

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA CHẤT NHẠY HÓA BỨC XẠ ĐỐI VỚI HỆ ĐO LIỀU ETANOL CLOBENZEN (ECB)

Phạm thị thu hồng, đoàn bình, lê quang thành,
nguyễn nguyệt diệu và nguyễn quốc hiến

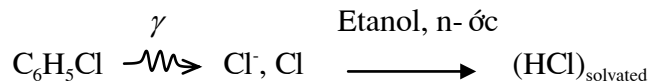
Trung tâm Nghiên cứu và Triển khai Công nghệ Bức xạ
202A Đường 11, P. Linh xuân, Q. Thủ Đức, Tp. HCM.
Email: hongphamkado@gmail.com

Tóm tắt: Một số chất nhạy hóa bức xạ nh- chloroform (CF), trichlorobenzen (TCE), diclobenzen (DCB) đ-ợc thêm vào dung dịch liều kế ECB nhằm tăng độ nhạy của hệ liều kế đo trong dải liều thấp từ 1 đến 7 kGy. Tổng nồng độ của chất nhạy hóa bức xạ và Clorobenzen (CB) trong dung dịch liều kế là 24 % (v/v). ảnh h-ởng của các chất nhạy hóa bức xạ đối với hệ đo liều ECB đ-ợc khảo sát thông qua độ dẫn điện của dung dịch liều kế đo bằng ph-ơng pháp độ dẫn điện tần số cao (Oscillometry) và hiệu suất hóa học bức xạ G_{HCl} đ-ợc xác định dựa trên hàm l-ợng HCl sinh ra trong dung dịch liều kế sau chiếu xạ. Giá trị G_{HCl} của các hệ ECB biến tính với tỉ lệ CB/CF, CB/TCE, CB/DCB: 50/50 t-ơng ứng là $\sim 2,51$; $\sim 1,68$; $\sim 0,74 \mu M/J$ và liều kế bạc dicromat (SD) đ-ợc dùng làm hệ liều kế chuẩn để đo liều hấp thụ với sai số $\pm 5\%$.

Từ khóa: chiếu xạ, chất nhạy hóa bức xạ, độ nhạy, độ dẫn điện tần số cao, hiệu suất hóa học bức xạ, liều kế etanol clobenzen.

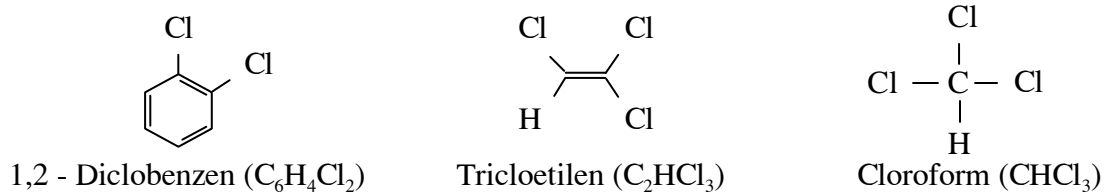
I. Mở Đầu

Hệ liều kế ECB là hệ liều kế đ-ợc chế tạo từ dung dịch monoclobenzen và etanol 96 %, nguyên lý sinh HCl của hệ liều kế là d-ới tác dụng của bức xạ điện từ monoclobenzen bị ion hóa một phần tạo ion Cl^{\cdot} , liều hấp thụ bức xạ điện từ của liều kế đ-ợc xác định thông qua việc xác định nồng độ ion Cl^{\cdot} sinh ra bằng ph-ơng pháp đo độ dẫn điện tần số cao (Oscillometry) mà không cần phá mẫu. Sự phân ly của dung dịch monoclobenzen tạo HCl trong dung dịch liều kế d-ới tác dụng của bức xạ điện từ xảy ra theo ph-ơng trình sau:



Hiện nay hệ ECB đã đ-ợc ASTM chuẩn y là một hệ liều kế đo liều th-ờng nhật đối với bức xạ gamma và electron trong khoảng liều khá rộng từ 1 kGy đến 300 kGy[1]. Mặc dù vậy khi áp dụng thực tế hệ liều kế này để đo liều th-ờng nhật cho thấy một nh-ợc điểm là sai số khá lớn trong khoảng liều thấp từ 1 đến 7 kGy. Nguyên nhân dẫn tới sai số lớn là do nồng độ HCl sinh ra trong dung dịch liều kế ở khoảng liều thấp ch-a đủ lớn vì hiệu suất hóa học bức xạ tạo HCl chỉ bằng 0,5-0,6 ($\mu M/J$). Cho đến nay trên thế giới ch-a có nghiên cứu nào liên quan đến việc tăng độ nhạy của hệ ECB trong khoảng liều thấp khi đo bằng ph-ơng pháp đo độ dẫn điện tần số cao. ở trong n-ớc thời gian tr-ớc đây tại Viện Nghiên cứu Hạt nhân (Đà lạt) có nghiên cứu về các hệ liều kế hóa học (Fricke, dicromat,..) bao gồm nghiên cứu ứng dụng liều kế ECB. Nh- vậy đến nay vẫn ch-a có nghiên cứu nào liên quan đến nội dung tăng độ nhạy của hệ ECB thông qua sự gia tăng hiệu suất hóa học bức xạ.

Bài báo tập trung nghiên cứu ảnh h-ởng của một số chất nhạy hóa bức xạ nh- CF, TCE, DCB đối với hệ đo liều ECB, cụ thể là ảnh h-ởng đến độ nhạy của hệ ECB đo trong dải liều thấp nghĩa là mặc dù liều hấp thụ bức xạ nhận đ-ợc thấp nh-ng nồng độ HCl sinh ra trong dung dịch liều kế đủ để đo bằng ph-ơng pháp đo độ dẫn điện cao tần, bởi vì trong một phân tử của mỗi hợp chất nhạy hóa bức xạ trên đều chứa số nguyên tử Clo nhiều hơn CB (hình 1). Ngoài ra đã có một số nghiên cứu tiến hành khảo sát hiệu suất hóa học bức xạ trên các hợp chất DCB, TCE và CF d-ới tác dụng của bức xạ gamma và điện tử và kết quả cho thấy G_{HCl} của các chất nhạy hóa bức xạ cao hơn so với CB [2,3,4,5].



Hình 1: Cấu trúc hóa học của 1,2-Diclobenzen (DCB), Tricloetilen (TCE) và Cloroform (CF).

II. THỰC NGHIỆM

1. Hóa chất

Etanol 96 %, Cloroform, Clôbenzen, Tricloetilen, Diclobenzen, Bạc đicromat ($Ag_2Cr_2O_7$), Axít perclorit ($HClO_4$) và n- ớc cất... là hóa chất loại PA (Merck, Đức).

2. Thiết bị - dụng cụ

Liều kế đ- ọc chiếu xạ trên nguồn gamma SV-ST-Co-60/B, Hungary tại Trung tâm Nghiên cứu và Triển khai Công nghệ Bức xạ ở suất liều 1,4 kGy/giờ, nhiệt độ buồng chiếu ~ 10 °C (có hệ làm lạnh) và 33 °C (không có hệ làm lạnh), mỗi lần chiếu xạ sử dụng 03 ampouli liều kế ECB biến tính và 03 liều kế chuẩn SD bố trí theo hình sao đ- ọc đặt trong hộp nhựa đ- ờng kính 70 mm.

Ampouli thủy tinh dùng làm liều kế có đ- ờng kính 10,5 - 11,0 mm, chiều cao từ đáy đến cổ ampouli là 37 mm. Mỗi ampouli chứa 2,5 ml dung dịch liều kế đ- ọc hàn kín miệng và bảo quản trong tối ở nhiệt độ 23 - 25 °C.

3. Ph- ơng pháp nghiên cứu

3.1. Quy trình chế tạo hệ liều kế ECB biến tính: hệ liều kế ECB biến tính đ- ọc chế tạo từ hỗn hợp gồm 24 % CB/chất nhạy hóa bức xạ + 0,04 % aceton + 0,04 % benzen, pha trong dung dịch etanol 96%. Hỗn hợp CB/chất nhạy hóa bức xạ đ- ọc chuẩn bị theo các tỉ lệ phần trăm (v/v) nh- sau: 0/100, 25/75, 50/50, 75/25 và 100/0, chiết 2,5 ml dung dịch liều kế vào mỗi ampouli thủy tinh và hàn kín miệng.

3.2. Quy trình chế tạo liều kế bạc đicromat (SD) dùng đo trong dải liều thấp từ 1 - 10 kGy đ- ọc thực hiện theo ASTM [6]: Hòa tan bạc đicromat ($Ag_2Cr_2O_7$) trong dung dịch $HClO_4$ 0,1M để tạo dung dịch $Ag_2Cr_2O_7$ $0,5 \times 10^{-3}$ M sau đó chiếu xạ dung dịch này tại liều 0,9 kGy tr- ớc khi chiết vào ampouli thủy tinh chế tạo hệ liều kế SD.

3.3. Liều hấp thụ hệ ECB biến tính được xác định bằng ph- ơng pháp đo độ dẫn điện tần số cao thông qua việc đọc chỉ số ADC (CS ADC) trên máy đo độ dẫn điện cao tần Dosimeter D-001, Việt Nam. Nhiệt độ phòng đo đặt ở 23 °C. Liều kế để ổn định 30 phút tr- ớc khi đo, xây dựng đ- ờng chuẩn liều theo CS ADC. Đặt liều kế vào đầu đọc của máy, xoay 120 °, đọc CS ADC sau 5 giây. Mỗi liều kế đọc 3 lần và lấy giá trị trung bình.

3.4. Xác định liều hấp thụ của hệ liều kế bạc đicromat theo tiêu chuẩn ASTM [6]: mật độ quang (A) dung dịch $Ag_2Cr_2O_7$ $0,5 \times 10^{-3}$ M, $A_0 = 1,3$ tại b- ớc sóng $\lambda = 350$ nm áp dụng cho dải liều thấp từ 1 - 10 kGy, liều hấp thụ đ- ọc tính nh- sau:

$$\Delta A = 0,1162D + 0,0063 \text{ hay } D = 8,6058 \Delta A - 0,0542 \quad (1)$$

Hiệu suất hóa học bức xạ G_{HCl} đ- ọc xác định theo tiêu chuẩn ASTM và đ- ọc tính theo công thức:

$$G_{\text{HCl}} = [\text{Cl}^-] / (D * \rho) \quad (2)$$

Trong đó:

$\Delta A = A_0 - A_i$: khoảng thay đổi mật độ quang của dung dịch liều kế trước và sau chiếu xạ

$[\text{Cl}^-]$: Nồng độ ion Cl^- sinh ra trong dung dịch liều kế sau chiếu xạ, mol/l

D: Liều hấp thụ, kGy ($\text{Gy} = \text{J/kg}$)

ρ : Tỷ trọng của dung dịch liều kế, kg/m^3 , lấy $\rho = 938$ ở 30°C .

Nồng độ ion Cl^- sinh ra trong dung dịch liều kế được xác định bằng cách chuẩn độ muối thủy ngân (II) nitrat với chỉ thị diphenylcarbazon [6].

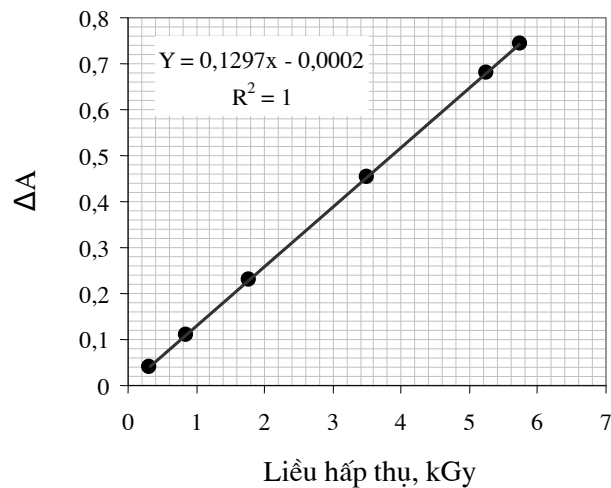
III. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

1. Xây dựng đường chuẩn cho hệ liều kế SD

Bảng 1: Mật độ quang theo dải liều xạ của hệ liều kế SD, chiếu xạ trên nguồn gamma Co-60 suất liều 1,4 kGy/giờ, nhiệt độ 10°C

Liều ấn định, kGy	0,0	0,5	1,0	2,5	4,2	5,4	7,8	10,5
A_i	1,5091	1,4535	1,3824	1,2138	1,0336	0,8262	0,6274	0,3619
$\Delta A = A_0 - A_i$	0,0000	0,0556	0,1267	0,2953	0,4755	0,6830	0,8818	1,1473

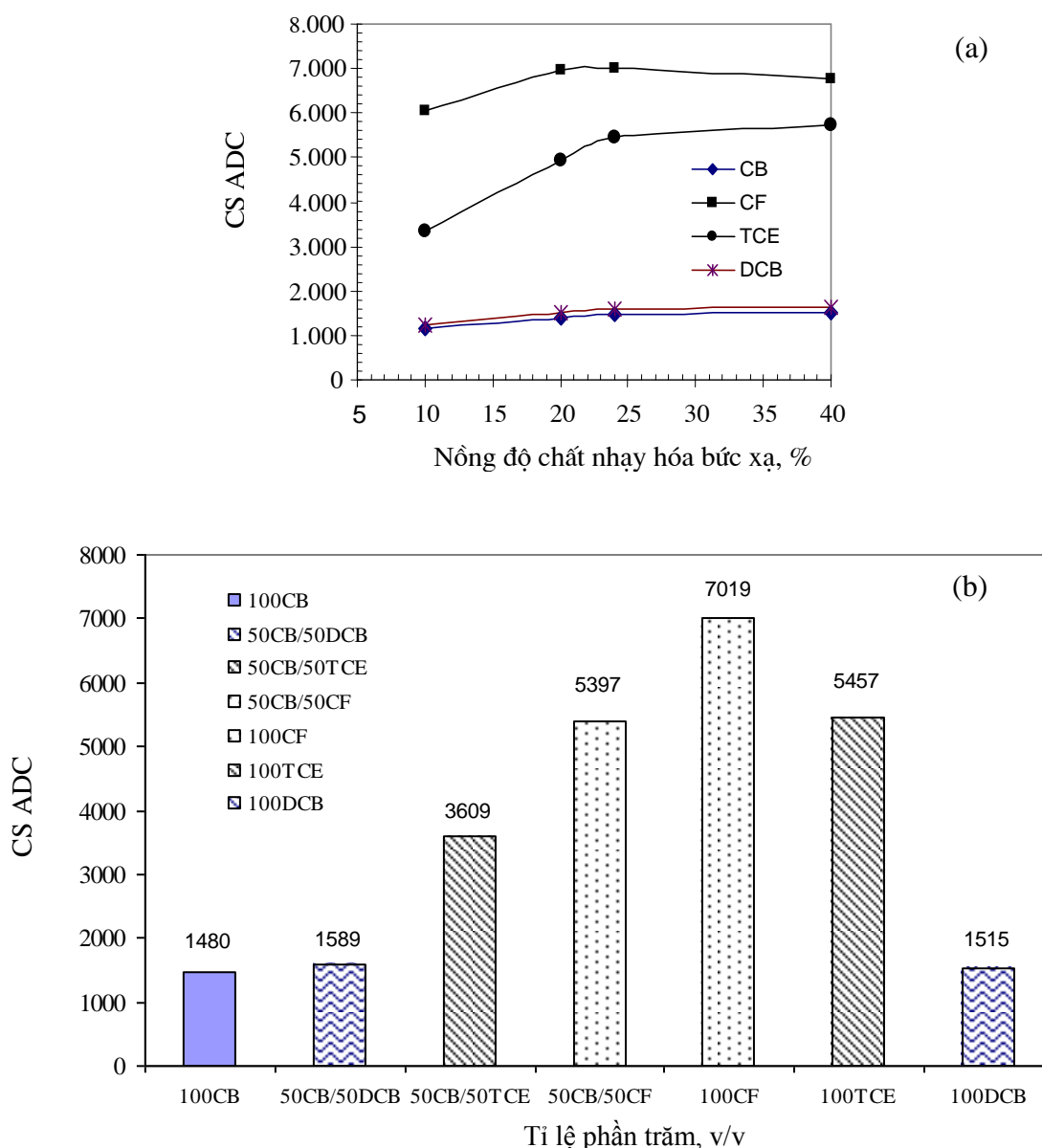
Hệ liều kế chuẩn SD được chế tạo theo ASTM dùng cho dải liều thấp từ 1 đến 10 kGy. Kết quả thực nghiệm cho thấy mật độ quang của dung dịch $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $0,5 \times 10^{-3} \text{ M}$ đã chiếu xạ phòng ở liều hấp thụ $\sim 1 \text{ kGy}$ là $A_0 = 1,4$ tại $\lambda = 350 \text{ nm}$ (bảng 1) cao hơn so với ASTM, $A_0 = 1,3$ tại $\lambda = 350 \text{ nm}$



Hình 2: Đồ thị đường chuẩn liều của hệ liều kế SD chiếu xạ trên gamma cell tại suất liều 3,22 kGy/giờ, nhiệt độ 40°C

Từ đồ thị hình 2 cho thấy kết quả tính toán liều hấp thụ của hệ liều kế SD theo tiêu chuẩn ASTM [6] - công thức (1) là đường Y. Như vậy đường Y sẽ được dùng làm đường chuẩn liều cho hệ liều kế SD và từ đó liều hấp thụ của hệ ECB biến tính được xác định dựa trên hệ chuẩn SD.

2. ảnh hưởng nồng độ chất nhạy hóa bức xạ lên CS ADC của hệ ECB biến tính



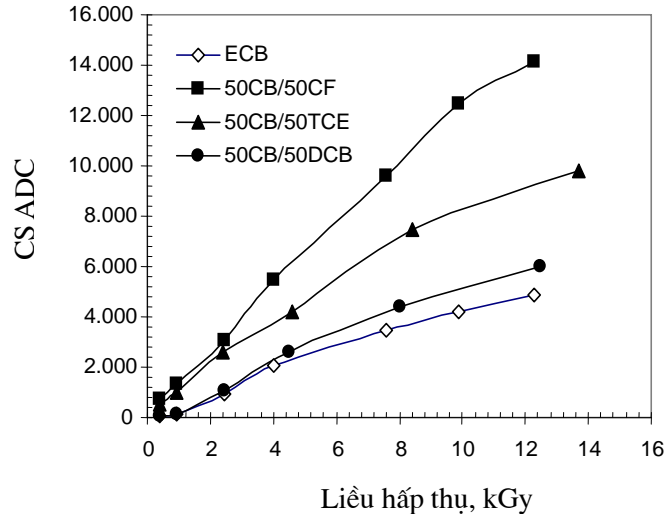
Hình 3: Sự thay đổi CS ADC theo nồng độ (a) và tỉ lệ phần trăm chất nhạy hóa bức xạ (b), chiếu xạ liều kế tại 4,3 kGy trên nguồn gamma Co-60 ở suất liều 1,4 kGy/giờ, nhiệt độ 10 °C

Các chất nhạy hóa bức xạ DCB, TCE và CF đã đ-ợc dùng trong nghiên cứu kết hợp với CB nhằm làm tăng độ nhạy cho hệ liều kế ECB. Tỉ lệ các hợp phần trong dung dịch liều kế ảnh hưởng lớn đến độ nhạy hệ liều kế, đối với hầu hết dung dịch liều kế đã khảo sát CS ADC tăng trong khoảng nồng độ các chất nhạy hóa từ 10 đến 20 % và đạt bão hòa trong khoảng nồng độ từ 20 đến 30 %, sau đó CS ADC bắt đầu giảm dần ở nồng độ > 30 % (hình 3a).

Từ kết quả hình 3b cho thấy độ nhạy (thông qua CS ADC) của hệ liều kế biến tính TCE, CF cao gấp nhiều lần so với hệ liều kế ECB sử dụng thông thường lần l-ợt là 3,6 và 4,7 lần, ngay cả khi hàm l-ợng TCE, CF giảm 50 % nh-ng độ nhạy vẫn cao hơn gấp 2,4 - 3,6 lần so với hệ ECB. Do mỗi một hợp chất TCE, CF đều chứa 3 nguyên tử Cl trong phân tử kết hợp với nhiệt độ sôi của TCE là 87 °C và CF là 61,2 °C t-ong đối thấp nên d-ối tác dụng của bức xạ điện từ phản ứng sinh ion Cl⁻ xảy ra thuận lợi hơn so với CB làm cho hiệu suất hóa học bức xạ G_{HCl} cao hơn. Đối với tr-ờng hợp CF, hiệu suất hóa học bức xạ G_{HCl} cao hơn G_{HCl} của TCE bởi vì các liên kết -C-Cl trong phân tử là các liên kết đơn kém bền chặt so với liên kết =C-Cl của

TCE nên ion Cl^- trong phân tử CF dễ dàng bị bức xạ, ngoài ra giá trị G_{HCl} của CF sau phản ứng là bằng tổng $G_{(\text{Cl}^-)}$ và $G_{(\text{ClO}^-)}$ [3, 7]. Đối với DCB, giá trị G_{HCl} gần nh- ngang bằng với CB bởi vì theo [4, 8] hợp chất DCB chứa 2 nguyên tử Cl trên nhân thơm nên xảy ra sự cạnh tranh giữa Cl ở vị trí 1 và 2 dẫn đến tổng nồng độ ion Cl^- đ- ợc tạo thành chỉ bằng tổng số ion Cl^- ở 2 vị trí trên tham gia phản ứng.

3. ảnh h- ớng liều hấp thụ lên CS ADC của hệ ECB biến tính



Hình 4: Sự thay đổi CS ADC theo liều hấp thụ của các hệ ECB biến tính chiếu xạ tại suất liều 1,4 kGy/giờ, nhiệt độ 10 °C

Theo đồ thị hình 4 cho thấy hàm l- ợng chất nhạy hóa bức xạ trong hỗn hợp càng cao thì chỉ số đọc ADC càng tăng trong dải liều khảo sát. TCE và CF ảnh h- ớng đến CS ADC của hệ ECB biến tính nhiều hơn DCB, độ nhạy của hệ liều kế 50CB/50TCE và 50CB/50CF nhạy hơn hệ liều kế ECB gấp 2 - 4 lần ở dải liều khảo sát từ 1 đến 12 kGy. Nh- vậy TCE và CF có thể đ- ợc dùng làm chất nhạy hóa bức xạ nhằm tăng độ nhạy cho hệ ECB dùng đo trong dải liều thấp.

4. ảnh h- ớng của các chất nhạy hóa bức xạ lên hiệu suất hóa học bức xạ G_{HCl}

Bảng 2: Giá trị G_{HCl} của các hệ ECB biến tính chiếu xạ trên nguồn gamma Co-60 tại suất liều 1,4 kGy/giờ, nhiệt độ 10 °C

Hệ liều kế	$G_{\text{HCl}}, \mu\text{M/J}$
50CB/50CF	$2,51 \pm 0,03$
50CB/50TCE	$1,68 \pm 0,02$
50CB/50DCB	$0,74 \pm 0,05$
ECB	0,6 *

*theo ASTM [1]

Kết quả bảng 2 cho thấy giá trị G_{HCl} của các hệ 50CB/50TCE, 50CB/50CF cao hơn G_{HCl} của hệ ECB lần l- ợt là 1,8 và 3 lần bởi vì theo [3] G_{HCl} của dung dịch CF đ- ợc chiếu xạ gamma gồm $G_{(\text{ClO}^- + 5\text{Cl}^-)}$ và theo [9] G_{HCl} của dung dịch TCE sau chiếu xạ gamma gồm $G_{(3\text{Cl}^-)}$, kết quả trên chứng tỏ các chất nhạy hóa bức xạ trên đã làm gia tăng đáng kể độ nhạy của các hệ ECB biến tính thông qua sự gia tăng hiệu suất sinh HCl d- ới tác dụng của bức xạ ion hóa.

IV. KẾT LUẬN

Các chất nhạy hóa bức xạ CF, TCE đã làm đ-ợc gia tăng độ nhạy của liều kế ECB biến tính sau chiếu xạ. độ nhạy của hệ ECB biến tính tăng từ 1,8 đến 3,0 lần so với hệ ECB khi đo trong dải liều thấp bằng ph-ong pháp đo độ dẫn điện tần số cao (Oscillometry). Kết quả của nghiên cứu này là cơ sở và có ý nghĩa cho các nghiên cứu tiếp theo chế tạo hệ liều ECB có độ nhạy cao áp dụng cho thực tiễn dùng đo trong dải liều thấp từ 1-7 kGy.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] ASTM International (2nd edition), “Standards practice for use of the ethanol - chlorobenzene dosimetry system”, Standards on dosimetry for radiation processing, 87-97, 2004.
- [2] S. Miljanović and D. Razem, “Neutron response of the chlorobenzene - ethanol - trimethylpentane dosimetry system”, Radiation Protection Dosimetry, Vol. 126, No. 1-4, pp. 198-205, 2007.
- [3] B. J. Rezansoff, et. al., “Radiolysis of aqueous chloroform solutions”, Canadian Journal of Chemistry, 48, 271, 1969.
- [4] D.B. Naik, Hari Mohan, “Radiolysis of aqueous solutions of dihalobenzenes: studies on the formation of halide ions by ion chromatography”, Radiat. Phys. Chem, Vol. 73, pp. 218-223, 2005.
- [5] S. Miljanović, et. al., “Response of the chlorobenzene-based dosimetry systems to protons in the energy range 3.0-5.5 MeV”, Radiat. Phys. Chem, Vol. 51, No. 2, pp. 185-189, 1998.
- [6] ASTM International (2nd edition), “Standards practice for use of a dicromate dosimetry system”, Standards on dosimetry for radiation processing, 69 -74, 2004.
- [7] Nguyễn Đức Hòa, “Thiết kế, chế tạo máy đo liều hấp thụ sử dụng liều kế ECB bằng ph-ong pháp đo độ dẫn điện”, Báo cáo tổng kết đề tài NCKH mã số CS/07/07-01 năm 2007.
- [8] G. Merga, et. al., “OH radical-induced oxidation of chlorobenzene in aqueous solution in the absence and presence of oxygen”, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, pp. 1097-1103, 1996.
- [9] A. R. Kazanjian and D. R. Horrell, “The Radiation-Induced oxidation of trichloroethylene”, The Journal of Physical Chemistry, Vol. 75, No. 5, 1971.
- [10] D. Razem, et. al., “Ethanol-Chlorobenzene dosimetry for absorbed dose below 1 kGy”, Appl. Radiat. Isot, Vol. 38, No. 12, 1019-1025, 1987.
- [11] A. Kolvacs, et. al., “Evaluation of irradiated ethanol-monochlorobenzene dosimeters by conductivity method”, Proc. IAEA Symp. on High Dose Dosimetry, IAEA, Vienna, 135-142, 1985.

Studying on the influence of radiation-sensitizers on ethanol chlorobenzene (ECB) dosimeter

Abstract: Radiation-sensitizers such as chloroform (CF), trichlorobenzene (TCE), dichlorobenzene (DCB) were added to ECB dosimetric solution to increase sensitivity of the dosimetric system measured in low dose range from 1 - 7 kGy. Total concentration of the Chlorobenzene/ radiation-sensitizers in dosimetric solution is 24 % (v/v). The influence of radiation-sensitizers on ECB dosimeter was studied through the conductivity of the dosimetric solutions measured by high frequency oscillometry method and the radiation chemical yield in terms of G_{HCl} , which was based on the formed HCl concentration in irradiated dosimetric solutions. The G_{HCl} values of CB/CF, CB/TCE, and CB/DCB (50:50) systems were approximately 2.51, 1.68 and 0.74 $\mu M/J$, respectively. The silver dichromate dosimeter (SD) was used as standard dosimeter to measure the absorbed dose with the accuracy of $\pm 5\%$.