

硼酸锂(锰)和氧化铍热释光剂量计

中国科学院生物物理研究所一室四组

硼酸锂(锰)和氧化铍热释光剂量计,具有良好的组织当量性和不经复杂退火手续即可重复使用等优点,因而受到人们的普遍重视。

我们试制的硼酸锂(锰)热释光剂量计,为多种重量、直径不同的白色陶瓷状圆片,受辐照后经加热发橙黄色荧光,波长在 6,000 埃左右;加热温度在 100℃ 和 200℃ 时,有两个清晰的发光峰,高温(200℃)峰十分稳定。目前测量的范围可从 10 毫伦琴到 3×10^4 伦琴。

氧化铍热释光剂量计,为重 300 毫克、直径 12 毫米的白色陶瓷状圆片,受辐照后经加热发紫色与紫外荧光;在 210℃ 左右有单一的光峰。目前测量范围的下限可达 1 毫伦琴。

一、硼酸锂(锰)的制备

将分析纯的碳酸锂和硼酸,按其化学反应比称重并充分混合;用少许水浸湿并加入 0.1% 重量比的氯化锰溶液,搅拌均匀;在低温烘箱内于 90℃ 左右,小心蒸发至干;将所得干品完全转移到白金坩锅中,在 600℃ 熟化处理二小时;随即在 950℃ 熔融 15 分钟,然后将熔融物迅速倾注在一薄的白金片上,在空气中自然冷却到室温,析出不透明晶体。如有玻璃状物,则需在 600℃ 熟化 30 分钟,反玻璃化。析出的晶体,用水洗涤,在研钵中研磨过筛,取粒度 75—300 微米的颗粒压片;压片再经 900℃ 烧结半小时,即得白色陶瓷状圆片。这种圆片不溶于水,不吸湿,无毒性,物理和化学性质十分稳定。

实验结果表明,硼酸锂(锰)材料的灵敏度受下述制备中的因素影响:

1. 锰离子的掺入量

表 1 氯化锰掺入量对灵敏度的影响*

氯化锰掺入量 (%)	10个样品测量平均值($\times 10^{-9}$ 安)	百分偏差 (%)	相对灵敏度
0.05	14.9	6.2	0.87
0.10	16.7	4.4	1.00
0.15	17.3	5.3	1.01
0.30	15.3	6.3	0.90

* ^{60}Co 源照射 1 伦琴

从表 1 结果可见:当锰的掺入量为 0.1—0.15%

时,相对灵敏度最高;当氯化锰的含量再增大时,灵敏度降低,且晶体容易呈现褐色。

2. 熔融时间

在硼酸锂(锰)的熔点以上,如果延长晶体的熔融时间,会使发光曲线的形状改变,减少曲线的积分面积,降低灵敏度。如图 1 所示,其灵敏度受熔融时间影响很大:在 10—15 分钟内灵敏度较高,如果再增长熔融时间则灵敏度下降;结晶状况也相应出现明显差异,由白色不透明晶体,变为深褐色。值得注意的是,在熔融 10 分钟时虽有较高的灵敏度,但有时会熔融不完全,影响晶体的均匀度。实验表明,以在 950℃ 熔融 13—15 分钟为宜。

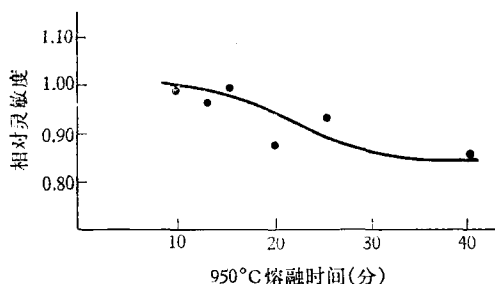


图 1 熔融时间对灵敏度的影响
(^{60}Co 源照射 1 伦琴)

3. 熔融物冷却方式

我们试用了三种不同的冷却方式:

(1) 熔融物取出后,迅速倾注在以干冰冷却的金属片(−65℃)上,使其骤然结晶。

(2) 熔融物取出后,迅速倾注在冰冷(0℃)的金属片上,而得结晶。

(3) 熔融物倾注在金属片上,在空气中自然冷却至室温,析出晶体。

实验结果表明,不同的冷却方式,结果差异很大。干冰冷却时,发光曲线有多峰性;冰冷时发光曲线不稳定,这两种冷却方式所得的材料都难以用作剂量测量。在空气中自然冷却所得的材料,呈现双峰发光曲线,低温峰(100℃)衰退快,高温峰(200℃)较为稳定,可用于剂量测量。

4. 烧结温度与烧结时间

取粒度为 75—300 微米的硼酸锂(锰)晶粒,以每

平方厘米 40 公斤的压力模压半分钟,即可成片。此时片质松脆,强度低,灵敏度也不理想。经 900℃ 烧结即“陶瓷化”后,灵敏度有明显提高,而 800℃ 烧结则无甚提高。在 900℃ 烧结 30 分钟比烧结 15 分钟灵敏度要高两倍。表 2 示出烧结温度对灵敏度的影响。

表 2 烧结温度对灵敏度的影响*

片 号	烧结片与未烧结片的灵敏度之比	
	900℃ 烧 结	800℃ 烧 结
1	2.6	1.1
2	1.3	0.9
3	1.5	1.2
平 均	1.8	1.1

* ^{60}Co 源照射 1 伦琴

二、测量装置

热释光剂量测量装置可分为两个部分:读出部分,即加热与测光部件,包括必要的温控、高压电源等电路;第二是信号放大、指示与记录部分。

1. 读出部分

加热器由镍铬电阻带制成,其托盘凹穴直径 16 毫米,托盘背部中央点焊一热电偶。加热器由交流电源经变压器供电,变压器的初级电压由温控电路控制。热电偶的热电势经放大后,用以指示温度,并输给温控电路。温控电路可使加热温度线性增长,加热温度也可不经控制而自然升温。温控电路在 100℃ 和 260℃ 时给出控制信号,用以启动或闭锁测量信号通路的门电路。

加热器小室设有气体出入口,可通氮气或氩气等,以降低假荧光本底。

测光部件由光电倍增管探头等组成。光电倍增管至加热器之间顺序装有滤色片、滤热玻璃片和光阑。试验用的光电倍增管型号有: GDB-10, GDB-44D, GDB-51A, GDB-52D 等。

2. 信号放大、指示与记录部分

我们实验中应用了三种工作方式。第一是直流放大器(静电计)、X-Y 记录仪系统;其中静电计是 JAVO-1 型,电子管式的 100% 深度并联电压负反馈电路。第二是直流变换脉冲频率电路(I-f 变换器)、数字计数器、率表、X-Y 记录仪系统;其中 I-f 变换器是国产 RSG-1 型热释光测量仪采用的电路。第三是单光子脉冲放大器、甄别器、数字计数器、率表、X-Y 记录仪系统;其中脉冲放大器的上升时间为 22 毫微秒,放大倍数为 700,脉冲重复频率允许大于 500 千赫。

三、硼酸锂(锰)和氧化铍剂量计的性能

1. 分散度

将三批硼酸锂(锰)晶粒混合压成片,用 ^{60}Co 源辐

照 100 伦琴,测量其相对灵敏度分布。第一次测量 448 片,光电倍增管输出电流的平均值为 25.9×10^{-9} 安;选择 $(24.7-27.3) \times 10^{-9}$ 安范围内的片重新测量一次,共 277 片,平均值为 25.8×10^{-9} 安。然后,选择 $(24.5-27.1) \times 10^{-9}$ 安范围(即偏离第二次测量平均值 $\pm 5\%$ 以上的片舍弃)内的片,共 145 片,供试用。两次测量相对灵敏度的频数分布如图 2 所示。

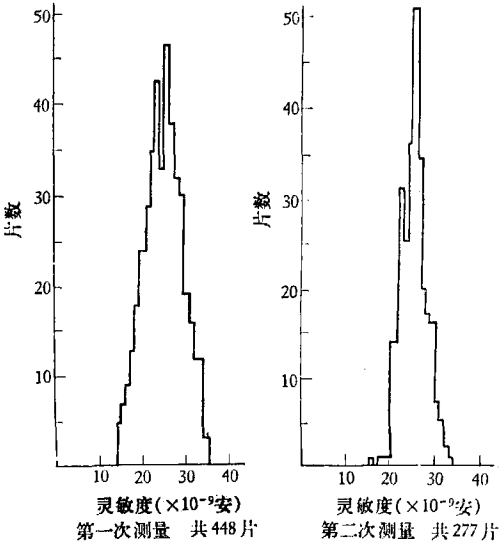


图 2 硼酸锂(锰)灵敏度的分散度

氧化铍片系唐山第十陶瓷厂产品,经测量挑选,将其中灵敏度特低的剔除不用。

2. 重复性

我们任选五片硼酸锂(锰)剂量片,用 ^{60}Co 源各照射 250 伦琴,每次照后十分钟测量,重复五次,结果列于表 3。

表 3 硼酸锂(锰)剂量计的重复性

片号	各 次 测 量 值 ($\times 10^{-7}$ 安)						百分偏差 (%)
	1	2	3	4	5	平均	
101	42.0	43.0	44.1	41.5	42.5	42.6	1.73
105	44.0	45.0	47.5	43.2	45.5	45.0	2.58
106	43.0	42.0	45.0	45.5	44.5	44.0	2.73
107	44.5	43.5	44.5	44.5	43.5	44.1	1.09
108	46.5	46.5	45.5	45.0	42.5	45.2	2.11

由表可见,辐照量高至 250 伦琴,不经退火,五次测量的偏差在 $\pm 3\%$ 以内。

任选氧化铍片两片,用镭源照射 0.1 伦琴,测量 10 次,偏差为 $\pm 5\%$ 。

3. 方向性

硼酸锂(锰)与氧化铍片受照射时,如果射线入射方向不同,则灵敏度也稍微不同。我们测量了硼酸锂

(锰)与氧化铍片的灵敏度随射线入射方向的变化,结果列于表4和表5。

表4 硼酸锂(锰)片灵敏度的方向性*

入射角(θ)	0°	45°	90°	135°	180°
测量值($\times 10^{-9}$ 安)	34.1	36.2	33.7	34.4	31.2
相对灵敏度	1.00	1.06	0.99	1.01	0.92

* ^{60}Co 源照射 1 伦琴

表5 氧化铍片灵敏度的方向性*

入射角(θ)	0°	30°	60°	90°
测量值($\times 10^{-9}$ 安)	80.0	80.3	76.4	68.1
相对灵敏度	1.00	1.00	0.96	0.85

* 镭源照射 0.1 伦琴

入射角 θ 是指射线入射方向与片背面法线的夹角。结果表明:各方向入射对其测量结果无显著影响;入射角为 90° 时,氧化铍片的灵敏度明显降低,这可能是由于装在塑料圆盒中,片的定位不准所造成的。

4. 辐照量响应

(1) 硼酸锂(锰)的高辐照量响应与超线性 任选五片,用 ^{60}Co 源以不同的辐照量照射,测量光电倍增管的输出电流,结果示于图3。

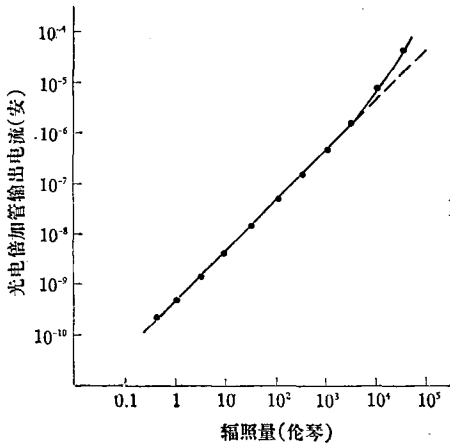


图3 硼酸锂(锰)的高辐照量响应

从图可见,在千伦琴以下,光电倍增管输出电流随辐照量线性增长;大约在 3×10^3 伦琴时开始超线性,在 3×10^4 伦琴时仍未达到饱和。

(2) 硼酸锂(锰)片的低辐照量响应与测量下限 我们测量了从10毫伦琴到3伦琴辐照量范围内,光电倍增管的输出(相对单位)与辐照量的关系。剂量片为重300毫克、直径15毫米的圆片,用10毫克镭源照射;测量时通以氩气,流量为每分钟60立方厘米。测量结果示于图4。

由图可以看出,在通氩气的条件下,硼酸锂(锰)片在低辐照量范围内仍呈现良好的线性响应。照射10毫

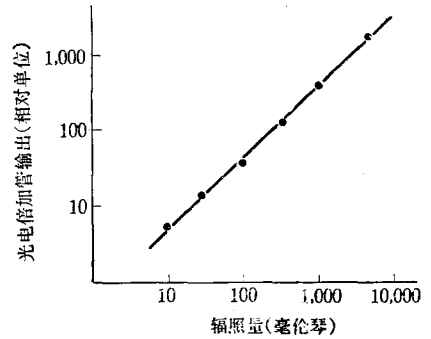


图4 通氩气条件下测量的硼酸锂(锰)的低辐照量响应

伦琴时,在发光曲线高温峰处,峰高与假荧光本底之比仍达9:1。

(3) 氧化铍片的低辐照量响应 同样,同镭源作了氧化铍片的低辐照量响应实验,辐照量从10毫伦琴到1伦琴,测量时未通气,结果也呈现良好的线性,见图5。照射10毫伦琴时,发光峰高度与假荧光本底之比为3:1。通氮气或氩气,同样能减小假荧光而提高信噪比。如照射10毫伦琴时,测量时通以氮气,信噪比可提高到14:1;照射3毫伦琴时,信噪比也可达2:1。

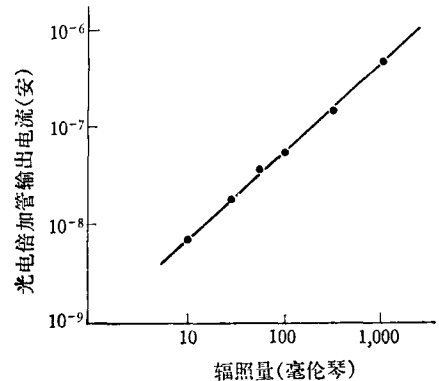


图5 氧化铍的低辐照量响应

我们应用单光子脉冲测量探头(光电倍增管为GDB-52型),在加滤热玻璃片与紫外滤色片的条件下,测量了氧化铍片的(镭源)低辐照量响应,结果示于图6。在高压900伏、甄别阈0.75伏、加热速率为 $250^\circ\text{C}/40$ 秒时,从10毫伦琴到1伦琴的范围内呈线性响应;探测下限可达到1毫伦琴,且信号与本底之比值有所提高。如照射10毫伦琴,用直流测量方法,按面积计算的信号与本底的比值为1.7(十片平均值);而用单光子脉冲测量方法,此比值为10。因此,在小剂量测量方面,此方法有一定优点。如果应用高分辨时间的电路,测量上限可再提高。

5. 能量响应

硼酸锂(锰)与氧化铍都具有良好的组织当量性,这就使得它们用于测量低能射线时有较好的适应性。我们作了这两种剂量片的能量响应实验,除镭源外,还

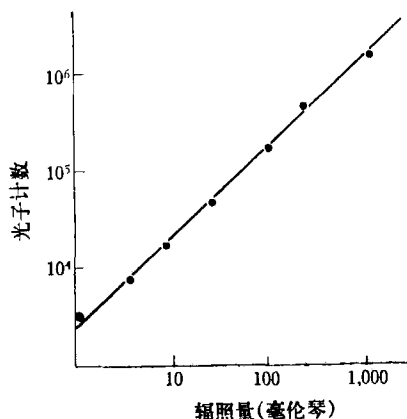


图6 氧化铍光子计数与辐射量的关系

用六种有效能量(29.5, 41.2, 59.0, 76.0, 91.0, 116 千电子伏)的 X 射线作了实验, 结果示于图 7。

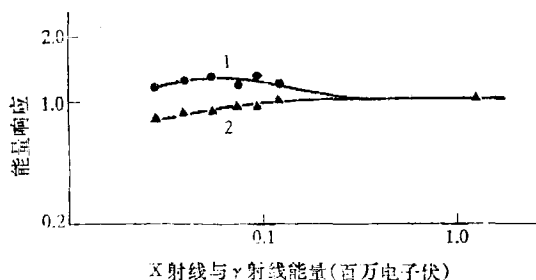


图7 能量响应

1——氧化铍; 2——硼酸锂(锰)

从图可见, 这两种材料的能量响应都近于生物组织; 氧化铍的相对响应大于 1, 硼酸锂(锰)的相对响应低于 1; 其中最高不超过 1.25 (氧化铍), 最低不低于 0.85 [硼酸锂(锰)], 适于各种生物组织的剂量测量。

6. 衰退

剂量片受辐照贮能之后, 不仅在加热测量时以光的形式释放其能量, 而且在测量前受各种赋能因素的影响也会将其贮能释放, 致使测量时所释光量减少, 此现象称为衰退。我们用镭源照射硼酸锂(锰)片 1 伦琴、照射氧化铍片 0.1 伦琴, 然后分别作了贮藏温度与光照对衰退速度影响的实验。

(1) 贮藏温度对衰退速度的影响 将照后的剂量片分组置于冰箱 (+2℃)、室温 (+25℃)、温箱 (+60℃) 的条件下, 观察其衰退情况。结果表明: 硼酸锂(锰)在冰箱和室温条件下, 两三个月内无明显衰退; 而置于温箱内时, 三天后即衰退 20%。氧化铍片在冰箱内衰退较小, 室温下 720 小时衰退 22%, 而在温箱中六小时即已衰退 20%。这说明硼酸锂(锰)较之氧化铍有更好的温度稳定性。如果氧化铍片的使用温度控制在 30℃ 以下, 则可使衰退造成的影响减小。硼酸锂(锰)和氧化铍片的衰退情况示于图 8 和图 9。

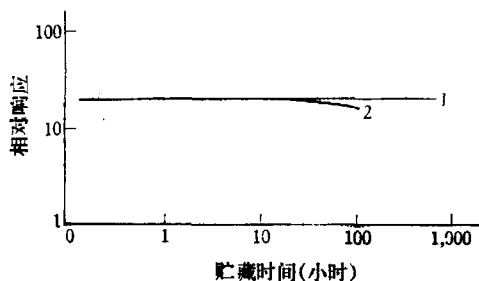


图8 贮藏温度对硼酸锂(锰)衰退速度的影响

1——在冰箱中与室温下; 2——在温箱中

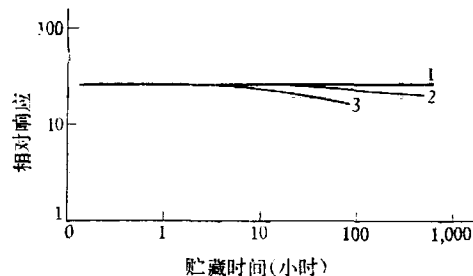


图9 贮藏温度对氧化铍衰退速度的影响

1——在冰箱中; 2——在室温下; 3——在温箱中

(2) 光照对衰退速度的影响 氧化铍片在光照下衰退大大加快, 见图 10 所示, 在距一个 20 瓦日光灯 40 厘米处, 光照 60 分钟就衰退 50%; 在阳光下光照半小时, 则衰退达 90%。因此使用氧化铍片时必须遮光。

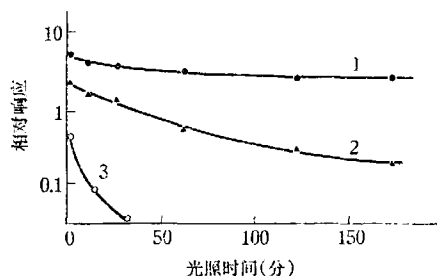


图10 光照对衰退速度的影响

1——硼酸锂(锰), 灯光照射; 2——氧化铍, 灯光照射; 3——氧化铍, 阳光照射

硼酸锂(锰)片被光照时的衰退速度较小, 从半小时到几小时, 基本变化不大。所以, 可以说, 在光稳定性方面, 与氧化铍相比, 硼酸锂(锰)也是较好的。

四、影响信号与本底之比的因素

热释光测量装置的最高灵敏度和测量偏差, 与信号:本底之值有很大关系。影响此比值的因素很多。我们体会至少以下诸点应予注意。

1. 光电倍增管

不同型号的光电倍增管当然差别很大, 需进行比较、选择。例如, 在输出信号相同的条件下, GDB-51 型较之 GDB-44D 型, 暗电流要低很多; 但 GDB-51 型有

在强光照后暗电流升高的问题。

同型号的管子之间也有较大差别,仍需挑选。对 GDB-44D 型,我们首先选择阳极灵敏度相同时暗电流较低者;再加样品测量其信号与本底之比值,挑选此比值较大者。

2. 加热速率

加热速率对于发光峰高度测量有明显的影响。图 11 示出四种加热速率时,硼酸锂(锰)晶粒被镭源照射 100 毫伦琴后的热释光曲线。可见,加热速率高时,信号与本底之比值会降低。

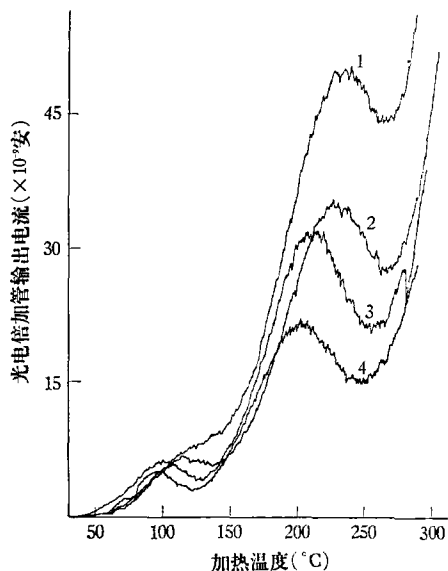


图 11 不同加热速度下硼酸锂(锰)的发光曲线

1——300°C/15 秒; 2——300°C/20 秒;
3——300°C/25 秒; 4——300°C/30 秒

3. 致冷

对探头致冷可降低光电倍增管的暗电流;否则,当工作温度在 30°C 以上时,暗电流使本底明显增高。我们初步用 GDB-44D 型光电倍增管试验,探头工作温度降到 -20°C 左右时,暗电流可较室温时降低一个数量级。

4. 除氧

空气中的氧对产生假荧光起着比较主要的作用。因此,除氧即可降低假荧光本底。除氧的方法是:通入氮、氩等气体,或抽气。如一片硼酸锂(锰),用 ^{60}Co 源照射 1 伦琴,信号与本底之比值在未通气时为 6.5,通氩气后则为 37.5;测得的发光曲线如图 12 所示。另一片硼酸锂(锰)被 ^{60}Co 源照射 500 毫伦琴,信号与本底之比值在未抽真空时也较抽真空时为低,测得的发光曲线示于图 13。

五、讨 论

热释光剂量计具有灵敏度高、量程范围广、体积

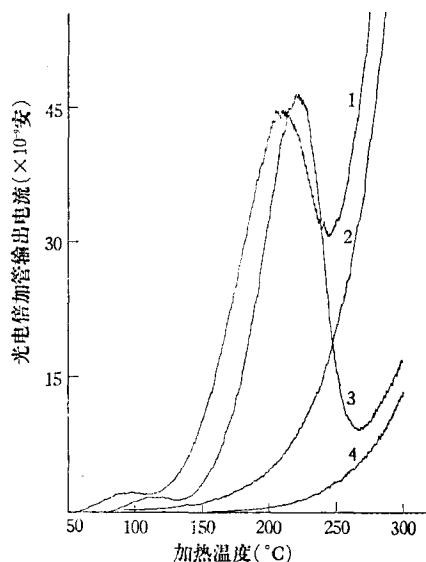


图 12 通氩气与未通氩气时硼酸锂(锰)发光曲线的比较

1——未通氩气时,辐照量 1 伦琴;
2——未通氩气时,荧光本底;
3——通氩气时,辐照量为 1 伦琴;
4——通氩气时,荧光本底

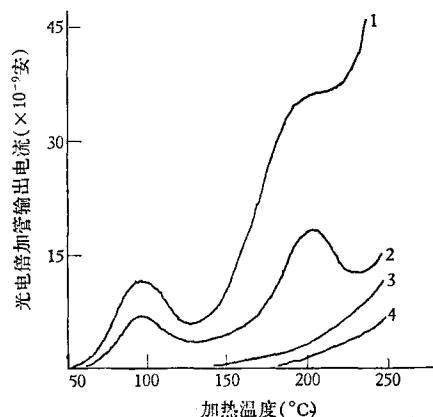


图 13 抽真空对硼酸锂(锰)发光曲线的影响

1——未抽真空时,辐照量 0.5 伦琴;
2——抽真空时,辐照量 0.5 伦琴;
3——抽真空时,荧光本底;
4——通氩气时,荧光本底

小、可测累积剂量等优点,适用于个人剂量监测、环境剂量监测、体模剂量分布测量等;尤其是在小剂量测量方面,与感光胶片剂量计和荧光玻璃剂量计相比较,更有它的特点,是近年来发展较快的一种剂量计。

硼酸锂(锰)与氧化铍热释光剂量计,由于其组织当量性好,所以更广泛地受到人们重视。若采取一些措施,硼酸锂(锰)的灵敏度可达到 10 毫伦琴,这对于一般剂量监测尤其是用于测量模型内吸收剂量的分布是比较适合的。有必要进一步研究提高硼酸锂(锰)灵敏度的途径。氧化铍剂量计灵敏度高,发光光谱与光

电倍加管光阴极 (Sb-Cs; Sb-Cs-K) 的光谱响应相适应, 尤其在中子- γ 混合场测量方面有其优点, 是一种有前途的热释光材料。应当注意研制质量优良的氧化铍热释光材料。

热释光的测量方法, 关键是提高信号与本底的比值。在目前采用的方法中, 影响本底的主要因素是空气中氧气所造成的假荧光, 因而应注意采取必要的措

施消除氧的影响。另外, 影响测量结果偏差的因素, 除了剂量片本身的均一性之外, 剂量片与加热器的热接触问题是一比较重要的问题。在小剂量范围内, 单光子脉冲计数方法有其可取之处, 信号与本底的比值较高, 从而测量偏差也较小。绘制发光曲线, 对于研究剂量计材料与测量装置的性能有较为重要的作用。

[本文于 1974 年 10 月 8 日收到]

简 讯

胶原蛋白的三股螺旋

关于胶原蛋白的研究, 人们近来集中地注意到在细胞内的胶原纤维单体三个多肽亚基 (α -链) 形成特征的三股螺旋这个事实。从细胞外胶原蛋白的 α -链在离体条件下很慢又很不完全的回复重天然状态的事实, 人们设想这个原始合成的 α -链 可能有肽链延伸, 而且这些延伸的或“挂了号”的肽链可能导致三股 α -链迅速形成一种三股螺旋的结构。之后发现在许多组织内胶原生物合成过程中三股螺旋形成前的一种前体(前胶原蛋白)。I 型及 II 型前胶原蛋白具有分子量为 120,000—125,000 的肽链。同时也发现所有的前 α -链都含有半胱氨酸(而这个氨基酸在细胞外间质的胶原蛋白中是很罕见的), 最近在人体组织中发现的 III 型则例外。前胶原蛋白 III 的双硫键位于前 α -链和某些前胶原特有的三股螺旋双硫键稳定分子之间, 它们的分子量约为 360,000。

有人在研究鸡胚晶体基膜胶原蛋白生物合成过程中, 看到由晶体细胞分泌的前胶原呈三股螺旋结构, 并且链间均由双硫键联接, 而晶体细胞内胶原蛋白则只呈现一般随意的卷曲构型, 在前 α -链间也没有双硫键。鸡胚肌腱细胞在 37°C 培养下原胶原(未羟基化的前胶原)合成较快、聚集较多, 这些前胶原当温度在 24°C 以上时并不形成螺旋, 温度下降到 15°C 时, 细胞内前胶原在 5 分钟内由双硫键在链间连接成三股螺旋体。如果培养基中有 dithiothreitol 存在, 双硫键的作用减弱, 那么螺旋形成速度也就大大减慢, 这说明双硫键在螺旋形成中的重要性。在这个过程中有哪些酶参与还不清楚。

在三股螺旋形成过程中羟脯氨酸的作用也引起了注意。如果前胶原及原胶原不具有羟脯氨酸残基, 那么胶原三股螺旋的热稳定性就大大降低, 也就是说羟脯氨酸的作用主要是使前胶原多肽维持在三股螺旋构型的生理状态。

治疗慢性支气管炎新药——核酪

在毛主席革命卫生路线指引下, 中国科学院上海生物化学研究所东风生化试剂厂研制成功了治疗慢性支气管炎新药——核酪。经临床应用, 证明它对治疗慢性支气管炎及支气管哮喘有一定的疗效。

核酪是由核酸水解物, 酪蛋白水解物和多种氨基酸混合物, 多种无机盐等三组组合而成。最初是用来培养麻疹疫苗的。上海市区陈家桥地段医院的医务人员, 在用麻疹疫苗和过期麻疹疫苗治疗老年慢性支气管炎取得一定疗效的基础上, 发现用它的培养液治疗慢性支气管炎也有相似的疗效。在上海市医学科研领导小组的组织下, 大搞群众运动, 开展社会主义大协作, 上海第一医学院华山医院进一步进行临床验证。东风生化试剂厂大干快上赶制了一批核酪供临床应用; 同时, 破除迷信, 解放思想, 打破洋框框, 将该药中仅有的一种进口原料也改为国产原料, 使之立足国内, 利于生产。许多医院也积极进行临床实践, 积累了一定的经验。大量的实践证明, 该药能增强机体抗病能力, 可使症状减轻, 睡眠改善, 少患感冒等; 在发病期间提早用药, 效果更显著; 对老人或儿童都适宜。该药有注射液及口服液(供儿童服用)两种, 现已通过鉴定, 将由上海第十三制药厂投产。

沈 健

“活”的人工膜

象有机体内的膜一样, 人工膜可以使钠离子从低浓度区域转移到高浓度区域。这种膜系统包括三层膜结构, 最里边的一层浸在辛醇中, 以抗生素 Monensin 作为载体分子, 膜的一边是酸性溶液, 另一边是碱性溶液。由于 Monensin 在酸、碱溶液中都大溶解, 因此它留在膜上。这种膜系统能从碱性溶液中检出钠离子, 通过膜释放到酸性溶液中。只要对 pH 值适当作一些调整, 这个系统同样也将锌、铅、汞、铜等离子从低浓度区域泵向高浓度区域。预计这样的膜系统在工业去污方面有发展前途。