пигментов в органических и неорганических растворителях имеют интенсивные полосы поглощения и флуоресценции в видимой области спектра и поэтому являются удобными модельными объектами для исследования воздействия рентгеновского и гамма-излучения [4–9].

При воздействии ионизирующего излучения на раствор органического красителя или пигмента происходит необратимое обесцвечивание (уменьшение интенсивности длинноволновой полосы спектра поглощения) раствора. Форма полосы при этом, как правило, не изменяется. На рисунках 1 и 2, например, показано изменение интенсивности длинноволновой полосы поглощения раствора Na-флуоресцеина в воде и раствора полиметинового красителя ПК 7033 в диметилформамиде в зависимости от времени гамма-облучения раствора для различной мощности радиационной дозы [5, 6].

Проведенные исследования показали, что необратимая радиационная деструкция красителей в растворах происходит в результате окисления органических красителей кислородсодержащими радикалами и ион-радикалами, образующимися при радиолизе растворителей (OH^\cdot , OH^- , HO_2^- и др.). В обесцвечивании растворов полиметиновых красителей также принимает участие относительно стабильный продукт радиолиза растворителей – пероксид водорода. Радиационное обесцвечивание растворов красителей (уменьшение концентрации исходного красителя в растворе при увеличении времени гамма-облучения раствора) происходит по экспоненциальному закону. Скорость радиационной деструкции красителя в растворе существенно зависит как от химической природы красителя, так и от природы и физико-химических свойств растворителя. Наименьшая радиационная стойкость красителей наблюдается в водных растворах, наибольшая – в растворителях, молекулы которых не содержат атомов кислорода (например в диметилаmine и диэтилаmine), и в твердых растворах (например в полимерных пленках) [5–9].

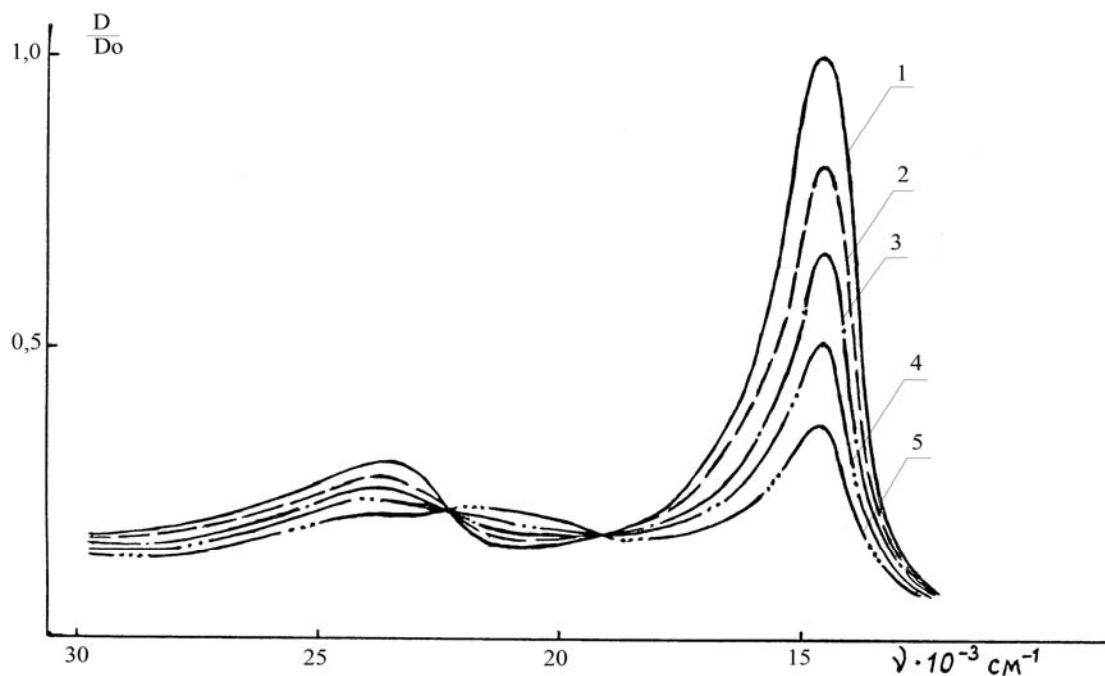
Следовательно, по уменьшению со временем интенсивности длинноволновой полосы поглощения раствора красителя под действием гамма излучения можно определить величину радиационной дозы. Таким образом, раствор органического красителя может служить

детектором радиационной дозы и использоваться для радиоэкологического мониторинга окружающей среды [5–9]. Например, водные растворы красителей могут успешно использоваться для визуального определения радиационной дозы в диапазоне 30–5000 Гр, а окрашенные красителями полимерные пленки – 3000–400000 Гр.



1 – необлученный раствор, 2 – облученный в течение 60 с; 3 – 120 с; 4 – 180 с; 5 – 240 с.

Рисунок 1 – Длинноволновая полоса спектра поглощения (D/D_0) раствора Na-флуоресцеина в воде (мощность дозы гамма-излучения ^{60}Co – 4,1 Гр/с)



1 – необлученный раствор, 2 – облученный в течение 140 с; 3 – 280 с; 4 – 420 с; 5 – 600 с

Рисунок 2 – Длинноволновая полоса спектра поглощения (D/D_0) раствора полиметинового красителя ПК 7033 в диметилформамиде (мощность дозы гамма-излучения ^{60}Co – 2,1 Гр/с)

Детекторы на основе жидких и твердых растворов красителей удобны в использовании, имеют низкую стоимость, не требуют источников питания. Однако при проведении точных (с точностью, например, до 3–5 %) измерений радиационной дозы

с помощью раствора красителя необходимо на спектрофотометре записывать длинноволновую полосу спектра поглощения облученного раствора. Визуально по обесцвечиванию раствора (на основе сравнения с предварительно построенной градуировочной цветовой шкалой) можно судить о величине интегральной радиационной дозы воздействовавшей на раствор с невысокой точностью – примерно 15 % [9–11].

Результаты и обсуждение

Для увеличения точности визуального определения интегральной радиационной дозы предложено использовать многокомпонентный раствор красителей, состоящий из растворителя и нескольких красителей, поглощающих в различных спектральных участках видимой области спектра (например, один из красителей поглощает в синей области спектра, другой – в желтой, третий – в красной) и обладающих различной радиационной стойкостью. Такой многокомпонентный раствор будет не только обесцвечиваться при гамма-облучении, т. е. уменьшать интенсивность окраски, но и изменять цвет, приближаясь к цвету раствора наиболее радиационно-стойкого красителя. Первоначальный цвет многокомпонентного раствора можно варьировать, изменяя относительную концентрацию красителей. Для практического использования необходимо приготовить раствор, содержащий, как минимум, два красителя, один из которых поглощает в коротковолновой, а другой – в длинноволновой области видимого спектра. При этом выбранные красители в применяемом растворителе (вода, спирты и т. д.) не должны химически взаимодействовать друг с другом и с продуктами радиационной деструкции красителей.

В данной работе с помощью спектральных методов исследовано влияние гамма-излучения на спектральные свойства водных трехкомпонентных растворов (растворитель + два красителя) следующих спектроскопически чистых красителей: кислотный ярко-голубой 3, кислотный зеленый антрахиноновый H2C, метиленовый голубой, бриллиантовый зеленый, малахитовый зеленый (данные красители поглощают в желто-красной области видимого спектра), Na-флуоресцеин, конго красный, кислотный алый, кислотный желтый светопрозрачный, родамин 6Ж, родамин С, трипафлавин, фуксин, эозин (данные красители поглощают в сине-голубой области видимого спектра). Оптическая плотность в максимуме длинноволновых полос поглощения свежеприготовленных необлученных трехкомпонентных водных растворов красителей составляла 2,2–2,5.

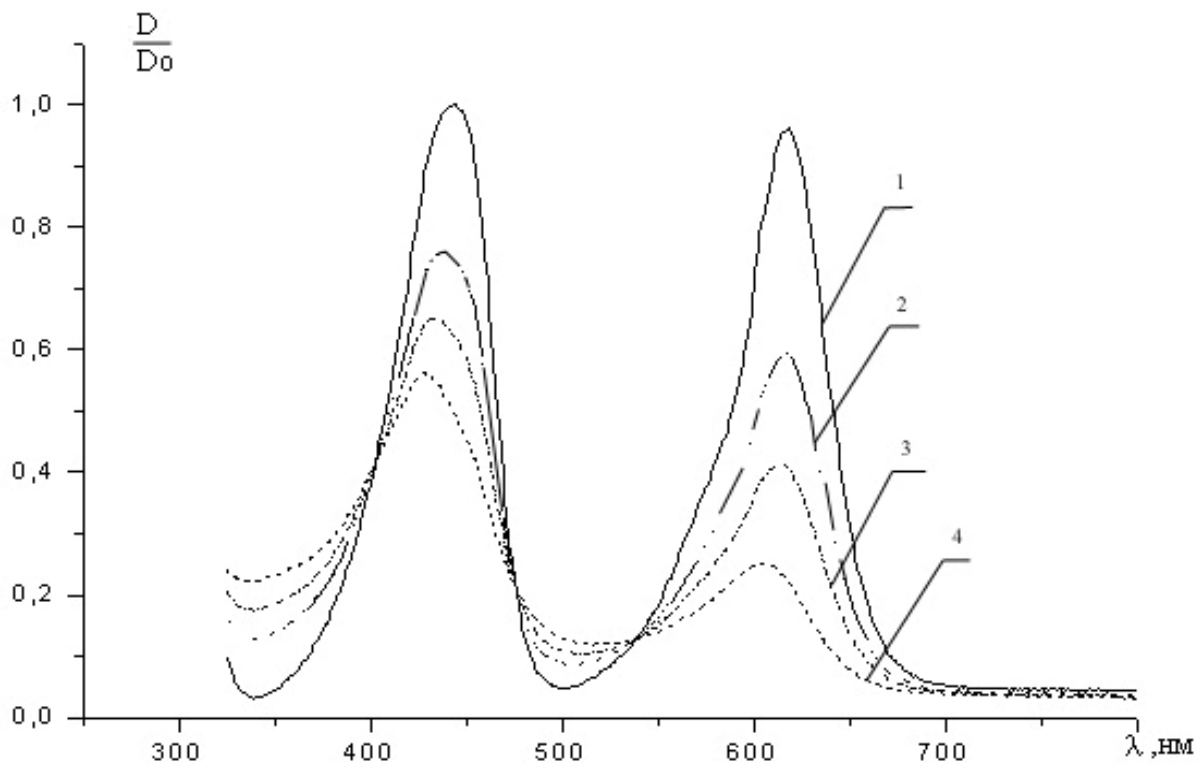
Растворы красителей в специальных кюветах облучались на гамма-установке «МРХγ-25М», в которой в качестве источника гамма-излучения используется ^{60}Co . Мощность дозы облучения составляла 0,63 Гр/с. На спектрофотометрах PV 1251 «Solar» и «Specord – UV VIS» перед облучением, непосредственно после облучения и через определенное время после облучения записывались длинноволновые полосы спектров поглощения растворов. Погрешность спектральных измерений не превышала 3 %.

Эти исследования проводились с целью выяснения радиационной стойкости многокомпонентных растворов красителей, механизмов радиационно-химических процессов, происходящих в растворах при гамма-облучении, а также возможности создания на основе многокомпонентных растворов красителей дешевых, простых и удобных в применении, не требующих источников питания детекторов дозы и мощности дозы гамма излучения, позволяющих визуально с большей точностью, чем детекторы на основе растворов одного красителя, определять величину радиационной дозы.

При увеличении времени гамма-облучения водных растворов, содержащих два красителя, поглощающих в различных спектральных областях видимого спектра, происходило уменьшение интенсивности длинноволновых полос поглощения красителей (с характерной для каждого красителя скоростью). Формы полос поглощения практически не изменялись. Радиационное обесцвечивание многокомпонентных растворов являлось необратимым.

Например, на рисунке 3 представлены длинноволновые полосы спектра поглощения необлученного и облученного в течение различного времени водного раствора, содержащего красители – трипафлавин (максимум длинноволновой полосы поглощения $\lambda_m = 445$ нм)

и малахитовый зеленый ($\lambda_m = 620$ нм), при комнатной температуре. Максимум спектра необлученного раствора нормирован к единице. Первоначальный близкий к темно-зеленому цвет необлученного раствора с увеличением времени гамма-облучения постепенно изменялся до светло-желтого.



1 – необлученный раствор, 2 – облученный в течении 5 мин; 3 – 10 мин; 4 – 15 мин.

Рисунок 3 – Длинноволновые полосы спектра поглощения водного раствора триафлавин + малахитовый зеленый

Характерные величины радиационных доз, необходимых для полубесцвечивания (уменьшения вдвое интенсивности длинноволновой полосы поглощения) водных растворов исследованных красителей, имеют следующие значения (в $\text{Гр} \cdot 10^{-2}$): кислотный ярко-голубой 3 (2,5), кислотный зеленый антрахиноновый H2C (2,5), метиленовый голубой (3,3), бриллиантовый зеленый (6,3), малахитовый зеленый (2,3), Na-флуоресцеин (2,7), конго красный (4,5), кислотный алый (4,1), кислотный желтый светопрочный (4,7), родамин бЖ (5,6), родамин С (2,2), триафлавин (5,7), фуксин (11), эозин (8,6).

Некоторые водные растворы пар красителей оказались непригодными для радиационных исследований, так как красители химически взаимодействовали в растворе между собой (образовывался осадок в виде хлопьев, раствор обесцвечивался), например водный раствор конго красного с добавлением метиленового голубого. Некоторые красители в водном растворе имели близкие значения радиационных доз, необходимых для их полубесцвечивания, и поэтому трехкомпонентные водные растворы этих пар красителей не дают преимуществ в точности визуального определения радиационной дозы по сравнению с двухкомпонентными растворами. Эти растворы при облучении просто обесцвечивались, практически не изменяя цвета (например, Na-флуоресцеин + кислотный ярко-голубой 3, родамин С + малахитовый зеленый, триафлавин + бриллиантовый зеленый, родамин бЖ + бриллиантовый зеленый).

В качестве примера на рисунке 4 в полулогарифмическом масштабе представлена кинетика радиационной деструкции водного раствора фуксин + метиленовый голубой.

Подобные зависимости наблюдались для водных растворов других исследованных пар красителей, т. е. деструкция красителей в трехкомпонентных водных растворах под действием гамма-облучения происходит по экспоненциальному закону.

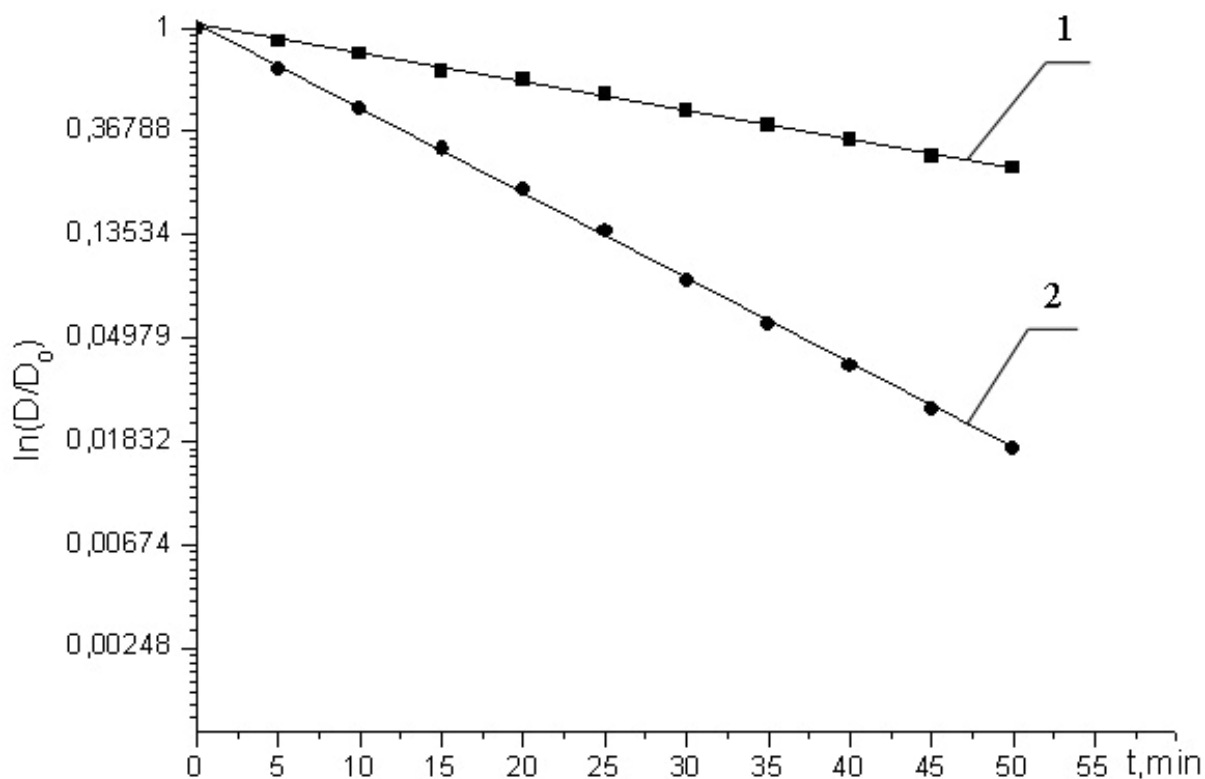
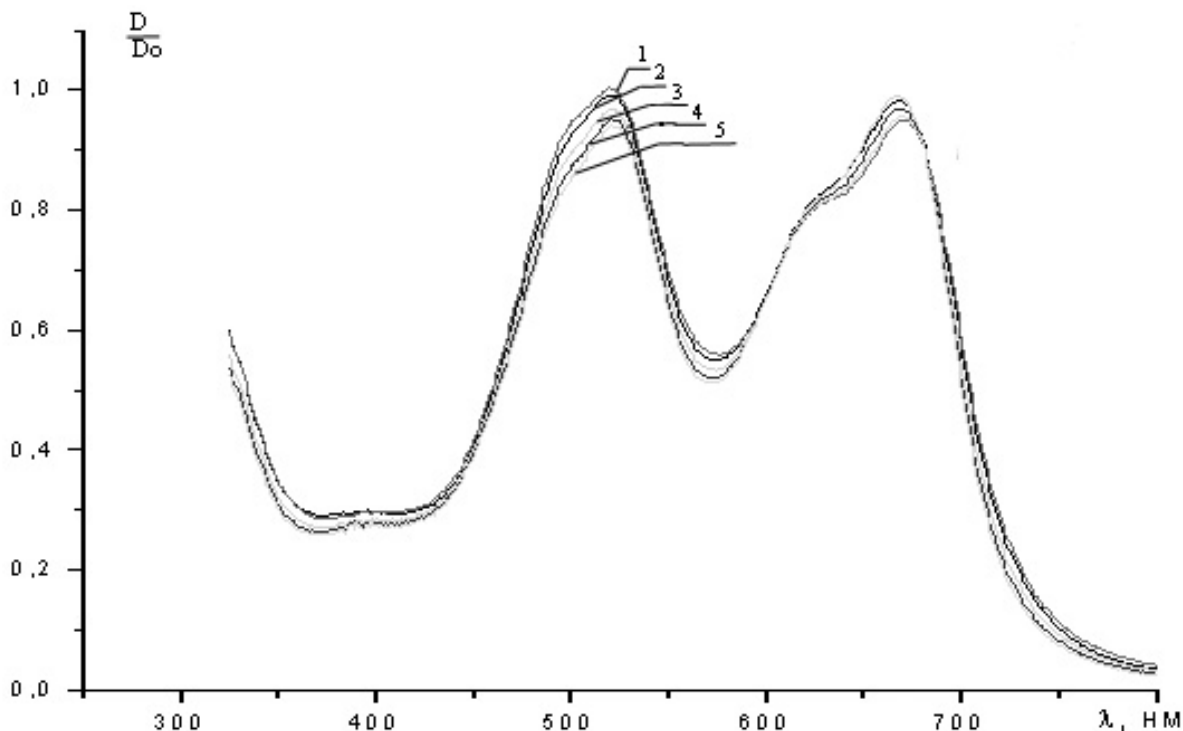


Рисунок 4 – Зависимость нормированной интенсивности поглощения в максимуме длинноволновых полос поглощения водного раствора фуксин (1) + метиленовой голубой (2) от времени гамма-облучения раствора (в минутах)

При практическом применении многокомпонентных растворов красителей в качестве детекторов радиационной дозы и мощности дозы (особенно для проведения радиационного мониторинга окружающей среды) важно, чтобы эти растворы обладали достаточно низким фэдингом, т. е. чтобы после прекращения воздействия на них гамма-излучения спектры поглощения растворов как можно меньше изменялись со временем при хранении этих растворов в темноте. Для определения фэдинга водных растворов пар вышеуказанных красителей были проведены исследования зависимости интенсивностей спектров поглощения наполовину гамма-обесцвеченных растворов (по красителю, поглощающему в длинноволновой области видимого спектра) от времени хранения раствора в темноте. Максимальное время хранения облученных растворов в темноте (чтобы исключить возможное обесцвечивание растворов под действием солнечного света или света других источников) составило 80 суток. На рисунке 5 представлена зависимость интенсивности длинноволновых полос спектра поглощения наполовину обесцвеченного водного раствора кислотный алый + метиленовый голубой от времени хранения его в темноте, из которого видно, что данный раствор обладает достаточно низким фэдингом.

Наименьшим фэдингом обладали водные растворы следующих пар красителей: кислотный алый + метиленовый голубой, родамин 6Ж + кислотный ярко-голубой 3, родамин С + бриллиантовый зеленый, Na-флуоресцеин + метиленовый голубой, кислотный алый + малахитовый зеленый. В водных растворах этих пар красителей также не наблюдалось химического взаимодействия красителей между собой и с продуктами радиационной деструкции красителей. Поэтому водные растворы указанных пар красителей могут успешно

использоваться для визуального определения радиационной дозы в диапазоне 30–5000 Гр. Нижняя граница радиационной дозы – примерно 30 Гр – соответствует минимальному визуально определяемому изменению цвета трехкомпонентного раствора, а верхняя – примерно 5000 Гр – соответствует практически полному обесцвечиванию раствора. Верхняя граница определяемого визуально значения радиационной дозы может быть значительно увеличена за счет применения других растворителей. Так, например, доза полубесцвечивания Na-флуоресцеина в изопропиловом спирте составляет $4,7 \cdot 10^3$ Гр, т. е. в 17,4 раза выше, чем для водного раствора Na-флуоресцеина, а в матрице поливинилового спирта (твердый раствор красителя) – $5,7 \cdot 10^4$ Гр, что в 210 раз выше, чем для водного раствора.



1 – раствор непосредственно после гамма-облучения; 2 – через 10 суток после гамма-облучения;
3 – через 35 суток; 4 – 50 суток; 5 – 60 суток

Рисунок 5 – Длинноволновые полосы спектра поглощения водного раствора кислотный алый + метиленовый голубой, облученного в течении 15 минут, в зависимости от времени хранения раствора в темноте

Заключение

Проведенные исследования радиационной стойкости многокомпонентных водных растворов красителей показали, что некоторые из исследованных растворов перспективны для использования в качестве детекторов интегральной радиационной дозы и усредненной мощности дозы. Для практического применения достаточно поместить несколько капель раствора в стеклянный сосуд. По визуально определяемому (на основе сравнения с предварительно построенной градуировочной цветовой шкалой) изменению цвета многокомпонентного раствора красителей можно судить о величине интегральной радиационной дозы, воздействовавшей на раствор. Точность такого визуального определения радиационной дозы, согласно проведенным оценкам, составляет примерно 8–10%. Детекторы интегральной радиационной дозы и усредненной мощности дозы на основе многокомпонентных растворов красителей очень дешевы, просты и удобны в использовании. Чтобы устранить деструкцию красителей под воздействием видимого и ультрафиолетового света, стеклянный сосуд с раствором следует обернуть черной бумагой или поместить в непрозрачный полиэтиленовый пакет.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пикаев, А.К. Современная радиационная химия. Основные положения. Экспериментальная техника и методы / А.К. Пикаев. – М. : Наука, 1985. – 375 с.
2. Пикаев, А.К. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты / А.К. Пикаев. – М. : Наука, 1987. – 448 с.
3. Калязин, Е.П. Неорганическая и органическая радиационная химия: состояние и проблемы / Е.П. Калязин, Л.Т. Бугаенко // Журнал Всесоюзного химического общества. – 1990. – Т. 35, № 5. – С. 551–560.
4. Степанов, Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей / Б.И. Степанов. – М. : Химия, 1977. – 488 с.
5. Попечиц, В.И. Спектроскопическое исследование радиационной устойчивости растворов красителей / В.И. Попечиц // Спектроскопия и люминесценция молекулярных систем / БГУ ; НАН Беларуси. – Минск : БГУ, 2002. – С. 275–286.
6. Попечиц, В.И. Спектрально-люминесцентные характеристики гамма-облученных растворов трикарбозианиновых красителей / В.И. Попечиц // Вестник БГУ. Сер. 1. – 2002. – № 3. – С. 33–37
7. Попечиц, В.И. Влияние гамма-облучения на спектры поглощения растворов кислотных красителей / В. И. Попечиц // Журнал прикладной спектроскопии. – 2003. – Т. 70, № 1. – С. 34–37.
8. Попечиц, В.И. Радиационная стойкость растворов ксантеновых и полиметиновых красителей в органических растворителях / В.И. Попечиц, О.Н. Кравцова // Применение молекулярной люминесценции и спектроскопии к исследованию структуры и свойств вещества / БГУ ; под ред. Д.С. Умрейко, А.А. Минько. – Минск : БГУ, 2006. – С. 53–56.
9. Попечиц, В.И. Влияние гамма-облучения на спектральные характеристики растворов ксантеновых красителей / В.И. Попечиц // Вестник БГУ. Сер. 1. – 2008. – № 2. – С. 49–52.
10. Попечиц, В.И. Радиационные эффекты в твердых и жидких растворах ксантеновых красителей / В.И. Попечиц // Материалы VI Международной конференции «Взаимодействие излучений с твердым телом» / Белорусский государственный университет. – Минск, 2005. – С. 417–419.
11. Попечиц, В.И. Радиоэкологический мониторинг окружающей среды с использованием растворов органических красителей / В.И. Попечиц // Сахаровские чтения 2006 года: экологические проблемы XXI века : Материалы 6 международной научной конференции / Международный государственный экологический университет им. А.Д. Сахарова. – Минск, 2006. – С. 101–103.