

RADIOAKTIVITÄTSMESSUNG MIT FLÜSSIGEN SZINTILLATOREN

B. Kopka

Labor für Radioisotope
der Georg-August-Universität Göttingen

1. Meßmethode
2. Flüssige Szintillatoren
 - 2.1 Lösungsmittel
 - 2.2 Szintillatoren
 - 2.3 Zusätze
3. Szintillationsvorgang
4. Aufbau des Meßgerätes
5. Fehlermöglichkeit durch den „Quench“ und die Wirkungsgradkontrolle
 - 5.1 Chemischer Quench
 - 5.2 Optischer Quench
 - 5.3 Wirkungsgradbestimmung mit „internem Standard“
 - 5.4 Wirkungsgradbestimmung nach einer „Kennzahlmethode“
6. Probenpräparation zur Flüssigszintillationsmessung
 - 6.1 Direkt meßbare Proben in homogener Phase
 - 6.2 Direkt meßbare Proben in heterogener Phase
 - 6.3 Nach Probenumwandlung meßbare Proben

Szintillation (von lateinisch *scintillare*: „funkeln, flackern“) bezeichnet:

die durch die Erdatmosphäre hervorgerufenen, scheinbaren Helligkeitsänderungen eines Sterns, siehe Szintillation (Astronomie);

den Lichtblitz, der entsteht, wenn Atome oder Moleküle in einem durch radioaktive oder andere Strahlung angeregten Material in einen niedrigeren Zustand übergehen, siehe Szintillation (Strahlungsphysik)

Ein **Szintillator** ist ein Körper, der beim Durchgang von energiereichen Photonen oder geladenen Teilchen angeregt wird und die Anregungsenergie in Form von Licht (meist im UV- oder sichtbaren Bereich) wieder abgibt.

1. Meßmethode

Die Szintillationsmessung ist eine der ältesten Meßmethoden zum Nachweis radioaktiver- oder Röntgen-Strahlung. Bei dem Szintillationsvorgang übertragen Teilchen oder Photonen ihre Bewegungsenergie auf das Szintillatormaterial, welches die übernommene Anregungsenergie als Fluoreszenzlicht abstrahlt. Zu Beginn wurde ein Zinksulfidschirm in den Strahlengang gehalten und die Szintillationsereignisse entweder als Blitze gezählt oder im Fall der Röntgendiagnostik als Bild betrachtet (siehe Abb. 1).

Zum Nachweis von niederenergetischen β -Teilchen taugt diese Methode jedoch nicht, da deren Energie zu gering ist, um bis zum Schirm vorzudringen und dort einen für das menschliche Auge sichtbaren Lichtblitz zu erzeugen.

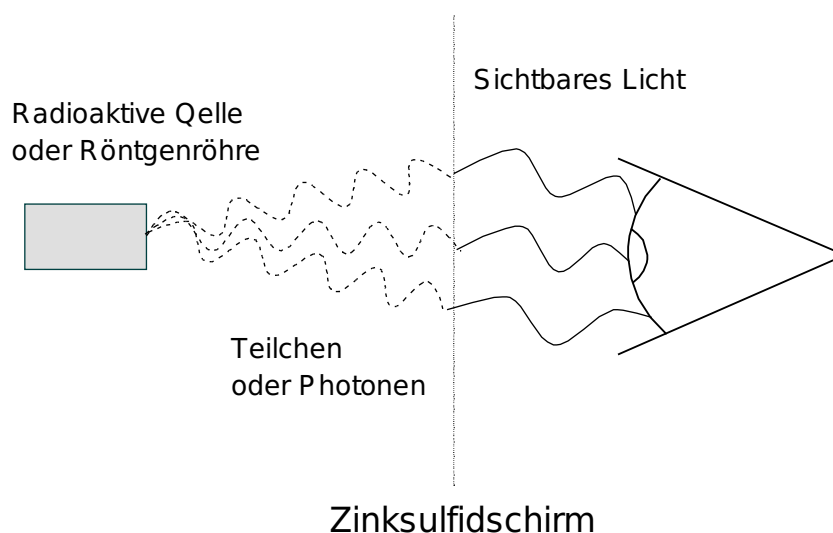


Abb. 1: Einfacher Szintillationszähler

Auch übliche Gasionisationsdetektoren messen β -Strahlen, besonders von Radionukliden niedriger β -Energie (^3H , ^{14}C , ^{35}S) mit einem geringen Wirkungsgrad, da auf dem Weg vom Präparat zum Detektor ein Teil der β -Energie durch Absorption verloren geht (Messung mit externem Detektor). Bei der Messung mit flüssigem Szintillator als Detektor für die β -Strahlung treten diese Verluste nicht auf, da im Idealfall die zu messende Probe im flüssigen Szintillator homogen verteilt ist. Dadurch werden einige Faktoren, die den Wirkungsgrad beeinflussen, wie Geometriefaktor,

Absorptionsfaktor, Selbstabsorptionsfaktor usw. gleich 1, man erhält darum bemerkenswert hohe Wirkungsgrade bei der Zählung auch nieder-energetischer β -Strahler. Die im flüssigen Szintillator durch die β -Strahlung erzeugten Lichtblitze werden wie bei anderen Szintillationszählern über „Photosekundärelektronen-Vervielfacher“ in elektrische Impulse umgewandelt und einer Zählordnung zugeführt.

2. Flüssige Szintillatoren

Der Szintillator hat die Aufgabe, die Energie der β -Strahlung in Licht umzuwandeln. Bei der Messung soll die zu messende Probe im Szintillator möglichst homogen gelöst sein, um einen optimalen Wirkungsgrad zu erreichen. Ein flüssiger Szintillator besteht aus folgenden Komponenten:

2.1 Lösungsmittel

Das Lösungsmittel hat zunächst die Aufgabe, den eigentlichen Szintillator und die zu messende Probe zu lösen. Weiterhin hat es die Aufgabe, die Energie der Strahlung als Anregungsenergie aufzunehmen und an den im Lösungsmittel gelösten Szintillator zu übertragen. Für diese doppelte Aufgabe eignen sich besonders aromatische Lösungsmittel, gebräuchlich sind Toluol, Xylol und Cumol bzw. Pseudocumol.

2.2 Szintillatoren

Die Szintillatoren haben die Aufgabe, die Anregungsenergie vom Lösungsmittel zu übernehmen und in Lichtquanten umzuwandeln. Für diese Aufgabe sind eine Reihe von fluoreszenzfähigen Substanzen entwickelt worden. Die Szintillatoren sollen im Lösungsmittel gut löslich sein und ein für die Photokathoden der Photomultiplier günstiges Fluoreszenzspektrum emittieren. Die chemischen Bezeichnungen der Szintillatoren sind für die Praxis etwas unhandlich. Es hat sich darum eingebürgert, nur Abkürzungen zu verwenden.

Hier einige Beispiele für Szintillatoren:

PBD	= 2-Phenyl-5-(4-biphenyl)-1,3,4-oxadiazol
PPO	= 2,5-Diphenyloxazol
BBOT	= 2,5-Bis-[5'-tert.butyl-benzoxazolyl(2')]-thiophen
POPOP	= p-Bis-5-phenyl-oxazolyl(2)-benzol

2.3 Zusätze

Da in den bisher genannten Komponenten (Lösungsmittel und Szintillator) zahlreiche Probensysteme nicht löslich sind, werden für solche Meßaufgaben Zusätze empfohlen. In den meisten Fällen haben diese Zusätze die Aufgabe von Lösungsvermittlern. Beispielsweise wird durch Zusatz von Alkohol zum Toluol eine bedingte Aufnahmefähigkeit für wässrige Proben gegeben, dabei sinkt jedoch die Wirksamkeit des Szintillators.

3. Szintillationsvorgang

Wird im flüssigen Szintillator ein β -Teilchen emittiert, so werden längs der Bahn des Teilchens die Lösungsmittelmoleküle angeregt. Die angeregten Lösungsmittelmoleküle übertragen ihre Energie auf den Szintillator, der die übernommene Anregungsenergie als Fluoreszenzlicht abstrahlt. Die Zahl der angeregten Moleküle hängt dabei von der Weglänge des emittierten Elektrons im Szintillator ab. Die Anzahl der pro Zerfall emittierten Photonen ist damit abhängig von der Energie des primären Strahlungsteilchens.

4. Aufbau des Meßgerätes

Im Meßgerät werden die im Szintillator pro Zerfallsakt entstehenden Lichtblitze in einem Photomultiplier (siehe Abb. 2) in elektrische Impulse umgewandelt. Da die Verstärkung in dem Photomultiplier proportional ist, das heißt, alle Impulse werden um den gleichen Faktor größer, ist die Höhe des elektrischen Impulses am Ausgang proportional zur Energie des beobachteten Teilchens.

Zwei Multiplier werden nicht benutzt um möglichst viel des Fluoreszenzlichtes zu erfassen – das geschieht durch eine Verspiegelung der Messkammer - sondern zur Reduzierung des Nulleffektes. Allein durch die normale Umgebungstemperatur entstehen in den Multipliern elektrische Impulse, die bei der Probenmessung mitgezählt werden, aber nicht durch die Probe ausgelöst wurden. Um diese zu unterdrücken, benutzt man zwei Photomultiplier und eine elektrische Schaltung, die nur die Impulse zur Zählung zulässt, die von beiden Photomultipliern gleichzeitig (Koinzidenzschaltung) abgegeben wurden (siehe Abb. 3). Das gemessene Spektrum enthält nicht in allen Bereichen Informationen von der Probe, sondern teilweise auch aus anderen Quellen, z. B. Höhenstrahlung. Zur Reduzierung des Nullwertes benutzt man Diskriminatoren. Eine Diskriminator-Einheit erlaubt die Auswahl bestimmter Bereiche des Spektrums. Andere Bereiche werden von der Zählung ausgeschlossen (diskriminiert). Durch den Einsatz mehrerer Diskriminatoreinheiten kann in mehreren Energiebereichen gleichzeitig gemessen werden.

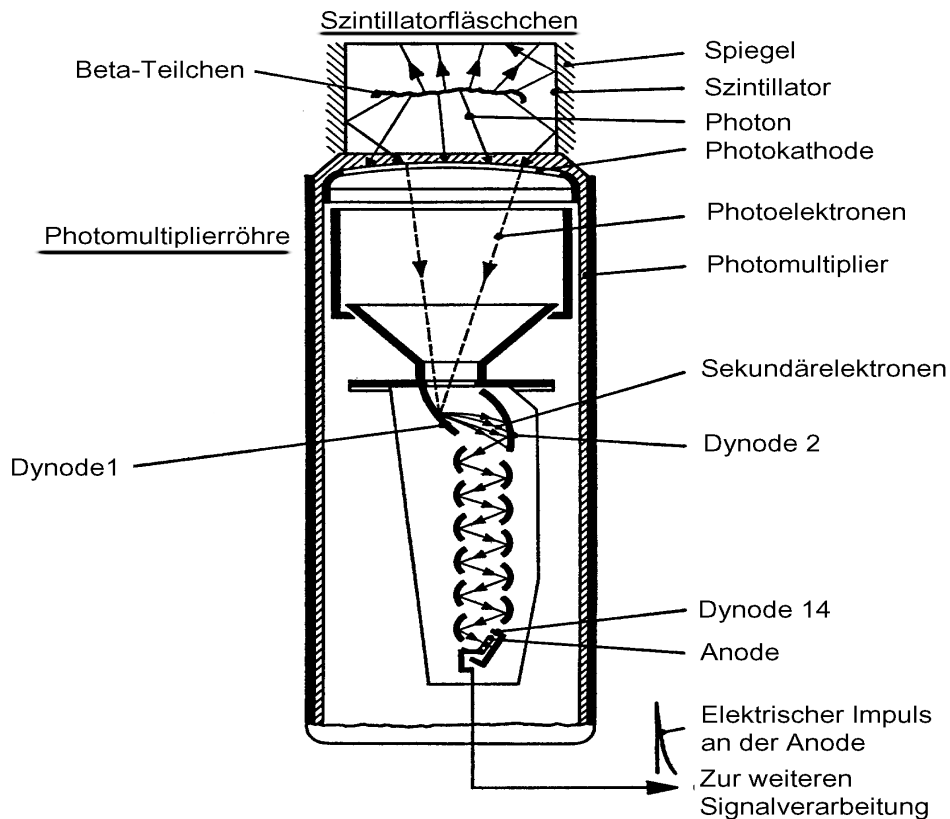


Abb. 2: Photomultiplirröhre

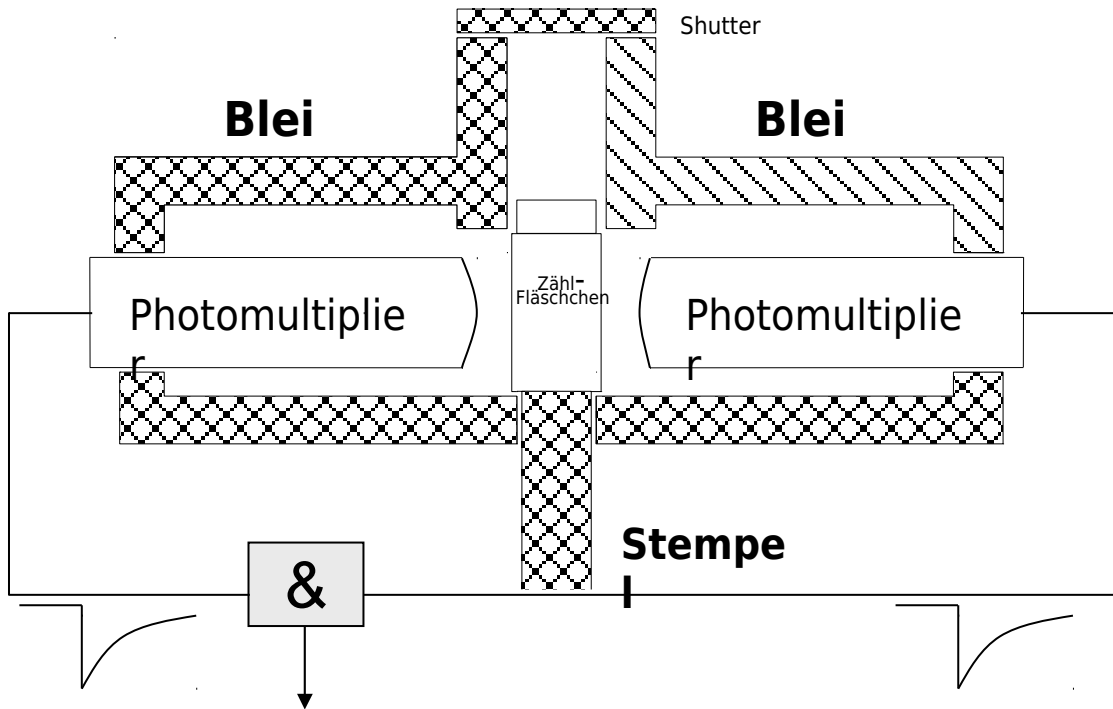


Abb. 3: Schematischer Aufbau eines Flüssigszintillationszählers

Für die Messung eines β -Strahlers wird das Gerät optimal eingestellt, so dass das Impulsratenmaximum im Fensterbereich zwischen der unteren und oberen Diskriminatorschwelle liegt. Moderne Geräte verfügen über Vielkanalanalysatoren. Man kann sich das so vorstellen, als wären nicht zwei oder drei Diskriminatoreinheiten vorhanden sondern 1000. Dadurch ist es möglich, jedes gemessene β -Teilchen einem kleinen Energiefenster zuzuordnen. Werden in einem Koordinatensystem alle Energiefenster (Kanäle) hintereinander angeordnet, erhält man ein Energiespektrum (siehe Abb. 4).

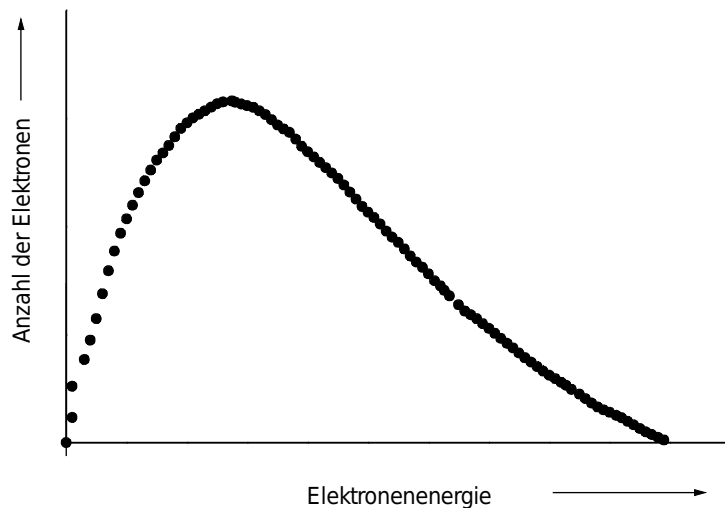


Abb. 4: Spektrum eines β -Strahlers

5. Fehlermöglichkeit durch den „Quench“ und die Wirkungsgradkontrolle

Wenn bei gleicher Strahlungsenergie der Teilchen durch chemische Substanzen oder eine Einfärbung der Probe nicht alles Fluoreszenzlicht an den Photomultipliern ankommt wird das Spektrum zu niedrigeren Energien verschoben. Ein Teil der Impulse werden zu klein um gezählt zu werden. Die Ausbeute sinkt. Dieser Effekt wird Quench genannt.

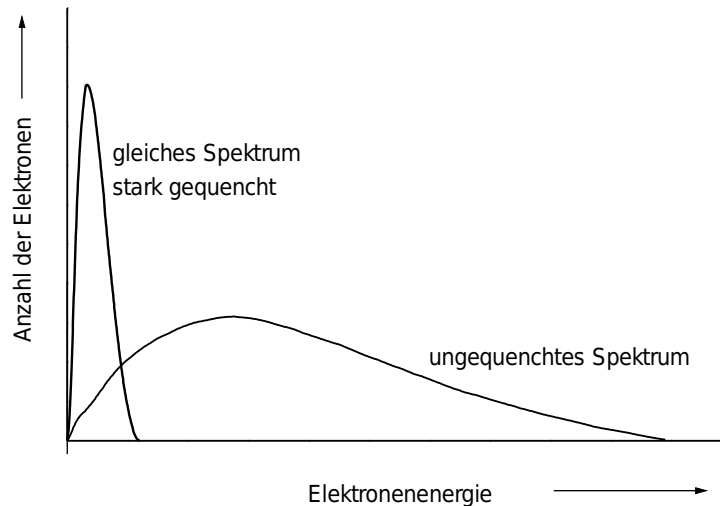


Abb. 5: Auswirkung des Quenches auf das Energiespektrum

Grundsätzlich unterscheidet man zwei Arten von Quenches:

5.1 Chemischer Quench

Beim Energietransport vom angeregten Lösungsmittelmolekül zum Photonen erzeugenden Szintillator wird ein Teil der Energie auf nicht fluoreszenzfähige Moleküle übertragen. Statt der gewünschten Photonen entsteht Wärme.

5.2 Optischer Quench

Bereits vom Szintillator emittierte Photonen werden in der Lösung selbst absorbiert. Diesen Vorgang bezeichnet man als „optischen Quench“.

Beide Quencharten führen zum gleichen Effekt, das Impulsspektrum wird zu niedrigeren Energien hin verschoben (siehe Abb. 5). Dadurch wandert das Impulsspektrum aus dem einmal optimal eingestellten Fenster heraus, der Wirkungsgrad ändert sich. Daher ist es bei der Messung mit flüssigen Szintillatoren immer notwendig, den Wirkungsgrad der Messung zu kontrollieren und beim Vergleich von Proben, die mit unterschiedlichem Wirkungsgrad gemessen wurden, Korrekturen durchzuführen. Für die Kontrolle des Wirkungsgrades gibt es im wesentlichen zwei Methoden:

5.3 Wirkungsgradbestimmung mit „internem Standard“

Bei der Wirkungsgradbestimmung mit „internem Standard“ wird die zu messende Probe mit Szintillator in ein Probengefäß gegeben und gemessen. Anschließend wird eine genau bekannte Aktivität (der interne Standard) in das gleiche Probengefäß gegeben und erneut gemessen. Die Differenz der Zählraten zwischen der zweiten und der ersten Messung ergibt die Zählrate des internen Standards. Diese Zählrate wird durch die eingesetzte bekannte Aktivität dividiert, man erhält so den Wirkungsgrad für die Messung des internen Standards. Dieser Wirkungsgrad wird dann auf die Messung der Probe übertragen. Vorausgesetzt wird bei dieser Methode, daß durch die Zugabe des internen Standards kein weiterer Quench erfolgt, der Wirkungsgrad sich also nicht verändert.

5.4 Wirkungsgradbestimmung nach einer „Kennzahlmethode“

Die „Kennzahlmethode“ benutzt den Effekt, daß durch den Quench eine Verschiebung des Impulsspektrums zu niederen Energien hin erfolgt. Aus dieser Verschiebung wird eine „Kennzahl“ gewonnen, der über eine Eichmessung der Wirkungsgrad zugeordnet wird. Die graphische Darstellung des Wirkungsgrades als Funktion der zugehörigen Kennzahl bezeichnet man als „Quench-Kurve“. Nur bei Proben mit gleicher Kennzahl können die Meßwerte unmittelbar verglichen werden. Beim Vergleich von Proben mit unterschiedlicher Kennzahl muß zunächst eine „Quenchkorrektur“ durchgeführt werden. Aus der Kennzahl wird mit Hilfe der aufgenommenen Quenchkurve der zugehörige Wirkungsgrad ermittelt und die gefundene Zählrate auf die absolute Aktivität umgerechnet.

Die älteste Kennzahlmethode ist die „Kanalverhältnismethode“.

Bei der Kanalverhältnismethode wird zusätzlich zum optimal eingestellten Meßkanal ein zweiter Kanal als Vergleichskanal benutzt, dessen Fensterbreite durch Erhöhung der unteren Schwelle oder Erniedrigung der oberen Schwelle gegenüber dem Meßkanal verringert ist. Auf diese Weise erhält man bei jeder Messung einer Probe zwei Zählraten, wobei die Zählrate im verkürzten Vergleichskanal stets kleiner ist. Dividiert man die Zählrate des Vergleichskanals durch die Zählrate des Meßkanals, so erhält man einen Quotienten, der von der Größe der Zählraten unabhängig ist und nur noch von der Lage des Spektrums in den zwei Kanälen abhängt. Wird durch unterschiedlichen Quench die Lage des Impulsspektrums in den Meßfenstern verschoben, so wirkt sich diese Verschiebung im Meßkanal und Vergleichskanal unterschiedlich aus, der Quotient der Zählraten ändert sich. Auf diese Weise hat man zunächst einmal eine Kenngröße für den Wirkungsgrad. Bei Proben mit gleichem Quotienten liegt das Impulsspektrum im gleichen Fensterbereich, sie werden mit gleichem Wirkungsgrad gemessen. Proben mit unterschiedlichem Quotienten werden mit unterschiedlichem Wirkungsgrad gemessen. Über eine Eichreihe mit genau bekannten Aktivitäten aber unterschiedlichem Quench erhält man zu jedem Wirkungsgrad im Meßkanal auf diese Weise einen Quotienten als Kennzahl.

Für die Gewinnung der Kanalverhältnisquotienten als Kennzahl sind zwei Verfahren gebräuchlich. Nach dem ersten Verfahren benutzt man zur Gewinnung der zwei Zählraten in den unterschiedlichen Kanälen die Impulsraten der Probe. Die aus dem Probenspektrum gewonnene Kennzahl heißt darum „Probenkanalverhältnis“. Da wegen der häufig geringen Zählraten der Proben zur statistischen Sicherung der Ergebnisse vor allem für den verkürzten Kanal oft lange Meßzeiten erforderlich sind, wird meist für die Quotientenbildung ein Gammastrahler von außen an das Probenfläschchen gebracht und über die Compton-Elektronen in der Szintillatorlösung ein der β -Probe vergleichbares Spektrum erzeugt. Dieses Impulsspektrum unterliegt einer ähnlichen Quenchwirkung wie das Probenspektrum. Da auf diese Weise hohe Zählraten erzeugt werden können, genügen für die Bestimmung des Quotienten kurze Meßzeiten. Wird der Quotient über das Compton-Spektrum einer externen Gammaquelle gewonnen, bezeichnet man dies Verfahren als „Externer-Standard-Kanalverhältnis“. Die eigentliche Messung der Probe ist so zeitlich von der Bestimmung des Quotienten getrennt und erfolgt entweder vor oder nach der Kennzahlbestimmung.

6. Probenpräparation zur Flüssigszintillationsmessung

6.1 Direkt messbare Proben in homogener Phase

Früher mußten für viele Anwendungen Szintillatoren in Eigenregie hergestellt werden. Heute gibt es ein breit gefächertes Angebot, das fast alle Einsatzmöglichkeiten berücksichtigt. Es ist wichtig, seine Proben gut charakterisieren zu können, um dann nach Absprache mit einer Herstellerfirma den richtigen Cocktail zu bekommen.

Viele Proben brauchen daher für die Messung nicht mehr aufgearbeitet zu werden, es sei denn sie sind z. B. sehr trüb oder enthalten stark quenchende Substanzen.

In der Umweltmesstechnik haben Szintillatoren große Bedeutung erlangt, die sehr viel Wasser aufnehmen können (über 50 %).

Wenn die Meßprobe in den Szintillator gegeben wird, ist es wichtig, die Probe gut zu schütteln. Danach muß kontrolliert werden, ob eine homogene Phase vorliegt. Bei Ausnutzung der Aufnahmekapazität des Cocktails ist zu kontrollieren, ob eine Phasentrennung stattfindet. Proben, die nach dem Schütteln trüb sind, klären sich oft nach einiger Zeit. Das Kühlen der Proben hat sich bewährt, um Lumineszenzerscheinungen zu minimieren.

6.2 Direkt meßbare Proben in heterogener Phase

Fein verteilte feste Stoffe oder größere Volumina von Flüssigkeiten können im heterogenen Meßsystem gemessen werden. Dabei ist es wichtig, die Proben sehr fein im Szintillatorsystem zu verteilen, um einen guten Kontakt zum Szintillator herzustellen. Durch Selbstabsorption der Strahlung in den Probenteilchen wird jedoch eine genaue Wirkungsgradbestimmung schwierig. Die Dispersion der Probe im Szintillator muß durch geeignete Emulgatoren oder Gelbildner stabilisiert werden. Als Gelbildner wird unter anderem fein verteiltes Kieselgel (Cab-O-Sil) benutzt. Je nach Probenphase unterscheidet man Messungen in Emulsionen oder Suspensionen. Zur Gruppe der Messungen in heterogener Phase gehört auch das Einbringen von Filterstreifen oder ähnlichem Material mit darauf fest haftender und im Szintillator nicht löslicher radioaktiver Substanz.

6.3 Nach Probenumwandlung meßbare Proben

6.3.1 Absorption gasförmiger Proben

Häufig ist es notwendig, ^{14}C -, ^{35}S - oder ^3H -haltige Gase zu messen. Bei ^3H kann davon ausgegangen werden, das die zu bestimmende Aktivität als Wasser gebunden ist. In diesem Fall friert man das Wasser mit einer Kühlfalle aus der Luft aus. Liegen die Kontaminationen als Staubteilchen vor, können diese auf Filtern abschieden werden. Diese Filter werden direkt in den Szintillator gegeben. Saure Gase werden in einer organischen Base wie Hyamin 10 X, Äthanolamin oder Phenyläthylamin) absorbiert und im Szintillatorsystem gelöst.

6.3.2 Solubilisierung

Bei der Solubilisierung wird die hochmolekulare Struktur des biologischen Probenmaterials so weit abgebaut, daß eine homogene Lösung mit Hilfe von Lösungsvermittlern ermöglicht wird. Als Abbaureagenzien und Lösungsvermittler haben sich dabei besonders quaternäre Ammoniumbasen bewährt. Daneben ist auch enzymatische Hydrolyse oder Aufschluß mit Ameisensäure gebräuchlich.

6.3.3 Probenverbrennung

Die radikalste Form der Probenwandlung biologischer Proben ist die Probenverbrennung. Dabei wird entweder in Lösung (Naßoxidation) oder durch Verbrennung in Sauerstoffatmosphäre (trockene Oxidation) die Substanz zu CO₂ und Wasser verbrannt. Das entstandene CO₂ wird absorbiert und zur Messung gebracht. Bei der trockenen Oxidation ist es möglich, CO₂ und entstandenes Wasser zu trennen und auf diese Weise ³H und ¹⁴C aus einer Probe getrennt zu messen.

Schrifttum

1. Simon, H. (Hrsg.):
Anwendung von Isotopen in der Organischen Chemie und Biochemie,
Bd. II: Messung von radioaktiven und stabilen Isotopen,
Springer-Verlag, Berlin 1974
2. Horrocks, D.L.:
Applications of Liquid Scintillation Counting,
Academic Press 1974
3. Stanley, P.E.; Scoggings, B.A.:
Liquid Scintillation Counting,
Academic Press 1974
4. Noujzim, A.A.; Ediss, C.; Weibe, L.I.:
Liquid Scintillation,
Academic Press 1976
5. Birks, J.B.:
Theory & Practise of Scintillation Counting,
Pergamon Press 1964
6. Horrocks, D.L.; Peng, Ch.T.:
Organic Scintillators and Liquid Scintillation Counting,
Academic Press 1971

