

杨守礼 江丕栋 林 汉 主编

液体闪烁测量技术的 进展与应用

科学出版社

内 容 简 介

本书较深入地介绍了液体闪烁测量技术的进展情况,较系统地总结了国内液体闪烁测量技术的发展和应⽤,同时注意兼顾普及和提高两个方面的需要。全书共十四章,主要包括四方面的内容:①仪器的进展与应⽤,特别介绍了微计算机化的液闪仪器的各个方面;②重要的和通用的方法学,包括淬灭校正方法的更新、多标记测量和低水平测量;③闪烁体、闪烁液和样品制备方法的进展与应⽤;④特殊应⽤及有关的方法学问题,包括 ^{14}C 断代法、绝对测量、化学发光和生物发光测定、细菌放射呼吸测定和切伦科夫计数法等,书末还给出闪烁测量技术大事记等附录。

本书可供生物学、医学、农业、环境科学、化学、地质、水文、考古等方面应⽤液体闪烁测量技术的科技人员以及高等院校有关专业的师生参考。

液体闪烁测量技术的进展与应⽤

杨守礼 江丕栋 林 汉 主编

责任编辑 王爱琳

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1987年10月第 一 版 开本:787×1092 1/32

1987年10月第一次印刷 印张:20 3/8

印数:0001—2,250 字数:461,000

统一书号:13031·3889

本社书号:4596·13—10

定 价: 4.75 元

前 言

新华社记者 1982 年 1 月 21 日在《最后合成的时刻——我国科学工作者人工合成核糖核酸纪事》的题目下报道了完成这一创举的关键时刻:

“经过一系列反应, 11 月 20 日上午, 反应终止了。各种样品被送进一台液体闪烁计数器。这台仪器将忠实地向人们报告测活的结果。实验室里的气氛是紧张的。计数器上的指示灯闪烁跳动。电传打字机‘啪啪’作响, 一连串数据迅速打印出来。朱萤书在机房里来回踱步, 他多么想去看一眼陆续出来的数据, 可他又怕看。

.....

计数器把最后一组数据打出来了。朱萤书夺过来, 他喊道: ‘成功了!’”

成功了, 中国科学工作者经过十三年的奋斗, 终于合成了世界上第一个具有生物活性的核糖核酸! 世界上多少优秀科学工作者渴望创造的奇迹, 在中国科学工作者手中实现了。奇迹的实现, 是由液闪计数器在最后一刻给出的数据所证实的, 这充分反映出液体闪烁测量技术在现代科学发展中所起的重要作用。

液体闪烁(以下简称液闪)测量(liquid scintillation counting)是当前应用最广泛的射线探测技术之一。在生物学、医学、农业科学、核物理和核工程、环境科学、水文地质和考古学等领域都发挥着重要作用。现在全世界大约有 15,000—20,000 台自动液闪谱仪在工作, 每年耗费闪烁液 2—3 百万升, 处理约

2—3 亿个样品。据估计,每年在常规液闪测量上耗资约达 5 亿美元之巨,这还不包括设备投资。

我国自六十年代末生产双道液闪计数器以来,已有各种液闪仪器(手动及自动)约 1500 台,使用者逾万人。1973 年卫生部委托中国医学科学院举办的同位素技术学习班,首次系统地讲授了液闪测量技术的各个方面,并安排了许多实验。1982 年在西安召开了第一次全国液体闪烁测量技术学术会议,收到百余篇论文,从液闪仪器、测量方法、闪烁体和闪烁液、样品制备和各种应用等诸方面反映了我国液闪技术的发展。第二、三次全国学术会议也分别于 1984 年 12 月(在杭州)和 1986 年 11 月(在无锡)召开。中国核电子学与核探测技术学会已专门成立了液闪测量技术专业组。

本书编写的动机有三:(1)液闪仪器和方法在近十年有许多重要的进展,特别是微计算机引入液闪计数器之后,仪器的结构和功能、淬灭校正方法和自动监测系统都展现出全新的面貌,但国内已出版的有关书籍都没有来得及予以反映,而现代科学技术的发展对这些新的信息的需求却十分迫切;(2)随着国内液闪技术的推广,我国科技工作者在液闪仪器、方法和应用方面做了不少工作,特别是结合我国具体情况下所研究和开发的一些仪器和方法,更有实用价值。但这些工作尚未系统地总结和介绍,而有关论文多散在于新创刊不久的各种学术刊物上,不易收集,使这些资料的利用受到限制;(3)为了普及液闪技术,近十几年来,各处相继组织过廿多次液闪技术学习班,不少高等院校和研究生课程都安排了这一内容。在普及的过程中,提出不少更深入的问题,涉及到一些国内以前尚未涉及的方面,需要一本更深入的专著,以适应这一提高的要求。

根据上述需要,本书共组织编写了十四章,每章重点叙述

一个专题,其间相互照应,以体现液闪测量技术本身的系统性。各章在给出最新进展的同时,兼顾常用的一般方法;在充分介绍国际上的状况时,也注意国内的工作;在叙述各种应用和方法的过程中,给出必要的理论说明。参加本书撰写工作的同志有(按姓氏笔划为序):仇士华、方福德、兰云霞、冯宗游、史香林、江丕栋、祁为兵、李德荣、李黔高、林汉、陈杞、杨礼平、杨守礼、赵启仁、聂松青、董加伦、蒋汉英、程伯基、蔡莲珍、熊正隆。

前两章重点在液闪测量仪器:第一章概述了液闪仪器的发展,较全面地介绍了国内液闪仪器研究和生产的情况,对许多型号的仪器性能作了评介。第二章专门阐述了微计算机在液闪仪器中的应用原理,以及仪器因此而增加的一些重要功能,这是液闪技术最新进展的精华。

第三—五章是一些重要的方法学。第三章在前两章介绍的仪器信息的基础上,进一步评述了低水平液闪仪器,并叙述了 ^3H 低水平测量的方法学问题。第四章突出介绍了微计算机液闪仪器新采用的各种淬灭校正方法,并给出淬灭校正有关的一些数学模型;第五章以双标记为主介绍了多标记测量的原理、应用和进展。

第六—八章为液闪测量技术中有关化学和生物学的一些问题。第六章总结了闪烁体和闪烁液的进展和应用。第七章是样品制备方法的选择,从这里可以较快地检索出合适的制样方法;第八章着重介绍了燃烧法制样技术及有关问题。

第九—十三章是液闪测量的一些特殊应用及有关方法学问题。第九章是 ^{14}C 断代法及其在考古学中的应用。 ^{14}C 断代是我国液闪测量工作者颇有成就的一个领域,发表了一千多个考古年代数据,为发掘我国的灿烂文化作出了重要贡献,特别是初步奠定了我国史前考古年代学的基础,受到国际学

术界的重视。第十章绝对测量,不只叙及测量方法,而且介绍了样品制备方法。第十一和十二章分别评述了国内新开展的两个方面: 生物发光与化学发光测定和细菌放射呼吸测定,这是很有实用价值的两种方法,它们在国内的应用说明我国液闪技术正向纵深发展。第十三章介绍切伦科夫计数方法的进展与应用。

第十四章是液闪测量技术在蛋白质和核酸研究中的应用。通过这一学科的进展可以看到液闪测量技术对现代科学发展所起的重要作用。

书后给出的附录包括: 液闪测量技术的历次国际会议及会议录;闪烁测量技术大事记;液闪测量仪器和有关产品的国内外生产厂家。附录以江丕栋为主整理,杨守礼和卢绍婉同志协助收集。

蒋汉英同志对本书的编写提供宝贵意见,陈伯显和张燕滨同志同我们讨论过第二章的写法,林克椿教授吴冠芸教授分别给我们审阅了第十一章和十四章,卢绍婉同志在本书编写过程中协助做了大量工作,在此一并表示深切的谢意。

由于本书内容涉及范围很广,而我们的知识有限,缺点和错误在所难免,希望各方面同志给予指正。

编者

目 录

前言	xi
第一章 液闪测量仪器的进展	1
一、引言	1
二、液闪计数器的发展	4
(一) 单光电倍增管计数器	4
(二) 符合型计数器	6
(三) 相加	7
(四) 对数放大	7
(五) 光电倍增管	8
(六) 样品转换与多用户功能	8
(七) 样品瓶	9
(八) 自动淬灭校正	10
(九) 自动淬灭补偿	12
(十) 计算机的应用与新进展	13
(十一) 其他方面的进展	14
三、我国液闪仪器的研制和生产	17
(一) 研制过程	17
(二) 液闪计数器的结构	18
四、国产液闪计数器的性能	31
(一) FJ-353 型双道液闪计数器	31
(二) FJ-2101(G) 型双道液闪计数器	33
(三) FT-1907 型双道液闪计数器	34
(四) YS-1 型自动液闪谱仪	34
(五) YS-B 型自动液闪计数器	38
(六) YSJ-76(FJ-2100) 型液闪计数器	39

(七) YSJ-78(YSJ-1)型液闪计数器	41
(八) FJ-2105 型自动液闪计数器	42
参考文献	44
第二章 微计算机液闪谱仪	45
一、概述	45
二、微计算机液闪谱仪的特点	50
三、微计算机液闪谱仪和接口技术	54
(一) 微计算机化液闪谱仪	54
(二) 接口技术	56
四、微计算机液闪谱仪的功能	65
(一) 选择和修改参数	65
(二) 能谱获取、显示和自动校正	68
(三) 数据处理	70
参考文献	86
第三章 低水平液闪测量仪器和方法	88
一、引言	88
二、计数统计学及灵敏度	89
(一) 计数统计学	89
(二) 几种品质因子	91
三、低水平 ^3H 和 ^{14}C 的测量方法	93
(一) 样品制备	93
(二) 本底样品与标准样品	94
(三) 淬灭校正	95
(四) 测量方法	95
四、液闪计数器本底计数	96
(一) 本底计数的来源	96
(二) 本底来源的分析	101
五、提高液闪计数器灵敏度的主要方法	102
(一) 选择光电倍增管	102
(二) 光收集系统	106

(三) 物质屏蔽	108
(四) 反符合屏蔽	116
(五) 串光甄别	121
六、低水平液闪计数器的发展	124
参考文献	131
第四章 淬灭校正方法的进展与应用	133
一、引言	133
二、淬灭的分类	134
(一) 前淬灭: 相淬灭	135
(二) 荧光过程淬灭	136
(三) 后淬灭	140
三、淬灭校正方法	142
(一) 外推法	142
(二) 内标准法	143
(三) 样品道比法	146
(四) 外标准法	148
(五) 淬灭校正曲线理论算法	167
四、淬灭及其校正的数学模型	172
(一) 相对淬灭因子模型	173
(二) 颜色淬灭模型	187
(三) 计数效率和淬灭剂浓度关系的数学模型	196
参考文献	200
第五章 多标记测量方法	203
一、概述	203
二、双标记测量的原理	205
(一) 发射不同的粒子	206
(二) 不同的半衰期	206
(三) 不同的计数方法	206
(四) 不同的衰变方式	206
(五) 不同的脉冲波形	207

三、双标记的测量	209
(一) 测量道的设置	209
(二) 测量道的选择	218
(三) 特殊测量方法	220
四、双标记测量的计算	222
(一) 放射性的计算	223
(二) dpm 误差的计算	227
(三) dpm 误差的来源	228
(四) 误差界限的分析	231
五、双标记测量的进展	234
(一) ^{35}S - ^{75}Se 双标记的测量	235
(二) ^3H - ^{125}I 双标记的测量	237
六、三标记的测量	243
参考文献	244
第六章 闪烁体和闪烁液	247
一、闪烁体	247
(一) 第一闪烁体	251
(二) 第二闪烁体	260
(三) 新型闪烁体的设计	266
二、溶剂	268
(一) 对溶剂的要求	268
(二) 溶剂的转换因子	268
(三) 常用的第一溶剂	269
(四) 第二溶剂	273
(五) 大体积液闪计数器的溶剂	276
(六) 组织增溶剂	276
三、闪烁液	278
(一) 闪烁液的主要指标及其影响因素	278
(二) 二元和三元闪烁液	279
(三) 一些闪烁液的组成	296

(四) 闪烁液的配伍禁忌	315
参考文献	320
第七章 样品制备方法的选择	322
一、概述	322
(一) 样品制备检测灵敏度	323
(二) 样品兼容性	324
二、选择制样方法要考虑的几个问题	324
(一) 闪烁液的选择	324
(二) 淬灭	324
(三) 均相和非均相体系的选择	325
(四) 安全问题	326
(五) 化学发光问题	326
(六) 光致发光与磷光	327
三、几种典型制样方法	328
(一) 化学处理	328
(二) 均相测量	335
(三) 非均相测量	336
四、制样方法选择指南	339
(一) Fox 制样检索表	339
(二) Packard 公司制样选择的方法	345
(三) Beckman 公司制样选择的方法	345
(四) 和制样技术有关的计数问题的来源分析及处置	355
参考文献	357
第八章 燃烧法及其他处理 $^{14}\text{CO}_2$ 和氡水的制样方法	360
一、燃烧法制样技术	360
(一) 氧-烧瓶法	361
(二) 氧弹法	364
(三) 管道燃烧法	366
二、整体动物实验中 $^{14}\text{CO}_2$ 的收集与测量	371

: v :

三、体外酶反应中释放的 $^{14}\text{CO}_2$ 和 THO 的收集和测量	373
四、二氧化碳吸收剂和闪烁液	382
(一) 二氧化碳吸收剂的种类	383
(二) 二氧化碳吸收剂的使用量	384
(三) 闪烁液	386
(四) 其他	389
参考文献	389
第九章 液闪 ^{14}C 断代法及其在考古学中的应用	392
一、概述	392
二、 ^{14}C 断代的基本原理	393
(一) 自然界 ^{14}C 的发现	393
(二) ^{14}C 在自然界的分布	395
(三) ^{14}C 测定年代	398
(四) ^{14}C 断代的液闪测量技术	399
三、样品的制备	400
(一) 考古样品的采集	400
(二) 样品的前处理	401
(三) 乙炔的制备	404
(四) 苯的合成	406
四、样品的测量及数据处理	408
(一) 常规测量	408
(二) 可测的最老样品年代的估算	412
(三) 液闪测量的其他误差来源	412
(四) 自动化过程	413
五、 ^{14}C 断代中的有关问题	414
(一) ^{14}C 的半衰期	414
(二) 同位素分馏效应	415
(三) 现代碳标准	416
(四) 储存库效应	418

(五) 大气 ^{14}C 浓度的变化与树轮年代校正	419
六、 ^{14}C 断代在考古中的应用	420
(一) 旧石器时代晚期遗址的测定	421
(二) 新石器时代各种文化类型年代序列的建立	421
(三) 南方新石器时代早期的年代问题	422
(四) 夏文化探索	422
(五) 在研究科技史中的应用	423
参考文献	425
第十章 液闪绝对测量法	426
一、概述	426
二、样品制备	428
(一) 理想溶液计数样品	430
(二) 真溶液计数样品	431
(三) 乳浊液计数样品	434
三、原理和方法	440
(一) 原理	440
(二) 方法	443
参考文献	466
第十一章 化学发光与生物发光测定	469
一、概述	469
二、化学发光及其应用	471
(一) 基本原理	471
(二) 化学发光的类型	472
(三) 测量仪器和实验方法	476
(四) 应用	480
三、生物发光及其应用	487
(一) 常见的两个生物发光的酶系统	488
(二) 生物发光分析方法	493
(三) 生物发光分析的应用	497
参考文献	499

第十二章 细菌放射呼吸测定的液闪测量技术	503
一、概述	503
二、原理	505
三、方法	506
(一) 细菌代谢测量装置	507
(二) 闪烁系统和 $^{14}\text{CO}_2$ 捕集	511
(三) ^{14}C -底物和培养基	511
(四) 检测仪器的改进	513
四、应用	513
(一) 细菌代谢的研究	513
(二) 细菌总数的检测	514
(三) 细菌生长倍增时间的测定	516
(四) 临床样品检测和药敏试验	517
(五) 生物物质的定量测定	518
(六) 其他	519
五、发展	519
参考文献	520
第十三章 切伦科夫计数的进展与应用	522
一、引言	522
二、切伦科夫辐射的产生及其性质	523
三、计数效率及其影响因素	527
(一) β 粒子能量	527
(二) 溶剂	528
(三) 介质的折射率	529
(四) 波长转换剂	531
(五) 样品杯材料和样品体积	539
(六) 光电倍增管	542
(七) 样品密度	544
(八) 固体切伦科夫辐射发生体	544
四、淬灭及其校正	545

(一) 不存在化学淬灭	545
(二) 颜色淬灭及其校正	546
五、 γ 射线计数	555
六、应用	557
(一) 植物学研究	557
(二) 生物医学研究	558
(三) 反应堆流出物监测和活化分析产物测量	559
(四) 多核素测量	560
(五) 双标记测量	562
(六) 其他	563
参考文献	564
第十四章 液闪测量技术在核酸和蛋白质研究中的应	
 用	568
一、核酸和蛋白质样品的制备	568
二、在发现逆转录酶中的作用	573
三、在基因表达及其调控研究中的应用	575
(一) 体外转录体系和翻译体系	575
(二) 核内小分子量 RNA 对基因表达的调控作用	577
(三) 核酸分子杂交	579
四、在建立核酸标记技术中的应用	584
五、在核酸代谢研究中的应用	587
六、在研究 DNA 修复中的应用	590
七、国内研究和应用概况	591
参考文献	606
附录	609
I. 液闪测量技术的历次国际会议及会议录	609
II. 液闪测量技术大事记	610
III. 我国制造液闪仪器及有关产品的单位	614
IV. 国外制造液闪仪器及有关产品的厂家	614

第一章 液闪测量仪器的进展

一、引言

液闪测量技术是从五十年代初期发展起来的一种测量低能 β 辐射的行之有效的方法,也可以用来探测 α 射线、中子、 γ 射线等辐射。目前应用液闪技术可以探测元素周期表上大约一半以上的元素。由于在自然界中大量存在含天然放射性同位素 ^3H 、 ^{14}C 的物质,加之标记化合物及同位素示踪技术被广泛应用,以及由于液闪探测技术本身的发展,使液闪计数器广泛地应用在工业、农业、生物学、化学、医学、药理学、地质、水文、考古、环境保护等各个部门中。液闪计数器的发展与有关各学科的发展紧密相关,而且具有本身的发展特点,已成为核探测器领域中一个独立的分支。

液闪计数器的基本组成有三方面作用:(1)样品在闪烁液中引起闪烁,把核辐射能转换成光子;(2)探测光子的光电倍增管和前置放大器,把光讯号转换成电讯号;(3)把电讯号进行放大、分析、记录。闪烁液由溶剂、闪烁体、第二闪烁体、助溶剂等组成。样品的放射性粒子被闪烁液包围,射线能量大部分被溶剂分子吸收。被激发的溶剂分子能够相互传递能量,亦能把能量传递给有机闪烁体,使有机闪烁体分子受到干扰,处于激发状态。被激发的分子在返回到基态时要释放出光子。 β 粒子在闪烁液中产生的光子数与其能量有关:

$$n = \varepsilon E / e$$

其中 n :产生的光子数; E : β 粒子的能量(eV); e :光子能量(eV); ε :反应截面。光子能量又与光子的波长有关。

• 1 •