

Кидибаев М. М.¹, Мамытбеков У.К.¹, Денисов Г.С.¹, Шаршеев К.²,
Шульгин Б.В.³, Лисиенко Д.Г.³

¹Институт физико-технических проблем и материаловедения им. Ж.Ж. Жээнбаева
НАН КР, 720071, Кыргызстан, Бишкек, пр. Чуй 265-а

²Иссык-Кульский государственный университет им. К.Тыныстанова,
Кыргызстан, Каракол

³Уральский государственный технический университет,
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

РАБОЧЕЕ ВЕЩЕСТВО ДЛЯ ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО ДЕТЕКТОРА РЕНТГЕНОВСКОГО И ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ДВОЙНОГО К-Na – СУЛЬФАТА И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

Одной из актуальных задач радиационного материаловедения остается задача, связанная с поиском новых более эффективных люминесцентных сред пригодных для регистрации ионизирующих излучений [1, 2]. В плане проводимых нами систематических поисковых исследований таких сред, была поставлена задача создания на основе К-Na-сульфата, известного своими неплохими люминесцентными характеристиками, нового более эффективного люминофора, пригодного для использования в качестве рабочего вещества термолюминесцентного детектора рентгеновского и гамма-излучения с повышенным световыходом и повышенным федингом, связанным с более высокотемпературным пиком ТСЛ.

Поставленная задача решена путем разработки нового двойного К-Na-сульфата состава $K_{2-x}Na_xSO_4$, где $x=0,4\div 0,6$, в качестве рабочего вещества для термолюминесцентного детектора рентгеновского и гамма-излучения, обладающего более высоким световыходом ТСЛ, большей запасаемой светосуммой и более высокотемпературным пиком ТСЛ. Поставленная задача решена также в плане разработки способа получения двойного сульфата состава $K_{2-x}Na_xSO_4$, где $x=0,4\div 0,6$ (заявка на изобретение в Роспатент – Федеральный институт промышленной собственности России № 2010116448 от 26.04.2010)

Сущность разработки заключается в следующем. Предложен новый двойной К-Na-сульфат состава $K_{2-x}Na_xSO_4$, где $x=0,4\div 0,6$ в качестве рабочего вещества термолюминесцентного детектора рентгеновского и гамма-излучения, предложен также и способ его получения. Предлагаемый способ включает в себе выполнение следующих процедур: приготовление исходной смеси ингредиентов, содержащей мас.% : K_2SO_4 33,2-33,6, Na_2SO_4 66,4-66,8, перемешивание указанных ингредиентов смеси, растворение исходной смеси ингредиентов в воде в соотношении 1:1 и последующее выращивание кристаллов К-Na-сульфата путем медленного изотермического испарения насыщенного водного раствора сульфатов при $pH=4\div 6$, причем синтез кристаллов ведут при температуре 38,1-38,5 °С при подсветке в течение суток светом красной лампы, а полученные кристаллы состава $K_{2-x}Na_xSO_4$, где $x = 0,4-0,6$, подвергают дополнительной термохимической обработке: нагревают в атмосфере воздуха со скоростью 2,0÷2,2 °С/с до температуры 150-160 °С, выдерживают при этой температуре в течение 3-5 минут и охлаждают до комнатной температуры в режиме естественного остывания кристаллов.

Полученный по новому предлагаемому способу К-Na-сульфат состава $K_{2-x}Na_xSO_4$, где $x = 0,5-0,6$, в качестве рабочего вещества для термолюминесцентного детектора рентгеновского и гамма-излучения обладает ТСЛ с повышенными техническими характеристиками: пик ТСЛ расположен при более высокой (~100°С) температуре, а

световой выход ТСЛ увеличен в 1,5-1,75 раза. Спектр ТСЛ находится в пределах 410-440 нм. Эффективный атомный номер $Z_{эф}$ полученного К-На-сульфата, рассчитанный для комптон-эффекта и фотоэффекта, не ниже 14,2.

Улучшение технических характеристик рабочего вещества для термолюминесцентного детектора обеспечено выбором оптимальной температуры синтеза и за счет дополнительной термохимической обработки кристаллов $K_{2-x}Na_xSO_4$, приводящей к освобождению кристаллов от молекул структурно-несвязанной воды, присутствующих в кристаллах, выращиваемых из водных растворов. Предлагаемый способ обеспечивает стабилизацию фединга за счет повышения температуры пика ТСЛ и удаления с помощью термообработки структурно-несвязанной воды. Предлагаемая термохимическая обработка рабочего вещества термолюминесцентного детектора является достаточно эффективной. Это будет показано на конкретных примерах ниже. Несмотря на свою относительную простоту, термохимическая обработка обеспечивает повышение световых выходов ТСЛ для детекторов состава $K_{2-x}Na_xSO_4$, где $x = 0,4-0,6$, в полтора-два раза обеспечивает повышение чувствительности ТЛД-детектора, а также стабилизацию фединга.

Предлагаемое техническое решение иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. Готовят смесь исходных ингредиентов, взятых в следующем соотношении: K_2SO_4 33,6 г. (33,6 мас.%) Na_2SO_4 66,4 г. (66,4 мас.%). Проводят тщательное перемешивание указанных ингредиентов смеси, растворение исходной смеси ингредиентов в воде в соотношении 1:1 и последующее выращивание кристаллов К-На-сульфата путем медленного изотермического испарения насыщенного водного раствора сульфатов при pH=4. Далее ведут синтез кристаллов при температуре 38,1 °С при подсветке раствора в течение суток светом красной лампы. Процесс выращивания кристаллов $K_{1,5}Na_{0,5}SO_4$ размером 12-15 мм занимает не менее месяца. (Подсветка красной лампой нужна для снижения времени синтеза за счет ускоренного формирования первичного зародыша кристалла). Выращенные кристаллы подвергают химическому анализу, что позволяет определить химическую формулу их состава как $K_{1,5}Na_{0,5}SO_4$. На последней стадии приготовления рабочих веществ для ТЛД полученные кристаллы $K_{1,5}Na_{0,5}SO_4$ подвергают дополнительной термохимической обработке: нагревают в атмосфере воздуха со скоростью 2,0 °С/с до температуры

150 °С, выдерживают при этой температуре в течение 3 минут и охлаждают до комнатной температуры в режиме естественного остывания кристаллов.

Проведенный химический анализ выращенных кристаллов двойного сульфата позволил не только установить химическую формулу полученного двойного сульфата $K_{1,5}Na_{0,5}SO_4$, но и определить содержание основных примесей, мас.% :Fe 6,49 E-02, Mg 2,01 E-02, Al 1,17 E-02, Cu 2,05 E-02, Sr 1,8 E-03, Ni 9,47 E-04 и Mn 1,56 E-04. Несмотря на наличие указанных примесей, полученные образцы рабочего вещества ТЛД на основе $K_{1,5}Na_{0,5}SO_4$, обладают весьма большой запасенной светосуммой, что проявляется в виде интенсивного рабочего пика ТСЛ.

Кривые ТСЛ измеряли для изготовленных в виде ТЛД-таблеток размером 5x5x1мм образцов двойного К-На-сульфата $K_{1,5}Na_{0,5}SO_4$. Образцы облучали рентгеновским излучением (рентгеновская трубка Eclipse IV Lab Rh. Oxford Instruments, 40 кВ, 20 мкА, Rh-антикатод) в течение 1 минуты. Поглощенная доза в месте расположения образцов составляла величину около 1 Гр. Измерения ТСЛ проводили по стандартной методике. В качестве приемного устройства использовали фотоэлектронный умножитель ФЭУ-142, спектральная чувствительность которого хорошо согласуется со спектром ТСЛ предложенных рабочих веществ для термолюминесцентной дозиметрии. На рис. 1 приведены кривые ТСЛ предлагаемого рабочего вещества на основе $K_{1,5}Na_{0,5}SO_4$. Они имеют интенсивный максимум, расположенный при $T_m = \sim 100$ °С. Данные соответствуют образцам, прошедшим термохимическую обработку. Зависимость накапливаемой светосуммы от температуры синтеза образцов приведена на рис.2 для трех

температур синтеза: 36, 38,1 и 42 °С. Данные получены для образцов состава $K_{2-x}Na_xSO_4$, где $x = 0,4-0,6$, также прошедшим термохимическую обработку. Роль термообработки оказывается весьма существенной. Так, например, для случая температуры синтеза 38,1 °С накопленные светосуммы в прошедших и не прошедших термохимическую обработку образцах $K_{1,5}Na_{0,5}SO_4$ соотносятся как 1,57 : 1. Аналогичные результаты получены и в случае регистрации гамма-излучения при использовании изотопов ^{241}Am , ^{144}Ce или ^{137}Cs .

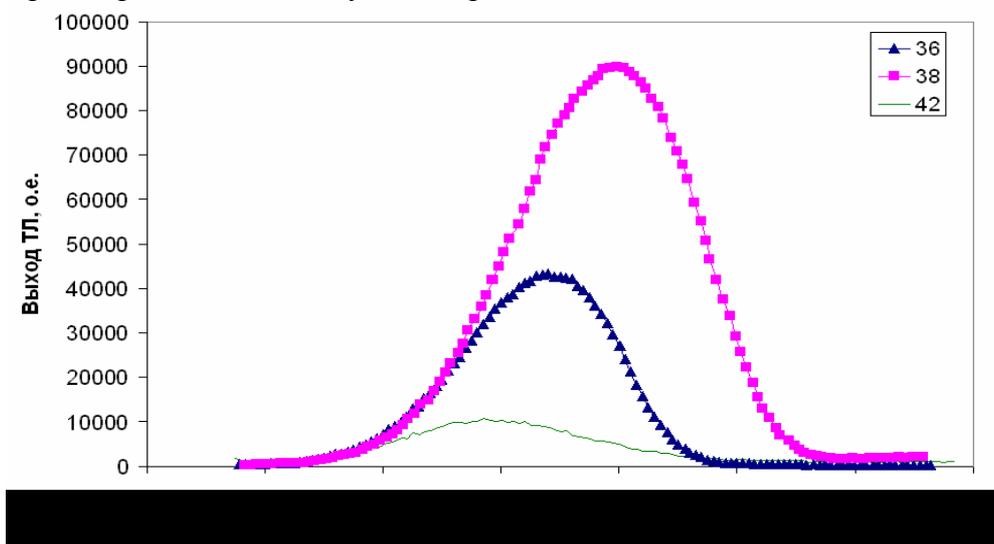


Рис. 1. Термостимулированная люминесценция К-На-сульфатов. Кристаллы выращены при 36, 38 и 42 °С.

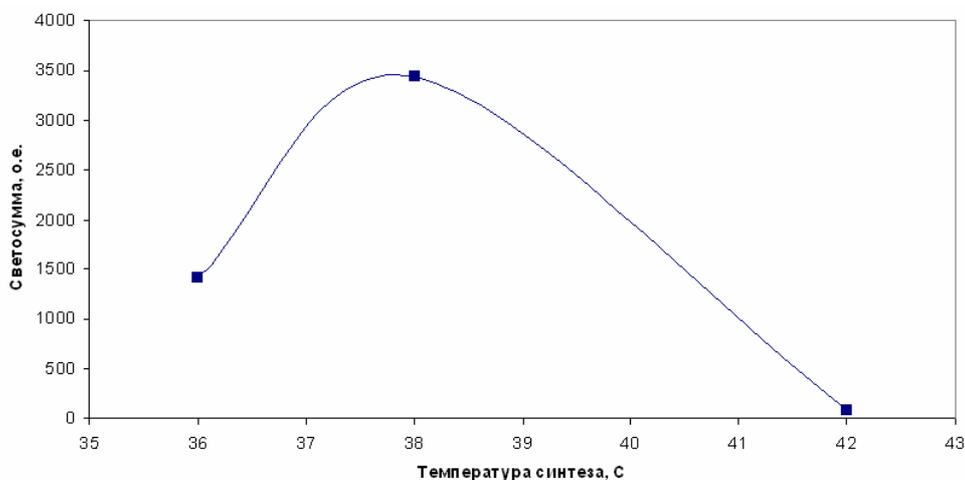


Рис. 2. Зависимость накапливаемой светосуммы от температуры синтеза образцов.

Сравнительные испытания показали, что полученное по предлагаемому способу рабочее вещество для термолюминесцентного детектора рентгеновского и гамма-излучения на основе кристалла двойного К-На-сульфата состава $K_{1,5}Na_{0,5}SO_4$, выращенного путем медленного изотермического испарения насыщенного водного раствора сульфатов при $pH=4$ при температуре 38,1 °С, обладает настолько эффективной ТСЛ, что по интенсивности рабочего пика ТСЛ (при пересчете на единицу массы термолуминофора) не уступает такому известному рабочему веществу ТЛД, как ТЛД-500 К (ТУ 2655-006-02069208-95).

Пример 2. Готовят смесь исходных ингредиентов, взятых в следующем соотношении: K_2SO_4 33,2 г. (33,2 мас.%) Na_2SO_4 66,8 г. (66,8 мас.%). Проводят тщательное перемешивание указанных ингредиентов смеси, растворение исходной смеси ингредиентов в воде в соотношении 1:1 и последующее выращивание кристаллов К-На-

сульфата путем медленного изотермического испарения насыщенного водного раствора сульфатов при pH=4. Далее ведут синтез кристаллов при температуре 38,5 °С при подсветке в течение суток светом красной лампы, полученные кристаллы подвергают химическому анализу, что позволяет определить химическую формулу их состава как $K_{1,4}Na_{0,6}SO_4$, далее полученные кристаллы $K_{1,4}Na_{0,6}SO_4$ подвергают дополнительной термохимической обработке: нагревают в атмосфере воздуха со скоростью 2,2 °С/с до температуры 160 °С, выдерживают при этой температуре в течение 5 минут и охлаждают до комнатной температуры в режиме естественного остывания кристаллов. Процесс выращивания кристаллов $K_{1,4}Na_{0,6}SO_4$ размером 12-15 мм занимает не менее месяца. Выращенные кристаллы подвергают химическому анализу и определяют химическую формулу их состава как $K_{1,4}Na_{0,6}SO_4$.

Последняя стадия приготовления рабочих веществ для ТЛД состоит в том, что полученные кристаллы $K_{1,4}Na_{0,6}SO_4$, подвергают дополнительной термохимической обработке: нагревают в атмосфере воздуха со скоростью 2,0 °С/с до температуры

150 °С, выдерживают при этой температуре в течение 3 минут и охлаждают до комнатной температуры в режиме естественного остывания кристаллов.

Проведенный химический анализ выращенных кристаллов двойного сульфата позволил не только установить химическую формулу полученного двойного сульфата как $K_{1,4}Na_{0,6}SO_4$, но и определить наличие основных примесей. Содержание примесей, оказалось примерно таким же, как в примере 1. Несмотря на наличие указанных примесей полученные образцы $K_{1,4}Na_{0,6}SO_4$, обладают весьма эффективной ТСЛ. Вид кривых ТСЛ для этих образцов, приготовленных в виде ТЛД-таблеток размерами 5x5x1 мм, такой же (основной пик ТСЛ расположен при ~100 °С), как для кристаллов двойного сульфата $K_{1,5}Na_{0,5}SO_4$, выращенного при температуре 38,1 °С, рис.1 (Условия измерения такие же, как и в Примере 1).

Пример 3. Готовят смесь исходных ингредиентов, взятых в следующем соотношении: K_2SO_4 33,4 г. (33,4 мас.%) Na_2SO_4 66,6 г. (66,6 мас.%). Проводят тщательное перемешивание указанных ингредиентов смеси, растворение исходной смеси ингредиентов в воде в соотношении 1:1 и последующее выращивание кристаллов К-На-сульфата путем медленного изотермического испарения насыщенного водного раствора сульфатов при pH=4. Выращивание кристаллов ведут при температуре 38,3 °С при подсветке в течение суток светом красной лампы. Полученные кристаллы подвергают химическому анализу, что позволяет определить химическую формулу их состава как $K_{1,6}Na_{0,4}SO_4$, далее полученные кристаллы $K_{1,6}Na_{0,4}SO_4$ подвергают дополнительной термохимической обработке: нагревают в атмосфере воздуха со скоростью 2,1 °С/с до температуры 160 °С, выдерживают при этой температуре в течение 4 минут и охлаждают до комнатной температуры в режиме естественного остывания кристаллов. Вид кривых ТСЛ для состава $K_{1,6}Na_{0,4}SO_4$, такой же как на рисунке (рис.1). Выращенные кристаллы подвергают химическому анализу, что позволяет определить химическую формулу их состава как $K_{1,6}Na_{0,4}SO_4$, Процесс выращивания кристаллов $K_{1,6}Na_{0,4}SO_4$ размером 12-15 мм занимает не менее месяца.

Последняя стадия приготовления рабочих веществ для ТЛД состоит в том, что полученные кристаллы $K_{1,6}Na_{0,4}SO_4$, подвергают дополнительной термохимической обработке: нагревают в атмосфере воздуха со скоростью 2,0 °С/с до температуры

150 °С, выдерживают при этой температуре в течение 3 минут и охлаждают до комнатной температуры в режиме естественного остывания кристаллов.

Проведенный химический анализ выращенных кристаллов двойного сульфата позволил не только установить химическую формулу полученного двойного сульфата $K_{1,6}Na_{0,4}SO_4$, но и определить наличие основных примесей. Содержание примесей оказалось примерно таким же, как в примере 1. Несмотря на наличие указанных примесей, полученные образцы $K_{1,6}Na_{0,4}SO_4$, изготовленные в виде ТЛД-таблеток, обладают достаточно эффективной ТСЛ. Вид кривых ТСЛ для этих образцов,

приготовленных в виде ТЛД-таблеток размерами 5x5x1мм, такой же (основной пик ТСЛ расположен при $\sim 100^{\circ}\text{C}$), как для кристаллов двойного сульфата $\text{K}_{1,5}\text{Na}_{0,5}\text{SO}_4$, выращенного при температуре $38,1^{\circ}\text{C}$ рис.1. Состав характеризуется такой же большой запасенной светосуммой в пике ТСЛ при $\sim 100^{\circ}\text{C}$, как и состав $\text{K}_{1,5}\text{Na}_{0,5}\text{SO}_4$, выращенный при температуре $38,1^{\circ}\text{C}$. (Условия измерений, результаты которых приведены в Примере 3, такие же, как и в Примере 1).

Пример 4. Готовят смесь исходных ингредиентов, взятых в следующем соотношении: K_2SO_4 33,6 г. (33,6 мас.%) Na_2SO_4 66,4 г. (66,4 мас.%), то есть как и в Примере 1. Проводят перемешивание указанных ингредиентов смеси, растворение исходной смеси ингредиентов в воде в соотношении 1:1 и последующее выращивание кристаллов К-Na-сульфата путем медленного изотермического испарения насыщенного водного раствора сульфатов при $\text{pH}=4$, при температуре 36°C , при подсветке в течение суток светом красной лампы. Полученные кристаллы подвергают химическому анализу, что позволяет определить химическую формулу их состава как $\text{K}_{1,5}\text{Na}_{0,5}\text{SO}_4$. Процесс выращивания кристаллов $\text{K}_{1,5}\text{Na}_{0,5}\text{SO}_4$ размерами 12-15 мм занимает не менее месяца.

На последней стадии приготовления рабочих веществ для ТЛД полученные кристаллы $\text{K}_{1,5}\text{Na}_{0,5}\text{SO}_4$ подвергают дополнительной термохимической обработке: нагревают в атмосфере воздуха со скоростью $2,0^{\circ}\text{C}/\text{с}$ до температуры 150°C , выдерживают при этой температуре в течение 3 минут и охлаждают до комнатной температуры в режиме естественного остывания кристаллов. Кривая ТСЛ для рабочих веществ ТЛД рентгеновского и гамма-излучения на основе кристаллов со стехиометрией $\text{K}_{1,5}\text{Na}_{0,5}\text{SO}_4$, выращенных при температуре 36°C и изготовленных в виде ТЛД-таблеток размерами 5x5x1 мм, приведена на рис.1 (Условия измерения, как и в Примере 1). Как видно из рис.1, интенсивность рабочего пика ТСЛ ($T_m = 87^{\circ}\text{C}$) для состава, выращенного при 36°C , более чем в 2 раза ниже, чем у состава с аналогичной стехиометрией, но выращенного при оптимальной температуре $38,1 - 38,5^{\circ}\text{C}$. Понижение температуры синтеза приводит к снижению запасенной светосуммы более чем в 2 раза, рис.2. Роль термообработки также оказывается весьма существенной. Для температуры синтеза 36°C накопленные светосуммы в прошедших и не прошедших термохимическую обработку образцах $\text{K}_{1,5}\text{Na}_{0,5}\text{SO}_4$ соотносятся как 2,03 : 1.

Пример 5. Готовят смесь исходных ингредиентов, взятых в следующем соотношении: K_2SO_4 33,6 г. (33,6 мас.%) Na_2SO_4 66,4 г. (66,4 мас.%), то есть при том же соотношении ингредиентов, что и в Примере 1. Проводят перемешивание указанных ингредиентов смеси, растворение исходной смеси ингредиентов в воде в соотношении 1:1 и последующее выращивание кристаллов К-Na-сульфата путем медленного изотермического испарения насыщенного водного раствора сульфатов при $\text{pH}=4$, при температуре 42°C при подсветке в течение суток светом красной лампы. Полученные кристаллы подвергают химическому анализу, что позволяет определить химическую формулу их состава как $\text{K}_{1,5}\text{Na}_{0,5}\text{SO}_4$. Процесс выращивания кристаллов $\text{K}_{1,5}\text{Na}_{0,5}\text{SO}_4$ размером 12-15 мм при температуре 42°C также занимает не менее месяца.

На последней стадии приготовления рабочих веществ для ТЛД выращенные кристаллы $\text{K}_{1,5}\text{Na}_{0,5}\text{SO}_4$, подвергают дополнительной термохимической обработке: нагревают в атмосфере воздуха со скоростью $2,0^{\circ}\text{C}/\text{с}$ до температуры 150°C , выдерживают при этой температуре в течение 3 минут и охлаждают до комнатной температуры в режиме естественного остывания кристаллов. Кривая ТСЛ для рабочих веществ ТЛД рентгеновского и гамма-излучения на основе кристаллов со стехиометрией $\text{K}_{1,5}\text{Na}_{0,5}\text{SO}_4$, выращенных при температуре 42°C и используемых в виде таблеток размерами 5x5x1 мм приведена на Рис.1 (Условия измерения такие же, как и в Примере 1).

Как видно из рис.1, интенсивность рабочего пика ТСЛ ($T_m = 77^{\circ}\text{C}$) для этого состава почти в 10 раз ниже, чем у состава с аналогичной стехиометрией, но выращенного при оптимальной температуре $38,1 - 38,5^{\circ}\text{C}$. Повышение температуры синтеза кристаллов

со стехиометрией $K_{1,5}Na_{0,5}SO_4$, до температуры $42\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к существенному снижению запасенной светосуммы (рис.2). Повышение температуры синтеза вызывает аналогичный эффект для рабочих веществ ТЛД на основе К-Na-сульфатов с другим соотношением элементов, с другой стехиометрией в конечных продуктах синтеза. Роль термообработки для образцов, выращенных при температуре $42\text{ }^{\circ}\text{C}$ также оказывается весьма существенной. Для температуры синтеза $42\text{ }^{\circ}\text{C}$ накопленные светосуммы в прошедших и не прошедших термохимическую обработку кристаллических образцах $K_{1,5}Na_{0,5}SO_4$ соотносятся как 1,9 : 1.

Предложенный двойной К-Na-сульфат состава $K_{2-x}Na_xSO_4$, где $x=0,4\div 0,6$, в качестве рабочего вещества термолюминесцентного детектора рентгеновского и гамма-излучения, имеющий повышенный световыход и высокотемпературный пик ТСЛ при $T_{\text{макс}}\approx 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, и предложенный способ его получения отвечают требованиям новизны в сравнении с известными разработками, а также требованиям технической полезности и промышленной применимости [3].

Возможные области применения: измерение рентгеновского и гаммаизлучения при решении задач персональной дозиметрии, особо при определении дозозатрат персонала радиологических центров, рентгеновских и томографических кабинетов (рабочее вещество имеет эффективный атомный номер, близкий к эффективному атомному номеру костной ткани), а также при решении задач радиоэкологического мониторинга в зонах с повышенным радиационным фоном, особо на селитебных жилых территориях, расположенных вблизи хвостохранилищ урановых руд или горнорудных отходов с повышенным радиационным фоном.

Литература:

1. Б.В. Шульгин, А.Н. Черепанов, Д.Б. Шульгин. Новые детекторные материалы и устройства. /Под ред. Проф. А.В. Кружалова. –М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. С.53-55
2. Ю.К. Акимов. Сцинтилляционные методы регистрации частиц больших энергий. М.: МГУ, 1963. -С.151
3. Неорганический сцинтиллятор (Патент РФ, №2370788), Заявка 2008122177/28, 02.06.2008. Опубликовано:20.10.2009 Бюл. № 29 С.1-7.