

D.L.霍罗克斯 著

液体闪烁计数技术 的应用

原子能出版社

APPLICATIONS OF LIQUID
SCINTILLATION COUNTING
DONALD L. HORROCKS
ACADEMIC PRESS New York
and London

1974

液体闪烁计数技术的应用

D.L. 霍罗克斯 著

黄显太 译

沈 同 梁保胜 校

原子能出版社出版

(北京2108信箱)

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

☆

开本787×1092 1/32·印张 13¹/₈ 字数 291千字

1981年6月第一版·1981年6月第一次印刷

印数 001—1500·统一书号: 15175·236

定价: 1.60元

内 容 简 介

全书分十八章。第二至第四章围绕使用液体闪烁计数技术探测放射性核素产生的各种不同类型粒子的问题，介绍了液体闪烁计数技术的理论、液体闪烁体溶液组分的选择、液体闪烁计数器和光电倍增管的发展。第五章专门介绍了液体闪烁计数技术对各种核辐射的探测问题。第六至第十章介绍了与液体闪烁计数技术有关的一些问题，如样品制备、猝熄校正等。第十一至第十七章分别介绍了液体闪烁计数技术在双标记计数、化学发光、生物发光、放射免疫分析、契伦科夫计数、脉冲形状甄别、流体池计数和大体积计数器等七个方面的应用。

本书可供从事核物理实验、放射性核素应用工作的技术人员，尤其是对闪烁探测技术感兴趣的科学技术人员以及大专院校有关专业师生参考。

前 言

十年前，出版了一本唯一和液体闪烁计数技术有关的参考书[《闪烁计数的理论和实践》伯克斯 (Birks) 著, Pergamon Press, Oxford, 1964]。在此以后，又出版了几本卓越的关于液体闪烁计数技术的会议文集和论文集。由于这些书籍是会议期间和座谈讨论中发表的对某些方面特别感兴趣的研究论文，常常不能概括液体闪烁计数技术的全貌，因此，为把这一时期内液体闪烁计数技术所取得的许多新成就反映出来，似有必要专写一书。

本书开头讨论液体闪烁计数技术的理论(第二章)，液体闪烁溶液组分的选择(第三章)和液体闪烁计数器与光电倍增管的发展(第四章)。随后讨论用液体闪烁技术对放射性核素所产生的各种不同类型粒子的探测和测定问题(第五章)。

样品制备技术(均相和非均相)及其有关问题，是与专列为一章的氧化技术一起来介绍的(第六章和第七章)。书中详细叙述了几种计数瓶的重要性及它们的差别(第八章)，并讨论了本底的主要来源以及减少本底的问题(第九章)。同时也仔细考察了计数样品中产生猝熄的原因和对样品内各种猝熄的监测、校正方法(第十章)。

书中对液体闪烁技术的几种特殊应用作了介绍，包括双标记计数(第十一章)、化学发光和生物发光(第十二章)、

放射免疫分析（第十三章）、契伦科夫计数（第十四章）、脉冲形状甄别（第十五章）、流体池计数（第十六章）以及大体积计数器（第十七章）。为使核计数技术得到精确、可靠的测量数据，最后还专列了一章写统计估量（第十八章）。

当然，写一本书是不可能把所有液体闪烁计数技术的应用都包括进去的。液体闪烁计数技术已在生物学、医学、环境和宇宙空间科学、化学、物理学及其它很多领域得到了广泛的应用。但对一个人来说，要通晓所有这些应用的情况，似乎是不可能的。近来，液体闪烁计数技术比较重要的应用之一，是它在放射免疫分析（RIA）试验中的应用。这次我们将这一应用也写进了本书。放射免疫分析的一个很大的趋势，是用于体外诊断，以确定人体功能的很多不正常现象。近几年来，液体闪烁计数技术在这方面的应用，已显著超过了其它方面。为此，并由于迫切需要可靠而精确的结果，用液体闪烁计数技术所做的放射免疫分析试验所具有的分辨极限和优点以及所遇到的困难，似乎是人们所希望了解的。著者希望本书能满足这些需要，并且对于已经使用或开始使用液体闪烁计数技术的人员来说，还是一本可靠的资料。

目 录

前 言

第一章 引 言	(1)
液体闪烁法的历史	(1)
第一台液体闪烁计数器	(2)
早期的闪烁溶质	(5)
早期其他人的贡献	(6)
过去出版的有关书籍	(9)
参考文献	(11)
第二章 基本过程	(16)
电离辐射与物质的相互作用	(16)
有机物质中的闪烁	(22)
吸收光谱	(22)
能量传递	(24)
溶剂-溶剂传递	(25)
溶剂-溶质传递	(26)
溶质-溶质能量传递	(29)
液体闪烁溶液中的能量传递	(29)
荧光	(30)
闪烁效率	(32)
计数效率	(38)
参考文献	(41)
第三章 闪烁体溶液	(44)

溶 剂	(44)
溶 质	(56)
对浓度的依赖关系	(58)
浓度猝熄的消 除	(64)
溶质溶解度的增 加	(69)
溶质的稳定 性	(71)
第二溶 质	(72)
一些常用的液体闪烁 体	(74)
参考文 献	(75)
第四章 液体闪烁计数器和光电倍增 管	(80)
脉冲相 加	(82)
标准方 式	(87)
样品处 理	(87)
样品猝熄校 正	(88)
数据计 算	(90)
光电倍增管	(90)
光阴极	(90)
倍增极	(95)
每个入射电子产生的次级电子 数	(97)
阳 极	(100)
影响光电倍增管的其它因 素	(103)
参考文 献	(104)
第五章 粒子计数 技术	(106)
对不同辐射的响 应	(106)
对 β 辐射体的计 数	(110)
对其它电子辐射体的计 数	(112)
对 α 辐射体的计 数	(118)
对 γ 辐射体的计 数	(130)
中子-质 子计 数	(138)

对核裂变事件的计数	(143)
核应用	(145)
参考文献	(167)
第六章 样品的制备	(172)
直接溶解	(173)
增溶技术	(176)
非均匀样品	(185)
参考文献	(205)
第七章 氧化技术	(216)
湿法氧化	(216)
干法氧化	(217)
静态燃烧	(217)
动态燃烧	(221)
参考文献	(229)
第八章 计数瓶	(233)
参考文献	(243)
第九章 本底	(246)
噪声	(246)
光串扰和气体放电	(248)
契伦科夫辐射和宇宙辐射	(249)
天然放射性	(251)
化学发光	(254)
光致发光	(256)
参考文献	(257)
第十章 猝熄校正方法	(258)
猝熄监测方法	(260)
恒定计数效率的方法	(273)
参考文献	(277)
第十一章 双标记计数	(281)

同时测定.....	(281)
不同的粒子发射.....	(281)
不同的半衰期.....	(283)
不同的计数方法.....	(286)
不同的衰变方式.....	(287)
^{14}C - ^3H 双标记.....	(288)
标记放射性核素的分离.....	(293)
参考文献.....	(293)
第十二章 化学发光和生物发光	(294)
基本过程.....	(294)
化学发光.....	(295)
化学发光和液体闪烁计数.....	(298)
溶质的影响.....	(303)
温度的影响.....	(304)
化学发光的探测.....	(305)
液体闪烁体中引起化学发光的原因.....	(309)
减少化学发光的方法.....	(311)
生物发光.....	(312)
参考文献.....	(315)
第十三章 放射免疫分析(RIA)	(317)
参考文献.....	(322)
第十四章 契伦科夫计数	(323)
契伦科夫效应.....	(323)
契伦科夫计数效率.....	(325)
猝熄效应.....	(329)
参考文献.....	(337)
第十五章 脉冲形状甄别	(339)
脉冲形状甄别电子学线路.....	(343)
性能.....	(345)

应用.....	(346)
脉冲形状甄别的限制.....	(351)
参考文献.....	(353)
第十六章 流体池计数.....	(357)
不连续流体池.....	(357)
连续流体池.....	(358)
两相流体池.....	(359)
单相流体池.....	(361)
流体池在氚水测量中的应用.....	(362)
参考文献.....	(365)
第十七章 大体积计数器.....	(367)
全身计数器.....	(367)
其它方面的应用.....	(373)
对溶剂的要求.....	(374)
参考文献.....	(374)
第十八章 统计估量	(377)

第一章 引言

有机溶液受核辐射激发引起荧光这一事实被揭示不久，一些有远见的人们便看出了液体闪烁计数技术的发展趋势。有效的闪烁溶液和符合计数器的迅速发展，开辟了整个生物学放射性示踪的领域。在液体闪烁计数器出现之前， ^{14}C 是以固体（碳酸钡）或气体（二氧化碳）形式进行计数的，这使 ^{14}C 的数量测量存在很多问题。对于 ^3H ，除了以气体形式进行计数外，用其它方式测量几乎是不可能的。

内部样品计数技术提高了对低能 β 辐射体（特别是对 ^3H 和 ^{14}C ）的测量灵敏度。然而，当研究人员寻求降低探测极限和把各种试样引入闪烁体溶液中时，又碰到了很多新问题。

现代的液体闪烁计数器和先进的样品制备技术，使液体闪烁技术完全超过了这方面的早期工作人员最乐观的预计。现在，人们先把大量的水加到液体闪烁体系里，使它变成乳浊液，然后直接进行计数。这种方法的灵敏度对氚水来说可达 10^{-12} 居里。

液体闪烁法的历史

早在1937年，德国教授卡尔曼（H.P.Kallmann）曾注意到某些有机物质在紫外光下会发出荧光〔1〕。他曾在暗室中观察到衣服缝里的物质所产生的荧光。他的研究工作被第二次世界大战所中断。在战争末期，他把萘做成足够大的晶

体,此晶体能够探测 α 、 β 和 γ 射线。由于需要体积大、尺寸和形状又能任意改变的探测器,1947年卡尔曼曾指出,某些溶有溶质的芳香族溶剂在受到核辐射时,是一种有效的闪烁源^[2]。

在1949—1950年期间报道的三篇文章,清楚地论证了有机溶液能够用作闪烁计数器。1950年,卡尔曼把茛、唑啉、菲和蒽的甲苯和二甲苯溶液当作闪烁探测器^[3]。阿格诺(Ageno)和他的同事们在罗马用萘的二甲苯溶液,记录了 α 、 β 和 γ 射线^[4]。雷诺兹(Reynolds)和他的同事们在普林斯敦介绍了配有对联三苯的苯和二甲苯溶液的计数器的符合计数方法,并指出它的效率与萘晶体一般高^[5]。早期其他人的一些工作,已为霍夫施塔特(Hofstadter)和他的同事们^[6]及贝尔彻(Belcher)^[7]所报道。

第一台液体闪烁计数器

早期的液体闪烁计数器,多数是基于测量单支光电倍增管(MPT)的阳极电流与放射性水平的函数关系。1950年,雷诺兹和他的同事们发表了符合液体闪烁计数器的研究成果。他们已把此种仪器发展为用定标器来记录放射性强度^[5]。这种简单的且有发展前途的仪器的方框图如图1-1所示。

1952年,贝尔彻在伦敦^[7],海斯(Hayes)及其同事们^[8]在新墨西哥州洛斯阿拉莫斯发表文章,介绍了改进的单支光电倍增管计数器。这种计数器被用来测量单一脉冲(计数)并能用来鉴别与激发有机闪烁体的粒子能量直接有关的脉冲幅度。贝尔彻的和洛斯阿拉莫斯的计数器的简图分别如图1-2和图1-3所示。单支光电倍增管计数器不适用

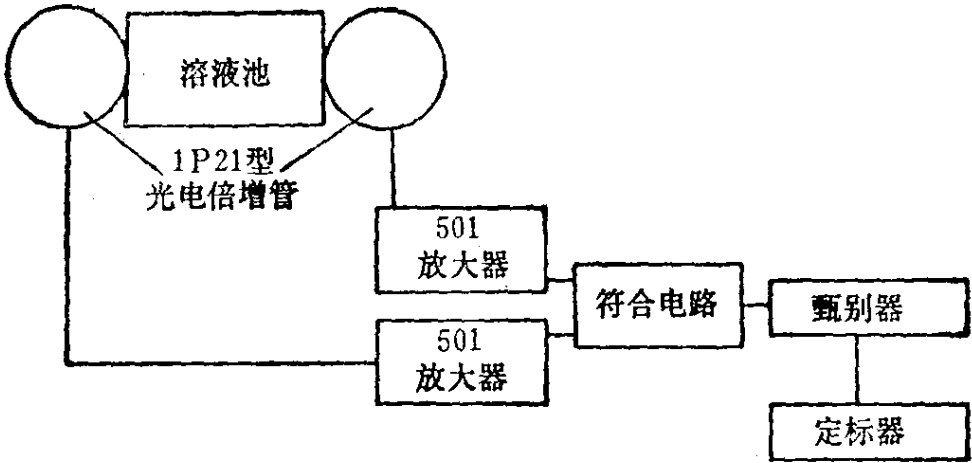


图 1-1 雷诺兹和他的同事们设计的符合计数器[5]

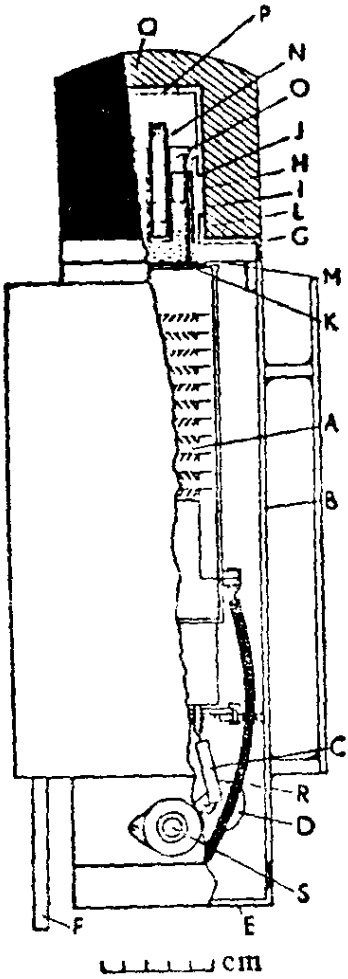


图 1-2 贝尔彻介绍的
单支光电倍增管计数器[7]
A为5311型光电倍增管；B为黄铜圆筒盒；C为电阻回路；D为输出电容器；E为黄铜帽；F为支柱；G、K为黄铜环；H为套筒；I为圆筒池；J为紧固硬铝套筒；L为液体闪烁体；M为夹子；N为玻璃样品管；O为抛光硬铝外壳；P为遮光黄铜帽；Q为铅屏蔽；R为无屏蔽电缆；S为二芯插头。

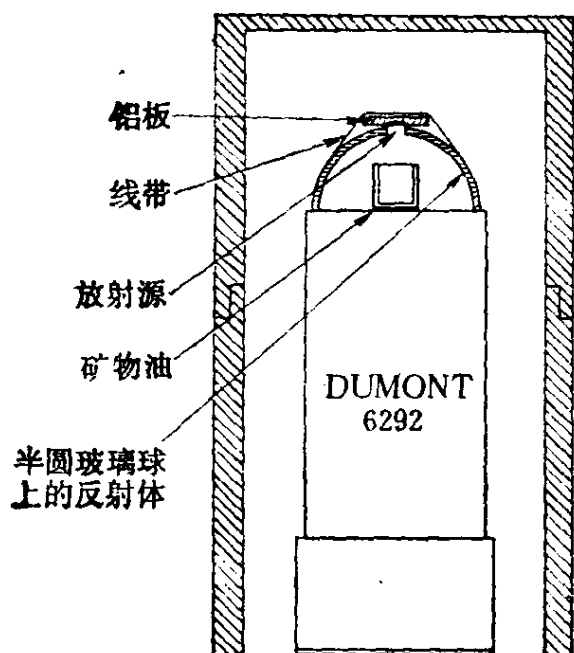


图 1-3 海斯和他的同事们在评价闪烁体溶质时所使用的液体闪烁计数器〔8〕

于低能 β 辐射体（即 ^3H ）的计数。因为光电倍增管本身产生的计数（噪声和本底）非常高。

图1-4是希伯特(Hiebert)和瓦茨(Watts)〔9〕在美国原子能委员会的洛斯阿拉莫斯科学研究所研制的符合液体闪烁计数器的早期市售仪器的原型。大约在同一时期，阿诺德(Arnold)〔10〕在芝加哥大学也研制出了类似的符合型液体闪烁计数器。

伊里诺斯州唐纳斯格罗夫派克仪器公司看到了液体闪烁计数技术有很大的发展趋势，在瓦茨和希伯特设计

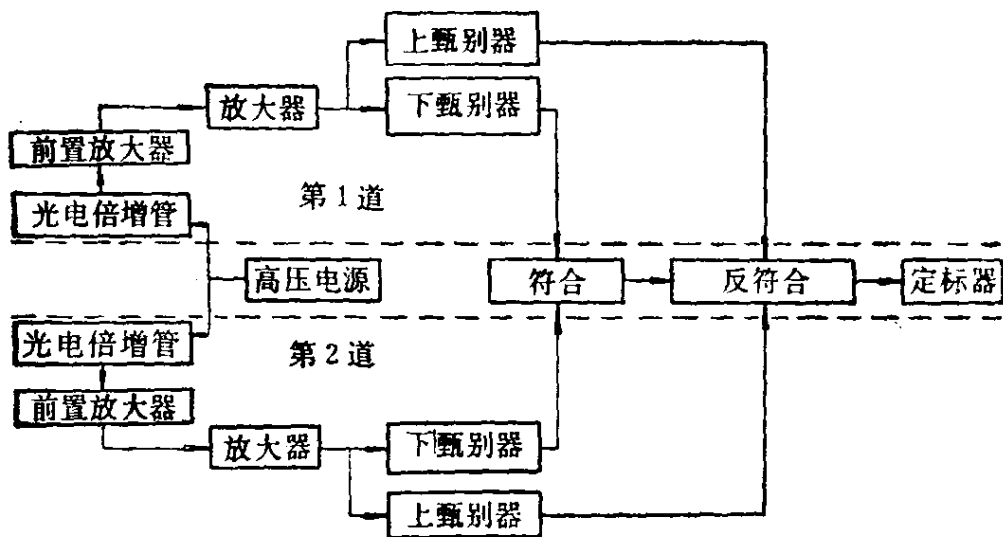


图 1-4 洛斯阿拉莫斯计数装置（1952）方框图〔9〕

出仪器原型之后，他们承担了第一台市售液体闪烁计数器的试制任务。此后，第一台计数器是由勒罗伊（Leroy）和他的同事们在芝加哥大学阿贡癌症研究医院装配成功的〔11〕。

液体闪烁计数器对于 ^3H 、 ^{14}C 和本底的计数效率以及逐年发展情况如表1-1所示。从表可以看出，随着仪器设计的更新和新型光电倍增管的发展，这种改进是逐步的。

表1-1 液体闪烁计数器性能的发展

年 代	^3H		^{14}C	
	计数效率 (%)	本 底 (计数/分)	计数效率 (%)	本 底 (计数/分) ^{a)}
1954年	10	80	75	60
1962年	25	55	80	30
1964年	40	30	85	25
1969年	60	20	90	16
1972年	65	18	97	11

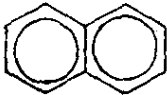
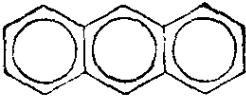
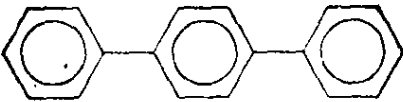
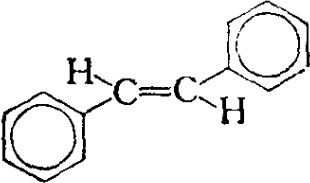
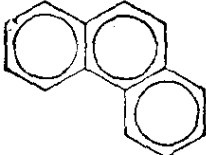
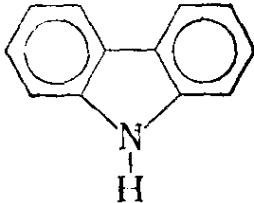
a) 本底是在大于 ^3H 最大能量值下测量的，总的本底应是 ^3H 本底与本栏本底之和。

早期的闪烁溶质

最早的有机闪烁体是采用晶体的形式。随着对晶体认识的合乎逻辑的发展，早期的液体闪烁体用了结晶物质的溶液，其中的一些化合物列于表1-2。

海斯和他的同事们，在洛斯阿拉莫斯对闪烁溶质所做的卓越而及时的工作是一项十分有益的研究工作〔12-15〕。他们

表1-2 早期研究者所发现的能做成单晶或溶在芳香烃溶剂中能发闪光的一些有机化合物

化合物	结构式
萘	
蒽	
对联三苯	
反芪	
菲	
咔唑	

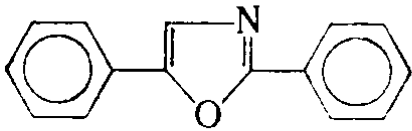
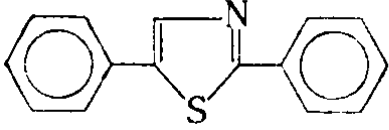
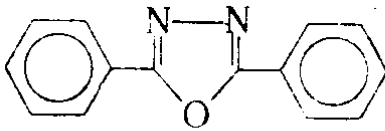
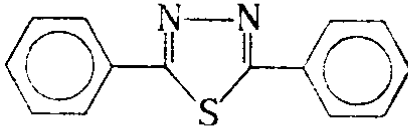
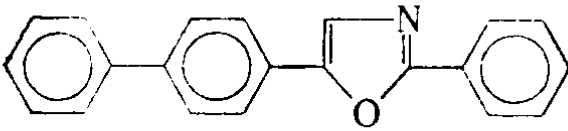
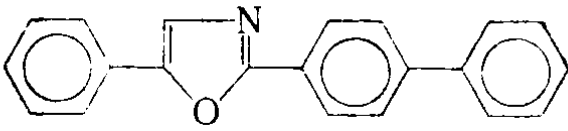
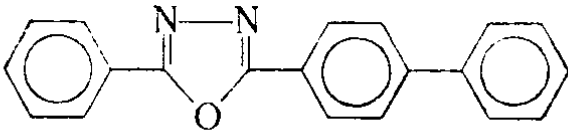
差不多评价了数百种用于液体闪烁计数的有机化合物，其中大多数依然是20年来最好的闪烁溶质。

表1-3仅列出了氧氮杂茂和氧二氮杂茂系列化合物中的一小部分，其中PPO依然是用得最广泛的闪烁溶质。

早期其他人的贡献

对液体闪烁计数技术的发展做出贡献的人相当多，不可

表1-3 作为溶质溶于甲苯中的几种化合物的相对闪烁效率

化合物	普通名称或缩写符号	相对闪烁效率 ^{a)}
	对联三苯	94
	PPO	100
	—	22
	PPD	87
	—	<0.2
	PBO	114
	PBO	114
	PBD	120

a) 以 3 克/升PPO的甲苯溶液为100。

能在本书内一一提及，遗憾的是，由于篇幅有限，不得不把一些应该提及的人省略掉了。然而，对于他们早期工作的一些独特见解，有必要在这儿提及。

斯旺克（Swank），巴克（Buck）及其同事们在（美国原子能委员会）阿贡国立研究所测量了溶液里有机闪烁体