

适用于辐射加工的谷氨酸胺晶溶发光剂量计及其 BPLL 型测量装置

郎淑玉 张仲纶

(中国科学院生物物理研究所)

摘要: 本文介绍了我们实验室研制的 BPLL 型晶溶发光剂量计的测量装置。本装置采用直流电流积分法。选用 GDB-52 型光电倍增管做光探测器,使用 NWF-02 A 型微电流放大器和电压-频率转换器。装置的灵敏度可进行调节,对于剂量测量,八小时的稳定性是令人满意的。48 个测量数据的平均值的标准偏差为 $\pm 0.4\%$ 。在此装置上对适用于辐射加工的谷氨酸胺晶溶发光剂量计的剂量学特性进行了研究。谷氨酸胺的剂量响应线性范围为 $10^2 \sim 10^4 \text{ Gy}$ 。论述了溶剂的温度、样品的质量对光产额的影响以及射线照射后的存贮效应。

关键词: 晶溶发光、电流积分法,谷氨酸胺,测量装置,剂量学特性。

前言

1895 年 Wiedemam 和 Schmidt 就观察到晶溶发光现象,而将这效应应用于辐射剂量测量还是在 1970 年由 Etlingen 提出,1979 年以后世界上许多实验室相继开展了晶溶发光剂量测定方法的研究^[1]。目前已应用于辐射治疗,辐射加工等领域。

晶溶发光即指许多晶状化合物在电离辐射照射之后,辐解的分子和自由基产物存留于被照射固体之内,当这些固体放入适当的溶剂中去的时候,在溶解的过程中或以后一段时间有光发射出来,可以被灵敏的光探测器探测到。目前在剂量学领域特别感兴趣的是有机化合物的晶溶发光。

在晶溶发光剂量测量方法的研究中,一方面探求晶溶发光的机理,阐明晶体中由电离辐射诱发的自由基的变化过程,研究溶解时自由基的反应机理以及各种自由基之间的能量传递过程。另一方面也在不断地改进测量装置和方法,寻求更灵敏,更稳定的适合于剂量学目的的晶溶发光材料^[2]。

在晶溶发光剂量计的测量装置方面,首先发展起来的是 Aberdeen 研究用读出器。它利用了双碱阴极光电倍增管,手动装样,用直流放大器将电流信号转换为电压信号,之后可以记录发光曲线,也可以积分 V-f 变换出的脉冲数。1979 年 Kannan 在 NPL 实验室发展了晶溶发光光子计数装置。ITAL 实验室发展了一种半自动读出器,用 N_2 饱和的水循环系统供给该装置的溶剂,并能控制水温。1980 年 Aberdeen 实验室制成了微处理机控制的读出系统。然而到 1981 年以前还没有商品 LLD 仪器出售,有些实验室改造了液闪读出器和荧光计来做 LL 测量。

为适应辐射应用的需要,我们实验室开展了各种晶溶发光剂量计的研究^[3],建立了晶溶发光剂量计测量装置,其性能已能满足辐射加工与放射生物的实用要求。

测量系统

1. 电流积分法。晶溶发光经光探测器转换为电流, 再将此电流放大转换为电压讯号, 经 V-f 变换器变换成脉冲串, 在计数器上进行积分计数, 可以将一定时间间隔内晶溶发光样品所发射的光产额积分记录下来, 称为电流积分测量方法。此法简单易行, 只是当光电倍增管接受到光强较弱时电流信号的涨落现象限制了此种方法的灵敏度。再有一种是光子计数方法, 此法是将晶溶发光经光探测器转换为电脉冲, 通过快放大, 快甄别电路而进行计数测量。不仅能测量一段时间之间的总光子数, 还可进行发光光子计数的幅度谱分析和时间谱记录。此方法十分稳定, 信噪比也比较高, 但设备复杂昂贵。另外一种简便的方法是在电流放大器之后测量发光曲线峰值高度, 但由于发光曲线峰的形状、高度受到溶解速度的影响, 从而使测量偏差比较大, 灵敏度低。我们将实验室研制的测量系统采用了电流积分法, 系统方框图如图 1 所示。

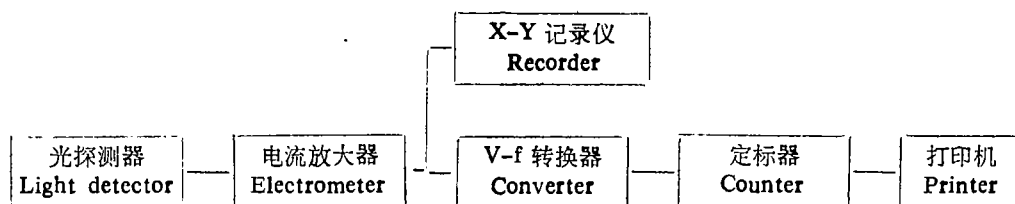


图 1 晶溶发光测量装置图

Fig 1 Lyoluminescence reaut equipment

2. 双碱阳极光电倍增管作为光探测器。由于晶溶发光剂量测量法涉及到很弱光强度的测量, 所以必须采用光探测灵敏度极高的光电倍增管作为探测器, 并且要求其信噪比高, 暗电流低。在一般装置中使用了 EMI 9635 光电倍增管, 这种管子具有双碱阴极, 并且暗电流很低。也有使用 EMI 9502 S 型的, 它也有较低的暗电流, 但其光阴极有效直径只有 10 mm。我们在自制的装置中, 试验

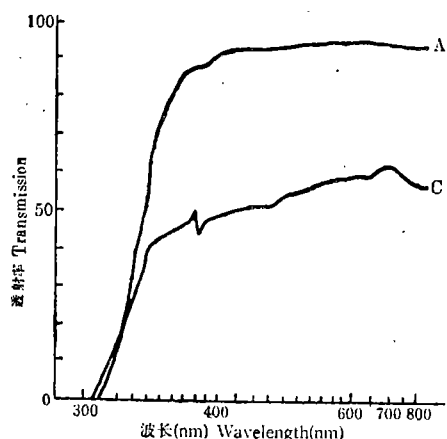


图 2 光学玻璃与普通玻璃的透射率的比较
Fig 2 A comparison of transmission of optical glass and general glass

了两种国产光电倍增管即 GDB-51 和 GDB-52, 后者为双碱阳极。两种管子的阳极光照灵敏度不同, 信噪比也不同。在同样剂量辐照过的样品测量时, 输出光强度相同的情况下, GDB-52 信噪比要比 GDB-51 高一个数量级。而这对于一种剂量计材料的可探测剂量下限是至关重要的指标。

3. 光学玻璃底窗的溶解杯。在晶溶发光测量的装置中, 盛放溶剂的溶解杯是重要的组成部分。为了使晶溶发光过程所发出的光不受损失或少受损失地传到光电倍增管光阴极, 就要求溶解杯的底窗光滑均匀, 具有很好的透光性能并且杯的底窗与光电倍增管的光阳极有好的光耦合。我们选用了玻璃溶解杯, 底窗是光学玻璃因而有好的透光性能。在杯子底窗与光阑之间还需要一个透光的窗口, 也是由光学玻璃做成的。对两个玻璃窗的透光

性能做了测定, 说明在 $4000 \sim 8000 \text{ \AA}$ 之间透光性能很好。图 2 中曲线 A 是光学玻璃底窗杯子的透

射率, 曲线 C 是普通玻璃底窗杯子的透光性, 两条曲线比较就可看出透射率相差 50%。因此使用光学玻璃底窗的杯子对提高探测效率是很重要的。

4. 电流积分器的稳定性。晶溶发光的光强是很弱的, 经过光电倍增管放大后的电流仍是弱电流, 因此要求电流积分器要有高的灵敏度和好的稳定性。我们使用的电流积分器由 NWF-02 A 型微电流放大器和我们实验室自制的电压频率变换器组成。前者将弱电流变换为电压信号, 后者将电压信号变换成脉冲频率, 从而可以在脉冲计数器上进行累积计数, 也即对电流进行积分。电流放大器的量程范围为 $10^{-12}\text{A} \sim 10^{-7}\text{A}$ 。从电流放大器中引出的电压信号满程为 10 V, 此信号送给 VFC, 变换脉冲频率的变换比率为 10 KC/V 脉冲。变换器的输出脉冲频率与输入电压之间的线性关系也经过了检验, 测量结果的线性相关系数达 0.9999。除了线性之外还要求其性能稳定, 我们利用恒定的电压输入给 VFC, 测量其输出脉冲频率的稳定性, 八小时之内平均值的标准偏差为 $\pm 0.008\%$ 。

5. 装置系统稳定性。晶溶发光剂量计测量系统的稳定性是极为重要的, 它直接影响剂量计的使用以及剂量计各项性能指标的测试。测量系统的稳定性又是由系统中各部分的稳定性合成的。为了检验整个测量系统的稳定性, 我们采用了 GSI 型 ^{14}C 塑料闪烁体标准光源。对包括高压电源、光电倍增管, 弱电流放大器、VFC 在内的整个系统进行测量, 测量结果列于表 1 八小时内平均值的标准偏差为 $\pm 0.4\%$ 。为了改变和调整系统的灵敏度, 可以调节供给光电倍增管的高压值。在测量过程中, 用标准光源检验系统灵敏度是否有异常变化或其它不稳定因素的影响。

表 1 BPLL 型测量装置稳定性测量数据(归一化值)
Table 1 stability of model BPLL readout equipment

顺序	数 据 value	顺序	数 据 value	顺序	数 据 value
1	1.0000	17	0.9941	33	0.9890
2	1.0015	18	0.9939	34	0.9876
3	0.9987	19	0.9938	35	0.9880
4	0.9968	20	0.9923	36	0.9881
5	0.9991	21	0.9950	37	0.9906
6	0.9904	22	0.9947	38	0.9892
7	0.9938	23	0.9868	39	0.9889
8	0.9835	24	0.9910	40	0.9895
9	0.9934	25	0.9913	41	0.9882
10	0.9922	26	0.9914	42	0.9892
11	0.9952	27	0.9932	43	0.9876
12	0.9926	28	0.9911	44	0.9883
13	0.9962	29	0.9899	45	0.9876
14	0.9939	30	0.9908	46	0.9860
15	0.9920	31	0.9918	47	0.9873
16	0.9927	32	0.9858	48	0.9887

平均值 mean $0.9916 \pm 0.0038 (\pm 0.38\%)$

谷氨酰胺晶溶发光剂量计

适用于晶溶发光剂量计的材料很多,有糖类、氨基酸、核酸、蛋白质等等。人们研究和使用的较多的是糖类、氨基酸。我们用谷氨酰胺为材料,在BPLL型测量系统中对其基本性能做了初步的研究。

我们使用的谷氨酰胺为L型,分子式为 $C_5H_{10}N_2O_3$,层析纯。它的溶解性能很好,室温下20 ml水中可溶解1 g谷氨酰胺。

1. 谷氨酰胺发光曲线

图3示出了谷氨酰胺的溶解发光曲线。图中A曲线是将谷氨酰胺粉末倒入溶剂中使其自然溶解,B曲线是溶解过程中使用搅伴器,加速溶解。从图形上可以看出A的发光峰的峰高不如B的高,而A的发光曲线拖着一条长长的“尾巴”、“尾巴”能持续几分钟之久。但是这部分的发光强度远远低于峰值。B的发光峰有一很陡的前沿,峰值也很高,只需二十几秒的时间发光即结束,这就给测量带来了很大的方便。

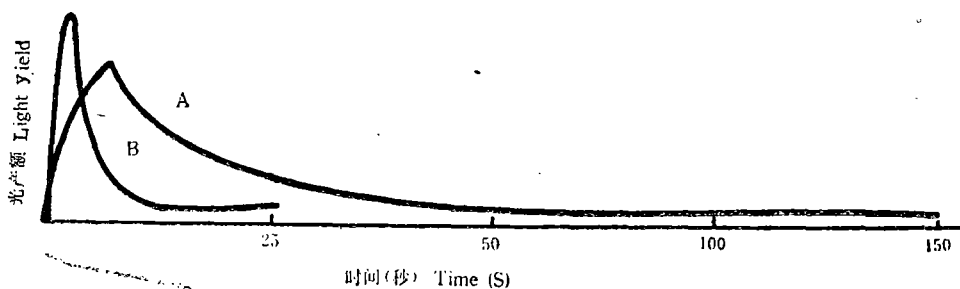


图3 谷氨酰胺晶溶发光曲线

Fig 3 Glow curve of lyoluminescence for glutamine

晶溶发光曲线是由两部分组成,峰值部分是伴随着溶解过程的瞬时发光,拖尾部分是在发光物溶解之后还能持续很久的发光,但后者的发光强度远远低于前一部分。如果把这两部分所发的光全部记录下来,会导致统计误差增大,因为这样势必要把强度可以噪声即暗电流的波动相比拟的那部分信号都记录进来。应用溶解发光物于剂量测量是建立在累计记录第一部分所发光的基础上的。因此在发光物溶解的过程中使用搅伴器,就是增加第一部分发的光,减少发光曲线中拖巴部分用。控制累积时间的方法将强度与暗电流的波动能相比拟的那部分信号除去,减少了统计误差。

2. 谷氨酰胺剂量响应

在照射前对谷氨酰胺样品我们做了研磨和80℃烘烤的热处理。照射时将其密封在塑料袋内,放在壁厚为4 mm的黑色胶木盒中。由于谷氨酰胺是粉末状的所以可根据需要做成各种尺寸和形状的剂量计,又由于它吸湿性较强,所以在保存时必须放在干燥器中。

溶剂的pH值不仅影响晶溶发光的产额同时也造成光谱位移。K.V.Ettinger介绍过,糖类在碱性溶液中光产额受pH值影响不大,而在酸性溶液中光产额受pH值影响很大。氨基酸在中性或微酸的溶液中光产额受pH值影响不大,pH效应可以忽略。因此我们在实验选择了重蒸水做为溶剂PH值为6.6。溶剂的温度为30℃,样品的重量为20 mg,累积积分时间为20秒。剂量的标定使用法莫电离室,测定空间一点的照射量,在标定过的这点照射谷氨酰胺样品,将在这点谷

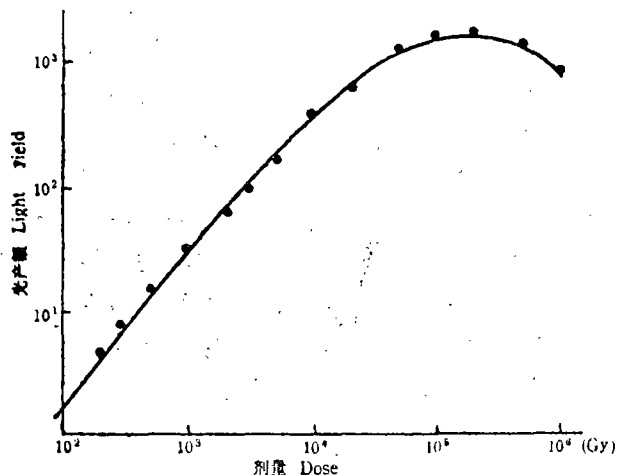
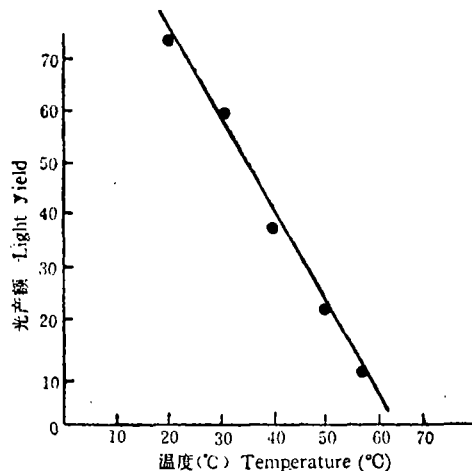
图4 谷氨酰胺对 ^{60}Co 射线的剂量响应曲线Fig 4 Dose response curve of glutamine for ^{60}Co γ -ray

图5 溶剂温度对谷氨酰胺光产额的影响

Fig 5 Effect of temperature of solvent on the light yield for glutamine

氨酰胺受到的照射量乘以 0.952 转化为肌肉组织的吸收剂量。

谷氨酰胺剂量范围在 $10^2 \sim 10^4 \text{ Gy}$, 其响应是线性。图 4 示出谷氨酰胺对 ^{60}Co γ 射线的剂量响应曲线。在每一个剂量点上都是由 7~10 个样品测得的平均值, 其标准偏差在 $\pm 5\%$ 之内。从图中可以看出 10^4 Gy 以后曲线开始弯曲, 如果将实验数据点按二次曲线拟合, 那么剂量范围可以扩展到 10^5 Gy 。我们曾重复做几次剂量响应曲线, 曲线的重复性很好。剂量响应曲线的线性相关系数为 0.995。

3. 溶剂温度对谷氨酰胺光产额的影响

谷氨酰胺在溶解的过程中, 溶剂温度对它的溶解速度和光产额影响很大, 如图 5。从图上可以看出随着溶剂温度的升高, 谷氨酰胺产额下降。有人曾对晶溶发光的机理进行过介绍, 认为捕集于固体中的自由基当同氧接触的时候, 会形成过氧基, 随后过氧基发生自反应生成单线态氧, 而这种单线态氧就是许多化学发光反应中的发光物。谷氨酰胺在溶解过程中, 由于水温升高, 使得生成的过氧基在未转化成单线态氧之前被热猝灭了, 使得发光物本身减少, 因而实验中观察到在溶剂温度升高后晶溶发光的光产额降低。我们测得谷氨酰胺在 $20 \sim 57^\circ\text{C}$ 之间温度修正系数为 $-1.2\%/^\circ\text{C}$ 。

4. 样品质量对光产额的影响

样品的质量大小对光产额是有影响的, 随着质量的增加, 光产额是线性增加。图 6 是我们实验的结果。样品质量从 3 mg 直到 80 mg。将实验数据做回归处理, 直线的相关系数达 0.996。实验结果表明, 必须控制样品质量的相对误差。当样品为 20 mg 时, 则 0.2 mg 的偏差将造成 1% 的相对偏差。我们实验中使用 E, METTLER, ZÜRICH 分析天平, 感量为 0.01 mg。

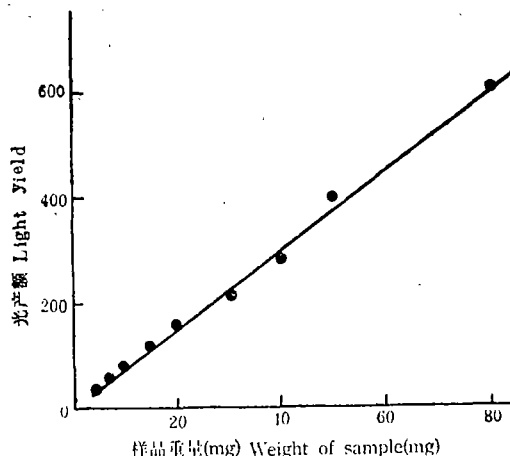


图6 样品质量对光产额的影响

Fig 6 Dependence of the Yield on the mass of the dissolved sample

5. 长期存贮对谷氨酸胺光产额的影响

谷氨酸胺用 $^{60}\text{Co}\gamma$ 射线照射之后在干燥器中存贮。随着存贮时间的延长,晶溶发光的光产额逐渐增加。存放温度高的光产额增加的速度快。在 30°C 存贮的样品20天之后光产额比照射后第一天的光产额增加20%左右,以后趋于平衡。在 9°C 存贮的样品,10天之后光产额增加最大达15%,以后不再增加。可见在存贮期间晶溶发光物固体中自由基发生了变化。Ettinger^[2]认为,由于温度的升高,空气中的氧扩散到固体中去,使得初始的自由基转变成过氧自由基。在固体中形成的过氧基在遇到水中溶解的氧,不能形成发光物,此时水中的氧只起猝灭作用。谷氨酸胺的存贮效应对于剂量计应用是很不方便的。K. J. Puite^[4]将谷氨酸胺剂量计在被照射之后进行5小时 114°C 热处理,然后存贮,则光产额的变化很小。这对于完善谷氨酸胺剂量计确实是很有益的。我们的实验也证实了这一点,经过热处理的剂量计在室温下存贮20天,光产额的变化仅为 $\pm 2\%$ 。

结 论

1. BPLL型晶溶发光剂量测量装置,采用电流积分法,结构简单,性能可靠。装置的灵敏度可通过调节光电倍增管的高压进行调整。系统的稳定性八小时内平均值的标准偏差为 $\pm 0.4\%$ 。该装置的性能满足晶溶发光的测量要求,适用于晶溶发光剂量计的读出测量。

2. 应用L-谷氨酸胺做材料而制成的晶溶发光剂量计,适于作 $10^2\sim 10^4\text{ Gy}$ 范围的 $^{60}\text{Co}\gamma$ 射线剂量测量。对于材料的质量、溶剂的温度加以控制,可使该剂量计的测量偏差达到5%,满足当前辐射加工工业的要求。如果用敏化剂还可提高测量灵敏度,从而可用于医疗水平的剂量测量。

参 考 文 献

- [1] K. V. Ettinger, J. R. Mallard, S. Srirath, C. Anunuso and J. Halliday In: *High-Dose Measurements in Industrial Radiation Processing* IAEA TRSNO, 205, p. 153 (1981).
- [2] K. V. Ettinger, A. R. Forrester and J. R. Mallard In: *Biomedical Dosimetry: Physica Aspects, Instrumentation, Calibration* IAEA VIENNA, p. 533 (1981)
- [3] 赵克俭, 徐姍梅, <核防护>No. 5, 49(1980)
- [4] K. J. Puite, *Nuclear Instruments and Methods*, 175 122(1980).

(1985年1月7日收到)

THE GLUTAMINE LYOLUMINESCENCE DOSIMETER APPLICABLE TO RADIATION PROCESSING AND MODEL BPLL READOUT EQUIPMENT

Lang Shuyu Zhang Zhonglun
(*Institute of Biophysics, Academic Sinica*)

ABSTRACT The model BPLL readout equipment of lyoluminescence dosimeter has been constructed in our lab. The D. C. current integration method has been employed in the equipment. The model GDB-52 photomultiplier has been selected as a light detector, the model NWF-02 A weak current amplifier and a voltage-frequency converter have been used. The sensitivity of the equipment can be regulated and its stability in 8 hours is satisfactory for dose measurement, the standard deviation of the mean of 48 measured values is $\pm 0.4\%$. The glutamine lyoluminescence dosimetric characteristics for radiation processing has been studied on the model BPLL readout equipment. The range of linear dose response is in the $10^2 \sim 10^4$ Gy. The dependence of light yield on the temperature of solvent and the mass of samples and the storage effect of samples after irradiation are discussed.

KEY WORDS: lyoluminescence; current integration method; glutamine; readout equipment; dosimetric characteristics.