

SN型黄色剂量标签体系的性能研究

吴智力 陈新薇

(中国科学院上海原子核研究所, 上海)

摘要 按照我们研究的配方和工艺制得的黄色剂量标签体系有SN1和SN2二种类型; 每种类型各有4种型号。本工作用目视比色法、反射色色差法和反射光密度测试研究了它们的有关性能。在射线作用下, 标签随接受的剂量增大而显示深黄、橙、红和深红。不同型号标签显示红色的起始剂量不一样: SN1-1和SN2-1在1 kGy以下, SN1-4和SN2-4在10 kGy以上。其余均在1—10 kGy之间。温度在5—55℃、湿度在12—97%和剂量率在3.6—100 Gy·min⁻¹范围内变化均不影响辐射显色。未辐照的标签货架寿命3年以上; 辐照后所显示的颜色可长期存放。它们对环境光线不敏感; 使用方便快速。在辐射加工中既可作为产品“照否”标志, 又能用目视比色法估计剂量; 量程0.1—50 kGy。

关键词 辐射加工剂量监测; 剂量标签

随着辐射加工工业不断发展, 相继出现了若干种称为电离辐射剂量目视色指示剂的涂层纸或塑料膜^[1]。它们在电离辐射作用下, 由于无色染料或色素致色、有色染料漂白、指示剂染料酸敏变色、单体聚合等而引起体系颜色改变或颜色深浅变化。因而使用这种指示剂, 首先可以通过目视观测颜色变化, 很方便地辨别产品是否已辐照, 以防止处理过程中漏照和库存时“照与未照”混淆; 其次是目视比色估计辐照的剂量水平。所以, 它对于食品和医疗用品等辐照加工产品的质量控制在不可缺少的^[2]。我们在完成国家计量局下达的研究项目中, 已研制成功黄色和绿色两类不透明的硬塑料片及纸质与塑料复合的材料作为剂量目视色指示剂标签(称之为SN型剂量标签)。其中一类黄色体系已商品化; 于1987年6月份正式批量供给国内几十个单位使用。一年多来累计销售量已达70万片。实践表明, 我们研制的这种剂量标签可应用于辐射加工产品的质量监控。本文报道它的有关性能研究。

材 料 和 方 法

(1) 标签产品 用于本实验工作的黄色标签体系有SN1和SN2两种类型; 每种类型各有4种型号。SN1表面略有凹凸, 易于折光; SN2表面晶莹透亮, 光泽度很高, 它们的厚度都在1.5—2.5×10⁻⁴m之间; 面积6×10⁻³m²左右。形状按不同型号分为为棱形、三角形和直径大小不同的圆形, 背后涂有不乾胶, 可方便地粘贴于辐照产品之上。

(2) 辐照及性能测试 在本所3.1×10¹⁵Bq⁶⁰Co γ辐照装置上完成辐照工作。用硫酸亚铁和硫酸铈等剂量计标定剂量率^[3-5,9-14]。

将在工作条件下经准确剂量标定的标签显色与剂量对应关系图作为该种型号标签的相对标准色谱; 把它密封保存在5℃的冰箱中备用。

辐照后的标签样品①用相对标准色谱图目视比色颜色变化②用47 W测色色差计测量反射色色差值; ③用反射光密度计测量反射光密度值。

结果与讨论

1. 辐射显色与剂量关系及其可辨程度

图1给出SN1-1、SN1-2、SN1-3、SN1-4等4种型号标签辐射显色的反射光密度与剂量关系曲线。同样,SN2-1、SN2-2、SN2-3、SN2-4等4种型号标签也有与图1类似的辐射响应曲线(图2)。这些黄色标签体系在 ^{60}Co 射线或电子束作用下都是随体系接受的剂量增加而显示深黄、橙、红和深红或紫红等颜色。尽管不同型号有着相同或类似的颜色显示,但它们各自对应的剂量是不一样的。例如,SN1-2,~2 kGy呈橙色,4 kGy左右显红色,然后随剂量增加变至深红和紫红;而SN1-4却直至~10 kGy才呈橙红色,15 kGy左右显示红色,剂量再增大才出现深红和紫红。这是由于各自组份和配比差异而引起的辐射敏化和辐射保护的综合作用的结果。其它几种型号的标签显示红色的起始剂量是:SN1-1和SN2-1在1 kGy以下;SN2-4在10 kGy以上;其余均在1~10 kGy之间。所以全部型号的标签能满足0.1~100 kGy剂量范围的指示。

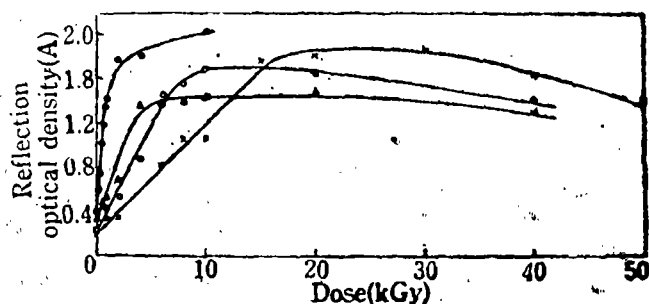


Fig 1. Radiation response curves for SN1 type labels
(●) SN1-1; (▲) SN1-2; (○) SN1-3; (×) SN1-4

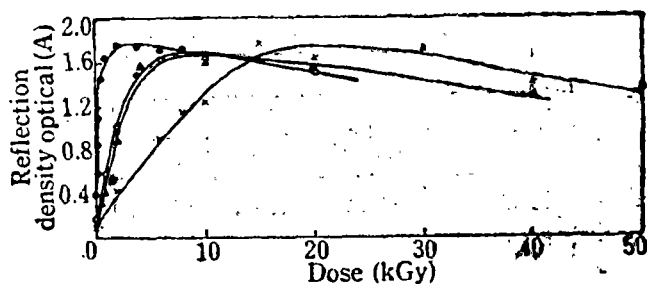


Fig 2. Radiation response curves for SN2 type labels
(●) SN2-1; (○) SN2-2; (△) SN2-3; (×) SN2-4,

研究结果表明,在0.1、1和10 kGy三个量级剂量范围内,剂量增量各自为0.2、2和20 kGy,标签辐射显色随剂量变化可用目视方法清楚地区分。但其明显程度对不同型号和同一型号不同剂量区间是不一样的。对SN1-1、SN1-2、SN1-3和SN1-4而言,剂量区间各自为0.1~0.6、1~6、1~10和8~30 kGy(也大致适用于SN2型),其可辨程度比其它剂量区间高得多。色差测量结果表明,SN1-2、SN2-2和SN2-3等标签在该各自对应区间内每增加1 kGy剂量所显示的颜色色差分别为17、18和12 NBS;而在其它剂量区间内则小得多。所以,在使用中最好根据所需指示的剂量范围选用合适型号的标签。但是,在辐射加工中,人们使用剂量标签的首要目的是为了通过简单的目视直观,辨别产品是否已辐照,以避免由于设备故障等原因引起的漏照及防止由于某些原因而导致“照与未照”混淆;其次才是用于目视剂量分布均匀性,并估计产品辐照的剂量水平。所以,所有这些型号的标签仍然可在其它剂量区间使用。

2. 辐射显色重现性

标签辐射显色重现性是好的。表2给出用47 W测色色差计测得的3种型号标签各自是同一批次生产的7只片子在相同剂量下的响应分散度数值。它包含了标签辐射显色分散度、等剂量不均匀性及测量仪器和标签厚度不均匀性所引入的误差等。所以说,同一批次生产的标签,它的显

色重现性是好的。同样,不同批次生产的也还能达到基本重现:(1)对8批大规模生产的 SN1-2 型标签随机取样(每批一片),辐照相同剂量的反射光密度相对标准偏差为 4.2%;(2)若干试用单位返回已辐照的 SN1-2 型标签色谱在相同剂量下基本一样。但是,使用标签若兼有估计辐照物接受剂量水平的需求,最好每批都在工作条件下做标准色谱。

Tab 1. Dose response dispersion for labels

Number of labels		1	2	3	4	5	6	7	Relative standard deviation (%)
SN1-2	2.0 kGy	71.10	71.73	74.06	71.92	70.39	71.90	70.68	1.56
	3.2 kGy	92.31	91.59	92.01	92.49	91.05	91.88	92.16	0.49
SN1-3	4.0 kGy	81.51	80.99	81.51	83.63	83.97	84.03	82.27	1.45
	8.0 kGy	139.65	139.91	139.35	141.04	136.63	134.39	135.58	1.69
SN2-4	10 kGy	99.77	98.48	97.54	112.43	111.84	99.91	97.90	5.94
	20 kGy	154.14	150.40	155.93	159.82	159.38	156.65	162.48	2.36

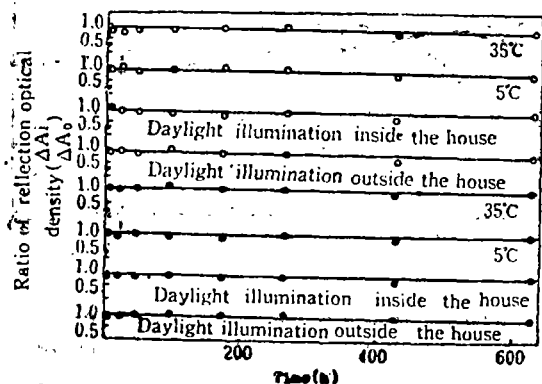


Fig 3. Effect of short-term storage under different conditions on reflection optical density of SN1-1 and SN1-4 type labels

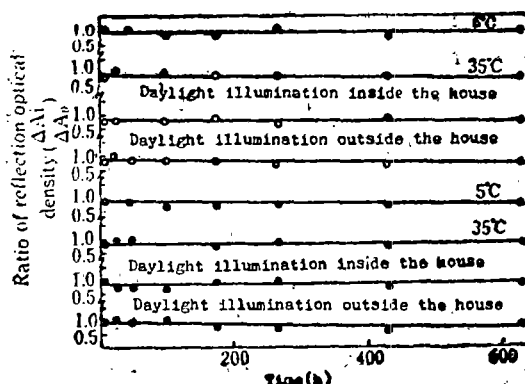


Fig 4. Effect of short-term storage under different conditions on reflection optical density of SN2-2 and SN2-3

3. 辐射显色稳定性及放置环境条件的影响:

实验结果表明,辐射显色稳定性不但依赖于标签的型号,也与放置环境条件有关。图3和4给出几种型号标签辐照后放置在各种环境条件下它的反射光密度相对值随放置时间延长而变化的曲线。它说明:在短期(160小时)内,尽管贮存的环境条件不同,颜色变化不一样,但总的说来,不管在那一条件下,变化均不大。将几组辐照相同剂量(0.5、1、2、4、6、8 kGy)的 SN1-2 型标签分别在自然环境条件下避光和见光放置以及密封放在 5℃冰箱中和 42℃恒温箱中(湿度为 40%和饱和二种)保存,经过 6 个月后再观察,发现后者高剂量区和前者及第三者的片子颜色与新辐照的基本上无区别;后者辐照 0.5、1、2 kGy 剂量的片子颜色随剂量变化仍可很清楚地被分辨,而辐照 4 kGy 的变成紫红色,6 kGy 和 8 kGy 的则变为黑咖啡色。经过一年多以后再观察,发现前 3 种条件下保存的片子颜色仍然非常鲜艳醒目。将辐照 0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、10 kGy 剂

剂量的 SN1-1 片子以及各自辐照 2、4、6、8、10、15、20、30 kGy 剂量的 SN1-3 和 SN1-4 片子在常温、常湿下放置于实验室抽屉中,经过一年多以后观察,发现 SN1-1 辐照 1 kGy、SN1-3 辐照 8 kGy 和 SN1-4 辐照 15 kGy 等片子仍具有鲜艳醒目的红色;而 SN1-3 辐照 10 kGy 和 SN1-4 辐照 20 kGy 的片子变为深紫红色,该二种标签辐照 20 和 30 kGy 的片子则变为紫黑色。此外,辐照其它剂量的上述型号标签片子都仍保持它辐照后特有的颜色。SN2 型标签也具有与 SN1 型标签类似的上述特性,只是它在高剂量区显示的颜色随放置时间延长不至于变成紫黑色。将辐照 6 kGy 剂量的 SN1-2 和 SN2-2 及辐照 20 kGy 的 SN1-4 标签片子张贴于实验室南窗外经受阳光直接照射和环境温度、湿度变化考验分别达 7 个月(4 至 8 月)、6 个月(6 至 11 月)和 8 个月(1 至 9 月),尽管颜色有变化,但前二者仍具有鲜艳的红色,后者也仍保留它特有的红色。所以可以说,SN 型黄色标签辐射显示的颜色在常温、常湿的仓储条件下是可以作为产品“照否”的档案信息长期保存的。

4. 影响标签辐射显色诸因素探讨

(1) 剂量率效应 剂量率在 $3.6\text{--}100\text{ Gy}\cdot\text{min}^{-1}$ 之间变化,相同剂量下标签所显示的颜色基本上没有区别。高于或低于该剂量率范围有待进一步研究。

(2) 辐照时温度 辐照时温度在 $5\text{--}55^{\circ}\text{C}$ (对 SN1 型)和 $5\text{--}40^{\circ}\text{C}$ (对 SN2 型)之间变化,均看不出温度对标签辐射显色的影响。

(3) 辐照时湿度 辐照时湿度在 $12\text{--}97\%$ 之间变化,没有观察到标签辐射显色对湿度的依赖关系。将浸在水中 16 小时的 SN1-2 型标签取出辐照 2 和 8 kGy 剂量所显示的颜色与对照组无差别;该种标签浸入水中辐照和避水辐照,在相同剂量下没有观察到二者显色的区别。

(4) 塑料片的厚度 将 6 片厚度变化的相对标准偏差为 11% 的 SN1-4 型标签和 10 片厚度变化相对标准偏差为 9.9% 的 SN2-4 型标签各自辐照 20 kGy 剂量,它们显示颜色的反射光密度值分散性依次为 5.5、5.4%(相对标准偏差)。看来,塑料片的厚度变化会影响标签辐射显色深浅,因而在实际生产过程中必须控制好厚度。

5. 光照影响

实验结果表明,标签对紫外光和可见光均不敏感。尽管在环境光照条件下,标签的颜色会略微变深,但不会从黄色跃至橙色,更不可能变成红色;而且,当短时间光照消失后,略微变深的黄色会自然恢复到标签的本色。所以使用操作时毋需避光设施。但光照与否会影响 SN1-3 和 SN1-4 型标签辐射显示后效应的时间长短。即在避光条件下,它们辐射显示的颜色会略微发灰暗,待一些时间后才转为亮红色。

6. 关于未辐照标签的存放及其货架寿命

标签在自然环境温、湿度条件下避光保存至今 3 年多未发现有任何自发变色现象。然而为了延长标签使用的有效期,我们仍然建议将它们存放在 5°C 的冰箱中。

7. SN 型标签体系的实际应用价值

SN 型标签体系已大量用于医疗用品辐射灭菌产品及其它辐照产品的质量监控上。实践表明它可以起到如下的作用:

(1) 作为辐照产品的标志 SN 型黄色剂量标签辐射显示的是一种与本色色差很大且视觉特别敏感的鲜艳红色;它作为辐照产品“照否”标志就显得非常清楚、醒目、不易于使人们产生错觉。所以可以说,SN 型标签为防止产品漏照及避免库存时“照与未照”混淆提供了一种优良的目视直观方法。

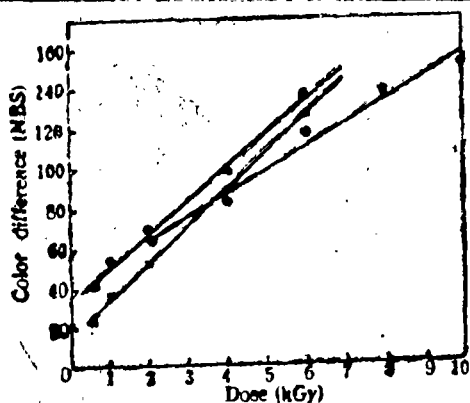


Fig 5. Relationship of color difference versus dose

(●) SN1-2; (○) SN1-3; (×) SN2-2.

对颜色的感觉而对不透明的有色物质的反射色进行颜色测定及二种颜色的比较,因而对于辐照后由黄色变至深黄、橙、红的标签,通过色差测量,可以反映它的色差随体系接受剂量的变化规律。图5是用47W测色色差计测得的SN1-2、SN2-2和SN1-3等3种型号标签辐射显色与各自本色色差值随剂量变化的关系曲线;其线性相关系数0.9998。所以,SN型标签配上色差分析仪有可能与一些塑料剂量计^[6-8]一样用于定量的剂量测量。

在考核试用SN型剂量标签过程中得到全国30多个单位和个人的热情支持和帮助;黄有泉、潘光明和陈德良等同志协助测量色差和反射光密度。在此表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] F. A. Rahim, et al., Radiat. Phys. Chem., 25(4-6), 767(1985).
- [2] 吴智力,中国科学院辐射技术研究与开发工作讨论会论文选编, P. 105, 1985.
- [3] 吴智力,董莲卿,陈新薇,辐射防护, 3, 202(1982).
- [4] 吴智力,谢雷东等,辐射研究与辐射工艺学报, 3(2), 39(1985).
- [5] 吴智力,蔡栋等,辐射研究与辐射工艺学报, 6(3), 11(1988).
- [6] 吴智力,陈新薇,张加山,辐射研究与辐射工艺学报, 2(4), 11(1984).
- [7] 吴智力,陈新薇,张加山,辐射研究与辐射工艺学报, 4(1), 9(1986).
- [8] 吴智力,周云宝等,辐射防护, 9, 296(1989).
- [9] 吴智力,原子能农业应用, 2, 60(1980).
- [10] 吴智力,陈新薇,核技术, 1, 33(1980).
- [11] 吴智力等,原子能农业应用, 1, 59(1981).
- [12] 吴智力,陈新薇,核技术, 2, 49(1983).
- [13] 吴智力,陈新薇,核技术, 1, 60(1984).
- [14] Zhang Jiashan, Wu Zhili and Chen Xinwei, Rad. Phys. Chem., 19, 6(1982).

(稿件收到日期: 1987年4月13日)

THE STUDY ON CHARACTERISTICS OF YELLOW DOSE LABELS OF SN TYPE

Wu Zhili and Chen Xinwei

(Shanghai Institute of Nuclear Research, Shanghai,)

ABSTRACT Two kinds of the dose labels, SN1 and SN2, developed by our laboratory are the yellow plastic. During irradiation to different dose using cobalt-60 gamma-ray, the color of labels turns from yellow to orange or red. Initial dose to change in to red due to irradiation are $<1\text{kGy}$ for SN1-1 and SN2-1, $1-10\text{kGy}$ for SN1-2 (or 3) and SN2-2 (or 3), $>10\text{kGy}$ for SN1-4 and SN2-4. In this paper using visual colorimetry, color reflection densitometry and test of the color difference the characteristics of the labels have been investigated. Color development due to irradiation is not affected by dose rates varying between 3.6 and 100Gy/min . No effect on color development is observed with humidity between 12 and 97% , with temperature between 5 and 55°C . The labels is not sensitive to ambient light, and shelf life is over 3 years under conditions of laboratory storage. The color of labels after irradiation can satisfy archival requirements in "go-no go". The labels of SN type can provide a visual means of determining whether a plant package was irradiated in process, and can identify whether inventory product were processed, but theirs can give a visual indication of the dose regions of receive radiation in a plant package. These labels may cover a range from 0.1 to 100kGy .

KEY WORDS Radiation processing, Dosimetry, Dose label