

液体闪烁计数技术入门

原子能出版社

内 容 简 介

本书全面扼要地介绍了液体闪烁计数技术的基本知识。全书共分八章，内容大体分四部分：与液体闪烁计数技术有关的材料和仪器；样品制备方法与要求；猝灭校正的条件、方法及相互比较；液体闪烁计数技术的一些应用范例。

本书可供核医学、放射生物学、农业及其他领域的科技人员以及大专院校有关专业师生参考。

An Introduction to Liquid Scintillation Counting

A. Dyer

Heyden & Son Ltd., 1974

液体闪烁计数技术入门

〔英〕A. 戴尔 著

董家伦 译

黄显太 校

原子能出版社出版

(北京 2108 信箱)

北京印刷一厂印刷

(北京西便门)

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

☆

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ · 印张 $3\frac{3}{8}$ · 字数 72 千字

1982年11月第一版 · 1982年11月第一次印刷

印数 001—2,100 · 统一书号: 15175·432

定价: 0.45元

前 言

本书对那些已具备放射化学基础知识的科学家、技师来说，是一本有关液体闪烁计数技术的“入门”书；而对那些经验丰富的实际工作者来说，是一本原始资料集。本书也可作为大学生或研究生学习放射化学、核医学、放射生物学及保健物理的教科书。本书不准备回答在液体闪烁计数技术的样品制备过程中所碰到的一切问题。据笔者意见，这方面的每一个问题，对使用者来说通常是具体的，因而他能从相应的章节中选择正确的方法和有针对性的参考文献。

A. 戴尔

1974年1月

目 录

第一章 概论	1
一、引言	1
二、液体闪烁计数技术的发展简史	1
三、液体闪烁计数技术的应用范围	2
第二章 基础知识	5
一、某些基本概念	5
二、闪烁过程	5
三、溶剂	7
四、第一溶质	10
五、第一溶质的综述	12
六、新型溶质的设计	14
七、闪烁溶液的优值	14
八、第二溶质	15
九、某些第二溶质	16
第三章 探测仪器	19
一、早期的装置	19
二、现代探测仪器的发展简史	20
三、现代的液体闪烁谱仪	23
第四章 ^{14}C 及 ^3H 标记样品的制备	25
一、均相样品制备方法	25
二、非均相样品制备方法	30
三、氧化技术	37
四、低水平计数技术	41
第五章 液体闪烁计数技术在除 ^{14}C 、 ^3H 以外的 核素测定方面的应用	43

一、引言	43
二、基础理论方面的研究	45
三、固体样品的测定技术	45
四、液体样品的测定技术	47
五、气体样品的测定技术	51
六、金属元素同位素计数技术的一般评价	52
第六章 猝灭现象及其校正	55
一、引言	55
二、猝灭作用的类型	55
三、猝灭作用的最佳化	57
四、猝灭校正方法	57
五、猝灭校正曲线的绘制	64
六、双标记样品	66
七、闪烁液猝灭作用小议	69
第七章 液体闪烁计数实践中的几个一般性问题	72
一、仪器性能的评定	72
二、发光现象	73
三、样品计数瓶(杯)	76
四、计数杯盖	78
五、样品的体积	78
六、温度控制	79
第八章 液体闪烁计数器的其他用途	82
一、悬浮闪烁体	82
二、流体池	83
三、特种液体闪烁计数杯	83
四、猝灭在分析中的应用	84
五、化学发光在分析中的应用	84
六、切伦科夫计数技术	86
参考文献	90
一、教科书及会议报告	90

二、评论性文章	91
三、特种文献	92
四、原始文献	94

附录

表 20 从参考文献及其建议的用途 中选出的 闪烁混合
溶液

表 21 凝胶体、凝胶剂和增溶剂商品 一览表及 参考文
献建议的用途

第一章 概 论

一、引 言

近二十年来,作为探测 β 辐射的一种方法,液体闪烁计数技术几乎已取代了盖革计数器及正比计数器。液体闪烁计数技术在探测 α 粒子、正电子及软X射线方面,也是一种十分有效的手段。

本书对那些具有放射化学基础知识的读者,既扼要地介绍了液体闪烁的物理过程,又可作为应用液体闪烁计数技术的“入门”。在本书末尾还提供了—个包括现代评论性文章和有关出版物的参考文献目录,藉以取得更详尽的、尤其是实验方法方面的资料。

二、液体闪烁计数技术的发展简史

核物理学中最早的实验之一是卢瑟福用发光材料探测 α 粒子的实验。他的方法是将 α 粒子打到硫化锌荧光屏上,从而发出闪光,凭藉人的眼睛对闪光进行计数。此后,这种记录辐射的方法一直未被采用,直到光电倍增管(PM)问世后才又重新被采用,因为光电倍增管有测定数目很多的闪光(闪烁)的本领。

液体闪烁计数技术始于1950年,当时阿捷诺(Ageno)、卡尔曼(Kallman)、雷诺兹(Reynolds)及其同事们报道了某

些有机物质的稀溶液能探测 β 辐射。

那时他们的主要目的有两个：

(i) 寻找一种闪烁体，这种闪烁体要对它自身发射的闪光具有高度的透明性。

(ii) 改进探测电子尤其是探测 ^{14}C 及 ^3H (氚)的低能 β 粒子的几何条件。

他们工作的主要成就是发展一种灵活的技术，即把放射性核素和有机闪烁体充分地混合在一个共同的溶剂体系中，从本质上获得 4π 几何条件的探测效率。他们的方法具有均衡、容易制备几乎没有自吸收的样品等优点。

早期的仪器装置，是把待测样品放在一个位于光电倍增管顶端的容器(又叫闪烁计数杯)中，由光电倍增管把探测到的脉冲信号经线性放大，并通过阈甄别器(单道分析器)馈送至定标、定时电路中。这种简单的仪器装置，现在已发展成为一系列具有多道分析器、自动换样器、以及适用作电子计算机接口的数据输出机构的高度复杂的仪器了。

三、液体闪烁计数技术的应用范围

液体闪烁计数技术大量的应用是建立在测定 ^{14}C 及 ^3H 的基础上的，因为这两个核素在生物学、医学、生物化学、合成有机化学及研究反应历程的有机化学诸领域中有着广泛的用途。如果在一个样品里有两种甚至三种核素，并且能使它们的 β 谱充分分开并进入各自的道址中，那么我们就有可能用一台具有多道分析器的液体闪烁计数器，同时测出同一样品中的两种(甚至三种)核素。因此，这肯定能适用于 ^{14}C 及 ^3H 的情况。

另一些具有较低能量 β 辐射的核素列于表1。表中所列的核素包括使闪烁体激活的正电子发射体及能量较高的 β 发射体，它们均能由液体闪烁计数技术测定出来。

表1 用液体闪烁计数技术测定的一些 β^- 和 β^+ 发射体

核 素	射线类型	能 量 (MeV)
^3H	β^-	0.018
^{63}Ni	β^-	0.067
^{129}I	β^-	0.15
	γ	0.038
^{14}C	β^-	0.155
^{35}S	β^-	0.167
^{45}Ca	β^-	0.254
^{59}Fe	β^-	0.27, 0.46
	γ	1.1, 1.3
^{131}I	β^-	0.335, 0.608
	γ	0.284, 0.364, 0.637
$^{137}\text{Cs}/^{137\text{m}}\text{Ba}$	β^-	0.514, 0.66, 1.20
^{90}Sr	β^-	0.545
^{36}Cl	β^-	0.714
^{40}K	β^-	1.33
	γ	1.46
	X射线	0.0032
^{24}Na	β^-	1.39
	γ	1.37, 2.75
^{32}P	β^-	1.71
^{65}Zn	β^+	0.324
	γ	1.12
	X射线	0.009
^{22}Na	β^+	0.54
	γ	0.51, 1.28

在核医学中常用的一些核素，例如 ^{55}Fe 、 ^{125}I 、 ^{51}Cr 等，

它们在衰变过程中发射出低能X射线。这种类型的辐射是很难探测的，可是在一定条件下，液体闪烁计数技术却是唯一能探测低能X射线的有效方法。

有机闪烁体溶液用作 α 粒子探测器是闪烁技术最早应用的例子之一，并且提供了一种校正 α 放射源的合适的方法。当考虑到这些因素时，应当记住，与 γ 衰变相伴随的康普顿电子也能激发液体闪烁体。因此，液体闪烁计数技术的适应性及有效性愈来愈明显。一些核物理学家利用这种技术对许多 α 、 β 发射体作了绝对测量，并进行着关于电子和光电子在液体闪烁介质中的脉冲幅度与能量间关系的研究。液体闪烁计数技术还可用来测定核素的半衰期。

研究液体闪烁计数技术应用的主要方面之一是样品制备。文献上已报道了上百个能把标记样品与闪烁介质结合在一起的实验方案。所制样品有各种放射性稀有气体(如 ^{85}Kr)、血液、血浆、骨组织、多孔的植物材料及薄层层析载体等。

本章仅对液体闪烁计数技术的历史及应用范围作一概括的介绍，以下各章将对它的基本知识及应用作较详细的介绍。

第二章 基础知识

一、某些基本概念

闪烁体是指那种当一定量的辐射与它作用时能发出微弱闪光(闪烁)的物质。闪光的强度与损失在闪烁体中的辐射能量成函数关系。当把这种物质配制成溶液时,这种物质就叫作闪烁溶质(尽管经常用磷光体或荧光体这种术语)。有些闪烁溶液含有两种闪烁溶质。这时,按它们的功能可分别称为第一溶质和第二溶质。

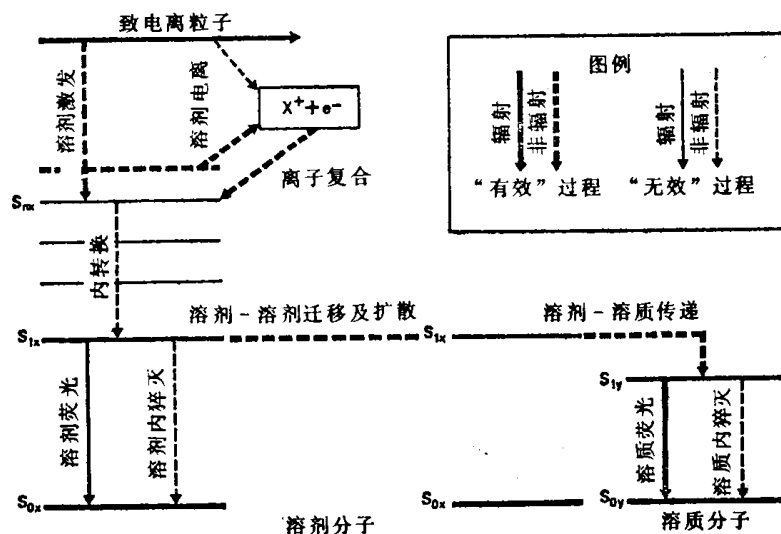
我们采用第一溶剂这一术语是意味着:

- (i) 它是具有溶解溶质本领的一种物质。
- (ii) 它能在对闪烁过程是很重要的能量传递次序方面起重要的作用。

为了有助于放射性样品和第一溶剂-溶质体系之间的混合,还需要加入第二溶剂及第三溶剂。通常我们把闪烁溶质和溶剂的混合物叫作混合液。

二、闪烁过程

电离辐射穿过一溶剂-溶质体系,引起溶剂分子的电离或激发。电离了的分子极迅速地与电子重新结合成受激分子。这些受激分子中大约有10%是通过 π 电子由基态 S_{0r} (见图1)激发到所谓单线态的那种较高能级形成的。其余90%的受激

图 1 闪烁过程^[44]

分子处于 σ 电子态，它以热运动形式损失其能量。因此这一部分对闪烁过程没有什么贡献。

π 激发态大约在 10^{-13}s 之内通过内转换，极迅速地跃迁到最低单线激发态(S_{1x})。高于这一能级时，分子能以发射荧光的形式，或以内部猝灭的非辐射过程的形式损失其激发能。实际上，溶剂分子通过溶液不断地进行迁移，并且在可能损失能量之前，受激溶剂分子的大部分很快地到达溶质分子的周围。溶剂分子以发射荧光的形式损失其能量的概率被定义为荧光量子效率 q 。 q 等于所产生的荧光光子数与原始的受激分子数之比。以通常的第一溶剂甲苯为例，其 q 值大约为 0.1。

受激的溶剂分子和溶质分子一旦靠得很近，能量传递可以在比溶剂分子的最低单线激发态 S_{1x} 还低的溶质的最低单

线激发态(S_{1y})处发生(见图1)。如果溶质浓度适当(约4g/l),这种能量传递过程的效率接近于1,即受激溶剂分子几乎将全部能量传递给溶质分子。最后,该二元体系的闪烁发射可由另一高量子效率的溶质荧光发射来表示。这种闪烁发射能被光电倍增管记录。图2表示的是产生某一闪烁事件的连续过程。

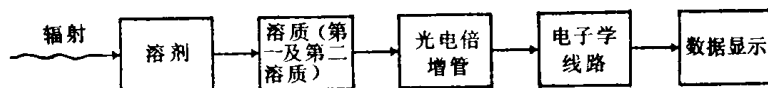


图2 液体闪烁计数实验安排方框图

三、溶 剂

1. 溶剂转换因子

通常,溶剂是芳香族化合物,它能提供易受 β 辐射激发的 π 键电子。这可以用溶剂转换因子来量度。溶剂转换因子(s)的定义是:

$$A = sW$$

式中, A 是激发到 S_{1x} 态的受激溶剂分子数; W 是 β 粒子的能量; s 值大致相当于 β 粒子每100 eV能量产生一个受激分子。如果把甲苯作为标准, $s=100$ 的话,那么二甲苯、苯及苯甲醚的 s 值相应地为107、85及83。

2. 能量传递

显然,溶剂必须具备把能量传递给溶质的本领,而且传递效率要高。溶剂把能量传递给溶质的本领,可以用溶剂-溶质能量传递量子效率(f)表示。溶剂-溶质能量传递量子效率和溶质浓度有关,但和溶质的性质几乎无关。海斯(Hayes)^[17]对44种不同液体的溶剂性质作了最初的分析。他

发现,其中以苯和烷基苯为最好。这一结论,至今还适用。

3. 第二溶剂

为了把各式各样的样品加到闪烁溶液中,常常得采用别的溶剂,或者主要地溶解样品;或者既溶解样品,又溶解闪烁体。最常用的第一溶剂则是1,4-二氧六环。

第二溶剂会妨碍能量传递过程,引起测定效率的下降。我们把对能量传递过程影响很小的物质称为稀释剂。伯克斯(Birks)^[45]曾把第二溶剂或第一溶剂的稀释剂列成表格。表中所加稀释剂的数量是指闪烁效率下降到初始闪烁效率的75%时,向10 ml 闪烁溶液中加入稀释剂的 ml 数(见表2)。毫无疑问,那些对闪烁事件起严重破坏作用的物质就叫作猝灭剂。目前,猝灭剂是实验中的主要问题之一。这一问题将在第六章作进一步的讨论。

表 2 使闪烁效率下降25%向10ml 甲苯/PPO 溶液中加稀释剂的量

稀 释 剂	加 入 量(ml)
邻-氟代甲苯	10
氟代苯、矿物油	6.5
环己烷、对-氟代甲苯、甲基环己烷	5
己烷、双环己基	6
氟代环己烷、甲基硼酸酯	4.5
1,4-二氧六环	4
1,1-二甲氧基乙烷	3.5
环己烷	1.5
甲醇、乙醇、丁醇、环己醇	1
噻吩	0.5

4. 溶剂纯度

在闪烁溶剂中，只要含有极低浓度的猝灭剂，就会对闪烁效率产生极大的影响。因此，我们要特别注意必须获得高纯度的溶剂。最常见的猝灭剂之一是溶解在溶剂中的氧。实验者如果要做一个高精度的试验，所用溶剂事先应当用通氮的办法，把溶解在溶剂中的氧置换出来。或者直接从市场上购买“无氧”溶剂，这也是很方便的。在市场上也出售“闪烁纯”级甲苯，但是，对于一般性的实验，那些“无硫”甲苯就能满足要求了。

二氧六环是最容易含有有害杂质(醋酸、乙醛、乙二醇乙酸酯及过氧化物)的一种溶剂，而向已提纯的二氧六环中加入抗氧化剂(0.01%丁基羟基甲苯)是有效果的。这种二氧六环必须在充氮或避光条件下保存。

5. 溶剂的其他指标

一个好的溶剂，要具备蒸气压小、冰点低以及在相应的光谱范围内光密度小等优良特性。其中最后一项，当闪烁溶液的体积不大(5~20ml)时，不是关键的，但若闪烁溶液的用量很大，例如在研究核粒子的大体积液体闪烁体或核医学中全身计数器用的闪烁体的情况下就必须考虑光密度了。现将对闪烁溶剂的各种要求简要地列在表3中。

表 3 对液体闪烁溶剂的一般要求

纯度级别适当
适用于多种待测样品
能有效地将激发能传递给溶质分子
在相应的光谱范围内光密度小
蒸气压低
冰点低
便宜

6. 其他溶剂

我们知道，除了用第四章表 6 中介绍的溶剂配制的混合液外，还可用其他一些溶剂配制成混合液。这些溶剂是对异丙基苯、对异丙基苯甲烷、苯甲醚、2-乙氧基乙醇、乙二醇、乙二醇乙基醚及二甘醇一乙醚等。采用这类溶剂的目的是为了最大限度地将水溶性样品与闪烁溶液相混合。通常，还向含水的混合液中加入萘，萘虽然是一种附加的溶剂，但它在样品、溶剂、溶质之间的能量传递过程中，却起着“桥梁”作用。近来，有人建议^[64]用苯并及乙腈作为溶剂，不过这些工作还处于实验阶段。

还有人认为，三乙基苯、十氢化萘、硅油及多烷基苯等这些物质的闪点较高，所以非常适合于用作大体积液体闪烁探测器的溶剂。

四、第一溶质

1. 光谱特性

我们所期望的溶质特性为：其发射光谱范围最好和光电倍增管的光谱响应范围能够一致。类似地，溶质发射光谱和它自己的吸收光谱很少重叠。海斯^[69]曾用相对脉冲幅度 (r. p. h) 作为评定这一特性的标准。由此看来，相对脉冲幅度和计数效率有关。显然，所作的这种分析，仅反映仪器的功能而已。伯克斯^[6,44]建议采用一个包括光谱匹配因子 m 在内的综合性比较强的比较方法。尽管这种方法的精度评定问题已超出本书的范围，但是，其中的 m 值却具有实用价值。读者假若对其严格的定义以及来源出处发生兴趣的话，可参阅本书所列的原始文献。

2. 能量传递

溶剂与溶质之间的能量传递效率 (f) 必须要高。经证明, 能量传递效率和溶质的浓度有关, 浓度大约在 $0.1 M$ (溶质浓度一般为 4 g/l) 时, 能量传递效率达到最大。即在该浓度下, f 值近似于 1; 溶质的荧光量子效率 q 也近似于 1。这里的 q 值等于发射的荧光量子数与初始受激溶质分子数的比值。

3. 其他要求

一个理想的溶质应当易于提纯, 具有化学稳定性及热稳定性。至于在一定温度范围内的溶剂中有适当的溶解度的问题, 以及在溶液中与各种不同类型样品具有通常的兼容性的问题, 显然是属于另一类要求了。

4. 猝灭作用

我们从图 3 中看到, 溶质浓度一旦超过某一值, 总效率反而下降。我们把这种现象称作自猝灭作用。因此在进行实验时, 应把自猝灭作用降至最小。利用其他方法使溶质具有抗猝灭作用的能力, 这在使用中也是对溶质的一个重要的要求。一般地讲, 具有短的荧光衰减时间的物质, 不易受猝灭作用的影响。现将对闪烁溶质的要求列在表 4 中。

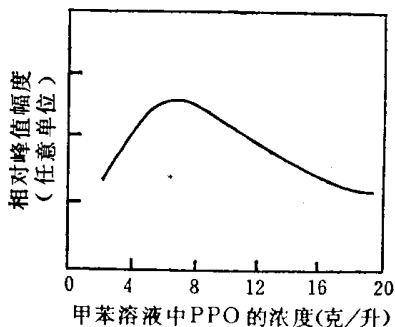


图 3 甲苯溶液中 PPO (g/l) 的浓度猝灭曲线