Čerenkov 计数杯的改进*

董家伦　郭洪飞

（西北农学院同位素实验室）

前　言

Čerenkov 辐射[1]是在透明介质中，带电粒子在其中的运行速度超过在该介质中光的运行速度的时候，犹如超音速飞机在空气中的飞行速度超过声音在空气中的速度，伴随有冲击波那样而产生的一种辐射[2,3]。辐射波长在紫外光区[4]。人们用此特性检测高能β粒子[29]。和探测辐射的G—M计数器、闪烁计数器或半导体探测器相比，它具有以下优点[5]：

1．Čerenkov 既可发生在水相介质中，又可在闪烁计数杯壁上产生。因此，高能β发射体标记了的样品；或置于水中[6]；或置于有机溶剂[7,8]或置于掺有有机溶剂的均相水溶液中，甚至取干样品放在闪烁计数杯中，在不加任何溶剂的条件下都能计数[9]。这样，对待测样品的要求就不象液体闪烁计数法中的要求那样严格。制样是简单的。

2．测定过程中不需要额外加入价格昂贵的闪烁体，因此，成本低廉。

3．完成 Čerenkov 计数后的样品，还可作其他各类化学分析。于是，简化了操作手续。

4．化学淬灭可以忽略。所以，能保持一个较为理想的计数效率，校正因素较简单[10,11]。

5．利用方便的液体闪烁计数器，从而测样自动化。

正因此如此，从六十年代起、在生物学、医学及农业中[12—16]大量地采用Čerenkov计数法。到目前为止，元素周期表中近20种元素的放射性核素可用Čerenkov计数法测定[17,18]。其中与生物、医学、农业有关的大约有10种示踪用的放射性核素，用Čerenkov 计数法测定是十分方便的[19]。大家知道，磷在上述领域中大都是以结构元素出现的。在代谢过程中占有极其重要的位置。用它的同位素^{32}P研究磷的行为已经十分普遍。所以，生物学、农业中Čerenkov法以测定^{32}P为最多[20,21]。

Čerenkov 计数法的舞台是闪烁计数杯。因而，从杯材料、杯的形状、大小、结构

* 张本瑞参加部分测试。

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

直到杯的清洗程序、清洗装置诸方面都作过不少研究。所有这些，对提高计数效率、实验精度都是十分有意义的。闪烁杯对样品的吸附是造成操作误差的主要因素。闪烁计数杯的清洗尽管有不少设计[22,23]。但是不管那一种方法，不是费时，过程冗长、繁杂，就是要消耗大量的化学试剂[24]，而且，往往不易奏效。

本文的目的在于介绍事先对计数杯作一次性处理，使杯壁憎水、不吸附放射性核素。这样，在每次计数结束后，用水冲洗，达到"几涮即净"甚至"一涮即净"的程度。使用这样的计数杯，可以快速地清除污染。杯与杯之间残留放射性的"记忆效应"可以消除。提高了测量的再现性、精度，能正确反映样品本身的放射性强度。使用这种计数杯，可以节约洗涤剂、节约洗杯时间，提高了工作效率。

一、材料及试验方法

1. 憎水膜的涂布[25]

取一苯基三氯硅烷、一甲基三乙氧基三氯硅烷、三氯硅烷，分别用乙醚、石油醚、甲苯、二甲苯、二硫化碳、丙酮等稀释（稀释体积比为1∶9）配成憎水溶液待用。

取洁净的普通玻璃（载玻片）及95#低K玻璃闪烁计数杯。在105℃下烘干，趁热投入上述憎水液中，捞出后立即烘干、完成硅化处理。

2. 憎水膜特性的测试

（1） 接触角

接触角是用显微镜测微尺直接在显微镜上测量的，测定值代入（1）式[27]中，最后对计算值作统计分析。

$$\mathrm{Tan}\theta=\frac{2rh}{r^2-h^2}\qquad(\text{目测接触角}<90^\circ)$$

或

$$\mathrm{Tan}\theta=\frac{2rh}{h^2-r^2}\qquad(\text{目测接触角}>90^\circ)\qquad(1)$$

式中 $r=\frac{\text{底长}}{2}$、 h = 在材料表面上液滴的高度。

（2） 憎水膜持久性的检验

材料表面经硅化处理后再用强碱、强酸；加热以及长期浸入水中之后，分别测定去污率及接触角，观察有无变化。

（3） 去污效率的测定

普通玻璃是在憎水化膜表面涂以^{32}P、^{36}Cl。烘干后，用水冲洗。冲洗前后皆用G—M计数管测定。测定结果作统计分析，并和对照进行比较。

95#低K玻璃是在硅化处理的闪烁杯中，向其中注入20ml无载体的$Na_2H^{32}PO_4$溶液。在FJ—353双道液体闪烁计数器的^3H道上[28]进行测定。再依次洗涤。每洗涤一次后，加入20ml水作放射性测定。计算去污率，结果作统计分析。

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

二、结果分析

1. 憎水的持久性

憎水膜形成后，分别用强酸、强碱处理硅化膜。再把硅化材料浸入水中过夜，并测定接触角。结果见表1。由表看出，硅化膜形成后，再处理硅化膜，其接触角都增大了，

表 1　处理硅化膜引起接触角的变化

稀释剂	处理前	处理后
二甲苯	96.076±2.432	118.008±1.236
苯甲	96.576±3.696	112.856±1.494
丙酮	93.338±1.893	111.338±4.489
石油醚	94.746±1.888	107.400±4.722
乙醚	93.594±3.339	107.847±7.066
二硫化碳	94.792±2.368	103.874±6.121
氯仿	100.559±1.539	102.719±6.592
对照	28.774±7.437	28.774±7.437

注：用一苯基三氯硅烷处理普通玻璃。

这可能是强酸强碱及浸水使残存在硅化膜上的稀释剂消失，其接触角代表一苯基三氯硅烷所形成硅化膜的特性（处理后接触角的相对百分误差是±4.527）。由此表明，硅化膜是相当稳定的。

2. ^{32}P 及 ^{36}Cl 的去污能力

无论普通玻璃还是95#低K玻璃，硅化处理后，都大大提高了去污效果。第一次清污效果见表2。其吸附及去污情况见图1。由表2及图1可以看出，未经硅化处理的对照，

表 2　第一次清洗的去污（^{32}P）率

处理[1]	普通玻璃[2]	95#低K玻璃[3]
一苯基三氯硅烷	99.23	99.02
三氯硅烷	99.45	99.97
对照	88.22	95.39

〔1〕 稀释剂是二甲苯；

〔2〕 用G—M计数器测定；

〔3〕 用 Čerenkov 计数法测定。

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

一旦吸附^{32}P，就很难去掉。相反，经硅化处理的，一次清洗后，就接近本底，若连续冲洗几次，很快达到本底。这样，在清洗硅化闪烁杯时，是能“几涮即净”或“一涮即净”的。

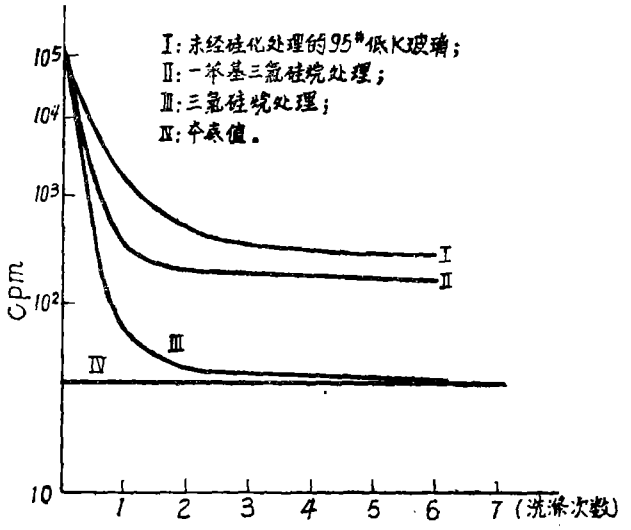

图1 ^{32}P 的去污及吸附

经测定，普通玻璃及硅化处理的玻璃对^{36}Cl的吸附极微；去污率没有什么差别，且不和含氯量有关。结果见表3。因此，硅化处理闪烁杯，对改善^{36}Cl的测定意义不大，但对改善^{32}P的测定是有参考意义的。

表3 玻璃去污（^{36}Cl）效果

含盐量	普通玻璃			硅化玻璃		
	原始Cpm	一次清洗后的Cpm	去污率(%)	原始Cpm	一次清洗后的Cpm	去污率(%)
0.1%	395.2±9.2	0.0±2.5	100	513.2±10.4	0.0±2.5	100
1%				496.4±10.3	0.0±2.4	100
5%				481.0±10.1	0.0±3.7	100

三、几个问题的探讨

1. 接触角和去污率之间的关系

当某种液滴和一种固体物质表面接触，不管液滴形状如何，它总处于三种表面张力的平衡状态（见图2）。这三种表面张力分别是气液表面张力$\sigma_{气液}$、固气表面张力$\sigma_{固气}$和固液表面张力$\sigma_{固液}$。其关系式为（公式2）：

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

$$\sigma_{固气} = \sigma_{固液} + \sigma_{气液}\cos\theta \qquad (2)$$

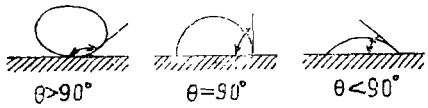

图2 液滴在固体表面上的形状与接触角的大小*

式中θ为接触角。显然，接触角的大小，与材料对^{32}P的吸附有关。结果见图3。欲减少材料对^{32}P的吸附；提高^{32}P的去污能力，必须改变固体表面的性质或改变液体本身的性质。玻璃材料的硅化处理，在于改变固体材料表面的性质，增大了接触角（结果见表4）；减少了对^{32}P的吸附，提高了去污能力。这种措施，显然比制作专门的清洗装置，研究用药剂清洗闪烁杯的程序要方便而经济的多。

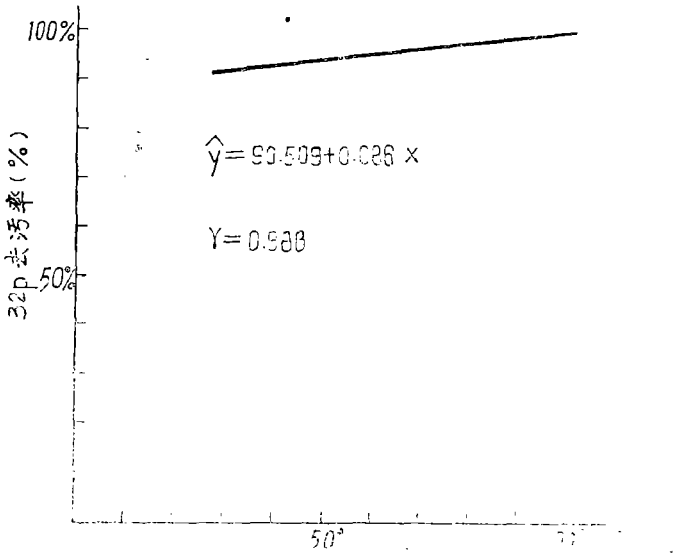

图3 接触角θ与^{32}P去污率间的相关性

2. 经济效益

闪烁杯的去污，有人研制出专用装置，原理大都是将闪烁杯置于装置中，有利于清洗自动化，但是所换来的是消耗大量试剂、洗涤剂；生产出大量放射性洗出液，增加了处理废液的困难。也有人采用加热至470℃左右的“自洁炉”，然而，它仅对处理有机污染物有利；对水溶性样品不见得有利。而闪烁杯表面的硅化处理属于一次性处理，只要闪烁杯壁已经硅化，则闪烁杯可以连续使用，在去污过程中不需要试剂及专门装置，几乎是“一涮即净”。因而，节省了洗涤剂、节省了洗杯时间、保证了实验的精度。如果算经济帐的话，它和诸法相比应属第一。

* 尚仲震 物理化学及胶体化学（胶体化学部分）P17 图5。

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表4　一苯基三氯硅烷处理普通玻璃，使θ变大的情形

稀释剂	三氯甲烷	甲　苯	二甲苯	二硫化碳	石油醚	乙　醚	丙　酮	对　照
三氯甲烷	100.559							
甲　苯	96.567	3.983						
二甲苯	96.076	4.483	0.491					
二硫化碳	94.992	5.576	1.575	1.984				
石油醚	94.716	5.843	1.851	1.360	0.276			
乙　醚	93.638	6.911	2.929	2.438	1.299	1.078		
丙　酮	93.338	7.221	3.229	7.738	1.654	1.378	0.300	
照　对	28.774	71.785**	67.793**	67.302**	66.218**	65.942**	64.864**	64.564**

$t_{0.05} = 2.365$　　$t_{0.01} = 3.499$

$$L.S.D = \sqrt{\frac{\sigma^2}{N}} \cdot t = 8.155 \times \frac{2.365}{3.490} = \frac{19.288}{28.563}$$

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

四、小　结

1．Čerenkov 计数法中使用的95#低K玻璃闪烁杯，经硅化处理后，提高了精度及去污率，几乎“一涮即净”。节约了操作时间，也节约了洗涤剂。

2．本文用实验证实了去污效果好的原因在于增大了接触角（θ）。去污率（^{32}P）与接触角（θ）之间的相关系数 r = 0.888。

参 考 文 献

1．Clausen Measurement of ^{32}P activity in a Liguid Scintillation counter without the use of Scintillator Anal Biochom 22, 70—773, 1968。

2．M. F, L'Annunziata Radiotracers in Agricultural Chemisty Academic press London P105, 1979。

3．R. H. Elric and R. P. parker The use of Cerenkov radioation in the measurement of β—emitting radionuclides Int j. appl Radiat isotopes 19, 263—271, 1968。

4．H. Braunsberg and A. Gugver automatic Liquid scintillation counting of hih-Energy β-Emitters in Tissue Slices and Aqueous solutions in The absence of organic scintillator anal Biochem 10, 86—95, 1965。

5．R. P Parker and R. H. Elric The assay of β-Emitting radiolsotopes using Cerenkov counting Int j. appl Radiat isotopes 17, 361—362, 1966。

6．F. Fric and v. palovcikova automatic Liquid Scintillation counting of phosphorus—32 in plant extracts by measuring the Cerenkov radiation in aqueous solutions Int J appl Radiat isotopos 26 305—311, 1975.

7．M. K. Johnson Counting of Cerenkov radiation from ^{32}P in Nonaqueous media Anal Biochem 29, 348—350, 1969。

8．E. M. Bem, H. Bem and W. Reimchiissel Determination of phosphous —32 and Calcium—45 in Biological sample by Cerenkov and liquid scintillation counting Int J. appl Radiat isotopes 31, 371, 1980。

9．W. Hülsen. U. prenzel “Dry” Counting of ^{32}P in Liquid Scintillation counters Anal Biochom 26, 483—484, 1968。

10．R. D. Stubbs and A-Jackson channels ratio Colour quenching correction in Cerenkov Counting Int J. appl Radiat Isotopes 18, 857—858, 1967。

11．T. B. Moir Channels ratio quech Correction using Cerenkov radiation for The assay of ^{42}K in Biological samples Int J. appl Radiat isotopes 22, 213—216, 1971。

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

12. H. H. Ross Measurement of β-emitting nuclides using Cerenkov radiation analyt Chem 41, 1260—1265, 1969。

13. R. D. Smith 刀 B. Anderson M. M Ristic and D. L. Haxsol The use of Cerenkov radiation in ^{32}P labeled platelet survival studies Int J. appl Radiat isotopes 23, 513—517, 1972。

14. L. I. Wiebe. A. A. Nonjaim and C Ediss Some aspects of the measurement of ^{32}P Cerenkov radiation in water by a liquid Scintillation Spectrometer Int J. appl Radiat isotopes 22, 463—467, 1971。

15. J. R. Brownelland A. Lauchli Measurement of β-emitters in plant material with Cerenkov radiation: Correction of color quening Int J. appl Radiat isotopes 20, 797—798, 1969。

16. A. Lauchi Radiassay of β-emitters in biological materials using Cerenkov radiation Int J. appl Radiat isotopes 20, 265—270, 1969。

17. S. Kannan measurement of iron—59 in plant materials using Cerenkov radiation Int J. appl Radiat isotopes 26, 557—558, 1975。

18. A Dyer an Introduction to liquid Scintillation Counting.

19. B. Fox Techniques of sample preparation for liquid Scintillation Counting: Laboratory Techniques in bioChemistry and molecular biology Edited by T. S. work. E. work P108, 1976。

20. 陈舜华等：契仑科夫辐射在生物示踪中的应用、原子能农业应用（中南四省原子能农业应用协作组）湖南省原子能农业应用研究所编印，P210，1981。

21. 李藻发：切仑科夫计数技术的初步研究，原子能农业应用，P211，1980。

22. J. E. Harris and L. Friedman a Rapid inexpensive method for the decontamination of Scintillation Counting Vials Anal Biochem 30 199—202, 1969。

23. S. Kushinsky. w. paul use of a "Self-Cleaning" Oven to clean Liquid Scintillation vials and other glass ware Anal Biochem 30 465—469, 1969。

24. 国营二六二厂：FJ—353 双道液体闪烁计数器说明书，1976年。

25. 董家伦：无针孔注射器——标记环，原子能农业应用 33.3 1982。

26. 尚仰震：物理化学及胶体化学（胶体化学部分）P13—19，1961。

27. 西北农学院：植物化学保护原理实验指导，P27，1963.11。

28. 王遗宝、张国强：同位素示踪工作中的切仑料夫计数，上海农业科技 22—25，1979.3。

29. International conference on Liquid Scintillation counting (abstracts) Int J. appl Radiat isotopes 31 P1—36 1980。

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net