

^{14}C 标记四碳烃色谱馏份比放射性的 放射-色谱闪烁计数法测量

张 毅 施孝通 尹元根

(中国科学院兰州化学物理研究所)

本工作中发展了一种制备色谱馏份自动控制仪与有机液体闪烁计数器联合技术——放射-色谱液体闪烁计数法。文中以 ^{14}C 标记四碳烃各个色谱馏份为例,详细介绍了这种比放射性的测量技术。该法可用于低浓度弱 β 辐射的测量,效率为 34%,同位素的稀释比允许高达 860 倍,平均偏差为 1.6%。

关键词 放射-色谱闪烁计数法,四碳烃, ^{14}C 标记,弱 β 辐射的测量。

一、引 言

^{14}C 作为示踪物在化学、生物化学、物理学、药理学等领域内都有较广泛的用途,因此,对 ^{14}C 放射性强度的测量是一个值得注意的问题。一般说来,从样品形式分,有固体(BaCO_3)^[1,2]、液体和气体^[3,4]三种。从测量原理分,有盖革计数法^[1,2],正比计数法^[3,4],闪烁计数法和静电计测量法^[5,6]。从测量状态,可分为静止法和流通法。 BaCO_3 样品的测量都是用盖革计数管在静态下进行的。但 BaCO_3 的制备手续繁琐,云母窗盖革计数管的计数效率低,并需用自吸收校正曲线来校正非线性关系。其它三种测量方法效率都比较高。60年代以来,气相色谱的飞跃发展对多组份混合物的分离提供了极大的方便。这三种方法大多可以和色谱相结合,使测定手续大为简化,加快了实验的进程,提高了准确性。过去文献上常采用流通正比计数法,但由于测定时间短,分析的精密度难以提高。六十年代初沈师孔等^[7]提出的色谱馏份静态盖革计数法解决了这一局限性,提高了放射性强度测量的准确性。但由于端窗盖革计数管测定效率低,还必须用放射性强度较高的示踪化合物。

本实验考虑到闪烁计数效率较高,而且可以在静态下达到很高计数,提出采用制备色谱自动控制仪和双道液体闪烁计数器联用的放射-色谱闪烁计数法,以解决高度稀释的低放射性强度示踪化合物多组份混合物的放射性测量问题。本工作是结合丁烯氧化脱氢示踪动力学研究进行的。其它 ^{14}C 示踪有机化合物按理也可以参照此方法进行分析 and 计量。

二、实 验 部 分

本实验所用的装置流程如图 1。

被检测的样品用六通阀或针筒进样,在长 10 米,涂有 30% 碳酸丙烯酯的色谱柱上进行分离,分离效果见图 2。

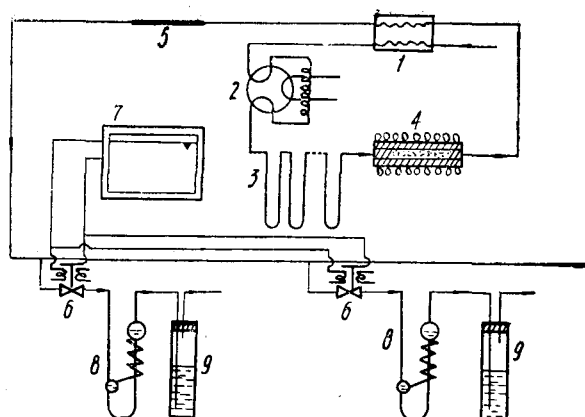


图 1 ¹⁴C 标记丁烯色谱馏份的比放射性测量流程示意图
 1—热导池检测器；2—六通进样阀；3—色谱柱；4—CoO 燃烧炉；5—稳流管；
 6—电磁阀；7—制备色谱自动控制仪；8—CO₂ 吸收器；9—Ba(OH)₂ 吸收瓶。

经色谱柱分离后的各馏份逐一进入氧化钴燃烧炉完全燃烧成 CO₂ 后，再到热导池进行检测。这些馏份由制备色谱自动控制仪^[8]分别收集到 5 个装有 5 毫升 CO₂ 吸收液的吸收瓶中。吸收完毕后，将 3 毫升吸收液移入 15 毫升闪烁液中，用闪烁计数器进行计数，此计数与相应的色谱峰之浓度相比，即可求得各样品的比放射性。

现将装置的主要部分及实验的主要步骤分述于下：

1. 二氧化碳吸收瓶 二氧化碳吸收瓶的结构如图 3 所示，瓶内装有 5 毫升 CO₂ 吸收

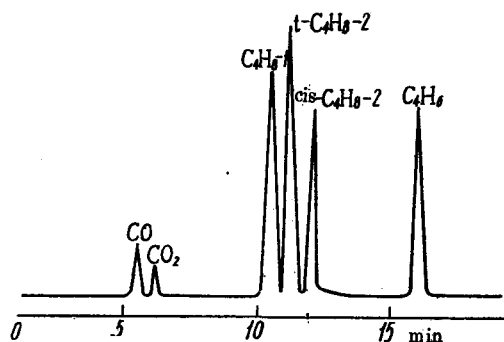


图 2 四碳烃馏份的色谱图

实验条件 载气：空气；柱前压：1.4 公斤/厘米²；担体：6201；色谱柱：
 $\phi 6 \times 1$ mm 不锈钢管，长 10 米；固定液：30% 碳酸丙烯酯；柱温：室温；
 流速：17.5 毫升/分；热导池电流：130 毫安；进样量：2 毫升。

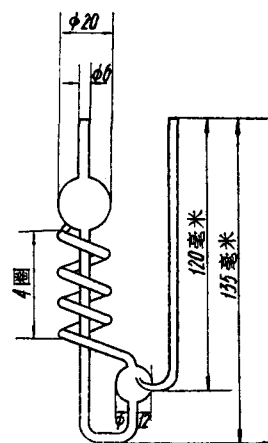


图 3 CO₂ 玻璃吸收瓶结构图

液。实验证明，经 CO₂ 吸收瓶吸收后，气流中的 CO₂ 含量在实验所用热导池检测器中检测不出来，在 Ba(OH)₂ 溶液中也并没有沉淀生成，可以认为该吸收液对 CO₂ 的吸收实际上是完全的。

2. 闪烁计数器 采用国营二六二厂生产的 FJ-353 型双道液体闪烁计数器。该仪器对

弱 β 射线的探测效率不低于 30%，性能稳定，重复性好。

3. 制备色谱自动控制仪 此仪器为兰州化学物理所设计^[8]，且已经使用考察与鉴定^[9]。该仪器在记录仪指示离基线 0.2 毫伏(满刻度 5 毫伏)时即使电磁阀动作，各馏份的收集率可达 90%。为克服操作中基线因电磁阀启闭及吸收液面变化导致的波动，在电磁阀的前面加上一段外径为 1.0 毫米、壁厚为 0.3 毫米、长 280 毫米的不锈钢毛细管稳流管，以稳定载气流速。

4. 吸收液与闪烁液 为使标记 CO_2 全部被捕获在闪烁液中，本实验用乙醇胺吸收 CO_2 ^[10]，此时会生成胺基碳酸盐(Amine Carbonate)沉淀。为了阻止胺基碳酸盐沉淀的产生，在乙醇胺中加入乙二醇独甲醚(体积比为 1:2)即可；同时在闪烁液中也加入了乙二醇独甲醚。

由于闪烁液存在着猝灭现象，因此，对溶剂的选择和闪烁体的纯度需要进行严格的控制。本实验选择 PPO(2,5 二苯基恶唑)为闪烁体，分析纯的甲苯为溶剂。闪烁液中，甲苯和乙二醇独甲醚的体积比为 2:1，同时在 1000 毫升的这种溶剂中加入 5.5 克 PPO，即配得实验所使用的闪烁液。

5. 标记丁烯试样的配制 正丁醇脱水制备丁烯的方法参见文献[11]，实验所用 ^{14}C 标记丁烯是用 ^{14}C 标记正丁醇与非标记正丁醇(体积比为 1:50)在 435°C 的 Al_2O_3 催化剂上脱水制备而得。脱水产物经制备色谱后，各组份与载气一同收集。配气时再将非标记丁烯加入到该收集气中进行稀释，其稀释比为 16:1。因此标记丁烯与非标记丁烯最终的稀释比为 1:800，所配之混合气即为本实验所用之试样。

三、实验结果

用 $1 \times 10^5 \text{dpm}$ 的标准样品测得的计数为 34467 次/分。并求得实验中效率 $\eta = \frac{\text{cpm}}{\text{dpm}} = \frac{34467}{1 \times 10^5} = 34\%$ 。实验的本底为 50 cpm。

1. 闪烁计数法的平均偏差 用 $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ 加盐酸生成 $^{14}\text{CO}_2$ 对闪烁计数法进行了不同源强的放射性强度平均偏差的测定，结果列于表 1。从实验结果可以看出，在计数时间为 1 分钟时，其平均偏差最大为 0.9%。

表 1 $^{14}\text{CO}_2$ 的闪烁计数平行测定的平均偏差

样品编号	计数时间, 分	平行实验次数	平均值, 计数/分	平均偏差, %
1	1	7	1902 ± 22.7	0.9
2	1	6	4441 ± 18.1	0.3
3	1	6	12200 ± 58.7	0.4

不同体积 ^{14}C 标记四碳烃吸收液的计数与吸收液体积的关系示于图 4。从图中可以看出，该闪烁计数法所测得之计数与其体积成很好的线性关系，相关系数达 0.999。

2. ^{14}C 标记丁烯色谱馏份的放射-色谱分析偏差 将配制的 ^{14}C 标记反-丁烯-2 和非标

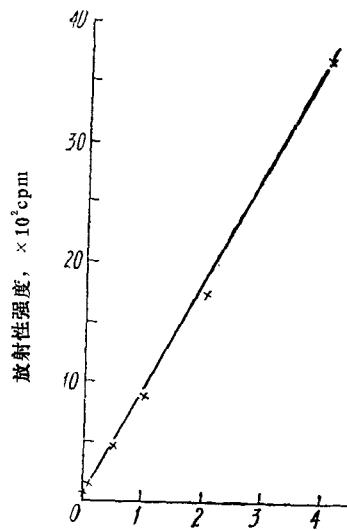


图 4 闪烁计数法测定放射性强度与其体积的线性关系

记丁烯-1(稀释比为1:800)试样用针筒抽取各 10 毫升的三个样品,注射到色谱仪中,经分离、收集、计数,进行平行实验,结果列于表 2。

从表中可以看出,该实验的平均偏差为 1.6%。

用上述方法,对在 P-Mo-Bi/SiO₂ 催化剂上以 ¹⁴C 标记反-丁烯-2 与非标记丁烯-1 为原料的氧化脱氢产物的放射-色谱闪烁计数分析分别测得了 ¹⁴C 标记四碳馏份生成物的相对比放射性。测定时间为 10 分钟,进样量为 20 毫升。其最低含量的标记四碳馏份计数为 2830/10 分,最高含量的标记四碳馏份计数为 64437/10 分。按放射性相对标准误差为 \sqrt{N}/N 计算,分别为 1.53% 及 0.39%,结果是满意的。

四、讨 论

在化学及生物化学领域中应用 ¹⁴C 标记物,用放射-

表 2 用 ¹⁴C 标记丁烯进行闪烁计数法测定的相对偏差

试 样		测量编号	计数时间,分	计 数	相 对 偏 差, %
标记气体	非标记气体				
反-丁烯-2	丁烯-1	1	1	3762	0.4
			1	3764	0.5
		2	1	3655	-2.4
			1	3653	-2.5
		3	1	3822	2.0
			1	3823	2.0
平 均 值				3746.5	1.6

色谱技术,其制备及分析操作过程可大大简化。以前,在放射-色谱的应用中,¹⁴C 标记物的计数多用盖革计数管和正比计数器。双道液体闪烁计数器是我国 70 年代新产品^[12],由于液体闪烁体的灵敏度高,样品可以在 4 π 几何条件下计数,因此液体闪烁计数法成为测量弱 β 射线如 ¹⁴C 和 ³H 方面最为有效的技术之一^[13,14]。本实验在采用制备色谱的馏份自动切换装置,采用乙醇胺、乙二醇独甲醚作溶剂全部吸收 CO₂,并解决了系统稳定性后,建立了放射-色谱液体闪烁计数法。该法与盖革计数法相比,具有计数效率高,并可要求延长计数时间,标准偏差小,亦可用高度稀释的低放射性物质等特点。按文献^[15]报道带计数室的端窗盖革计数管接于色谱鉴定器,然后在流通态下测定放射性,停留时间仅为 0.081 分,测得的最大计数为 316,其相对标准偏差为 $\pm 5.6\%$ 。该文中报道的色谱馏份静态盖革计数法测得的计数在 1500 以上,测定时间为 20 分钟,相对标准偏差降为 $\pm 2.6\%$ 。但该法需多次进样,且由于计数效率低(3—5%),要求标记物的稀释比仅为 5~10 倍。以正丁烯氧化脱氢来说,标记丁烯需经多级干冰冷凝分去载气,然后再将分出的纯

标记丁烯异构体重新气化配制成试验用气。

· 无窗正比计数器的计数效率虽可高达 100%，但作为流通计数器使用，按文献[16]报道色谱峰在计数室中的平均停留时间，亦仅 0.6 分钟，故仍需高放射性物质以获得较高计数，从而降低标准偏差。而且还需连续通入流量稳定的丙烷气。正比计数器在静态下使用，操作也很繁琐。而本方法由于在静态下可以按需要延长计数时间，一般约为流通正比计数法的 15 倍，计数效率虽仅为无窗正比法的 $\frac{1}{3}$ 左右，对同样放射性强度物质，所得计数可为正比法的 5 倍。这就使本法得以用于稀释倍数高，放射性较低(~ 280 cpm)之物质。例如在本文中，稀释倍数可高达 800。从 ^{14}C 标记正丁醇脱水得到的三种标记丁烯异构体，用色谱分离得到纯馏份后，就无需分去载气，即可直接配制实验用原料气，从而简化了制备、分离与收集的手续。因此这一方法对 ^{14}C 在化学、生物化学等领域中进一步扩大应用，将有实际价值。

五、结 论

通过双道液体闪烁计数器和制备色谱自动控制仪的联用，建立了一种测试 ^{14}C 示踪物的放射-色谱闪烁计数法。对丁烯氧化脱氢产物的分析结果表明：这种新方法具有微量、快速、效率高，同位素的稀释比高，精确度高以及操作简便灵活等特点。采用这种方法可以简化放射性标记物的制备、纯化与测量手续。

王丽燕同志参加过部分工作。

参 考 文 献

- [1] 张乐祥等, 燃料化学学报, 6(3), 218(1965).
- [2] 郭慎独等, 燃料化学学报, 6(4), 273(1965).
- [3] 汪猷等, 化学学报, 32(3), 252(1966).
- [4] 吉化公司研究院, 石油化工, 6(5), 483(1977).
- [5] I. Hornstein et al., *Anal. Chem.*, **37**, 170(1965).
- [6] E. R. White et al., *Anal. Chim. Acta*, **34**, 105(1966).
- [7] 沈师孔等, 燃料化学学报, 6(4), 279(1965).
- [8] 江荣, 化工自动化及仪表, 2, 90(1980).
- [9] 王丽燕等, 制备色谱自动控制仪使用报告, 兰州化学物理所, 1980.
- [10] H. Jeffay et al., *Anal. Chem.*, **33**, 612(1961).
- [11] H. Pines et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 2847(1961).
- [12] 双道液体闪烁谱仪试制小组, 原子能科学技术, 3, 260(1976).
- [13] E. 施拉姆等, 有机闪烁探测器, 原子能出版社, (1975).
- [14] A. A. Moghissi et al., *Int. J. Appl. Radiat. Isotope*, **20**, 145(1969).
- [15] 沈师孔等, 原子能, 4, 282(1966).
- [16] B. E. Gordon et al., *Anal. Chem.*, **50**, 179(1978).

(编辑部收到日期: 1980年12月22日)