

液体闪烁计数 在放射性核素 计量学中的应用

国际计量局

8

中国计量出版社

内 容 提 要

本书是国际计量局出版的专题论文。分七部分，主要介绍：液体闪烁计数在科学技术中的应用；计数样品的制备方法；设计高效率液闪计数系统的理论和实际例子；闪烁过程的统计性和计数效率的测定；液闪计数在放射性核素计量学中的应用；各种核素的标准化工作；液闪计数的余后脉冲问题；利用液闪测量 ^{134}Cs 活度的国际比对。

可供从事核物理实验、放射性核素测量及应用的科技人员，大专院校有关专业师生参考。

THE APPLICATION OF LIQUID-SCINTILLATION COUNTING TO RADIONUCLIDE METROLOGY

W. B. Mann et al

BUREAU INTERNATIONAL DES POIDS ET MESURES. 1980

液体闪烁计数在放射性核素计量学中的应用

国际计量局

吴学周 宋黎 肖麟生 译

李琳培 校

—*—

中国计量出版社出版

北京和平里11区7号

中国计量出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

—*—

开本 787×1092/32

印张 4 字数 85 千字

1988年2月第1版

1988年2月第1次印刷

印数 1—5 000

定价 1.00 元

ISBN 7-5026-0020-5/TB·18

前 言

本专题论文是国际计量局代表电离辐射计量标准咨询委员会出版的几本专题论文之一。发表这一系列文章的目的是评述不同的研究课题，这些课题对于电离辐射和放射性活度测量，尤其是对于国际比对的参加者经常要用到的技术是极其重要的。我们希望这些要发表的文章无论是对于那些早已从事这一领域工作的人们，还是对于那些首次才接触测量工作的人们，将成为有用的参考资料。

这本专题著作是讨论有关液体闪烁计数在放射性核素计量学中出现的特殊问题，因为放射性核素计量比已广泛应用于生物医学和有关领域中的常规样品计数要求更精确。由电离辐射计量标准咨询委员会第二组的工作小组征集稿件，并由 W.B.Mann 以及 J.G.V.Taylor 编辑，最后由 J.Steyn 写出评论。

电离辐射计量标准
咨询委员会主席
E. Ambler

国际计量局
局长
P. Giacomo

引 言

1970年，电离辐射计量标准咨询委员会 CCEMRI 第二组成立了一个工作小组，研究液体闪烁计数用于“低能辐射衰变放射性核素计量学方面的可行性”。

当时，液体闪烁计数方法已经作为用 ^3H 和 ^{14}C 标记的生物学和医学的样品常规试验的计数方法。一个规模较大的大学报告过：他们每年要处理 300 万个样品。这一广泛应用是由于商品化仪器的发展而引起，这些仪器具有能力很强的自动换样器，并有复杂的数据处理电子学线路。

人们发现液体闪烁计数对计量工作者的主要吸引力，即对于较低活性的源也基本上是 4π 立体角的几何条件，部分地被它的主要缺点——计数效率很低有关的缺陷与问题所抵消。一般来说，采用未加改进的商业产品仪器，这些问题无法克服到高精度直接活度测量所要求的程度。为了讨论一些突出的问题，并借此给出有用的文献目录，工作组征集了构成本册的一些论述。遗憾的是用的时间比最初估计的要长。

于 1977 年接受了这项任务的编者要感谢 B.W. Fox 博士和 J.A.B. Gibson 博士，因为他们即时地准备好了第一稿，然后并同意添进稍后几年的新内容。这里并没有强求各篇文章风格或处理方式的统一，然而，由于各个题目并不是完全独立的，因此要求完全消除这一部分与那一部分之间的某些重复也是不实际的。在这方面我们要感谢 B.W. Fox 博士和 B.M. Coursey 博士，他们设法消除了第 I 部分与第 II 部分之间很多的重复。

总的来说,第 I 部分最少直接涉及到计量学,作为本课题一个很有用的导论,强调了液体闪烁计数的普遍性。不管第 II 部分的标题如何,但它绝不是最近一些关于液体闪烁样品制备问题的评论的重复;它着重于为得到尽量高的效率和稳定性的标准化源所要遵循的一些过程。第 III 部分阐明了作为一些专门结构基础的物理原则,它区别了经过最佳选择的用于计量的仪器与为保证最大产量方便用户为目的而设计的商品仪器。第 IV 部分叙述统计分析和校准过程,这是由于液体闪烁系统很低的闪烁效率而产生的零探测几率所要求的。第 V 部分评述了已发表的用液体闪烁系统进行的放射性标准化的报道。在本丛书以前的一个专题著作中已经作出了关于假脉冲的一般的评述。而第 VI 部分则专门涉及余后脉冲问题,因为采用灵敏的光电倍增管的液体闪烁系统在高增益时对余后脉冲是非常敏感的。

最后一部分(第 VII 部分)叙述了由工作小组主持的国际比对的结果,在比对中各参加者用 $4\pi\beta(\text{LS})-\gamma$ 符合计数测量了 ^{134}Cs 。应该注意到,符合方法没有明显地考虑零探测几率(第 IV 部分)。在这两种情况下,效率外推问题是很不相同的。编者们要感谢 D. Smith 博士和 L. L. Lucas 博士在第 VII 部分的准备中的帮助。

J. G. V. Taylor

加拿大原子能有限公司

安大略, Chalk 河

W. B. Mann

国家标准局

华盛顿, 哥伦比亚特区

目 录

前言

引言	(1)
----------	-----

I. 液体闪烁计数在科学技术中的应用

(B. W. Fox)	(1)
I.1. 引言	(1)
I.2. 实验生物化学	(2)
I.3. 药理学、医学和生物学方面的应用	(2)
I.4. 地球物理和有关方面的应用	(3)
I.5. 考古学	(4)
I.6. 其它方面的应用	(4)
I.7. 未来的可能趋势	(5)

II. 计数样品的制备 (B. M. Coursey and A. A.

Moghissi)	(6)
II.1. 引言	(6)
II.2. 理想溶液计数样品	(12)
I.2.1. 理想溶液计数样品的一般考虑	(12)
I.2.2. 理想溶液计数样品的应用	(15)
I.2.3. 理想溶液计数样品的制备	(16)
II.3. 真溶液计数样品	(17)
I.3.1. 真溶液计数样品的一般考虑	(17)
I.3.2. 真溶液计数样品的应用	(20)
I.3.3. 真溶液计数样品的制备	(20)
II.4. 乳化剂计数样品	(22)
I.4.1. 乳化剂计数样品的一般考虑	(22)
I.4.2. 乳状液计数样品的应用	(24)

I.4.3. 乳状液计数样品的制备	(25)
III. 高效率液体闪烁计数系统的设计 (B. M. Courser and W. B. Mann)	(28)
III.1. 引言	(28)
III.2. 比较液体闪烁计数系统的方法	(28)
III.3. 最佳选择优值的考虑	(31)
III.3.1. 闪烁产额	(33)
III.3.2. 光收集效率	(33)
III.3.3. 光电倍增管响应	(36)
III.3.4. 两个液体闪烁计数系统优值的比较	(38)
III.4. 高效率液体闪烁计数系统的设计	(38)
III.4.1. 垂直于光电倍增管的圆柱形瓶	(40)
III.4.2. 圆轴线与光电倍增管轴线平行的圆柱瓶	(41)
III.4.3. 球形瓶	(42)
III.4.4. 其它系统	(44)
III.5. 结论	(44)
IV. 闪烁过程的统计学和计数效率的测定 (J. A. B. Gibson)	(45)
IV.1. 引言	(45)
IV.2. 理论脉冲幅度分布	(46)
IV.2.1. 闪烁计数器的统计学	(47)
IV.2.2. 脉冲幅度分布	(50)
IV.2.3. 符合系统的脉冲幅度分布	(53)
IV.2.4. β 射线谱的脉冲幅度分布	(54)
IV.2.5. 电子俘获和内转换电子	(54)
IV.2.6. 康普顿边缘	(57)
IV.3. 计数效率	(58)
IV.3.1. 单个光电倍增管的计数效率	(58)
IV.3.2. 双光电倍增管符合计数效率	(59)
IV.4. 非线性效应	(60)

IV.4.1. 电离猝灭	(60)
IV.4.2. 高能量电子的边界损失	(63)
IV.4.3. 没有与闪烁体发生作用的光子辐射损失	(63)
IV.4.4. 其它效应	(66)
IV.5. 系统的设计和试验	(67)
IV.6. 结论	(69)
V. 液体闪烁计数器在放射性核素计量学中的应用	
(R. Vatin)	(70)
V.1. 引言	(70)
V.2. 计量设备的特性	(71)
V.2.1. 实验装置	(71)
V.2.2. 闪烁溶液	(72)
V.2.3. 测量用的电子学仪器	(73)
V.2.4. 用 β - γ 符合法进行测量	(73)
V.3. 方法	(73)
V.3.1. 测量以纯 β 粒子辐射的方式衰变的放射性核素	(73)
V.3.2. 测量 β - γ 源	(77)
V.3.3. 用 β - γ 示踪剂测量纯 β 粒子源	(78)
V.3.4. 测量以电子俘获方式衰变的放射性核素	(79)
V.3.5. 测量 α 源	(80)
V.4. 结论	(80)
VI. 余后脉冲问题 (D. Smith)	(82)
VI.1. 引言	(82)
VI.2. 光电倍增管中的余后脉冲	(82)
VI.3. γ 射线对光电倍增管的影响	(86)
VI.4. 受激液体闪烁的衰变	(87)
VI.5. 磷光问题	(88)
VI.6. 余后脉冲的一些定量测量	(89)
VI.7. 结论	(91)
VII. 用液体闪烁计数进行的 ^{134}Cs 比对	(92)

VII.1. 引言	(92)
VII.2. 计数装置和条件	(93)
VII.3. 结果	(94)
VII.4. 非液体闪烁的结果	(96)
VII.5. 结论	(96)
参考文献	(97)

I 液体闪烁计数在科学技术中的应用

B. W. Fox*

I.1. 引言

五十年代中期开始采用的液体闪烁计数使软 β 辐射的放射性核素在各方面广泛的应用发生了重大的变革。毫无疑问,最广泛的应用是在实验生物化学领域内,这一领域涉及到药物的新陈代谢以及与分子生物学有关的基础生物化学研究。

另外,可以从纯净无机和有机化合物的形式获得,这就使得更为广泛的不同学科能够将液体闪烁计数用于它们的研究中.这些核元素中的80种列在表II-1中.在临床生物化学领域,已可见到在体液检验和辐射免疫法等方面的发展.在放射性浓度极低的水溶液中对 β 粒子的检测所获得的明显进展导致于在水文学、气象学和考古学领域中的广泛应用。

随着现代液体闪烁谱仪发展成为自动的、能为计算机分析提供适用的数据的这样高精度光子探测器。在化学发光、生物发光和契伦科夫辐射的测量等方面的研究中,它都得到了广泛的应用(不包括液体闪烁器)。

* Christie 医院及 Holt 镭研究所, Withington, Manchester M20 9 BX, UK

1.2. 实验生物化学

许多高分子合成物前身（如氨基酸、核酸基及其相应的核苷、核苷酸、类脂化合物、甾族化合物）和短链高分子化合物（如肽、次核苷酸）现在可从商品来源获得，而这些商品往往在很特定的部位有放射性标记。现在，几乎所有的组织都可迅速地制备成适宜于用液体闪烁谱分析器进行有效检测的形式。在早期的述评中，最有价值的是下述文章：Rapkin (64 Rap)(包括了从1957—1963年的研究)，Parmen-tier and ten Haaf (69 Par)(从1963—1968年)，Price(73 Pri)(1972年)和Fox(76 Fox 1)(1973—1974年)。还有一些国际会议的出版物(58 Bel, 70 Bra 1, 71 Hor 2, 72 Cro, 74 Cro, 74 Sta 1, 77 Cro)也涉及到这一课题，此外如专题著作(64 Bir 1, 71 Dye, 76 Fox 2, 77 Pen)探讨了样品制备技术。这些文献中有很大部分涉及到一些为特殊生物材料而研究出的专门方法，其中一些方法已用于计量研究。在本专题著作的第Ⅱ部分讨论了样品制备的基本技术，并着重于它们在放射性核素计量学中的应用。

1.3. 药理学、医学和生物学方面的应用

放射性示踪药物在药物学研究中大大地增加了这些药物在动物和人体内的分布和新陈代谢机理的知识。对血液、淋巴、尿液以及其它体液甚至于组织本身的放射性检测的许多技术问题已经有论述(76 Fox 2)。放射免疫学检测方法的出现(71 Kir)，又进一步提高了我们对生理功能的认识，从而避免给病人服用放射性示踪物质而产生的问题。可以更精确地监控偶然服下的软 β 发射物质（例如在尿中的 ^3H ）。到1964年为止的十年期间300 000个样品的使用总结

(64 Bat) 表明: 检测下限约 18 kBq/ml。同样, 注射痕量氚水一定时间后, 测量血样和尿液中的 ^3H 数量, 就能计算病人全身总水量, 这对于某些慢性病来说, 是一个十分重要的参数 (71 McT)。由静脉注射 ^{55}Fe , 再隔一小时后口服 ^{59}Fe 制剂, 在 12 到 14 天后, 测量血液中两种同位素的相对水平, 就可以测量人的内脏对铁的吸收效率 (66 Eak)。 ^{129}I 和 ^{125}I 已经以相似的方式用于研究甲状腺的功能 (63 Yer)。

监测尿液中 ^{147}Pr (64 Lud), 粮食中的 ^{32}P (66 Ell) 和组织中的 ^{239}Pu (69 Lin) 是探测和计量由于外界环境产生的各种各样放射性元素 (例如核爆炸的沉降物) 的一个实例。将有机锡 (70 Ash), 铊和铅化合物 (76 Lun) 掺入闪烁体混合物中增加了对软 γ 射线的吸收, 从而使它们在液体闪烁计数器中能更有效地探测。还可以将小体积的水溶液样品放在单独的小瓶然后悬挂在闪烁体内, 这就可能使样品全部被回收。

1.4. 地球物理和有关方面的应用

极低浓度 ^3H 的灵敏监测对于追踪地下水源以及油田中水与盐水流向相联系的 (67 Laa) 水文地质问题是极为重要的。同样, 湖泊池沼的表面水中水龄期与运动 (65 Tha), 还有与排污水道相通的港湾水流问题等都可以被测定。

用醋酸酐加水反应使水变换为醋酸使天然 ^3H 的射线监测有了很大的改善 (73 Wol)。然后将所得的 ^3H -醋酸与碳化钙反应以制备乙炔, 它进一步合成苯。据报告, 用这一方法所能得到的探测极限可低达每 10^{18} 个氢原子中 1 个氚原子。

1.5. 考古学

由于上层大气层中粒子的相互作用，具有半衰期为5730年的 ^{14}C 总是以相当恒定的速度（除了核爆炸）连续地进入生物圈内，因此植物生长中沉积的碳有一个特征的 ^{14}C 与 ^{12}C 的比。只要测量古老的含碳材料中这两种同位素的比例，就可以估算样品的年龄。

用液体闪烁计数测定放射性碳年龄的通常作法是 (75 Tam)：将样品在氧气中燃烧，收集其形成的二氧化碳。然后将形成二氧化碳转变为碳化锂。用水使碳化锂转变为乙炔气体，再将乙炔合成为用作检测的苯。苯中近代碳的计数率，在总的化学产额为96—98%和计数效率为65—70%的情况下为 $0.123/\text{s}\cdot\text{gC}$ ，相当于美国国家标准局 (NBS) 乙二酸- ^{14}C 标准的95%。还有人报道过一种“炸弹燃烧法” (74 Swi)，它可处理多至几克的样品。

1.6. 其它方面的应用

Horrocks (64 Hor 3) 和 McDowell (71 McD) 采用单独的和处于混合状态的核素较为详细地研究了用液体闪烁计数器对发射 α 射线的核素可能达到的谱分辨率。利用脉冲形状甄别技术 (74 Tho)，可以更精确地鉴别粒子的类型，使可以分析的复杂混合物的范围大大扩大。

液体闪烁计数还用于柴油发动机和汽油发动机中的油的分布 (73 Eva)，以及气体容器泄漏的研究 (73 Bru)，利用将 ^{14}C -葡萄糖转变为 $^{14}\text{CO}_2$ ，人们还研究了海水样品的“同化作用”和“矿化作用” (74 Her)。

1.7. 未来的可能趋势

液体闪烁计数技术的进一步应用的前景是无可限量的，尤其是随着数据联机与脱机处理变得更加完善。对于胶体闪烁计数的更详尽研究可能会导致生物膜的研究走上新的途径。而具有更高折射指数和变态色散范围 (regions of anomalous dispersion) 的溶剂应用将会使液体闪烁系统在契伦科夫计数中的应用 (这种计数可不受化学猝灭的影响) 扩大至测量最大 β 粒子能量低到 0.26 MeV (水中契伦科夫阈) 的放射性核素 (78 Wie, 70 Ros)。虽然微处理机技术的出现可以使数据的收集和处理更迅速，但还是要有必要保证获得原始数据以便校核和用可选择的方式处理。

II 计数样品的制备

B. M. Coursey* and A. A. Moghissi**

II.1. 引言

这一部分是为放射性核素计量技术使用液体闪烁计数而准备样品时提供指导。这些资料对于从事应用科学研究的人员同样是有用的，例如放射免疫检测和环境监测等，而这些研究通常包含的是相对测量而不是直接活度测量。

本章中我们将讨论标准工作中最常用的三类计数样品的物理和化学性质。这里的计数样品定义为包含有机闪烁体溶液和样品的一个密封源。这里列举了很多种这样的辐射样品制备的实例，它们的化学性质和核衰变是各不相同的。

比起其它计数技术来，液闪计数最常被人称道的优点是样品可以放到探测器中，并因而得到 4π 的几何条件。而样品易于制备以及在使用 ^3H 和 ^{14}C 标记的生物样品中可达到高的 β 粒子计数效率使得液体闪烁计数成为生命科学研究中的主要手段。Lowentha (74 Low) 曾报告过每年进行液体闪烁测量达 10^7 次以上。

与之相对照的是，作为本文的研究对象的放射性核素计量这一领域中，液体闪烁测量却很少。因此文献中所讨论的

* 国家标准局，辐射处，Washington, D.C.20234, USA.

** 佐治亚理工学院，Atlanta, Georgia 30332, USA.

有关液体闪烁计数样品的大多数问题的提出都是由于含有³H或¹⁴C的有机样品不具有适宜于溶在有机液体闪烁体中的物理与化学形态这是毫不奇怪的。有一些现成的关于样品制备的一些评论文章，例如：Parmentier and ten Haaf (69 Par), Turner (71 Tur), Rapkin (73 Rap), Kobayashi and Maudsley (74 Kob), Fox (76 Fox 2), Peng (77 Pen). 这些评论中引用的几百篇文献中，大多数都涉及到如何氧化，燃烧和溶解有机材料，以便使它们放入闪烁体中进行相对分

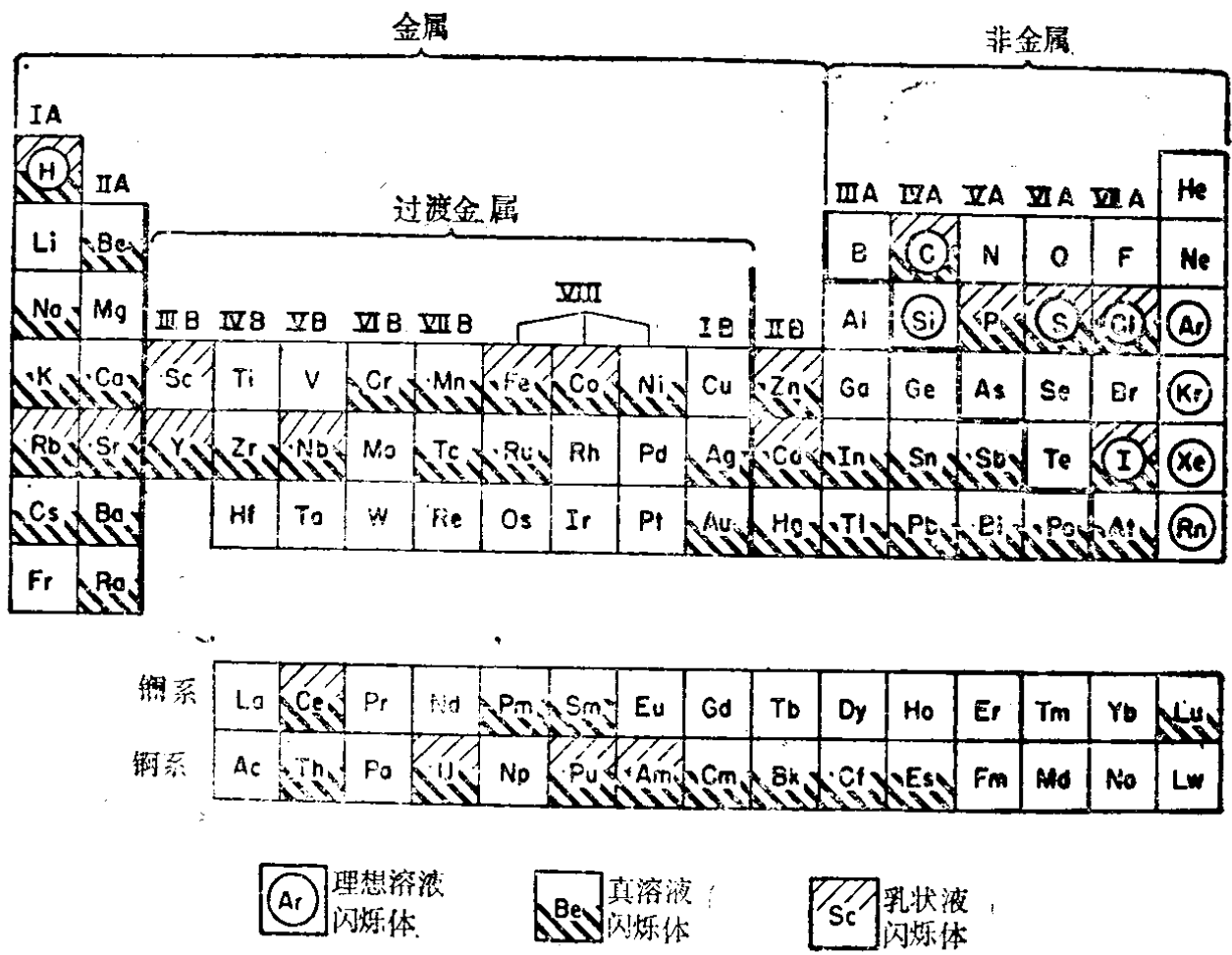


图 1-1 显示形成液体闪烁体的元素周期表，它们已用于表中标出的各元素的放射性同位素

表 I -1 液体闪烁计数分析的放射性核素

族 IA (除 \$H\$)		族 IIIA	
\$^{22}Na\$	62 Eng, 64 Dye, 65 Erd, 65 Van	\$^{114}In^m\$	64 Fly
\$^{24}Na\$	58 Ste, 61 Bri	\$^{204}Tl\$	64 Dye, 65 Van, 65 Gol
\$^{40}K\$	62 Fle, 62 Eng	族 IVA (除 碳)	
\$^{42}K\$	70 Jes	\$^{32}Si\$	64 Bro
\$^{86}Rb\$	70 Jes, 73 Ish	\$^{118}Sn\$	64 Fly, 73 Hor
\$^{87}Rb\$	59 Fly	\$^{124}Sn^m\$	78 Hut
\$^{134}Cs\$	75 Smi?	\$^{210}Pb\$	68 Fai
\$^{137}Cs\$	63 Fle, 64 Fly, 65 Van	族 VA	
族 IIA		\$^{32}P\$	58 Ste, 60 Ste 2, 65 Van
\$^7Be\$	65 Van	\$^{124}Sb\$	65 Erd
\$^{10}Be\$	60 Gol	\$^{207}Bi\$	34 Fly
\$^{45}Ca\$	59 Lut, 65 Van	\$^{210}Bi\$	68 Fai
\$^{88}Sr\$	65 Van, 74 Bra	族 VIA	
\$^{89}Sr\$	75 Ran	\$^{88}S\$	61 Gor, 65 Van
\$^{90}Sr\$	65 Van, 65 Uye, 75 Ran		
\$^{133}Ba\$	73 Han		