

目前国内的几种新有机闪烁体

冯宗游

(国营 262 厂)

本文介绍了目前国内几种新有机闪烁体及其性能测试结果。其中包括如何使用这些材料制备液体闪烁体。

关键词 有机闪烁体, 第一闪烁体 (BzOB, Bu-BzOB, Bu-PBD), 第二闪烁体 (DM-POPOP, Bu-PDPDP, PyBD, PyDPDPy)。

十多年来, 随着国内液体闪烁计数技术在各个领域应用的迅速发展, 南开大学已研制出我国过去空缺的几种有机闪烁体, 其种类、性能测试结果和使用情况介绍如下。

一、几种新有机闪烁体及测试结果

1. 几种新有机闪烁体 见表1。

2. 第一闪烁体的性能测试结果

(1) 最佳浓度及探测效率比较 以德国进口的 b-PBD 作 Bu-PBD 的标准参照物, 并与其它几种作相对比较。

在测量瓶中加入 10 ml 溶剂, 放射源和第一闪烁体, 测计数率并换算成探测效率, 结果如图 1。实验表明在二噁烷中 Bu-PBD 的最佳浓度为 8—10 g/l。在最佳浓度时的探测效率和德国 b-PBD 相同。这表明它的探测效率和自猝灭性能良好。Bu-PBD 在甲苯中的最佳浓度为 6—7 g/l。

BzOB 在甲苯中的最佳浓度为 6—7 g/l。

Bu-BzOB 在二噁烷及甲苯中的最佳浓度分别 15 g/l 和 8—10 g/l。在这两种溶剂中最佳浓度时的效率都不同程度地优于 Bu-PBD, 浓度猝灭轻微。

同时, 从图 1 知, 以上各新有机闪烁体的探测效率都优于常用闪烁体中的最佳者 PBD。

(2) 发光效率和光谱匹配 为比较不同有机闪烁体的发光效率, 在只含第一闪烁体的 10 ml 闪烁液中加入 0.4 g/l POPOP 使其发射光谱相同, 这时所测得的效率主要取决于第一闪烁体的发光效率, 结果见表 2。表

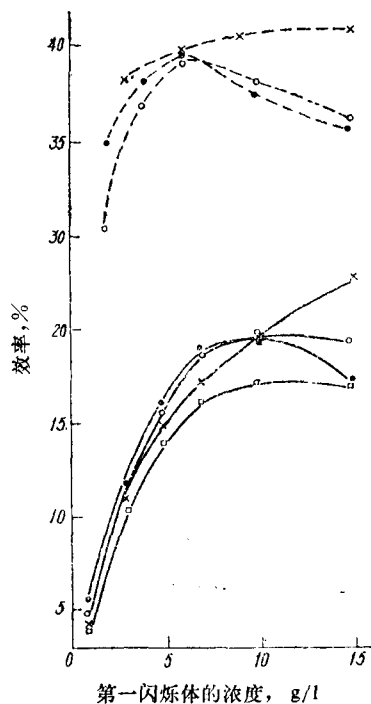
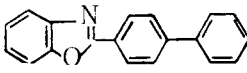
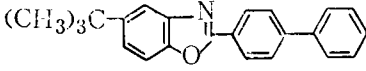
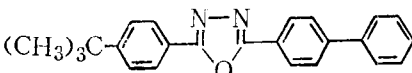
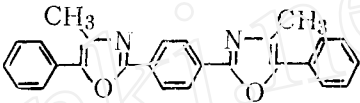
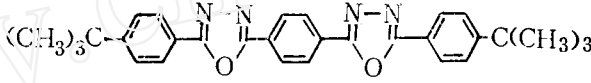
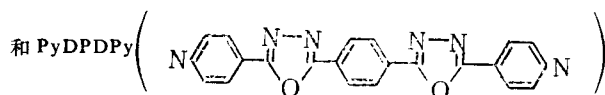
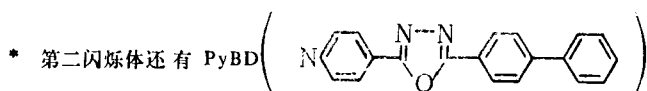


图 1 第一闪烁体的最佳浓度和探测效率比较

溶剂: ——二噁烷(A. R.); ---甲苯(C. P.); 仪器: FJ-353, ×——Bu-BzOB, ●(上)——BzOB, ○——Bu-PBD, ●(下)——b-PBD(德国); □——PBD。

表 1^[1] 闪烁体的化学结构和物理常数

类 别	缩 略 名 称	化 学 结 构			
第 一 闪 烁 体	BzOB				
	Bu-BzOB				
	Bu-PBD				
第 二 闪 烁 体	DM-POPOP				
	Bu-PDPDP				
类 别	紫外吸收光谱, $\lambda_{max}, \text{\AA}$	荧光发射光谱 $\lambda_{max}, \text{\AA}$	溶解度(室温) g/l	熔 点 °C	颜 色
第一闪烁体	3130	3700	78/甲苯	139—141	无 色
	3200	3710	181/甲苯	134—135.5	淡 粉 色
	3050	3660	105/甲苯	135—136	无 色
第二闪烁体	3650	4270	3/甲苯	231—232	淡黄绿色
	3300	3820	0.7/甲苯 0.5/二甲苯	320	无 色



中“加 0.4 g/l POPOP”一栏的数据表明 TP、PBD、Bu-PBD 和 BzOB 等的发光效率基本接近，唯 PPO 较差。

第一闪烁体与光电倍增管光谱匹配是否良好，主要靠加入第二闪烁体后探测效率的变化来判断。若它与光电倍增管匹配不良，则加入第二闪烁体后效率就会提高；否则就会降低。在 10 ml 溶剂中加入第一闪烁体、标准源、测得效率后，再加 0.4 g/l POPOP 复测，结果见表 2“效率”栏下的加 0.4 g/l POPOP 和不加 POPOP 两项的数据。数据表明除 TP 和 PPO 外，PBD、Bu-PBD、BzOB 和 Bu-BzOB 与光电倍增管的光谱匹配基本良好。

表 2 几种第一闪烁体的发光效率和光谱匹配

第一闪烁体	浓度*, g/l	效 率, %	
		不加POPOP	加0.4 g/l POPOP
TP	6	38.6	49
PPO	4	39	42
PBD	5	46	47
Bu-PBD	7	49.4	47.2
BzOB	7	44.4	46
Bu-BzOB	13	45	44

* TP为最大浓度,其它为最佳浓度。
 溶剂:对-二甲苯(C.P.);
 标准源:³H-正十六烷(1.41 × 10⁴dpm);
 仪器:FJ-2101。

(3) 抗猝灭性质 以四氯化碳作化学猝灭剂,在第一闪烁体的甲苯溶液中加入定量的四氯化碳,测效率,然后再加同量的四氯化碳测效率,类推数次后,以相对效率为纵座标,以猝灭剂的浓度为横座标在半对数纸上作图,在一定范围内呈直线,直线斜率越小,表示液体闪烁体的抗猝灭性越强。由图中的半猝灭值 $C_{1/2}$ 知,这六种第一闪烁体对四氯化碳抗猝灭性强弱的顺序是: Bu-BzOB > BzOB > Bu-PBD > PBD > PPO > TP。新闪烁体的抗猝灭性都数倍于几种常用闪烁体,所以新闪烁体的这一性能也是良好的。

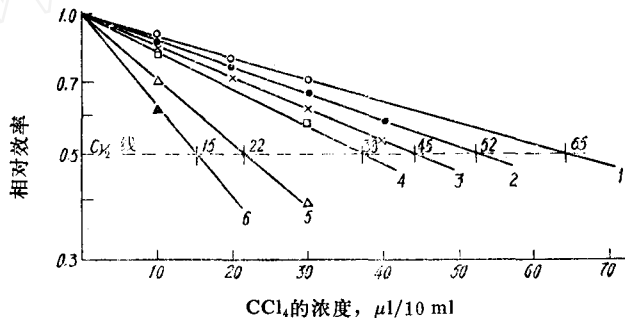


图 2 几种第一闪烁体的抗猝灭性比较

溶剂: 甲苯(C. P.); 仪器: FJ-2101; 标记物: ³H-正十六烷(1.4 × 10⁴ dpm)。1—Bu-BzOB(15 g/l); 2—BzOB(6 g/l); 3—Bu-PBD(6 g/l); 4—PBD(5 g/l); 5—PPO(4 g/l); 6—TP(6 g/l)。

3. 第二闪烁体的性能测试

(1) 浓度-效率的比较 在 Bu-PBD 的甲苯溶液中按递增量加入第二闪烁体, 测量效率, 结果如图 3。图 3 表明 Bu-PDPDP 在最佳浓度时的效率与 POPOP 相同, 并且浓度猝灭轻微。其最佳浓度为 0.2—0.3 g/l 甲苯。PyBD 在最佳浓度时的效率与前二者接近, 但浓度猝灭较严重。最佳浓度为 0.4 g/l 甲苯。DM-POPOP 和 PyDPDPy 在最佳浓度时的效率较差, 而且浓度猝灭严重。DM-POPOP 的效率较低, 可能由于与光电倍增管的光谱匹配不良和自身黄绿色所引起的颜色猝灭的结果。它的最佳浓度为 0.2—0.3 g/l。

(2) 抗猝灭性质 在 Bu-PBD 的甲苯溶液中加入第二闪烁体, 然后按图 2 的方法进行实验, 并作图得图 4。图反映出 PyBD、Bu-PDPDP 和 DM-POPOP 的抗猝灭性与 POPOP 的抗猝灭性基本相近。

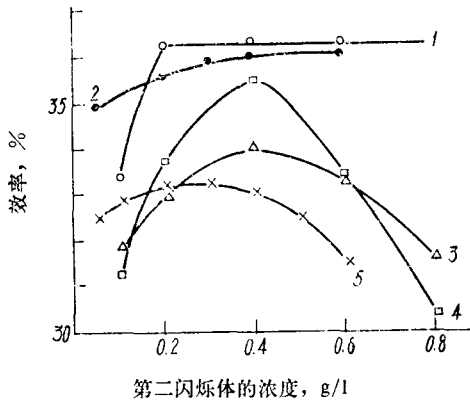


图 3 第二闪烁体的浓度-效率比较
 溶剂: 甲苯(C. P.)经干燥和分馏; 仪器: FJ-353; 标记物: ³H-正十六烷(2.0 × 10⁴ dpm).
 1—Bu-PBD(7 g/l) + Bu-PDPDP; 2—Bu-PBD(7 g/l) + POPOP; 3—Bu-PBD(7 g/l) + PyDPDPy; 4—Bu-PBD(7 g/l) + PyBD; 5—Bu-PBD(7 g/l) + DM-POPOP.

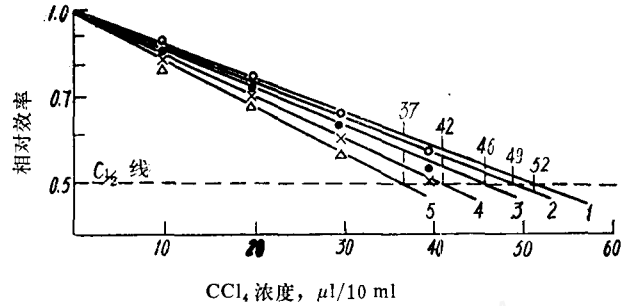


图 4 第二闪烁体的抗猝灭性比较
 溶剂: 甲苯(C. P.)经干燥和分馏; 标记物: ³H-正十六烷(2.0 × 10⁴ dpm); 仪器: FJ-353. 1—Bu-PBD(7 g/l) + POPOP(0.1 g/l); 2—Bu-PBD(7 g/l) + PyBD(0.4 g/l); 3—Bu-PBD(7 g/l) + DM-POPOP(0.2 g/l); 4—Bu-PBD(7 g/l) + Bu-PDPDP(0.4 g/l); 5—Bu-PBD(7 g/l) + PvDPDPy(0.3 g/l).

二. 如何制备符合测量要求的液体闪烁体

液体闪烁计数的首要问题就是液体闪烁体的制备。它的性能直接关系到所要得到的测量结果, 但其性能又受其中各种因素的影响, 为此, 先将影响液体闪烁体性能的各因素作一概述。

1. 影响探测效率高低的因素

(1) 第一闪烁体 以测得的 PPO 的效率为 1, 把在同种溶剂中测得的其它闪烁体的效率换算成 PPO 效率的相对效率, 用相对效率和溶剂作图得图 5。它表明在同种溶剂中不同闪烁体的效率高低的不同的。在二噁烷中效率差异较大, 在烷基苯中则差异较小。

(2) 第二闪烁体对效率的影响 在液体闪烁体中加入第二闪烁体, 是为了通过改善第一闪烁体与光电倍增管的光谱匹配来提高效率, 但对二者本来就相匹配的第一闪烁体, 则不必加第二闪烁体, 否则反而会降低探测效率。表 2 的数据就说明了这个问题。

(3) 萘对效率的影响 若以只含第一闪烁体的闪烁液的效率为 1, 再加入 10% 的萘, 把二次测得的效率换算成无萘时效率的相对效率, 用相对效率和溶剂作图得图 6。图 6 表明, 在第一闪烁体的二噁烷溶液中加入 10% 的萘可把 PPO 的效率提高一倍多。但在甲苯中, 加萘对 PBD 的效率没有贡献, PPO 的效率只提高 10%, 而 TP 的效率反而下降, 所以 TP 的甲苯闪烁液中禁忌用萘, 但在对-二甲苯中萘仍适用。

(4) 溶剂的影响 并非所有溶剂都可作液体闪烁体的溶剂。闪烁溶剂首先要求它对能量的转换效率要高, 并要对其中的组分有足够的溶解度。图 1 Bu-BzOB 用甲苯作溶剂的效率两倍于用二噁烷作溶剂的效率, 就突出反映了不同溶剂的能量转换效率对探测效率的影响。

2. 影响抗猝灭性的因素

(1) 第一闪烁体 它是影响液体闪烁体抗猝灭性强弱的主要因素。图 2 说明了六种第

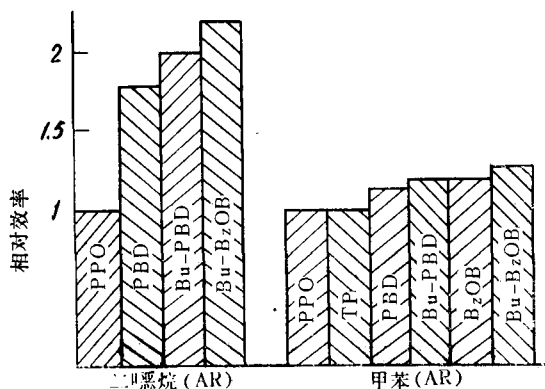


图 5 同种溶剂中不同第一闪烁体的探测效率比较
仪器: FJ-353; 标准源: ^3H -正十六烷(2.0×10^4 dpm)。

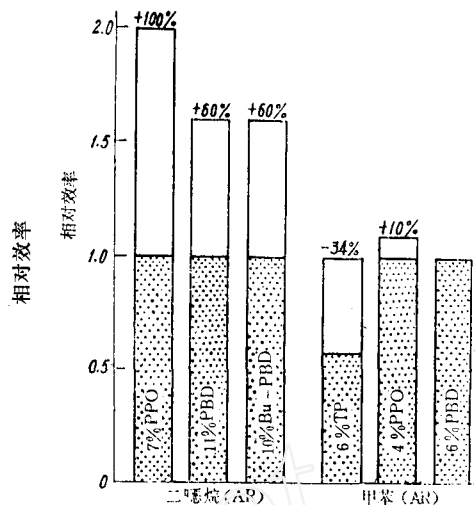


图 6 萘对探测效率的贡献
仪器: FJ-210; 标准源: ^3H -正十六烷(1.4×10^4 dpm)。
图中阴影部分为不加萘的效率; 白色部分为加 10% 萘后提高(+)或降低(-)的效率。

一闪烁体抗猝灭性强弱的差别。

(2) 第二闪烁体和萘 用图 2 的方法对图注中三种液体闪烁体作猝灭实验并作图得图 7。图中的 $C_{1/2}$ 值表明第二闪烁体和萘的加入可提高液体闪烁体的抗猝灭性质。此外, 抗猝灭性与仪器的灵敏度有关, 所以不同仪器作出的同一闪烁液的 $C_{1/2}$ 值是不同的, 因此抗猝灭性比较要在同一仪器上进行。

3. 影响其它性质的因素

(1) 对水溶性质的影响 它主要取决于所用溶剂。对含水样品一般用二噁烷作溶剂(溶水量约为溶剂体积的 1/5)。有时为获得既可溶于水, 又具有较高效率的液体闪烁体, 常采用混合溶剂, 如根据实验中对溶水量大小的不同要求, 用甲苯或二甲苯等与二噁烷等溶剂以不同的比例混合。国外使用含 Triton X-100^[2,3]的液体闪烁体。

(2) 对测量温度的影响因素 除常温测量外, 有时为获得光电倍增管的低噪声等要求, 测量要在低温下进行。这就涉及液体闪烁体的测量温度。它主要取决于溶剂的冰点及闪烁体的溶解度。冰点在 0°C 以下的烷基苯及溶解度较大的闪烁体(除 TP 外) 合用均可用于低温或常温测量, 而有 TP 或二噁烷任一个参加的液体闪烁体一般用于常温测量。

综上所述, 影响液体闪烁体效率的因素有第一、二闪烁体、萘及溶剂四种成份。其中第一闪烁体和溶剂的影响最大。对二噁烷而言, 萘对效率的影响也很突出, 但对烷基苯则没有明显作用。影响抗猝灭性的因素有第一、二闪烁体及萘三种成份。尽管第二闪烁体和萘在烷基苯作溶剂时对效率没有明显贡献, 但若为提高闪烁液的抗猝灭性, 其中仍须加这

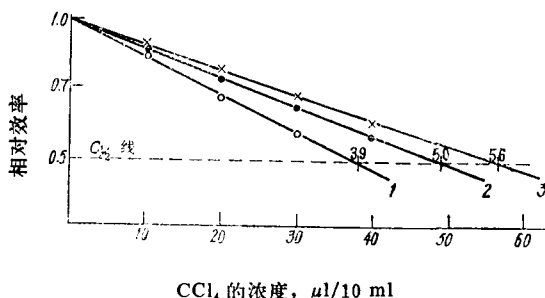


图 7 POPOP 和萘对抗猝灭性的影响
溶剂: 甲苯(C. P.); 仪器: FT-353; 标准源: ^3H -正十六烷(2.0×10^4 dpm)。1—Bu-PBD(6 g/l); 2—Bu-PBD(6 g/l) + POPOP(0.1 g/l); 3—Bu-PBD(6 g/l) + POPOP(0.5 g/l) + 萘(100 g/l)。

两种成份(禁忌在甲苯中 TP 与萘合用)。若实验要求高效率、耐强猝灭的液体闪烁体, 首先应选用效率较高和抗猝灭性较强的第一闪烁体, 并采用其最佳浓度范围的最大浓度; 同时加入第二闪烁体和萘, 进一步提高效率和抗猝灭性; 第三, 如果样品是脂溶性的还可采用甲苯等高效溶剂。凡适用于高效和耐强猝灭样品的闪烁液, 当然也适用只要求高效而不需耐强猝灭的样品, 但对这种要求, 一般可省去第二闪烁体和萘。此外, 对无猝灭或弱猝灭样品也可用 TP 加 POPOP 和萘, 其效率可与 PBD 相比。对中等效率和抗猝灭样品, 可用 PPO、第二闪烁体和萘组合, 并根据水溶、脂溶和测量温度等要求选用适当的溶剂, 对猝灭因素的影响除以上一般处理方法外, 还可采用道比法。这就是如何根据测量样品对效率高, 抗猝灭性强弱及是否水溶等要求制备合适的液体闪烁体应考虑的因素和解决的方法, 但可灵活掌握。

4. 液体闪烁体一览表 根据本文实验结果, 将新有机闪烁体制备的液体闪烁体组成及适用范围列入表 3。

表 3 液体闪烁体一览表

编号	组 成*	透 用 范 围
1	8—10g Bu-PBD + 0.4g POPOP + 100—110g 萘 / l 二噁烷(A.R.)	含水样品, 强猝灭, 0°C 以上或室温
2	13—15g Bu-BzOB + 0.3—0.4g POPOP + 100—110g 萘 / l 二噁烷(A. R.)	含水样品, 强猝灭, 0°C 以上或室温
3	6—7g Bu-PBD + 0.5 g POPOP + 70—90g 萘 / l 甲苯(A. R.)	脂溶样品, 强猝灭, 室温或低温
4	5—6g BzOB + 0.3g POPOP + 70—90g 萘 / l 甲苯(A.R.)	脂溶样品, 强猝灭, 室温或低温
5	8—10g Bu-BzOB + 0.5g POPOP + 70—90g 萘 / l 甲苯(A.R.)	脂溶样品, 强猝灭, 室温或低温

- * 1. 若以对-二甲苯作溶剂(A. R.), 闪烁材料的组成与甲苯中的组成相近时, 探测效率比甲苯作溶剂时略高些;
2. Bu-POPOP 可代替 POPOP, 唯其浓度比 POPOP 相应少 0.1g/l。

上述表中的各液体闪烁体的效率比常用闪烁体组成各种液体闪烁体的效率都有不同程度的提高, 特别是其抗猝灭性大大超过常用闪烁体组成的各液体闪烁体的抗猝灭性。

三、结 语

几种新的第一有机闪烁体的探测效率、抗猝灭性和溶解度都优于过去国内常用的几种第一闪烁体, 特别是抗猝灭性和溶解度更为突出, 是目前国内较理想的闪烁体。第二闪烁体以 Bu-PDPDP 为最佳, 效率和抗猝灭性与上海的 POPOP 相同。文中还对制备液体闪烁体的一般考虑因素、处理方法及用新有机闪烁体制备液体闪烁体的最佳组成等问题作了概述。本文数据精度在 5% 以内。

参 考 文 献

- [1] 南开大学有机化学专业工农兵学员、教师, 化学通报, 3, 144, 1976.
[2] J. C. Turner, *Inter. J. Appl. Radiat. and Isotopes*, 19, 557 (1968).
[4] J. C. Turner, *ibid.*, 20, 499 (1969).

(编辑部收到日期: 1981 年 10 月 27 日)