

УДК 535.37

В.И. ПОПЕЧИЦ

**ВЛИЯНИЕ ГАММА-ОБЛУЧЕНИЯ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРОВ КСАНТЕНОВЫХ
КРАСИТЕЛЕЙ**

Characteristic times of xanthene dyes radiation destruction in solutions are determined by spectral methods. It is shown, that radiation destruction of xanthene dyes in solutions occurs as a result of dye molecules interaction with oxygen-containing radicals formed by solvent radiolysis. Practical recommendations for xanthene dyes solutions application as radiation dose detectors are given.

Исследованиям радиационных процессов, происходящих в различных объектах под воздействием жестких излучений, уделяется большое внимание, что, в частности, вызвано необходимостью изучения и устранения последствий аварии на ЧАЭС. При проведении таких исследований используются различные источники жестких излучений, методы и приборы современной радиационной физики и

химии [1–4]. Высокоточные информативные спектральные методы позволяют изучать радиационные эффекты в твердых и жидких растворах органических красителей под воздействием жестких излучений. Такие растворы представляют собой удобные модельные объекты для радиационных исследований, так как имеют интенсивные полосы поглощения в видимой области спектра [5–7].

Было исследовано влияние гамма-излучения ^{60}Co на электронно-колебательные спектры поглощения растворов следующих спектроскопически чистых ксантеновых красителей: уранина, эозина, родамина-6Ж, родамина С. Цель работы – выяснение радиационной стойкости ксантеновых красителей в жидких и твердых растворах, механизмов радиационных процессов, происходящих в этих растворах при гамма-облучении, возможности создания на их основе простых, удобных в применении, дешевых детекторов дозы и мощности дозы гамма-излучения.

В качестве жидких растворителей использовали: дистиллированную воду, изопропанол, диметил-амин и диэтиламин, которые предварительно очищали по стандартным методикам [8]. Для получения твердых растворов применяли поливиниловый спирт (ПВС). Окрашенные пленки на основе ПВС приготавливали следующим образом: ПВС при нагревании растворяли в дистиллированной воде, затем добавляли краситель, после полного растворения которого раствор тонким слоем наносили на горизонтально расположенную стеклянную подложку. В результате полимеризации ПВС образовывалась окрашенная полимерная пленка. Оптическая плотность в максимуме длинноволновой полосы поглощения свежеприготовленных необлученных жидких растворов составляла $2,3 \div 2,4$, окрашенных пленок поливинилового спирта – $0,9 \div 1,1$. Твердые и жидкие растворы ксантеновых красителей в специальных кюветках облучали на гамма-установке «МРХγ-25М», в которой источником гамма-излучения являлся ^{60}Co (энергия гамма-квантов 1,09 МэВ). Мощность дозы облучения для каждого раствора имела определенное значение в диапазоне $4,1 \div 3,6$ Гр/с. Непосредственно после облучения, а также через определенные промежутки времени после него спектрофотометром РВ 1251 «Solar» регистрировали электронно-колебательные спектры поглощения растворов с погрешностью не более 3 %.

С увеличением времени облучения растворов снижалась интенсивность длинноволновых полос спектров поглощения красителей (формы полос практически не изменялись), а в коротковолновой области спектров возникали полосы поглощения продуктов радиационной деструкции. Радиационное обесцвечивание растворов являлось необратимым. Изменение длинноволновых полос спектров поглощения растворов уранина в зависимости от дозы гамма-излучения отражено на рис. 1. Максимумы длинноволновых полос спектров поглощения необлученных растворов нормированы к единице.

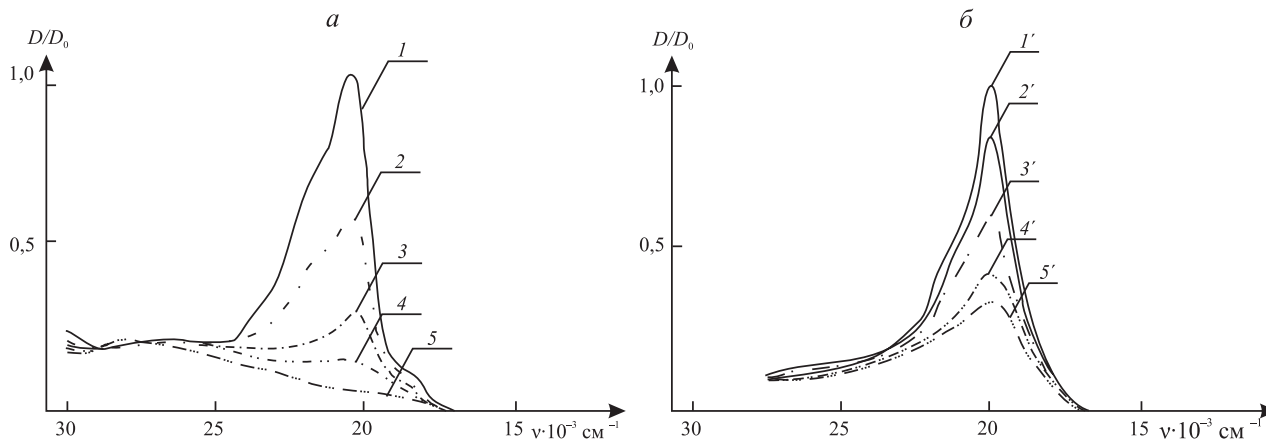


Рис. 1. Спектры поглощения (D/D_0) раствора уранина в воде (а) и в матрице ПВС (б): необлученный раствор (1, 1'); доза облучения 240 (2), 10 800 (2'); 480 (3), 39 600 (3'); 720 (4), 68 400 (4') и 960 (5), 82 800 Гр (5')

Интенсивность флуоресценции облученных растворов при возбуждении в максимуме длинноволновой полосы поглощения уменьшалась синхронно снижению ее интенсивности, т. е. продукты радиационной деструкции красителей при таком возбуждении не флуоресцировали.

Из рис. 2 видно, что радиационное разрушение ксантеновых красителей в твердых и жидких растворах происходило при увеличении времени облучения по экспоненциальному закону.

В таблице приведены значения доз гамма-облучения, необходимых для полуобесцвечивания (уменьшения вдвое интенсивности в максимуме длинноволновой полосы поглощения) растворов, из

которой видно, что указанные величины существенно зависят от химической природы как красителя, так и растворителя, например, радиационная стойкость уранина в изопропанолу в 17 раз превышает его стойкость в воде. Наибольшая скорость радиационной деструкции всех исследованных ксантеновых красителей наблюдалась в водных растворах, а наименьшая – в матрицах ПВС.

Гамма-облучение порошков ксантеновых красителей в течение длительного времени (4 ч) и последующее приготовление их растворов не выявили изменений в спектрах поглощения и флуоресценции, характерных для спектров облученных растворов, что указывает на большую радиационную стойкость молекул этих красителей.

При радиолитизе воды и спиртов образуются кислородсодержащие радикалы и ион-радикалы, а также относительно стабильный продукт – пероксид водорода [3, 4, 9]. При хранении облученных растворов ксантеновых красителей в темноте в течение длительного времени (до 80 сут) практически не наблюдалось уменьшения интенсивности длинноволновых полос поглощения растворов. Из этого следует, что такие растворы обладают низким фэдингом, что является важным фактором при их использовании в качестве детекторов интегральной радиационной дозы. Добавление в водные и изопропанольные растворы пероксида водорода и последующее их хранение в темноте также не приводило к обесцвечиванию растворов. (Обесцвечивание под действием пероксида водорода характерно для цианиновых красителей [9, 10].)

Характерные дозы облучения растворов, необходимые для уменьшения вдвое интенсивности в максимуме длинноволновой полосы поглощения раствора, Гр

| Краситель | Растворитель | | |
|------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | вода | изопропанол | матрица ПВС |
| Урагин | $2,71 \cdot 10^2$ | $4,67 \cdot 10^3$ | $5,56 \cdot 10^4$ |
| Эозин | $8,62 \cdot 10^2$ | $1,57 \cdot 10^4$ | $1,73 \cdot 10^5$ |
| Родамин-6Ж | $5,63 \cdot 10^2$ | $1,01 \cdot 10^4$ | $1,12 \cdot 10^5$ |
| Родамин С | $2,21 \cdot 10^2$ | $4,11 \cdot 10^3$ | $4,87 \cdot 10^4$ |

Растворы исследованных ксантеновых красителей в диметилаmine и диэтилаmine, т. е. в растворителях, молекулы которых не содержат атомов кислорода и поэтому при радиолитизе не образуют кислородсодержащих радикалов или ион-радикалов, практически не обесцвечивались даже при длительном (более 4 ч) гамма-облучении. При добавлении в жидкие растворы ксантеновых красителей ионола или роданида калия – тушителей (ловушек) гидроксильных радикалов (ОН) наблюдалось существенное замедление скорости обесцвечивания растворов. При удалении из водных растворов красителей растворенного кислорода также происходило уменьшение скорости радиационного обесцвечивания, что можно объяснить уменьшением концентрации в растворах радикала HO_2 , который образуется при радиолитизе воды в присутствии кислорода [3, 9].

Таким образом, проведенные исследования радиационной стойкости растворов ксантеновых красителей позволили сделать вывод, что необратимая радиационная деструкция ксантеновых красителей в растворах происходит в результате взаимодействия молекул красителей с обладающими большой окислительной способностью кислородсодержащими радикалами и ион-радикалами, образующимися в результате радиолитиза растворителей. Поэтому для повышения радиационной стойкости растворов ксантеновых красителей следует добавлять в растворы тушители радикалов (ионол, роданид калия и др.); применять в качестве растворителей твердые полимерные матрицы (поливиниловый спирт, полистирол, полиметилметакрилат и др.); проводить обескислороживание растворов; использовать растворители, молекулы которых не содержат атомов кислорода (например, диметиламин, диэтиламин).

Растворы ксантеновых красителей обладают достаточно низким фэдингом и, следовательно, перспективны для использования в качестве детекторов радиационной дозы и мощности дозы. По визуально определяемому (на основе сравнения с предварительно построенной градуировочной цветовой шкалой) изменению цвета растворов можно судить о величине интегральной радиационной дозы,

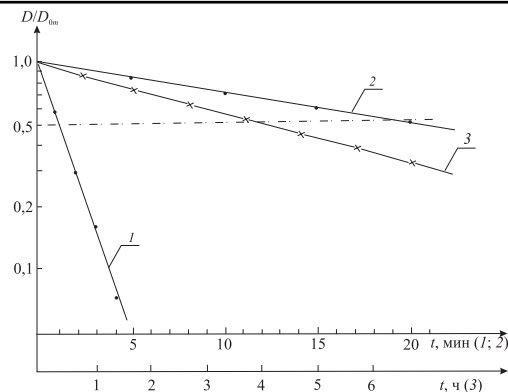


Рис. 2. Зависимость нормированной интенсивности поглощения в максимуме длинноволновой полосы (D_m/D_{0m}) растворов уранина в воде (1), изопропанолу (2), матрице поливинилового спирта (3) от времени облучения растворов. Мощность дозы 4,1 Гр/с

воздействовавшей на раствор. Точность такого визуального определения радиационной дозы согласно проведенным оценкам составляет около 15 %. При записи спектров облученных растворов на спектрофотометре точность измерения радиационной дозы примерно равна точности регистрации спектров поглощения, т. е. 3 %. Для практического применения достаточно нескольких капель раствора, помещенных в стеклянный сосуд объемом около 1 мл, т. е. детекторы интегральной радиационной дозы на основе растворов ксантеновых красителей очень дешевы 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. Время полуобесцвечивания растворов ксантеновых красителей в значительной степени зависит от химической природы красителя и применяемого растворителя. Так, время полуобесцвечивания родамина С в воде и в матрице поливинилового спирта различается в 220 раз. Поэтому для различных диапазонов дозы и мощности дозы можно подобрать соответствующие красители и растворители. Водные и спиртовые растворы ксантеновых красителей могут успешно использоваться для визуального определения интегральной радиационной дозы в диапазоне $30 \div 5000$ Гр, а окрашенные полимерные пленки – $3000 \div 400\,000$ Гр.

1. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Основные положения. Экспериментальная техника и методы. М., 1985.
2. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. М., 1987.
3. Аллен А.О. Радиационная химия воды и водных растворов. М., 1963.
4. Калязин Е.П., Бугаенко Л.Т. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва. 1990. Т. 35. № 5. С. 551.
5. Паркер С. Фотолуминесценция растворов. М., 1972.
6. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. М., 1977.
7. Мельников Б.Н., Виноградова Г.И. Применение красителей. М., 1986.
8. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М., 1976.
9. Попечиц В.И. // Вестн. БГУ. Сер. 1. 2002. № 3. С. 33.
10. Попечиц В.И. // Материалы VI Международной конференции «Лазерная физика и оптические технологии»: в 2 ч. Гродно, 2006. Ч. 1. С. 22.

Поступила в редакцию 03.04.08.

Владимир Иванович Попечиц – доктор физико-математических наук, доцент, ученый секретарь НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ.