

УДК 535.37

Регистрирующие системы для радиационного неразрушающего контроля на основе трехкомпонентных растворов органических красителей

Попечиц В.И.

Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко Белорусского государственного университета,
ул. Курчатова, 7, 220045, г. Минск, Беларусь

Поступила 06.04.2015

Принята к печати 27.10.2015

Исследованы спектральные свойства ряда трехкомпонентных растворов органических красителей различных классов, подвергнутых облучению гамма- и рентгеновским излучением. Исходя из критериев отбора многокомпонентных растворов красителей для целей радиационной дефектоскопии (наличие у красителей интенсивных полос поглощения в видимой области спектра, хорошая растворимость в выбранном растворителе, отсутствие химического взаимодействия друг с другом и с образующимися продуктами радиационной деструкции красителей, существенное различие скоростей радиационной деструкции красителей, низкий фэдинг), показано, что наиболее перспективными являются растворы следующих пар красителей (один из которых поглощает в коротковолновой, другой – в длинноволновой областях видимого спектра): кислотный желтый светопрочный + кислотный зеленый антрахиноновый Н2С, кислотный желтый светопрочный + кислотный ярко-голубой 3, трипафлавин + метиленовый голубой, кислотный алый + метиленовый голубой, уранин + метиленовый голубой, родамин 6Ж + кислотный ярко-голубой 3, эозин натрий + кислотный ярко-голубой 3, эозин натрий + кислотный зеленый антрахиноновый Н2С, ланазоль оранжевый + кислотный ярко-голубой 3, ланазоль оранжевый + кислотный зеленый антрахиноновый Н2С.

Ключевые слова: растворы органических красителей, регистрирующие системы, радиационный неразрушающий контроль.

Адрес для переписки:

Попечиц В.И.
Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко
Белорусского государственного университета,
ул. Курчатова, 7, 220045, г. Минск, Беларусь
e-mail: papechyts@bsu.by

Address for correspondence:

Papechyts V.I.
A.N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems,
Belarusian State University,
Kurchatov st., 7, 220045, Minsk, Belarus
e-mail: papechyts@bsu.by

Для цитирования:

Попечиц В.И.
Регистрирующие системы для радиационного неразрушающего контроля на основе трехкомпонентных растворов органических красителей
Приборы и методы измерений
2015. – Т. 6. – № 2. – С. 173–180

For citation:

Papechyts V.I.
The registering systems for the radiation nondestructive control on the basis of the three-component organic dyes solutions
Devices and Methods of Measurements
2015, Vol. 6, No 2, pp. 173–180

Введение

При проведении радиационного неразрушающего контроля материалов и изделий различного состава и структуры используются источники ионизирующих излучений, методы и приборы радиационной физики и радиационной химии [1–3]. Растворы органических красителей в органических и неорганических растворителях, а также в полимерных матрицах (окрашенные полимерные пленки) имеют интенсивные полосы поглощения в видимой области спектра (определенный цвет), что указывает на возможность их применения в качестве детекторов радиационной дозы [4, 5].

В ряде работ, например [6–9], было показано, что при облучении растворов красителей или других сложных органических соединений, интенсивность длинноволновой полосы спектра поглощения уменьшается, т.е. в результате происходящих в растворе радиационно-химических процессов растворы обесцвечиваются. В коротковолновой области спектра возникают новые полосы поглощения продуктов радиационной деструкции. Необратимая радиационная деструкция красителей (радиационное обесцвечивание) в конденсированных средах вызывается в основном окислением красителей кислородсодержащими радикалами и ион-радикалами, образующимися в результате радиолитического расщепления растворителей. В обесцвечивании растворов красителей принимает также участие относительно стабильный продукт радиолитического расщепления растворителей – пероксид водорода. По уменьшению интенсивности длинноволновой полосы спектра поглощения облученных растворов красителей (степени обесцвечивания) можно определить величину радиационной дозы, воздействовавшей на раствор. В работах [9–11] показано, что для этого удобнее использовать многокомпонентные растворы красителей, в которых под действием ионизирующего излучения происходит изменение цвета раствора, зависящее от времени облучения, исходной концентрации и химической природы красителей, физико-химических свойств используемого растворителя, спектрального состава и радиационной дозы ионизирующего излучения. Первоначальный цвет необлученного многокомпонентного раствора можно устанавливать, создавая определенную концентрацию каждого из входящих в раствор красителей. Наиболее простым многокомпонентным раствором является трехкомпонентный раствор, содержащий два красителя, поглощающих в

разных спектральных областях видимого диапазона света, и растворитель.

Если между источником ионизирующего излучения и многокомпонентным раствором красителей поместить материал или изделие, то через некоторое время облучения изменение цвета раствора в определенном месте будет коррелировать с величиной радиационной дозы, воздействовавшей на данный участок раствора, и, следовательно, по цветовой структуре отпечатавшегося на растворе изображения можно судить о внутренней структуре объекта исследования (о наличии полостей, вкраплений, неоднородностей и других дефектов) [11]. Глаз человека более точно реагирует на изменение цвета, чем на изменение контраста черно-белого или насыщенности одноцветного изображения [12].

Регистрирующие системы для радиационного неразрушающего контроля материалов и изделий на основе трехкомпонентных жидких и твердых растворов органических красителей ранее не применялись, хотя они обладают рядом преимуществ по сравнению с применяющимися регистрирующими системами: имеют низкую стоимость, не требуют источников питания, удобны в практическом использовании.

Целью работы являлась разработка и создание перспективных в практическом использовании регистрирующих систем для радиационного неразрушающего контроля материалов и изделий на основе трехкомпонентных растворов красителей различных классов.

Основная часть

Ниже приведены результаты исследования радиационной стойкости и фэдинга (изменение спектральных свойств раствора после прекращения облучения) трехкомпонентных растворов красителей нескольких классов и модифицированных добавками кислот и щелочей растворов с целью определения возможности их использования в качестве регистрирующих систем для визуального радиационного неразрушающего контроля внутренней структуры материалов и изделий. В качестве объектов исследования использовались жидкие (водные, водно-спиртовые и спиртовые) и твердые (окрашенные полимерные пленки) многокомпонентные растворы органических красителей различных классов: арилметановые, ксантоновые, акридиновые, кислотные, тиазиновые, полиметиновые и др. Применялись спектроскопические

чистые красители. Растворы облучались на гамма-установке «МРХу-25М», в которой в качестве источника гамма-излучения используется ^{60}Co (мощность дозы облучения изменялась в диапазоне 2–0,5 Гр/с), а также на рентгеновском дифрактометре «Дрон 2М» (напряжение на рентгеновской трубке составляло 22 кВ, электрический ток в рентгеновской трубке – 10 мА). На спектрометре PV 1251 «Solar» перед облучением, непосредственно после облучения и через определенные промежутки времени после облучения записывались спектры поглощения растворов красителей.

На рисунках 1 и 2 представлены в относительных единицах спектры поглощения необлученного и облученного в течение различного времени водного раствора, содержащего два красителя, один из которых поглощает в коротковолновой, а другой – в длинноволновой области видимого спектра (D_0 – оптическая плотность в спектре необлученного раствора). Из рисунков видно, что цвет водного раствора фуксин основание + метиленовый голубой (рисунок 1) будет изменяться с увеличением дозы облучения более сильно, чем цвет водного раствора кислотный алый + кислотный ярко-голубой 3 (рисунок 2). Во втором случае изменения интенсивности полос поглощения красителей происходят почти синхронно, т.е. цвет раствора практически не будет изменяться с увеличением дозы облучения, будет уменьшаться лишь насыщенность цвета. Поэтому предпочтительнее использовать трехкомпонентный раствор, спектральные характеристики которого представлены на рисунке 1.

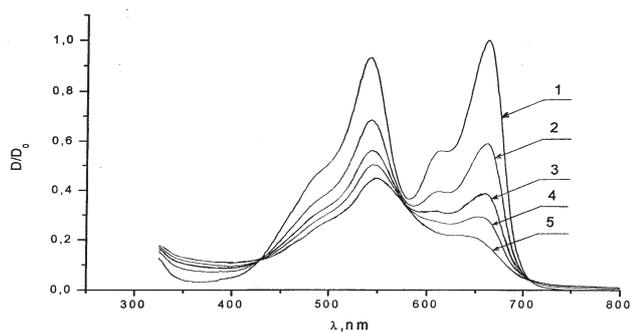


Рисунок 1 – Спектры поглощения раствора фуксин основание ($\lambda_m = 540$ нм) + метиленовый голубой ($\lambda_m = 670$ нм) в воде: необлученный раствор (1), гамма-облученный в течение 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 мин (5). Мощность дозы гамма облучения – 72 Р/с (0,63 Гр/с)

Figure 1 – Absorption spectra of the solution of basic fuchsin ($\lambda_m = 540$ nm) + methylene blue ($\lambda_m = 670$ nm) in water: unirradiated solution (1), gamma-irradiated for 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 min (5). The dose rate of gamma irradiation – 72 R/s (0,63 Gy/s)

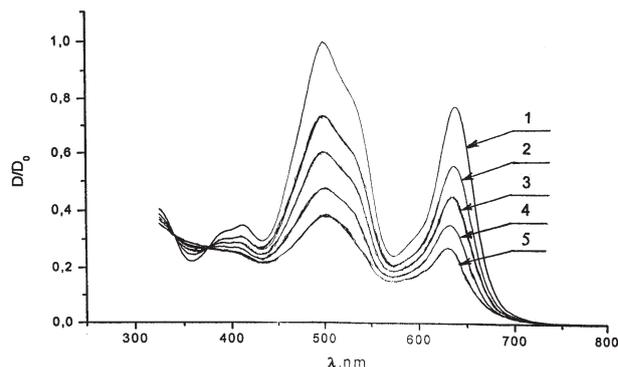


Рисунок 2 – Спектры поглощения раствора кислотный алый ($\lambda_m = 495$ нм) + кислотный ярко-голубой 3 ($\lambda_m = 640$ нм) в воде: необлученный раствор (1), гамма-облученный в течение 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 мин (5). Мощность дозы гамма облучения – 72 Р/с (0,63 Гр/с)

Figure 2 – Absorption spectra of the solution of acid scarlet ($\lambda_m = 495$ nm) + acid bright-blue G ($\lambda_m = 640$ nm) in water: unirradiated solution (1), gamma-irradiated for 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 min (5). The dose rate of gamma irradiation – 72 R/s (0,63 Gy/s)

Таким образом, при использовании трехкомпонентного раствора красителей в качестве регистрирующей среды для целей дефектоскопии необходимо, чтобы красители в данном растворе имели интенсивные электронно-колебательные полосы поглощения в видимой области спектра, хорошо растворялись в выбранном растворителе, химически не взаимодействовали друг с другом и с образующимися продуктами радиационной деструкции красителей, имели существенно различающиеся скорости радиационной деструкции (в этом случае изменения цвета соседних участков раствора будут наиболее чувствительны к изменению величин радиационной дозы, воздействовавших на эти участки). Последнее требование к растворам наглядно проиллюстрировано на рисунках 3 и 4, на которых в полулогарифмическом масштабе представлены величины интенсивностей в максимумах полос поглощения, входящих в трехкомпонентный раствор двух красителей, в зависимости от времени облучения раствора, т.е. от величины воздействовавшей на раствор радиационной дозы. Ясно, что использование раствора, спектральные характеристики которого представлены на рисунке 3, в качестве регистрирующей среды для радиационного неразрушающего контроля материалов и изделий более предпочтительно, чем раствора, характеристики которого представлены на рисунке 4. Важную роль играет также спектральный диапазон между максимумами спектров

двух красителей в трехкомпонентном растворе. Как правило, чем он больше, тем резче меняется цвет раствора при облучении.

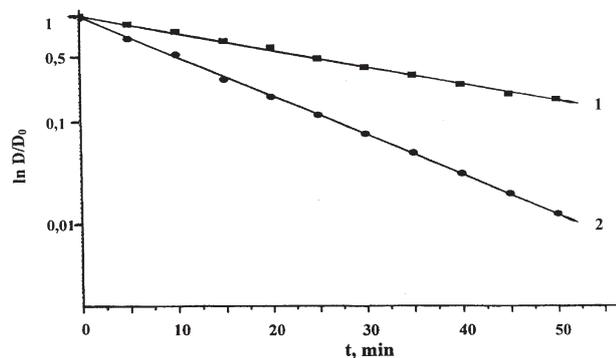


Рисунок 3 – Зависимость нормированной интенсивности поглощения в максимуме длинноволновых полос раствора трипафлавин (1) + малахитовый зеленый (2) в воде от времени облучения раствора

Figure 3 – Dependence of normalized intensity of the absorption at the maximum wavelength bands of tripaflavine solution (1) + malachite green (2) in water on the irradiation time of solution

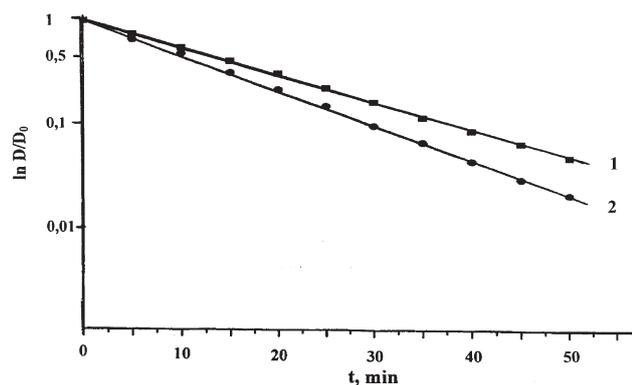


Рисунок 4 – Зависимость нормированной интенсивности поглощения в максимуме длинноволновых полос раствора родамин 6Ж (1) + малахитовый зеленый (2) в воде от времени облучения раствора

Figure 4 – Dependence of normalized intensity of the absorption at the maximum wavelength bands rhodamine 6G solution (1) + malachite green (2) in water on the irradiation time of solution

Подобные изменения спектров поглощения наблюдались для водно-спиртовых и спиртовых многокомпонентных растворов красителей, только скорости радиационной деструкции красителей в водно-спиртовых растворах были ниже, чем в водных, а в чисто спиртовых ниже, чем в водно-спиртовых. Наибольшая скорость радиационной деструкции красителей наблюдалась для водных многокомпонентных растворов. В твердых рас-

творках (окрашенные полимерные пленки поливинилового спирта, полистирола и др.) характерные скорости радиационной деструкции красителей были примерно на два порядка меньше, чем в водных растворах.

Проведенные ранее исследования [6, 7] показали, что необратимая радиационная деструкция красителей в растворах происходит в результате химического взаимодействия красителей с короткоживущими кислородсодержащими радикалами и ион-радикалами, которые возникают в результате радиолитического разложения растворителей, а также с относительно стабильным продуктом радиолитического разложения растворителей – пероксидом водорода.

При практическом применении жидких и твердых многокомпонентных растворов красителей в качестве регистрирующих систем радиационной дозы важно, чтобы растворы красителей обладали низким фэдингом, т.е. чтобы изменения цвета облученных участков раствора после прекращения воздействия радиации на раствор красителей были минимальными.

Для определения фэдинга растворов двух красителей проведены исследования зависимости интенсивностей спектров поглощения наполовину обесцвеченных растворов (по красителю, имеющему более интенсивную полосу поглощения в видимой области спектра) в зависимости от времени хранения раствора в темноте. Растворы хранились в темноте, чтобы исключить их возможную фотодеструкцию. Низким фэдингом обладали водные, спиртовые и водно-спиртовые растворы следующих красителей: малахитовый зеленый, кислотный алый, метиленовый голубой, кислотный ярко-голубой 3, кислотный желтый светопрочный, ланазоль оранжевый, родамин С, кислотный зеленый антрахиноновый H2C и др.

Также было исследовано влияние пероксида водорода на обесцвечивание растворов красителей. В качестве растворителя использовалась дистиллированная вода. В раствор красителя (концентрация красителя $3,5 \cdot 10^{-5}$ М) добавлялся 3-процентный раствор пероксида водорода в соотношении 10 мл раствора красителя на 5 мл раствора пероксида водорода. Спектры поглощения записывались через определенные промежутки времени. В качестве примера на рисунке 5 приведена зависимость относительной интенсивности длинноволновой полосы спектра поглощения водного раствора эозина натрия, содержащего пероксид водорода, от времени хранения раствора.

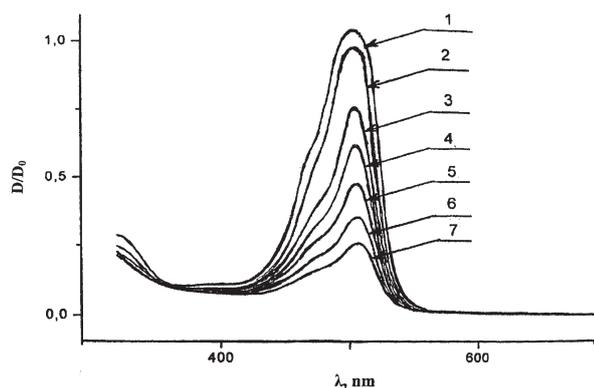


Рисунок 5 – Зависимость спектра поглощения раствора эозина натрия в воде с добавлением H_2O_2 от времени хранения: 30 мин (1), 4 (2), 11 (3), 14 (4), 18 (5), 21 (6); 25 сут (7)

Figure 5 – Dependence of the absorption spectrum of eosin sodium solution in water with adding H_2O_2 on storage time: 30 min (1), 4 (2), 11 (3), 14 (4), 18 (5), 21 (6); 25 days (7)

Органические красители по обесцвечиванию под действием пероксида водорода условно можно разделить на 3 группы: быстро обесцвечивающиеся (высокий фэдинг): красители класса полиметиновых, малахитовый зеленый, фуксин основание, бриллиантовый зеленый, и др. (обесцветились более чем в 10 раз за 3 сут); средне обесцвечивающиеся (средний фэдинг): родамин 6Ж, эозин-натрий, уранин, акридиновый желтый, метиленовый голубой, конго красный и др. (обесцветились в 2 раза в течение примерно 10 сут); относительно стойкие к влиянию пероксида водорода (низкий фэдинг): желтый светопрочный, ланазоль оранжевый Г, родамин С, кислотный ярко-голубой 3, триафлавин, метиловый оранжевый, кислотный зеленый антрахиноновый Н2С и др. (по прошествии 10 сут эти красители обесцветились менее чем на треть).

Заключение

Исходя из указанных выше критериев отбора многокомпонентных водных растворов красителей для целей радиационной дефектоскопии, отобраны следующие пары красителей (один из которых поглощает в коротковолновой, другой – в длинноволновой областях видимого спектра): кислотный желтый светопрочный + кислотный зеленый антрахиноновый Н2С, кислотный желтый светопрочный + кислотный ярко-голубой 3, триафлавин + метиленовый голубой, кислотный алый + метиленовый голубой, уранин + метилено-

вый голубой, родамин 6Ж + кислотный ярко-голубой 3, эозин натрий + кислотный ярко-голубой 3, эозин натрий + кислотный зеленый антрахиноновый Н2С, ланазоль оранжевый + кислотный ярко-голубой 3, ланазоль оранжевый + кислотный зеленый антрахиноновый Н2С.

Проведенные с тестовыми структурами испытания (тестовые структуры накладывались на растворы и облучались на рентгеновской установке ДРОН 2) показали, что эти растворы вполне пригодны для использования в качестве визуализаторов жестких излучений при проведении неразрушающего контроля материалов и изделий. Модификация растворов добавлением в них ортофосфорной кислоты и щелочи (KOH, NaOH) позволяет увеличить чувствительность определенных растворов к гамма- и рентгеновскому излучению примерно на 10–15 % и несколько улучшить цветоcontrastные характеристики облученных растворов.

Предложенные регистрирующие системы для радиационного неразрушающего контроля материалов и изделий на основе трехкомпонентных растворов органических красителей обладают рядом преимуществ по сравнению с применяющимися регистрирующими системами: имеют низкую стоимость, не требуют источников питания, работают в широком диапазоне доз ионизирующего излучения, удобны в практическом использовании.

Список использованных источников

1. Пикаев, А.К. Современная радиационная химия. Основные положения. Экспериментальная техника и методы / А.К. Пикаев. – М. : Наука, 1985. – 375 с.
2. Черняев, А.П. Взаимодействие ионизирующего излучения с веществом / А.П. Черняев. – М. : Физматлит, 2004. – 152 с.
3. Белоус, Д.А. Радиация, биосфера, технология / Д.А. Белоус. – СПб. : ДЕАН, 2004. – 448 с.
4. Мейстер, Т.Г. Электронные спектры многоатомных молекул / Т.Г. Мейстер. – Л. : Изд. ЛГУ, 1969. – 206 с.
5. Бахшиев, Н.Г. Введение в молекулярную спектроскопию / Н.Г. Бахшиев. – Л. : Изд. ЛГУ, 1987. – 215 с.
6. Perez, G. Formation of fluoranthene and nitrofluoranthenes by gamma radiolysis / G. Perez, R. Bassaneli, E. Lilla, C. Polcaro, G. Caponecchi // Chemosphere. – 1989. – Vol. 19, № 8/9. – P. 1153–1161.
7. Talamoni, J. Gamma-radiolysis of hydroquinone in methanol solution / J. Talamoni, P.J.M. Cordeiro // Journal Radioanalytical and Nuclear Chemistry Letters. – 1990. – Vol. 145, № 1. – P. 61–68.
8. Gupta, A.K. Radiolysis of sodium and potassium tetraphenylborate in aqueous systems / A.K. Gupta,

R.J. Hanrahan, D.D. Walker // Russian Journal Physical Chemistry. – 1991. Vol. 95, № 9. – P. 3590–3594.

9. *Papetchyts, V.I.* Effect of γ -irradiation on the absorption spectra of the solutions of acid dyes / V.I. Papetchyts // Journal of Applied Spectroscopy. – 2003. – Vol. 70, № 1. – P. 34–37.

10. *Попечиц, В.И.* Влияние гамма-облучения на спектральные характеристики растворов ксантеновых красителей / В.И. Попечиц // Вестник БГУ. Серия 1. – 2008. – № 2. – С. 49–52.

11. *Гончаров, В.К.* Исследование воздействия высокоэнергетического излучения на вещество с целью создания новых материалов и технологий / В.К. Гончаров, К.В. Козадаев, В.И. Попечиц, М.В. Пузырев // Вестник БГУ. Серия 1. – 2010. – № 1. – С. 3 – 10.

12. *Кухарчик, Л.В.* Цвет в ЖК дисплее, модели цвета, цветовосприятие / Л.В. Кухарчик, Д.И. Сагайдак, В.И. Попечиц, Г.И. Тимофеева. – Минск : Изд. БГУ, 2003. – 199 с.

The registering systems for the radiation nondestructive control on the basis of the three-component organic dyes solutions

Papechyts V.I.

*A.N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems, Belarusian State University,
Kurchatov st., 7, 220045, Minsk, Belarus*

Received 06.04.2015

Accepted for publication 27.10.2015

Abstract. Spectral properties of a number of three-component organic dyes of various classes solutions subjected to radiation by gamma and x-ray radiation are investigated. Based on the criteria for the selection of multi-component dye solutions for radiation defectoscopy (presence of dyes intense absorption bands in the visible region of the spectrum, good solubility in the selected solvent, no chemical interaction with each other and with the product of dyes radiation degradation, a significant difference in the rates of radiation degradation of dyes, low fading), it shows that the most promising solutions of the following pairs of dyes (one of which absorbs short-wave, the other – in the longer wavelengths of the visible spectrum): acid yellow fast light + acid green anthraquinone N2B, acid yellow fast light + acid bright blue G, tryptaflavine + methylene blue, acid scarlet + methylene blue, uraninite + methylene blue, rhodamine 6G + acid bright blue G, eosin sodium + acid bright blue G, eosin sodium + acid green anthraquinone N2B, lanazol orange + acid bright blue G, lanazol orange + acid green anthraquinone N2B.

Keywords: organic dyes solutions, registering systems, radiation nondestructive control.

Адрес для переписки:

Попечиц В.И.
Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко
Белорусского государственного университета,
ул. Курчатова, 7, 220045, г. Минск, Беларусь
e-mail: papechyts@bsu.by

Address for correspondence:

Papechyts V.I.
A.N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems,
Belarusian State University,
Kurchatov st., 7, 220045, Minsk, Belarus
e-mail: papechyts@bsu.by

Для цитирования:

Попечиц В.И.
Регистрирующие системы для радиационного неразрушающего
контроля на основе трехкомпонентных растворов органических
красителей
Приборы и методы измерений
2015. – Т. 6. – № 2. – С. 173–180

For citation:

Papechyts V.I.
The registering systems for the radiation nondestructive control on the
basis of the three-component
organic dyes solutions
Devices and Methods of Measurements
2015, Vol. 6, No 2, pp. 173–180

References

1. Pikaev A.K. *Sovremennaya radiatsionnaya khimiya. Osnovniye polozheniya. Experimentalnaya tekhnika i metody* [Modern radiation chemistry. The main provisions. Experimental techniques and methods]. Moscow, Nauka Publ., 1985, 375 p. (in Russian).
2. Chernyaev A.P. *Vzaimodejstviye ioniziruyushego izlucheniya s veschestvom* [Interaction of ionizing radiation with matter]. Moscow, Physmathlit. Publ. 2004, 152 p. (in Russian).
3. Belous D.A. *Radiatsiya, biosfera, tekhnologiya* [Radiation, biosphere, technology]. St. Peterburg, DEAN Publ., 2004, 448 p. (in Russian).
4. Meister T.G. *Elektronniye spektry mnogoatomykh molekul* [Electronic spectra of polyatomic molecules]. Leningrad, Publ. House LGU, 1969, 206 p. (in Russian).
5. Bakhshiyev N.G. *Vvedeniye v molekuliarnuyu spektroskopiyu* [Introduction to molecular spectroscopy]. Leningrad, Publ. House. LGU, 1987, 215 p. (in Russian).
6. Perez G., Bassaneli R., Lilla E., Polcaro C., Caponecchi G. Formation of fluoranthene and nitrofluoranthenes by gamma radiolysis. *Chemosphere*, 1989, vol. 19, no 8/9, pp. 1153–1161.
7. Talamoni J. Gamma-radiolysis of hydroquinone in methanol solution / J.Talamoni, P.J.M.Cordeiro // *Journal Radioanalytical and Nuclear Chemistry Letters* – 1990. – V. 145, № 1, P. 61 – 68.
8. Gupta K., Hanrahan R.J., Walker D.D. Radiolysis of sodium and potassium tetraphenylborate in aqueous systems. *Russian Journal Physical Chemistry*, 1991, vol. 95, no 9, pp. 3590–3594.
9. Papechyts V.I. Effect of γ -irradiation on the absorption spectra of the solutions of acid dyes. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2003, vol. 70, no 1, pp. 34–37.
10. Papechyts V.I. Influence of gamma radiation on the spectral characteristics of xanthene dyes solutions. *Vestnik BGU. Seriya 1*, 2008, no. 2, pp. 49–52 (in Russian).
11. Goncharov V.K., Kozadaev K.V., Papechyts V.I., Puzyrev M.V. Study the impact of high-energy radiation with matter to create new materials and technologies. *Vestnik BGU. Seriya 1*, 2010, no. 1, pp. 3–10 (in Russian).
12. Kukharchyk L.V., Sagaidak D.I., Papechyts V.I., Timofeeva G.I. *Tsvet v ZHC displeye, modeli tsveta, tsvetovospriyatiye* [Color in LC display, color models, color perception]. Minsk, Publ. House BGU, 2003, 199 p. (in Russian).