УДК 620.179.15:539.1.074

## ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕН В ВЫСОКОДОЗНОЙ ЭПР-ДОЗИМЕТРИИ ДЛЯ КОНТРОЛЯ РАДИАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

# © 2019 г. И.И. Мильман<sup>1,2\*</sup>, А.И. Сюрдо<sup>1,2</sup>, Р.М. Абашев<sup>1,2</sup>, А.Н. Цмокалюк<sup>2</sup>, Н.Е. Берденев<sup>2</sup>, Е.Н. Агданцева<sup>2</sup>, М.А. Попова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, Россия 620108 Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской,18 <sup>2</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Россия 620002 Екатеринбург, Мира, 19 \*E-mail: milmanii@imp.uran.ru

> Поступила в редакцию 04.07.2019; после доработки 14.08.2019 Принята к публикации 15.08.2019

Приведен краткий перечень основных направлений в радиационных технологиях, использующих ионизирующие излучения в широком диапазоне доз и энергий. Обоснована необходимость контроля доз в облучаемых объектах и диагностики полей излучений. Отмечено, что в мировой практике эти задачи решаются с помощью дозиметрических ЭПРсистем и детекторов на основе L-α-аланина. На примере проведения радиационной стерилизации изделий медицинской техники излучением ускорителя электронов получена серия экспериментальных результатов, подтверждающих возможность применения политетрафторэтилена в качестве детектора дозиметрических ЭПР-систем для контроля радиационных технологий.

*Ключевые слова*: политетрафторэтилен, электронный парамагнитный резонанс, L-α-аланин, эталонные дозиметры, рабочие дозиметры, ионизирующее излучение.

DOI: 10.1134/S0130308219110016X

#### введение

В настоящее время исследования и технологические разработки в области радиационной технологии (РТ) проводятся в следующих основных направлениях: радиография и интроскопия, включая крупногабаритные объекты, модификация материалов, исследование радиационного старения и разрушения материалов, стерилизация медицинских изделий, радиационная обработка пищевых продуктов, диагностика и терапия злокачественных новообразований и неопухолевых заболеваний, обеззараживание токсичных отходов производства. Многие из этих направлений используют гамма-изотопные источники и пучки электронов, получаемые с помощью электронных ускорителей. В зависимости от решаемых задач в РТ используют электроны с энергиями до 50 МэВ, при этом требуемая доза облучения может находиться в пределах 0,5 — 10<sup>6</sup> Гр [1, 2]. Существенно более широкая номенклатура видов ионизирующих излучений используется в ядерной медицине. Для лучевой терапии наиболее эффективны высокоэнергетические протоны, ускоренные ионы углерода, водорода, гелия и кислорода с энергиями до 400 МэВ, а доставляемые в мишень дозы за цикл фракционного облучения не превышают 2 Гр [3—5]. Лучевая терапия быстрыми нейтронами (6,3 МэВ) начинает входить в арсенал методов ядерной медицины [6].

Неотъемлемой частью РТ во всех ее применениях является дозиметрический контроль, наиболее жесткие требования к которому предъявляются при модификации материалов, стерилизации медицинских изделий, радиационной обработке пищевых продуктов, диагностике и терапии. В современных дозиметрических системах, предназначенных для регистрации фотонных и корпускулярных излучений в широком интервале доз и энергий, используются ионизационные камеры, полупроводниковые и сцинтилляционные детекторы, радиохромные пленки, термолюминесцентные и оптически стимулированные детекторы, особое место занимают дозиметрические системы, основанные на измерении электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [7—11]. ЭПР-спектрометрия, как метод радиационной дозиметрии, была предложена несколько десятилетий назад. В основе метода лежит зависимость величины сигнала ЭПР от связанной с поглощенной дозой концентрацией неспаренных электронов, образующихся под действием ионизирующих излучений во многих материалах. Достоинством метода является высокая точность, неразрушающее считывание информации, возможность многократного использования одного и того же детектора без влияния на сигнал.

За рубежом аланиновая ЭПР-дозиметрия обеспечивается специализированными, высокопроизводительными ЭПР-спектрометрами с комплектами аттестованных L-α-аланиновых детекторов. Так, например, аланиновая дозиметрическая ЭПР-система MS 5000 (Magnettech GmbH, Берлин, Германия), работающая на частоте 9,2—9,6 ГГц, в диапазоне больших доз от 0,5 до более чем 200 кГр, затрачивает на одно измерение 10 с. В диапазоне низких доз, менее 1 до 20 Гр, время измерения возрастает до 120 с [12]. Вместе с тем хорошо известно, что практически все направления в РТ связаны с необходимостью проведения большого объема относительных и абсолютных измерений параметров радиационного процесса. Это особенно четко сформулировано в требованиях международных стандартов на проведение радиационной стерилизации медицинской техники и пищевых продуктов [13—15]. В этих же документах рекомендовано применение ЭПР-дозиметрии и определен порядок передачи единиц поглощенной дозы вторичным эталонам или рабочим детекторам ионизирующих излучений. В России ЭПР-дозиметрия не получила широкого распространения из-за отсутствия специализированного оборудования. Тем не менее некоторые задачи РТ могут быть решены с помощью имеющихся в стране исследовательских ЭПР-спектрометров при наличии детекторов из доступного, недорогого материала с налаженной технологией изготовления, близкого по параметрам с ЭПР-детектором на основе L-α-аланина.

Цель данной работы — выбор и исследование ЭПР-дозиметрического материала, пригодного для изготовления вторичного эталона или рабочего детектора при выполнении рутинных измерений в радиационных технологиях на основе ускорителей электронов, в том числе в технологии стерилизации одноразовых медицинских изделий и продуктов питания. Актуальность темы продиктована тем, что практически все направления в РТ связаны с необходимостью проведения большого объема относительных и абсолютных измерений доз. Требуется доступный и недорогой материал с налаженной технологией изготовления, близкий по физическим свойствам к L-α-аланину.

#### МЕТОДИКА И ОБРАЗЦЫ

В качестве объекта исследования выбран политетрафторэтилен (ПТФЭ) —  $(C_2F_4)_n$  производства АО «ГалоПолимер», Россия. Этот материал называется также фторопластом-4 или тефлоном. В предварительных исследованиях было обнаружено, что в образцах ПТФЭ образуются парамагнитные центры, регистрируемые в спектрах ЭПР. При этом было установлено, что затухание сигнала ЭПР не превышало 2 % за год хранения при нормальных условиях. Возможность применения ПТФЭ в дозиметрических ЭПР-системах обсуждается также зарубежными исследованиям [16—20]. Обоснованием выбора объекта исследования являлись уникальные свойства ПТФЭ: химическая инертность, высокая температура разложения (415 °C), доступность и возможность создания воспроизводимых геометрических форм детекторов с помощью механической обработки. При выборе материала, в плане расширения его практического применения, учитывались его анизотропность, тканеэквивалентность и биологическая совместимость. Параллельно с ПТФЭ-детекторами, в тех же экспериментальных условиях измерялись ЭПР-спектры некалиброванных L- $\alpha$ -аланиновых детекторов в виде пленок фирмы Kodak, признанных Международным Агентством по Атомной Энергии (IAEA) стандартными ЭПР-детекторами для измерения [9].

Исследуемые образцы детекторов на основе ПТФЭ представляют собой цилиндры высотой 1 см и диаметром 1,5 мм. Облучение образцов производилось в центре радиационной стерилизации Уральского федерального университета, включающем линейный ускоритель электронов UELR-10-10S на 10 МэВ и конвейерную линию подачи продуктов в позицию облучения. Измерения спектров ЭПР проводились с помощью ЭПР-спектрометра ELEXSYS E500. В качестве первичного эталона поглощенной дозы электронного излучения для передачи единиц поглощенной дозы аланиновым и ПТФЭ-детекторам (рабочим эталонам) использовался межгосударственный стандартный образец (МСО) поглощенной дозы фотонного и электронного излучений (сополимер с феназиновым красителем) СО ПД(Ф)Р-5/50 с погрешностью аттестации не более ±7 %, при *P*=0,95; №1735:2011 в Реестре МСО. Облучение и измерения ЭПРсигналов проводились при комнатной температуре. Рабочая частота спектрометра была равной 9,88 ГГц, мощность излучения 2 мВт, амплитуда модуляции 6 Гс, диапазон изменения магнитного поля от 10 до 150 Гс. Величина сигнала ЭПР, связанная с поглощенной дозой облучения, оценивалась по максимальной амплитуде и по площади производной спектра поглощения в относительных единицах.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показан контейнер для облучения, транспорта и хранения L-α-аланиновых (полоска) и ПТФЭ-детекторов (*I* и *2*). Здесь же показана окрашенная излучением пленка эталонного детектора СО ПД(Ф)Р-5/50 (3).



Рис. 1. Контейнер для облучения, транспорта и хранения аланиновых (1) и ПТФЭ-детекторов (2). Стрелкой отмечена окрашенная излучением пленка эталонного образца СО ПД(Ф)Р-5/50 (3).

Принятая методика обработки спектра в ЭПР-дозиметрии предусматривает два варианта: по амплитуде самого высокого пика первой производной сигнала поглощения H или по площади под ее кривой  $S_1 + S_2$ . На рис. 2 представлены оба варианта обработки спектра на примере ЭПР-спектра ПТФЭ-детектора.



Рис. 2. Параметры ЭПР-сигнала ПТФЭ-детектора при дозе облучения 12,2 кГр: *H* — высота, *S*<sub>1</sub> + *S*<sub>2</sub> — площадь, *B*<sub>0</sub> — величина резонансного магнитного поля.

В табл. 1 приведены параметры ЭПР-сигналов ПТФЭ-детектора в диапазоне доз облучения 12,2—66,6 кГр. Рассчитанное значение *g*-фактора или фактора Ланде по среднему значению величины резонансного магнитного поля  $B_0$  оказалось 2,018. Оно близко к известному из литературы значению 2,016 для облученного ПТФЭ [19]. Это свидетельствует о том, что в указанном диапазоне доз не происходит структурных изменений детектора, влияющих на его электронные свойства.

	P 1	· · · · · · · · · · ·	·····	
№	<i>D<sub>n</sub></i> , кГр	Н, о.е.	$S_1 + S_2$ , o.e.	<i>B</i> <sub>0</sub> , Γc
1	12,2	21,9	286,2	3494,0
2	23,5	40,5	530,9	3494,5
3	34,0	58,2	770,6	3493,7
4	45,6	71,3	962,1	3493,0
5	54,9	83,0	1104,1	3492,6
6	66,6	102,1	1364,5	3492,5

Доза облучения и параметры ЭПР-сигналов ПТФЭ-детектора

Данные табл. 1 использованы для построения зависимости величины сигнала ЭПР от дозы облучения ПТФЭ-детектора, построенные по пику H(1) и площади  $(S_1 + S_2)(2)$ , рис. 3.



Рис. 3. Величина сигнала ЭПР, построенная по пику H(1) и площади  $(S_1 + S_2)(2)$ , от дозы облучения ПТФЭ-детектора.

В табл. 2 приведены параметры ЭПР-сигналов аланинового детектора в диапазоне доз облучения 12,2—66,6 кГр.

доза облучения и параметры этгг-сигналов аланинового детектора					
N₂	<i>D<sub>n</sub></i> , кГр	Н, о.е.	<i>B</i> <sub>0</sub> , Γc		
1	12,2	35,1	3521,0		
2	23,5	57,7	3545,0		
3	34,0	87,8	3520,9		
4	45,6	112,2	3542,0		
5	54,9	131,5	3522,0		
6	66,6	150,8	3445,1		

### 

Типичный ЭПР-сигнал облученного L-α-аланинового детектора приведен на рис. 4.

Рассчитанное значение g-фактора составило 2,002, что близко к g-фактору свободного электрона. Дозовая зависимость величины сигнала ЭПР для L-α-аланинового детектора, построенная по максимальному пику, приведена на рис. 5.

Таблица 1

Таблица 2



Рис. 4. ЭПР-сигнал L-α-аланинового детектора при дозе 12,2 кГр; *H* — высота.



Рис. 5. Зависимость величины сигнала ЭПР от дозы облучения аланинового детектора.

Одним из важных этапов проведения радиационной стерилизации изделий медицинской техники и продуктов питания является установление распределения поглощенной дозы на



поверхности транспортной тары вдоль направления сканирования электронного пучка и определение ширины развертки. Под шириной развертки понимается расстояние между точками кривой распределения поглощенной дозы на поверхности транспортной тары, в которой коэффициент неравномерности не должен превышать величины  $R = D_{\text{max}} / D_{\text{min}}$ , где  $D_{\text{max}}$  и  $D_{\text{min}}$  — максимальные и минимальные дозы. Для измерения коэффициента неравномерности распределения поглощенной дозы в реальных условиях ПТФЭ- и аланиновые ЭПР-детекторы размещались от края до края на поверхности транспортной тары вдоль направления сканирования через 3 см друг от друга, как это показано на рис. 6.

Результаты измерения неравномерности распределения поглощенной дозы на поверхности контейнеров представлены на рис. 7.

Рис. 6. Схема расположения ПТФЭ- (*a*) и L-α-аланиновых (*б*) детекторов на поверхности транспортного контейнера (*в*). Стрелками показано направление движения контейнера (*г*) и развертка электронного пучка (*д*).



Рис. 7. Распределение поглощенной дозы по поверхности транспортной тары: *1* — L-α-аланиновый детектор, *2* — ПТФЭ-детектор.

Данные рис. 7 использовались для расчета коэффициента неравномерности поглощенной дозы R по поверхности транспортной тары. При использовании L- $\alpha$ -аланинового ЭПРдетектора величина R оказалась равной 1,09, а для ПТФЭ-детектора — 1,08. Обе величины укладываются в нормативные требования [13]. Как видно из рис. 7, максимальное значение дозы на поверхности транспортной тары приходится на ее геометрический центр при нормальном положении электронного пучка относительно сканируемой поверхности. Поскольку измеренный коэффициент неравномерности не превышает нормативных требований, можно сделать вывод об удовлетворительной работе системы развертки электронного пучка, обеспечивающей сокращение времени сканирования центральной части поверхности транспортной тары относительно ее периферийных участков.

Результаты проведенных исследований, представленные на рис. 3 и 5, характеризуются линейной зависимостью величины сигнала ЭПР в диапазоне доз 10—50 кГр, отсутствием нулевого сигнала и деградации электронных свойств ПТФЭ- и аланиновых детекторов. Параметры измеренных спектров полностью совпали с имеющимися в литературе, в том числе и для ПТФЭ-детекторов зарубежного происхождения [19]. Поскольку облучение детекторов осуществлялось путем многократного прохождения зоны облучения в течение нескольких часов, линейность дозовых характеристик ПТФЭ- и L- $\alpha$ -аланиновых детекторов характеризует качество транспортной системы и временную стабильность тока пучка. Действительно, нестабильность перемещения облучаемых детекторов в зоне облучения, обусловленная возможными механическими колебаниями транспортной системы, или временной дрейф тока пучка приводили бы к отклонению от линейности дозовой зависимости как для ПТФЭ, так и L- $\alpha$ -аланиновых детекторов. Таким образом, контроль линейности дозовых характеристик обеспечивает воспроизводимость условий проведения радиационной стерилизации.

Особенно важным для практического применения оказалось то, что образцы ПТФЭ-детекторов изготавливались в лабораторных условиях в требуемом количестве из доступного материала. Таким детекторам могла быть придана любая воспроизводимая геометрическая форма, согласованная с конструкцией резонатора ЭПР-спектрометра любого типа. Выход ЭПР-сигнала может регулироваться как путем увеличения массы ПТФЭ-детектора, так увеличением мощности высокочастотных колебаний с 2 до 4 мВт интенсивность ЭПР-сигнала возрастала в два раза.

Дозиметрические ЭПР-системы с использованием ПТФЭ оказываются особенно полезными при подготовке к аудиторскому контролю радиационных технологий, требующему большого объема измерений параметров излучения и оценок распределений доз в облучаемом объекте и окружающем пространстве.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диапазоне доз, рекомендуемом для стерилизации одноразовых медицинских изделий и пищевых продуктов, выполнены калибровочные облучения ПТФЭ- и аланиновых детекторов с измерением соответствующих ЭПР-спектров. Облучения производились с помощью промышленного ускорителя электронов совместно с эталонными пленочными дозиметрами. Полученные результаты калибровки доказывают возможность применения ПТФЭ-детекторов в качестве рабочих детекторов ЭПР-дозиметров для повседневного контроля и диагностики качества радиационных технологий с использованием электронных ускорителей.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема «Экспертиза», № АААА-А19-119062590007-2).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hamm R.W., Hamm M.E. (ed.). Industrial accelerators and their applications. London: World Scientific, 2012. 420 p.

2. *Trojanowicz M., Bobrowski K., Szreder T., Bojanowska-Czajka A.* Gamma-ray, X-ray and electron beam based processes / Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment. Academic Press, 2018. P. 257–331.

3. *Tessonnier T., Mairani A., Brons S., Haberer T., Debus J., Parodi K.* Experimental dosimetric comparison of <sup>1</sup>H, <sup>4</sup>He, <sup>12</sup>C and <sup>16</sup>O scanned ion beams // Physics in Medicine and Biology. 2017. V. 62. P. 3958—3982.

4. Durante M., Paganetti H. Nuclear physics in particle therapy: a review // Reports on Progress in Physics. IOP Publishing. 2016. V. 79. Article ID 096702. 59 p.

5. Suita H., DeLaney T., Goldberg S., Paganetti H., Clasie B., Gerweck L., Niemierko A., Hall E., Jacob Flanz J., Hallman J., Trofimov A. Proton vs carbon ion beams in the definitive radiation treatment of cancer patients // Radiotherapy and Oncology. 2010. V. 95. P. 3—22.

6. Scharmann A. Past and Present of ESR in Radiation Applications // Applied Radiation and Isotopes. 1996. V. 47. No. 11/12. P. 110–117.

7. *Ravotti F.* Dosimetry Techniques and Radiation Test Facilities for Total Ionizing Dose Testing // IEEE Transaction on Nuclear Science. 2018. V. 65. No. 8. P. 1440–1464.

8. *Gallo S., Iacoviello G., Bartolotta A., Dondi D., Panzeca S., Maurizio Marrale M.* ESR dosimeter material properties of phenols compound exposed to radiotherapeutic electron beams // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2017. V. 407. P. 110–117.

9. *Bailiff I.K., Sholom S., McKeever S.W.S.* Retrospective and emergency dosimetry in response to radiological incidents and nuclear mass-casualty events: A review // Radiation Measurements. 2016. V. 94. P. 83—139.

10. Aydas C., Cam S.T. Identification of irradiated foodstuffs using ESR microwave saturation // Applied Radiation and Isotopes. 2017. V. 122. No. 4. P. 14–20.

11. Aleksieva K.I., Nicola D., Yordanov N.D. Various approaches in EPR identification of gamma-irradiated plant foodstuffs: A review // Food Research International. 2018. V. 105. P. 1019–1028.

12. Bench-top ESR spectrometer. Электронный ресурс. URL: http://www.magnettech.de/ (дата обращения 7.04.2019).

13. ISO 11137-3-2017. Sterilization of health care products — Radiation — Part 3: Guidance on dosimetric aspects of development, validation and routine.

14. Guidelines for the development, validation and routine of industrial radiation processed. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2013. 148 p. (IAEA radiation technology series, ISSN 2220-7341; no. 4)

15. ISO/ASTM 51431:2005. Practice for dosimetry in electron beam and x-ray (bremsstrahlung) irradiation facilities for food processing.

16. Judeikis H.S., Hedgpeth H., Siegel S. Free radical yields in polytetrafluoroethylene as the basis for a radiation dosimeter // Journal of Radiation Research. 1968. V. 35. No. 2. P. 247–262.

17. Wu Y., Chengyue Sun C., Wu Y., Xing Y., Guo B., Wang Y., Sui Yu. The degradation behavior and mechanism of polytetrafluoroethylene under low energy proton irradiation // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2018. V. 430. P. 47—53.

18. Furuta M., Matsugaki A., Nakano T., Hirata I, Kato K., Oda T., Sato M., Okazakie M. Molecular level analyses of mechanical properties of PTFE sterilized by Co-60 γ-ray irradiated for clinical use // Radiation Physics and Chemistry. 2017. V. 139. P. 126–131.

19. Vehar D.W., Griffin P.J., Quirk T. EPR/PTFE Dosimetry for Test Reactor Environments // Journal of ASTM International. 2012. V. 9. No. 5. P. 1—11.

20. Azorin J., Rivera T., Solis T. A new ESR dosimeter based on polytetrafluoroethylene // Applied Radiation and Isotopes. 2000. V. 52. P. 1243—1245.