

# CaSO<sub>4</sub>(Dy) 热释光剂量计

刘锦华 苏静玲 姜德熙 潘自强

(中国科学院原子能研究所)

CaSO<sub>4</sub>(Dy) 是六十年代末期发展起来的加热发光材料,其优点是:制备简单,灵敏度高,量程范围宽,衰退小。其缺点是能量响应较大。由于它具有上述优点,故可用于外环境监测,亦可用于个人剂量监测和水中放射性测量等方面。

我们利用国产 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, 制备了 CaSO<sub>4</sub>(Dy), 并测定了其性能。

## 一、CaSO<sub>4</sub>(Dy) 的制备

制备 CaSO<sub>4</sub>(Dy) 的步骤如下: 先将 75 毫克光谱纯的 Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶解在几毫升的稀硫酸中, 加入 260 毫升或稍多一些的一级纯硫酸, 将此溶液置于通风柜中的电沙浴上加热, 待溶液温度升至 250℃ 左右, 再加入 34.4 克二级纯 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, 经常搅拌, 约半小时溶液透明; 若不透明, 则将烧杯拿到沙浴外, 不断搅拌至完全透明为止; 溶液继续加热, 此后不再搅拌, 让硫酸不断蒸发; 在溶液底部开始出现少量结晶时, 应降低加热电流, 直到硫酸完全蒸发, 硫酸钙全部结晶。从加入 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 到结晶完毕约需 5 小时左右, 结出的晶粒最大的约有 2 毫米长。将此结晶颗粒在 700℃ 烧二小时, 以除掉晶体中的剩余硫酸和有机物<sup>[1]</sup>。我们比较了经过 700℃ 处理和未经 700℃ 处理的两种制样的灵敏度, 发现未经 700℃ 处理的, 在第一次使用时灵敏度比前者高 28%, 但第二次使用时灵敏度很快下降, 反而比前者低 15%, 这说明经 700℃ 处理能增加发光体的稳定性。所以, 我们制备的 CaSO<sub>4</sub>(Dy) 都经过二小时的 700℃ 处理。将热处理过的晶体在玻璃研钵中磨碎, 用分样筛筛成 120 目—180 目的粉末。实验中发现, 细一些的粉末能保持与加热盘良好的热接触, 因而灵敏度要高一些; 但太细的粉末, 会给测量和称量带来不便。每次测量用的粉末量是 100 毫克。考虑到常规监测中制样很多, 每次称量很麻烦, 所以设计加工了一个计量器, 用量体积的方法来获得一定重量的粉末。由于粉末的粒度是在一定范围之内, 故每次计量 100 毫克的误差不超过 3%。

## 二、性能测定

我们作了 CaSO<sub>4</sub>(Dy) 的线性、衰退、能量响应、辐照温度效应以及  $\gamma$  剂量率测量等实验。测量装置中的

加热器是用镍铬合金片制成的, 由功率为 12 瓦的加热变压器供电, 加热到 260℃ 需时 19 秒。温度测量是由点焊在加热盘背面的镍铬-康铜热电偶, 将信号送入加热温度控制单元, 使温度显示于表头上; 并在温度上升到预定数值时自动切断加热电源。发光体发射的光由光电倍增管收集, 把光信号线性地转换成电信号, 其输出电流用振簧静电计测量。所有实验数据均读取峰值。照射用的放射源均为 24.3 毫克镭当量的 <sup>60</sup>Co 源。

### 1. 线性

实验前先将 CaSO<sub>4</sub>(Dy) 在 400℃ 退火一小时, 冷却后包装在胶片盒中, 用 <sup>60</sup>Co 源照射剂量 1 毫伦至 1,000 伦。退火后应立即测量 CaSO<sub>4</sub>(Dy) 的本底, 低剂量下应减去本底读数。测量的各点均为四次 100 毫克制样的峰值读数的平均值, 所得结果如图 1。从图 1 可见, CaSO<sub>4</sub>(Dy) 的剂量响应直到 1,000 伦仍保持线性。

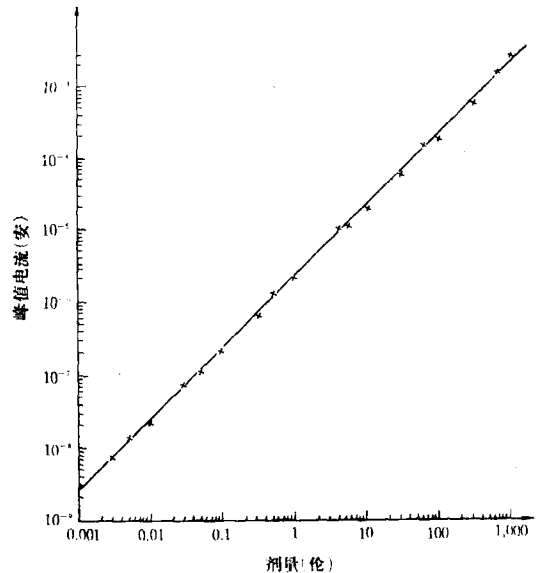


图 1 CaSO<sub>4</sub>(Dy) 的剂量响应特性

### 2. 衰退

把 CaSO<sub>4</sub>(Dy) 粉末装在有 1 毫米塑料及 1 毫米锡屏蔽的硬塑料盒中, 照射剂量 1.7 伦, 置于试验桌抽屉内, 测量其在室温 26—28℃ 下峰值读数的变化, 结果如图 2 所示。实验周期为两个月, 得到每月衰退小于

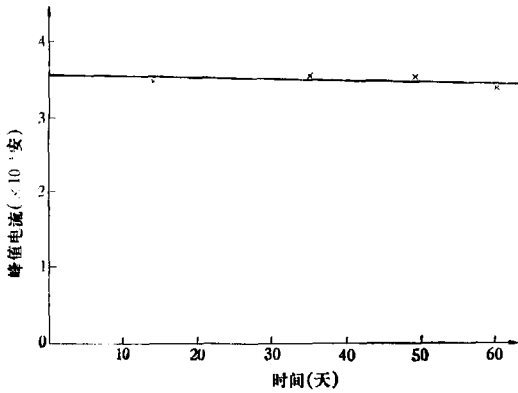


图2  $\text{CaSO}_4(\text{Dy})$  衰退曲线

2%。另外，将照射同样剂量的  $\text{CaSO}_4(\text{Dy})$  置于温度为  $(40 \pm 1)^\circ\text{C}$  的恒温箱中，其衰退率与在室温时基本相同。

### 3. 能量响应

用七种不同的包装作了  $\text{CaSO}_4(\text{Dy})$  的能量响应实验。这七种包装是：(1) 胶片盒(4毫米的硬塑料)，(2) 1毫米软塑料，(3) 1毫米铜，(4) 2毫米铜，(5) 1毫米锡，(6) 0.5毫米锡，(7) 1毫米镉。(其中1毫米铜以后的锡、镉等包装都内加有1毫米厚的塑料盒。)有效能量29.5—116千电子伏范围，是在北京计量管理处的X光机上照射的，照射剂量为1伦；660千电子伏和1,250千电子伏是用  $^{137}\text{Cs}$  和  $^{60}\text{Co}$  源照射的，照射剂量为3.65伦，后归一为1伦。读数均为五次测量

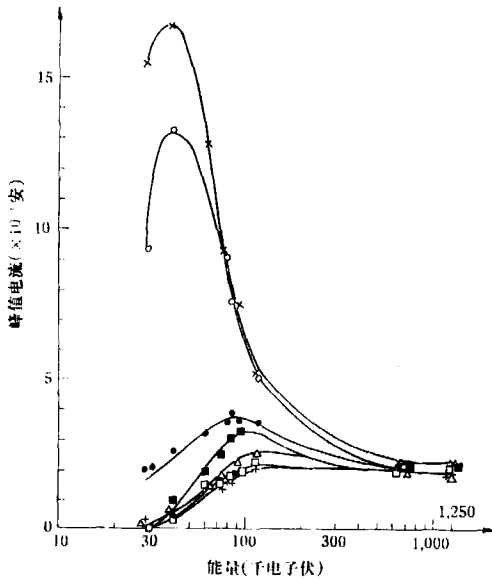


图3  $\text{CaSO}_4(\text{Dy})$  的能量响应

×——胶片盒(4毫米硬塑料)；○——1毫米塑料；●——1毫米铜；+——1毫米锡；□——1毫米镉；△——2毫米铜；■——0.5毫米锡

的平均值，示出如图3。从图3可见，1毫米锡和1毫米镉两种包装在100千电子伏以上的能量补偿较好。因有现成的包装锡盒，所以拟采用这种包装用于常规监测。

### 4. 辐照温度效应

为了适应环境气温变化较大的特点，有必要考察  $\text{CaSO}_4(\text{Dy})$  在高温和低温下的灵敏度是否有变化。实验条件是装有500毫克  $\text{CaSO}_4(\text{Dy})$  的塑料小盒置于一试管底部，试管插入杜瓦瓶中，杜瓦瓶中分别装入酒精冰、酒精、冰水、热水等造成低温和高温条件，将整个装置用  $^{60}\text{Co}$  源照射200毫伦，测量峰值读数；结果列在表1中。

表1 辐照温度对  $\text{CaSO}_4(\text{Dy})$  灵敏度的影响

实验条件	酒精冰 (21°C)	酒精 (21°C)	冰水混合 (0°C左右)	水 (19°C)	酒精 (19°C)	水(38— 45°C)
峰值读数 ( $10^{-7}$ 安)	2.86	2.86	3.03	2.95	2.95	3.12
相对值	0.96	0.96	1.02	1	1	1.05

由表1可见， $\text{CaSO}_4(\text{Dy})$  的灵敏度在高温和低温下看不出明显变化。

### 5. $r$ 剂量阈值的测量

$\text{CaSO}_4(\text{Dy})$  能测出的最低剂量取决于两个因素：一是发光体受单位辐照剂量所能发射的光强度(以下简称灵敏度)；二是发光体及仪器本底的涨落。对于前一因素，我们比较了活化剂含量不同的发光体的发光强度，得到Dy的含量在0.1—0.3M%时灵敏度较高。不同产地和不同纯度的  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  所制备的  $\text{CaSO}_4(\text{Dy})$  的灵敏度及本底，结果列在表2中。

表2 不同型号  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  对灵敏度及本底的影响

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 型号	本底 ( $10^{-10}$ 安)	灵敏度 ( $10^{-10}$ 安/毫伦)
北京化工厂 二级	$15 \pm 3.4$	$26 \pm 2$
西安试剂厂 二级	$15 \pm 3.4$	$28 \pm 2$
上海试剂厂 三级	$31 \pm 6$	$18.7 \pm 12$

由表2可见，用北京化工厂和西安试剂厂生产的二级纯  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  制成的  $\text{CaSO}_4(\text{Dy})$ ，其灵敏度及本底基本相同。用三级纯  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  制的发光体，灵敏度显著降低，而本底则较高。发光体及仪器本底来源有：(1) 材料本身的热辐射本底；(2) 光电倍增管的暗电流，它随着室温的上升和测量时间的延长而明显增大；(3) 加热盘的黑体辐射，它随加热温度升高而不断增加。因此，在不影响光释放的前提下，加热温度应尽量低。我们测量的峰值温度在  $240^\circ\text{C}$ ，加热最高温度则控制在  $260^\circ\text{C}$ 。

表3给出了对分批制备的发光剂的本底测量数据，每个数据均为四次测量的平均值。

从表3可见，最大本底涨落为  $\pm 5 \times 10^{-10}$  安。我们

表3 本底测量

实验序号	1	2	3	4	5	6	7	8
暗电流 ( $10^{-10}$ 安)	4	6	6	6	7	10	10	10
减去暗电流后的 本底值( $10^{-10}$ 安)	40±1.6	26±2	20±1.2	22±1.4	21±1.5	23±1.7	16±1	27±1.3
实验序号	9	10	11	12	13	14	15	16
暗电流 ( $10^{-10}$ 安)	9	10	16	15	15	22	28	25
减去暗电流后的 本底值( $10^{-10}$ 安)	19±2.8	10±2	20±2	16±2	17±2	23±4.5	15±3.3	19±5

测量了  $\text{CaSO}_4(\text{Dy})$  在照射 0.5 毫伦以后的读数, 都比本底高  $10 \times 10^{-10}$  安以上, 读数的相对标准偏差为  $\pm 25\%$ ; 照射 1 毫伦的读数均比本底高  $20 \times 10^{-10}$  安以上, 读数的相对标准偏差为  $\pm 15\%$ 。

由上所述, 当剂量小于 1 毫伦时, 光电倍增管的暗电流、加热盘黑体辐射产生的电流已可与信号相比较。要进一步降低测量阈值, 则需采取一些措施降低本底。例如, 可用半导体致冷降低光电倍增管的暗电流; 将加热盘的表面镀银, 使盘的黑体辐射减到最小; 采用线性加热等。

### 三、应用

#### 1. 本底监测

将  $\text{CaSO}_4(\text{Dy})$  用胶片盒包装, 置于室内不同地点, 分批测量本底增长, 其结果列在表 4 中; 并用图 4 示出本底线性增长的情况。

表4 室内本底增长情况

读数 ( $10^{-10}$ 安)	时间(天)					毫伦/天
	0	9	16	34	58	
存放地点						
铅室* 中	10	17	27	46	77	0.052
外加 1 毫米铜置于桌内	10	44	87	174	272	0.2
桌内	10	50	95	210	311	0.24
水泥台上	10	66	118	238	408	0.3

\* 由钢砖、铅砖垒砌而成, 最薄处的厚度为 15 厘米

#### 2. 剂量监测

将  $\text{CaSO}_4(\text{Dy})$  用于剂量监测也作了初步尝试。北京友谊医院用 X 光机照射治疗肿瘤, 病人脸部局部剂量 300 伦; 我们用  $\text{CaSO}_4(\text{Dy})$  配合玻璃剂量计测定眼睛、胸部、腹部由于散射所受的剂量, 使用 1 毫米塑料盒和 1 毫米锡盒(内加有 1 毫米塑料)两种包装。测得 X 光能量约为 60—70 千电子伏; 进行能量修正后, 得到眼睛、胸部和腹部的剂量, 并与玻璃剂量计所得结果进行比较, 两者相差 20%。

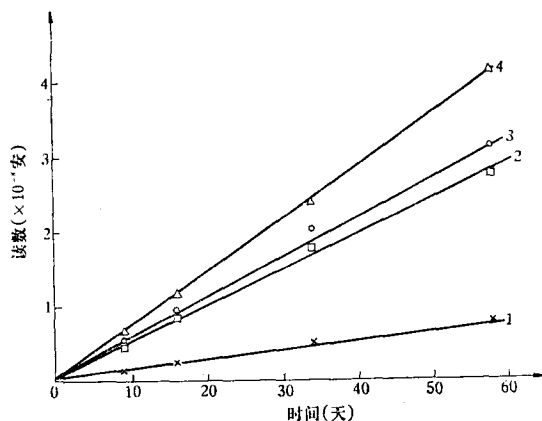


图4 本底增长曲线

1——铅室中; 2——1毫米铜屏蔽、桌内;  
3——桌内; 4——水泥台上

### 四、结束语

用 Dy 活化的  $\text{CaSO}_4$  发光体制备简单, 能测量 0.5 毫伦—1,000 伦的  $\gamma$  剂量, 每月衰退小于 2%, 辐照温度效应小, 作为环境辐射监测是一种比较理想的加热发光体。由于它对紫外光灵敏, 测量过程中应避免阳光直接照射。此外, 发光体可以重复使用, 但灵敏度有所下降, 应经常进行灵敏度校正。

#### 参考资料

[1] Becker, K.: *N. J. M.*, 104, 405, 1972.

[本文于 1974 年 9 月 23 日收到]

(上接第 30 页)

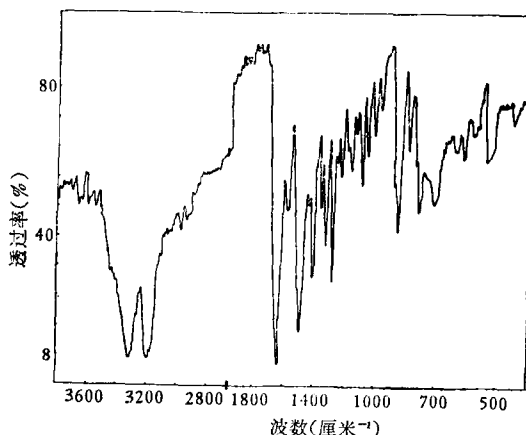


图5 非啶溴红的红外光谱

通过对所合成的非啶溴红的鉴定, 表明其各项指标符合要求, 产品质量良好, 可供有关研究工作使用。

[本文于 1974 年 10 月 21 日收到]