

以 PVB 为基材的 低剂量辐射变色薄膜剂量计研究

陈义珍, 李华芝, 李 明, 叶宏生*, 林 敏,
崔 莹, 张卫东, 陈克胜, 徐利军, 夏 文

中国原子能科学研究院 计量与校准技术重点实验室, 北京 102413

摘要: 研制了一种具有低剂量响应特征的辐射变色薄膜, 剂量范围从几十至若干个千戈瑞。选用隐色孔雀绿 (LMG) 为染料, 以聚乙烯缩丁醛 (polyvinyl butyral, PVB) 为基材制备辐射变色薄膜剂量计, 该剂量计经几百 Gy 剂量辐照后颜色从无色变成深绿色, 利用钴源对该种辐射变色薄膜剂量计的剂量学性能进行了研究, 结果表明, 该剂量计具有较好的剂量响应线性特性和较大的剂量响应范围 (20~6 500 Gy), 可用于血液辐照、食品辐照和环境辐射监测等更多领域。

关键词: 染料; 基材; 辐射变色薄膜; 剂量计; 剂量响应

中图分类号: TL84 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2016)04-0213-06

doi: 10.7538/hhx.2016.38.04.0213

Research on Low-Dose Radiochromic Film Dosimeters Based Polyvinyl Butyral

CHEN Yi-zhen, LI Hua-zhi, LI Ming, YE Hong-sheng*, LIN Min, CUI Ying,
ZHANG Wei-dong, CHEN Ke-sheng, XU Li-jun, XIA Wen

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(20), Beijing 102413, China

Abstract: To prepare a radiochromic films which are sensitive even under a low dose of irradiation from tens to several kGy, and also to observe the characteristics of the dosimeters for better application development. The formula of a low-dose radiochromic film dosimeters containing leuco-malachite green (LMG) dye in polyvinyl butyral (PVB) were studied. This film dosimeter changes color from colorless to deep green under irradiation at doses above several hundreds of Gy. The dosimetric properties of the PVB-LMG film dosimeter were studied. The results of dosimetric testing show that the dose-response curves have very good linearity in the range 20-6 500 Gy for ^{60}Co γ -rays. This kind of radiochromic film is suitable as dosimeters for dose measurements, e. g. in the blood irradiation, food irradiation and environmental protection.

收稿日期: 2015-05-20; **修订日期:** 2015-11-09

作者简介: 陈义珍 (1982—), 女, 湖北咸宁人, 助理研究员, 电离辐射剂量专业

* **通信联系人:** 叶宏生 (1963—), 男, 甘肃平凉人, 研究员, 博士生导师, 电离辐射剂量专业

Key words: dye; base-material; radiochromic film; dosimeters; dose response

辐射变色薄膜(radiochromic film)受到电离辐射辐照后发生化学反应,会产生明显的颜色变化。这一过程不需要热学、光学或化学等其他方法的进一步处理,具有直观、简单的特点。由于变色物质的辐射化学产额正比于吸收剂量,因此用薄膜辐照前后的光密度来表征变色物质的产额,就能得到吸收剂量。当前使用的辐射剂量计主要包括量热剂量计(如电流量热剂量计)、电离室剂量计(如 Famer 剂量计和 PTW 剂量计)、热释光剂量计(如氟化锂和氟化钙)和化学剂量计(如 Fricke 剂量计)。与这些辐射剂量计相比,辐射变色薄膜剂量计操作更简单、测试方便,具有空间分辨率高、响应一致性好并可以直接读取等优点,使其成为测量 γ 和电子束吸收剂量及电子加速器场分布、深度剂量分布及能量等参数较理想的剂量计^[1-3]。

国际上辐射变色薄膜剂量计目前有美国 Far West 公司的 FWT-60、美国 GEX 公司的 B5 等产品,可用于辐射加工中高剂量(1~100 kGy)测量,另外,美国 ISP 公司研制生产的 Gafchromic 剂量计,剂量范围从 1~500 Gy,可以满足不同应用领域的需要。

而国内研究开发的辐射变色薄膜剂量计还是偏重于辐射加工水平的剂量测量,如军事医学科学院、北京师范大学、中国原子能科学研究院等,主要以尼龙为基材,剂量测量下限约为 100 Gy^[4-6]。近年来,四川大学研制了一种辐射变色薄膜剂量计,以聚乙烯缩丁醛(PVB)为基材,感光成分为隐形孔雀绿染料和有机卤代物光引发剂,其探测下限为 5 Gy^[7]。尽管如此,国内对于低剂量测量的薄膜剂量计研究进展不大,该类薄膜剂量计并未得到推广,实际应用的薄膜剂量计主要依赖于进口,价格昂贵。

本工作拟研制一种具有低剂量响应特征的辐射变色薄膜,以 PVB 为基材,隐色孔雀绿(LMG)为染料,选用有机卤代物水合氯醛作为光引发剂,可用于血液辐照、食品辐照和环境辐射监测等更多领域。该染料在辐射作用下,发生氧化还原反应,生成 MG^+ 。由无色的苯式结构变成着色的醌式结构,且染料颜色变化的深浅与吸收剂量成正比关系。 MG^+ 的产额比例于体系的吸收剂量,颜色从无色变为绿色^[8-9]。

1 材料与方法

1.1 试剂与材料

PVB,美国 Sigma-Aldrich 化学有限公司;无水乙醇,质量分数大于 99.7%,国药集团化学试剂有限公司;隐色孔雀绿(LMG),美国 Sigma-Aldrich 化学试剂有限公司;2-甲氧基乙醇、丁醇,阿法埃莎(天津)化学有限公司;水合氯醛,美国 Sigma-Aldrich 化学有限公司。以上溶剂均为分析纯。

1.2 仪器与设备

RCT 型磁力搅拌器,德国/IKA 仪器有限公司;1132N 型涂膜机,英国 Sheen(精英)公司;Cary 4000 紫外-可见双光束分光光度计,美国瓦里安仪器有限公司;MarkC1208M 测厚仪,精度为 0.001 mm,德国马尔精密量仪(苏州)有限公司;2 mL Fricke 标准剂量计,自制。

1.3 PVB-LMG 辐射变色薄膜剂量计的制备方法

将定量的聚乙烯缩丁醛加入到无水乙醇中,在 45 °C 水浴中加热搅拌 4~5 h 溶解,同时,配制染料溶液,将一定量的 LMG 染料于常温下溶于 2-甲氧基乙醇中,然后将溶解好的 LMG 染料溶液与 PVB 溶液在室温下充分搅拌约 10 h,最后在混合溶液中加入适量的水合氯醛混合均匀。最后采用涂膜机在玻璃平板上涂布胶体,约 5 d 后干燥完全,揭膜避光保存。

1.4 辐照实验

^{60}Co γ 射线辐照实验在中国原子能科学研究院钴源辐照中心进行,辐射变色薄膜剂量计对光子的吸收剂量值由 Fricke 标准剂量计给出。即:首先将 Fricke 标准剂量计在聚苯乙烯模体校准点处进行辐照,给出校准点处的吸收剂量率。然后采用替代法在校准点处对辐射变色薄膜剂量计按预计时间进行辐照,辐照后的辐射变色薄膜剂量计用校准点处 Fricke 剂量计给出的吸收剂量率赋值。从而得到辐射变色薄膜剂量计单位厚度吸光度变化值($\Delta B, \text{mm}^{-1}$)与吸收剂量 D 之间的关系,即剂量校准曲线。

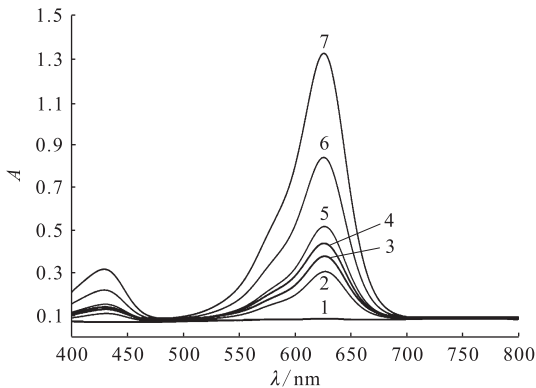
校准得到辐照模体中心孔位置处剂量率为 46 Gy/min。实验用的辐射变色薄膜剂量计裁切成 1 cm×1 cm,每片膜均进行厚度修正,其厚度由测厚仪测量。采用紫外-可见双光束分光光度

计测量硫酸亚铁剂量计和辐射变色薄膜剂量计辐照前后吸光度的变化。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱的选择

辐射变色薄膜剂量计的吸收光谱示于图 1。由图 1 可知,该辐射变色薄膜剂量计在可见光区形成两个吸收峰(425、629 nm),最大吸收峰波长为 629 nm。本工作中 PVB-LMG 薄膜剂量计吸光度值均在 629 nm 波长下测定。



剂量, Gy: 1——0, 2——600, 3——1 250, 4——2 000, 5——3 200, 6——6 900, 7——8 700

图 1 PVB-LMG 薄膜剂量计吸收光谱

Fig. 1 Optical absorption spectra of PVB-LMG films irradiated by γ -rays with different doses

2.2 染料比例的影响

增加变色染料含量,可以适当提高辐射变色薄膜剂量计灵敏度(灵敏度:单位剂量变化引起吸光度值的变化大小);LMG 的含量增加会导致薄膜更加敏感,剂量范围向较低的剂量移动。

通过实验改变 LMG 用量(w 为 2%~8%,以聚合物基材 PVB 质量用量为基准),固定水合氯醛的用量为 35%(质量分数,下同),制备具有不同 w (LMG)的辐射变色薄膜,在 ^{60}Co γ 射线装置上辐照同一剂量 1.05 kGy,通过分光光度计测量单位厚度吸光度变化值(ΔB),不同薄膜灵敏度结果列入表 1。由表 1 可知, w (LMG)越高,灵敏度逐渐增大,但制备成膜的本底逐渐增加, w (LMG)=8%的薄膜颜色明显较深,基于此,本工作选择成膜灵敏度较高、但本底颜色较浅的染料质量分数:5%。

表 1 含不同 w (LMG)的 PVB-LMG 薄膜剂量测量灵敏度

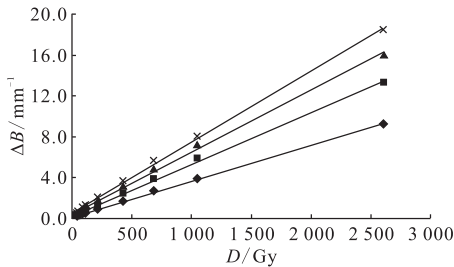
Table 1 Sensitivity of PVB-LMG films with different w (LMG)

w (LMG)/%	$\Delta B/\text{mm}^{-1}$	灵敏度/ $(\text{mm}^{-1} \cdot \text{kGy}^{-1})$
2	3.48	3.32
5	7.18	6.83
8	9.42	8.98

注:水合氯醛的质量分数为 35%

2.3 水合氯醛用量的影响

水合氯醛作为氧化剂,可以促使辐照后辐射变色薄膜中的隐色染料 LMG 被氧化,而发生变色反应。水合氯醛用量不一样,对薄膜辐射变色的增敏效果也不一样。实验中制备了一批 w (LMG)=5%,水合氯醛质量分数为 10%~45%的辐射变色薄膜,在 ^{60}Co γ 射线装置上辐照 0~2.6 kGy,辐射变色薄膜单位厚度吸光度变化值随着吸收剂量变化曲线示于图 2。由图 2 可知,随着水合氯醛质量分数的增加,辐射变色薄膜剂量测量灵敏度也越高。根据辐射变色薄膜辐照后测量结果, w (水合氯醛)为 10%和 25%制备的辐射变色薄膜测量下限约为 60 Gy, w (水合氯醛)为 35%和 45%制备的辐射变色薄膜则可以将测量下限拓展到约 20 Gy。



w (水合氯醛): $\blacklozenge$ ——10%, $y=0.0035x+0.0914, r^2=0.9990$; $\blacksquare$ ——25%, $y=0.0051x+0.2122, r^2=0.9986$; $\blacktriangle$ ——35%, $y=0.0061x+0.4209, r^2=0.9993$; $\times$ ——45%, $y=0.0069x+0.5402, r^2=0.9989$

图 2 不同水合氯醛用量的辐射变色薄膜剂量响应曲线
Fig. 2 Dose-response curves of PVB-LMG films containing different chloral hydrate

综合染料及水合氯醛用量影响,比较 35%及 45%两种水合氯醛浓度辐射变色薄膜剂量线性曲线的线性相关系数及制成薄膜后的本底颜色深浅,选择 5%LMG 及 35%水合氯醛配方。以下工

作主要针对该配方的薄膜剂量计开展相关计量性能研究。

2.4 剂量响应曲线

在⁶⁰Co γ 射线参考辐射场校准点处辐照若干组 $w(\text{染料})=5\%$ 、 $w(\text{水合氯醛})=35\%$ 的 PVB-LMG 辐射变色薄膜,测量得到的剂量响应线性曲线示于图 3。由图 3 可知,在 629 nm 波长下,薄膜剂量计的剂量响应范围为 20~6 500 Gy,在此范围内其单位厚度吸光度变化值 ΔB 与吸收剂量之间存在线性关系($r^2=0.999\ 0$)。

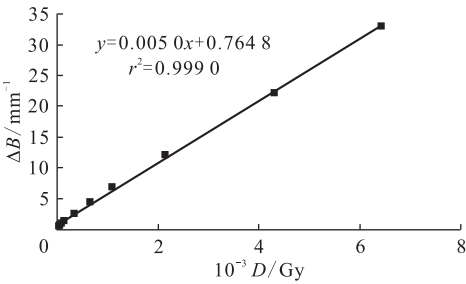


图 3 20~6 500 Gy 薄膜剂量响应曲线

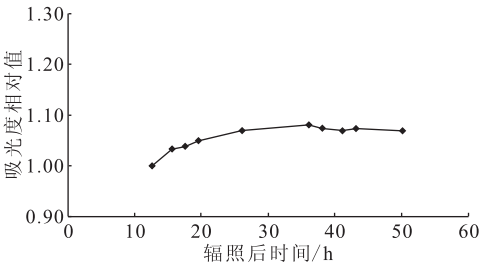
Fig. 3 Dose-response curve of PVB-LMG films in the dose range 20-6 500 Gy

2.5 剂量计照后效应

为了检验薄膜剂量计辐照后效应,选取一组 $w=5\%$ LMG、 $w=35\%$ 水合氯醛配方的薄膜剂量计在⁶⁰Co γ 射线装置上辐照 600 Gy,以辐照完成后时间为零点,测量薄膜剂量计辐照后短时间内吸光度值变化,以第一次测量结果归一,结果示于图 4。由图 4 可知,该剂量计经辐照 24 h 后吸光度值趋于稳定。

2.6 辐照前后薄膜稳定性初步研究

稳定性是辐射变色薄膜剂量计剂量学性能



$w(\text{LMG})=5\%$, $w(\text{水合氯醛})=35\%$, $D=600\text{ Gy}$

图 4 PVB-LMG 薄膜剂量计辐照后吸光度值随贮存时间的变化

Fig. 4 Change in the absorbance of PVB-LMG films as a function of storage time after irradiation

的重要指标之一。为了检验自制辐射变色薄膜剂量计的稳定性,将制成的薄膜剂量计(剂量计尺寸为 1 cm×1 cm)在⁶⁰Co γ 辐照装置上辐照不同剂量,然后置于暗室常温(25 ℃)常湿下密封保存,测量存放不同时间膜剂量计的吸光度值(扣除本底值),结果列入表 2。由表 2 可知,吸光度值每天变化 0.2%。

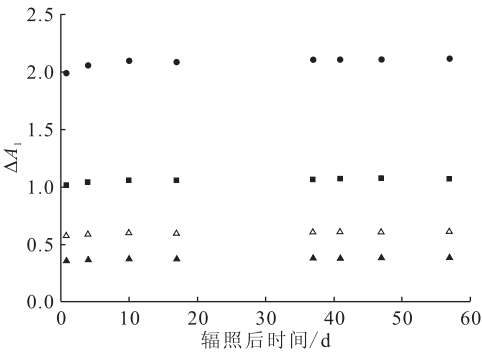
表 2 辐射变色薄膜本底稳定性

Table 2 Stability of PVB-LMG films before irradiation

日期	A	日期	A
2014-01-08	0.362 4	2014-02-17	0.392 2
2014-01-10	0.368 0	2014-02-21	0.393 7
2014-01-14	0.374 4	2014-02-27	0.398 0
2014-01-20	0.390 1	2014-03-07	0.401 9
2014-01-27	0.387 1		

注: $\theta=25\text{ }^{\circ}\text{C}$

不同剂量辐射变色薄膜剂量计稳定性结果示于图 5, ΔA_1 为不同辐照时间的吸光度与第 1 次测量值的差。由图 5 可知,在两个月内,未辐照及辐照一定剂量的薄膜剂量计 ΔA_1 值随时间递增,吸光度值每天变化 0.1%。



▲——54 Gy, △——644 Gy, ■——2 132 Gy, ●——8 649 Gy

图 5 PVB-LMG 薄膜剂量计辐照后稳定性

Fig. 5 Stability of PVB-LMG films after irradiation

2.7 膜的厚度与灵敏度关系

为了检验自制膜的灵敏度与厚度的关系,将同批染料含量相同、厚度在 35~70 μm 的自制薄膜剂量计置于钴源同一位置辐照同一剂量进行了检验。首先选用厚度不同的膜在相同条件下辐照

不同剂量,然后在相同的条件下测量其吸光度值,计算其与辐照前吸光度的差值(ΔA_2),结果示于图 6。由图 6 可知,膜的灵敏度与其厚度基本呈正比关系。因此为消除薄膜厚度影响,所有测量值均对膜的厚度进行归一。

2.8 测量重复性

剂量计测量重复性是薄膜剂量计剂量学性能的重要指标。为了考察薄膜剂量计的测量重复性,选用了 15 片剂量计,三片为一组经厚度归一后,用单次测量的相对标准偏差来表示测量结果,结果列入表 3。由表 3 可知,薄膜剂量计测量重复性好于 2%。

2.9 加速器束流横向扫描不均匀度

由于电子束在材料中射程短、剂量率高、剂量分布梯度大,因此在测量材料中吸收剂量与剂量分布时,通常选用空间分辨能力高的薄膜剂量计。

本工作采用自制薄膜剂量计对中国原子能科学研究院计量测试部新建的 DZ-12/4 多能量档(6、8、10、12 MeV)电子直线加速器的辐照参数:束流扫描宽度及扫描不均匀度进行测量。

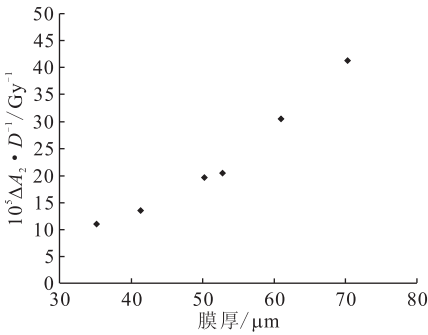


图 6 染料膜的灵敏度与厚度的关系
Fig. 6 Relationship between the sensitivity and thickness of PVB-LMG films

表 3 薄膜剂量计测量重复性结果
Table 3 Repeatability results of measurement of PVB-LMG films

No.	平均膜厚/ μm	$\Delta B/\text{mm}^{-1}$			$\Delta \bar{B}/\text{mm}^{-1}$	s_r
		1	2	3		
1	58.5	8.814	8.249	8.422	8.495	1.95%
2	58.2	8.165	8.279	8.146	8.197	
3	61.0	8.311	7.899	8.486	8.232	
4	54.8	8.034	8.190	8.116	8.113	
5	59.3	8.259	8.366	8.666	8.430	

调节加速器的高压、微波、电子枪等参数,使加速器工作于能量 10 MeV 状态下,重复频率 100 Hz,束流强度 100 μA 。在加速器辐照钛窗束下 50 cm 处沿加速器钛窗方向放置自制薄膜剂量计,长度覆盖加速器钛窗,然后在动态辐照方式进行束流扫描不均匀度测试,所得结果示于图 7。

通过测量自制薄膜剂量计得到横向辐射场相对吸收剂量分布曲线。在 600 mm 扫描宽度内,根据所得最大吸收剂量 D_{max} 和最小吸收剂量 D_{min} ,按下式计算 600 mm 扫描宽度内的扫描不均匀度 U_s :

$$U_s = \frac{D_{\text{max}} - D_{\text{min}}}{D_{\text{max}} + D_{\text{min}}} \times 100\%$$

计算得到 600 mm 扫描宽度内的扫描不均匀度为 4.8%。因此,自制的辐射变色薄膜可用于

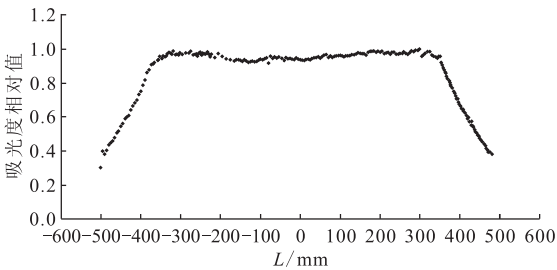


图 7 10 MeV 扫描宽度
Fig. 7 Beam scan width of 10 MeV

加速器束流扫描宽度及扫描不均匀度等辐照参数的测量。

3 结 论

确定了低剂量辐射变色薄膜剂量计的配方:以 PVB 为基材,无水乙醇为基材溶剂,染料 LMG

的 $w=5\%$ ，添加剂水合氯醛的 $w=35\%$ 。

通过初步的性能试验,结果表明:该配方薄膜剂量计在 20~6 500 Gy 剂量范围内,对⁶⁰Co γ 射线的剂量响应线性好于 0.999 0;测量重复性好于 2%($n=5$);辐照后薄膜剂量计吸光度值随时间增加略有增大,每天变化 0.1%,因此利用该辐射变色薄膜准确测量吸收剂量时应根据照后测量时间对吸收剂量值进行修正。最后对加速器束流扫描宽度及扫描不均匀度辐照参数进行测量,结果进一步表明了自制辐射变色薄膜剂量计测量电子束辐照参数的适用性和实用性。

参考文献:

[1] Miller A, Batsberg W, Karman W. A new radiochromic thin-film dosimeter system[J]. Radiat Phys Chem, 1988, 31(4-6): 491-496.

[2] Kovacs A, Miller A. Present status and expected progress in radiation processing dosimetry, IAEA-TECDOC-1386[C]. Emerging Applications of Radiation Processing, 2004: 85-93.

[3] McLaughlin W L. Microscopic visualization of dose distributions[J]. Appl Radiat Isot, 1966, 17: 85-96.

[4] 李华芝,肖振红,林敏,等. 辐射变色薄膜剂量计的研制[J]. 原子能科学技术,2008,42(3):253-257.

[5] 温祝堂,王永其,骆日佑,等. GF-型辐射显色尼龙薄膜剂量计的研究[J]. 计量学报,1988,9(4):304-308.

[6] 陈丽姝,闻友勤,孙存普. 辐射变色薄膜电子高剂量计的一般特性[J]. 原子能科学技术,1989,23(6):1-8.

[7] 孙鹏,蒋波,何捷,等. 辐射变色膜用于标识输注辐照血液辐照剂量的研究[J]. 中国输血杂志,2008,21(5):339-342.

[8] McLaughlin W L, Miller A, Fidan S, et al. Radiochromic plastic films for accurate measurement of radiation absorbed dose and dose distributions[J]. Radiat Phys Chem, 1977, 10(2): 119-127.

[9] Mai H H, Solomon H M, Taguchi M, et al. Polyvinyl butyral films containing leuco-malachite green as low-dose dosimeters [J]. Radiat Phys Chem, 2008, 77(4): 457-462.