

# 提高醋酸纤维素塑料固体径迹探测器 灵敏度的一个新途径

朱 润 生

(中国科学院高能物理研究所)

## 摘 要

已知在蚀刻溶液中加入氧化剂可以使醋酸纤维素固体径迹探测器增敏,但效应不够强.为了寻求更为有效的增敏方法,我们提出了催化氧化增敏的假设,在此假设的指导下,我们发现铜盐可以催化次氯酸根的氧化增敏作用,并且找到了能显著提高醋酸纤维素材料灵敏度的蚀刻条件,从而使它能够记录能量高于9.5兆电子伏的 $\alpha$ 粒子和能量为750—800千电子伏或略高的质子,即其灵敏度已超过已知最灵敏的醋酸纤维素塑料固体径迹探测器.

## 一、前 言

在用云母、玻璃以及各种塑料等绝缘材料记录带电粒子径迹的固体径迹探测器中,塑料的灵敏度较高,可以记录低能 $\alpha$ 粒子,甚至低能质子,而云母和玻璃等无机材料只能记录电离损失率较高的低能多电荷重离子<sup>[1]</sup>.

已知灵敏度最高的探测器材料是纤维素硝酸酯塑料(以下简称硝酸纤维素),可以记录能量达9.5兆电子伏的 $\alpha$ 粒子和700千电子伏的质子<sup>[2,3]</sup>.但是硝酸纤维素含氮,在热中子场中会发生 $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$ 反应而产生质子径迹本底.并且它很容易着火,使用时必须注意安全.纤维素醋酸酯塑料(以下简称醋酸纤维素)则不存在上述问题.但是它的灵敏度低于硝酸纤维素.在提高它的灵敏度方面,国外虽然做了一些工作,可是仍只能记录能量不高于4兆电子伏的 $\alpha$ 粒子及能量为300千电子伏或较高的质子<sup>[4,5]</sup>.如果能将它的灵敏度提高到与硝酸纤维素相近或更高的水平,则将不仅可以高效率地探测氦及其 $\alpha$ 放射性子体(它们的 $\alpha$ 粒子最高能量为8—10兆电子伏),用来寻找铀、钍等放射性矿体,以及监测水和土壤中氡的活动情况;而且可以用来探测地球外层空间的低能质子及其它离子,而不受辐射带电子的干扰.此外,由于总能量在百万伦以下的 $\gamma$ 射线不会产生可以察觉的影响,所以有希望发展成一种能在电子、 $\gamma$ 及热中子场中记录反冲质子的中子探测器.

由于不同型号的同种材料灵敏度不同,而且蚀刻条件对探测器的灵敏度影响较大,所以本工作从寻求较灵敏的醋酸纤维素材料入手,重点研究和改进蚀刻条件,以便大幅度地

提高醋酸纤维素的灵敏度,从而扩大它的应用范围。

## 二、实验方法

对于经常性的测定工作来说,用  $\alpha$  放射源来测定探测器的灵敏度显然要比用加速器加速的粒子为方便。但是必须设计出能够利用我们现有的  $\alpha$  放射源 ( $\alpha$  粒子能量为 5—6 兆电子伏) 测定相对灵敏度的方法。这种方法必须适用于探测器对  $\alpha$  粒子的灵敏度达到 10 兆电子伏或更高的情况,为此我们建立了薄源法。此外,我们还以厚源法作为一种较简便的测试方法。

### 1. 薄源法

低能带电粒子的能量越高,电离损失率越低。较灵敏的探测器能记录电离损失率较低,即能量较高的带电粒子。塑料固体径迹探测器的灵敏度常用它可以记录的最高能量  $E_{最高}$  来表示。

用单能  $\alpha$  放射源(薄源)在真空中垂直照射塑料固体径迹探测器,然后作蚀刻处理。探测器上下两表面将逐渐被蚀去。某一面被蚀去的速度称为该面的总体蚀刻速度  $g$ 。探测器被照射部位在蚀刻时存在两种情况:第一种情况是探测器的灵敏度等于或高于入射  $\alpha$  粒子的能量。此时沿径迹的蚀刻速度  $v$  将大于  $g$ 。随着蚀刻时间  $t$  的延长,径迹将逐渐变深、变大,形成可以用光学显微镜观测的圆锥形孔洞(图 1)。第二种情况是探测器的灵

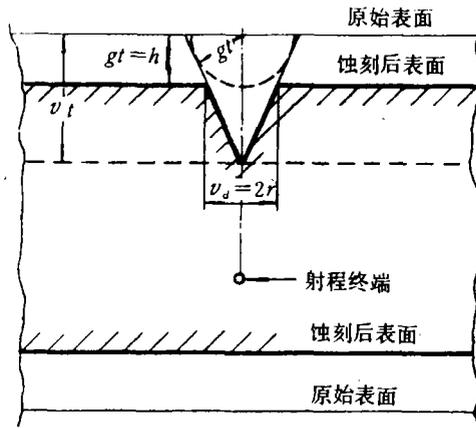


图 1 垂直入射的带电粒子径迹蚀刻模型。

敏度低于入射  $\alpha$  粒子的能量,此时  $\alpha$  粒子径迹不会立即出现,而是要等探测器被照射面蚀去一定厚度  $h_0$ , 也就是  $\alpha$  粒子经过吸收物质,能量降低至一定值后才出现径迹。探测器的灵敏度越低,  $h_0$  值越大。根据  $\alpha$  粒子在探测器材料中的射程-能量关系,可以从  $h_0$  算出  $E_{最高}$ 。

带电粒子径迹半径随蚀去厚度而变化的  $r-h$  曲线称为薄源法的蚀刻曲线,是前段平直的 S 形曲线。对于能量为 5 兆电子伏左右的  $\alpha$  粒子来说,在其径迹直径不超过 10 微米时,蚀刻曲线可以用直线近似(图 2)。当探测器的灵敏度高于入射  $\alpha$  粒子的能量时(图

2a, b), 曲线必然都经过原点, 而且灵敏度越高, 直线段的斜率也越大. 此时我们可以用

一定能量的  $\alpha$  粒子径迹蚀刻曲线前段的斜率来表示相对灵敏度. 这种表示方法在探测器的灵敏度等于或高于所用  $\alpha$  粒子的能量时都适用. 我们用的是  $^{239}\text{Pu}$  的薄源 ( $\alpha$  粒子能量为 5.1 兆电子伏左右), 其  $\alpha$  粒子径迹蚀刻曲线的斜率写作  $\alpha_{\text{Pu}}$ .

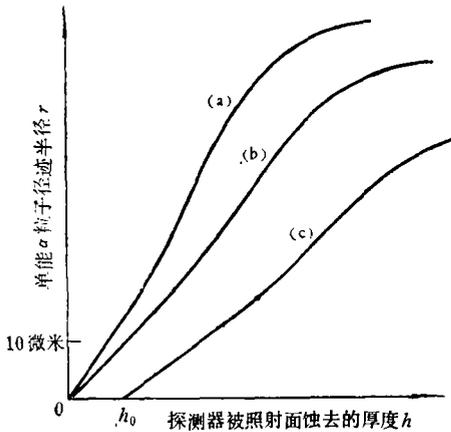


图2 薄源法蚀刻曲线,  $r-h$

(a), (b) 探测器的灵敏度高于入射  $\alpha$  粒子的能量  $C$ , 探测器的灵敏度低于入射  $\alpha$  粒子的能量灵敏度顺序为 (a) > (b) > (c)

在作  $r-h$  曲线时, 是对探测器进行分步蚀刻, 于每次蚀刻后测定  $^{239}\text{Pu}$   $\alpha$  粒子径迹的直径,  $d = 2r$ , 和探测器被照射面失去的厚度  $h = gt$ . 可以根据探测器在一定时间内失去的厚度或失去的重量算出  $g$ , 也可以测定垂直入射的 1 兆电子伏  $\alpha$  粒子径迹直径因蚀刻而增大的速度  $V_d$ , 在其直径不超过 8 微米时,  $V_d \cong 2g^{0.6}$ . 前一种方法求得的是探测器两面的平均总体蚀刻速度, 在两面的总体

蚀刻速度相同的情况下才适用. 一般醋酸纤维素材料两面的总体蚀刻速度多不相同, 因此只能用后一种方法测定  $g$ .

1 兆电子伏的  $\alpha$  粒子是用  $^{241}\text{Am}$  的  $\alpha$  粒子 (能量为 5.5 兆电子伏左右) 经过 3.4 厘米厚的空气层吸收后得到的.

### 2. 厚源法

在一定的几何条件下, 用厚的  $\alpha$  放射源照射固体径迹探测器一定时间, 然后作蚀刻处理, 测出显微镜下平均每视野  $\alpha$  径迹数随蚀刻时间的变化, 其最大值 ( $N_{\text{最大}}$ ) 可以表示探测器对  $\alpha$  粒子的相对灵敏度<sup>[7]</sup>. 探测器的灵敏度较高时, 其  $N_{\text{最大}}$  值也较大. 图 3 是典型的厚源法蚀刻曲线  $N-t$ .

我们用的放射源是  $^{242}\text{Cm}$  的厚源 ( $\alpha$  粒子能量为 6.1 兆电子伏左右). 为了避免由于放射源的不均匀造成的误差, 每次照射时注意对准源的一定部位, 并对同一区域的视野进行测定.

这种方法比较简便, 适用于对各种材料和蚀刻条件作初步的筛选; 但是当探测器对  $\alpha$  粒子的灵敏度高于所用放射源的  $\alpha$  粒子能量时, 便不再能反映出灵敏度的差别.

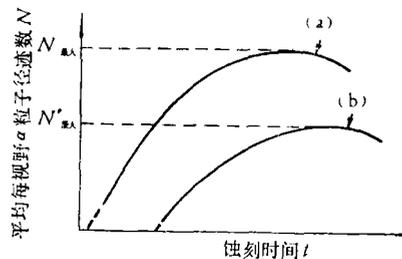


图3 厚源法蚀刻曲线  $N-t$

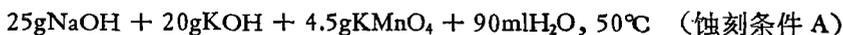
(a) 灵敏度较高 (b) 灵敏度较低

## 三、醋酸纤维素材料及蚀刻剂的选择

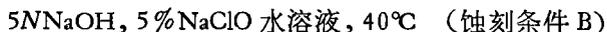
在蚀刻溶液中加入  $\text{KMnO}_4$  可以提高醋酸纤维素探测器的灵敏度. 文献 [4] 所用的

1) 根据我们的实验结果, 只有在探测器对  $\alpha$  粒子的灵敏度高于 5 兆电子伏时, 1 兆电子伏  $\alpha$  粒子径迹的  $V_d$  才接近于  $2g$ . 在灵敏度较低时必须作适当的修正. 详见第 365 页讨论.

蚀刻条件是:



文献 [8] 曾提及, 可用含有  $\text{NaClO}$  的  $\text{NaOH}$  水溶液作为蚀刻溶液。  $\text{KMnO}_4$  是熟知的氧化剂, 有增敏作用;  $\text{NaClO}$  在碱性溶液中也是氧化剂, 我们推想它很可能也有增敏作用。因此拟定了下述蚀刻条件:



对蚀刻条件 B 所作的考虑如下:

(i) 温度:

由于  $\text{NaClO}$  在  $35^\circ\text{C}$  左右开始缓慢分解, 分解速度随温度的升高而增大, 因此温度不宜过高。另一方面, 在温度  $\leq 20^\circ\text{C}$  时, 由于试剂和腐蚀产物扩散较慢, 径迹形状常较差。所以温度的变化范围以在  $25-55^\circ\text{C}$  之间为好。取中等温度,  $40^\circ\text{C}$ 。

(ii)  $\text{NaOH}$  的浓度:

根据我们初步试验的结果, 当  $\text{NaOH}$  的浓度低于  $2\text{N}$  时径迹生长不良。从硝酸纤维素的  $g$  随  $\text{NaOH}$  浓度变化的情况看来<sup>[6]</sup>,  $\text{NaOH}$  浓度变化范围以在  $2.5-5.5\text{N}$  之间为好。一般文献采用的  $\text{NaOH}$  浓度多在  $5-6\text{N}$  之间。故取  $5\text{N}$ 。

(iii)  $\text{NaClO}$  的浓度:

在开始探索  $\text{NaClO}$  的氧化增敏作用的试验中,  $\text{NaClO}$  的浓度显然不宜过低。商品  $\text{NaClO}$  水溶液的浓度为  $5\%$  (重量百分浓度)。即取此值。

我们首先在蚀刻条件 A 下, 用  $^{242}\text{Cm}$  厚源法对 26 种醋酸纤维素材料进行测试。注意到同一种材料两面的性能往往不同, 灵敏度较高的一面径迹形状常较好, 本底也较低。根据灵敏度, 径迹形状及本底等三项指标, 初步选出其中 7 种材料。在上述两种蚀刻条件下, 对它们较灵敏的一面, 用  $^{239}\text{Pu}$  薄源法作进一步的测试。所得结果见表 1。

由表 1 可见, 大多数材料在蚀刻条件 B 下的灵敏度高于它们在蚀刻条件 A 下的灵敏

表 1 7 种醋酸纤维素材料在两种蚀刻条件下的灵敏度的比较

| 材料名称                          | 蚀 刻 条 件 A           |               | 蚀 刻 条 件 B                 |               |                           |
|-------------------------------|---------------------|---------------|---------------------------|---------------|---------------------------|
|                               | 厚源法 $N_{\text{最大}}$ | 薄 源 法         |                           | 薄 源 法         |                           |
|                               |                     | $h_0$<br>(微米) | $E_{\text{最高}}$<br>(兆电子伏) | $h_0$<br>(微米) | $E_{\text{最高}}$<br>(兆电子伏) |
| 意大利 Ferrania 片基 <sup>1)</sup> | 140                 | 13.2          | 3.5                       | 1.7           | 5.0                       |
| 东德 ORWO 片基                    | 127                 | (径迹极淡)        | —                         | (径迹极淡)        | —                         |
| 保定代红胶卷片基                      | 84                  | 13.3          | 3.5                       | 17.9          | 2.8                       |
| 上海74年产彩正片基                    | 69                  | 17.5          | 2.9                       | 6.1           | 4.4                       |
| 英国 Eastman 片基                 | 45                  | 18.1          | 2.7                       | 18.3          | 2.7                       |
| 无锡74年产片基                      | 46                  | 20.9          | 2.3                       | 6.8           | 4.4                       |
| 比利时 Agfa 片基                   | 43                  | 23.4          | ~1.8                      | 12.5          | 3.6                       |

1) 所用为经过蚀刻减厚至 100 微米的 Ferrania 片基, 此种片基原表面的灵敏度介于上海彩正和英国 Eastman 片基之间。

度,说明含 NaClO 的配方值得作进一步的研究。在蚀刻条件 B 下,经过蚀刻减厚至 100 微米左右的意产 Ferrania 醋酸纤维素电影片基的灵敏度最高,因此选用它作为探测器材料。

文献 [8] 指出,长时间用 NaOH 溶液蚀刻,会使硝酸纤维素材料表面降解,以致不再能用来观测径迹。我们发现醋酸纤维素材料也存在类似问题。但如在蚀刻溶液中加入 NaClO,并保持其浓度在 1% 以上,便可克服这一困难。

#### 四、催化氧化增敏

蚀刻条件 B 虽然提高了醋酸纤维素的灵敏度,但幅度不够大,仅相当于或略高于国外文献的水平。要进一步大幅度地提高灵敏度,必须探索新的增敏途径。

我们想到,既然在蚀刻溶液中加入  $\text{KMnO}_4$  及 NaClO 等氧化剂能够增敏,那么加入氧化作用的催化剂很可能有进一步的增敏作用。已知钒及钴的离子可以催化 NaClO 对某些有机化合物的氧化作用;此外,铜、铁、镍、铈、锰及钍等元素的离子也都能催化有机化合物的氧化作用<sup>[9]</sup>。钍是  $\alpha$  放射性元素,不适用。我们在蚀刻条件 B 下,在蚀刻溶液中分别加入除钍以外上述诸元素的相应化合物各 2~4 毫克/毫升,用厚源法进行测试,所得结果见表 2。表中最后一列为相对灵敏度比值。

$$\text{相对灵敏度比值} = \frac{\text{加入相应化合物时的最大计数}}{\text{在蚀刻条件 B 下的最大计数}}$$

这一比值大于 1 时,说明相应的化合物有增敏作用。

由表 2 可见,加入  $\text{CuSO}_4$  或  $\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2$  时,可以使两种醋酸纤维素材料的相对灵

表 2 几种化合物的影响

| 材料名称             | 离子               | 化合物 <sup>1)</sup>             | 加入量<br>毫克/毫升 | $g$<br>(微米/小时)  | $N_{\text{最大}}$ | 相对灵敏度<br>比值 |
|------------------|------------------|-------------------------------|--------------|-----------------|-----------------|-------------|
| Ferrania 片基      | 未加               | —                             | —            | $0.19 \pm 0.01$ | $140 \pm 3$     | 1           |
|                  | $\text{Cu}^{2+}$ | $\text{CuSO}_4$               | 4            | $0.18 \pm 0.01$ | $220 \pm 3$     | 1.6         |
|                  |                  | $\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2$ | 2            | $0.17 \pm 0.01$ | $224 \pm 3$     | 1.6         |
|                  | $\text{Fe}^{3+}$ | $\text{FeCl}_3$               | 2            | —               | $140 \pm 3$     | 1.0         |
|                  | $\text{Co}^{2+}$ | $\text{CoCl}_2$               | 2            | $0.19 \pm 0.01$ | $144 \pm 3$     | 1.0         |
|                  | $\text{Ni}^{3+}$ | $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3$    | 2            | —               | $140 \pm 3$     | 1.0         |
|                  | $\text{Ce}^{4+}$ | $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$    | 2            | —               | $140 \pm 3$     | 1.0         |
|                  | $\text{VO}_5^-$  | $\text{NaVO}_3$               | 2            | $0.18 \pm 0.01$ | $139 \pm 3$     | 1.0         |
|                  | $\text{Mn}^{2+}$ | $\text{MnSO}_4$               | 2            | $0.18 \pm 0.01$ | $129 \pm 3$     | 0.92        |
|                  | $\text{MnO}_4^-$ | $\text{KMnO}_4$               | 2            | $0.28 \pm 0.01$ | $92 \pm 3$      | 0.66        |
| 英国 Eastman<br>片基 | 未加               | —                             | —            | $0.18 \pm 0.01$ | $81 \pm 3$      | 1           |
|                  | $\text{Cu}^{2+}$ | $\text{CuSO}_4$               | 2            | —               | $166 \pm 3$     | 2.0         |

1) 如所加化合物在蚀刻溶液中生成沉淀,则应在捣碎沉淀,使成悬浮液后再开始蚀刻。

灵敏度比值分别达到 1.6 及 2.0, 说明铜盐有显著的增敏作用。因此, 我们用正交法<sup>[4]</sup>对下列四个因素作进一步的研究:

(i) 温度: 在 25°—55°C 间取三个水平。

(ii) NaOH 的浓度: 在 2.5—5.5N 间取三个水平。

(iii) 铜盐的加入量: 初步测试的结果表明, 在含有 NaClO 的碱性蚀刻溶液中加入少量铜盐, 即可使醋酸纤维素材料显著增敏, 不含 NaClO 的溶液则无此效应(表 3), 说明可能确是催化氧化增敏作用。因此铜盐的最高加入量不必太大。我们令其最高加入量为 6 毫克/毫升, 取三个水平。

表 3 NaClO 和 CuSO<sub>4</sub> 对增敏作用的影响

| 因 素      |                                  |             |        | 测 定 项 目                |             |
|----------|----------------------------------|-------------|--------|------------------------|-------------|
| NaClO(%) | CuSO <sub>4</sub> 加入量<br>(毫克/毫升) | NaOH 浓度 (N) | 温度(°C) | E <sub>最高</sub> (兆电子伏) | g(微米/小时)    |
| 0        | 0                                | 2.5         | 25     | 4.0±0.4                | 0.036±0.004 |
|          | 3                                | 5.5         | 40     | 4.0±0.4                | 0.18±0.03   |
|          | 6                                | 4.2         | 54     | 4.0±0.4                | 0.53±0.06   |
| 1        | 0                                | 2.5         | 25     | 5.0±0.2                | 0.036±0.004 |
|          | 3                                | 5.5         | 40     | ≥6.0                   | 0.16±0.01   |
|          | 6                                | 4.2         | 54     | ≥6.0                   | 0.47±0.03   |

(iv) NaClO 的浓度和蚀刻溶液使用时间:

NaClO 溶液在 55°C 下连续使用 3 小时, 其浓度的变化不超过 10%。但是在溶液中加入铜盐例如 CuSO<sub>4</sub> 时, 即使在室温下, NaClO 也立即分解, 不断产生大量微小气泡, 溶

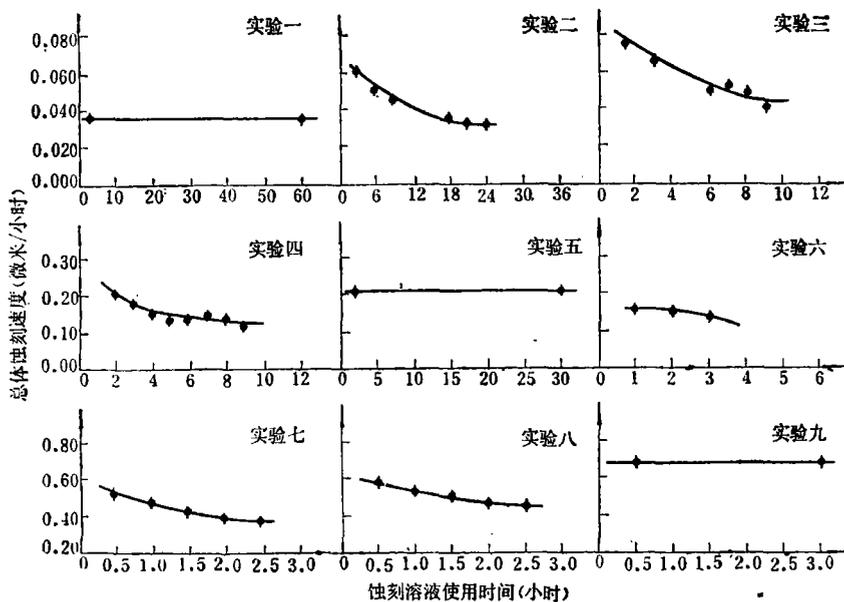


图 4 在第一轮正交实验中, Ferrania 片基总体蚀刻速度随溶液使用时间的变化

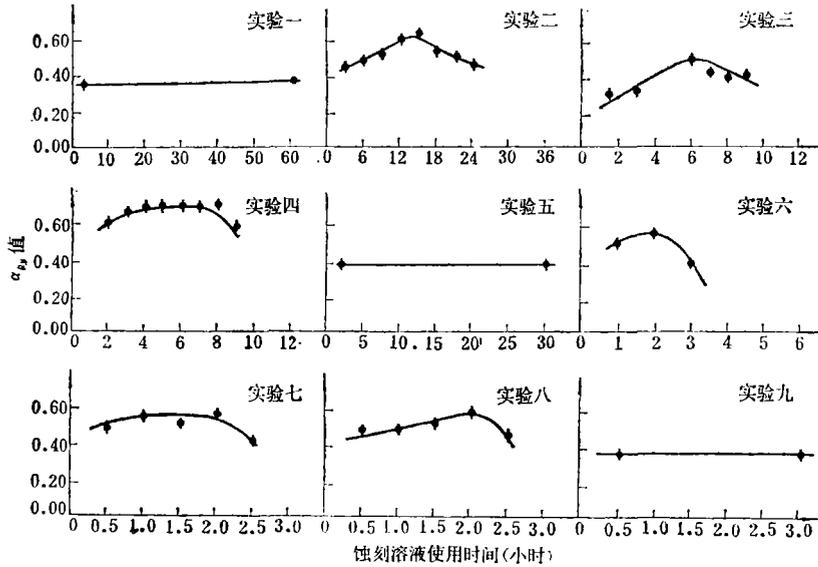


图5 在第一轮正交实验中, Ferrania 片基的  $\alpha_{Pu}$  值随蚀刻溶液使用时间的变化

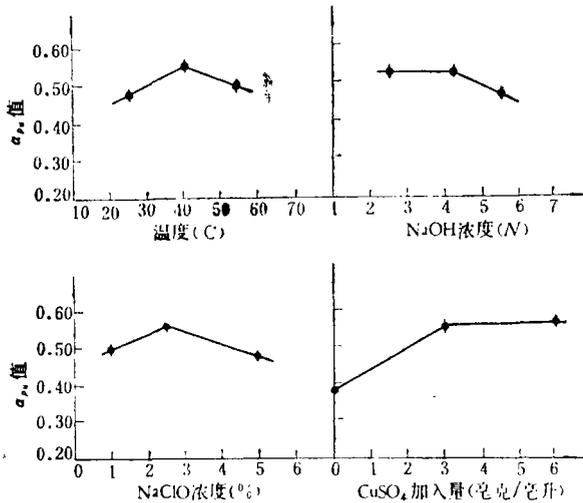


图6 第一轮正交实验结果的直观分析

液的颜色加深,直到  $\text{NaClO}$  耗尽,容器底部沉积少量棕黑色沉淀。因此必须严格控制含有  $\text{CuSO}_4$  的蚀刻溶液使用的时间,才能得到可以再现的实验结果。

为了研究  $\text{NaClO}$  浓度减低的影响,我们令  $\text{NaClO}$  的初始浓度为 1—5%,也取三个水平。

在四因素各取三个水平的情况下,宜用  $L_9(3^4)$  表安排正交试验。试验的结果见图 4、5、6 及表 4。表 5 为各因素对灵敏度的影响的比较。表 5 中  $k_{最大}$  及  $k_{最小}$  数据是从表 4 最下三行读出的。

由图 6 及表 5 可见,加入  $\text{CuSO}_4$  对灵敏度的影响最大,但  $\text{CuSO}_4$  的加入量从 3 毫克/

表 4 第一轮正交实验结果的直观分析

| 列号<br>实验号 | A<br>温 度  | B<br>NaOH 浓度 | C<br>NaClO 浓度 | D<br>CuSO <sub>4</sub> 加入量 | $\alpha_{Pu}^1$ |
|-----------|-----------|--------------|---------------|----------------------------|-----------------|
| 一         | 1 (25°C)  | 1 (2.5N)     | 1 (1%)        | 1 (0)                      | 0.37±0.01       |
| 二         | 1         | 2 (4.2N)     | 2 (2.5%)      | 2 (3 毫克/毫升)                | 0.60±0.02       |
| 三         | 1         | 3 (5.5N)     | 3 (5%)        | 3 (6 毫克/毫升)                | 0.48±0.01       |
| 四         | 2 (40°C)  | 1            | 2             | 3                          | 0.69±0.02       |
| 五         | 2         | 2            | 3             | 1                          | 0.40±0.01       |
| 六         | 2         | 3            | 1             | 2                          | 0.55±0.02       |
| 七         | 3 (54°C)  | 1            | 3             | 2                          | 0.54±0.02       |
| 八         | 3         | 2            | 1             | 3                          | 0.58±0.02       |
| 九         | 3         | 3            | 2             | 1                          | 0.39±0.01       |
| $K_1$     | 1.463     | 1.598        | 1.503         | 1.149                      |                 |
| $K_2$     | 1.635     | 1.594        | 1.687         | 1.713                      |                 |
| $K_3$     | 1.511     | 1.417        | 1.419         | 1.747                      |                 |
| $k_1$     | 0.48±0.01 | 0.53±0.01    | 0.50±0.01     | 0.39±0.01                  |                 |
| $k_2$     | 0.55±0.01 | 0.53±0.01    | 0.56±0.01     | 0.56±0.01                  |                 |
| $k_3$     | 0.50±0.01 | 0.47±0.01    | 0.47±0.01     | 0.58±0.01                  |                 |

1) 所列  $\alpha_{Pu}$  值是各实验条件下的极大值, 参见图 5。

表 5 各因素对灵敏度的影响的比较

| 因 素             | 温 度 | NaOH 浓度 | NaClO 浓度 | CuSO <sub>4</sub> 加入量 |
|-----------------|-----|---------|----------|-----------------------|
| $k_{最大}/k_{最小}$ | 1.1 | 1.1     | 1.2      | 1.5                   |

毫升增加到 6 毫克/毫升,  $\alpha_{Pu}$  值却不再继续增大。温度从 25°C 升高到 54°C, 可使总体蚀刻速度增大一个数量级, 但对灵敏度的影响不大, 在 40°C 时  $\alpha_{Pu}$  值比在其他两种温度下仅高百分之十左右。NaOH 浓度在 2.5N 至 4.2N 之间灵敏度较高; 大于 4.2N 时, 灵敏度降低约百分之十。NaClO 浓度为 2.5% 左右时灵敏度较高。

总之, 四因素在所测试的范围内变化, 可使  $\alpha_{Pu}$  值从 0.4 增大到 0.7, 变化的幅度达 1.7 倍。根据正交实验的结果, 得出四因素的最佳数值范围见表 6。

表 6 四因素的最佳数值范围

| 因 素    | 温 度     | NaOH 浓度 | NaClO 浓度 | CuSO <sub>4</sub> 加入量 |
|--------|---------|---------|----------|-----------------------|
| 最佳数值范围 | 40°C 左右 | 2—4 N   | 2.5% 左右  | 大于零的某值                |

在上述实验的基础上, 我们又设计了第二轮正交试验。使有关因素各在最佳数值范围附近变化, 并保持 CuSO<sub>4</sub> 的加入量在几毫克/毫升的量级。仍用  $L_9(3^4)$  表安排试验。从试验结果可以看出, 第二轮正交试验对提高灵敏度的作用已不太大(实验数据从略)。根据实验结果, 我们确定了蚀刻条件 C:

蚀刻溶液配方: (2.50 ± 0.05)N NaOH, (2.0 ± 0.1)% NaClO 的水溶液, 加入 CuSO<sub>4</sub> 1 毫克/毫升, 剧烈搅拌, 使成悬浮液。

蚀刻溶液使用时间: 每 8—9 小时更换一次溶液。

蚀刻温度:  $35^{\circ} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ .

在此条件下,减厚的 Ferrania 片基六次测定结果的平均值<sup>1)</sup>: 总体蚀刻速度为  $0.091 \pm 0.006$  微米/小时,所能记录的  $\alpha$  粒子的最高能量远远超过 5 兆电子伏,其  $\alpha_{\text{Pu}}$  值高达  $0.75 \pm 0.02$ .

## 五、讨 论

### 1. 关于材料的灵敏度

按照简单的蚀刻模型<sup>[1]</sup>,假设探测器表面的总体蚀刻速度  $g$  各向同性,且为常值;沿径迹的蚀刻速度  $v$  亦为常值;在垂直入射的情况下(参见图 1),蚀刻后表面上径迹的半径  $r$  等于:

$$r = gt \left( \frac{v-g}{v+g} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

(1)式中,  $t$  为蚀刻时间,  $gt$  等于探测器表面蚀去的厚度  $h$ . 改写(1)式:

$$\frac{r}{h} = \left[ 1 - 2 \left( \frac{g}{v} \right) + 2 \left( \frac{g}{v} \right)^2 - 2 \left( \frac{g}{v} \right)^3 + \dots \right]^{1/2}, \quad (2)$$

(2)式中  $\frac{r}{h} = \alpha$  为  $r-h$  曲线的斜率. 探测器的灵敏度越高,  $g/v$  比值越小,  $\alpha$  值越大,并以 1 为其渐近值.

前已述及,灵敏度最高的硝酸纤维素可以探测的  $\alpha$  粒子及质子的最高能量分别为 9.5 兆电子伏及 700 千电子伏<sup>[2]</sup>. 根据文献提供的数据作图内插,求得这种硝酸纤维素的  $\alpha_{\text{Pu}}$  值为 0.67 (参见表 7 及图 7).

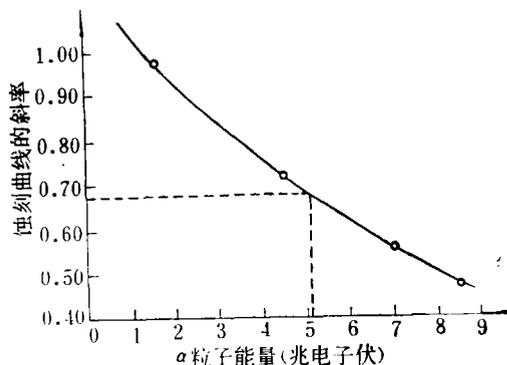


图 7 某种高灵敏度的硝酸纤维素材料中,  $\alpha$  粒子径迹蚀刻曲线的斜率随  $\alpha$  粒子能量的变化

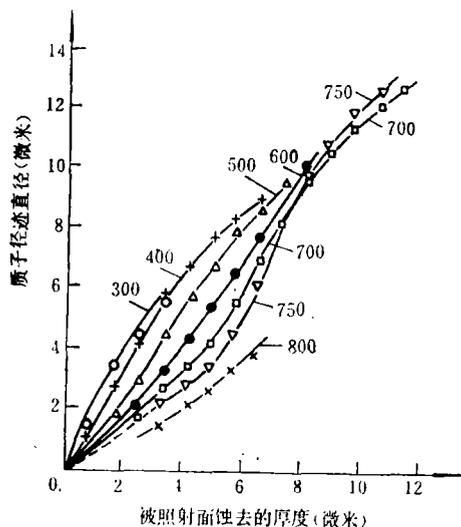


图 8 单能质子径迹蚀刻曲线  
图中所标数字为质子能量(千电子伏)

1) 所给误差为单次测量结果的标准偏差.

表 7 几种能量的  $\alpha$  粒子径迹蚀刻曲线的斜率<sup>[3]</sup>

| $\alpha$ 粒子能量(兆电子伏) | 1.6  | 4.5  | 5.1                  | 7.0  | 8.5  |
|---------------------|------|------|----------------------|------|------|
| 蚀刻曲线的斜率             | 0.97 | 0.71 | (0.67) <sup>1)</sup> | 0.55 | 0.47 |

1) 括号中为内插值,  $^{239}\text{Pu}$  的  $\alpha$  粒子能量为 5.1 兆电子伏左右, 故  $\alpha_{\text{Pu}} = 0.67$ 。

减厚的 Ferrania 片基在一般文献采用的蚀刻条件下所能探测的  $\alpha$  粒子的最高能量仅为 3.5 兆电子伏(参见表 1), 对质子不灵敏; 而在蚀刻条件 C 下的  $\alpha_{\text{Pu}}$  值却高达 0.75, 即其灵敏度已超过已知最灵敏的硝酸纤维素材料。可以预期其所能探测的  $\alpha$  粒子的最高能量应高于 9.5 兆电子伏。我们用静电加速器加速的单能质子照射减厚的 Ferrania 片基, 然后在蚀刻条件 C 下进行处理, 测得的蚀刻曲线见图 8。

由图 8 可见, 其所能探测的质子的最高能量至少达到 750—800 千电子伏<sup>1)</sup>。

### 2. $\text{NaClO}$ 和 $\text{KMnO}_4$ 的作用——氧化增敏

在蚀刻溶液中加入  $\text{NaClO}$  或  $\text{KMnO}_4$  等氧化剂, 都可以使醋酸纤维素增敏, 而且  $\text{NaClO}$  的增敏作用较强。一般说来, 有机化合物的氧化作用与所用氧化剂的氧化-还原电动势关系不大, 起决定性作用的是某些与氧化反应机制有关的因素, 例如不同的氧化剂可能与不同的有机基团相作用<sup>[9]</sup>。因此, 虽然在碱性溶液中,  $\text{ClO}^-$  的氧化-还原电势比  $\text{MnO}_4^-$  为高, 但是并不能简单地用这一点来解释二者增敏作用的差别。表 1 中七种材料制备时所用的醋酸纤维素原料和添加剂配方不同, 它们在 A、B 两种蚀刻条件下的灵敏度自高至低的顺序也不相同。如果这两种蚀刻条件的差别仅仅是氧化能力的强弱, 那么这七种材料的灵敏度就应以同一顺序增高或降低, 而不会出现灵敏度高低顺序不同的现象。相反地, 这一现象却可以作为两种蚀刻剂所引起的化学反应机制不尽相同的旁证。

总体蚀刻速度减小, 或沿径迹的蚀刻速度增大, 都可使灵敏度提高。由表 3 可见, 在蚀刻溶液中加入  $\text{NaClO}$ , 可使灵敏度显著提高, 但是总体蚀刻速度并无可见变化, 说明灵敏度提高是由于沿径迹的蚀刻速度增大。因此我们认为, 加入  $\text{NaClO}$  或  $\text{KMnO}_4$  等氧化剂, 特别是加入  $\text{NaClO}$ , 能促使经过辐照活化的某些化学键断开, 引起沿径迹的一些分子降解, 从而增高了醋酸纤维素材料的灵敏度。这种增敏作用我们称之为氧化增敏作用。

表 8 处理材料面积的影响

| $\frac{\text{蚀刻溶液体积}^1) (\text{毫升})}{\text{处理材料面积} (\text{厘米}^2)}$ | 总体蚀刻速度(微米/小时)     | $\alpha_{\text{Pu}}$ 值 |
|--|-------------------|------------------------|
| 0.4  | 0.094 $\pm$ 0.006 | 0.73 $\pm$ 0.02        |
| 0.8  | 0.095 $\pm$ 0.006 | 0.75 $\pm$ 0.02        |
| 4.0  | 0.091 $\pm$ 0.006 | 0.75 $\pm$ 0.02        |
| 20   | 0.085 $\pm$ 0.006 | 0.74 $\pm$ 0.02        |
| 40   | 0.085 $\pm$ 0.006 | 0.77 $\pm$ 0.02        |

1) 由于材料两面都与蚀刻溶液接触, 所以蚀刻溶液体积与处理材料面积之比应为表列数值的 1/2。

### 3. 铜盐和 $\text{NaClO}$ 的作用——催化氧化增敏:

1) 由于受到实验条件的限制, 本工作未能对探测  $\alpha$  粒子及质子的能量上限进行测定。这方面的工作仍在继续。

在我们测试过的各种化合物中,只有  $\text{CuSO}_4$  及  $\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2$  等铜盐有增敏作用,其需用量仅 1 毫克/毫升左右,而且当被处理探测器的面积增大 10 倍乃至 100 倍时,并不要求相应地增大铜盐的加入量(表 8)。由此看来,铜盐的作用很可能是催化增敏。这种增敏作用只在蚀刻溶液中同时加入铜盐及  $\text{NaClO}$  时才出现(表 3)。如果  $\text{NaClO}$  的作用确是氧化增敏,那么我们认为,铜盐和  $\text{NaClO}$  的协同作用很可能是催化氧化增敏。

铜盐的加入量再降低 1—2 个量级,增敏作用即随之而降低(表 9),可以解释为此时铜盐的浓度太低,其扩散速度限制了催化氧化反应的速度。

表 9 降低铜盐加入量的影响

| $\text{CuSO}_4$ 加入量(毫克/毫升) | 总体蚀刻速度(微米/小时)     | $\alpha_{\text{Pu}}$ 值 |
|----------------------------|-------------------|------------------------|
| 1                          | $0.091 \pm 0.006$ | $0.76 \pm 0.02$        |
| 0.1                        | $0.82 \pm 0.006$  | $0.62 \pm 0.02$        |
| 0.01                       | $0.82 \pm 0.006$  | $0.42 \pm 0.02$        |

#### 4. 关于总体蚀刻速度的测定:

文献 [6] 指出,用 1 兆电子伏  $\alpha$  粒子径迹测定总体蚀刻速度,只在其径迹直径不超过 8 微米时适用。我们认为,这只是必须满足的条件之一。因为  $V_d t = 2r$ ,  $g t = h$ , 所以如果要求  $V_d \cong 2g$ , 也就是要求  $\frac{r}{h} \cong 1$ , 必须  $v \gg g$  (参见 (2) 式)。在两种情况下可以满足这一条件。一种情况是探测器的灵敏度足够高; 另一种情况是探测器的灵敏度虽然不

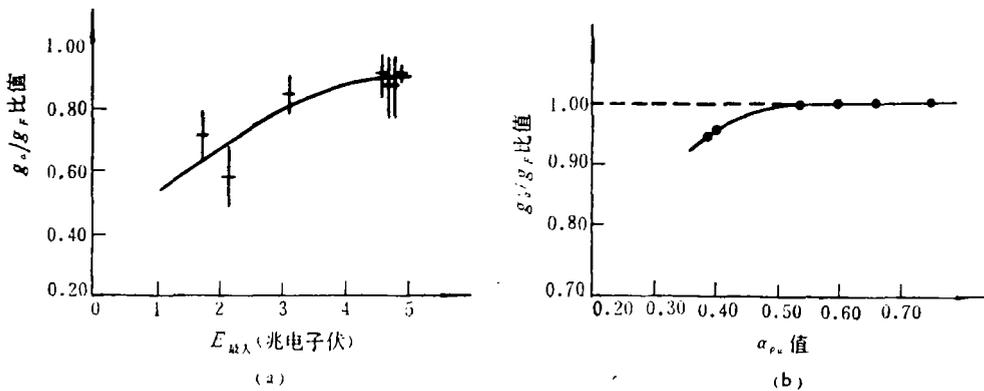


图 9  $g_\alpha/g_f$  比值与探测器的灵敏度的关系

(a) 对  $\alpha$  粒子的灵敏度低于 5 兆电子伏时的情况 (b) 对  $\alpha$  粒子的灵敏度高于 5 兆电子伏时的情况

太高,但是入射的带电粒子的电离损失率足够大。根据我们的实验结果,当探测器对  $\alpha$  粒子的灵敏度高于 5 兆电子伏时,可以用 1 兆电子伏的  $\alpha$  粒子测定  $g$ ; 当探测器对  $\alpha$  粒子的灵敏度等于或低于 5 兆电子伏时,最好用裂片来测定  $g$ , 如果仍用 1 兆电子伏的  $\alpha$  粒子进行测定,则需作适当的改正。图 9 示出用 1 兆电子伏  $\alpha$  粒子测得的总体蚀刻速度  $g_\alpha$ , 与用裂片测得的总体蚀刻速度  $g_f$  的比值与探测器灵敏度的关系。

## 六、结 语

为了提高醋酸纤维素探测器的灵敏度,以便扩展它的应用范围,我们从寻求较灵敏的醋酸纤维素材料和能够增敏的蚀刻条件入手进行了研究。建立了测定相对灵敏度的一种新方法——薄源法。选出了灵敏度较高的材料,提出了催化氧化增敏的假设,并在此假设指导下,找到了增敏作用强烈的蚀刻溶液,拟定了一种可以显著提高醋酸纤维素灵敏度的蚀刻条件。在此条件下,经过蚀刻减厚的 Ferrania 醋酸纤维素片基对质子的灵敏度达 750—800 千电子伏或更高,估计其对  $\alpha$  粒子的灵敏度高于 9.5 兆电子伏。即其灵敏度已超过了目前已知最灵敏的醋酸纤维素塑料。用这种增敏效果强烈的蚀刻方法处理醋酸纤维素塑料,将使我们实现在前言中提出的几个方面的应用成为可能。

原子能研究所姜承烈组全体同志积极协助进行质子照射。顾洪坤同志协助进行裂片照射。陈敏伯同志提供了  $^{242}\text{Cm}$  放射源。何泽慧先生、杨承宗先生和叶铭汉同志对本工作进行了热情的指导和帮助。醋酸纤维素材料的筛选工作是和黄懋蓉同志共同完成的。谨向他们致以衷心的感谢。

## 参 考 文 献

- [1] 阪上正信,化学の领域 **24**(1970),124,207.
- [2] Lück H. B., *Nucl. Instr. and Meth.*, **114**(1971), 139.
- [3] Lück H. B., *Nucl. Instr. and Meth.*, **116**(1974), 613.
- [4] Somogyi G., Várnagy M. and Petö G., *Nucl. Instr. and Meth.*, **59**(1968), 299.
- [5] Várnagy M., Csikai J., Szegedi S. and Nagy S., *Nucl. Instr. and Meth.*, **89**(1970), 27.
- [6] Enge W., Grabisch K., Beaujean R. and Bartholomé K. P., *Nucl. Instr. and Meth.*, **115**(1974), 263.
- [7] Khan H. A. and Durrani S. A., *Nucl. Instr. and Meth.*, **114**(1974), 291.
- [8] Benton E. V. and Collver M. M., *Health Physics*, **13**(1967), 495.
- [9] "Oxidation in Organic Chemistry" New York, Academic Press, pt. B. ed. by W. S. Trahanovsky, (1973).
- [10] 中国科学院数学研究所统计组编《常用数理统计方法》,科学出版社,1974年.
- [11] Price P. B. and Fleishev R. L., *Ann. Rev. of Nucl. Sci.*, Vol. **21**(1971), 295.

## A NEW WAY FOR SENSITIZING CELLULOSE ACETATE SOLID STATE TRACK DETECTOR

ZHU RUN-SHENG

(Institute of High Energy Physics, Academia Sinica)

### ABSTRACT

It is well known that cellulose acetate SSNTD can be sensitized by adding oxidizing agents in etching solutions, but the effect is not very strong. In search of more effective methods, we have put forward the hypothesis of the possibility of catalytic oxidation sensitization, in the light of which we found that copper salt can catalyze hypochlorite oxidation sensitization. Then we have established the optimum etching conditions that can significantly enhance the sensitivity of the specially selected cellulose acetate detector material, thus enabling it to record  $\alpha$  particles more than 9.5 MeV and protons up to 750—800 ar a little higher KeV in energy that is to say, its sensitivity is higher than any cellulose acetate plastic SSNTD yet known.