

полей в экстремальных условиях, т. е. очень малых доз, в том числе доз фонового облучения, а также для изучения очень широкого диапазона доз в условиях высоких температур, агрессивной среды и т. д.

Поступила в Редакцию 19/V 1962 г.

### ЛИТЕРАТУРА

1. W. Kossel, U. Mauer, H. Wolf. Naturwissenschaften, 41, 209 (1954); Б. М. Носенко, Л. С. Ревзин, В. Л. Ясколко. «Ж. техн. физ.», 26, 2046 (1956); В. А. Архангельская и др. «Атомная энергия», 8, 559 (1960).
2. H. Peter. Atomkernenergie, 5, 453 (1960).
3. D. Patterson, H. Friedmann. J. Opt. Soc. America, 47, 1136 (1957); R. Ginthner, R. Kirk. J. Electrochem. Soc., 104, 365 (1957).
4. J. Schulman et al. Nucleonics, 11, 52 (1953).
5. J. Schulman et al. Nucleonics, 13, 30 (1955); N. Kreidl, G. Blair. Nucleonics, 14, 56, 82 (1956); 17, 58 (1959).
6. И. Б. Кеирим-Маркус, З. М. Сырицкая, В. В. Якубик. «Стекло. Бюллетень Государственного ин-та стекла», № 2 (41), 77 (1961); И. А. Бочвар и др. Там же, № 2 (1963).
7. И. А. Бочвар, И. Б. Кеирим-Маркус. «Приборы и техника эксперимента», № 6, 139 (1961).
8. S. Linwood, N. Weyl. J. Opt. Soc. America, 32, 443 (1942).
9. Радиационная дозиметрия. Под ред. Хайна и Браунелла. М., Изд-во иностр. лит., 1958.

УДК 621.386.82

## Дозиметрия ионизирующих излучений по реакциям азота

М. Т. Дмитриев

Рассматриваются вопросы дозиметрии ионизирующих излучений и нейтронов по реакциям азота, происходящим под действием облучения воздуха, азот-кислородных смесей, окислов азота, воды с растворенным воздухом и при захвате нейтронов ядрами азота. На основе исследованных радиационно-химических эффектов предложены азот-кислородные и окисно-азотные дозиметры ионизирующих излучений и тепловых нейтронов. Нижний предел измерения дозы облучения 1 рад, интегрального нейтронного потока  $10^9 \text{ нейтр}/\text{см}^2$ . Применение соответствующей методики позволяет снизить эти пределы. Верхние пределы измерения доз и нейтронных потоков дозиметрами открытого типа практически не ограничены. Метод позволяет производить дозиметрические измерения в естественных условиях по пробам воздуха и воды.

В литературе есть довольно много примеров определения средних и больших доз ионизирующих излучений по различным физико-химическим процессам, происходящим под действием излучения в фосфорах, стеклах, водных растворах неорганических соединений, углеводородах и других веществах. К этому же типу дозиметров относится и разработанный нами метод дозиметрии ионизирующих излучений по различным реакциям азота. Дозиметры с азотом позволяют определить дозы облучения  $\gamma$ -излучением, электронами, протонами и другими видами ионизирующих излучений (начиная с 1 рад), а также интегральные нейтронные потоки (начиная с  $10^9 \text{ нейтр}/\text{см}^2$ ). Наиболее существенным отличием метода дозиметрии по реакциям азота от других методов химической

дозиметрии является возможность непосредственного определения количеств поглощенной энергии по пробам воздуха, отобранным из радиационных установок, производственных помещений или атмосферы, а также по пробам воды из почв и естественных водоемов. Кроме того, дозиметр может заполняться, например, обычным воздухом, что представляет несомненное удобство в лабораторной практике или экспедициях. Дозиметры, основанные на радиационных реакциях азота, могут найти применение и в радиобиологических исследованиях.

**Система азот—кислород.** Действие ионизирующих излучений на азот-кислородные смеси и, в частности, воздух было подробно исследовано автором ранее [1]. Было установлено, что первичным элементарным процессом, приводящим к реакциям активного азота, является ионизация молекулы азота. Реакция азота с кислородом начинается и ускоряется при энергиях электронов, соответствующих образованию молекулярных и атомарных ионов азота. Константа скорости реакции пропорциональна величине ионизации азота. Последующие реакции могут состоять как в непосредственном химическом взаимодействии молекулярного иона азота с молекулой кислорода, так и во взаимодействии продуктов диссоциации молекулярного иона (атома и атомарного иона) с кислородом. Кроме того, значительную роль в реакции играют процессы рекомбина-

ции и перезарядки ионов. В результате процессов ионизации и последующих радиационно-химических реакций образуются в первую очередь окись азота  $\text{NO}$ , двуокись азота  $\text{NO}_2$  и окись азота  $\text{N}_2\text{O}$ . Возникают и другие неустойчивые окислы азота, которые при анализе превращаются в  $\text{NO}_2$ . В условиях, когда в облученной смеси остается молекулярный кислород (практически это всегда имеет место),  $\text{NO}$  окисляется до  $\text{NO}_2$ . Таким образом, основными продуктами радиолиза воздуха являются  $\text{NO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$ . Наибольший интерес представляет образование  $\text{NO}_2$ , количество которой легко может быть определено простыми методами.

В табл. 1 приведены энергетические выходы реакции образования  $\text{NO}_2$  при действии различных ионизирующих излучений на воздух при атмосферном давлении. Из этих данных видно, что энергетический выход образования  $\text{NO}_2$  практически не зависит от вида ионизирующего излучения, а следовательно, и от плотности ионизации, что представляет несомненное удобство при дозиметрии смешанного поля излучений. Как при действии электронов и  $\gamma$ -излучения, так и при облучении воздуха осколками деления [6] получаются примерно одни и те же энергетические выходы, отнесенные к одной температуре. Примерно такие же результаты найдены и для электрических разрядов в воздухе [2,3].

Значения, приведенные в табл. 1, получены при различных условиях и с различной сте-

пенью точности и поэтому могут служить лишь для ориентировочной оценки.

Были произведены измерения с целью уточнения величин энергетического выхода  $\text{NO}_2$  в воздухе при атмосферном давлении при действии  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$  и электронов с энергией 0,2 Мэв. Количество  $\text{NO}_2$  было определено спектрофотоколориметрическим методом, поглощенные энергии излучения измерены в калориметре с дистиллированной водой, кратко описанном в работе [4]. Были, в частности, получены следующие результаты (с точностью 1–3%):

Температура, °C . . .	0	10	15	20	25	30
Молекула $\text{NO}_2/100 \text{ эв}$	1,35	1,38	1,39	1,41	1,43	1,46

Эти величины могут быть приняты при дозиметрических измерениях независимо от вида ионизирующего излучения.

Как указывалось выше, реакция образования  $\text{NO}_2$  непосредственно связана с процессами ионизации. Некоторому количеству первоначально образованных в воздухе ионов соответствует вполне определенное количество образованных молекул  $\text{NO}_2$ . Очевидно, что измерение концентрации образованных в воздухе ионов возможно только в процессе облучения, так как почти сразу же после прекращения облучения в результате процессов рекомбинации происходит нейтрализация основной части ионов. Однако образованные при ионизации воздуха и последующих реакциях ионов молекулы  $\text{NO}_2$  остаются в воздухе неограниченно длительное время после прекращения облучения. Таким образом, о количестве ионов, образованных при действии облучения, но впоследствии рекомбинированных, можно надежно судить по концентрации получающейся  $\text{NO}_2$ .

На этом эффекте и основано действие дозиметра, основанного на радиационных реакциях ионов азота и продуктов диссоциации этих ионов в воздухе. Для азот-кислородного дозиметра ионизирующего излучения (или просто пробы атмосферного воздуха) излучение в 1 р создает в 1  $\text{cm}^3$  воздуха (при 0° С и 760 мм рт. ст.)  $9,15 \cdot 10^8$  молекул  $\text{NO}_2$  (исходя из средней энергии 32,5 эв, необходимой для образования одной пары ионов в воздухе). Дозе в 1 рад соответствуют образованные концентрации  $\text{NO}_2$  в воздухе при 760 мм рт. ст. (в вес. %):  $0,64 \cdot 10^{-8}$  при 0° С,  $0,66 \cdot 10^{-8}$  при 15° С и  $0,67 \cdot 10^{-8}$  при 20° С.

Концентрация образующейся  $\text{NO}_2$ , помимо поглощенной энергии излучения, зависит также от состава смеси, давления и температуры. Не-

Таблица 1  
Энергетический выход реакции образования  $\text{NO}_2$  в воздухе при атмосферном давлении в зависимости от вида ионизирующего излучения  
(по данным работ [1–5])

Излучение	Температура, °C	Выход $\text{NO}_2$ , мол/100 эв
Гамма-излучение	17,5	1,4
	30	1,45
	150	2,45
Электроны	15	1,35
	45	1,5
	65	1,6
Осколки	145	2,4
	30	1,5
	25	1,4
Свободные электроны		
Излучения ядерного разлага	30	1,55
Излучения ядерного разлага	49	1,8
Излучения ядерного разлага	140	2,5*

\* По данным работы [6].

которые данные о зависимости концентрации  $\text{NO}_2$  от этих факторов приведены на рис. 1—3. При анализе проб воздуха, отобранных не при атмосферном давлении (например, на больших

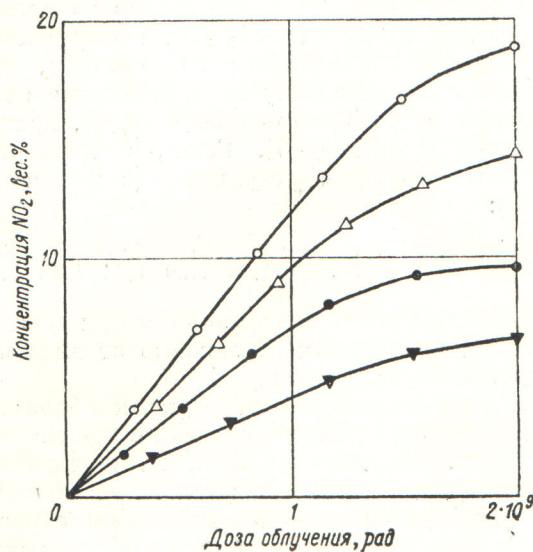


Рис. 1. Зависимость концентрации  $\text{NO}_2$  от дозы облучения быстрыми электронами и  $\gamma$ -излучением.

Давление 1 атм; температура 20° С; состав смеси:  $\circ$  — 50%  $\text{N}_2 + 50\%$   $\text{O}_2$ ;  $\Delta$  — 70%  $\text{N}_2 + 30\%$   $\text{O}_2$ ;  $\bullet$  — воздух;  $\nabla$  — 90%  $\text{N}_2 + 10\%$   $\text{O}_2$ .

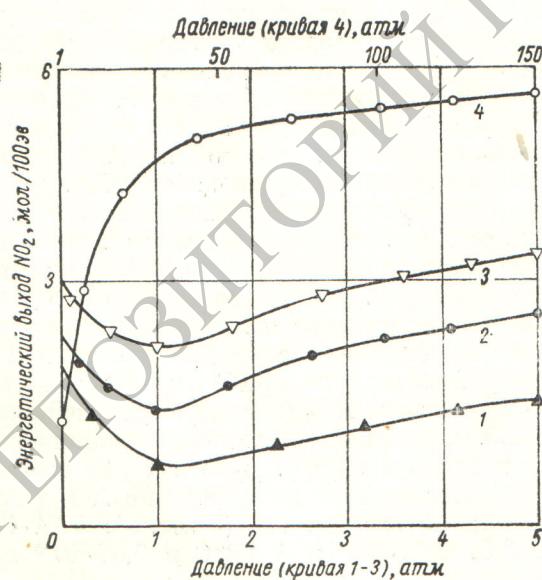


Рис. 2. Зависимость энергетического выхода  $\text{NO}_2$  от давления.

Температура 20° С; состав смеси: 1 — 90%  $\text{N}_2 + 10\%$   $\text{O}_2$ ; 2 — воздух; 3 — 50%  $\text{N}_2 + 50\%$   $\text{O}_2$ ; 4 — воздух.

высотах) или при высоких температурах, должны быть сделаны соответствующие поправки на зависимость энергетического выхода от этих факторов. Поправки должны быть также сделаны, если вместо воздуха дозиметр заполнен азот-кислородной смесью другого состава.

На рис. 1. приведена зависимость концентрации  $\text{NO}_2$  от поглощенной дозы для смесей

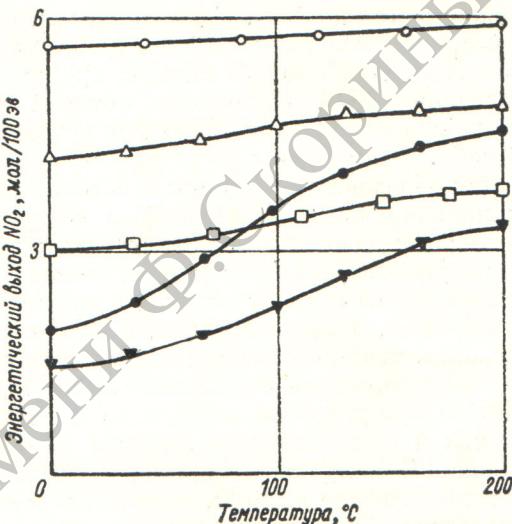


Рис. 3. Зависимость энергетического выхода  $\text{NO}_2$  от температуры для воздуха.

Давление, атм:  $\circ$  — 150;  $\Delta$  — 10;  $\bullet$  — 0,1;  $\square$  — 5;  $\nabla$  — 1.

разного состава. Как видно, на начальном участке приблизительно до дозы  $1,5 \cdot 10^9$  рад концентрация  $\text{NO}_2$  прямо пропорциональна дозе:

$$[\text{NO}_2] = kE, \quad (1)$$

где  $[\text{NO}_2]$  — концентрация  $\text{NO}_2$  в вес. %;  $E$  — поглощенная доза в радах;  $k$  — коэффициент пропорциональности.

При температуре 20° С и давлении 1 атм значения коэффициента  $k \cdot 10^9$  в зависимости от состава смеси равны:

Воздух . . . . .	5,12	50% $\text{N}_2 + 50\%$ $\text{O}_2$ . . . . .	7,98
90% $\text{N}_2 + 10\%$ $\text{O}_2$ . . . . .	2,86	15% $\text{N}_2 + 85\%$ $\text{O}_2$ . . . . .	4,08
70% $\text{N}_2 + 30\%$ $\text{O}_2$ . . . . .	6,72		

Для других составов азот-кислородной смеси, облучаемой при 20° С под атмосферным давлением, коэффициент  $k$  в соответствии с работами [1,4,5] может быть получен по выражению

$$k = 32,0n(1 - n) \cdot 10^{-9}, \quad (2)$$

где  $n$  — молярная доля азота в газовой смеси.

При дозах облучения электронами выше  $1,5 \cdot 10^9$  рад уравнение (1) не выполняется,

однако до  $2,5 \cdot 10^9$  рад расчет еще может быть сделан по зависимостям, приведенным на рис. 1. Выше  $2,5 \cdot 10^9$  рад для электронов и  $\gamma$ -излучения концентрация  $\text{NO}_2$  не зависит от величины  $E$ , так как в газовой смеси устанавливается стационарное состояние, при котором скорость разложения  $\text{NO}_2$  равна скорости ее образования.

В работе [7] было установлено, что стационарная концентрация  $\text{NO}_2$  зависит от плотности ионизации, поскольку от нее зависит эффективность разложения  $\text{NO}_2$ . Энергетический выход разложения  $\text{NO}_2$  под действием осколков деления в несколько раз меньше, чем под действием электронов и  $\gamma$ -излучения. Поэтому стационарная концентрация  $\text{NO}_2$  под действием осколков деления в несколько раз выше, чем при облучении электронами. Так, в воздухе стационарная концентрация составляет 6 об.% при облучении электронами [1] и 20,3% — осколками деления [8]; в смеси 1 : 1 — 12% при облучении электронами и 43,7% при облучении осколками деления. Из анализа формы кривой зависимости концентрации  $\text{NO}_2$  от дозы, приведенной на рис. 1, можно сделать вывод, что для осколков деления уравнение (1) будет выполняться до доз  $7 \cdot 10^9$  рад.

На рис. 2. приведены зависимости энергетического выхода  $\text{NO}_2$  от давления для смесей различного состава. С повышением давления выше 1 атм энергетический выход  $\text{NO}_2$  увеличивается, не превышая, однако, 6 мол  $\text{NO}_2$ /100 эв. При снижении давления ниже 1 атм энергетический выход также несколько увеличивается. Минимальные значения энергетического выхода при давлении несколько выше 1 атм связаны с максимумом эффективности рекомбинации ионов [1]. Некоторые значения коэффициента  $k$  в зависимости от давления приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения коэффициента  $k$  ( $\times 10^9$ ) в зависимости от давления при  $20^\circ\text{C}$

Смесь газов, %	Давление, атм						
	0,1	0,5	1	10	20	100	150
Воздух	8,6	6,3	5,1	14,4	15,7	19,2	20,4
$\text{N}_2 + 10\text{ O}_2$	4,8	3,5	2,9	11,7	14,6	17,9	18,9
$\text{N}_2 + 50\text{ O}_2$	13,3	9,8	8,0	17,1	17,4	21,1	22,5
$\text{N}_2 + 70\text{ O}_2$	11,2	8,3	6,7	16,4	16,7	20,5	21,7

На рис. 3 приведена зависимость энергетического выхода  $\text{NO}_2$  от температуры в интервал-

ле  $0—200^\circ\text{C}$ . Видно, что энергетические выходы увеличиваются с температурой, хотя с повышением давления это увеличение становится менее заметным. Некоторые значения коэффициента  $k$  в зависимости от температуры для воздуха при различных давлениях приведены в табл. 3.

Таблица 3

Значения коэффициента  $k$  ( $\times 10^9$ ) для различного давления воздуха в зависимости от температуры

Давление воздуха, атм	Temperatura, $^\circ\text{C}$						
	0	20	30	70	100	150	200
1	4,9	5,1	5,3	6,0	6,9	9,6	11,9
0,1	7,7	8,6	8,9	10,6	12,8	17,2	20,0
5	10,0	10,4	10,5	10,8	11,4	12,0	12,8
10	14,1	14,4	14,7	14,9	15,4	16,2	16,8
150	20,2	20,4	20,5	20,8	21,0	21,3	21,5

При повышении температуры выше  $200^\circ\text{C}$  энергетический выход  $\text{NO}_2$  снижается. Одна из причин — термическое разложение  $\text{NO}_2$  на  $\text{NO}$  и кислород. В то же время энергетический выход радиационного разложения для  $\text{NO}$  под действием электронов и  $\gamma$ -излучения в 7,1 раз больше, чем для  $\text{NO}_2$  [7]. Это обуславливает некоторое уменьшение выхода образования  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$  в воздухе при температурах выше  $200^\circ\text{C}$ . Кроме того, было установлено, что молекулы  $\text{NO}$ , образованные при облучении азот-кислородных смесей и находящиеся в различных возбужденных состояниях, передают затем свою энергию возбуждения молекулам газа в виде кинетической энергии и светового излучения, а также другим молекулам в процессах рекомбинации ионов и передачи заряда. При значительном повышении температуры возбужденные молекулы становятся неустойчивыми. Часть их распадается, так и не успев перейти в нормальное состояние. Относительное количество распавшихся молекул зависит от температуры.

Ориентировочно, с точностью 5—10% могут быть приняты следующие величины энергетического выхода образования  $\text{NO}_2$  при высоких температурах в воздухе для атмосферного давления:

Temperatura, $^\circ\text{C}$	0	200	300	500	750
Молекула $\text{NO}_2/100$ эв	1,35	3,3	2,7	1,6	0,7

Для дозиметрических целей может быть использована также и реакция образования  $\text{N}_2\text{O}$ , хотя методика анализа в этом случае несколько

сложнее. Энергетический выход  $N_2O$  в воздухе увеличивается с давлением. При температуре 20° С были получены следующие результаты:

Давление, атм . .	1	5	10	25	50	100	150
Молекула $N_2O/100 \text{ эв}$	0,62	1,2	1,8	2,1	2,9	3,1	3,2

Дозиметрия излучений по  $N_2O$  наиболее целесообразна при отборе проб атмосферного воздуха, поскольку  $NO_2$  в естественных условиях недостаточно устойчива.

В жидких азот-кислородных смесях (при температуре около -183° С) при соотношении  $N_2 : O_2$ , как 1 : 1, выход  $NO_2$  составляет 1, 2, а выход  $N_2O$  — 0,8 мол/100 эв (для жидкого воздуха соответственно 1,1 и 0,7).

Кроме окислов азота, в азот-кислородных смесях образуется также озон. Выход озона при температуре 20° С в воздухе составляет около 3,5 мол/100 эв (в чистом кислороде ~8 мол/100 эв). В жидкой азот-кислородной смеси (1 : 1) выход озона составляет ~3 мол/100 эв (в жидким кислороде ~5,5 мол/100 эв). Использование реакции радиационного образования озона для дозиметрических целей в значительной степени затруднено из-за неустойчивости озона при высоких температурах, возможности его разложения на металлических поверхностях и других причин.

В естественных условиях при отборе проб атмосферного воздуха дозиметрия по озону дает удовлетворительные результаты с точностью до 10% по поглощенной энергии. Выпадение осадков резко ухудшает точность измерений.

Помимо дозиметрии ионизирующих излучений, определение концентраций озона в воздухе позволяет установить также поглощенную энергию электрических разрядов. Это было использовано в разработанной нами методике прогноза гроз малой заблаговременности, основанный на том, что основное поглощение энергии разрядов в воздухе и, следовательно, появление высоких концентраций озона происходит за 2–3 ч до начала грозы в момент формирования кучевого облака.

Реакция образования  $NO_2$  в азот-кислородных смесях под действием ионизирующих излучений может быть использована также для измерения нейтронных потоков. В результате ядерной реакции  $N^{14} (n, p)C^{14}$  одновременно с образованием радиоуглерода происходит облучение азот-кислородной смеси протонами. Интенсивность протонного облучения может быть измерена по скорости реакции образования  $NO_2$  [1]. При этом поток тепловых нейтро-

нов можно определить с помощью следующего выражения:

$$f = 5,75a \frac{vT}{nPG}, \quad (3)$$

где  $f$  — поток нейтронов,  $\text{нейтр}/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$ ;  $P$  — давление газа в дозиметре,  $\text{мм рт. ст.}$ ;  $T$  — температура,  $^{\circ}\text{К}$ ;  $G$  — энергетический выход  $NO_2$  при данных давлении и температуре,  $\text{мол}/100 \text{ эв}$ ;  $v$  — скорость образования  $NO_2$ ,  $\text{мол}/\text{см}^3 \cdot \text{сек}$ . Коэффициент  $a$  (всегда  $< 1$ ) зависит от степени поглощения энергии протонов в дозиметре. При  $P = 1 \text{ атм}$  и диаметре дозиметра 1 см коэффициент  $a = 0,78$ , при диаметре 2 см  $a = 0,92$ .

В случае одновременного облучения дозиметра нейтронами и другими видами ионизирующих излучений ( $\gamma$ -квантами, электронами и т. д.) поток нейтронов

$$f = 5,75 \cdot 10^{-2}a \frac{(100v - GI) T}{nPG}, \quad (4)$$

где  $I$  — интенсивность сопутствующего ионизирующему излучению,  $\text{эв}/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$ .

Значение интенсивности сопутствующего ионизирующему излучению может быть исключено в случае измерения нейтронного потока двумя дозиметрами с различными составами, в которых энергетический выход одинаков. Так, если в первом дозиметре находится смесь 80%  $N_2 + 20\% O_2$ , а в другом смесь 20%  $N_2 + 80\% O_2$ , то нейтронный поток равен

$$f = 9,3a(v_1 - 0,925v_2) \frac{T}{PG}, \quad (5)$$

где  $v_1$  и  $v_2$  — скорости реакций соответственно в первом и втором дозиметрах.

В случае облучения больших масс воздуха, в частности в свободной атмосфере, происходит также эффективное поглощение жесткого  $\gamma$ -излучения, испускаемого при ядерной реакции  $N^{14} (n, \gamma) N^{15}$ , конкурирующей с реакцией образования радиоуглерода. При отборе проб воздуха из атмосферы поток тепловых нейтронов и скорость образования  $NO_2$  связаны между собой соотношением (при этом  $a = 1$  и  $n = 0,8$ )

$$f = 3,47 \frac{vT}{PG}. \quad (6)$$

Когда воздух облучается одновременно нейтронами и другим ионизирующим излучением в свободной атмосфере, поток нейтронов равен:

$$f = 3,47 \cdot 10^{-2} \frac{(100v - GI) T}{PG}. \quad (7)$$

Значения энергетического выхода образования  $NO_2$  в системе азот — кислород, необходимо

димые при расчетах по уравнениям (3) — (7), могут быть вычислены из величин коэффициента  $k$ , приведенных в табл. 2 и 3, по соотношению

$$G = 2,76 \cdot 10^8 k. \quad (8)$$

**Окислы азота.** Для дозиметрии ионизирующих излучений по реакциям азота могут быть использованы также его окислы: окись  $\text{NO}$ , закись  $\text{N}_2\text{O}$  и двуокись  $\text{NO}_2$ . Действие ионизирующих излучений на окислы азота подробно рассмотрено в работах [7, 9].

При облучении ионизирующими излучениями окислы азота распадаются на азот и кислород. Кроме того, в них образуются другие окислы азота. Относительный выход каждого из продуктов реакции зависит от давления, состава и в некоторых случаях от плотности ионизации.

Энергетический выход продуктов разложения  $\text{N}_2\text{O}$  при  $1 \text{ atm}$  и  $20^\circ\text{C}$  под действием  $\gamma$ -излучения составляет  $11,4 \text{ мол N}_2\text{O}/100 \text{ эв}$ . Под действием  $\alpha$ -частиц, протонов и осколков деления получают величины, близкие к  $11,6 \text{ мол}/100 \text{ эв}$ . Таким образом, выход продуктов разложения  $\text{N}_2\text{O}$  практически не зависит от плотности ионизации. При  $20^\circ\text{C}$  выход азота составляет  $9,2$ , кислорода —  $1,3$  и  $\text{NO}_2$  —  $4,4 \text{ мол}/100 \text{ эв}$ . Эффективность разложения  $\text{N}_2\text{O}$  зависит от температуры. Так, при повышении температуры от  $0^\circ$  до  $400^\circ\text{C}$  выход продуктов разложения  $\text{N}_2\text{O}$  повышается в 1,9 раза.

Выход продуктов разложения  $\text{NO}$  несколько зависит от плотности ионизации. Для  $\gamma$ -излучения и электронов выход продуктов разложения составляет  $14,8 \text{ мол NO}/100 \text{ эв}$ , тогда как для осколков деления —  $9,5$ ,  $13,8 \text{ мол NO}/100 \text{ эв}$  [10]. При давлении  $1 \text{ atm}$ , температуре  $20^\circ\text{C}$  под действием  $\gamma$ -излучения на  $\text{NO}$  получаются следующие выходы продуктов разложения: азота —  $3,8$ ;  $\text{N}_2\text{O}$  —  $0,4$  и  $\text{NO}_2$  —  $7,2 \text{ мол}/100 \text{ эв}$ . Эффективность разложения  $\text{NO}$  в большом интервале температур практически не зависит от температуры, что является несомненным достоинством окисно-азотного дозиметра. Так, при изменении температуры от  $0$  до  $400^\circ\text{C}$  выход продуктов разложения  $\text{NO}$  уменьшается всего лишь на  $10\%$ , причем это уменьшение происходит только при температуре выше  $250^\circ\text{C}$  [7].

Двуокись азота наименее приемлема для ее использования в качестве дозиметра [7]. При действии  $\gamma$ -излучения выход продуктов разложения составляет  $2,1 \text{ мол NO}_2/100 \text{ эв}$ . Выход азота составляет  $0,45$ , кислорода —  $1,8$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  —

$0,6 \text{ мол}/100 \text{ эв}$ . При повышении температуры от  $0$  до  $400^\circ\text{C}$  выход продуктов разложения  $\text{NO}_2$  увеличивается в семь раз, при изменении давления от  $10 \text{ мм рт. ст.}$  до  $1,5 \text{ atm}$  выход уменьшается на  $38\%$ . Как указывалось выше, энергетический выход продуктов разложения  $\text{NO}_2$  сильно зависит от плотности ионизации и интенсивности облучения.

**Водные растворы азота.** Данные о реакциях азота, растворенного в воде, были приведены в работе [11]. При облучении водных растворов азота образуются ионы нитрата, нитрита и аммиака. Относительные выходы этих продуктов зависят от давления насыщенного газа, его состава, температуры облучения и в ряде случаев от интенсивности облучения и плотности ионизации. Радиационно-химические реакции в водных растворах азота или воздуха также могут быть использованы для дозиметрических целей.

Концентрация соединений связанного азота пропорциональна дозе облучения до некоторого значения поглощенной энергии. Так, при насыщении воды воздухом при атмосферном давлении под действием  $\gamma$ -излучения были получены при  $20^\circ\text{C}$  следующие результаты:

Поглощенная доза, $\text{рад} \times$ $\times 10^{-8}$	...	1,72	3,06	5,32	7,53	8,02	9,85	15,52
Концентрация нитрата и нитрита, $\text{моль/см}^3 \times$ $\times 10^{-17}$	...	1,05	2,15	3,45	4,90	5,25	6,20	6,95

Из этой зависимости следует, что пропорциональность концентрации продуктов поглощенной дозе выполняется при значениях дозы до  $1,2 \cdot 10^9 \text{ рад}$ . Энергетический выход при  $20^\circ\text{C}$  и насыщении воды воздухом при  $1 \text{ atm}$  при действии быстрых электронов составляет  $0,032$  атома связанного азота в виде нитрата,  $0,021$  атома азота в виде нитрита и  $0,085$  атома азота в виде аммиака.

Для дозиметрических целей наиболее удобна сумма концентраций образующихся нитрата и нитрита, как наиболее устойчивая по отношению к различным факторам при действии излучений на водные растворы азота. Точность дозиметрических измерений по реакциям свободного азота в водном растворе небольшая ( $10$ — $30\%$ ). Однако в ряде случаев (в метеорологии и гидрологии) этот метод дозиметрии позволяет произвести надежный анализ происхождения естественных, а также сточных вод и степень их облучения.

**Методика анализа.** Дозиметры представляют собой ампулы из кварца или молибденового стекла объемом от  $1 \text{ см}^3$  до  $10^3 \text{ см}^3$ , заполненные воздухом или смесями азота и кислорода и окислами азота. Минимальная доза, которая может быть надежно определена азото-кислородным дозиметром, зависит от чувствительности методов анализа дозиметров. Были применены следующие методики при работе с дозиметрами.

**Манометрический анализ** основан на специальном использовании конвекционного [12] и термоэлектрического [13] манометров. Окислы азота разделяют при вакуумной разгонке [7]. Минимальное количество  $\text{NO}_2$ , которое можно определить этим методом, составляет  $\sim 10^{12}$  мол, что при объеме дозиметра  $1 \text{ см}^3$  соответствует поглощенной дозе около  $10^3 \text{ рад}$ .

**Спектрофотометрический анализ** [4] позволяет определять концентрацию  $\text{NO}_2$  непосредственно в дозиметре или в воздухе по поглощению света с длинами волн 390—450 мк. Нижний предел при объеме дозиметра  $1 \text{ см}^3$  соответствует  $\sim 10^4 \div 10^5 \text{ рад}$ . Установка состоит из источника света, кюветы, через которую пропускают воздух, монохроматора, фотоумножителя, гальванометра и воздуховушки.

При химическом анализе [5]  $\text{NO}_2$  растворяют в дважды дистиллированной воде и определяют азотную кислоту по реакции с дисульфофено-оловой кислотой и аммиаком, азотистую кислоту — по реакции с  $\alpha$ -нафтиламином и сульфаниловой кислотой. Окрашенные растворы измеряют на колориметре при длинах волн света 413—508 мк. Минимальное количество кислоты, которое может быть надежно определено этим методом, составляет  $\sim 10^{-3} \text{ мг}$ . Нижний предел определения дозы в дозиметре объемом  $1 \text{ см}^3$  составляет  $10^6 \text{ рад}$ .

В ряде случаев химический анализ может быть заменен определением количеств продуктов реакции по электропроводности воды, вводимой в небольших количествах в дозиметр специально для поглощения окислов азота [1]. Кинетика растворения  $\text{NO}_2$  в воде исследована в работе [3]. Электропроводность растворов пропорциональна концентрации кислоты. Нижний предел измерений в дозиметре объемом  $1 \text{ см}^3$  составляет  $5 \cdot 10^6 \text{ рад}$ . Дозиметр с электродами для измерения электропроводности удобен для измерения электропроводности удобен для измерения электропроводности в дистанционных и непрерывных измерениях (то же можно сказать и о дозиметре со спектрофотометром).

Нижний предел измерения дозы азото-кислородным дозиметром может быть понижен на несколько порядков увеличением объема дози-

метра с  $1 \text{ см}^3$  до  $10^3 \text{ см}^3$  или увеличением количества облученного воздуха при отборе проб из атмосферы. Обогащение пробы двуокисью азота производят во время облучения с помощью введенного в дозиметр поглотителя или многократным пропусканием газа через ловушки, охлаждаемые жидким азотом (или пропусканием через колонки с насадкой, залитые растворами щелочи и других поглощающих  $\text{NO}_2$  веществ). При этом нижний предел измерения дозы легко доводится до  $1 \text{ рад}$ . Этот предел может быть достигнут также удлинением кюветы в спектрофотометрической установке.

Верхний предел измерения дозы, ограниченный исчерпанием одного из реагентов в дозиметре или установлением стационарного состояния, составляет  $\sim 10^9 \text{ рад}$ . Таким образом, интервал измерений поглощенной дозы азото-кислородным дозиметром равен  $1 \div 10^9 \text{ рад}$ . Интегральные потоки нейтронов, которые можно измерить азото-кислородным дозиметром, составляют  $10^9 \div 10^{20} \text{ нейтр/см}^2$ .

Верхний предел измерения дозы и интегрального нейтронного потока можно неограниченно увеличить при использовании дозиметров открытого типа, в которых продукты реакции непрерывно поглощаются находящимся на стенах адсорбентом (или небольшим количеством щелочного раствора), а состав газа, например воздуха, остается постоянным. Дальнейшее понижение нижнего предела измерений дозы много меньше  $1 \text{ рад}$  возможно с применением сильных поглотителей при больших скоростях пропускания воздуха, а также при усовершенствовании методики анализа, например с помощью электронного параметрического резонанса или масс-спектрометрии.

Методика работы с окисно-азотными дозиметрами аналогична рассмотренной выше методике работы с азото-кислородными дозиметрами [14]. При использовании дозиметра с водным раствором азота (а также при отборе проб из водоемов или почв) поглощенные дозы определяют химическим анализом или измерениями электропроводности.

Поступила в Редакцию 30/X 1961 г.

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. Т. Дмитриев: Диссертация, 1959.
2. М. Т. Дмитриев. «Ж. физ. хим.», 32, 2418 (1958).
3. М. Т. Дмитриев, Е. И. Золотарев. Химия и технология азотных удобрений. М., Госхимиздат, 1961, стр. 182.
4. М. Т. Дмитриев, С. Я. Пшежецкий. «Ж. физ. хим.», 33, 463 (1959).

5. М. Т. Дмитриев, С. Я. Пшежецкий. «Ж. физ. хим.», 34, 880 (1960).
6. P. Harteck, S. Dondes. Nucleonics, 14, 22 (1956).
7. М. Т. Дмитриев, Л. В. Сараджев, М. А. Миниович. «Ж. прикл. хим.», 33, 808 (1960).
8. P. Harteck, S. Dondes. J. Phys. Chem., 63, 956 (1959).
9. М. Т. Дмитриев, Л. В. Сараджев. «Ж. физ. хим.», 35, 727 (1961).
10. P. Harteck, S. Dondes. J. Chem. Phys., 27, 547 (1958).
11. М. Т. Дмитриев, С. Я. Пшежецкий. «Атомная энергия», 8, 59 (1960).
12. М. Т. Дмитриев. «Приборы и техника эксперимента», 3, 148 (1959).
13. М. Т. Дмитриев, Е. И. Золотарев. «Тр. Гос. н.-и. ин-та проектн. азотн. пром-ти», 12, 342 (1961).
14. М. Т. Дмитриев. «Ж. прикл. хим.», 36, 3 (1963).

