

5.3.2. Термолюминесцентный метод дозиметрии

Под радиотермолюминесценцией понимают такой процесс, при котором аккумулированная в кристалле энергия ионизирующего излучения преобразуется в энергию флюоресценции под действием теплового возбуждения.

Механизм радиотермолюминесценции можно объяснить на основе представлений, изложенных в предыдущих параграфах. Рассмотрим вначале чистый кристалл, обладающий дефектами.

Под действием ионизирующего излучения создаются центры, обусловленные захватом электронов или дырок вакансиями **F** и **V** (рис.50) под действием тепла электрон, локализованный в центре **F**, может перейти в зону проводимости (переход 1). Блуждая по кристаллу, этот электрон может прорекомбинировать с дыркой, локализованной в центре **V** (переход 2); при этом возникает люминесценция.

Переход 1 может быть вызван поглощением инфракрасной области света. В этом случае происходит оптически стимулированная люминесценция. Если глубина ловушек невелика, то освобождение электронов с уровней захвата и перевод их в зону проводимости могут происходить вследствие обычного теплового движения при нормальной температуре; для достаточно глубоких ловушек необходим дополнительный нагрев кристалла.

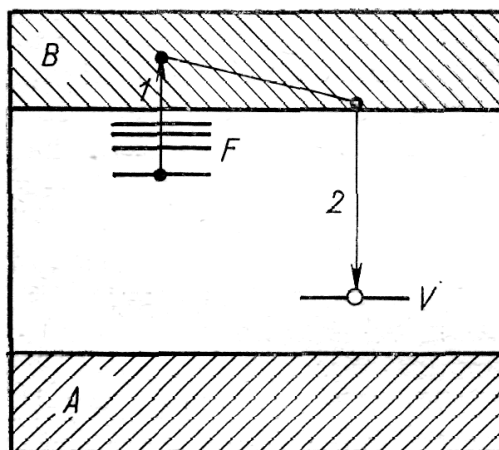


Рис.50 . Механизм термолюминесценции беспримесного кристалла.

Отличительной чертой этого процесса является разрушение центров окраски в процессе измерения независимо от способа возбуждения (нагрев, обычное тепловое движение, облучение инфракрасным светом). Таким образом, **радиотермолюминесценция – это процесс люминесценции, связанный с разрушением центров, созданных под действием ионизирующего излучения.**

Для краткости обычно вместо «радиотермолюминесценция» употребляют термин «термолюминесценция».

Рассмотрим процесс термолюминесценции кристалла, активированного примесью. На рисунке 51 показана схема энергетических уровней кристалла с примесью серебра в качестве активатора.

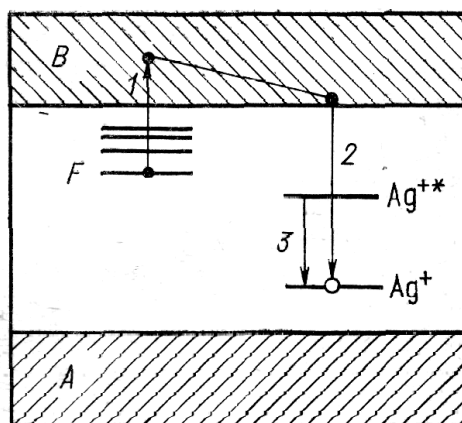


Рис.51. Механизм термолюминесценции кристалла, активированного серебром.

Ионизирующее излучение освобождает электрон, который захватывается ловушкой с образованием F-центра. Образовавшаяся дырка оказывается связанной с ионами серебра Ag^+ .

Последующее возбуждение освобождает электрон из ловушки и переводит его в зону проводимости (переход 1). Затем электрон рекомбинирует с дыркой (переход 2), в результате чего ион активатора Ag^+ оказывается в возбужденном состоянии Ag^{+*} . Возбужденный ион быстро возвращается в основное состояние с испусканием характеристической люминесценции (переход 3).

Спектр люминесценции определяется природой активатора. Так, свечение Ag^+ находится в ультрафиолетовой – голубой области, Mn^{2+} дает зелено-оранжевое свечение. Примерами активированных фосфоров могут служить $\text{CaF}_2\text{-Mn}$, $\text{CaSO}_4\text{-Mn}$, NaCl-Ag , KCl-Ag .

Следовательно, одни и те же соединения могут обладать радиофотолюминесценцией и термолюминесценцией. По сравнению с радиофотолюминесценцией можно указать следующие отличительные особенности процесса термолюминесценции:

1. Спектр термолюминесцентной эмиссии является характерным для ионов активатора (например, Ag^+), первоначально инкорпорированных в кристалл.

2. Центры окраски, созданные ионизирующим излучением, разрушаются в процессе измерения. Следовательно, **термолюминесцентный дозиметр после процедуры измерения теряет информацию о дозе излучения.**

Кинетика термолюминесценции. На рисунках 50 и 51 упрощенно поясняется механизм термолюминесценции, электронно-кинетическая модель которой в действительности выглядит сложнее.

В частности, возможен обратный переход на уровень F электронов из зоны проводимости, которые попали туда в результате термического возбуждения. Такая возможность учтена на рисунке 52, где F – по-прежнему уровень ловушек, а V – уровень захвата дырок дефектного или примесного происхождения.

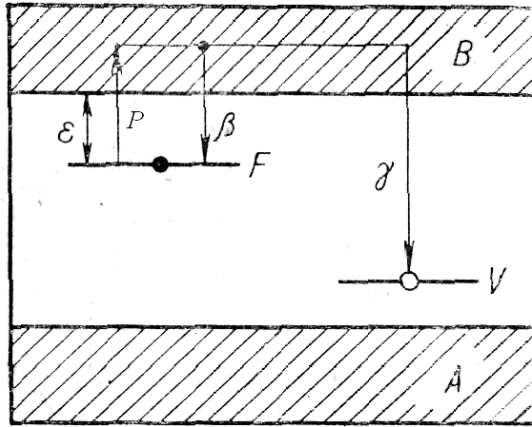


Рис.52. Кинетика радиотермолюминесценции.

Рассмотрим кинетику термолюминесценции в соответствии с этой моделью. Пусть первоначально кристалл подвергался воздействию ионизирующего излучения, в результате чего часть электронов из заполненной валентной зоны перешла в зону проводимости **B**, а оттуда часть из них попала в ловушки на уровнях **F**.

При нагреве кристалла до температуры **T** (термическое возбуждение) электроны с некоторой вероятностью могут перейти с уровней **F** в зону проводимости (переход **P**), а оттуда попасть на уровень **V**, в результате чего возникает люминесценция; одновременно возможен обратный переход (переход **P**) электронов из зоны проводимости на уровни **F**, где **P** – отнесенная к единице времени вероятность перехода электронов с уровня **F** в зону проводимости при температуре **T**; **β** и **γ** – коэффициенты, связанные с вероятностью перехода электронов из зоны проводимости соответственно на уровни **F** и **V**.

Кривая термовысвечивания. Испускание света при нагревании твердого тела, как следствие предварительного возбуждения последнего, носит название термолюминесценции. **Твердое тело испускающее свет называют термолюминофором (фосфором).**

Процедура измерения дозы термолюминесцентным дозиметром сводится к тому, что облученный дозиметр нагревается и в процессе нагрева измеряется интенсивность свечения люминесценции. При исследовании термолюминесценции наблюдают за свечением твердого тела при его нагревании.

Для этого используют два метода: либо определяют интенсивность свечения как функцию времени нагревания (**t**), либо как функцию температуры фосфора (**T**). Эти способы представления связаны между собой зависимостью температуры фосфора от времени его нагрева формулой $T = q(t)$. Условия часто выбирают такими, чтобы эта функция выражалась прямой $T = T_0 + q \cdot t$, где **T₀** – начальная температура, **q** – константа скорости нагрева.

Для КТВ характерны максимумы (пики) I, II, III при определенных температурах (рис. 53). Появление пиков объясняется тем, что в твердом теле имеются дискретные метастабильные энергетические состояния.

В дозиметрии принято характеризовать фосфор значениями **T_{mi}**. При этом нагревание производится с постоянной скоростью **q = 1град/сек.**

В качестве параметров, характеризующих дозу, можно выбрать либо величину наибольшего пика (**t_{m3}**), либо величину **Q**, вычисляемую как площадь, ограниченную кривой и осью абсцисс (**светосумма**).

Таким образом различают **пиковый (T_{mi})** и **интегральный (Q)** способы измерения дозы.

Применение фосфора в интегрирующем дозиметре для индивидуального контроля связано с требованием отсутствия у дозиметра спада показаний во времени (феддинга). То есть, показания дозиметра не должны зависеть от времени в течении по крайней мере

месяца от начала облучения до проведения измерений. Только при $T > 200^{\circ}\text{C}$ фосфоры удовлетворяют этому требованию. Поэтому используют фосфоры, у которых при $T < 200^{\circ}\text{C}$ вообще нет пиков КТВ, однако это не всегда удается.

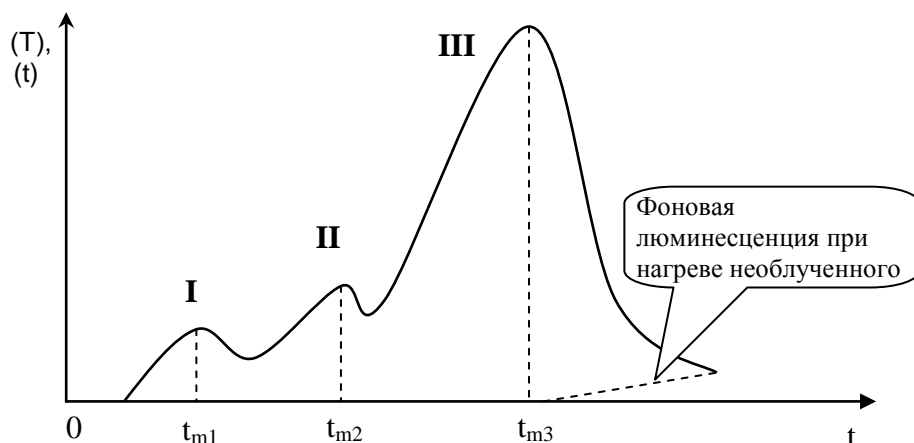


Рис.53. Кривая термического высвечивания (КТВ).

Под дозовой характеристикой фосфора подразумевается зависимость измеряемого параметра Q или (t_{mi}) от дозы D . Вид этой зависимости определяется энергетическим выходом термолюминесценции и определяется по формуле:

$$\eta = E/m \cdot D,$$

где, E – энергия, высвеченная фосфором с массой m , D – поглощенная доза.

В пределах доз, при которых η остается постоянной, дозовая характеристика имеет вид прямой. Для многих фосфоров дозовая характеристика на весьма протяженном участке от нескольких миллиард до 10^4 рад имеет линейный характер (рис.54).

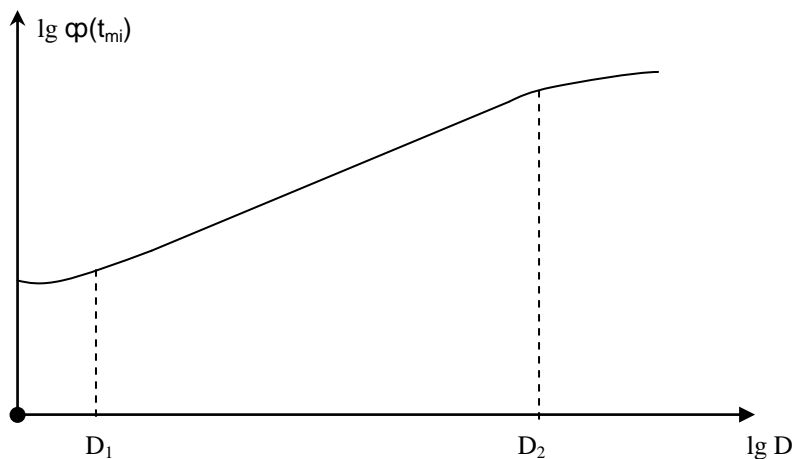


Рис.54. Дозовая характеристика фосфора.

Влияние времени облучения и мощности дозы на чувствительность ТЛД. Зависимость чувствительности ТЛД от дозы и мощности дозы излучения определяется двумя факторами: числом ловушек в фосфоре и глубиной их залегания.

Пусть фосфор имеет N электронных ловушек с одинаковой глубиной ϵ . Пусть далее, в некоторый момент времени после начала облучения оказалось заполненными n ловушек. Тогда в момент времени t пустыми будут $N-n$ ловушек. Заполнение ловушек электронами, освобожденными излучением, есть процесс статистический, поэтому число ловушек, заполняемых в единицу времени, пропорционально числу свободных ловушек $N-n$ и мощности дозы излучения P .

Однако вследствие теплового излучения часть электронов будет покидать ловушки. Выход термолюминесценции пропорционален числу заполненных ловушек.

Через достаточно большой промежуток времени после начала облучения устанавливается равновесие: число захваченных в единицу времени электронов ловушками равно числу освобожденных из ловушек электронов. Напомним, что интегральный выход термолюминесценции пропорционален числу заполненных ловушек. В условиях насыщения выход люминесценции определяется глубиной ловушек и мощностью дозы.

Чувствительность изменяется с изменением времени облучения от максимального значения до нуля, причем это изменение полностью обусловлено энергией теплового движения. При фиксированном времени облучения чувствительность не зависит ни от дозы ни от мощности дозы. Таким образом, **дозовая чувствительность дозиметра постоянна независимо от условий облучения. Этот случай является наиболее благоприятным с точки зрения практической дозиметрии.**

Затухание люминесценции. За время между облучением фосфора ионизирующим излучением и измерением термолюминесценции может уменьшиться число электронов в ловушках и измениться их распределение по ловушкам различного типа. Связанное с этим уменьшение светосуммы люминесценции получило название затухания люминесценции. Скорость опустошения ловушек убывает с течением времени по экспоненте, однако для каждого момента времени существует такая температура хранения люминофора, при которой скорость исчезновения центров F оказывается максимальной. С практической точки зрения в дозиметрии используют дозиметры имеющие спад показаний во времени (фединг) не менее нескольких месяцев и более.

Для снятия показаний с термолюминесцентных дозиметров облученный фосфор нагревают и регистрируют свечение термолюминесценции. Таким образом прибор для определения дозы состоит из нагревательного устройства, фотоэлектрического умножителя (ФЭУ) и электронной схемы преобразующей электрические сигналы в показания дозы. Нагревательное устройство и ФЭУ заключены в светонепроницаемую камеру. На рисунке 55 показана упрощенная блок-схема прибора для снятия дозы с термолюминесцентного дозиметра.

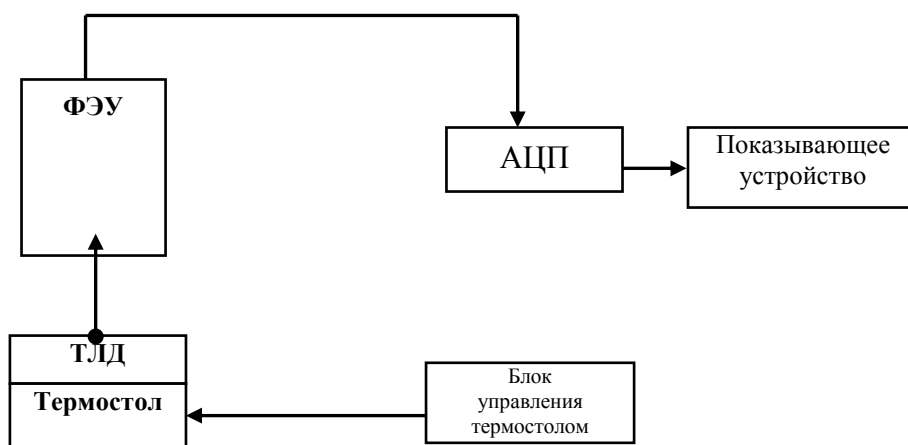


Рис.55. Блок-схема прибора для снятия дозы с ТЛД.

Основной недостаток ТЛД, это большой «ход с жесткостью», поэтому для его уменьшения используют выравнивающие фильтры. Обнуление дозиметра производится нагреванием до 400⁰С (отжиг), после чего дозиметр полностью теряет информацию о дозе.

Для практического применения в целях дозиметрии предложено около десяти различных фосфоров. Каждый из них имеет свои особенности, и применимость их в качестве ТЛД определяется выполнением следующих основных требований:

- а) чувствительность фосфора только к ионизирующему излучению;
- б) высокий выход люминесценции;

- в) линейная зависимость выхода люминесценции от дозы в возможно более широком интервале дозы;
- г) отсутствие затухания люминесценции (глубокие ловушки) в широком диапазоне температуры;
- д) малая зависимость чувствительности от мощности дозы и энергии ионизирующего излучения;
- е) подходящий спектр люминесценции;
- ж) дешевизна и возможность массового производства.

Основные типы люминесцентных дозиметров. Ниже дано описание наиболее распространенных или перспективных термолюминесцентных материалов.

Фтористый кальций CaF_2 . В ТЛД могут быть применены как природные соединения фтористого кальция, так и синтетические монокристаллы CaF_2 . Природный CaF_2 проявляет сильную радиотермолюминесценцию, однако основные параметры изменяются от образца к образцу. Кривые высвечивания имеют несколько максимумов; три главных находятся в интервалах температуры 70-100, 150-190 и 250-300°C.

Кривая высвечивания ТЛД на основе природного CaF_2 имеет пять максимумов с наибольшей высотой при 260°C. Показания линейны в пределах дозы от нескольких миллирентген до более чем 5000Р с погрешностью $\pm 2\%$. Измерение дозы производится по высоте четвертого пика, который достаточно стабилен.

Широкое распространение получают ТЛД на основе синтетического CaF_2 , активированного марганцем. Кривая высвечивания у этих дозиметров имеет только один максимум, обычно при температуре $T_0=260^\circ\text{C}$. Спектр термолюминесценции охватывает область от 4500 до 6000 Å с максимумом при 5000 Å. Эти кристаллы обладают малым затуханием люминесценции, так как имеют достаточно глубокие ловушки. Они теряют не более 10% запасенной энергии в течение первых 16 ч хранения; затем затухание составляет не более 1% в сутки. Чувствительность не зависит от мощности дозы но крайней мере до 7000 Р/мин.

Фтористый литий LiF . Этот тип фосфора имеет различные характеристики термолюминесценции в зависимости от природы и способа приготовления. Спектр термолюминесценции находится в пределах от 3800 до 5500 Å с максимумом около 4000 Å.

Нижний предел измерения дозы порядка **1-10 Р**. Световыход линейно зависит от дозы примерно до **700 Р**, затем становится пропорциональным примерно $D^{1.2}$ до значения 10^4 Р, после чего наступает эффект насыщения. Верхний предел, определяемый насыщением, - порядка 10^5 Р. Такое необычное поведение фосфора может быть вызвано побочными эффектами, например триболюминесценцией. По отношению к мощности дозы чувствительность остается постоянной, по крайней мере до значений порядка 10^3 Р/с. Затухание люминесценции составляет не более 5% после 48-часового хранения при температуре ниже 50°C; считается, что дозиметр LiF можно использовать при температуре окружающей среды от 0 до 60°C.

Сульфат кальция, активированный марганцем, CaSO_4 (Mn). Этот тип фосфора имеет простую кривую высвечивания с одним максимумом в районе 80-100°C. Фосфор может быть приготовлен в двух видах: либо в виде спрессованного порошка, либо в виде монокристалла. Способ приготовления влияет на значение пиковой температуры T_0 . Так, монокристалл имеет значение T_0 около 80°C, а порошок – около 100°C. Кроме того, монокристалл имеет очень небольшой пик около 235°C. Спектр термолюминесценции находится в пределах 4400—5900 Å с максимумом вблизи 5000 Å. Нижний предел измерения определяется десятками микрорентген. Верхний предел измерения около 10^4 Р. Низкая глубина ловушек приводит к заметной зависимости чувствительности дозиметра от мощности дозы.

Сульфат кальция, активированный самарием, CaSO_4 (Sm). Кривая высвечивания обычно имеет три максимума, причем средний пик очень слабый, а

последний содержит 70-90% всей светосуммы. Расположение пиков соответствует длинам волн 5600, 5950 и 6200 Å. Максимальный пик соответствует очень глубоким ловушкам ($T_0=400^\circ\text{C}$), что делает дозиметр устойчивым к высоким температурам. Однако без специальной обработки люминесценция заметно затухает в первоначальный момент. Чтобы избежать этого, необходимо перед измерением дозиметр прогреть. Пропорциональность световыхода наблюдается лишь при небольших значениях экспозиционной дозы (до 100 Р). Выше этого значения световыход растет несколько быстрее, чем доза, но затем наступает обычный эффект насыщения. Во всяком случае дозиметр применим в диапазоне дозы $10-10^4$ Р.

Наибольшее распространение в качестве чувствительных элементов термолюминесцентных дозиметров получили люминофоры LiF, CaF₂(Mn) и термолюминесцентные стекла.

Разработанные термолюминесцентные дозиметры на основе алюмофосфатных стекол (метод ИКС) имеют практические пределы измеряемой дозы $2 \cdot 10^3$ рад. Энергетическая зависимость чувствительности дозиметров ИКС с компенсирующими фильрами составляет $\pm 20\%$ для энергий фотонов выше 35 кэВ.

Разработки в области применения ТЛД направлены на повышение чувствительности, снижение ее энергетической зависимости, уменьшение фединга, автоматизацию процесса измерения. Исследования показывают применимость ТЛД для измерения дозы до 1 мрад. Фединг, определяемый потерей дозиметрической информации за 1 месяц при комнатной температуре лучшими дозиметрами на основе LiF, укладывается в пределы до 1 %, а на основе CaSO₄ – до 10%. Для ИКС фединг в течение месяца не обнаруживается. Один из способов уменьшения фединга – специальная температурная обработка дозиметра, снимающая второстепенные пики в спектре люминесценции.

5.4. Химический метод дозиметрии

Химические методы дозиметрии стали применяться сравнительно недавно. Этому способствовало применение мощных облучательных установок (с мощностью дозы до 10^8 р/мин) в сельском хозяйстве (воздействие на генетику растений), в пищевой промышленности (облучение различных продуктов и консервов с целью их длительного хранения), в металлургии (дефектоскопия), а также использование источников ионизирующих излучений в научных целях: измерение доз излучения при ядерных взрывах, в мощных кобальтовых установках и ускорителях заряженных частиц, в экспериментах по исследованию влияния излучения на различные вещества (исследование, их радиационной стойкости; физических и химических изменений, происходящих под действием излучений; поведения раковых опухолей под облучением и т. д.).

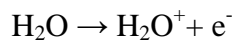
Ионизационные методы дозиметрии, обладая рядом практических преимуществ, имеют и существенные недостатки. Основные из них следующие. При измерении больших мощностей доз (порядка нескольких тысяч рентген) трудно обеспечить в ионизационной камере режим насыщения. При измерении больших интенсивностей излучений ухудшаются электрические свойства изоляции электродов, что значительно снижает точность измерения.

Поэтому стали разрабатываться другие способы для измерения излучений, основанные не на ионизации газа, а на других явлениях, происходящих в жидких, твердых и газообразных средах.

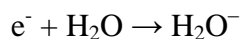
Химический метод дозиметрии основан на наблюдении необратимых химических изменений, производимых излучением в веществе. Продукты химических реакций определяются либо непосредственно по изменению цвета, либо косвенно, с помощью способов химического анализа (титрованием, измерением электропроводности,

спектрофотометрией и др.).

Химический метод дозиметрии основан на измерении выхода радиационно-химических реакций, протекающих под действием ионизирующих излучений. Принцип метода можно понять на примере жидкой химической системы, основным компонентом которой является вода. Под действием ионизирующих частиц от молекулы воды отрывается электрон и образуется катион по схеме:



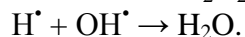
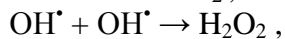
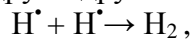
Освободившийся электрон захватывается нейтральной молекулой воды, и образуется анион:



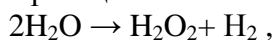
Молекулярные ионы H_2O^+ и H_2O^- неустойчивы и самопроизвольно распадаются:



В результате образуются химически активные свободные радикалы H^\bullet и OH^\bullet , которые оказывают определенное воздействие на растворенные в воде вещества. Чем больше плотность ионизации, тем выше концентрация свободных радикалов вдоль пути ионизирующей частицы. Свободные радикалы перемещаются из мест своего образования в результате диффузии, стремясь равномерно распределиться по всему облучаемому объему. Часть из них, однако, реагирует друг с другом:



Те свободные радикалы, которые избежали рекомбинации, в дальнейшем реагируют с растворенным веществом. Итак, под действием излучения в воде одновременно идут по крайней мере две реакции:

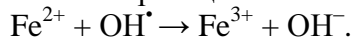


Такова упрощенная схема действия излучения на воду. В действительности процессы, происходящие в воде в результате облучения, разнообразнее и сложнее. Конечный результат воздействия излучения определяется химическими реакциями, протекающими в присутствии свободных радикалов. Количественно результат воздействия излучения оценивается по радиационно-химическому выходу. *Под выходом реакции понимают число характерных превращений на 100 эВ поглощенной энергии (число вновь образованных атомов, ионов и т. п.).* Если выход не зависит от скорости поглощения энергии и от суммарной поглощенной энергии, то такую систему можно использовать для определения поглощенной дозы.

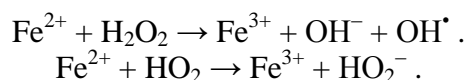
Радиационно-химические превращения могут происходить не только в водных растворах, но и в других жидких или твердых химических системах. **Из жидких химических дозиметров наиболее широко применяют ферросульфатный и цериевый.**

Ферросульфатный дозиметр. Раствор соли FeSO_4 в разбавленной серной кислоте H_2SO_4 – наиболее распространенная химическая система, применяемая для дозиметрии ионизирующих излучений; она основана на свойстве ионов двухвалентного железа Fe^{2+} окисляться под действием радиации до трехвалентного Fe^{3+} .

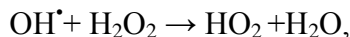
В необлученном растворе в результате электролитической диссоциации присутствуют ионы двухвалентного железа Fe^{2+} . Под действием ионизирующих излучений происходит радиационно-химическое разложение воды с образованием свободных радикалов H^\bullet и OH^\bullet . Радикалы OH^\bullet активно участвуют в окислении ионов двухвалентного железа до трехвалентного по реакции:



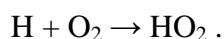
Возможны и другие реакции окисления:



Группа HO_2 образуется либо в реакции между радикалом OH^\bullet и перекисью водорода:



либо в результате непосредственного соединения атомарного водорода и молекулярного кислорода:



Число образовавшихся в результате облучения и завершения всех реакций ионов трехвалентного железа Fe^{3+} и служит мерой поглощенной энергии. В качестве стандартного ферросульфатного дозиметра принимают следующий состав: 2 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 3 г NaCl , 110 см³ концентрированной H_2SO_4 , растворенные в дистиллированной воде, на 5 л дозиметрического раствора. Раствор разливают в прозрачные ампулы, которые затем помещают в поле излучения для определения дозы. Появление ионов трехвалентного железа характеризуется изменением оптической плотности раствора. Максимум поглощения в спектре видимого света приходится на длину волны 3050 Å.

Энергия ΔE , поглощенная в системе в результате облучения, определяется соотношением:

$$\Delta E = M(S_{\text{обл}} - S_{\text{чист}}),$$

где $S_{\text{обл}}$ и $S_{\text{чист}}$ – оптическая плотность облученного и необлученного растворов;

M – постоянный коэффициент, зависящий от свойств дозиметра и условий облучения.

Обычно оптическая плотность определяется по отношению к участку спектра длиной волны 3050 Å с помощью специальных спектрофотометров. Спектрофотометр измеряет отношение интенсивности падающего и прошедшего через раствор света. Пусть I_0 и I – соответственно интенсивность падающего света и света, прошедшего через облученный раствор, а I'_0 и I' – соответствующие интенсивности света для необлученного раствора;

Тогда

$$S_{\text{обл}} - S_{\text{чист}} = \lg(I'_0 I / I I_0) = \epsilon Cl,$$

где, l – толщина слоя раствора, см; C – концентрация ионов трехвалентного железа, моль/л;

ϵ – коэффициент экстинкции, зависящий от температуры и равный 2174 л/(моль·см) для 24°C. Величина ϵ имеет такое значение при определении концентрации ионов Fe^{3+} по поглощению света с длиной волны 3050 Å.

Изменяя оптическую плотность S , можно определить концентрацию ионов C . Зная концентрацию образованных ионов и радиационно-химический выход, легко определить поглощенную дозу излучения в растворе. При неизменной интенсивности падающего света $I_0 = I'_0$ и поглощенная энергия равна δ .

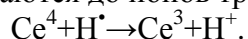
$$\Delta E = M \lg(I/I_0).$$

Коэффициент M включает в себя величину радиационно-химического выхода для данной системы.

Для стандартного ферросульфатного дозиметра радиационный выход по отношению к выходу ионов трехвалентного железа можно принять $G = 15,6 \pm 0,5$ на 100 эВ поглощенной энергии при насыщении раствора кислородом. Основным компонентом ферросульфатного дозиметра является вода, и эффективный атомный номер по поглощению фотонного излучения для раствора близок к эффективному атомному номеру воды, а следовательно, и к живой ткани. Дозиметр практически не имеет «хода с

жесткостью» в диапазоне энергий 100 кэВ – 2 МэВ. Ферросульфатный дозиметр пригоден для измерения дозы излучения от 2000 до 40 000 рад. При больших значениях дозы наблюдается уменьшение выхода за счет уменьшения в растворе кислорода. Выход дозиметра остается постоянным при значении мощности дозы до нескольких сот рад в секунду. Верхний предел по мощности дозы лежит, по-видимому, выше 10^5 рад/с. Ферросульфатный дозиметр чувствителен к органическим примесям, требует насыщения кислородом и применения химически чистых веществ.

Цериевый дозиметр. В дозиметре этого типа используется раствор сернокислого церия в 0,8N растворе H_2SO_4 . В отличие от предыдущей системы, здесь ионы четырехвалентного церия восстанавливаются до ионов трехвалентного церия по реакции:



Максимум поглощения света трехвалентным церием происходит при длине волны 3200 Å. Выход дозиметра $G = 2,54$ и не зависит от концентрации ионов четырехвалентного церия в пределах от $3,2 \cdot 10^{-5}$ до $3,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Дозиметр нечувствителен к содержанию кислорода. Будучи менее чувствительным цериевый дозиметр измеряет большую дозу, чем сульфатный. Он пригоден для измерения дозы порядка 10^6 рад. Его верхний предел по мощности дозы также выше, чем у ферросульфатного дозиметра.

Известно значительное число различных веществ, изменяющих свою окраску в результате окислительных или восстановительных реакций. Например, водный раствор метиленового голубого обесцвечивается под действием окислительных продуктов разложения воды (радикалы OH^{\bullet}), так и под действием восстановительных продуктов (радикал OH^{\bullet}). При одновременном действии тех и других продуктов обесцвечивание оказывается незначительным. Выход реакции существенно повышается, если в растворе присутствуют вещества, являющиеся хорошими акцепторами радикала OH^{\bullet} или H^{\bullet} . Кислород – хороший акцептор радикала OH^{\bullet} , а такие вещества, как гидрохинон, глюкоза, глицерин, являются акцепторами радикала OH^{\bullet} . Лишая раствор молекулярного кислорода или, наоборот, насыщая его кислородом, добавляя те или иные вещества, можно получить обратимую или необратимую реакцию на воздействие излучения. Изменение окраски метиленового голубого пропорционально поглощенной в растворе энергии, и это позволяет использовать его для дозиметрических целей.

Если краситель растворить в горячей воде и добавить в него около 10% желатины, то после охлаждения получится гель – студенистое вещество, сохраняющее свою форму. Под действием ионизирующего излучения в таком растворе идет восстановительная реакция, приводящая к изменению окраски. Изменение плотности окраски в каждом элементе объема внутри геля связано с поглощенной дозой излучения в этом же элементе объема. Разрезая гель на части и исследуя степень обесцвечивания каждой части, можно получить пространственное распространение поглощенной дозы.

Для дозиметрических целей успешно используются тонкие поливинилхлоридные пленки, в состав которых входит краситель. Поливинилхлорид имеет формулу $(CH_2=CHCl)_x$. Под действием ионизирующих излучений выделяется HCl , которая действует на краситель и изменяет цвет пленки. При добавлении метиленового голубого цвет пленки с увеличением дозы изменяется от первоначального фиолетового до голубого и далее желто-оранжевого.

Толщина пленок может составлять сотые доли миллиметра, при такой толщине пленочный дозиметр не искажает поля излучения и практически не имеет угловой зависимости. Пленочные химические дозиметры эффективны для измерений большой дозы – от $5 \cdot 10^3$ до 10^7 Р (рад).

Разновидностью химических дозиметров, важных в практическом отношении, являются обычные прозрачные стекла. Прозрачное стекло под действием ионизирующих излучений темнеет, и оптическая плотность потемнения в некотором интервале дозы пропорциональна поглощенной энергии. Для дозиметрических целей

используют небольшие кусочки специальных сортов стекла толщиной несколько миллиметров. Стекланные дозиметры обладают следующими особенностями. Потемнение сильнее сказывается для более коротковолнового участка видимого света. Потемнение облученного стекла уменьшается с течением времени хранения и тем сильнее, чем выше температура хранения. Прогрев стекла при температуре 100–150°C сразу же после облучения стабилизирует плотность потемнения, хотя и уменьшает ее величину. Прогрев стекла при температуре 400–500°C приводит к полному его просветлению, и его можно использовать повторно для дозиметрии.

Стекланные дозиметры можно использовать до дозы 10^5 Р (бэр). Они имеют значительную энергетическую зависимость чувствительности в области низких энергий фотонов, если не принять специальных мер для ее компенсации.

Многие **хлорсодержащие углеводороды** (хлороформ, четыреххлористый углерод, тетрахлорэтилен и др.) реагируют при облучении их рентгеновскими или γ -лучами и разлагаются с выделением соляной кислоты, выход которой увеличивается ($G=6\ 000$) в насыщенных водных растворах хлорированных углеводородов. Имея высокую чувствительность к радиации, указанные углеводороды обладают и нежелательными свойствами для дозиметрии: они недостаточно термически устойчивы, радиационные выходы их зависят от изменения мощности дозы и температуры, они чувствительны к незначительным примесям и т. д. Однако некоторые отрицательные свойства хлорсодержащих углеводородов можно частично или полностью устранять, вводя в раствор с оптимальной концентрацией стабилизирующие агенты (резорцин, этиловый спирт). Но при этом значительно уменьшается выход реакции (до $M=90$), которого достаточно для измерения дозы от γ -излучения в нужных диапазонах (от 50 до 500 рад и от 500 до 5 000 рад).

Такие двухфазные дозиметрические системы (например, система из водного раствора красителя – бромкрезола пурпурного, насыщенного хлороформом, стабилизированная резорцином) в широких пределах дозы сохраняют достаточную термостойкость, незначительно зависят от мощности дозы и температуры и не изменяют своего состава при длительном хранении. Спектральная зависимость, выявляющаяся при энергиях менее 800 кэв, устраняется благодаря использованию фильтра из соответствующего материала (эквивалентного толщине в 0,5 мм свинца), который поглощает компоненты с низкой энергией.

Химический дозиметр двухфазной системы тетрахлорэтилен в водном растворе бромкрезола пурпурного с антиокислителем резорцином по сравнению с аналогичной системой хлороформ – ингибитор – краситель имеет более высокую термическую стойкость (температура кипения тетрахлорэтлена 119° С, а хлороформа – 59,5°С) и радиационную чувствительность (высокий выход G). Эти свойства позволяют изготовить дозиметр для регистрации γ -излучения в широком диапазоне доз: от 10 до 10^6 рад (в зависимости от соотношения компонентов).

Иногда вместо двухфазных дозиметров хлорированный углеводород – стабилизатор – краситель применяют однофазные системы: хлорированный углеводород – краситель и др. Однофазный дозиметр, содержащий хлороформ или тетрахлорэтилен, разведенный в водном растворе бромкрезола пурпурного, имеет некоторые преимущества перед дозиметром двухфазной системы: высокую термоустойчивость и независимость от спектра излучения в интервале от 80 кэв до 1,2 Мэв. Основным недостатком этой системы заключается в слабом выходе реакции (от 15 до 20).

В описанных химических дозиметрах выход кислоты определяется титрованием щелочи NaOH, содержащей такую же концентрацию бромкрезола пурпурного, как и в жидкости, используемой в дозиметре. Затем определяют изменение pH при помощи цветомера или спектрофотометра.

Для грубой оценки дозы можно визуально наблюдать за изменением окраски водного раствора красителя – бромкрезола пурпурного, насыщенного каким-либо

хлорсодержащим углеводородом, от пурпурной до желтой.

Растворы полистирола в четыреххлористом углероде и полиизобутилена в органических растворителях используются для измерения поглощенных доз в диапазонах 10^2 – 10^4 рад и 10^3 – 10^{10} рад соответственно.