

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C09K 11/81 (2006.01)  
G01T 1/11 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810051670.0

[43] 公开日 2009年5月20日

[11] 公开号 CN 101434840A

[22] 申请日 2008.12.25

[21] 申请号 200810051670.0

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 李成宇 姜丽宏 庞然 苏锵

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司

代理人 马守忠

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

[54] 发明名称

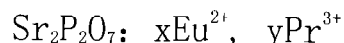
一种固体热释光剂量计材料的制备方法

[57] 摘要

一种固体热释光剂量计材料涉及的化学式为：

$Sr_2P_2O_7: xEu^{2+}, yPr^{3+}$ 。把磷酸氢锶、磷酸二氢铵、三氧化二铈和氧化镨；按化学剂量比计算称取原料，研细混匀后装入焙烧容器，将该焙烧容器放入高温炉内，烧结气氛为 CO 气体、H<sub>2</sub>气，或 N<sub>2</sub>和 H<sub>2</sub>混合气，在 900 ~ 1400 度烧结 3 ~ 6 个小时，得到目标材料。被  $\gamma$  射线辐照后，其热释发光曲线为单峰，峰温位于 439.5K，热释光灵敏度是目前广泛使用的灵敏度最高的剂量计 (LiF:Mg, Cu, P) 的 4.6 倍，并且在热释光的剂量响应在 100 - 1000mGy 成较好的线性，是一种好的热释光剂量计材料。

1. 一种固体热释光剂量计材料的涉及的化学式为：



式中， $x=0.1\%\sim 10\text{mol}\%$ ， $y=0.1\%\sim 10\text{mol}\%$ ，其中， $x$ 和 $y$ 分别为掺杂离子 $\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{Pr}^{3+}$ 的摩尔数与Sr原子的摩尔数的百分比。

2、如权利要求1所述的一种固体热释光剂量计材料的制法，其特征在于步骤和条件如下：

原料为分析纯的磷酸氢锶、分析纯的磷酸二氢铵、纯度为99.99%的三氧化二铈和纯度为99.99%的氧化镨；

按化学剂量比计算称取以上原料，研细混匀后装入焙烧容器，将该焙烧容器放入高温炉内，烧结气氛为CO气体、 $\text{H}_2$ 气，或 $\text{N}_2$ 和 $\text{H}_2$ 混合气，在900~1400度烧结3~6个小时，得到一种固体热释光剂量计材料。

## 一种固体热释光剂量计材料的制备方法

### 技术领域

本发明涉及一种固体热释光剂量计材料的制备方法

### 技术背景

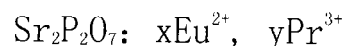
固体热释光剂量计已广泛应用于辐射防护、辐射治疗、环境检测、地质年代测量、考古、航天等诸多领域。LiF 在常温下的低衰退特点以及它的抗腐蚀性、抗磨损性和难溶于水等特性使它成为个人和环境监测方面最流行的热释光材料之一。Cameron 及其同事研制出一种主要由镁和钛激活的材料 LiF: Mg, Ti 叫做 TLD-100, 被广泛的使用并在许多方面作为标准的热释光发光体 (A.G. Kozakiewicz, A.T. Davidson, D.J. Wilkinson, The effect of pre-irradiation annealing on TL glow curves of LiF (Mg), Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B, 2000, 166, 577-580)。除了镁、钛掺杂的 LiF 外, 研究人员还研究了其它离子掺杂的性能优越的 LiF 磷光体, 例如: LiF: Mg, Cu, P; LiF: Mg, Cu, Na, Si 等 (K. Tang, Dependence of thermoluminescence in LiF:Mg,Cu, Na, Si phosphor on Na dopant concentration and thermal treatment, Radiat. Meas., 2003, 37, 133-144. A.J.J. Bos, K. Meijvogel, J. Th. M. de Haas, P. Bilski, P. Olko, Thermoluminescence properties of LiF(Mg, Cu, P) with different copper concentrations, Radiat. Protec. Dosim., 1996, 65, 199-202.)。其中 LiF: Mg, Cu, P 以其较高的热释光灵敏度 (可达到

LiF: Mg, Ti 的 25 倍) 而被广泛应用于个人和环境监测领域。但是, LiF: Mg, Cu, P 也存在一些缺点: 1. 它的热释发光峰峰形复杂, 由多个发光峰组成, 不利于剂量信号的测试; 2. 高温发光导致高的残留信号; 3. 当最大加热温度超过 270°C 时, 它的热释光灵敏度会降低 (A.J.J. Bos, High sensitivity thermoluminescence dosimetry, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B, 2001, 184, 3-28)。因此, 寻找一种性能更加优异的热释光剂量计材料还在进行中, 研究人员对硼酸盐、硅酸盐、磷酸盐、硫酸盐等进行了大量的研究, 致力于找到一种性能优越的热释光剂量计材料。

发明内容:

为了解决已有技术存在的问题, 本发明目的是提供一种固体热释光剂量计材料及制备方法。

本发明的一种固体热释光剂量计材料的化学式为:



式中,  $x=0.1\%\sim 10\text{mol}\%$ ,  $y=0.1\%\sim 10\text{mol}\%$ , 其中,  $x$  和  $y$  分别为掺杂离子  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Pr}^{3+}$  的摩尔数与 Sr 原子的摩尔数的百分比。

一种固体热释光剂量计材料的制法, 其特征在于步骤和条件如下:

原料为分析纯的磷酸氢锶、分析纯的磷酸二氢铵、纯度为 99.99% 的三氧化二钽和纯度为 99.99% 的氧化镨;

按化学剂量比计算称取以上原料, 研细混匀后装入焙烧容器, 将该焙烧容器放入高温炉内, 烧结气氛为 CO 气体、 $\text{H}_2$  气, 或  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2$  混合气, 在 900~1400 度烧结 3~6 个小时, 得到一种固体热释光剂量

计材料。

有益效果：本发明以焦磷酸锶为基质，以铈和镨为激活剂制备了一种高灵敏度的固体热释光剂量计材料。此种热释光剂量计材料的灵敏度是目前广泛使用的灵敏度最高的剂量计（LiF: Mg, Cu, P）的4.6倍；并且热释光峰为单峰，便于测试信号；热释光强度与剂量响应成线性关系；同时，这种剂量计材料的制备方法简单，原料便宜易得，生产成本低廉，产品化学性质稳定，蓬松非常易研磨。

附图说明

图1是本发明的热释光剂量计材料被 $\gamma$ 射线辐照后的热释光发光曲线图。此发光峰为单峰，峰温位于439.5 K。对于一个理想的热释光剂量计材料来说，简单的发光峰是它的特征之一。

图2为本发明的热释光剂量计材料与LiF: Mg, Cu, P的剂量响应曲线对比图，由图2可以看出本发明的热释光剂量计材料和LiF: Mg, Cu, P的剂量响应均成线性，并且本发明的剂量计材料的灵敏度是LiF: Mg, Cu, P的4.6倍。说明本发明的材料可用作固体热释光剂量计材料。

具体实施方式

实施例 1

原料为 $\text{SrHPO}_4$ （分析纯）、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ （分析纯）、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ （99.99%）、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ （99.99%）它们之间的摩尔比为1: 0.05: 0.02: 0.02，把原料在研钵中充分研磨均匀，烘干，放置入刚玉坩埚中，然后再放入大刚玉坩埚中，周围填充碳棒，放入高温炉中900℃焙烧3个小时，自然

冷却到室温，取出研磨，即得样品。所得产品为白色的粉末，其热释光峰如图 1 所示，其发光曲线为单峰，峰温位于 439.5 K。

#### 实施例 2

原料为  $\text{SrHPO}_4$  (分析纯)、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (分析纯)、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.99%)、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  (99.99%) 它们之间的摩尔比为 1: 0.05: 0.001: 0.08，把原料在研钵中充分研磨均匀，烘干，放置入刚玉坩埚中，然后再放入大刚玉坩埚中，周围填充碳棒，放入高温炉中 1000℃ 焙烧 3 个小时，自然冷却到室温，取出研磨，即得样品。所得产品为白色的粉末，其热释光峰如图 1 所示，其发光曲线为单峰，峰温位于 439.5 K。

#### 实施例 3

原料为  $\text{SrHPO}_4$  (分析纯)、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (分析纯)、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.99%)、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  (99.99%) 它们之间的摩尔比为 1: 0.05: 0.005: 0.001，把原料在研钵中充分研磨均匀，烘干，放置入刚玉坩埚中，然后再放入大刚玉坩埚中，周围填充碳棒，放入高温炉中 1200℃ 焙烧 5 个小时，自然冷却到室温，取出研磨，即得样品。所得产品为白色的粉末，其热释光峰如图 1 所示，其发光曲线为单峰，峰温位于 439.5 K。

#### 实施例 4

原料为  $\text{SrHPO}_4$  (分析纯)、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (分析纯)、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.99%)、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  (99.99%) 它们之间的摩尔比为 1: 0.05: 0.1: 0.02，把原料在研钵中充分研磨均匀，烘干，放置入刚玉坩埚中，然后再放入大刚玉坩埚中，周围填充碳棒，放入高温炉中 1300℃ 焙烧 5 个小时，自然冷却

到室温，取出研磨，即得样品。所得产品为白色的粉末，其热释光峰如图 1 所示，其发光曲线为单峰，峰温位于 439.5 K。

#### 实施例 5

原料为  $\text{SrHPO}_4$  (分析纯)、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (分析纯)、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.99%)、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  (99.99%) 它们之间的摩尔比为 1: 0.05: 0.02: 0.1，把原料在研钵中充分研磨均匀，烘干，放置入刚玉坩埚中，然后再放入大刚玉坩埚中，周围填充碳棒，放入高温炉中 1400℃ 焙烧 6 个小时，自然冷却到室温，取出研磨，即得样品。所得产品为白色的粉末，其热释光峰如图 1 所示，其发光曲线为单峰，峰温位于 439.5 K。

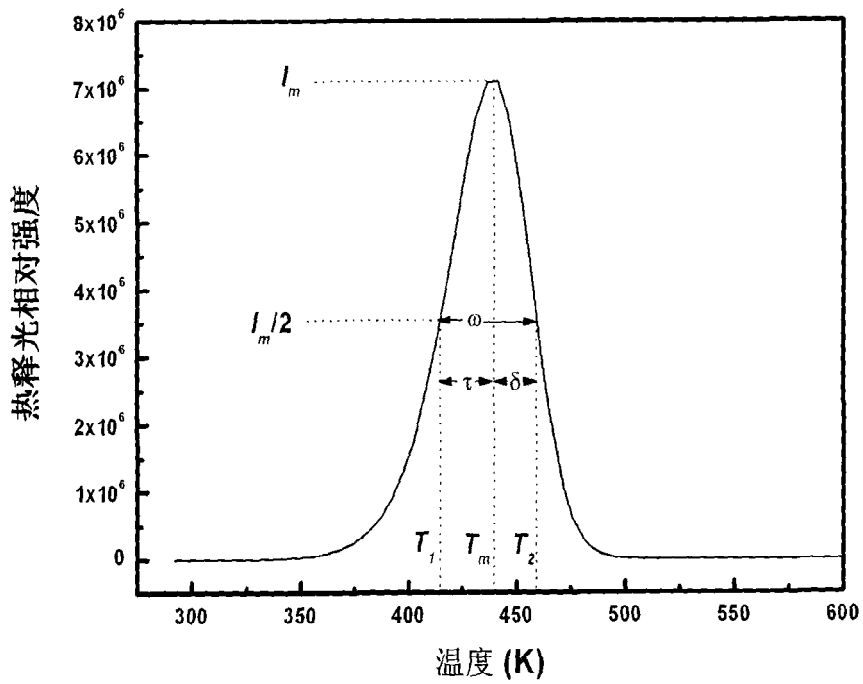


图 1

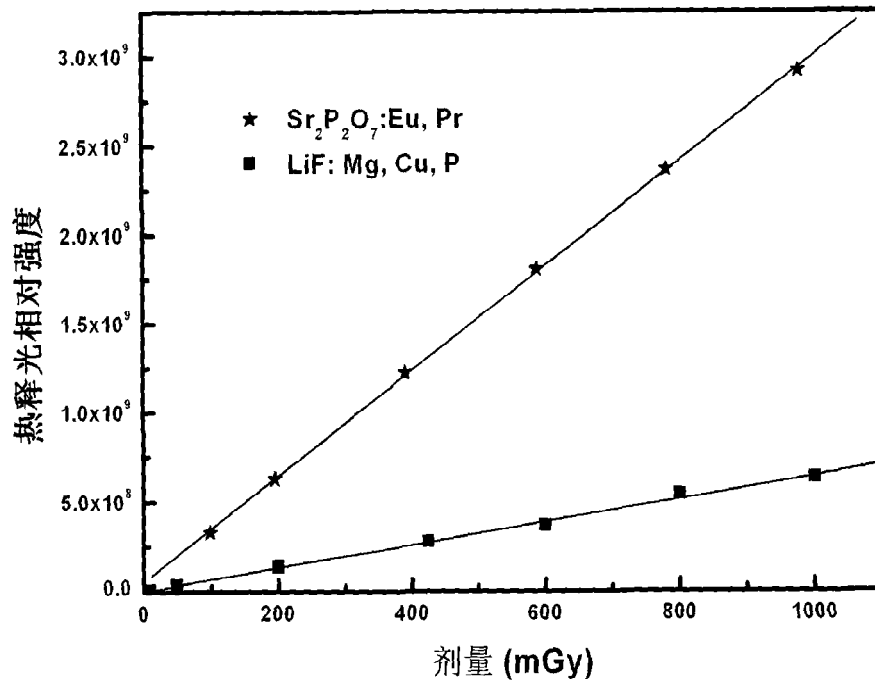


图 2