

Spektrometria ciekłoscyntylnacyjna LSC

Metoda detekcji promieniowania jądrowego (α , β , γ)

Zalety metody:

- Geometria bliska 4π
- Duża wydajność detekcji dla promieniowania α i β
- Niski próg wykrywalności (pomiar niskotłowe)



Najczęściej mierzone radioizotopy

Naturalne:

^3H
 ^{14}C
 ^{222}Rn
 $^{226}\text{Ra}, ^{228}\text{Ra}$

Sztuczne:

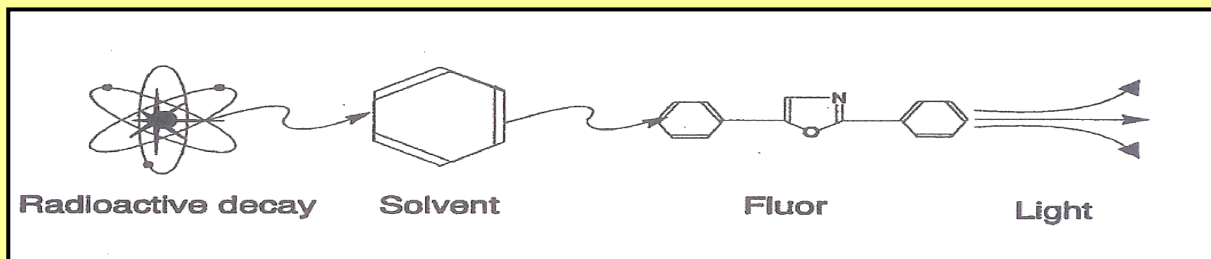
Isotope	Energy (E_{max}) keV	Applications
^3H	18.6	metabolism
^{14}C	156	metabolism
^{35}S	167	protein labeling, molecular biology
^{32}P	1,709	molecular biology
^{33}P	248	molecular biology
^{125}I	35	protein labeling

Proces pomiarowy

Mierzona próbka w spektrometrii ciekło-scyntylicyjnej składa się z materiału aktywnego zmieszanego z rozpuszczalnikiem i scyntylatorem organicznym - tworzy tzw. **koktajl scyntylacyjny**.

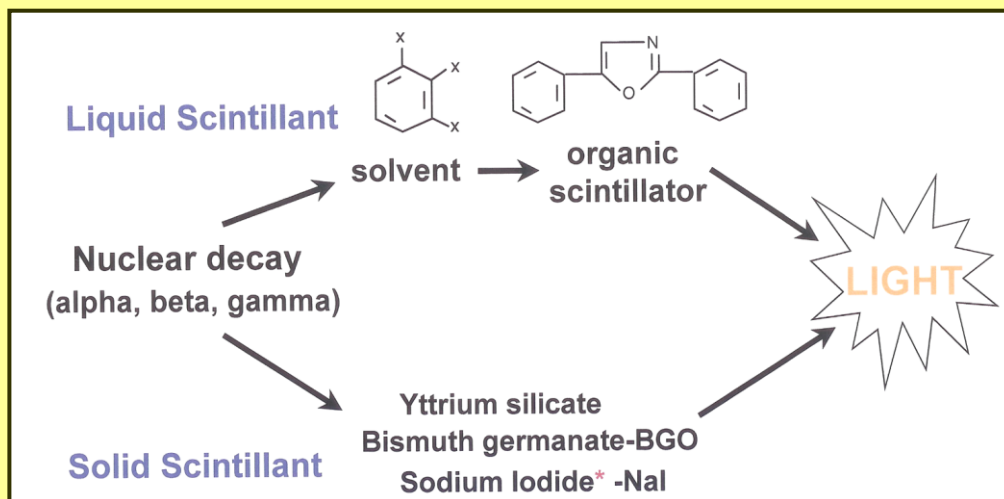
Promieniowanie jonizujące wzbudza molekuly **rozpuszczalnika** które z kolei przekazują energię do molekuł scyntylatora (**pierwotnego i wtórnego**), a te oddają ją w postaci promieniowania EM w zakresie widzialnym.

Promieniowanie świetlne jest przetwarzane przez fotopowielacz na fotoelektrony które są wzmacniane i rejestrowane jako impuls napięciowy. Wielkość impulsu jest proporcjonalna do energii rejestrowanego promieniowania jonizującego.

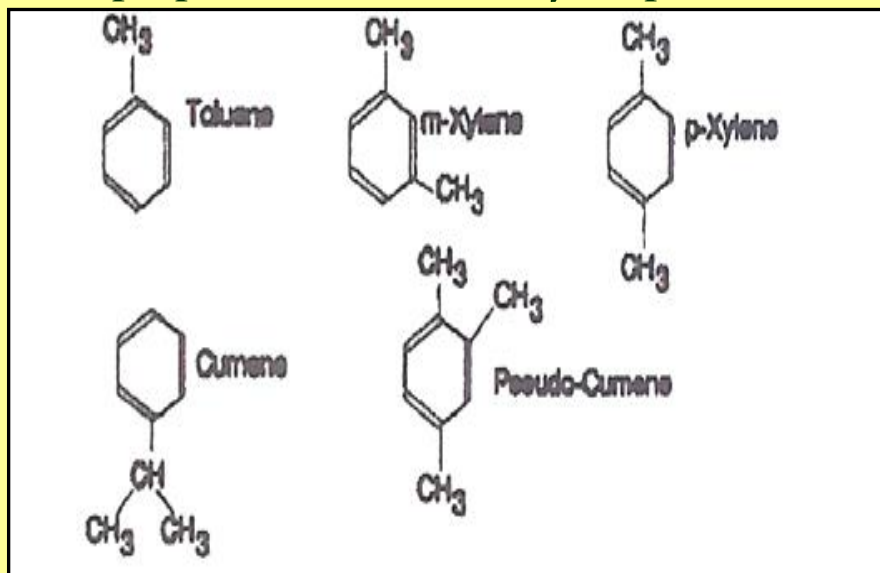


Scyntylatory

Konwersja energii promieniowania jonizującego na światło w spektrometrii scyntylacyjnej:



Powszechnie stosowanymi rozpuszczalnikami są związki aromatyczne, posiadające elektrony typu π łatwo wzbudzane np. promieniowaniem β (np. benzen, toluen, pseudokumen, p-ksylen).



Liczba wzbudzonych molekuł rozpuszczalnika wyraża się wzorem:

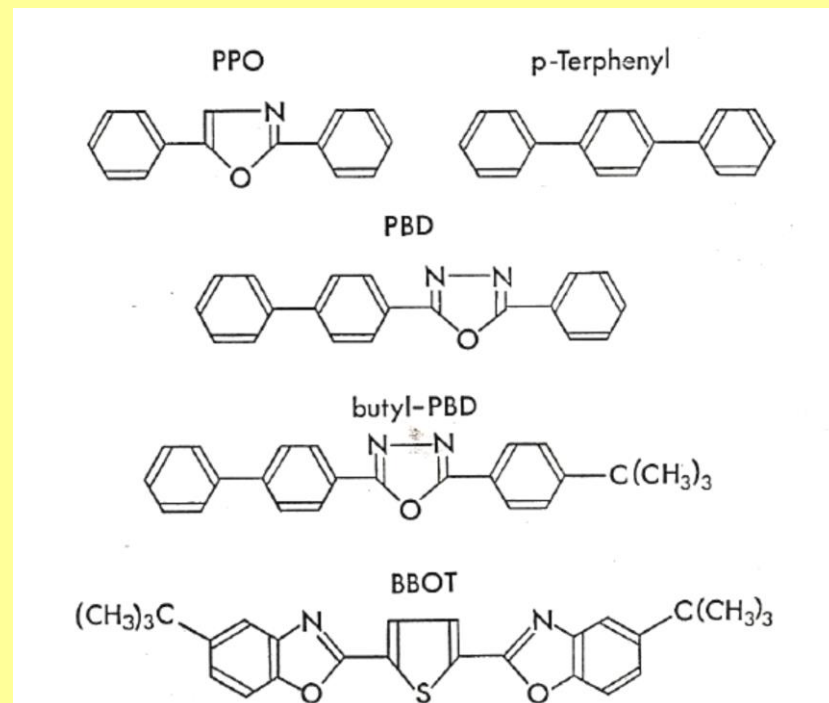
$$A = S \cdot W$$

gdzie A – liczba wzbudzonych molekuł rozpuszczalnika; W – energia cząstek β . Współczynnik proporcjonalności S wyraża się w liczbie wzbudzonych molekuł na 100 eV energii cząstek β . Wartość S jest rzędu 100 (od 65 dla dioksanu do 112 dla pseudokumenu).

Scyntylator pierwotny:

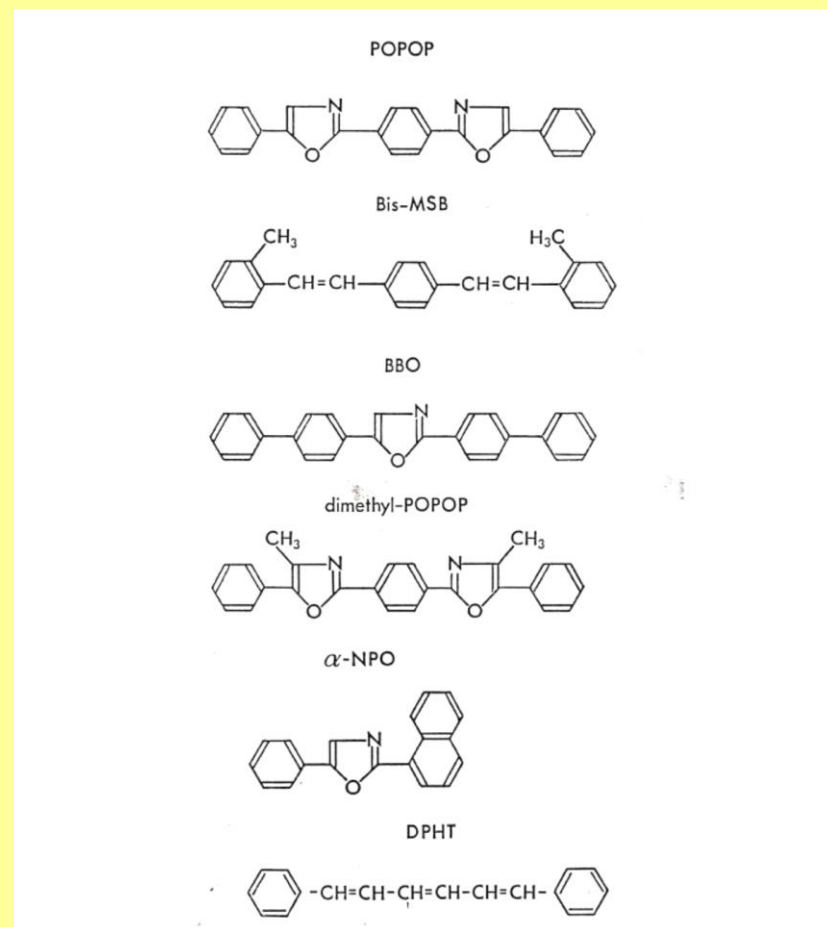
Bardzo istotnym wymogiem stawianym związkom chemicznym stosowanym jako pierwotne scyntylatory jest, aby przekaz

energii rozpuszczalnik \rightarrow scyntylator zachodził z maksymalnym prawdopodobieństwem. Wydajność tego przekazu określana współczynnikiem „ f ” który osiąga wartości bliskie jedności.



Scyntylator wtórny:

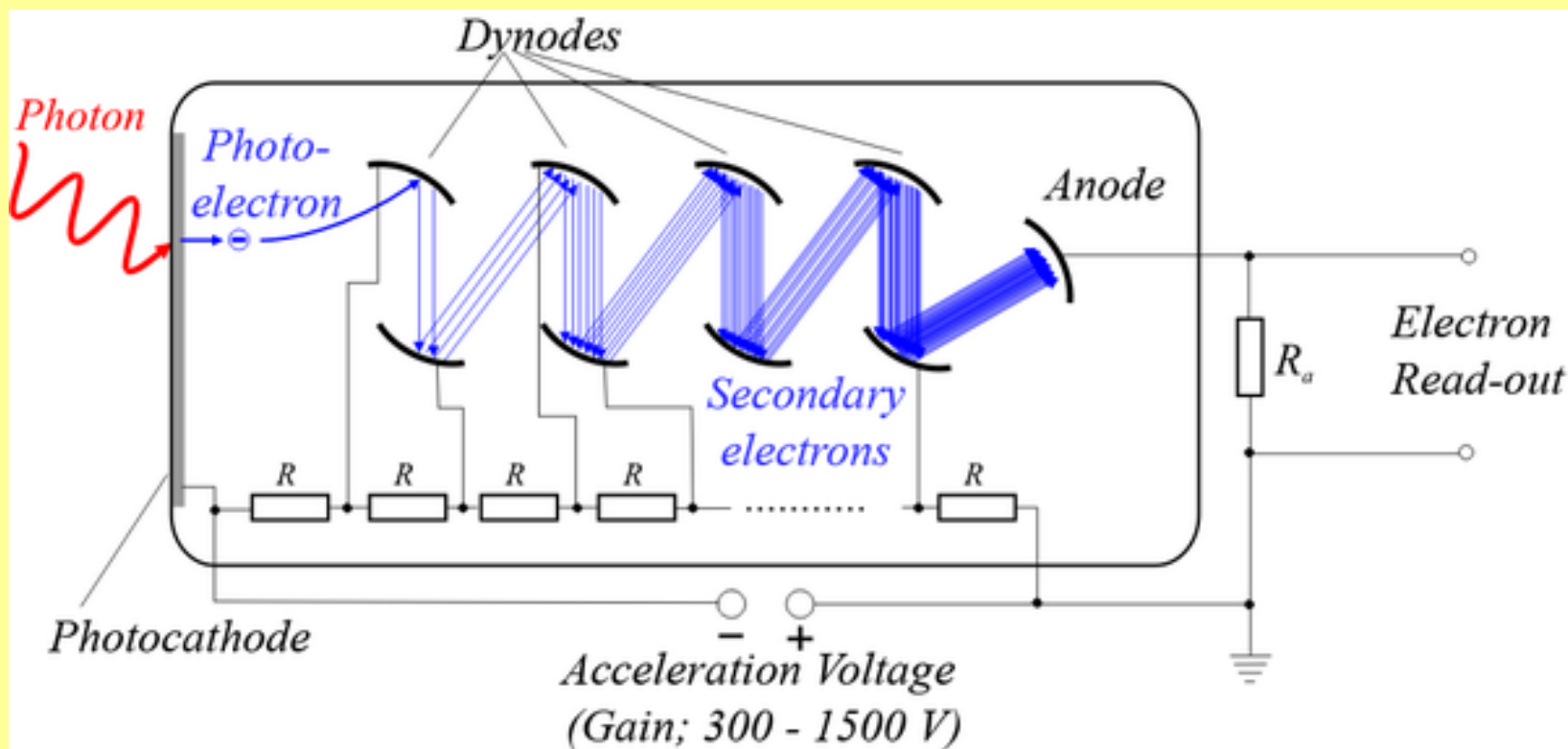
Podstawowym zadaniem scyntylatora wtórnego jest lepsze dopasowanie widma emisyjnego wychodzącego z mieszaniny scyntylacyjnej do widma absorpcyjnego fotokatody. Związek chemiczny dodany do pierwotnej mieszaniny scyntylacyjnej, powodujący lepsze dopasowanie nazywa się scyntylatorem wtórnym.



Wymagania stawiane scyntylatorom:

- generowanie wysokiego impulsu,
- krótki czas odzbudowania scyntylacyjnego,
- brak nakładania się widma emisyjnego i absorpcyjnego,
- brak samogaszenia,
- duża wydajność przekazu energii,
- dopasowanie widma emisyjnego do parametrów fotokatody,
- łatwość uzyskania chemicznie czystego związku,
- odporność na zewnętrzne czynniki gaszące,
- możliwość długiego przechowywania,
- dobra rozpuszczalność (w rozpuszczalnikach organicznych),
- chemiczna tolerancja materiału próbki,
- niski koszt produkcji.

Promieniowanie świetlne jest przetwarzane przez fotopowielacz na fotoelektrony które są wzmacniane i rejestrowane jako impuls napięciowy. Wielkość impulsu jest proporcjonalna do energii rejestrowanego promieniowania jonizującego.



Tło - sygnał rejestrowany przez spektrometr przy braku mierzonego izotopu promieniotwórczego w próbce.

Rozróżniamy dwie główne składowe tła spektrometru scyntylacyjnego:

- (i) składowa podlegająca gaszeniu (quenchable background),
- (ii) składowa nie podlegająca gaszeniu (unquenchable background).

Tło kategorii (i) daje ok. 30-procentowy wkład do tła całkowitego i jest generowane przez promieniowanie kosmiczne i inne promieniowanie jonizujące o wysokiej energii, które zanim wywołało scyntylacje w mieszaninie scyntylacyjnej, oddziaływało wcześniej z materiałem spektrometru (osłona ołowiana, reflektor, ścianki naczynka pomiarowego).

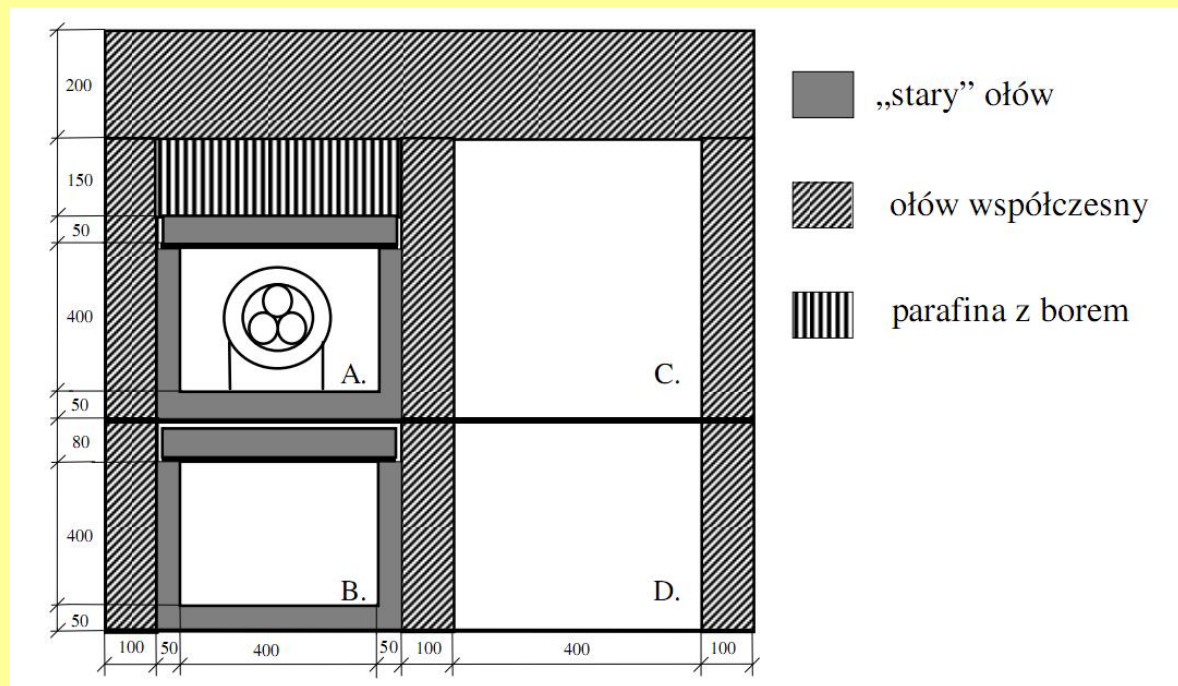
Składowa tła podlegająca gaszeniu zwiększa się wraz ze wzrostem objętości mieszaniny scyntylacyjnej i jest redukowana przez dodanie czynnika gaszącego.

Pierwotnym źródłem składowej (ii) odpowiedzialnej za ok. 70% całkowitego sygnału tła, jest wysokoenergetyczne promieniowanie kosmiczne i promieniotwórczość naturalna zawarta materiałach spektrometru i w naczynku pomiarowym, która oddziaływując ze szkłem fotopowielacza generuje niskoenergetyczne kwanty promieniowania Czerenkowa i kwanty fluorescencyjne o niskiej pierwotnej energii które wchodzą w zakres energetyczny promieniowania β trytu. Impulsy sygnału elektrycznego pochodzące od tego promieniowania charakteryzują się dużą ilością impulsów wtórnych.

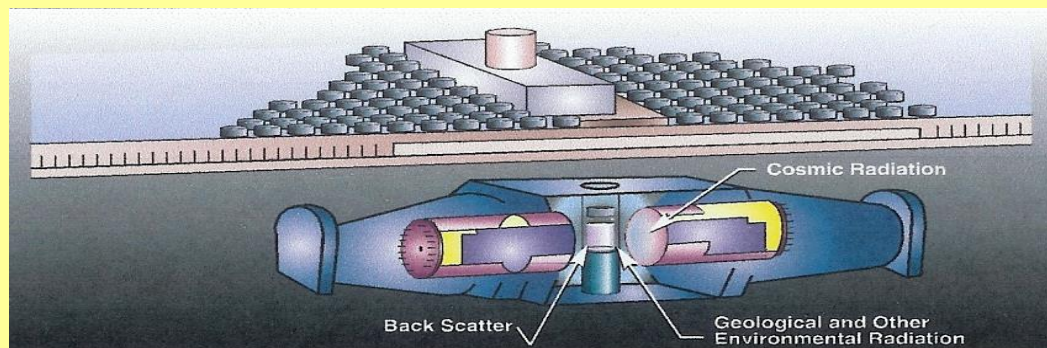
Systemy redukcji tła:

- Osłona materiałowa (bierna)
- Detekcja impulsów w koincydencji
- Indywidualna analiza kształtu impulsu
- Osłona czynna

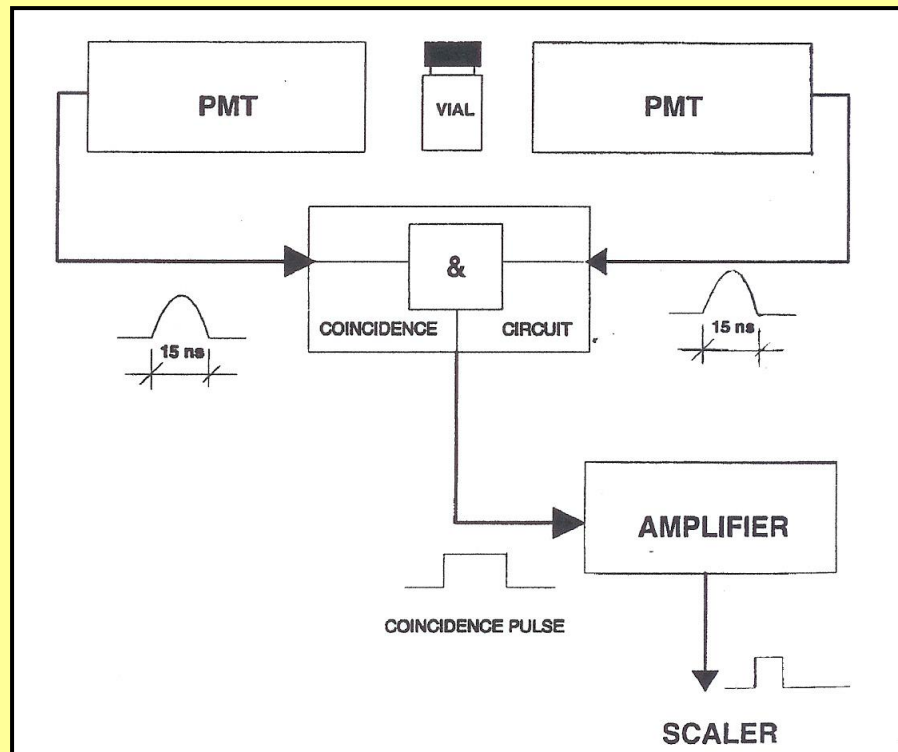
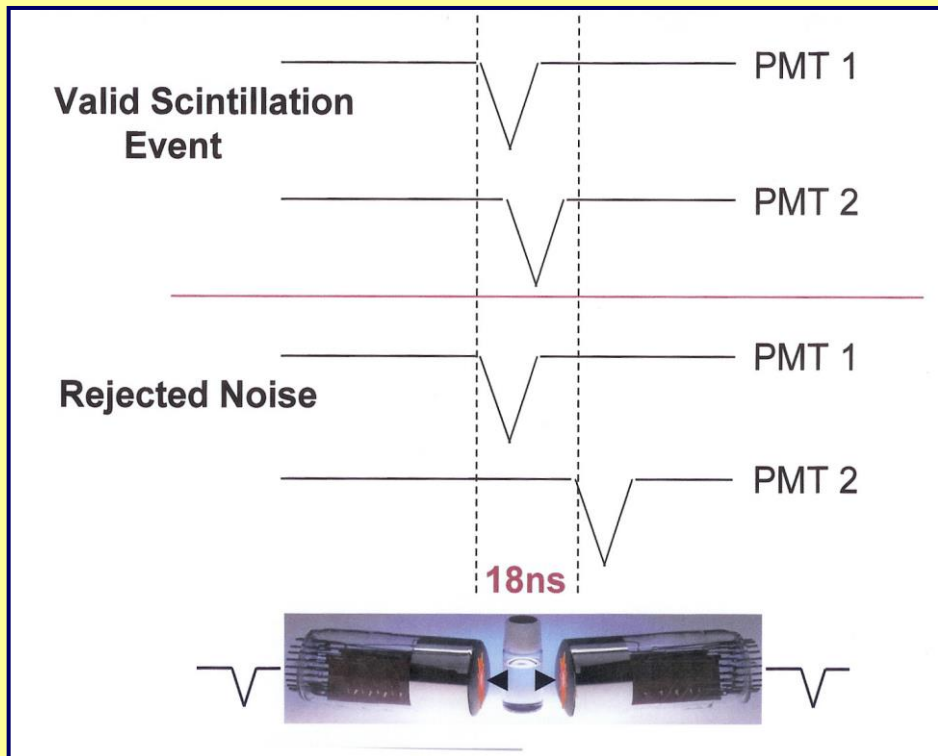
Osłona materiałowa



W spektrometrach niskotłowych osłona wykonana ze starego ołowiu.



Zasada pomiaru koincydencyjnego:



Rezultatem zastosowania układu koincydencyjnego jest radykalna redukcja tła pochodzącego od szumów termicznych fotopowielaczy.

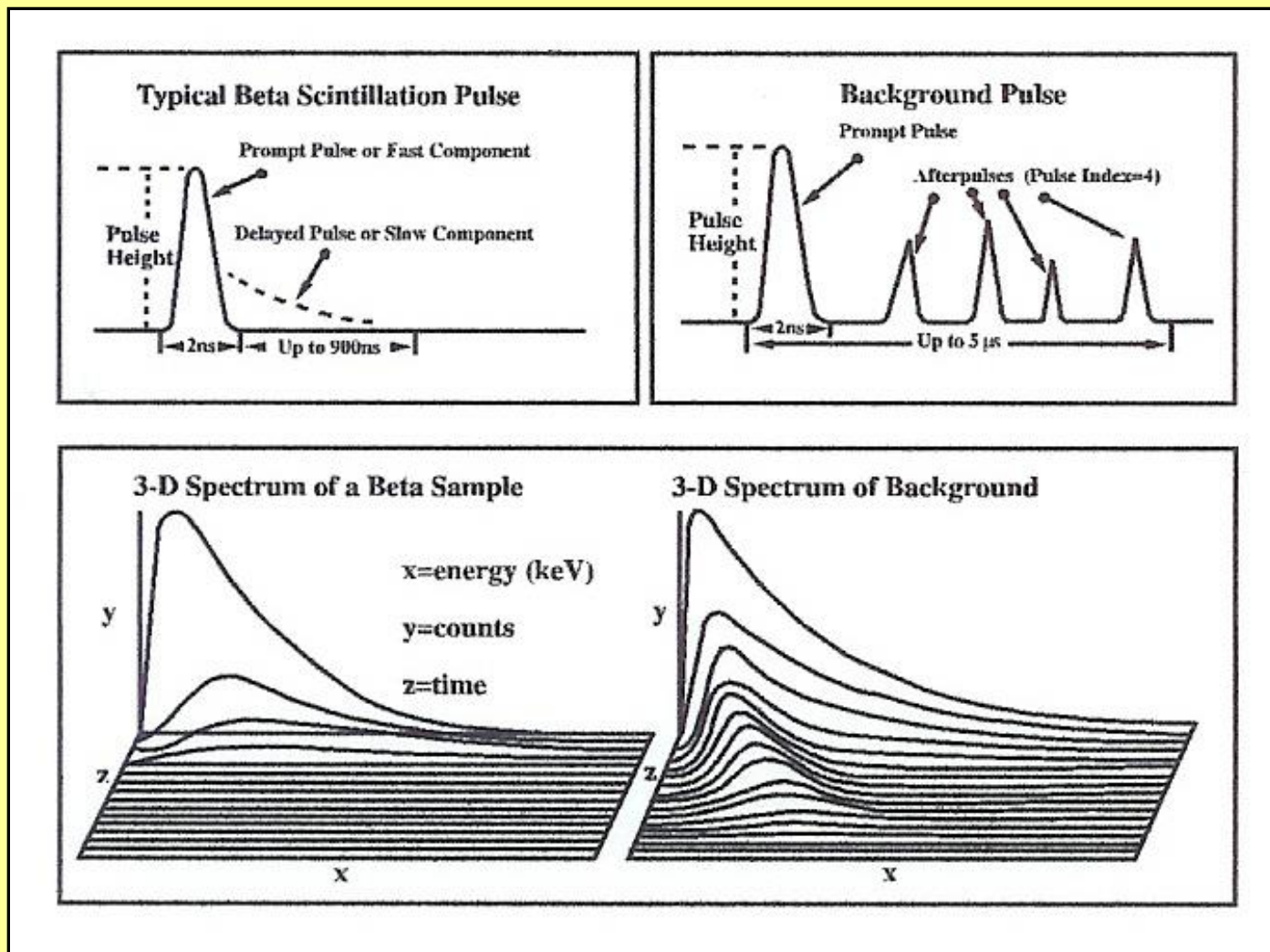
Indywidualna analiza kształtu impulsu:

Wykorzystuje się różne parametry impulsu przetworzonego na sygnał elektryczny:

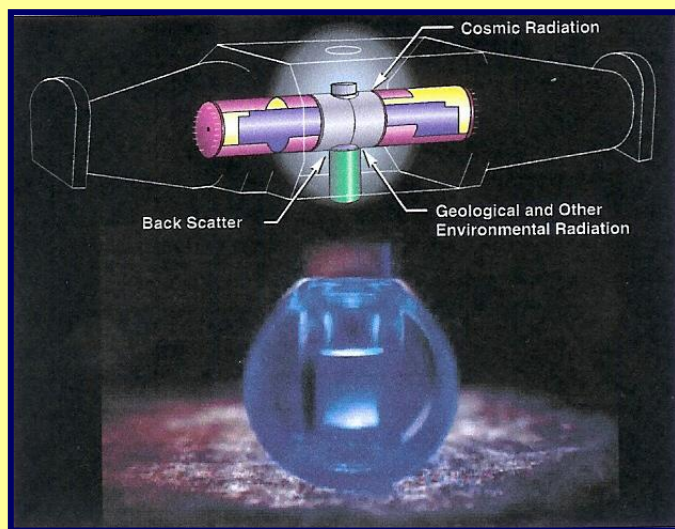
- (i) Analiza kształtu impulsu (**PSA - Pulse Shape Analysis**) - analizuje się kształt indywidualnych impulsów biorąc pod uwagę stosunek tzw. „ogona impulsu” (końcowej części impulsu) do całkowitej wielkości impulsu. Stosunek ten niesie informację o pochodzeniu cząstki.

- (ii) Porównanie amplitud impulsu (**PAC - Pulse Amplitude Comparison**) opiera się na porównaniu impulsów pochodzących z dwóch fotopowielaczy. Cząstka, która oddała swą energię w scyntylatorze powoduje generację kwantów fluorescencyjnych o prawie równomiernym rozkładzie przestrzennym. Nie ma to miejsca, gdy oddziaływanie nastąpiło w ściance naczynka lub w szkle fotopowielacza.

- (iii) Analiza czasowa impulsu (**TR-LSC - Time-Resolved Liquid Scintillation Counting**) polega na rejestrowaniu impulsów, które pojawiają się po impulsie głównym. Obecność impulsów wtórnych, opóźnionych nawet do kilku ms wskazuje na pochodzenie sygnału od wysokoenergetycznych cząstek tła. Liczba impulsów wtórnych służy do stworzenia tzw. „indeksu impulsu”, a ten z kolei jest podstawą do dyskryminacji (odrzućenia) tego typu impulsów.



Osłona czynna:



W spektrometrach przeznaczonych do pomiarów niskotłowych promieniowania β ^3H oraz ^{14}C stosuje się dodatkowo osłonę czynną z BGO (Bismuth Germanium Oxide) która produkuje odpowiednią liczbę impulsów wtórnych również dla niskiego zakresu energetycznego. W innych rozwiązaniach spektrometrów niskotłowych (Quantulus) stosuje się dodatkową aktywną osłonę antykoincydencyjną otaczającą komorę pomiarową.

Efekt 3-wymiarowej analizy impulsów (TriCarb, 3780 TR-LSC):

³H performance*; 8 mL water: 12 mL Ultima Gold LLT;
³H (0-18.6) keV region.

Amount of TR-LSC Discrimination	Vial Type	% ³ H Efficiency	Background CPM	E ² /B
None	Glass	34.2	22.3	52
Normal	Glass	33.8	17.8	64
Low Activity	Glass	33.9	12.8	90
Ultra Low Level	Glass	29.4	6.2	139
Super Low Level	Glass	26.7	2.8	255
None	Plastic	33.7	11.1	102
Normal	Plastic	33.9	11.1	104
Low Activity	Plastic	33.4	10.2	109
Ultra Low Level	Plastic	28.7	4.9	168
Super Low Level	Plastic	27.7	2.0	384

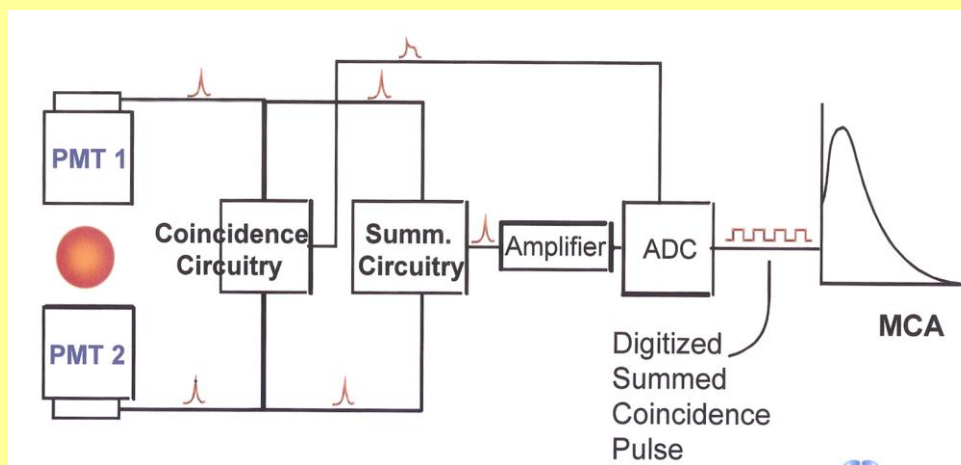
¹⁴C performance** comparison of ultra low level and super low level count modes with and without BGO vial holders. 4 gm benzene in 7 mL glass vials with brass caps. Optimized windows.

Count Mode	Vial Holder	% ¹⁴ C Efficiency	Background CPM	E ² /B
Ultra Low Level	None	67.20	1.63	2,770
Super Low Level	None	63.00	0.41	9,680
Super Low Level	BGO	61.40	0.24	15,708

Składniki tła spektrometru ciekło-scyntylicyjnego:

- Tło instrumentalne (zakres niskich energii) - 10 %
- Sprzężenie fotopowielaczy (crosstalk) (zakres niskich i wysokich energii) - 25 %
- Naczynka szklane i front PMT (zakres wysokich i niskich energii) - 35 %
- Mieszanka scyntylacyjna - 30 %

Schemat ideowy spektrometru ciekło-scyntylicyjnego



Kalibracja pomiarów ciekło-scyntylicyjnych:

W niskotłowej spektrometrii ciekłoscyntylicyjnej sygnał jest generalnie rejestrowany jako impulsy na minutę (counts per minute - CPM). W pomiarach ilościowych sygnał ten musi być skalibrowany tzn. przetworzony na aktywność próbki, mierzoną np. w rozpadach na minutę (decays per minute – DPM) lub w Bq.

W procesie pomiarowym generalnie:

DPM (decays per minute) \neq CPM (counts per minute)

W spektrometrii ciekło-scyntylicyjnej decydują o tym następujące czynniki:

- gaszenie impulsów
- nakładanie się widm
- luminescencja
- wyładowania statyczne

a także:

- zmiany objętości scyntylatora
- próbki heterogeniczne
- tło

Wydajność pomiaru

Poprzez wydajność pomiaru „E” rozumiany jest stosunek wielkości sygnału uzyskiwanego z urządzenia pomiarowego (spektrometru LSC), w postaci częstości zliczeń do sygnału generowanego przez próbkę (częstości rozpadów):

$$E = (I / S) \cdot 100 \%$$

gdzie:

I – częstość zliczeń netto (po odjęciu częstości zliczeń tła [cpm];

S – częstość rozpadów [dpm].

Wydajność pomiaru zwykle wyrażana jest w procentach.

Termin „częstość rozpadów” odpowiada aktywności promieniotwórczej (stężenie promieniotwórcze) znajdującej się w próbce, natomiast termin „częstość zliczeń” jest to wielkość podawana przez aparaturę i jest wynikiem zmierzenia ilości cząstek towarzyszących zjawisku rozpadu (nie wszystkie cząstki muszą być zarejestrowane, oraz mogą być zarejestrowane cząstki nie związane z mierzonym rozpadem promieniotwórczym danego pierwiastka). Wydajność pomiaru zależy od aparatury, ustawień jej parametrów, a także od medium mierzonego tzn. naczynka pomiarowego, ilości cieczy w nim zawartej oraz stężenia scyntylatora.

Odwrotna wydajność pomiaru

Odwrotna wydajność pomiaru „CE”, jest miarą czułości aparatury przy pomiarach danego radioizotopu:

$$CE = S_w / I \quad \text{dla pomiarów } ^3\text{H: [TU/cpm]}$$

gdzie:

S_w – aktywność właściwa mierzonego radioizotopu,

I - częstość zliczeń netto [cpm].

S_w może być wyrażane w różnych jednostkach, w zależności od mierzonego radioizotopu.

Na przykład:

^3H : TU,

^{14}C : pMC lub ‰ węgla współczesnego lub stosując jednostki układowe: Bq/kg.

Współczynnik dobroci

Jest to wielkość umożliwiająca porównanie jakości procesu pomiarowego dla różnych instrumentów pomiarowych. Współczynnik dobroci „FOM” (Figure of Merit) jest często definiowany jako:

$$\mathbf{FOM = E^2/B}$$

gdzie:

E - wydajność pomiaru, B – częstość zliczeń tła [cpm]

Jeżeli wydajność pomiaru wyraża się w procentach to FOM przyjmuje duże wartości liczbowe.

Efekty gaszenia:

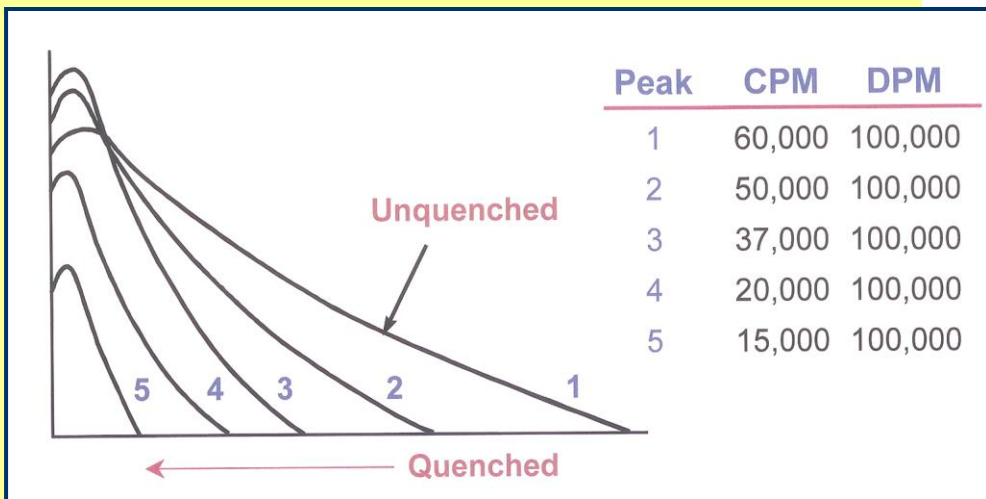
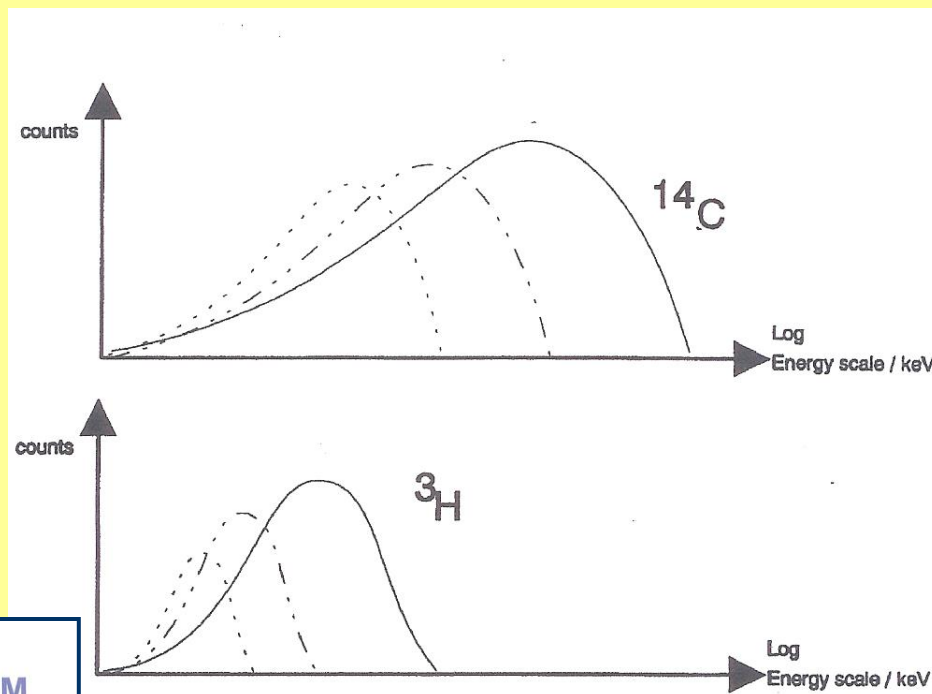
Liczba fotonów wyprodukowana w wyniku pojedynczego rozpadu β w próbce jest proporcjonalna do energii cząstek β . Liczba fotoelektronów wyprodukowanych na fotokatodzie fotopowielacza jest proporcjonalna do liczby padających na nią fotonów:

-ok. 30 fotonów na pojedynczy rozpad ${}^3\text{H}$ ($E_{\text{max}} = 18.3 \text{ keV}$);

-ok. 300 fotonów na pojedynczy rozpad ${}^{14}\text{C}$ ($E_{\text{max}} = 155 \text{ keV}$)

Stąd, wysokość impulsu wyprodukowanego przez fotopowielacz jest proporcjonalna do energii rejestrowanego promieniowania β .

Efekt gaszenia powoduje przesunięcie widma energetycznego rejestrowanych cząstek w kierunku niższych energii oraz zmniejszenie liczby rejestrowanych impulsów.



Rodzaje gaszenia:

- gaszenie chemiczne
- gaszenie kolorem
- gaszenie fizyczne

Gaszenie chemiczne:

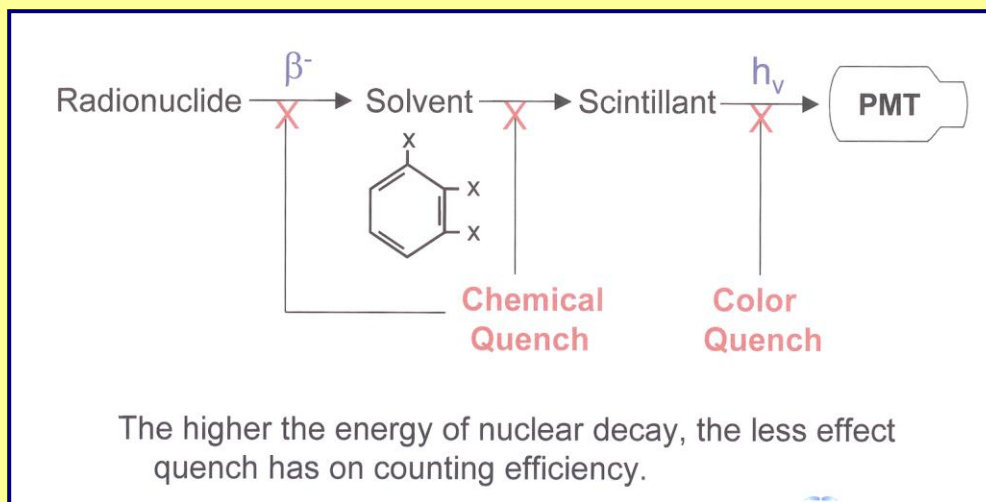
Jest spowodowane głównie obecnością zanieczyszczeń elektroujemnych absorbujących elektrony. Stąd, energia wzbudzonych molekuł rozpuszczalnika jest tracona bezpromieniście.

Gaszenie kolorem:

Absorpcja światła w czasie transmisji fotonów ze scyntylatora do fotopowielacza.

Gaszenie fizyczne:

Gaszenie spowodowane fizyczną naturą próbki (np. rozpraszanie i absorpcja bezpromienista na cząsteczkach próbki – np. detekcja ^3H w wodzie).



Metody konwersji CPM → DPM:

Mierzony sygnał (CPM – counts per minute) może być przetworzony na mierzoną wielkość (aktywność próbki – DPM – decays per minute) jeżeli znana jest wydajność pomiaru E:

$$\text{DPM} = \frac{\text{CPM}_{\text{NETTO}}}{\text{Wydajność detekcji}}$$

Wydajność detekcji jest zmienna (zależy od natury próbki, kompozycji mieszaniny scyntylicyjnej, itp.). Jest kilka metod określania wydajności detekcji.

Metody określania wydajności detekcji:

1. Metoda wewnętrznego standardu

Równoległe do mierzonych próbek przygotowujemy identyczne próbki zawierające znaną aktywność mierzonego izotopu. Na ich podstawie wyznaczamy wydajność pomiaru, E , a następnie wyznaczamy aktywność mierzonych próbek.

Wariant tej metody polega na ponownym pomiarze próbki po dodaniu do niej określonej aktywności mierzonego izotopu:

$$\% \text{ EFF} = \frac{\text{CPM}_{\text{S+P}} - \text{CPM}_{\text{P}}}{\text{DPM}_{\text{S}}}$$

2. Metoda krzywej gaszenia

Przygotowanie serii próbek o znanej, stałej aktywności mierzonego izotopu, ze zmienną ilością czynnika gaszącego i wyznaczenie krzywej kalibracyjnej.

3. Metoda zewnętrznego standardu (^{133}Ba , $E = 384 \text{ keV}$)

Rozpraszanie komptonowskie promieniowania γ ze źródła zewnętrznego na materiale próbki (spektrum energetyczne) silnie zależy od typu i wielkości efektu gaszenia.

Luminescencja próbek jest spowodowana przez:

- Reakcje chemiczne pomiędzy próbką o wysokim pH i mieszaniną scyntylicyjną (**chemiluminescencja**). Zanika stosunkowo wolno i występuje przy stosunkowo wysokich częstościach zliczeń (> 100000 cpm)
- Oddziaływanie promieniowania UV z mieszaniną scyntylicyjną bądź z materiałem naczynka pomiarowego - szczególnie istotna przy pomiarach ^3H (**fotoluminescencja**).

Oba rodzaje luminescencji dostarczają fotonów w zakresie między 0 a 4 keV.

