

量程至 MGy 的石英剂量计性能研究

陈义珍, 崔莹, 张卫东, 罗瑞, 林敏, 夏文, 陈克胜

(中国原子能科学研究院 计量与校准技术国家重点实验室, 北京 102413)

摘要: 为建立剂量可至 MGy 超高剂量范围的新型剂量计, 本研究以石英为敏感材料, 利用电子自旋共振 (ESR) 方法测量样品经 γ 射线或电子束辐照后产生的信号强度, 开展石英种类选择、辐照后的线性、稳定性研究。结果表明, 高纯石英适合作为超高剂量范畴的工作剂量计原材料。石英样品辐照后经 15 min、300 °C 的热处理, 信号强度在一年内能保持较好的稳定性, 变化 $< 3\%$, 且其吸收剂量与石英 E' 信号强度在 $10 \sim 10^3$ kGy 剂量范围内成一定的函数关系, 两者之间的拟合系数 > 0.99 , 相比于未经热处理的高纯石英样品, 稳定性及拟合函数 R^2 均得到明显提升。以上结果表明, 石英剂量计适合作为超高剂量范畴的工作剂量计。

关键词: 石英; 电子自旋共振; 剂量; 辐照; 稳定性

中图分类号: TL818+.9 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-7512(2022)04-0317-07

doi: 10. 7538/tws. 2021. youxian. 066

The Performance of Quartz Dosimeter with Range to MGy

CHEN Yizhen, CUI Ying, ZHANG Weidong, LUO Rui, LIN Min,
XIA Wen, CHEN Kesheng

(National Key Laboratory for Metrology and Calibration Techniques,
China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

Abstract: To study the new type of dosimeter with a dose up to the ultra-high dose range of MGy, the electron spin resonance (ESR) method is used to measure the signal intensity of the sample irradiated by gamma rays or electron beams. Preliminary studies have been carried out through the selection of sensitive materials, linearity after irradiation, and stability. The results showed that the quartz can be used as a raw material for ultra-high dosimeters. After 15 min 300 °C proper heat treatment, the signal intensity of the irradiated quartz sample can maintain good stability within one year with a change of less than 3%. The radiation dose and the E' signal intensity of quartz are proportional to the dose range of $10 \sim 10^3$ kGy. The fitting coefficient is above 0.99. Compared with the high-purity quartz sample without heat treatment, the stability and R^2 of fitting function of quartz sample are significantly improved. Therefore, the quartz dosimeter is suitable as a working dosimeter in the ultra-high dose range.

Key words: quartz; electron spin resonance (ESR); dose; irradiation; stability

电离辐射已在工业、农业、医学和生物学等领域中广泛应用。电离辐射吸收剂量的可靠测量是确保电离辐射应用的基础,直接关系应用的经济效益和社会影响^[1],因此,电离辐射计量工作愈来愈受到重视。目前国际上已建立多个剂量体系如电离室剂量计、释光剂量计、丙氨酸剂量计、辐射变色薄膜剂量计等,剂量涵盖环境水平到辐射加工水平,可测剂量最高至200 kGy。但国际上目前用于航天航空、核电站等场所的仪表组件、特殊材料、电线电缆等,其耐辐照剂量涉及 MGy 超高剂量范畴^[2-3],准确测量其吸收剂量对评估器件、材料的抗辐射性能具有重要意义。美国国家物理研究所(NIST)利用无机晶体如 SiO₂、透明石英玻璃等材料开展超高剂量计的初步研究,剂量范围为 10³~10⁷ Gy^[4-5],国内开展玻璃剂量计的研究,量程范围在 5×10²~10⁵ Gy^[6],但国际上还未建立一种可用于 MGy 吸收剂量测量的工作剂量计。本工作拟寻找一种合适的石英(SiO₂)材料,利用电子自旋共振(ESR)测量技术,开展具有 MGy 超高剂量测量能力的石英剂量计研究。

1 测量原理

石英是一种物理性质和化学性质均十分稳定的矿产资源,化学式为 SiO₂。当受到电离辐射如 γ 射线、电子束辐照时,石英晶格中,硅氧四面体失去一个氧原子后形成空位晶格缺陷即氧空位,此时的氧空位不含未成对电子,不具顺磁性,当氧空位捕获一个自由电子后形成顺磁的 E' 心^[7-9],结构模型示于图 1。E' 心是石英晶体中最主要的顺磁晶格缺陷之一,是石英电子

自旋共振(ESR)测试时具有特性谱峰的捕获电子心,辐照后石英样品的顺磁中心信号强度增强,其强度大小与吸收剂量存在一定正比例关系。而 ESR 是用于检测未成对电子的一种直接物理测量技术,研究对象包括自由基、过渡金属离子、晶体结构缺陷、载流子等。利用 ESR 谱仪可在一定参数条件下测定石英顺磁中心信号强度与吸收剂量的关系。

2 材料与方法

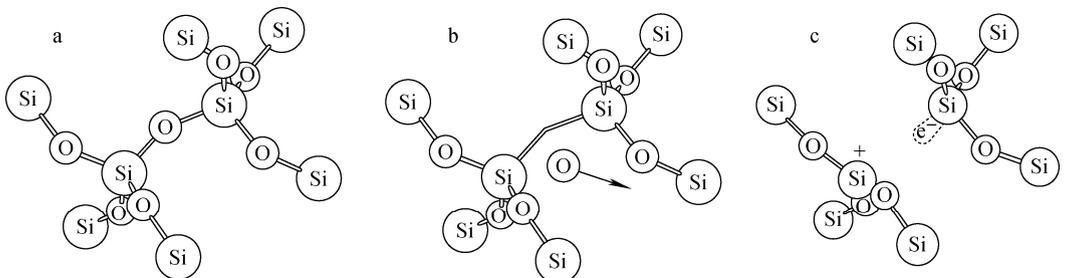
2.1 材料

石英材料种类繁多,按品质可分为普通石英、精制石英、高纯石英、熔融石英等。由于杂质含量不同,其形成晶格的差异较大。对于含少量杂质的石英晶体,其中杂质 Al、Ge、Ti 原子会替代晶格中正常原子的位置形成杂质缺陷,受电离辐射后杂质缺陷捕获一个自由电子形成顺磁中心 Al 心、Ge 心、Ti 心^[10-11],这对辐照过程中顺磁中心的形成及测量具有较大的影响,吸收剂量测量范围也有较大差异。

2.2 测量方法

2.2.1 石英 E' 信号测量 石英样品均在中国原子能科学研究院 EMX 型 ESR 谱仪(德国 Bruker 公司)上室温测量,ESR 谱仪测量参数为:微波频率为 X 波段、中心磁场 3 510 Gs、微波功率 0.02 mW、扫描时间 20.97 s;调制频率 100 kHz、扫描宽度 200 Gs。

测量前,先称取一定质量的石英粉样品预先装入石英玻璃管中,然后将装载有石英样品的石英玻璃管固定于 ESR 谱仪微波谐振腔内进行测量,每组石英样品测量四个角度,记录每个角度的 ESR 波谱并测量其 ESR 信号。



a——石英正常的晶格结构;b——连接硅原子的桥接氧移位,形成氧空位;c——氧空位捕获一个自由电子形成 E' 心

图 1 石英晶体、氧空位和 E' 心的结构模型

Fig. 1 Structure model of quartz, oxygen vacancy and E' center

2.2.2 辐照实验 辐照实验在中国原子能科学 研究院 DZ-12/4 多能量档电子直线加速器 平台和辐射加工级钴源房开展。在电子直线加 速器平台动态辐照,辐照参数为能量 10 MeV、 重复频率为 250 Hz、扫描频率为 2 Hz、传送带 速度设置为 1.5~3 m/min,当传送带速度为 1.5 m/min 时,束下传输链往返一次样品吸收 剂量约为 5 kGy。辐照时,石英样品置于 20 mm 厚的聚苯乙烯板的表面沿传送带方向直线排 列,吸收剂量从 1 kGy~1 MGy。在钴源上静 态辐照,石英样品置于 4 mm 壁厚的圆柱形聚 苯乙烯模体中,辐照位置处剂量率为 5 kGy/h, 根据预设吸收剂量辐照相应时间。实际吸收剂 量由中国原子能科学研究院自研产品 FJL-02 型辐射变色薄膜系统给出。

3 结果与讨论

3.1 石英 E' 信号测量

测量的石英 E' 信号谱图示于图 2,常温测 量参数条件下石英顺磁中心信号 E' 心在磁场 3 510 Gs 附近。

石英 E' 中心信号强度不仅与峰高即特征

峰峰谷至峰尖的峰-峰幅度有关,还与测量样品 质量、仪器测试的增益系数相关,为准确给出吸 收剂量与 ESR 特征峰信号强度的关系,辐照不 同剂量的样品对应的信号强度均归一到单位质 量与单位增益系数的峰-峰幅度。

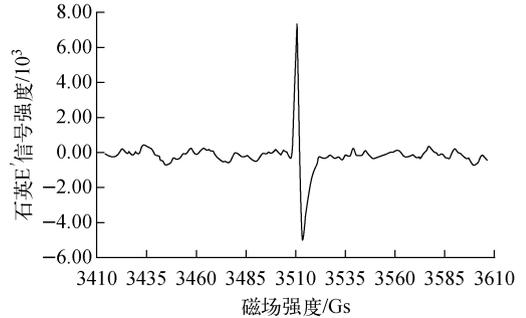


图 2 石英样品 E' 中心 ESR 谱图 (吸收剂量 300 kGy, 电子束辐照)

Fig. 2 The ESR spectrum of the E' centre in quartz (Absorbed dose 300 kGy, E-beam radiation)

3.2 剂量范围

不同种类石英样品在电子束上辐照不同剂 量获得的石英 E' 信号强度与吸收剂量的结果 列于表 1。

表 1 不同种类石英辐照结果

Table 1 Irradiation results of different kinds of quartz

样品	纯度	不同吸收剂量下(kGy)石英 E' 信号强度											
		1.30	3.17	4.29	7.36	14.5	28.1	60.0	89.6	150	579	776	1 100
人工石英	99.9%	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	/	/
石英砂	99%	0.33	0.35	0.38	0.43	0.53	0.64	0.77	0.76	0.76	0.68	/	/
人工提纯天然石英	~90%	0.45	0.50	0.52	0.57	0.56	0.56	/	/	/	/	/	/
天然高纯石英	99.999%	0.07	0.13	0.17	0.24	0.36	0.51	0.62	0.75	0.97	1.21	1.48	1.57

注:表中数值均为 ESR 测量值,无量纲;/表示没有进行相应剂量辐照。

由表 1 结果发现,人工石英辐照不同剂量 后信号很弱,信号大小基本无差别。99% 的石 英砂在较低剂量水平(≤ 3 kGy) E' 中心信号基 本一致,这可能是由于石英砂天然信号本底引 起的变化,需要进行辐照前预处理,消除由于天 然携带、生产过程中外力引入等引起的本底信 号影响。但随着吸收剂量的增加,信号逐渐增 强,吸收剂量达到 60 kGy 以上时, E' 中心信号 达到饱和,见图 3。对于从一定深度地下挖出 的砂样,采用化学方法进行提纯处理后辐照,随 着吸收剂量的增大信号逐渐增强,达到 7 kGy

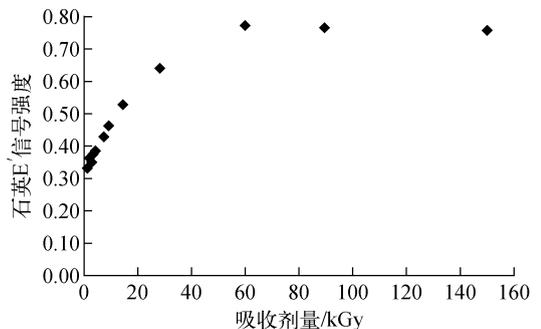


图 3 99%石英砂剂量曲线

Fig. 3 Dose response curve of the quartz sand

以上时,信号达到饱和,见图 4,这可能与砂样中石英的纯度相关。另外,通过对天然高纯石英开展实验,结果显示,随着高纯石英吸收剂量逐渐增到 1 MGy,石英样品信号随之增强,在 $1\sim 10^3$ kGy 剂量范围内两者之间的拟合系数达 0.970 07,见图 5,显然,石英纯度越高,样品可测剂量范围越宽,辐照后 E' 心信号强度大小与晶体中氧空位数量相关。初步判断纯度为 99.999% 的天然高纯石英适合作为超高剂量计的原材料研究使用。

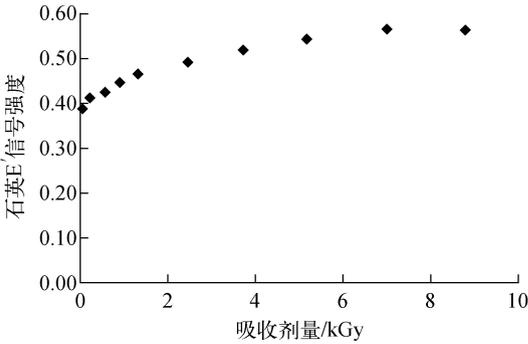


图 4 人工提纯石英的剂量曲线

Fig. 4 Dose response curve of manual collection of artificially purified quartz

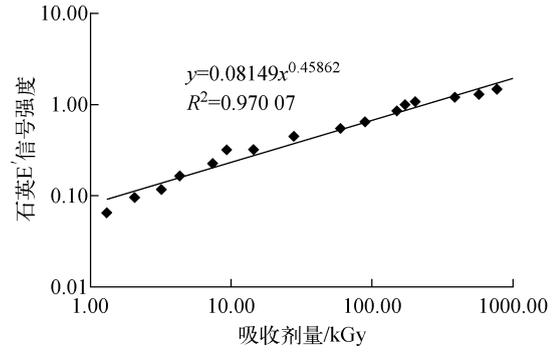


图 5 99.999%天然高纯石英剂量曲线

Fig. 5 Dose response curve of the natural quartz with 99.999% purity

3.3 高纯石英辐照后稳定性

3.3.1 辐照后信号稳定性 辐照后信号稳定性是剂量计重要计量性能之一,为了考察石英样品辐照后信号的稳定性,将辐照后的高纯石英样品避光密封保存,以辐照完成后时间为零点,在半年内每隔一段时间测量石英 E' 信号变化情况,确定其原材料样品辐照后稳定性变化,数据列于表 2。从表 2 中看到,辐照不同剂量的样品在辐照后半年内监测,随着时间的增长,石英 E' 信号逐渐减小,信号衰退。以辐照 150 kGy

表 2 高纯石英辐照后稳定性

Table 2 Stability results of high purity quartz after irradiation

辐照剂量/ kGy	不同测量时间下石英 E' 信号强度					
	1 d	23 d	52 d	99 d	154 d	205 d
0.46	0.034 9	0.033 1	0.030 5	0.024 7	0.023 8	0.025 1
0.77	0.041 8	0.038 7	0.0416	0.029 9	0.028 7	0.031 5
1.30	0.065 5	0.066 2	0.060 8	0.055 1	0.046 0	0.049 5
2.06	0.095 6	0.097 6	0.094 9	0.066 6	0.065 2	0.068 3
3.17	0.118 3	0.117 9	0.105 7	0.096 9	0.086 1	0.081 7
4.29	0.164 8	0.159 4	0.145 1	0.124 8	0.110 1	0.107 2
7.36	0.224 4	0.218 6	0.199 3	0.175 2	0.143 4	0.140 8
9.27	0.318 2	0.297 0	0.273 4	0.237 8	0.195 4	0.195 7
14.5	0.325 0	0.313 3	0.282 2	0.249 6	0.200 5	0.203 8
28.1	0.452 8	0.432 6	0.393 8	0.336 9	0.271 4	0.272 3
60.0	0.562 7	0.515 7	0.443 0	0.380 8	0.290 9	0.294 4
89.6	0.652 5	0.590 7	0.520 2	0.397 4	0.348 9	0.342 7
150	0.840 2	0.768 0	0.630 7	0.556 4	0.429 8	0.398 9
172	0.999 9	0.884 2	0.749 4	0.608 7	0.492 5	0.480 0
202	1.084 8	0.918 2	0.730 0	0.650 3	0.407 6	0.457 6
390	1.206 1	1.050 8	0.775 8	0.744 6	0.484 8	0.496 6
579	1.308 1	1.173 7	0.907 2	0.843 7	0.596 8	0.570 3
776	1.482 4	1.324 6	1.022 1	0.974 5	0.698 3	0.648 8
1 025	1.565 3	1.400 0	1.143 4	1.033 8	0.793 7	0.771 1

和 1 025 kGy 两个剂量样品为例,吸收剂量不同,但衰减比例非常近似,半年后 ESR 信号衰减 50% 左右,根据工作剂量计计量特性要求^[12],工作剂量计是经过标准剂量计校准,用于辐射场日常剂量的测量,必须具备较好的稳定性,需要通过一定的技术手段提高石英样品辐照后稳定性,获取辐照后石英/ESR 剂量计稳定的响应信号,正确反映 ESR 剂量响应与吸收剂量之间的函数关系。

3.3.2 辐照后热处理 石英样品辐照后通过适当的热处理可以使石英的氧空位捕获受热激发的自由电子而形成稳定的 E'^[13]。但热处理温度及加热时间的差异可能会改变石英 E' 的 ESR 信号强度。需确定合适的热处理温度及热处理时间,通过辐照后热处理,促使石英剂量计信号保持稳定。

(1) 热处理温度

称取一定量的高纯石英样品若干份在⁶⁰Co γ 辐射场中辐照约 150 kGy,辐照后使用热处理装置在常温至 600 °C 范围内选取多个温度处理石英样品 20 min。本工作中,常温至 280 °C 热处理使用德国 BINDER GmbH 型恒温加热箱,300~600 °C 热处理使用国产 SX-4-10 型箱式电阻炉。热处理后样品取出置于常温常压条件下冷却至室温后,用 ESR 谱仪测量信号,结果示于图 6。

测量发现,从室温上升到 200 °C 时,随热处理温度逐渐增高,信号迅速降低;当温度从 200 °C 上升至 330 °C 时,随热处理温度的进一步增高,信号增强;当热处理温度达到 280~330 °C,石英 E' 信号达到最高点;随温度继续升高,信号快速下降;上升至 500 °C 时,石英 E' 信号为 0.01,接近于零。根据热处理温度结果,当热处理温度位于 280~330 °C 之间,该区域热处理后的石英信号比未加热的石英信号明显增强约 20%。经进一步细化温度测定,300 °C 左右热处理信号达到最强。这一测量结果与

Toyoda 文献^[7]一致。这说明热活化现象只是在很窄的温度范围内加热一定的时间才会出现,若温度过高或加热时间过长,就会造成 E' 心的破坏,反而起到消极的作用。

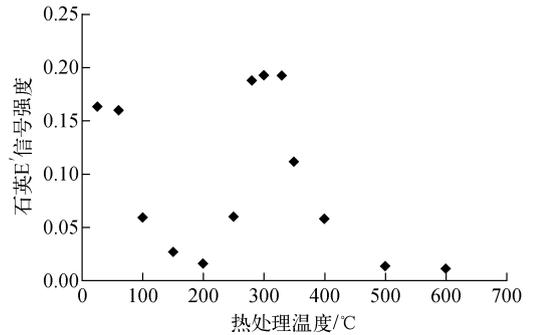


图 6 辐照后石英样品经不同温度热处理后 E' 信号强度变化图(热处理时间:20min)

Fig. 6 Nominal intensity change of the E' signal in irradiated quartz on stepwise heating (Time of heat treatment: 20 min)

(2) 热处理时间

为考察热处理时间对石英样品的影响,工作中将吸收剂量 300 kGy 的石英样品分成 7 组,分别在 300 °C 下热处理 5~60 min,待冷却至室温后测量经热处理后的 E' 信号强度,结果列于表 3。

根据 300 °C 下热处理不同时间石英 E' 信号结果,热处理 5~60 min,石英 E' 信号在 4.0% 以内变化,当热处理 15~20 min 时,石英 E' 信号达到最大,随着热处理时间的增长,信号逐渐减弱。

(3) 热处理后稳定性

为了检验石英样品辐照后经热处理信号的稳定性,实验中分别选取了经电子束辐照 50~1 000 kGy 范围的若干样品,经 15 min、300 °C 热处理后,石英样品避光密封保存在实验室中,实验室温度:10~25 °C,相对湿度:10%~60%。以辐照完成后时间为零点,测量石英样品辐照后近一年内石英 E' 信号变化结果,石英 E' 信号强

表 3 辐照后高纯石英经不同热处理时间 ESR 测量结果

Table 3 Measurement results of irradiated high purity quartz with different heat treatment time

热处理时间/min	5	10	15	20	25	30	40	60
石英 E' 信号强度	0.217 3	0.219 1	0.237 3	0.237 7	0.229 3	0.229 7	0.225 4	0.213 7

度以第一次测量得到的信号强度值归一,测量数据列于表4,结果表明,辐照后经热处理的石英

样品在50~1 000 kGy 测量范围内,一年内石英E'信号强度保持较好的稳定性,变化<3%。

表4 辐照后石英样品热处理后稳定性

Table 4 Stability results of irradiated purity quartz after heat treatment

辐照剂量/ kGy	参数	辐照后不同时间(d)石英E'信号强度					
		1	8	15	26	42	312
50	ESR 响应值	0.031 6	0.031 1	0.032 7	0.031 0	0.032 7	0.031 8
	相对值	1.000	0.985	1.038	0.984	1.037	1.008
300	ESR 响应值	0.212 4	0.210 8	0.212 2	0.215 4	0.211 5	0.211 9
	相对值	1.000	0.993	0.999	1.014	0.996	0.998
600	ESR 响应值	0.387 2	0.384 7	0.389 0	0.393 2	0.392 0	0.391 7
	相对值	1.000	0.994	1.005	1.015	1.012	1.011
1 000	ESR 响应值	0.583 2	0.578 5	0.594 8	0.600 3	0.592 9	0.594 8
	相对值	1.000	0.992	1.020	1.029	1.017	1.020

(4) 热处理样品剂量关系曲线

为了考察石英样品热处理后剂量关系曲线,将石英样品置于中国原子能科学研究院DZ/4多能量档电子直线加速器辐射场中动态辐照。通过设定不同的往返辐照次数,石英样品分别辐照10~1 000 kGy。样品辐照后放置1 d统一进行热处理,300 ℃下热处理15 min,取出后常温下放置冷却后测量,结果示于图7。从图7结果可见,高纯石英样品辐照后经热处理,在10~1 000 kGy剂量范围内其石英E'信号与吸收剂量存在一定函数关系,拟合关系式为 $y=0.00065x^{0.99347}$,其中 y 为石英E'信号, x 为吸收剂量值,拟合曲线相关系数 R^2 达到0.99786,相比于未经热处理的高纯石英样品, R^2 得到明显提升。

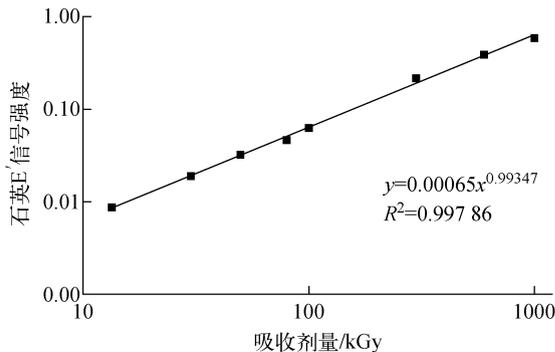


图7 石英样品在电子束辐照下的剂量响应曲线

Fig. 7 Dose response curve of quartz sample irradiated by electron beam

4 小结

(1) 根据不同种类石英材料的初步计量性能研究结果,99.999%的高纯石英可测量范围比普通石英更宽,更适合作为超高剂量计的原材料,但辐照后稳定性较差,需采用一定技术提高石英样品辐照后稳定性,获取辐照后石英/ESR剂量计稳定的响应信号,正确反映ESR剂量响应与吸收剂量之间的函数关系。

(2) 热处理稳定性研究结果表明,石英经15 min、300 ℃适当的热处理后,石英辐照后信号强度在一年内能保持较好的稳定性,变化小于3%。

(3) 热处理线性研究结果表明,在10~1 000 kGy剂量范围内高纯石英样品剂量拟合曲线相关系数达到0.99786,相比于未经热处理的高纯石英样品,拟合函数 R^2 得到明显提升。

(4) 辐照后热处理研究结果表明,石英剂量计适合作为超高剂量范畴的工作剂量计,但为便于后期推广应用,还需要在剂量计制备工艺上进一步突破,开展耐300 ℃高温的片状石英剂量计制备工艺研究。

参考文献:

[1] 高衍庸,张仲纶,陈文琇.北京地区几种辐射加工用剂量计的首次比对[J].辐射研究与辐射工艺学报,1988,6(4):37-41.

Gao Yanyong, Zhang Zhonglun, Chen Wenxiu.

- Several dosimeters for radiation processing—the first intercomparison, held in Beijing[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 1988, 6(4): 37-41(in Chinese).
- [2] 张丽芹, 邱建文, 王江波, 等. 核电站仪表组件和材料的耐辐照性能[J]. *仪器仪表用户*, 2016, 23(2): 65-68.
Zhang Liqin, Qiu Jianwen, Wang Jiangbo, et al. Radiation resistance of components and material of instruments in nuclear power station[J]. *Instrumentation*, 2016, 23(2): 65-68(in Chinese).
- [3] 赵芳灿. 国外线缆抗核加固技术发展动态[J]. *光纤与电缆及其应用技术*, 1993(1): 16-25.
Zhao Fangchan. Development trend of anti-nuclear reinforcement technology of cables abroad [J]. *Optical Fiber & Electric Cable and Their Applications*, 1993(1): 16-25(in Chinese).
- [4] William L. McLaughlin, Marc F D, et al. Dosimetry systems for radiation processing[J]. *Radiat Phys Chem*, 1995, 46: 1163-1174.
- [5] Rodrigues J A A, Caldas L V E. Commercial plate window glass tested as routine dosimeter at a gamma irradiation facility[J]. *Radiat Phys Chem*, 2002, 63: 765-767.
- [6] 陈允鸿, 高仲林, 王锦荣, 等. YS-1 玻璃剂量学特性研究[J]. *扬州大学学报(自然科学版)*, 1989, 9(3): 43-46.
Chen Yunhong, Gao Zhonglin, Wang Jinrong, et al. The study of dosimetry characteristics on YS-1 glass[J]. *Journal of Yangzhou Teachers College(Natural Science)*, 1989, 9(3): 43-46(in Chinese).
- [7] Toyoda S. Paramagnetic lattice defects in quartz for applications to ESR dating[J]. *Quaternary Geochronology*, 2015, 30: 498-505.
- [8] Toyoda S, Falguères C. The method to represent the ESR intensity of the aluminium hole center in quartz for the purpose of dating[J]. *Advances in ESR Applications*, 2003, 20: 7-10.
- [9] 邱登峰, 云金表, 刘全有, 等. 断层电子自旋共振定年中石英信号强度的影响因素分析[J]. *岩矿测试*, 2017, 36(1): 22-31.
Qiu Dengfeng, Yun Jinbiao, Liu Quanyou, et al. The analysis of influence factors on electron spin resonance signal intensity in dating of quartz in fault lines[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, 36(1): 22-31(in Chinese).
- [10] Fang Fang, Rainer G. ESR thermochronometry of Al and Ti centres in quartz: a case study of the fergusons hill-1 borehole from the otway basin [J]. *Radiation Measurements*, 2020, 139: 32-40.
- [11] Sumiko T, Hao Long, Marcus R, et al. Quartz natural and laboratory ESR dose response curves; a first attempt from Chinese loess [J]. *Radiation Measurements*, 2018, 120: 137-142.
- [12] 李宗扬, 宋素秀, 洪宝林, 等. 计量技术基础[M]. 北京: 原子能出版社, 2002.
- [13] 陈继镛, 梁兴中, 冯家岷, 等. 石英中 E' 心的热活化研究[J]. *四川大学学报(自然科学版)*, 1991, 28(3): 314-317.
Chen Jiyong, Liang Xingzhong, Feng Jiaming, et al. A study of annealing on E' center in quartz. [J]. *Journal of Sichuan University Natural Science Edition (Natural Science)*, 1991, 28(3): 314-317(in Chinese).