

放射性液体闪烁测量技术

中国原子能农学会

1979.8

新华书店

PDG

目录

液体闪烁测量技术之一

前言	1
一、原理	1
(一) 闪烁液中的过程	1
(二) 光收集系统	3
(三) 光电信增	5
(四) 能量传递过程综述	8
(五) 单光电信增管液体闪烁计数装置	9
(六) 双管符合和相加技术	10
二、液体闪烁计数器的电子学	12
(一) 前置级	13
(二) 主放大器	15
(三) 脉冲相加电路	19
(四) 快符合	19
(五) 脉冲幅度分析器	21
(六) 计算机和微处理机	24
(七) 几种液闪计数器简介	27
三、仪器的选择	29
(一) 一般考虑	29
(二) 仪器稳定性的检验	32
四、本底的来源及降低本底的方法	35
(一) 本底的来	35
(二) 降低本底的方法	35
五、计数瓶	37
六、图表	38

液体闪烁测量技术之 =

一、样品测量	42
(一) 工作条件的选择	42
(二) 多至标记计数	46
二、淬灭及淬灭校正	51
(一) 淬灭的定义和分类	52
(二) 常用的淬灭校正方法	52
(三) 介绍几种开发户的淬灭校正方法	66
三、液体闪烁计数器的其他应用	70
(一) 切伦柯夫计数	70
(二) 流动室计数	74
(三) 化学发光和生物发光的测量	77

液体闪烁测量技术之三

—— 闪烁液与样品制备

第一部分：闪烁液

一、闪烁液的组成、性质和闪烁过程	1
二、闪烁液中的溶剂	12
三、闪烁液中的闪烁剂	18
四、一些常用闪烁液的配方	24

第二部分：样品制备方法

一、样品制备方法概述	29
二、生物样品的制备	30
(一) 燃烧制样方法	30
(二) 溶解制样方法	35
(三) 乳化制样方法	39
(四) 纸片上制样计数方法	45
(五) 切伦柯夫计数法	46
(六) 动物样品的制备与测定	52
(七) 植物材料的制样与测定	53
(八) 萃取液和色层分离液的制样和测定	53

第七节 液体闪烁测量技术(一)

根据辐射与发光物质进行相互作用而产生荧光的效应来探测辐射的方法,叫做闪烁测量技术。在常用于测量 α 辐射的闪烁计数器中,所用的荧光物质是无机晶体,而在液体闪烁计数器中,所用的荧光物质是液体的有机闪烁体。

在液体闪烁测量技术中,放射性样品放在闪烁液内部,因此可以避免探测器窗的吸收;且一般是均匀分散在闪烁液中,没有样品的自吸收,并具有 4π 立体角的几何条件。所以,这种测量技术有很大优越性,并且是测量低能辐射的有效方法。此外,它还可以测量各种核辐射,可测量契伦科夫辐射,还可以通过测量化学发光和生物发光来定量分析微量物质。

本章第七、八、九节简单介绍有关液体闪烁测量技术的原理、仪器、确定效率的方法、各种应用,介绍闪烁液的配制以及样品制备技术。

一、原理

(一) 闪烁液中的过程

闪烁剂溶于适当的溶剂中形成闪烁液。在闪烁液中,溶剂占99%左右,它的主要作用是接受放射性粒子的能量。闪烁剂是一种荧光发射体,被激发的闪烁剂分子在退激时能发射出荧光光子。

当 β 粒子通过闪烁液时,其能量首先传递给溶剂分子,大部分能量转换成溶剂分子的热能,只有少部分能量引起溶剂分子的激发。在整个闪烁过程中,这是效率最低的能量传递过程(约5—10%)。溶剂分子内被激发分子和未被激发分子之间也可能发生相互作用而进行能量传递。受激的溶剂分子很快将能量传递给溶质(闪烁剂)分子,并使其激发,受激的溶质分子在退激时发出荧光光子,荧光波长在3500—4000埃范围内。由于被激发的溶质分子内部的部分退激(共振弛豫)而消耗部

分能层，使得溶剂—溶质相互作用的过程成为不可逆。溶剂—溶质的能量传递效率决定于溶质的浓度，当溶质浓度适当时，能量传递效率接近100%。

为了使闪烁液的发光波长与光电倍增管的光谱响应相匹配，提高计数效率，有时在闪烁液中加入两种闪烁剂，称为第一闪烁剂和第二闪烁剂。存在第二闪烁剂时，受激的第一闪烁剂的能量直接传递给第二闪烁剂，传递效率接近100%。第二闪烁剂退激时发射出波长较长的荧光，波长范围约在4200—4800埃。因此，第二闪烁剂亦称波长移位剂。一般的玻璃窗的光电倍增管，光谱响应在4200—4400埃处最大。

上述过程可以综述如下：

- (1) $\beta + S_1 \longrightarrow S_1^*$ β 粒子—溶剂相互作用
- (2) $S_1^* + S_2 \longrightarrow S_1 + S_2^*$ 溶剂—溶剂相互作用
- (3) $S_2^* + I_1 \longrightarrow S_2 + F_1^*$ 溶剂—溶质相互作用
- (4) $F_1^* \longrightarrow F_1 + h\nu$ 第一溶质发射
- (5) $F_1^* + F_2 \longrightarrow F_1 + F_2^*$ 溶质—溶质相互作用
- (6) $F_2^* \longrightarrow F_2 + h\nu$ 第二溶质发射

一般闪烁剂产生一次闪光（激发、退激）的时间仅几个毫微秒，故液体闪烁计数器是快速探测器，分辨时间常可达 5×10^{-9} 秒左右，如配合快速记录系统，一般不需作死时间校正。

闪烁液中发出的荧光强度（或光子数）与 β 粒子能量大致是线性关系，只有在粒子射程很短（低能 β 粒子或 α 粒子）时，有附加的能量损耗，光子数偏低。用现在常用的闪烁液，每一千电子伏的 β 能量将产生约7个光子，即约143电子伏得到一个光子，光子能量（ $h\nu$ ）决定于波长：

$$\begin{aligned}
 \text{光子能量 (电子伏)} &= h\nu \\
 &= hc/\lambda \\
 &= \frac{(4.143 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s})(2.99 \times 10^{10} \text{ cm/s})}{\lambda} \\
 &= 1234 \text{ eV} \cdot \text{cm}/\lambda
 \end{aligned}$$

波长为400毫微米的光子，能量为3电子伏，故由 β 粒子能量

转换为光能的转换效率仅约为2%。

但是，需要指出的是，闪烁液的能另转换效率是随粒子的能另而变化的，例如，能另为一千电子伏的 β 粒子，每单位能另产生的光子数只有能另为300千电子伏的 β 粒子每单位能另产生的光子数的一半。当 β 粒子的能另大于300千电子伏时，转换效率基本上与粒子能另无关。

^3H 的 β 粒子的最大能另(18千电子伏)将产生127个光子， ^3H 的平均能另是5.6千电子伏，对应于约39个光子，故 ^3H 有一半 β 粒子所产生的光子数小于39。典型的 β 放射性同位素的光子产额见表2-7-1。

表2-7-1 几种同位素的光子产额

同位素	平 均		最 大	
	能另(kev)	光子产额	能另(kev)	光子产额
^3H	5.6	39	18	127
^{14}C	50	350	156	1092
^{32}P	650	4550	1700	11900

(二) 光收集系统

闪烁液中发出的荧光光子，需要经过计数瓶壁，空气及光电倍增管的玻璃窗才能到达光阴极，途中经过多次折射和反射。目前最好的光电倍增管的另子效率最高也不过25—30%，在双管符合系统中，还要求每个管子都能产生一个光电子，这就必须充分利用产生的每一个光子，尤其是对于 ^3H ，具有很多低能另的 β 粒子，更是如此。因此，需要有一个良好的光收集系统将光子导向光阴极。

设计光收集系统时，要使两只光电倍增管尽量靠近计数瓶，使光阴极对计数瓶有适当的视角。并设法使光子经过尽量短的

路程到达光阴极以减少多次反射。还应采用高反射系数的材料以减少对光子的吸收。

为了降低本底，样品室要尽量选用含放射性杂质少的“清洁材料”，还要尽量减少透明介质的体积以减少切伦科夫效应所引起的本底。设计样品室时，减少两只光电倍增管互相见到的面积可以减少本底。计数瓶的升降孔要使计数瓶能自由进出，以免由于摩擦而引起的静电积累。

对计数瓶的要求下面还要专门讨论。

目前，样品室用较“清洁”的黄铜或紫铜制成的较多，也有用铝的。样品室内再涂反射系数高的材料。也有整个用聚四氟乙烯制成的样品室。考虑到自动换样的方便，目前都采用圆柱形的光收集系统（见图 2-7-1）。

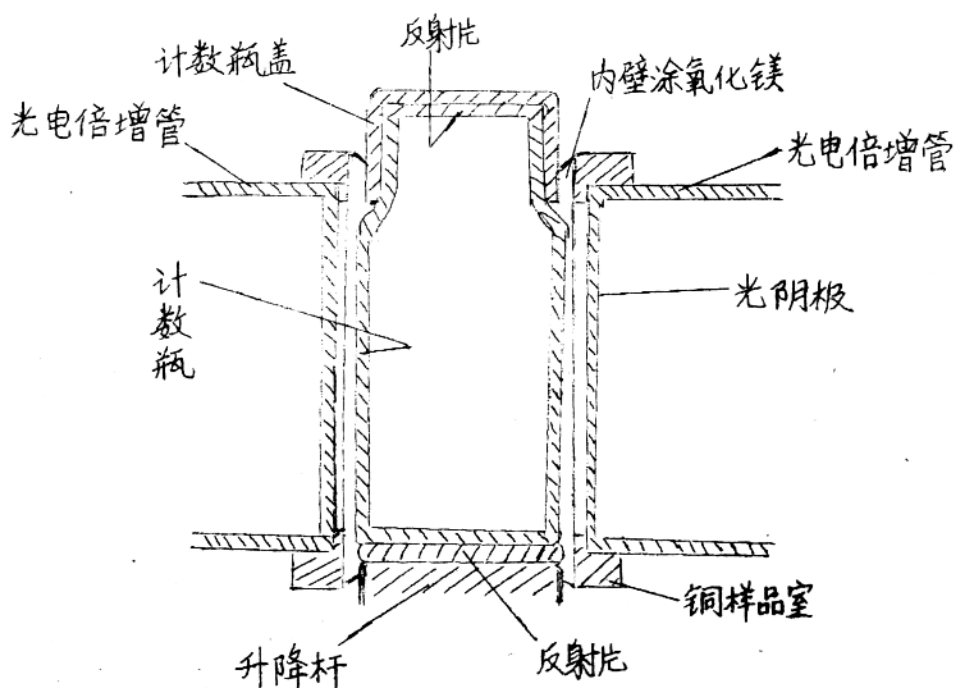


图 2-7-1 一个圆柱形光收集系统

在样品室内涂不同的反射材料对光收集效率有很大的影响。常用的反射层分镜面反射和漫反射两种。最好的镜面反射为真空喷铝，在波长为300毫微米处反射系数可达90%。氧化镁作为一种漫反射材料，其反射效果好。但不同来源的反射材料含杂质不同，应该选用本底低的。另外，不同厂家的氧化镁白度不一样，应选用反射系数高的。

为了减少从计数瓶的上方及下方损失光子，在计数瓶盖内衬聚四氟乙烯片以反射向上逃逸的光子。在瓶的升降托上粘一块经抛光的高反射效率的铝合金片，可反射向下逃逸的光子，实验证明，这可使 ^3H 的效率增加约2%。

用结构不同的光收集系统测得的 β 谱也有差别，好的光收集系统能减少低能粒子的光损失而使效率增加。好的样品室还可以使由于样品体积的变化和计数瓶的误差所引起的测量效率变化减到最小。

有人设计了一个较为理想的球对称的光收集系统，用它测 H ，其效率可达85%。但对于大另样品的测量工作，这个系统则有一定的困难。

(三) 光电倍增管

光电倍增管是一种真空管，它可以将极微弱的光成比例地变换成较大的电脉冲，并且时间响应极快。

光电倍增管一般是由光阴极、倍增电极和阳极组成（见图2-7-2）。光阴极是在透明管窗（玻璃或石英）内敷设一层光电发射材料薄膜（如铯-铯，铯-钾-铯合金），当接受光子时能够发射光电子而实现光电转换。倍增电极是做成一定形状的次级电子发射体。各倍增电极间加上依次增加的电压。从光阴极打出的光电子经电场加速和聚焦打在第一个倍增极上，每个光电子能从这个倍增电极上击出3—6个电子，这些次级电子再经电场加速和聚焦，打到下一个倍增电极上，平均又倍增了3—6倍，如此不断倍增，最后将被放大的电子流导向阳极。阳极一般均做成网状用来收集倍增后的电子，并输送到负载，

在负载上输出电信号。在液体闪烁中使用的光电倍增管，其结构一般为盒栅式和百叶窗式二种。

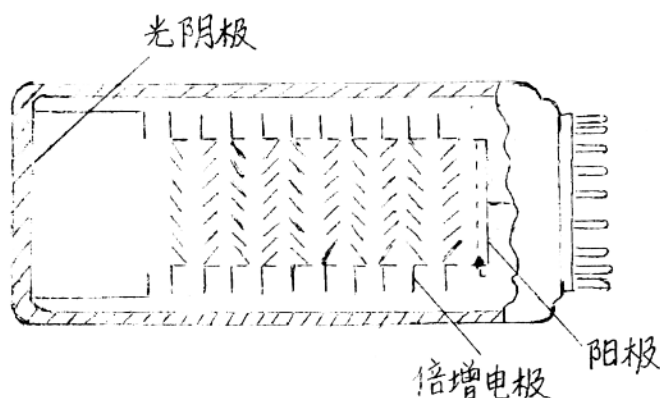


图 2-7-2 光电倍增管结构示意图

光电倍增管的性能

1. 阴极特性

阴极灵敏度：标准光源照射光阴极时，每流明的光所产生的光电流，单位是微安/流明。

量子效率：某一波长的光照射光阴极，打出的光电子数与入射光子数的比例，一般为 10—30%。

光谱响应：光阴极微分灵敏度或量子效率与入射光波长的关系。

光阴极的这几种性能，决定于阴极材料。例如铯—铯阴极 (5-11)，在可见光的短波长范围内灵敏，光谱响应峰值处 (4200 埃) 的量子效率为 10—15%，热电子发射较多。“超级-11”型的铯—铯阴极，量子效率提高到 20%，并降低了热发射。1965 年以后制造的双碱阴极 (铯—钾—铯)，量子效率近 30%，热电子发射很少，光谱响应峰值在 3800 埃，与常用闪烁剂荧光光谱正好匹配，特别适于液体闪烁测量。

2. 倍增系数：

倍增系数M：阴极发射一个光电子，在阳极能收集到的电子总数。 $M = \delta^n$ ， δ^n 为倍增电极的倍增系数， n 为倍增电极的数目（一般为8—13）。M一般为 10^5 — 10^8 。

3. 暗电流：

光阴极在不曝光的情况下也会自发地发射热电子，其平均电流称为阴极暗电流，倍增后形成阳极暗电流，被电阻电容积分，则其脉冲数目就是光电倍增管的噪声本底计数。一般的噪声脉冲幅度对应的射线能另称为噪声能当量。这种热噪声发射是随温度而变化的。

4. 阳极脉冲上升时间、电子飞越时间

脉冲上升时间决定于闪烁液荧光衰减时间和倍增管内电子飞越时间，前者为毫微秒数量级，故主要决定于后者。

表2-7-2是国产GDB-52型光电倍增管的主要性能和指标。

表2-7-2 GDB—52型光电倍增管主要性能和指标参数

分类型号	阴极灵敏度 (微安/流明)			阳极灵敏度(安培/流明)									噪声当量 (千电子伏)
				500		2000			5000				
	蓝光		白光	电压 (伏)	暗电流 (安)	电压 (伏)	暗电流 (安)	电压 (伏)	暗电流 (安)				
	最小	典型	典型	典型	最大	最大	典型	最大	最大	典型	最大	最大	
GDB-52LD	15	16	60				1400	1800	4×10^{-9}	1500	2000	1×10^{-8}	0.2
GDB-52L	12	14	60				1400	1800	1.2×10^{-8}	1500	2000	3×10^{-8}	0.6
GDB-52D	7	10	30				1400	1800	1×10^{-8}				0.1

随着光电倍增管的阴极量子效率不断提高和暗电流的不断降低,液体闪烁方法的测另效率也在不断提高,本底不断降低。双碱阴极的光电倍增管,其蓝光量子效率高(近30%),暗电流低,使液体闪烁测另方法的效率和本底有很大的改进。目前先进的仪器所使用的光电倍增管都是双碱阴极的,如国产的GDB-52型,EMI公司的9635QB,9750QB,RCA公司的4501,Philip公司的56DUVP,法国的XP1006等型号。

(四)能量传递过程综述

从 β 粒子使闪烁液发出荧光到在光电倍增管阳极上产生脉冲信号,整个过程经过几次能量转换和传递。

1. 辐射能转换为光能(闪烁液中的过程)

①. 若 β 粒子的能量为 E_β ,其中被闪烁液吸收的份额为 A ,则 β 粒子交给闪烁液的能量为 $E_\beta \cdot A$ 。

②. 交给闪烁液的能量中,一部分(C)转化为光能,发出荧光光子,则荧光能量为 $E_\beta \cdot A \cdot C$ 。最常用的闪烁液,低能 β 粒子能量转换为光能的转换效率 $A \cdot C$ 约为2% (即3电子伏/143电子伏)。

发光效率 C (%)主要决定于第一闪烁剂的种类和浓度。

荧光能量除以光子的平均能量 $E_{\text{光子}}$,即为发出荧光光子的总数 $n_{\text{光子}}$ 。

$$n_{\text{光子}} = E_\beta \cdot A \cdot C / E_{\text{光子}}$$

2. 荧光经光收集系统传播至光阴极

闪烁液的透明度 T 决定了射出的荧光能量,光导、反射层的收集效率 G 决定了射出闪烁液的荧光中能打到光阴极的份额。于是,射到光阴极上的平均光子数

$$n'_{\text{光子}} = n_{\text{光子}} \cdot T \cdot G。$$

3. 光子从光阴极上打出光电子,光能转换为电能(光电倍增管)

光阴极的光电转换效率即量子效率为 $C_{\text{光电}}$ (约10-30%),

所以光电子数目 $n_{\text{电子}} = C_{\text{光电}} \cdot n_{\text{光子}}$

$$n_{\text{电子}} = E_{\beta} \cdot A \cdot C \cdot T \cdot G \cdot C_{\text{光电}} / E_{\text{光子}}$$

若 $A \cdot C = 2\%$ ， $C_{\text{光电}} = 20\%$ ， $T \cdot G = 1$ ， $E_{\text{光子}} = 3$ 电子伏，则

$$n_{\text{电子}} = \frac{4 \times 10^{-3} E_{\beta}}{E_{\text{光子}}} = \frac{4}{3} \times 10^{-3} E_{\beta}$$

故产生一个光电子平均约需 0.75 千电子伏的 β 能另，产生两个光电子平均约需 1.5 千电子伏的 β 能另。

(五) 单光电倍增管液体闪烁计数装置

图 2-7-3 是一个单管计数装置的方框图。

如前所述， β 粒子的能另经过几次能另的转换和传递，最后在光电倍增管的阳极上产生一个电脉冲。对这个脉冲进行分析。计数的电子学系统和其它核子探测仪器在原理上是一样的。光电倍增管来的电脉冲首先送至前置放大器。由于现在使用的光电倍增管增益都很高，电压脉冲很大，所以用一个射随器进行阻抗变换作为前级。然后信号被送到线性放大器进行放大，为了测另不同的放射性同位素，放大器设有增益控制，可以调节放大倍数。放大后的脉冲送到脉冲幅度分析器对其幅度进行分析，最后由定标器进行计数。

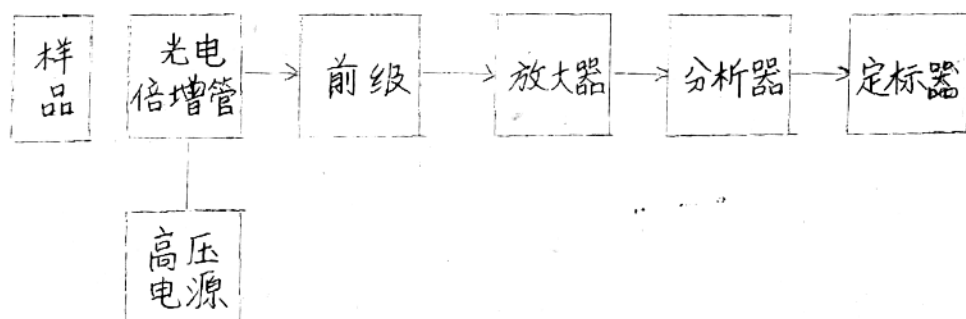


图 2-7-3 单管液体闪烁计数装置方框图

从原理上讲，实验室中使用单管计数器应该是合适的。但是光电倍增管的热噪声决定了它的局限性。这种热噪声发射经倍增电极倍增，最后也能在阳极上形成电压脉冲，它们同样能被后面的电子学线路记录下来，这样，在定标器上记录到的本底计数就很高，而且这种本底计数是随环境温度而变化的，这对测量来说是很不利的。

然而，这种装置很简单，而且探测效率高（尤其是对 ^3H ）。在条件简陋的情况下，只需使用一般的核子仪器（如脉冲放大器、脉冲幅度分析器或单道分析器和定标器），选用低噪声、高灵敏度的光电倍增管，就能装配起来进行工作。

（六）双管符合和相加技术

1. 符合方法：

现代的液体闪烁计数器大都采用双管符合方法，使得测量本底计数大大降低。

双管符合的结构是这样的（见图2-7-4），两个低噪声、光谱特性相匹配、蓝光灵敏度相近的两只光电倍增管相对放置，待测样品放在两个光电倍增管的窗之间，两个光电倍增管的输出脉冲用一个符合线路联系起来。符合线路有一个分辨时间，一般为 $3-8 \times 10^{-8}$ 秒，只有当两个光电倍增管在这个时间范围内均有信号输出时，符合线路才产生一个输出脉冲。而两个光电倍增管来的随机脉冲被阻断住。样品中由一次 β 粒子发射事件产生的光子，同时被两个光电倍增管接收，并同时在各自的阳极上输出一个脉冲信号，两个阳极上的输出信号一方面送到符合线路产生一个输出脉冲作为线性门的开门信号，同时还送到相加器相加，经过放大器放大，然后送至线性门。线性门的结构是这样的：只有当符合线路的输出脉冲将门打开时，放大器来的信号才能通过，并且基本上不改变原脉冲的幅度，最后把这个脉冲送到分析器进行幅度分析，在定标器上记下这次放射性衰变。如果没有符合线路的开门信号，放大器的输出信号

都不能通过线性门，因而大大降低了本底计数。

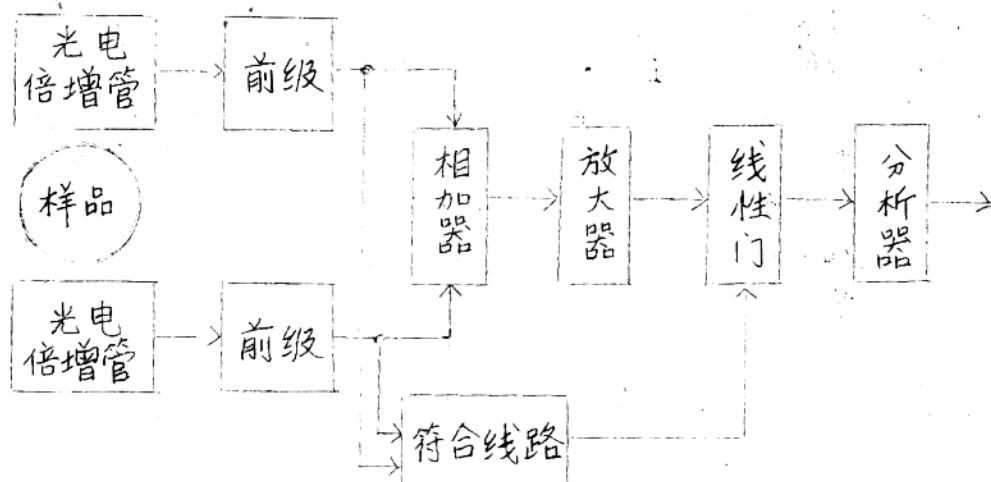


图2-7-4 符合装置方框图

每个光电倍增管的热噪声是随机的，它们在阳极上产生的脉冲在符合线路中引起偶然符合的计数可用下面公式计称：

$$A = 2\tau N_1 N_2$$

A —偶然符合计数率， N_1 —第一个光电倍增管的热噪声计数率， N_2 —第二个光电倍增管的热噪声计数率。 τ —符合分辨时间。例如， $N_1 = 100000 \text{ CPM}$ ， $N_2 = 12000 \text{ CPM}$ ， $\tau = 2.0 \times 10^{-8} \text{ 秒}$ ，则 $A = 0.8 \text{ CPM}$ 。由此可见，使用符合线路可使本底降低 $10^4 - 10^5$ 数量级。

在双管符合装置中的测量效率，近似等于其中单个管子的效率的乘积：

$$E = E_1 \times E_2$$

符合装置虽然使噪声本底大大减少，但是，样品中 β 粒子产生的光子需分配给两个光电倍增管，每只光电倍增管接收的光子数少了。低能 β 粒子产生的光子数很少，而且产生的光子并不一定是平均分配给每个光电倍增管。因此，将使 ^3H 的计数

效率下降。

增加分辨时间，会使效率增加，但符合本底亦增加。分辨时间短了，偶然符合本底下降，但效率也随之下降。适当选择分辨时间，可使优值 E_2/B 最大（ E 为探测效率， B 为本底计数率）。

2. 相加技术

早先的双管符合装置中，仅对一只光电倍增管的信号进行分析，另一只光电倍增管仅作为“监测器”以建立符合，其能量实际上损失了。现在，普遍采用相加技术，即两个光电倍增管来的信号一方面送至符合线路作开门之用，同时，将两管的信号进行相加，相加之后再送到后面放大、分析，充分利用了两只光电倍增管收集到的能量（见图2-7-4）。这样，提高了信号—噪声比，改善了能量分辨率和不同位置的能量能力，减少了能谱畸变，对于低能粒子还可提高计数效率。

二. 液体闪烁计数器的电子学

电子学是人类从事生产活动和科学研究的重要工具。从普遍意义上讲，电子学是通过处理所研究对象的某些参量而解决各种问题的一种方法。因此，电子学仪一般由三个部分组成：输入传感器、信号处理和输出设备。

图2-7-5 一般电子学系统

传感器种类繁多，不同的研究对象采用不同类型的传感器，如微音器、光电元件、热电元件、位置开关元件、辐射探测器等。传感器的主要作用是将不易测量的非电量变成易于测量的电量。实质上是把机械、热、声、光、磁、核辐射等能量转换成电能。信号处理部分的主要作用是对各种电信号进行定性和定量的分析。电信号的处理可分为算术运算和逻辑运算两类。

输出设备的主要作用是显示、保存分析结果或驱动有关的控制机构。

一般，人们把核科学中的电子学称为核电子学。应用电子学方法来测量辐射，大部分是基于核辐射的电离和激发的性质，把辐射能经过探测口转换成电流或电压脉冲。不同种类的辐射要用不同的探测口，例如电离室、正比计数口、半导体探测口、闪烁探测口等。各种探测口产生的脉冲皆包含着多种信息，如脉冲和辐射之间的时间关系，探测口对辐射源所张的立体角，辐射在探测口中的能量损失，辐射在探测口中碰撞的位置和角度等。对于脉冲所携带的信息有两种表示法，即模拟表示法和数字表示法。用连续可变参量的数据表示的方法叫模拟表示法。用“有”或“无”的二元信息表示的方法叫数字表示法。模拟表示法的缺点在于模拟信号易受干扰，即使小的扰动也可能对表达值产生不利的影响。数字表示法则没有这种缺点。此外数字化参量更便于直接使用计算机进行信号处理。因此现代核子仪器大多采用数字表示法。将模拟量变为数字量要引入模拟—数字变换口(ADC)，将数字量变为模拟量要用数字—模拟变换口(DAC)。

核子仪口一般由探测口、模拟部分、模拟数字变换口、信号处理的数字部分、输出部分所组成。

图2-7-6 核子仪口之组成

液体闪烁计数口属于核子仪口，因此，它的组成与图2-7-6大体相同。从电子学的观点讲，现代的液体闪烁计数口一般包括探测口、前置级、相加放大口、主放大口(线性放大或对数放大)、甄别口、快符合、定标口、计标机、微处理机、高低压电源等单元。其中主要部分简要分述如下：

(一) 前置级

液体闪烁计数口中光电倍增管输出的脉冲幅度比较大，例