

Podstawy dozymetrii chemicznej

MAŁGORZATA ZIĘBA

Instytut Mechaniki Górotworu PAN; ul. Reymonta 27, 30-059 Kraków

Streszczenie

Szeroko pojęta dozymetria chemiczna znajduje istotne zastosowanie, głównie w nauce oraz praktyce laboratoryjnej. Jest to bardzo rozwojowa, ciekawa i przydatna gałąź wiedzy. U jej podstaw leżą właściwie wszystkie zaobserwowane procesy radiacyjne, zaś mechanizmy wielu z nich zostały poznane, właśnie dzięki osiągom dozymetrii chemicznej. Najpopularniejszymi dozymetrami chemicznymi pozostają dozymetr Frickego oraz cerowy. U podstaw ich działania leżą różne zjawiska fizyczne oraz radiochemiczne istotne dla dozymetrii.

Słowa kluczowe: dozymetr, dozymetria, chemiczna, Fricke

1. Oddziaływanie promieniowania jonizującego z materią

Promieniowanie jonizujące można podzielić, za względu na sposób w jaki jonizują materię na dwie grupy. Do jonizacji może dochodzić w sposób bezpośredni, na drodze oddziaływań kulombowskich szybkich cząstek naładowanych, które przekazują swoją energię do materii. Drugim sposobem jonizacji jest tzw. jonizacja pośrednia, gdzie fotony X oraz gamma generują szybkie cząstki naładowane i przekazują im swoją energię podczas oddziaływania z materią.

Każdy z rodzajów promieniowania jonizującego oddziałuje z materią i przekazuje jej swoją energię na kilka możliwych sposobów. W przypadku cząstek naładowanych każdego rodzaju, cząstek alfa, beta, protonów, do przekazu energii do materii dochodzi głównie na skutek kulombowskich oddziaływań cząstek z elektronami atomowymi na zewnętrznych powłokach. Skutkiem tego jest jonizacja atomów, czyli wyrwanie elektronu z najbardziej zewnętrznej powłoki. Elektron taki zostaje uwolniony i dalej może oddziaływać z materią już jako cząstka beta. Tory ruchu tych cząstek naładowanych w materii są mocno pozakrzywiane, co wynika z ich ciągłego oddziaływania z elektronami atomowymi, po każdym akcie oddziaływania tor ruchu cząstki naładowanej zostaje zakrzywiony, w sposób wynikający z zasad zachowania pędu i energii [5]. Oprócz jonizacji atomów cząstki naładowane o dostatecznie dużej energii mogą wzbudzać atomy, czyli wybijać elektrony nie tylko z najbardziej zewnętrznych, ale także wewnętrznych powłok elektronowych [3].

W przypadku lekkich cząstek naładowanych jakimi są elektrony dochodzi do ich przyspieszania w silnym elektrycznym polu jądra, co prowadzi do generacji i emisji promieniowania hamowania nazywanego także *bremstrahlung*. Przyspieszenie jakiego ulega elektron w polu elektrycznym jądra jest proporcjonalne do ilorazu liczby masowej danego nuklidu oraz masy elektronu. Wynika z tego, że natężenie powstałego promieniowania jest kwadratem tej zależności. Kolejnym sposobem przekazu energii cząstek naładowanych do materii są zderzenia sprężyste na jądrze atomowym. Dochodzi do nich gdy rozprędkowana cząstka naładowana zbliży się do jądra atomu na odległość mniejszą od promienia atomowego na tyle, aby doszło do kulombowskich oddziaływań między cząstką naładowaną, a jądrem atomowym [5].

Promieniowanie jonizujące pośrednio np. promieniowanie γ składa się z wysokoenergetycznych fotonów, które mogą oddziaływać z materią na kilka sposobów. Do jakiego zjawiska dojdzie zależy od warunków zewnętrznych, w jakich dochodzi do oddziaływania. Efekt fotoelektryczny, nazywany także fotoelektryczną absorpcją, polega na interakcji padającego fotonu gamma z atomem, wskutek której foton zostaje całkowicie zaabsorbowany i znika, zaś elektron atomowy opuszcza jądro z pewną energią kinetyczną [5]. Kolejnym

zjawiskiem zachodzącym w przypadku oddziaływań fotonów promieniowania z materią jest efekt Comptona. W procesie tym padający foton w wyniku interakcji z elektronem silnie związanym z jądrem zmienia zarówno swoją energię jak i tor ruchu. W związku z tym faktem zjawisko to bywa też nazywane rozpraszaniem niekoherentnym. W procesie foton promieniowania pada na elektron atomowy przekazując mu część swojej energii, wskutek czego elektron zostaje uwolniony oraz porusza się z energią i w kierunku, które wynikają z zasad zachowania pędu i energii. Foton zaś po oddaniu części swojej energii elektronowi rozprasza się pod pewnym kątem i pojawia się znowu jako foton wtórny, o odpowiednio mniejszej energii. Cała kinematyka tego zjawiska wynika z zasad zachowania energii oraz pędu [3]. Innym efektem jaki może zajść w czasie i interakcji promieniowania jonizującego z materią jest efekt tworzenia par. Polega on na zamianie energii fotonu na masę dwóch cząsteczek, elektronu i pozytonu, w polu elektrycznym jądra atomowego [5].

2. Wielkości dozymetryczne: dawka, kerma

Podstawowym rodzajem dawki jest dawka zaabsorbowana, nazywana pochłoniętą. Opisuje ona każdy rodzaj promieniowania, jonizujące oraz niejonizujące, jak również każde promieniowanie jonizujące zaabsorbowane w medium. Dawka pochłonięta zdefiniowana jest jako energia jaką promieniowanie jonizujące przechodzące przez skończoną objętość V zdeponowało w masie m medium absorbującego. Jednostką dawki pochłoniętej jest grej (Gy), czyli dżul na kilogram (J/kg) [1].

Kolejną istotną niestochastyczną wartością związaną z dozymetrią i ochroną radiologiczną jest dawka ekspozycyjna, nazywana także ekspozycją. Zgodnie z definicją dQ jest wartością absolutnego ładunku cząstek lub jonów jednego znaku wytworzonych w powietrzu, gdy wszystkie uwolnione w wyniku jonizacji masy powietrza dm elektrony zostały w tym medium całkowicie zatrzymane. Jednostka ekspozycji wynika bezpośrednio z jej definicji i wynosi kulomb na kilogram (C/kg) [1].

Dawka równoważna definiowana jest jako dawka pochłonięta w tkance z uwzględnieniem rodzaju oddziaływującego promieniowania oraz jego energii [4]. Aby uwzględnić napromieniowanie całego ciała lub kilku narządów jednocześnie, używane jest pojęcie dawki skutecznej (efektywnej). Celem wprowadzenia tej wartości należy uwzględnić najpierw współczynniki wagowe dla danych tkanek lub narządów. Uwzględniają one różną wrażliwość danych narządów i tkanek na promieniowanie oraz ich znaczenie dla prawidłowego funkcjonowania organizmu. Dawkę efektywną definiuje się jako sumę wszystkich dawek równoważnych pochodzenia zewnętrznego i wewnętrznego po uwzględnieniu odpowiednich czynników wagowych tkanek, co w efekcie opisuje narażenie radiologiczne całego ciała [4]. Dla podkreślenia faktu, obydwie powyższe wartości uwzględniają biologiczny skutek promieniowania, ich jednostką jest siwert (Sv) [1].

Jedną z najbardziej charakterystycznych dla dozymetrii wartością jest kerma. Odnosi się ona jednak, tylko do promieniowania jonizującego pośrednio [1]. Kerma może zostać zdefiniowana jako:

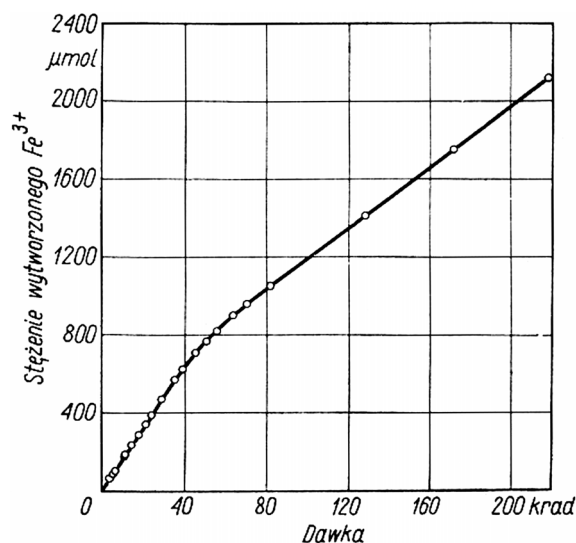
$$K = \frac{d(\varepsilon_{tr})_e}{dm} = \frac{d\varepsilon_{tr}}{dm}$$

W powyższym wzorze ε_{tr} jest spodziewaną wartością energii przeniesionej w skończonej objętości V , podczas czasowego interwału $d(\varepsilon_{tr})_e$, odnosi się to do nieskończonej małej objętości dv , związanej z punktem przestrzeni P , zaś dm jest masą zawartą w omawianej objętości dv [1].

3. Dozometr Frickego

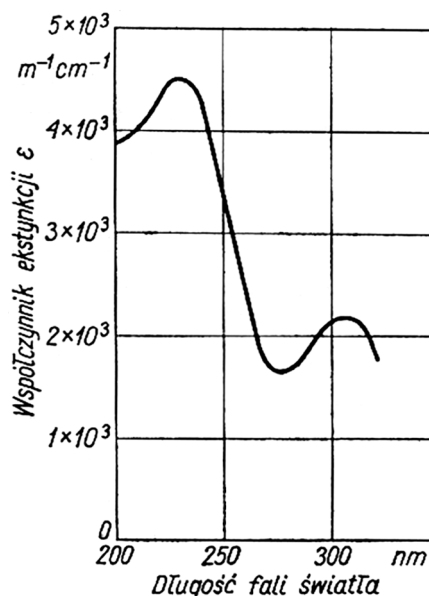
Zapostulowany w 1927 roku, jako pierwszy dozometr chemiczny, pozostaje najpopularniejszym układem dozymetrii chemicznej, który odegrał znaczną rolę w rozwoju zarówno chemii radiacyjnej, jak również dozymetrii chemicznej, dla której pozostaje podstawowym dozymetrem porównawczym. Początkowo, zgodnie z założeniami jego twórcy, Hugo Fricka, od którego wywodzi się nazwa jego nazwa, do budowy dozymetru używano siarczanu żelazawego o stężeniu (molowym) od 10^{-5} do 10^{-2} M, rozpuszczonego w 0,4 molowym kwasie siarkowym. W roztworze takim stwierdzono przebieg utleniania żelaza niezależny od długości fali promieniowania rentgenowskiego w zakresie 0,2 do 0,75 Å [2]. Współczesny dozometr Frickego ma jednak lekko zmieniony skład, tworzy go 10^{-3} molowy roztwór FeSO_4 , albo $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$, w 0,4 molowym H_2SO_4 , do którego dodawany jest NaCl do stężenia 10^{-3} M. Co istotne roztwór ten nie jest odtleniony. Stężenie rozpuszczalnika, jakim w tym przypadku jest woda pochłaniająca promieniowanie

jonizujące, jest tak duże, w porównaniu ze stężeniami wszystkich substancji rozpuszczonych, że te ostatnie stają się pomijalnie małe [2]. W układzie tym obserwowany jest proces utleniania żelaza, który jest podstawą o jaką oparte jest działanie układu dozymetrycznego Frickego [2]. Na rys. 1 przedstawiona jest zmiana stężenia jonów Fe^{3+} w zależności od pochłoniętej dawki.



Rys. 1. Utlenianie 0,01 molowego FeSO_4 w 0,8 molowym roztworze H_2SO_4 [2]

Zasadniczą cechą dozymetru Frickego jest liniowy wzrost stężenia jonów Fe^{3+} w funkcji pochłoniętej dawki. Liniowość ta jest zachowana jedynie dla stężenia jonów w granicach od 10^{-4} do 10^{-2} M [6]. Celem określenia dawki zarejestrowanej przez dozymetr Frickego przeprowadza się bezpośrednie oznaczenia stężenia jonów żelazowych poprzez jego pomiar metodą spektrofotometrii w nadfiolecie. Opiera się ona na różnych właściwościach absorpcyjnych jonów żelazowych i żelazawych w nadfiolecie. Jony Fe^{3+} w roztworze kwasu siarkowego wykazują absorpcję w nadfiolecie. Przeciwnie, jony Fe^{2+} w tych samych warunkach nie wykazują prawie wcale absorpcji. Dzięki tym właściwościom, poprzez oznaczenie ekstynkcji napromienionego roztworu, bez konieczności dokonywania dodatkowych zabiegów można oznaczyć stężenie jonów żelazowych, a co za tym idzie pochłoniętą dawkę. Poniżej zamieszczone zostało widmo absorpcyjne jonów żelazowych w roztworze kwasu siarkowego. Na rys. 2 zamieszczone zostało widmo absorpcyjne jonów żelazowych w roztworze kwasu siarkowego, w zależności od długości fali światła [2].

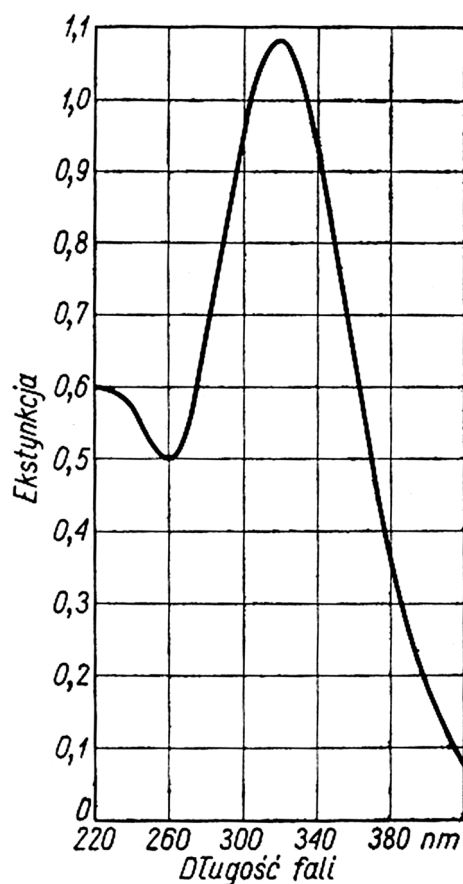


Rys. 2. Widmo absorpcyjne jonów żelazowych w kwasie siarkowym [2]

Obydwa widoczne na wykresie lokalne maksima absorpcji, mogą być wykorzystane do celów analitycznych, gdyż dla każdego z nich w szerokim zakresie stężeń Fe^{3+} spełnione jest prawo Beera. Jedynym wymogiem jest stałość stężenia kwasu siarkowego, silnie wpływającego na wartość współczynnika ekstynkcji [2].

4. Dozymetr cerowy

Dozymetr ten jest roztworem siarczanu cerowego w 0,8 M H_2SO_4 . W tym układzie dozymetrycznym za miarę pochłoniętej dawki uznawana jest ilość jonów cerowych zredukowanych dzięki atomom wodoru. Istotnym jest fakt, że zgromadzony materiał doświadczalny związany z dozymetrem cerowym jest znacznie uboższy, niż ten opracowany dla dozymetru Frickego, nie zmienia to jednak faktu, że w porównaniu z jeszcze innymi wodnymi układami dozymetrycznymi jest przynajmniej wystarczający, aby stosować go w laboratoryjnej praktyce [2]. W dozymetrii, z użyciem dozymetru cerowego, dwie najistotniejsze i najczęściej stosowane metody analityczne to miareczkowanie roztworem siarczanu żelazawego – metoda ta używana jest do oznaczania dużych stężeń, odwrotnie do metody bezpośredniego pomiaru metodą spektrofotometryczną, która to jest użyteczna przy oznaczaniu dawek niewielkich. Żadna z nich nie jest oczywiście pozbawiona wad, a użycie jednej z nich jest podyktowane wieloma czynnikami [2]. Na rys. 3 zamieszczone jest widmo absorpcyjne jonów Ce^{4+} , z wyraźnie widocznym maksimum w okolicy 320 nm. Maksimum to jest używane w analitycznej metodzie spektrofotometrycznej [2].



Rys. 3. Widmo absorpcji jonu Ce^{4+} [2]

Znajomość wartości współczynników ekstynkcji jest konieczna, aby wyznaczyć dawkę zabsorbowaną przez roztwór. Wielkości te zostały wyznaczone przez wielu autorów, wykazują jednak znaczne rozbieżności, dla tego też najefektywniej i najbezpieczniej jest zmierzyć współczynnik ekstynkcji własnego spektrofotometru. W przypadku większych stężeń jonów cerowych proponowany jest pomiar, nie we wspomnianym maksimum absorpcji, ale w świetle widzialnym. Współczynniki ekstynkcji oznaczane są dla długości fali światła 370 oraz 395 nm [2].

5. Zastosowania dozymetrów chemicznych

Dozymetr Frickego może służyć do pomiarów dawek o bardzo dużej rozpiętości wartości. Aby jednak możliwy był pomiar dawek o wartościach mniejszych od 4000 radów oraz większych od 40'000 radów, konieczne jest wprowadzenie pewnych modyfikacji w składzie dozymetru, głównie po to, aby podstawowy mechanizm reakcji, jakim jest chemoradiacyjne utlenianie jonów żelazawych, pozostał niezmieniony [2].

W przypadku dolnej granicy stosowalności dozymetru Frickego wynika ona nie z samego mechanizmu reakcji, ale z dokładności stosowanych metod analitycznych. Przy zastosowaniu odpowiednich metod analitycznych możliwe jest obniżenie dolnej granicy stosowalności dozymetru do ok. 50 radów [2]. Dozymetr Frickego może służyć do pomiarów dawek nie tylko od promieniowania elektromagnetycznego, ale także neutronowego. W przypadku neutronów termicznych dawka od nich pochodząca może zostać oznaczona na podstawie reakcji jądrowych, jakie zachodzą w roztworze dozymetrycznym pod wpływem działania tych neutronów. Dla tego też do roztworu dodawany jest dodatek substancji wykazujących duży przekrój czynny na reakcje (n, α), takich jak ${}^6\text{Li}$, czy ${}^{10}\text{B}$. Nie są one jednak wprowadzane do roztworu w postaci czystej, ale jako związki chemiczne. Lit dodawany jest w postaci Li_2SO_4 , zaś bor jako H_3BO_3 , ponieważ związki te nie wprowadzają do roztworu żadnych zakłóceń wpływających na dalsze procesy analityczne, dodatkowo nie zaburzają pochłaniania promieniowania słabojonizującego. Znaczenie tego jest duże o tyle, że promieniowaniu neutronowemu zwykle towarzyszy promieniowanie γ , a w efekcie wspomnianej modyfikacji możliwy jest pomiar łącznej dawki pochodzenia neutronowego oraz od promieniowania γ . Tak określona dawka może zostać rozdzielona na dawki składowe. Można to osiągnąć odcinając neutrony termiczne osłoną kadmową lub stosując dozymetr bez wspomnianej modyfikacji [2].

Dozymetr Frickego może być stosowany z powodzeniem w temperaturze, aż do 90°C, a swoje właściwości zachowuje nawet do temperatury 200°C. Oznaczenia dozymetryczne w warunkach podwyższonej temperatury prowadzone są głównie w schronach na odpady paliwa jądrowego. Dawka pochodząca od wspomnianych odpadów jest tak duża, że pojemniki, w jakich są one składowane, nagrzewają się nawet do temperatury 200°C [2].

Kolejnym specyficznym zastosowaniem dozymetru Frickego jest użycie go do pomiaru dawek pochodzących od bardzo miękkiego promieniowania rentgenowskiego o widmie ciągłym. W tym przypadku problemów nastrocza głównie przeliczenie wyników na badane układy, gdyż istotny udział efektu fotoelektrycznego nie pozwala na proste zastosowanie elektronowej gęstości ośrodka. Trudności te są jednak możliwe do ominięcia dzięki wprowadzeniu pomiędzy otwarte naczynie dozymetryczne, zawierające roztwór dozymetryczny, a lampę rentgenowską folii polietylenowej, zachowując przy tym stałe odległości między wszystkimi elementami układu pomiarowego. Następnie należy obliczyć dawkę pochłoniętą w dozymetrze przy zastosowaniu folii i bez niej, z różnicy tych wartości wyznaczyć można dawkę pochłoniętą przez folię, a następnie przeliczyć ją dla innych materiałów typu węglowodorów. Należy jednak zauważyć, że metoda ta nie pozwala na rzeczywiste wyznaczenie dawki, a jedynie określenie osłabiania natężenia promieniowania, jakie osiągnie roztwór dozymetryczny [2].

Warto wspomnieć, że dozymetr Frickego znajduje także zastosowanie do badania dawek na powierzchni kości w badaniach radiobiologicznych. W tym celu warstwy roztworu dozymetrycznego o różnej grubości podgalażą napromienianiu, a następnie dawka zostaje ekstrapolowana do zerowej grubości. Kolejne dawki zostały obliczone poprzez wprowadzenie do kości woreczka polietylenowego wypełnionego roztworem dozymetrycznym, istotna jest tu znajomość grubości warstwy dozymetru. Następnie elementy kostne są składane, woreczek z dozymetrem usztywniany, a cały układ napromieniowany, zaś dawka pochłonięta w dozymetrze zostaje przeliczona na dawkę na powierzchni kości [2].

Literatura

- [1] Attix F.H.: *Introduction to Radiological Physics and Radiaton Dosimetry*. 2004 WILEY-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim,
- [2] Broszkiewicz R.: *Chemiczne metody dozymetrii promieniowania jonizującego*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne; Warszawa 1971.
- [3] Dziunikowski B., Kalita S.J.: *Ćwiczenia laboratoryjne z jądrowych metod pomiarowych*. Wydawnictwa AGH; Kraków 1995.

- [4] Gostkowska B.: *Ochrona radiologiczna – wielkości, jednostki i obliczenia*. Centralne Laboratorium Ochrony Radiologicznej; Warszawa 2011.
- [5] *Handbook of Radiotherapy Physics – Theory and Practice*. 2007 by Taylor&Francis Group.
- [6] Sobkowski J.: *Chemia jądrowa*. PWN; Warszawa 1981.

The basics of the chemical dosimetry

Abstract

Chemical dosimetry is very widely applied, especially in science and laboratory practice. It is a very developmental, interesting and useful branch of knowledge. At its root lies almost all observed radiative processes, and mechanisms and many of them were known, thanks to the performances of the chemical dosimetry. The most common chemical dosimeters are Fricke and cerium dosimeter. At the core of their work are different physical phenomena and radiochemical important for dosimetry.

Keywords: dosimetry, dosimetr, chemical, Fricke