ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК СОЛЕЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ЦВЕТОКОНТРАСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДЕТЕКТОРОВ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ НА ОСНОВЕ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ КРАСИТЕЛЕЙ

В.И. Попечиц
Белорусский государственный университет,
Институт прикладных физических проблем имени Севченко,
ул. Курчатова 7, 220045 Минск, Беларусь, papechyts@bsu.by

Исследовано влияние добавок солей азотной кислоты в трехкомпонентные растворы органических красителей на спектральные и цветоконтрастные характеристики облученных рентгеновским излучением растворов. Показано, что скорость необратимой радиационной деструкции красителей в жидких и твердых трехкомпонентных растворах под действием рентгеновского излучения, в основном, возрастает при добавлении в трехкомпонентные растворы солей азотной кислоты, причем, как правило, по-разному для каждого из красителей, входящих в раствор. Следовательно, добавлением в растворы солей азотной кислоты можно улучшить цветоконтрастные характеристики облученных растворов, и, таким образом, повысить чувствительность трехкомпонентных растворов к воздействию ионизирующих излучений, что важно при применении трехкомпонентных растворов красителей в качестве детекторов ионизирующих излучений.

Ключевые слова: трехкомпонентный раствор красителей; спектр поглощения раствора; соли азотной кислоты; рентгеновское излучение; радиолиз растворителя; радиационная деструкция красителя; детектор ионизирующего излучения.

INFLUENCE OF ADDITIVES OF NITRIC ACID SALTS ON SPECTRAL AND COLOR-CONTRAST CHARACTERISTICS DETECTORS OF IONIZING RADIATION BASED ON THREE-COMPONENT DYES SOLUTIONS

Vladimir Popechits
Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarussian State University,
7 Kurchatov Str., 220045 Minsk, Belarus, papechyts@bsu.by

The effect of the addition of nitric acid salts in three-component solutions of organic dyes on the spectral and color-contrast characteristics of x-ray irradiated solutions (voltage on the x-ray tube – 20 kV, current – 10 mA) has been studied. The research of chemical resistance of two-component solutions of dyes containing the additive of nitric acid salts showed that it practically did not change with time (the maximum storage time of solutions was 15 days) in contrast to solutions containing additives of nitric acid. It is shown that the rate of irreversible radiation destruction of dyes in liquid and solid three-component solutions under the action of x-ray radiation, mainly increases with the addition in three-component solutions salts of nitric acid due to the presence of anions in the solution, which form oxygen-containing radicals and ion-radicals with high chemical activity during the radiolysis of the solution. The interaction of the latter with dye molecules leads to a violation of the π-electron chain of conjugation of dye molecules and the shift of the absorption bands of these reaction products in the UV region of the spectrum. As a rule, the rate of radiation degradation of dyes increases differently for each of the dyes included in the solution. Consequently, by adding nitric acid salts to three-component solutions of dyes, it is possible to improve the color-contrast characteristics of the irradiated solutions, and, therefore, to increase the sensitivity of the three-component solutions of dyes to the effect of ionizing radiation, which is important when using these dyes solutions as detectors of ionizing radiation.

Keywords: three-component solution of the dyes; the absorption spectrum of the solution; nitric acid salts; x-ray radiation; radiolysis of the solvent; the radiation degradation of the dye; a detector of ionizing radiation.

Введение

Растворы органических красителей в жидких органических и неорганических растворителях, а также в твердых полимерных матрицах обладают интенсивными полосами поглощения в оптической области спектра (видимый диапазон света, ближний инфракрасный и ближний ультрафиолетовый), что указывает на возможность практического применения растворов органических красителей в качестве визуализаторов и детекторов дозы ионизирующих излучений [1, 2].

В ряде работ [3-5] было показано, что двухкомпонентные растворы органических красителей (краситель + растворитель) при облучении рентгеновским или гамма-излучением, как правило, обесцвечиваются, т.е. оптическая плотность растворов уменьшается с увеличением дозы облучения, а многокомпонентные растворы красителей (несколько различных красителей + растворитель) под действием ионизирующих излучений, наряду с уменьшением оптической плотности, изменяют цвет. Изменение цвета многокомпонентного раствора обусловлено тем, что входящие в многокомпонентный раствор красители в большинстве случаев имеют различные скорости радиационной деструкции, и зависит от времени облучения, исходной концентрации раствора, химической природы красителей, физико-химических свойств используемого растворителя, спектрального состава и радиационной дозы ионизирующего излучения.

Это позволяет визуально определить величину радиационной дозы, воздействовавшей на многокомпонентный раствор, используя соответствующую, предварительно построенную, градуировочную цветовую шкалу. Точность такого визуального определения радиационной дозы не превышает 10-15%, но для практических нужд этого бывает достаточно. Спектральными методами (по изменению спектров поглощения облученных растворов) величину радиационной дозы можно определить с точностью примерно 3%, но для этого необходимо использовать спектральное оборудование. Цвет многокомпонентного раствора при увеличении дозы (времени) облучения приближается к цвету раствора наиболее радиационно стойкого красителя.

Первоначальный цвет многокомпонентного раствора можно изменять, изменяя концентрацию каждого из входящих в раствор красителей. Наиболее простым многокомпонентным раствором является трехкомпонентный раствор, содержащий два красителя, имеющих длинноволновые полосы поглощения в разных спектральных областях оптического диапазона света, и растворитель. При воздействии рентгеновского и гамма-излучения на жидкие и твердые растворы красителей происходит их необратимое обесцвечивание, вызванное изменением состава и структуры молекул красителей в результате взаимодействия последних с кислородсодержащими радикалами и ион-радикалами, образующимися в растворе вследствие радиолиза растворителя [3, 4].

В настоящей работе исследовано влияние добавки солей азотной кислоты в трехкомпонентные растворы красителей на спектральные и цветоконтрастные характеристики растворов, содержащих два красителя: один поглощал свет в длинноволновой области видимого диапазона длин волн, другой – в коротковолновой, и растворитель.

Методика эксперимента

Первоначально была исследована химическая стойкость двухкомпонентных водных растворов органических красителей, перспективных для использования в качестве компонентов детекторов ионизирующих излучений. Концентрация растворов красителей составляла $3.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. К 15 мл водного раствора красителя данной концентрации добавлялось 5 мл водного раствора соли азотной кислоты различной концентрации. Для приготовления окрашенных полимерных пленок, содержащих соли азотной кислоты, использовался поливиниловый спирт. Спектры поглощения жидких и твердых растворов красителей, содержащие добавку соли, записывались через определенные промежутки времени на спектрофотометре PV 1251 "Solar". Точность измерения оптической плотности составляла 3%. Чтобы исключить фотохимическую деструкцию красителей, растворы хранились в полной темноте, при комнатной температуре. Максимальное время хранения растворов составляло 15 суток (360 часов). Проведенные исследования показали, что спектры поглощения растворов красителей, содержащие добавки солей, практически не изменялись со временем в отличие от растворов, содержащих добавки кислот [5].

Для исследования влияния добавок солей азотной кислоты в трехкомпонентные растворы красителей на спектральные и цветоконтрастные характеристики облученных растворов были приготовлены трехкомпонентные водные растворы красителей. Смешивались 10 мл водного раствора красителя, поглощающего в длинноволновой области видимого спектра (концентрация $3.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л), и 10 мл водного раствора красителя, поглощающего в коротковолновой области, такой же концентрации. В полученный трехкомпонентный раствор добавлялись 5 мл воды (эти растворы использовались в качестве эталонных) или 5 мл водного раствора соли, соответственно. Облучение рентгеном жидких трехкомпонентных растворов красителей, содержащих и не содержащих добавку соли, проводилось в пластиковых кюветах на рентгеновской установке «ДРОН 2М», при мощности тока, проходящего через рентгеновскую трубку, 200 Вт (напряжение – 20 кВ, ток – 10 мА), при этом соблюдался одинаковый способ установки кювет для того, чтобы обеспечивать одинаковые условия облучения каждого раствора. Расстояние от рентгеновской трубки до облучаемых образцов составляло 15 см. Облучение производилось в течение 20 минут. В таких же условиях облучались твердые растворы, но время облучения составляло 40 минут. Затем на спектрофотометре PV 1251 «Solar» записывались спектры поглощения облученных растворов.

Результаты и их обсуждение

В качестве примера на рис. 1 и 2 представлены спектры поглощения необлученного и облученного трехкомпонентного водного раствора красителей кислотный желтый светопрочный + малахитовый зеленый, содержащего и не содержащего добавку соли NH_4NO_3.

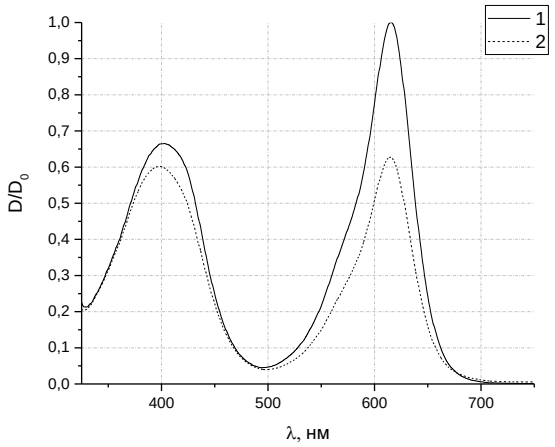

Рис. 1. Нормированные спектры поглощения (D/D_0) водного раствора: кислотный желтый светопрочный (λ_{max} = 395 нм) + малахитовый зеленый (λ_{max} = 620 нм):
1 – до облучения рентгеном; 2 – после облучения рентгеном

Fig. 1. The Normalized spectra of absorption (D/D_0) a water solution: acid yellow светопрочный (λ_{max} = 395 nanometers) + malachite green (λ_{max} = 620 nanometers):
(1) up to an X-ray irradiation; (2) after an X-ray irradiation

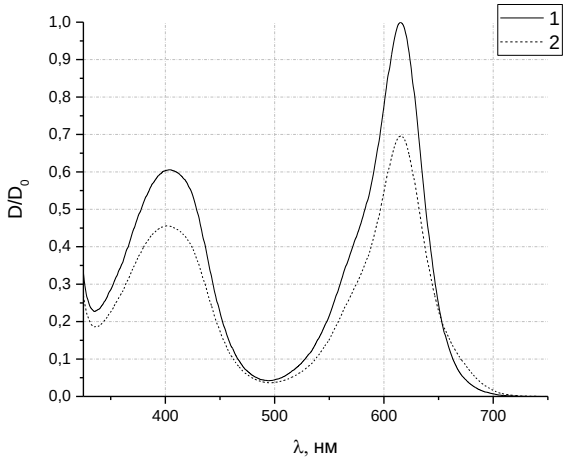

Рис. 2. Нормированные спектры поглощения (D/D_0) водного раствора: кислотный желтый светопрочный (λ_{max} = 395 нм) + малахитовый зеленый (λ_{max} = 620 нм) с добавлением NH_4NO_3: 1 – до облучения рентгеном; 2 – после облучения рентгеном

Fig. 2. The normalized spectra of absorption (D/D_0) a water solution: acid yellow светопрочный (λ_{max} = 395 nanometers) + malachite green (λ_{max} = 620 nanometers) with addition NH_4NO_3: (1) up to an X-ray irradiation; (2) after an X-ray irradiation

Из рис. 1 и 2 видно, что скорость радиационной деструкции красителей в растворе, содержащем добавку соли азотной кислоты, и, следовательно чувствительность раствора к воздействию рентгеновского излучения, возрастает по сравнению с раствором, не содержащим добавку соли. Подобные зависимости наблюдались для других жидких и твердых трехкомпонентных растворов красителей. Это можно объяснить присутствием в растворе анионов (NO_3^-), которые при радиолизе раствора образуют кислородсодержащие радикалы и ион-радикалы, обладающие высокой химической активностью. Взаимодействие этих радикалов с молекулами красителей приводит к нарушению π-электронной цепи сопряжения молекул красителей и смещению полос поглощения образовавшихся продуктов реакции в УФ-область спектра, что способствует уменьшению интенсивности длинноволновой полосы поглощения красителя в облученном растворе в видимой области спектра (концентрация исходных молекул красителей уменьшается).

В некоторых облучаемых рентгеном растворах красителей, содержащих добавку соли азотной кислоты, возрастания скорости радиационной деструкции практически не наблюдалось по сравнению с растворами, не содержащими добавку соли. В растворах, по-видимому, происходят два конкурирующих процесса – радиолиз анионов увеличивает концентрацию кислородсодержащих радикалов и ион-радикалов в растворе (по аналогии с кислотными добавками [4, 5]), а катионы «экранируют» раствор от действия рентгеновских лучей (поглощают их и рассеивают). Однако модифицированные солями азотной кислоты растворы красителей, в отличие от модифицированных кислотными добавками растворов, имеют более высокую химическую стойкость (могут дольше храниться, не обесцвечиваясь). Поэтому общих рекомендаций для модификации детекторов ионизирующих излучений на основе трехкомпонентных растворов красителей добавками солей азотной кислоты дать нельзя, в каждом конкретном случае (для конкретных красителей и для каждой соли) необходимо проводить отдельное исследование.

Заключение

Полученные экспериментальные данные позволили сделать вывод о том, что скорость необратимой радиационной деструкции красителей в трехкомпонентных растворах, как правило, возрастает при добавлении в растворы солей азотной кислоты. Причем это возрастание скорости радиационной деструкции зависит от химической природы красителя, т.е. разное для каждого красителя. Следовательно, подбором красителей и добавлением в растворы солей азотной кислоты можно улучшить цветоконтрастные характеристики облученных растворов, что важно при применении трехкомпонентных растворов красителей в качестве детекторов радиационной дозы.

Библиографические ссылки

1. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. Москва: Химия; 1977. 488 с.
2. Бахшиев Н.Г. Введение в молекулярную спектроскопию. Ленинград: Изд. ЛГУ; 1987. 215 с.
3. Попечиц В.И. Спектрально - люминесцентные характеристики гамма - облученных растворов трикарбоцианиновых красителей. *Вестник БГУ. Серия. 1*. 2002; (3): 33-37.
4. Попечиц В.И. Влияние гамма - облучения на спектры поглощения растворов кислотных красителей. *Журнал прикладной спектроскопии.* 2003; 70 (1): 34-37.
5. Попечиц В.И. Влияние ортофосфорной кислоты на спектральные свойства многокомпонентных растворов красителей – визуализаторов ионизирующих излучений. *Вестник БГУ. Серия 1*. 2016; (1): 75-78.

References

1. Stepanov B.I. Vvedenie v khimiyu i tekhnologiyu organicheskikh krasiteley [Introduction to chemistry and technology of organic dyes]. Moscow: Khimiya; 1977. 488 p. (In Russian).
2. Bahshiev N.G. Vvedenie v molekulyarnuyu spektroskopiyu. [Introduction to molecular spectroscopy]. Leningrad: Isd. LGU; 1987. 215 p. (In Russian).
3. Popechits V.I. Spektralno - lyuminestsentnye kharakteristiki gamma - obluchennykh rastvorov trikarbotsianinovykh krasiteley. [Spectral - luminescent characteristics of gamma - irradiated solutions of threecarbocyanine dyes]. *Vestnik BGU. Seriya 1* 2002; (3): 33-37. (In Russian).
4. Popechits V.I. Vliyanie gamma - oblucheniya na spektry poglostcheniya rastvorov kislotnykh krasiteley. [Effect of gamma - irradiation on absorption spectra of acid dye solutions]. Zhurnal prikladnoy spektroskopii 2003; 70 (1): 34-37. (In Russian).
5. Popechits V.I. Vliyanie ortofosfornoy kisloty na spektralnye svoystva mnogokomponentnykh rastvorov krasiteley – vizualizatorov ioniziruyustchikh izlucheniy. [Effect of orthophosphoric acid on spectral properties of multicomponent solutions of dyes – visualizers of ionizing radiation]. *Vestnik BGU. 1 Seriya* 2016; (1): 75-78. (In Russian).