

液体闪烁计数 及其 在生物学中的应用

科学出版社

液体闪烁计数 及其在生物学中的应用

中国科学院生物物理研究所
“液闪”编译组 编译

科学出版社

1979

内 容 简 介

本书介绍了液体闪烁计数的基本原理,液体闪烁计数器的结构及调整方法,各种样品(特别是生物样品)的具体制备方法,还介绍了液体闪烁计数方法用于测量各种辐射,应用放射性示踪物进行体外超微量分析的原理以及液体闪烁计数器在生物学及其它方面的应用,包括化学发光和生物发光的测量以及切伦科夫计数等。在附录中列举了闪烁液配方及其它有关材料、计算公式和图表等。

可供分子生物学及其它生物学科、医学、农业、环境科学、化学、考古等方面应用放射位同位素的科技人员以及有关学校师生参考。

液体闪烁计数 及其在生物学中的应用

中国科学院生物物理研究所

“液闪”编译组 编译

*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

石家庄地区印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1979年9月第一版 开本: 787×1092 1/32

1979年9月第一次印刷 印张: 14 3/4

印数: 0001—9,100 字数: 332,000

统一书号: 13031·1030

本社书号: 1450·13—10

定 价: 1.50 元

前 言

液体闪烁计数是一种辐射测量方法。应用这种方法时，放射性样品放在辐射探测器内部，且一般都是均匀分散在探测器内，所以不但避免了探测器窗的吸收，而且保证了探测器对样品具有 4π 几何条件，没有自吸收。因此这种方法是测量低能量辐射的有效方法。

在现代生物学的深入研究中，放射性同位素已被广泛应用到各个方面。生物有机体主要由碳、氢、氧等元素组成，在生物学研究中应用同位素示踪技术时，主要是应用这些元素的同位素。其中 ^{14}C 在生物科学的发展上已经起过并还在起着很大的作用。而 ^3H 由于其标记化合物容易制备、价廉、放射性比度高、半衰期适当，比 ^{14}C 具有更大的优越性。 ^3H 的 β 能量最低，很难测量，而液体闪烁计数方法的发展，则为 ^3H 的应用创造了极重要的条件。 ^3H 的大量应用，特别是在生物学中的应用，是同位素应用发展史上的一个重要的里程碑。

氢是水的主要成分，而水是最丰富的天然化合物，也是活的有机体的最主要的成分。碳也广泛地存在于自然界中。可以利用 ^3H 和 ^{14}C 对各种自然现象作示踪研究。因此液体闪烁计数方法作为测量 ^3H 、 ^{14}C 的最有效的方法，不仅在分子生物学、生物化学、生物物理等生物科学研究中，在基础医学、临床医学、药理学、化学等实验室中已成为最常用的实验手段之一，而且在环境科学、农业、气象、水文、海洋学、石油化工、考古等等领域里也已经或正在得到广泛的应用。

液体闪烁计数，除了是测量低能 β 辐射、低能 γ 辐射、正

电子等的有效方法以外,还几乎可以用来测量各种辐射。

在毛主席革命路线的指引下,在“独立自主、自力更生”方针的指导下,随着放射性同位素的应用在我国的日益发展,在科学技术、工农业生产各条战线上已应用了液体闪烁计数方法。我国已能生产闪烁体物质,制造各种液体闪烁计数器,按需要供应标记化合物。我们在研制了“自动液体闪烁谱仪”之后,编译了这本书,希望为液体闪烁计数在各条战线的推广应用提供一些参考资料。本书以附录中所列主要参考书[10、11]为主要编译资料,同时编进了我们及有关兄弟单位的一些工作结果。

本书主要是为实际应用液体闪烁计数的人员参考用的,重点考虑生物科学领域,兼顾其它方面。

为了更合理地使用液体闪烁计数器,对液体闪烁的原理和仪器的结构,作了简单的介绍(第一、二、三章),对于仪器的检验和调整,则比较具体(第六章)。

样品制备是一个重要环节。由于液体闪烁计数应用很广泛,所遇到的样品种类繁多,因此各种样品的各种制备方法也已成为一个重要的研究课题。本书先对制样作一般性介绍(第四章),然后分别叙述各种样品的具体制备方法(第八章),无机物样品,包括生物体内的无机物的制样方法则列表提供查找资料的线索(附录6)。

第五、九、十章的内容,有助于扩大液体闪烁计数的应用范围。

液体闪烁计数的几种特殊应用,包括化学发光和生物发光的测量(第十一章),流动室计数,大体积计数器(第十二章),切伦科夫计数(第十三章),也分别作了简单介绍。

放射性同位素的体外超微量分析技术,在医学上应用极广泛,对其基本原理作了简单介绍(第七章)。

在处理放射性计数所得到的数据时，应用的一些数理统计方法，在第十四章作了简单介绍。

在应用液体闪烁计数从事实际工作时，需要用的一些具体配方、数据、资料、公式和图表等，收集在附录中。

中国科学院生物物理研究所的自动液体闪烁谱仪研制组及一室的部分同志，参加了本书的编译工作。他们是（按姓氏笔划）：王仁芝、王丽华、丰玉璧、卢绍婉、邢蕴芳、江丕栋、李美芬、吴同乐、姚敏仁、傅亚珍、傅世桤、傅培云、蒋汉英、蔡淑珠。

由于思想及业务水平所限，书中难免有错误或不当之处，请读者提出宝贵意见。

中国科学院生物物理研究所“液闪”编译组

1977年12月

目 录

第一章 液体闪烁计数的原理	1
1. 闪烁体和闪烁过程	1
2. 光电倍增管	3
影响光电倍增管性能的因素	5
3. 液体闪烁计数器	7
单管液体闪烁计数器	7
双管液体闪烁计数器	10
4. 脉冲高度分析	15
β 谱	15
脉冲高度分析	17
5. 平衡点计数	18
6. 双同位素分析	20
7. 淬灭和效率测定	23
淬灭	23
效率的测定	25
较小脉冲高度分析	29
8. 优值	31
9. 对数逻辑计数器	32
10. 自动化和数据处理	34
第二章 闪烁溶液	38
1. 闪烁体	38
2. 第二闪烁体	43
3. 溶剂	46

4. 闪烁液	49
第三章 液体闪烁计数的实际问题	53
1. 本底计数的来源	53
噪声	53
串光和气体放电	55
切伦科夫辐射和宇宙辐射	57
天然放射性	58
化学发光	61
光致发光	64
其它的本底来源	64
2. 光收集系统	65
3. 计数瓶	74
玻璃计数瓶	75
聚乙烯、聚丙烯计数瓶	78
尼龙瓶	80
小型瓶	80
聚四氟乙烯瓶	81
各种计数瓶的比较	81
计数瓶盖	83
计数瓶对脉冲高度谱的影响	83
容积对计数效率的影响	84
特殊类型的瓶子	84
第四章 样品制备概述	87
1. 溶液中计数	88
水溶液	88
增溶剂	91
2. 乳状液测量	93
3. $^{14}\text{CO}_2$ 的测量	99
4. 燃烧技术	100
氧化烧瓶法	100

连续氧化法	101
在封口试管中氧化	102
湿燃烧法	102
氧弹法	103
5. 自动燃烧装置	104
6. 电火花燃烧法	110
7. 悬浮液测量	111
8. 在支持物上测量	113
第五章 双标记计数	116
1. 同时测定	116
2. 发射不同的粒子	117
3. 不同的半衰期	117
4. 不同的计数方法	120
5. 不同的衰变方式	122
6. ^{14}C — ^3H 双标记	123
7. 标记的放射性核素的分离	128
第六章 液体闪烁计数器的检验和调整	129
1. 一般考虑	129
2. 采用线性脉冲高度分析的计数器的检验	130
增益或衰减器的统调检验	130
平衡点的确定	131
甄别器统调检验	131
^{14}C 的平衡点	132
同位素分离检验	132
全对数双效率曲线	135
3. 采用对数脉冲高度分析的计数器的检验	139
一般考虑	139
对数装置的甄别器统调检验	142
4. 插入式甄别器	143

5. χ^2 检验和计数器稳定性的测定	143
6. 计数效率的测定	148
内标准法	149
样品道比法	151
外标准道比法	157
7. 在非均相计数系统中的效率测定	158
8. 曲线拟合法	161
9. 计数的统计学	163
计数数据的舍弃	165
10. 测定样品计数效率的自动化技术	167
绝对活性分析器	167
自动淬灭校正	168
小型内部计算机	169
第七章 应用放射性示踪物的基本原理	171
1. 同位素稀释	172
2. 用一种放射性试剂的衍生分析法	175
测定未加载体的放射性衍生物	176
测定加入载体的放射性衍生物	177
3. 双同位素衍生分析法	178
4. 放射化学饱和分析法	180
5. 应用于生物学系统中的饱和分析法	181
标准曲线	183
对标准曲线的修改	187
标记抗原	188
结合抗原和游离抗原的分离	190
6. 对一种放射免疫分析的评价	191
放射免疫分析所用的仪器设备	192
7. 用液体闪烁计数方法测量 γ 发射体	192
8. 酶-同位素稀释分析	194

9. 放射性酶分析法	196
第八章 样品制备的实践	203
1. 组织	204
过氧酸方法	204
NCS 方法	204
海胺方法	205
Bio Solv 方法	207
其他增溶剂	207
Aquasol 方法	208
2. 血液	209
3. 尿	209
4. 血浆	210
5. 水	210
6. 蛋白质	212
7. 氨基酸	213
8. 脂类	213
9. 碳水化合物	214
10. 类固醇	214
11. 细菌	215
12. 核酸	215
13. 土壤中的 ^{14}C	216
14. 微生物和植物中的 ^{14}CN	217
15. 瓦氏烧瓶中的 $^{14}\text{CO}_2$	218
16. 苯合成法	220
17. 非自动燃烧技术	221
18. 聚丙烯酰胺凝胶	223
19. 其他	227
20. 小结	228

第九章 ^3H 、 ^{14}C 的低本底计数	232
1. 样品制备	233
2. 对仪器的要求	234
3. 屏蔽	235
4. 材料和元件的选择	238
样品室	238
计数瓶	238
光电倍增管	238
5. 减少串光本底的方法	241
光学方法	241
用串光甄别器来减少串光本底	243
用串光甄别和时间分析的方法来减少串光本底	247
6. 反符合屏蔽	253
7. 展望	258
第十章 各种辐射的计数	260
1. 对不同辐射的响应	260
2. 测量 β 发射体	264
3. 测量其它电子发射体	265
内转换	266
电子俘获	269
4. 测量 α 发射体	272
α - β 比	275
能量分辨本领	276
低水平 α 计数	281
5. 测量 γ 发射体	283
6. 中子计数	291
7. 测量裂变事件	296
8. 测量某些参数	297
蜕变率的测定	297

半衰期的测定	313
β 端点能量的测定	314
第十一章 化学发光和生物发光	320
1. 化学发光	320
2. 化学发光和液体闪烁计数	323
3. 溶质的影响	328
4. 温度的影响	329
5. 化学发光的探测	330
6. 闪烁液中化学发光的起因	334
7. 减弱化学发光	336
8. 定量微量化学分析	336
9. 生物发光	337
第十二章 流动室计数和大体积计数器	342
1. 流动室计数	342
间断的流动室	342
连续流动室	342
双相流动室	344
单相流动室	346
应用流动室测水中氚	346
2. 大体积计数器	349
全身计数器	350
其它应用	355
对溶剂的要求	355
第十三章 切伦科夫计数	358
1. 引言	358
2. 切伦科夫效应的特性	359
3. 影响计数效率的因素	360
基本因素	360
仪器的因素	361

样品制备所影响的因素	361
4. 计数效率的实验值	364
5. 本底计数率	365
6. 淬灭	366
7. 应用	372
反应堆流出物和防护问题	372
动物和人的研究	373
植物研究	373
多核素研究	374
活化分析	374
特殊应用	375
8. 结论	375
第十四章 计数中的统计学方法	380
1. 抽样数据的平均值和精密度	381
平均值	381
标准偏差	381
平均值的精密度	383
2. 放射性衰变的二项分布	383
二项分布	383
放射性衰变的二项分布	386
蜕变率的平均值	388
期望的标准偏差	389
3. 误差的组合	391
4. 计数时间	394
需要的时间	394
样品和本底计数时间的划分	395
对于预定误差、计数时间的划分	395
对于同样的预置时间	397
对于同样的预置计数	397
对于低水平计数, 进行分段计数的优点	499

5. 两个计数系统的比较	402
6. 检验数据的可靠性.....	403
处理一系列独立的测定值	403
数据可靠性检验	404
外来值检验	404
Dixon 的 r 比值	406
附录	408
1. 公式.....	408
2. 基本实验操作	410
3. 用液体闪烁计数方法测定的核素.....	415
4. 各国生产的双碱阴极光电倍增管的性能	423
5. 闪烁体溶液的组成.....	432
6. 某些无机物的制样方法	443
7. 关于计数误差的算图	449
8. 主要参考书	456

第一章 液体闪烁计数的原理

1. 闪烁体和闪烁过程

1903年 W. Grookes 提出的闪烁计数,是所知道的最早的辐射测量方法之一^[1]。早期测 α 辐射源,是在暗室里将源放在硫化锌荧光屏之前,观察者将看到在荧光屏上出现微弱的闪光,即闪烁现象,并用手记录所观察到的闪烁次数。Grookes 根据这个现象制作了一个叫做闪烁镜的仪器,它有一个小管,管的一端有一个透镜,另一端有一个硫化锌屏, α 源放置在两者之间,但靠近荧光屏。在暗室里透过透镜观察荧光屏,在荧光屏的各部分显示出闪光。E. Regener(1908年)将称量过的 α 源放置在离荧光屏一定距离上,通过校正被 α 源照射的荧光屏的面积,能定量测定产生的 α 粒子数^[2]。因此可以说,最初的射线探测器之一是硫化锌,最初的定标器是人眼,最初的记录仪是人手。这个系统有明显的局限性,三十年代初根据气体电离作用而发展的辐射计数方法取代了肉眼的闪烁计数法。

促进液体闪烁计数的发展有两个重要因素:第一个因素是发现了叫做“闪烁体”的有机化合物;第二个因素是光电倍增管的发展。固态或液态的闪烁体都具有吸收辐射能的特性。闪烁体吸收了这种能量而形成受激原子或受激分子,随后它又迅速回到基态,释放出光子(光能)和热能,这些能量来自核辐射。闪烁体对本身所发射的光是透明的,这种光的波长是在紫外和可见光的范围内。发射的光子数和吸收的辐射能

近似成线性关系, 闪烁体的这种基本特性使闪烁计数器不仅可作为计数器, 并且可以作为区分具有不同能量的 β 放射性同位素的一种手段。例如对于具有相同蜕变率, 即 2.2×10^6 蜕变/分的 ^{14}C (^{14}C) 和 ^3H (^3H) 来说, 1 微居里的 ^{14}C 产生的光量子数大约是 1 微居里氚产生的光量子数的 10 倍。因此, 当两种同位素产生的 β 粒子的能量彼此差别足够大时, 那么这两种同位素就能同时被测出。这是液体闪烁计数器最有用的特性之一。

使用“液体闪烁计数”这个词是因为这些闪烁体通常都溶解在含有待测放射性物质的适当的溶剂里。这些溶液产生光子的过程是: 从放射源发射的 β 粒子的能量首先被溶剂分子吸收, 使溶剂分子激发。这种激发能量在溶剂内传播时, 即传递给闪烁体(溶质), 引起闪烁体分子的激发, 当闪烁体分子回到基态时就发射光子(光能)。这种能量传递的确切机制还未能充分了解^[3-6], 但是可以做如下概括: 在导致光子发射的液体闪烁过程中, 从 β 粒子到溶剂分子的最初能量传递, 是效率最低的能量传递阶段。这是从观测的结果推论出来的, 即由用三种不同方法激发的溶剂(二甲苯), 能量传递到浓度为 2 克/升的闪烁体(PPO), 其效率超过 90%^[7,8]。在一项类似的研究中, 能量从第一闪烁体(p-联三苯)传递到溶于甲苯中的第二闪烁体[1,1',4,4'-四苯基丁二烯(TPB)]的效率也在 90%到 95%之间, 第二闪烁体采用正常浓度^[9]。由于低能 β 粒子具有射程短的特性, 例如 ^3H (在水中大约 8 微米) 和 ^{14}C (在水中小于 3 毫米), 就保证了 β 粒子发射的全部能量都消耗在溶液中, 并被溶剂分子所吸收。总的被吸收能量中仅有很小的百分比(约为 5—10%)导致产生光子^[3,6], 并且因为能量从溶剂传递到闪烁体是十分有效的, 所以主要的能量损耗(即转变为热能)必定在第一阶段发生。对于一个典型的溶于