

51

Int. Cl. 2:

G 01 T 1/10

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DE 22 29 962 B 2

11

Auslegeschrift 22 29 962

21

Aktenzeichen: P 22 29 962.3-33

22

Anmeldetag: 20. 6. 72

43

Offenlegungstag: 10. 1. 74

44

Bekanntmachungstag: 21. 6. 79

30

Unionspriorität:

32 33 31

—

54

Bezeichnung: Meßelement zum Nachweis und zur Dosismessung von Gammastrahlung und Neutronen und Verfahren zur Herstellung des Meßelementes

71

Anmelder: Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, 7500 Karlsruhe; Jenaer Glaswerk Schott & Gen., 6500 Mainz

72

Erfinder: Piesch, Ernst, Dipl.-Phys., 7501 Leopoldshafen; Jahn, Walter, Dipl.-Chem. Dr., 6507 Ingelheim

56

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-AS 12 40 594

DE-OS 14 64 952

GB 11 69 312

Nucleonics, Bd. 18, Nr. 4, 1960, S. 92 u. 95

Kerntechnik, Bd. 7, 1965, S. 279-284

Nuclear Instruments and Methods, Bd. 57,

1967, S. 175 u. 176

DE 22 29 962 B 2

Patentansprüche:

1. Meßelement zum Nachweis und zur Dosismessung von Gammastrahlung und Neutronen, das aus einem Körper aus einem Radiolumineszenz-Stoff besteht, der die Energie der Gammastrahlung durch Änderung seiner chemisch-physikalischen Eigenschaften speichert und sie bei der Auswertung als der Dosis proportionales Lumineszenzlicht wieder abgibt, und der Phosphor und ein weiteres durch Neutronen anregbares chemisches Element in homogener Verteilung enthält, wobei mindestens eines dieser chemischen Elemente nach Anregung durch Neutronen Beta-Teilchen aussendet, die in dem Radiolumineszenz-Stoff eine Cerenkov-Strahlung erzeugen, dadurch gekennzeichnet, daß der Radiolumineszenz-Stoff als zweites durch Neutronen anregbares Element Arsen enthält.

2. Verfahren zur Herstellung des Meßelementes nach Anspruch 1 durch Schmelzen einer Bortrioxid, Lithiumphosphat, Aluminiumphosphat und eine Silberverbindung enthaltenden Mischung, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus 2,8 Gewichtsteilen Bortrioxid, 19,2 Gewichtsteilen Lithiumorthophosphat, 27,4 Gewichtsteilen Aluminiumpyrophosphat, 46,6 Gewichtsteilen Phosphorpentoxid, 3,9 Gewichtsteilen Silberoxid und 0,1 Gewichtsteilen Arsen trioxid besteht und bei einer Temperatur von 1200°C in einem keramischen Tiegel geschmolzen wird, daß die Schmelze danach 90 Minuten lang bei 1220°C geläutert und nach Abkühlung auf eine Temperatur von 1040°C die entstandene Masse gerührt wird, und daß dann nach kurzem Abstehen bei einer Temperatur von 1020°C die Masse in eine vorgewärmte Eisenform gegossen und einer langsamen Abkühlung unterzogen wird.

Die Erfindung betrifft ein Meßelement zum Nachweis und zur Dosismessung von Gammastrahlung und Neutronen, das aus einem Körper aus einem Radiolumineszenz-Stoff besteht, der die Energie der Gammastrahlung durch Änderung seiner chemisch-physikalischen Eigenschaften speichert und sie bei der Auswertung als der Dosis proportionales Lumineszenzlicht wieder abgibt, und der Phosphor und ein weiteres durch Neutronen anregbares chemisches Element in homogener Verteilung enthält, wobei mindestens eines dieser chemischen Elemente nach Anregung durch Neutronen Beta-Teilchen aussendet, die in dem Radiolumineszenz-Stoff eine Cerenkov-Strahlung erzeugen. Ein derartiges Meßelement ist aus »Nucleonics«, Bd. 18, Nr. 4, S. 92 und 95 (1960) bekannt. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung des Meßelementes durch Schmelzen einer Bortrioxid, Lithiumphosphat, Aluminiumphosphat und eine Silberverbindung enthaltenden Mischung. Ein solches Herstellungsverfahren ist aus der GB-PS 11 69 312 bekannt.

Zur Personenüberwachung in strahlengefährdeten Bereichen der Atomkerntechnik werden meist zwei oder mehr Dosimeter getragen, welche neben der Gammastrahlung insbesondere die Neutronenstrahlung nachweisen. So wird zur Messung der Gammadosis beispielsweise ein Glasdosimeter verwendet. Die Messung der Neutronen erfolgt mit zusätzlichen Aktivierungsfolien, beispielsweise mit einer Sonden-

kombination von Gold, Gold in Cadmium, Kupfer, Indium und Schwefel. Es sind aber auch Dosimeterkombinationen bekannt, die aus gleichen oder verschiedenen Glasarten bestehen. Bei gleichen Gläsern wird das zweite Glas zusätzlich mit neutronenabsorbierenden Substanzen (Aktivierungs- und Absorbersubstanzen), wie z. B. Bor, Cadmium oder spaltbarem Material umgeben. Dabei zeigt unter Zugrundelegung einer Fluoreszenzmessung mindestens ein Glas die Gammadosis und Neutronendosis, das andere Glas die Gammadosis an. Ein ähnliches Ergebnis läßt sich durch zwei Glasarten mit verschiedener Neutronenempfindlichkeit erzielen. Aufgrund seiner aus der Zusammensetzung resultierenden physikalischen Eigenschaften ist das Glas jedoch im wesentlichen nur zum Nachweis thermischer Neutronen geeignet, wobei dies über eine Fluoreszenzmessung bzw. entweder durch eine Messung der Aktivität der Aktivierungssubstanzen oder durch Messung der durch diese Substanzen im Glas bzw. an der Glasoberfläche hervorgerufenen Veränderungen geschieht.

Nach einer Neutronenbestrahlung interessiert u. U. auch der Verlauf des Neutronenspektrums, d. h. die Kenntnis der Neutronenfluenz bzw. der Neutronendosis von schnellen, mittelschnellen oder thermischen Neutronen. Nach den bisherigen Methoden wurde eine Kombination verschiedener voneinander getrennter Neutronensonden verwendet, die einzeln ausgemessen werden. Die Wirkung der in einer Sondenkombination durch Neutroneneinwirkung entstandenen ionisierenden Teilchenbestrahlung kann aber auch als Gesamtdosis angezeigt werden, wenn die Einzelsonden nach Maßgabe ihrer Masse und geometrischen Anordnung entsprechend kombiniert wurden.

Die Erfindung hat zur Aufgabe, ein Meßelement der eingangs genannten Art zum Nachweis und zur Dosismessung von Gammastrahlung und Neutronen zu schaffen, das auf die schnellen, mittelschnellen und thermischen Neutronen energieunabhängig anspricht.

Die Lösung dieser Aufgabe besteht erfindungsgemäß darin, daß der Radiolumineszenz-Stoff als zweites durch Neutronen anregbares Element Arsen enthält.

Das Verfahren zur Herstellung des Meßelementes ist dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus 2,8 Gewichtsteilen Bortrioxid, 19,2 Gewichtsteilen Lithiumorthophosphat, 27,4 Gewichtsteilen Aluminiumpyrophosphat, 46,6 Gewichtsteilen Phosphorpentoxid, 3,9 Gewichtsteilen Silberoxid und 0,1 Gewichtsteilen Arsen trioxid besteht und bei einer Temperatur von 1200°C in einem keramischen Tiegel geschmolzen wird, daß die Schmelze danach 90 Minuten lang bei 1220°C geläutert, daß nach Abkühlung auf eine Temperatur von 1040°C die entstandene Masse gerührt wird, und daß dann nach kurzem Abstehen bei einer Temperatur von 1020°C die Masse in eine vorgewärmte Eisenform gegossen und einer langsamen Abkühlung unterzogen wird.

Durch die Erfindung wird somit ein Dosimeter zum Nachweis von Gamma-Strahlung und Neutronen geschaffen, das aus einem homogenen transparenten Körper besteht. Der Nachweis von Gamma-Strahlung kann dabei durch Photolumineszenz dieses Körpers erfolgen, während zum Nachweis von Neutronen dieser Körper als Aktivierungs-sonde nach einer Neutronenbestrahlung β -Strahlung aussendet, wobei die Sonde hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur Aussendung der β -Strahlung infolge Neutroneneinwirkung nach Masse, Geometrie und Halbwertszeit so abgestimmt sein kann, daß die Wirkung der emittierten Strahlung auf ein zur

Auswertung verwendetes Strahlenmeßgerät nicht nur der biologischen Neutronenwirkung angenähert proportional ist, sondern nach Aussagen über den Verlauf des Neutronenspektrums ermöglicht, z. B. aus dem Verhältnis von Linienintensitäten der Zerfallsprodukte der Substanzen.

Als Ausführungsbeispiel sei ein Dosimeter beschrieben, welches als durch Neutronen aktivierbare Stoffe Arsen und Phosphor enthält. Aus natürlichem Arsen-75 entsteht durch mittelschnelle und thermische Neutronen Arsen-76, welches im wesentlichen β -Strahlung aussendet und mit einer Halbwertszeit von 26,5 Stunden zerfällt. Der Nachweis schneller Neutronen erfolgt aufgrund der Umwandlung von Phosphor gemäß $^{31}\text{P}(n, p)^{31}\text{Si}$ durch Neutroneneinfang und anschließende Protonenemission in Silizium-31, welches eine Halbwertszeit von 2,6 Stunden hat. Die β -Aktivität dieser Detektoren kann leicht durch die Messung der Cerenkov-Strahlung gemessen werden, die durch diese Teilchenstrahlung im silberaktivierten Phosphatglas induziert wird. Die Messungen können mit einem Flüssigkeits-Szintillationszähler ausgeführt werden. Diese Messung ergibt eine hohe Zählrate, gute Energieauflösung, geringes Rauschen, eine einfache Eichung und eine getrennte Messung der Neutronenfluenz von schnellen und langsamen Neutronen in gleichem Meßelement und Zähler.

Bei genauen Massenanteilen von Arsen und Phosphor, z. B. einem As_2O_3 -Gehalt von 0,1% im silberaktivierten Phosphatglaskörper, wird mittels einer einmaligen Messung des Dosimeters die Direktanzeige der Neutronenfluenz erzielt oder wahlweise die Neutronendosis unabhängig vom Neutronenspektrum bestimmt, indem das Dosimeter innerhalb eines Zeitraumes von 4 bis 8 Stunden nach der Aktivierung ausgemessen wird. Aufgrund der unterschiedlichen Halbwertszeit von Arsen-76 und Silizium-31 können jedoch beide Aktivierungsanteile getrennt bestimmt werden, wenn nach der Aktivierung zwei Messungen beispielsweise 6 und 24 Stunden nach der Aktivierung durchgeführt werden. Aufgrund des daraus ermittelten Zählratenverhältnisses bzw. des Aktivitätsverhältnisses von Silizium-31 zu Arsen-76 werden die Dosisanteile schneller und mittelschneller Neutronen erhalten, was zur ausreichenden Aussage über den Verlauf des Neutronenspektrums zumindest im Energiebereich von 0,7 bis 2,5 MeV herangezogen werden kann. Eine zusätzliche Ausmessung der Radiophotolumineszenz ergibt die unabhängige Bestimmung der Gamma-Dosis, an der ggf., je nach der gemessenen Neutronenfluenz bzw. Neutronendosis, noch eine Korrektur anzubringen ist, die dem Beitrag der induzierten Elektronen- bzw. Protonenstrahlung zur Radiophotolumineszenz entspricht.

Die Verwendung von silberaktivierten Metaphosphatgläsern als Photolumineszenzkörper und Meßsonde für Gamma-Strahlung ist bekannt. Im Prinzip läßt sich auch durch Ausnützung der Reaktion $^{31}\text{P}(n, p)^{31}\text{Si}$ ein Neutronennachweis speziell schneller Neutronen erzielen. Die Möglichkeit der gemeinsamen Erfassung schneller, mittelschneller und thermischer Neutronen und ihrer spektralen Aufgliederung ergibt sich jedoch

erst durch das gemeinsame Vorhandensein von As und P.

Die vorgesehene Beimengung von As stellte ein Risiko für die Bildung der Photolumineszenzzentren, die zur Speicherung der Energie der Gamma-Strahlung erforderlich sind, dar, da Arsen wegen seines leichten Valenzwechsels $\text{As}^{3+} \rightarrow \text{As}^{5+} + 2e^-$ mit Silber, dessen Anwesenheit für die Radiophotolumineszenz unerlässlich ist, leicht in Wechselwirkung treten kann. Evtl. eintretende Reduktion der Silberionen zu metallischem Silber würde zur unerwünschten Bildung von Lumineszenzzentren führen, die eine Strahleneinwirkung vortäuschen können, oder zumindest eine unerwünschte Anhebung der Eigenlumineszenz, im vorliegenden Fall der Vordosis, zur Folge hätten. Entsprechend der Kenntnisse über das Verhalten von Arsen in Gläsern war daher mit einer Beeinträchtigung der Dosimeterfunktion der silberaktivierten Gläser zu rechnen. Es war daher überraschend, daß eine solche Beeinträchtigung nicht eintrat bzw. so gering war, daß sie durch Messung nicht festgestellt werden konnte.

Es ist bekannt, daß Lumineszenzerscheinungen auch auf anderem Wege als durch erzwungenen Wertigkeitswechsel durch chemische Reaktionen beeinträchtigt werden können. Hierbei spielen vor allem strukturelle Faktoren eine Rolle, indem Substanzen, insbesondere Schwermetallionen, Lumineszenzzentren blockieren. In dieser Hinsicht sehr wirksam sind beispielsweise Eisenionen, die bereits in geringen Konzentrationen die Radiophotolumineszenz silberaktivierter Phosphorgläser beeinträchtigen. Überraschenderweise wird jedoch die auf Verunreinigungen sehr empfindliche Radiophotolumineszenz durch das Schwermetallion Arsen nicht gestört.

Beispiel

2,8 g Bortrioxid, 19,2 g Lithiumorthophosphat, 27,4 g Aluminiumpyrophosphat, 46,6 g Phosphorpentoxid, 3,9 g Silberoxid und 0,1 g Arsen trioxid werden in einem keramischen Tiegel bei einer Temperatur von 1200°C eingelegt, 90 min bei 1220°C geläutert, 30 min bei 1040°C gerührt und nach kurzem Abstehen bei einer Temperatur von 1020°C in eine vorgewärmte Eisenform gegossen und einer langsamen Abkühlung unterzogen. Es resultiert ein farbloses, spannungsfreies, schlierenfreies und blasenarmes Glas, welches nach üblichen Verfahren weiterbearbeitet wird.

Während der Schmelze kann das Metaphosphatmaterial unter einer stark oxidierenden Atmosphäre stehen, die aus reinem Sauerstoff bestehen kann. Dadurch wird das als Zusatzmaterial verwendete Arsen, gleichzeitig mit Silberoxid hinzugemischt, laufend aufoxidiert und somit eine Reduktion des Silbers verhindert. Diese Oxidation kann noch verbessert werden, wenn das gasförmige Oxidationsmittel durch die Schmelze perlt oder strömt, was mittels geeigneter Vorrichtungen leicht realisierbar ist, und eine homogene Durchmessung der Schmelze mit Oxidationsmittel mindestens bis zu deren Erstarrung gewährleistet wird. Aber auch bis zur endgültigen Abkühlung kann die oxidierende Atmosphäre aufrechterhalten bleiben.