

## ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА ДЛЯ ДОЗИМЕТРИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ПО ДАННЫМ ЯМР $^{19}\text{F}$

© 2021 г. А.Ю. Гермов<sup>1,\*</sup>, К.Н. Михалёв<sup>1</sup>, Р.В. Скорюнов<sup>1</sup>, И.И. Мильман<sup>1</sup>, Р.М. Абашев<sup>1</sup>, А.И. Сюрдо<sup>1</sup>, А.С. Снегирев<sup>2</sup>, Е.Н. Агданцева<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН,  
Россия 620108 Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 18

<sup>2</sup>ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт радиологии и агроэкологии»,  
Россия 249032 Обнинск, ул. Киевское шоссе, 109 км

<sup>3</sup>Уральский федеральный университет первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
Россия 620002 Екатеринбург, ул. Мира, 19

\*E-mail: germov@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 15.04.2021; после доработки 10.06.2021

Принята к публикации 11.06.2021

Изучены спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  исходных и облученных образцов политетрафторэтилена в диапазоне доз гамма-излучения до 50 кГр. В этом диапазоне ширина спектра ЯМР  $^{19}\text{F}$  возрастает линейно с ростом поглощенной дозы. Сделан вывод о возможности контроля технологических доз методом ЯМР с использованием в качестве детектора политетрафторэтилена.

*Ключевые слова:* политетрафторэтилен, ПТФЭ, ядерный магнитный резонанс, доза облучения, ширина линии, дозиметрия, поглощенная доза, ЯМР  $^{19}\text{F}$ , ЯМР  $^{13}\text{C}$ , дозиметрический контроль.

DOI: 10.31857/S013030822107006X

### ВВЕДЕНИЕ

Явление ядерного магнитного резонанса (ЯМР), основанного на поглощении радиочастотного электромагнитного поля ядрами веществ, имеющих в своем составе изотопы ядер с ненулевыми магнитными моментами ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}$  и др.), помещенных в постоянное магнитное поле, нашло практическое применение в неразрушающем контроле качества материалов и изделий различного назначения. Основой применения методов ЯМР в неразрушающем контроле является высокая чувствительность к возмущениям магнитной ядерной подсистемы, вызванным химическим составом объекта контроля, наличием примесей, структурных дефектов, фазового состояния и др. Продвижению техники и методов спектроскопии ЯМР в область неразрушающего контроля во многом способствует появление как лабораторных образцов [1], так и выпускаемых серийно малогабаритных спектрометров ЯМР настольного типа для экспресс-контроля состояния различных сред [2, 3]. Ряд отечественных применений спектроскопии ЯМР для контроля качества продуктов питания, подлинности лекарственных средств, регламентируются нормативной базой [4, 5].

Современные тенденции неразрушающего контроля средствами спектроскопии ЯМР связаны с успехами в области разработок односторонних датчиков ЯМР для получения глубинных профилей с микроскопическим разрешением. Открытая геометрия таких датчиков «ЯМР-мышь» делает их мощным инструментом контроля характеристик объектов произвольного размера неразрушающим способом. Например, в концепции «открытых» датчиков ЯМР было создано устройство, опускаемое в буровую скважину на глубину до 10 км для обнаружения и изучения свойств жидкой фазы (нефти и воды), а также ЯМР-эндоскоп с внешним диаметром 1,7 мм для введения в крупные сосуды человека для диагностики [2, 6]. Несмотря на высокую чувствительность ЯМР к составу и свойствам некоторых органических соединений, имеются немногочисленные примеры применения этого метода в радиационной медицине. Основным из них является контроль пространственного распределения поглощенных доз в облучаемом объекте с помощью 2D-, 3D-изображений, дозовый контраст в которых формируется сигналом ЯМР [7]. Например, детекторами ЯМР покрывают всю поверхность объекта во время сеанса лучевой терапии и, одновременно, посредством магнитно-резонансной визуализации отслеживают получаемую дозу в реальном времени.

Тем не менее применение твердотельных ЯМР-детекторов в дозиметрии ионизирующих излучений в широком диапазоне доз и энергий остается до сих пор недостаточно изученным. Часто в качестве ЯМР-детекторов в медицинской дозиметрии используют растворы Фрике и полимерные

гели, а для получения собственно сигнала ЯМР — магнитное поле системы магнитно-резонансной визуализации. Вместе с тем, родственное с явлением ЯМР — электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) — широко применяется в высокодозной дозиметрии для контроля радиационных технологий стерилизации изделий медицинской техники, продуктов питания, при испытаниях радиационной стойкости материалов и изделий электронной техники и др. В этих применениях по ряду физически обоснованных причин [8, 9] в качестве детектора ЭПР применяется политетрафторэтилен (ПТФЭ). Этот материал содержит в своем составе ядра изотопа  $^{19}\text{F}$ , естественное содержание которого составляет 100 %. Изотоп-зонд  $^{19}\text{F}$  в ЯМР обладает очень высокой чувствительностью (гиромангнитное отношение  $^{19}\gamma = 4,006 \text{ МГц/кЭ}$ ), что позволяет выявлять дефекты в атомном масштабе. Физические и химические процессы при радиационном воздействии на ПТФЭ изучались на предмет пригодности использования в космических технологиях [10—13]. При этом дозы облучения составляли от 0,5 МГр и выше.

Целью данной работы является изучение возможности проведения дозиметрического контроля методом ЯМР технологических операций, сопровождающихся высокодозным облучением, с последующей перспективой создания комбинированной ЯМР/ЭПР дозиметрической системы, обладающей повышенной надежностью, достоверностью, точностью результатов измерений.

### ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ

Исследуемые образцы представляли собой пластинки ПТФЭ (Фторопласт-4) размером  $3 \times 10 \times 1 \text{ мм}^3$ . Они облучались гамма-излучением при комнатной температуре на установке ГУР-120 (ФГБНУ ВНИИРАЭ) с калиброванным радиационным полем. Установка является стационарной, используется для исследовательских целей и в ней применен сухой способ защиты. В установке имеется восемь блоков-облучателей, расположенных четыре напротив четырех и снаряженных источниками ГИК-7-4 на основе изотопа  $^{60}\text{Co}$  с общей активностью  $A = 4,47 \cdot 10^{15} \text{ Бк}$ . Средняя мощность дозы в месте облучения образцов была 0,9 кГр/ч. Поглощенная доза у отдельных образцов составила 20, 30, 40 и 50 кГр. Образцы после облучения не подвергались никакой термообработке.

Для определения поглощенной дозы и контроля облучения использовались пленочные детекторы СО ПД(Ф)Р-5/50. Измерение оптической плотности пленок производилось на спектрофотометре ПЭ-5400УФ ЭКРОСХИМ. Погрешность измерения поглощенной дозы составляла не более  $\pm 7\%$ , при доверительной вероятности  $P = 0,95$ , стандарт №1735:2011 в Реестре МСО.

Регистрация сигналов ЯМР  $^{19}\text{F}$  проводилась на импульсном ЯМР-спектрометре Bruker SXP4–100 методом спинового эха во внешнем магнитном поле  $H_0 = 17,094 \text{ кЭ}$  с использованием импульсной последовательности  $p(\pi/2)_x - \tau - p(\pi/2)_y$ , где  $p(\pi/2)$  = 8 мкс и  $\tau = 60 \text{ мкс}$  (в максимуме на релаксационном спаде), и временем цикла повторения  $t = 1 \text{ с}$ . Для измерения ЯМР-сигнала (отклика) использовалась резонансная ячейка с зондом из кварцевого стекла, что исключало паразитные сигналы  $^{19}\text{F}$ . Для получения качественных ЯМР-спектров число циклов повторения  $N$  было выбрано равным 128, что соответствовало времени регистрации каждого спектра около двух минут. Сдвиг линии ЯМР  $^{19}\text{F}$  рассчитывали по линии эталона  $\text{CF}_3\text{COOH}$   $\delta = -76,55 \text{ ppm}$ . Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  измерялись на импульсном ЯМР-спектрометре Bruker Avance II 500 во внешнем магнитном поле  $H_0 = 117,4768 \text{ кЭ}$  с использованием импульсной последовательности  $p(\pi/2)_x - \tau - p(\pi/2)_y$ , где  $p(\pi/2) = 2 \text{ мкс}$  и  $\tau = 30 \text{ мкс}$ , и временем повторения  $t = 5 \text{ с}$  при  $N = 12000$ . Все спектры измерены при комнатной температуре.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  у исходного необлученного образца ПТФЭ имеет одну уширенную линию, представляющую собой суперпозицию нескольких неразрешенных линий (рис. 1а). Ее отрицательный химический сдвиг  $\delta \approx -120 \text{ ppm}$  согласуется с известными данными и соответствует группам  $\text{CF}_2$  [10—13]. В указанной суперпозиции можно выделить линию с  $\delta = -190 \text{ ppm}$ , которая, согласно [10—13], связана с группой  $\text{CF}$ , образующейся в результате пересечений в полимерной цепи. Из рис. 1б видно, что в облученных образцах с ростом поглощенной дозы от 0 до 50 кГр наблюдаемая линия уширяется, особенно в ее высокочастотной части. Из [10—13] следует, что такое существенное высокочастотное уширение является следствием появления групп  $\text{CF}_3$ , образующихся в результате радиационно-индуцированного разрыва полимерных цепочек  $\text{CF}_2$  (вставка на рис. 1а). Незначительное смещение обсуждаемой линии в низкочастотной области при увеличении дозы облучения, по всей видимости, вызвано менее эффективным радиационным разрушением групп  $\text{CF}$ .

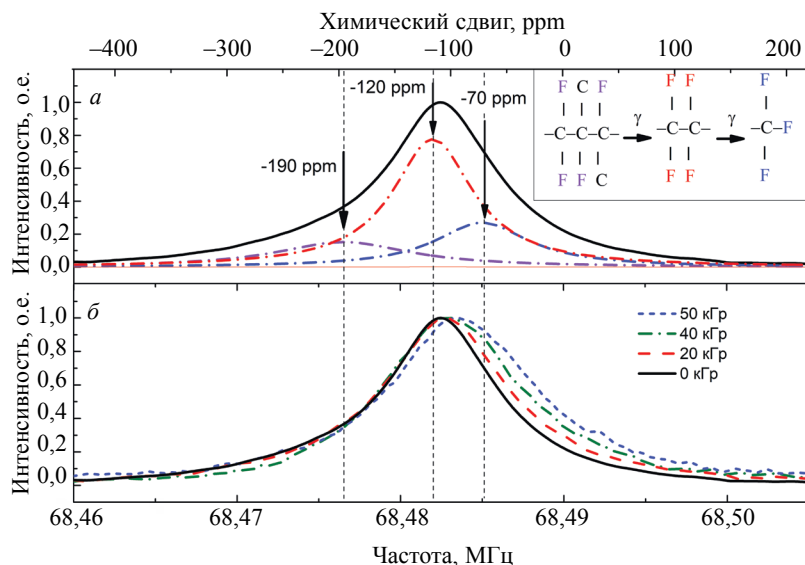


Рис. 1. Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  в образцах ПТФЭ, полученные при комнатной температуре во внешнем магнитном поле  $H=17.094$  кЭ: *a* — спектр исходного необлученного образца (черная линия) и симуляция тремя линиями: группы  $\text{CF}$  (фиолетовый),  $\text{CF}_2$  (красный),  $\text{CF}_3$  (синий) обозначены штрихпунктирными линиями. На вставке приведены схематичные изображения соответствующих групп; *b* — спектры в образцах ПТФЭ с различной поглощенной дозой гамма-излучения: 0 кГр (черная жирная линия), 20 кГр (красная пунктирная линия), 40 кГр (зеленая штрихпунктирная линия), 50 кГр (синяя линия, короткий пунктир).

На рис. 2 показана дозовая зависимость ширины на половине высоты или полуширины облучаемой ЯМР-линии  $^{19}\text{F}$  в облученных образцах ПТФЭ, а также ее аппроксимация линейной функцией. Как видно, она возрастает пропорционально поглощенной дозе. Важно отметить, что использованные дозы облучения являются недостаточными для образования значительного количества дефектов, приводящих к окислению с образованием групп  $\text{OCF}$  или  $\text{OCF}_2$ ,  $\text{COOH}$  [10]. Такие группы, согласно [12, 14, 15], образуются в результате разрыва связей  $\text{C}-\text{F}$  и  $\text{C}-\text{C}$ , формируя алкильные радикалы в середине и в конце цепи. Эти радикалы могут реагировать с кислородом воздуха с образованием пероксирадикалов. Пероксирадикалы средней цепи превращаются в концевые группы  $\text{COF}$  и алкильные радикалы. Концевые группы  $\text{COF}$  частично гидролизуются до концевых групп  $\text{COOH}$  в результате реакции с водой, присутствующей в воздухе. Именно поэтому наблюдаемое уширение спектра  $^{19}\text{F}$  не столь значительно. Несмотря на это, наблюдаемый рост ширины линии  $^{19}\text{F}$  (до 25 %) при достаточно малом времени получения сигнала  $\sim 128$  с позволяет использовать эту методику для быстрого определения поглощенных доз. Более того, известные [10—13] и полученные данные свидетельствуют о том, что, используя ЯМР-отклик от изотопа  $^{19}\text{F}$

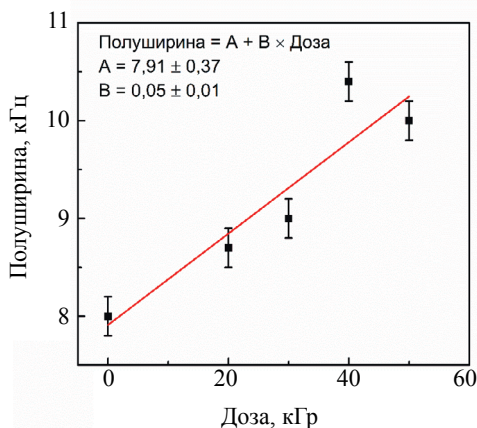


Рис. 2. Зависимость ширины линии на половине высоты ЯМР  $^{19}\text{F}$  от поглощенной дозы в образцах ПТФЭ.

в облученном ПТФЭ, можно измерять дозы облучения гамма- и фотонным ионизирующим излучением в диапазоне доз облучения от  $10^4$  до  $10^6$  Гр.

Оценки времен спин-спиновой и спин-решеточной релаксации  $^{19}\text{F}$  составили  $T_2 = 50$  мкс и  $T_1 = 240$  мс соответственно для всех образцов вне зависимости от поглощенной дозы. По всей видимости, поглощенные дозы слишком малы для значительного изменения релаксационных характеристик. Релаксационные кривые  $T_1$  и  $T_2$  хорошо описываются одной экспонентой. Это, вероятно, связано с тем, что при примененных дозах облучения (до 50 кГр) механизмы релаксации одни и те же для всех неэквивалентных позиций атомов фтора.

Вышеупомянутые типы возникающих дефектов в ПТФЭ влияют на ближайшее окружение атомов углерода, а использование дополнительного ядра-зонда  $^{13}\text{C}$ , несмотря на более низкую чувствительность ( $^{13}\gamma = 1,071$  МГц/кЭ), может повысить достоверность результатов. На рис. 3 приведены спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  для тех же образцов. Каждый спектр включает несколько неразрешенных линий, в числе которых группы  $\text{CF}_3$  ( $\delta = 118$  ppm), группы  $\text{CF}_2$  ( $\delta = 111$  ppm), а основную часть составляют группы  $\text{CF}$  ( $\delta = 103$  ppm) [12, 13, 16]. Из рис. 3 следует, что с ростом дозы облучения до 50 кГр форма линии ЯМР  $^{13}\text{C}$  не видоизменяется, включая ее ширину на половине высоты. Наблюдаемая картина, наиболее вероятно, связана с малым отличием в сдвигах ЯМР  $^{13}\text{C}$  и небольшим изменением в соотношении групп  $\text{CF}$ ,  $\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}_3$  при примененных дозах облучения. В [10] приведены количественные оценки вкладов групп  $\text{CF}_2$  и  $\text{CF}_3$  в формировании спектра ЯМР  $^{13}\text{C}$  в зависимости от поглощенных доз. В частности, в [10] показано, что заметное увеличение радиационных дефектов, приводящих к заметным изменениям спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$ , достигается при дозах не менее 0,5 МГр.

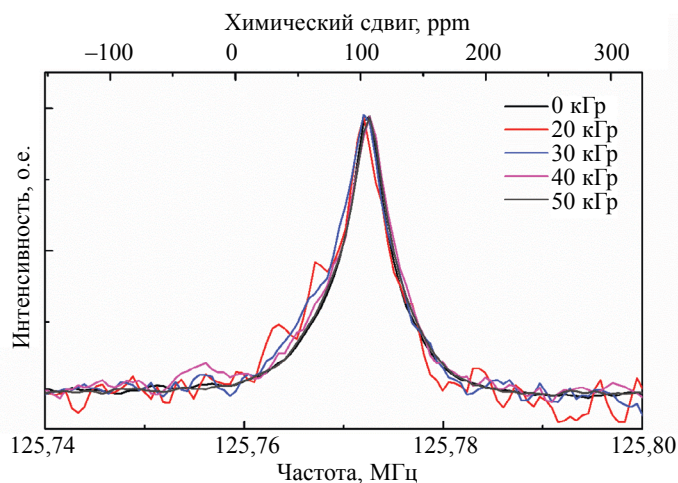


Рис. 3. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  в образцах ПТФЭ с различной поглощенной дозой гамма-излучения, полученные при комнатной температуре.

Недостаточное разрешение спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  не позволяет точно анализировать перераспределение конфигураций  $\text{CF}$ ,  $\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}_3$ , поэтому регистрация спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  оказывается малоинформативной. Применение ЯМР  $^{13}\text{C}$  высокого разрешения с вращением под магическим углом доступно только для веществ в порошкообразном виде. Получение порошков в данном случае приведет к неоднозначности причин возникновения дефектов: механические или радиационные. Использование ЯМР  $^{13}\text{C}$  для имеющихся детекторов может оказаться перспективным при использовании более высоких магнитных полей и доз облучения.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В образцах политетрафторэтилена, облученных гамма-излучением в диапазоне доз от 0 до 50 кГр, изучены при комнатной температуре спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{13}\text{C}$ . Получено, что ширина линии ЯМР  $^{19}\text{F}$  линейно возрастает при увеличении дозы облучения до 50 кГр. Для облученного ПТФЭ, указанный результат может быть использован не только самостоятельно, но и для создания комбинированной методики и системы детекторов на основе ЯМР/ЭПР методов для проведения технологического дозиметрического контроля.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (темы «Функция» № АААА-А19-119012990095-0 и «Экспертиза» № АААА-А19-119062590007-2) при частичной поддержке РФФИ (проект № 20-48-660045).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Давыдов В.В., Мязин Н.С., Давыдова Т.И. Неразрушающий метод экспресс – контроля конденсированных сред для экологического мониторинга // Дефектоскопия. 2017. № 7. С. 52—61.
2. Blumich B., Casanova F., Dabrowski M., Danieli E., Evertz L., Haber A., Van Landeghem M.V., Haber-Pohlmeier S., Olaru A., Perlo J., Sucre O. Small-scale instrumentation for nuclear magnetic resonance of porous media // *New J. Phys.* 2011. V. 13. P. 015003. DOI: 10.1088/1367-2630/13/1/015003
3. Kleinberg R.L., Sezginer A., Griffin D.D., Fukuhara M. Novel NMR apparatus for investigating an external sample // *J. Magn. Reson.* 1992. V. 97. I. 3. P. 466—485. DOI: 10.1016/0022-2364(92)90028-6
4. ГОСТ 8.597—2010. Семена масличных культур и продукты их переработки Методика измерения масличности и влажности методом импульсного ядерного магнитного резонанса. М.: Стандартинформ, 2019.
5. ОФС.1.2.1.1.0007.15. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса. Государственная фармакопея Российской Федерации. XIII издание. Т. 1. 2015.
6. Blümich B., Perlo J., Casanova F. Mobile single-sided NMR // *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 2008. V. 52. I. 4. P. 197—269. DOI: 10.1016/j.pnmrs.2007.10.002
7. Улеманн Ф. Дозиметр, терапевтический аппарат и компьютерный программный продукт для измерения дозы облучения субъекта во время магнитно-резонансной визуализации / Патент РФ на изобретение № 2594431 от 20.08.2016. Бюл. № 23.
8. Mil'man I.I., Surdo A.I., Abashev R.M. et al. Polytetrafluoroethylene in High-Dose EPR Dosimetry for Monitoring Radiation Technologies // *Russian Journal of Nondestructive Testing.* 2019. V. 55. No. 11. P. 868—874. [Мильман И.И., Сурдо А.И., Абашев Р.М., Цмокалюк А.Н., Берденев Н.Е., Агданцева Е.Н., Попова М.А. Политетрафторэтилен в высокодозной ЭПР дозиметрии для контроля радиационных технологий // Дефектоскопия. 2019. № 11. С. 52—58. DOI: 10.1134/S0130308219110016X]
9. Vehar D.W., Griffin P.J., Quirk T.J. EPR/PTFE dosimetry for test reactor environments // *J. ASTM Int.* 2012. V. 9. I. 5. P. 1—11. DOI: 10.1520/JAI104051
10. Lappan U., Fuchs B., Geißler U., Scheler U., Lunkwitz K. Number-average molecular weight of radiation-degraded poly(tetrafluoroethylene). An end group analysis based on solid-state NMR and IR spectroscopy // *Polymer.* 2002. V. 43. I. 16. P. 4325—4330. DOI: 10.1016/S0032-3861(02)00294-X
11. Katoh E., Sugisawa H., Oshima A., Tabata Y., Seguchi T., Yamazaki T. Evidence for radiation induced crosslinking in polytetrafluoroethylene by means of high-resolution solid-state <sup>19</sup>F high-speed MAS NMR // *Radiat. Phys. Chem.* 1999. V. 54. I. 2. P. 165—171. DOI: 10.1016/S0969-806X(98)00250-3
12. Chen Q. Solid-state NMR investigations of a perfluorinated ionomer: Nafion. Digital Repository @ Iowa State University, 2005. 179 p. DOI: 10.31274/rtd-180813-11684
13. Desilva J.H.S.R., Vazquez R., Stallworth P.E., Reddy T.B., Lehnes J.M., Guo R., Gan H., Muffoletto B.C., Greenbaum S.G. Solid-state nuclear magnetic resonance studies of electrochemically discharged CF<sub>x</sub> // *J. Power Sources.* 2011. V. 196. I. 13. P. 5659—5666. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.02.036
14. Lunkwitz K., Brink H-J., Handte D., Ferse A. The radiation degradation of polytetrafluoroethylene resulting in low-molecular and functionalized perfluorinated compounds // *Radiat. Phys. Chem.* 1989. V. 33. I. 6. P. 523—532. DOI: 10.1016/1359-0197(89)90309-3
15. Lunkwitz K., Bürger W., Lappan U., Brink H-J., Ferse A. Surface modification of fluoropolymers // *J. Adhes. Sci. Technol.* 1995. V. 9. I. 3. P. 297—310. DOI: 10.1163/156856195X00518
16. Liu S.-F., Schmidt-Rohr K. High-Resolution Solid-State <sup>13</sup>C NMR of Fluoropolymers // *Macromolecules.* 2001. V. 34. I. 24. P. 8416—8418. DOI: 10.1021/ma0113576