

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 143373 B

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

- (21) Ansøgning nr. 383/68 (51) Int.Cl.³ G 01 T 1/204
(22) Indleveringsdag 31. jan. 1968
(24) Løbedag 31. jan. 1968
(41) Alm. tilgængelig 2. aug. 1968
(44) Fremlagt 10. aug. 1981
(86) International ansøgning nr. -
(86) International indleveringsdag -
(85) Videreførelsesdag -
(62) Stamansøgning nr. -
(30) Prioritet 1. feb. 1967, 613109, US
- (71) Ansøger EDWIN ANDREW SENA, Littleton, US: CHESTER LOUIS SUTULA, Elkhardt, US: BERT MILLS TOLBERT, Bethesda, US.
(72) Opfinder Samme.
(74) Fuldmægtig Patentbureauet Hofman-Bang & Boutard.

- (54) Micellært medium for væske=
scintillationstælling.

Opfindelsen angår et micellært medium for væskescintillations-tælling af den i krav 1's indledning angivne art.

Målingen af isotop-stråling er forskellig alt efter strålingens type. Hård stråling, såsom gamma-stråling, der gennemtrænger opake materialer, måles let direkte på en lang række detekteringsorganer. Tælling af den blødere stråling, der normalt anvendes ved forsøg på mennesker og andre dyr, er ofte ret vanskelig. F.eks. kvæler vand strålingen af tritium. Da vand indgår i levende organismer, skaber dette mange problemer. Som resultat heraf er der blevet udviklet procedurer til tælling af sådan strå-

ling i fravær af vand og endog nogle få fremgangsmåder til tælling i nærvær af vand.

F. eks. er der beskrevet opløsningssystemer til væskescintillations-tælling, hvor de materialer, hvis radioaktivitet skal bestemmes, bringes i alkoholisk opløsning ved komplexdannelse med "Hyamine" [handelsnavn for p-(diisobutylcresoxyethoxyethyl)-dimethylbenzylammoniumhydroxid] eller beslægtede kvaternære ammoniumforbindelser. Der er også beskrevet opløsningssystemer, hvor de materialer, som skal tælles, bringes i opløsning med blandede opløsningsmidler udvalgt blandt. f. eks. toluen, naphthalen, vand, 2,5-diphenyloxazol (PPO), 2,2'-phenylenbis-(5-phenyloxazol) (POPOP), 2-ethoxyethanol ("Carbitol") og diethylenglycol-monoethylether og derivater deraf ("Cellosolves"). Sådanne opløsningssystemer har dog kun begrænsede anvendelsesmuligheder.

Patterson et al., Anal. Chem., Vol. 37 (1965), side 856, beskriver måling af lav-energi beta-strålere i vandig opløsning ved væskescintillationstælling af emulsioner. Specielt beskriver de anvendelsen af stabile emulsioner af vand og toluen dannet ved hjælp af det overfladeaktive middel "Triton-X 100" [handelsnavn for en isooctylether af en polyethylenglycol]. Det drejer sig her om egentlige emulsioner, og der er intetsteds tale om dannelsen af termodynamisk stabile micellære systemer. Sådanne emulsioner, er yderst komplekse, og indebærer risikoen for alvorlige fejl ved tritium-måling (R.H. Benson, Anal. Chem., Vol. 38, No. 10 (1966), side 1353-1356).

W.C. Tosch, Anal. Chem., Vol. 37, 959 (June 1965), fandt at transparente emulsioner var anvendelige i ensartet dispergerede vandige opløsninger indeholdende gammastrålende sporstoffer. Tosch mente, at systemer af den beskrevne type kunne vise sig anvendelige ved væskescintillationsarbejde med lavenergikilder. Men forsøg har vist, at transparente emulsioner af den type, som anvendtes af Tosch, ikke er egnede til tælling af stråling fra lavenergikilder, såsom tritium, selv når de sædvanlige primære og sekundære scintillatorer og scintillationsopløsningsmidler inkorporeres i systemerne. Ved forsøg var den kemiske udslukning og kemiluminescensen ganske udtalt, sommetider i en sådan grad, at de strålinger, som ønskedes talt, ikke kunne opdages. Andre problemer forbundet med emulsionstælling fandtes også fortsat.

Sammensætningen af micellære systemer, også kaldet mikroemulsioner, transparente emulsioner eller kolloidale opløsninger, og forskellige anvendelser af disse er kendt. F. eks. angår US patentskrift nr. 3 282 843 emulgeringsmidler omfattende micellære systemer med en kombination af ikke-svovlholdige overfladeaktive midler til forskellige industrielle anvendelser, og US patentskrifterne nr. 2 953 530 og 3 028 338 angår anvendelsen af micellære systemer i midler til opdagelse af overfladeujævnheder og sprækker.

Ved opfindelsen opnås, at termodynamisk stabile micellære systemer kan anvendes til fremstilling af medier for væskescintillationstælling, som giver høj tællingseffektivitet og kun udviser lidt eller slet ingen kemiluminescens, udslukning eller fosforescens under tællingsbetingelser.

Dette opnås ved, at mediet ifølge opfindelsen er ejendommeligt ved det i krav 1's kendetegnende del anførte.

De termodynamisk stabile micellære systemer, som anvendes ifølge opfindelsen, er fremstillet af flere overfladeaktive midler med i det væsentlige forskellige egenskaber. Tællingsmedier fremstillet deraf giver høj tællingseffektivitet og udviser kun lidt eller ingen kemiluminescens, udslukning eller fosforescens under tællingsbetingelser. Disse systemer adskiller sig fra de hidtil kendte solubilisatorer ved, at de kendte emulsionssystemer ved dampfase- og NMR-undersøgelse indeholder en væsentlig væskemasse som indre fase. Den indre fase af de tofasede micellære systemer og de sammensatte tællingsmedier har mindre damptryk end væskemassen. NMR-undersøgelser viser også fraværet af nogen væsentlig væskemasse som dispers fase. De micellære systemer, der anvendes ifølge opfindelsen, og som også kan være énfasede, indeholder overfladeaktive midler uden aminer med et eller flere hydrogenatomer, sulfonater, sulfonsyrer med væsentlig konjugation, ketoner eller kvaternære forbindelser.

Fortrinsvis indeholder mediet ifølge opfindelsen som en del af grundkombinationen eller ud over denne et såkaldt samvirkende overfladeaktivt middel (cosurfactant) som stabiliserer miceller, f. eks. et overfladeaktivt middel med mindre molekylstørrelse eller anden molekyl-

lær polaritet, som øjensynligt udfylder mellemrummene mellem det overfladeaktive middels molekyler ved micelle-grænsefladen, eller et pulver, som stabiliserer micellerne ved hjælp af elektrostatisk kræfter.

Graden af forbedring som opnås med medierne ifølge opfindelsen i sammenligning med et medium på basis af en transparent emulsion indeholdende et sulfonat er betydelig som vist i de specifikke eksempler.

Selv om det micellære system ofte ikke er andet end en blanding af et eller flere overfladeaktive midler og et eller flere samvirkende overfladeaktive midler, indeholder det formulerede medium foruden det micellære basissystem et eller flere scintillationsopløsningsmidler, primære scintillatorer og eventuelt sekundære scintillatorer. Det micellære system og det formulerede medium vil solubilisere en flydende eller opløselig radioaktiv prøve til i det mindste halvdelen og fortrinsvis mindst en lige så stor volumenmængde som det oprindelige tilstedeværende micellære system uden at danne en transparent termodynamisk ustabil dispersion, som indeholder dispergeret frit prøvemateriale. Termodynamisk ustabile dispersioner er sådanne, som ikke gentagne gange vil gendanne en stabil dispersion efter brydning af dispersionen ved temperaturændring, eller som brydes med tiden.

De overfladeaktive midler, de samvirkende overfladeaktive midler og alle basisopløsningsmidler, d.v.s. de som er nødvendige til at solvatisere isotoprøve, overfladeaktivt middel o.s.v., der anvendes ifølge opfindelsen er i det væsentlige inaktive hvad angår kemisk energioverførsel, som resulterer i kemiluminescens, fluorescens eller fosforescens. Endvidere er alle mediumkomponenter flydende i prøven indeholdende medium under tællingsbetingelser. Basisopløsningsmidler, som kan anvendes til formulering af de micellære systemer, kan være både polære og ikke-polære. Vand er det foretrukne polære basisopløsningsmiddel, medens lavmolekylære alkaner, alkener uden væsentlig konjugation, ukondenserede aromatiske forbindelser o.s.v. er foretrukne ikke-polære opløsningsmidler. Anvendelsen af ikke-polære basisopløsningsmidler foretrækkes, hvor der anvendes et opløsningsmiddel.

De micellære systemer, som anvendes til sammensætning af medierne ifølge opfindelsen, minder om de blandinger af overfladeaktive midler, som anvendes til sammensætning af "opløselige olier" og "mikroemulsioner" indenfor teknikken for kemisk rensning, skæreolier o.s.v. De fremgangsmåder, som kan anvendes til sammensætning af de micellære systemer er sådanne, som anvendes til sammensætning af de kendte overfladeaktive systemer til brug ved dannelse af emulsioner, og omfatter f.eks. den teknik, der betegnes som hydrophil-lipophil-balancemetoden til sammensætning af emulsioner.

Mange overfladeaktive midler kan anvendes alene eller i kombination til sammensætning af de micellære systemer og medier ifølge opfindelsen. Da der imidlertid herved anvendes den sammensætningsteknik, som er fælles for området emulsioner og opløselige olier, opstår også de samme problemer, som mødes ved fremstilling af emulsioner. F.eks. er kationiske og anioniske overfladeaktive midler ikke i almindelighed anvendelige i kombination. Nogle empiriske forsøg kræves for at sammensætte optimale micellære systemer og medier ud fra givne kombinationer af overfladeaktive midler og samvirkende overfladeaktive midler. Der anvendes flere overfladeaktive midler ved sammensætningen, og mest fordelagtigt er et af de overfladeaktive midler olieopløseligt og et andet vandopløseligt. Fagmanden vil kende de prøvninger, som er nødvendige for at bestemme anvendeligheden af nye materialer, f.eks. scintillationsopløsningsmidler, overfladeaktive midler o.s.v.

Mange overfladeaktive midler finder anvendelse i medierne ifølge opfindelsen. Blandt disse er fedtsyresæber og -alkoholer, polyethoxyethanoler, alkylsuccinater, ethylenoxid-propylenoxid-kondensater o.s.v. Nærmere bestemt kan indenfor disse grupperinger nævnes natriumlinoleat, linolsyre, stearinsyre, kaliumoleat, glycerolactopalmitat, laurylalkohol, dodecylalkohol, octadecylalkohol, glycerolmonostearat, morpholinoleat, sorbitantriolate, polyoxyethylensorbitolhexastearat, propylenglycolmonostearat, sorbitansesquioleat, polyoxyethylensorbitol-4,5-oleat, diethylenglycolmonoolleat, polyoxyethylendioleat, polyoxypropylenmannitoldioleat, polyoxyethylenoxypropylenoleat, tetraethylenglycolmonolaurat, polyoxyethylenlaurylether, polyoxyethylen-cetyleter, isoocetylphenol-polyethoxyethanol, dihexylsulfosuccinat.

I almindelighed kan overfladeaktive midler indeholdende aminogruupper med et eller flere hydrogenatomer, sulfonater, sulfonsyrer, ketoner og

kvaternære forbindelser (under basiske eller i hovedsagen neutrale betingelser) ikke anbefales til anvendelse i medierne ifølge opfindelsen, da de ofte i alvorlig grad kvæler de emissioner, som analyseres. Disse fænomener forstås ikke helt, men eksisterer afgjort som vist i de specifikke eksempler vedrørende sulfonat-overfladeaktive midler.

Blandt samvirkende overfladeaktive midler (cosurfactants), som anvendes til dannelsen af de micellære medier, kan nævnes lavmolekylære alkoholer, etherer og estere. Igen er aminer, ketoner o.s.v. ikke ønskelige.

De sædvanlige scintillatorer, både primære og sekundære, kan anvendes til fremstilling af de micellære systemer. 2,5-diphenyloxazol (PPO) er den foretrukne scintillator, medens 2,2'-phenylenbis-(5-phenyloxazol) (POPOP) er den foretrukne sekundære scintillator. Andre scintillatorer kan også anvendes. Disse omfatter f. eks. p-terphenyl, 2,2'-phenylenbis-[5-(methylphenyl)oxazol] (dimethyl-POPOP), diphenylhexatrien, 2-(α -naphthyl)-5-phenyloxazol (α -NPO) og 2,2'-phenylenbis-[5-(α -naphthyl)oxazol] (α -NOPON). Scintillationsopløsningsmidler, som kan anvendes ifølge opfindelsen, er velkendte indenfor teknikken for væskescintillationstælling og omfatter f. eks. toluen, xylen, naphthalen, p-cymen og dioxan.

De følgende eksempler tjener til nærmere belysning af opfindelsen.

EKSEMPEL 1

Der fremstilles et system indeholdende efter vægt 25,1 % talloliefedtsyrer, 24,2% n-hexanol, 15,8% isopropanol, 22,1% isooctylphenol-polyethoxyethanol og 12,8 % vandig opløsning af NaOH (25 %). To ml af dette micellære system sættes til ti ml toluen indeholdende 7 g/l PPO og 0,36 g/l POPOP til fremstilling af et medium.

Dette medium vil tolerere moderate mængder af uorganiske syrer og begrænsede mængder alkali. Ved tilsætning af prøven bliver systemet almindeligvis klart øjeblikkeligt. Hvis mængden af vandig opløsning er nær ved maksimum for den anvendte mængde micellært system, foregår klaringen langsommere og der må tilsættes yderligere micellært system. Hvis der ikke ved tilsætningen af yderligere micellært sy-

stem opnås et tilfredsstillende tællingssystem, fortyndes prøven, hvor det er nødvendigt, eller der anvendes en mindre mængde vandig opløsning til fremstilling af en ny tællingsopløsning. Stærke syrer kan neutraliseres med natriumhydroxid og baser med yderligere talloliefedtsyrer eller med blandingen i eksempel 2. Fortrinsvis er pH-værdien af det prøveholdige medium, som skal bestemmes, ca. 7. Hvis det er nødvendigt at tælle prøver indeholdende opløst $^{14}\text{CO}_2$, sættes små mængder (0,5 ml) omdestilleret ethanolamin til mediet.

EKSEMPEL 2

Dette medium er udformet som en sur solubilisator for alkaliske vævsopløsninger eller en anden stærkt alkalisk prøve. Det indeholder efter vægt 28,7 % talloliefedtsyrer, 27,8% n-hexanol, 18,2% isopropanol og 25,3 % isoctylphenol-polyethoxyethanol. Dette micellære system sættes til de samme mængder af den toluen-fluorescent, som anvendtes i eksempel 1. Materialer, som skal prøves, såsom 50 mg vådt væv, anbringes i en ovn ved 80°C i 1 time, eller indtil de er klare, og opløses således i 2 ml 2N NaOH, som alt sammen sættes til mediet for at tælles. Dette system vil ikke udgøre et tilfredsstillende tællingssystem, med mindre det neutraliseres. Igen er det maksimale tællings-pH ca. 7 som bestemt med pH-papir.

Hvis mængden af organisk materiale er stor, vil der eventuelt ikke dannes en klar opløsning. Mediet må da suppleres med små mængder af mediet fra eksempel 1 i forholdet 2 ml af mediet fra eksempel 1 til 10 ml toluen.

EKSEMPEL 3

Ca. 50 mg hæmoglobin afvejes i en væskescintillationsampul. 1 ml 2 N NaOH sættes til hæmoglobinet, og prøven opvarmes i en ovn til ca. 80°C i 1 time og afkøles. Ca. 50 mg Na_2O_2 tilsættes for at fjerne farven. Mediet fra eksempel 2 tilsættes i et svagt overskud for at neutralisere alkalien fra Na_2O_2 , hvorpå der tælles. Alvorlig undertrykkelse kan mødes i de således behandlede systemer, selv om tælling af ^{14}C og ^3H er mulig.

Den alkaliske opløsningsteknik i dette eksempel fulgt af en neutralisering og solubilisering med mediet fra eksempel 2 er anvendelig

til tælling af en lang række uopløselige stoffer, f.eks. gammel urin, som indeholder relativt store mængder udfældet protein. Denne teknik kan også anvendes til at solubilisere sener, cellulosematerialer, tørret og dekomponeret væv, syntetiske polymere o.s.v. 2 ml af mediet fra eksempel 2 vil normalt solubilisere ca. 25 mg rent, tørret protein.

EKSEMPEL 4

Et normalmedium fremstilles af efter vægt 37,9 % natriumdihexylsulfosuccinat, 4,8 % isopropanol, 4,7 % vand og 52,6 % isooctylphenolpolyethoxyethanol. Dette micellære system danner et medium med en lidt højere tolerance for salte end mediet fra eksempel 1 og også en lavere naturlig strålingsbaggrund. Det rumfang medium, som kræves, er kun ca. 2 gange det rumfang vandig prøve, som skal tælles. Dette medium virker godt ved tælling af uranylsaltopløsninger. Det micellære system sættes til toluen-fluorescenten fra eksempel 1 i et forhold på 1:2:10.

EKSEMPEL 5

Tabel I viser typiske resultater i flere tællingssituationer med tritiummærkede forbindelser. Alle tællingsampuller indeholdt 12 ml af toluen-fluorescent-blandingen og 3 ml af det micellære system fra eksempel 1 eller 4. Hvor ikke andet er anført, indeholdt toluen-fluorescent-opløsningen 7 g/l PPO og 0,36 g/l POPOP. Effektiviteterne blev bestemt ved den internationale standardmetode under anvendelse af et Beckman væskescintillationsspektrometer med et RCA fotomultiplikatorrør.

TABEL I

Tællingseffektivitet af nogle tritium-mærkede forbindelser i medier ifølge opfindelsen

<u>Solubiliseret stof</u>	<u>Mængde</u>	<u>Effektivitet</u>
Vand, tilsat tritieret vand	0,1 ml	42 %
	0,2 ml	39
	1,0 ml	37
	2,0 ml	32
Toluen(³ H) (alene)	---	55
	1,0 ml (vand)	49

Solubiliseret stof	Mængde	Effektivitet
^3H -mærket urin	0,5 ml	41
	1,0 ml	37
Ascorbinsyre (^3H) (vandig opløsning)	1,0 ml	45
Blodplasma mærket med ^3H	1,0 ml	30
Vand tilsat tritieret vand (o-xylen-PBD som fluorescent)	0,2 ml	44
	0,7 ml	39
	1,0 ml	35

EKSEMPEL 6

Carbon-14 kan tælles med ca. 80-90 % effektivitet ved anvendelse af medierne fra eksempel 4. En tællingsopløsning tilsat ^{14}C -mærket toluen gav en effektivitet på 89 %, når den var vandfri eller indeholdt 1 ml tilsat vand. 87 % effektivitet blev opnået i et medium formuleret med det micellære system fra eksempel 1 og indeholdende 1 ml vandig fructose ^{14}C (til 1 %) opløsning. 87 % effektivitet blev opnået med mediet fra eksempel 1 indeholdende 1 ml vandigt glycin ^{14}C i 1 % opløsning.

EKSEMPEL 7

^{55}Fe blev talt med ca. 30 % effektivitet, når 1 ml af en ^{55}Fe -mærket saltvandsopløsning indeholdende ca. 22 000 dele pr. million samlede opløste faste stoffer blev dispergeret i et medium formuleret med det micellære system fra eksempel 4.

EKSEMPEL 8

^{36}Cl blev talt med ca. 100 % effektivitet, når 1 ml af en ^{36}Cl -mærket isotonisk fysiologisk saltvandsprøve blev dispergeret i et medium formuleret under anvendelse af det micellære system fra eksempel 4.

EKSEMPEL 9

^{60}Co blev talt med 100 % effektivitet (idet β -bestråling blev kon-

trolleret), når 1 ml af en ^{60}Co -mærket vandig opløsning af CoCl_2 blev solubiliseret i et medium formuleret med det micellære system fra eksempel 4. Almindeligvis kan effektiviteter på tilnærmelsesvis 100 % ventes for radioisotoper med maksimale β -bestrålingsenergier på nogle få hundrede keV eller derover.

EKSEMPEL 10

Der fremstilledes en toluen-fluorescent på 6 g PPO i 1 liter toluen. Toluen-fluorescenten (25 g) blev derpå blandet med 25 g af hvert af de overfladeaktive sulfonatmidler A, B og C. A er "Petronate K" (et højt rensat petroleumsulfonat fremstillet af the Witco Chemical Company's Sonneborn Division). B er "Shell Sac" (et petroleumsulfonat fra Shell Chemical Company, som blev vacuumfordampet for at fjerne oliemediet; dette materiale var tilnærmelsesvis 100 % aktivt). C er "Shell" No. 65413, Lot No. S-65-148 petroleumsulfonat med en analyse på ca. 62 % aktivt sulfonat. 15 ml af toluen-fluorescenten blev derpå sat til 1, 2 og 3 ml prøver af hvert af de tre ovenfor beskrevne overfladeaktive-fluorescent-micellære systemer. En kontrol på 15 ml toluen-fluorescent blev anvendt i hvert tilfælde.

Prøverne blev anbragt i et Beckman væskescintillationssystem uden tilsætning af radioaktiv prøve for at opnå baggrundstællingsværdier. Prøverne blev derpå talt gentagne gange, indtil der blev iagttaget en tilnærmelsesvis konstant tællingshastighed fra alle prøver. Begyndelsesværdier på 24 609,0, 37 294,0 og 49 987,0 blev iagttaget for henholdsvis 1, 2 og 3 ml opløsninger af det overfladeaktive middel A. Efter ca. 60 minutter var tællingsværdierne 2 093,0, 5 096,0 og 7 866,0. Begyndelsesværdierne for systemer fremstillet med det overfladeaktive middel B var henholdsvis 34 576,0, 40 687,0 og 48 686,0, mens værdierne efter ca. 60 minutter var henholdsvis 3 239,0, 5 510,0 og 7 259,0. Begyndelsesværdierne for prøver indeholdende det overfladeaktive middel C var henholdsvis 32 305,0, 46 595,0 og 34 353,0 og efter ca. 60 minutter henholdsvis 2 512,0, 4 399,0 og 4 471,0.

I denne tid løb kontrollerne med ca. 30-40 tællinger pr. minut, sommetider med en høj begyndelsesbaggrundstælling på 100-200 tællinger pr. minut, som næsten øjeblikkeligt døde hen til under 100.

EKSEMPEL 11

Der tilsattes vand, indtil alle kontrollerne var uklare og indeholdt et vandlag ved bunden.

Mediet indeholdende 1 ml af det overfladeaktive middel A modtog 0,5 ml vand. Det blev uklart og forblev således, selv om der tilsattes noget isopropanol i forsøg på at klare systemet. Tilsætningen af isopropanol op til en samlet mængde på 0,07 ml isopropanol forøgede systemets uklarhed. Ved dette punkt var systemet en stabil, opak makroemulsion. Alle andre prøver modtog kun 0,10 ml vand, med undtagelse af prøven indeholdende 3 ml af det overfladeaktive middel A, som modtog 0,12 ml vand. Alle disse prøver er klare både før og efter tælling.

Efter tilsætning af vand havde de tre prøver af mediet indeholdende det overfladeaktive middel A en begyndelsestællingshastighed på henholdsvis 1 666,0, 4 190,0 og 10 320,0, mens der iagttoges en tællingshastighed på 1 319,0, 3 353,0 og 7 134,0 efter 36 minutters tællingstid. Medierne indeholdende det overfladeaktive middel B havde en begyndelsestællingshastighed på henholdsvis 2 563,0, 3 730,0 og 6 364,0. Efter 36 minutter var tællingshastighederne 2 034,0, 3 139,0 og 4 746,0. Prøverne indeholdende det overfladeaktive middel C havde begyndelsestællingshastigheder på henholdsvis 1 594,0, 2 814,0 og 9 063,0, mens tællingshastighederne efter 36 minutter var henholdsvis 1 180,0, 2 373,0 og 4 312,0.

EKSEMPEL 12

Tritieret vand (0,05 ml) sættes til alle de i eksempel 11 talte prøver. 91 000 tællinger pr. minut blev ventet ved 100 % effektivitet efter korrektion for naturligt henfald af materialet fra d. 10. januar, 1964.

Fasestabilitet og udseende af prøverne forblev nøjagtigt de samme som noteret i det foregående eksempel. En lille mængde vand viste sig imidlertid ved bunden af den ampul, som anvendtes til tælling af mediet indeholdende 1 ml af det overfladeaktive middel C. Begyndelsestællinger for de tre prøver indeholdende 1, 2 og 3 ml af de micellære systemer indeholdende de overfladeaktive midler A, B og C er henholdsvis 2937,0, 6755,0, 4309,0, 3627,0, 1667,0, 1367,0, 4190,0,

1441,0 og 1049,0. Efter ca. 390 minutter var de endelige tællinger for disse forskellige prøver henholdsvis 2876,0, 6214,0, 3400,0, 3316,0, 1143,5, 606,5, 4020,5, 963,5 og 484,5. Med hensyn til systemerne indeholdende de overfladeaktive midler A, B og C kan bemærkes følgende. Kemiluminescens blev iagttaget i alle prøver indeholdende overfladeaktive midler. Denne kemiluminescens henfaldt hurtigt i starten, men holdt sig derefter i lange tidsrum. Baggrundstællingerne i systemerne fremstillet med disse overfladeaktive midler efter ca. 156 minutter lå fra 800,0 til 5500,0 tællinger pr. minut og med små mængder tilsat vand som beskrevet ovenfor efter 390 minutter fra 480 til 6000 tællinger pr. minut.

Baggrundstællingshastigheden forøgedes med den mængde overfladeaktivt middel, som sættes til systemet. Når der sættes tritieret vand til systemerne, nåede tællingseffektiviteterne i bedste fald ca. 3 %. I nogle tilfælde var tællingerne pr. minut af prøven lavere efter tilsetning af det radioaktive materiale, end de var før der tilsattes noget radioaktivt tritium. Øjensynligt kan den lille mængde vand sat til systemet undertrykke kemiluminescens-processen. Vandet undertrykker øjensynligt også kemiluminescens-processen.

Tofase-kontrolprøverne talte med tilnærmelsesvis samme effektivitet som de bedste fremstillede systemer indeholdende petroleum-sulfonater.

EKSEMPEL 13

Der fremstilledes et medium indeholdende 2,0 ml af et middel bestående efter vægt af 25,1 % talloliefedtsyrer, 24,2% n-hexanol, 15,8% isopropanol, 22,1 % isooctylphenol-polyethoxyethanol og 12,8 % af en vandig opløsning indeholdende 25 % NaOH og 15 ml af toluen-fluorescent-blandingen fra eksempel 1 og 10 og 0,4 ml vand. Begyndelsestællingshastighederne var 74,0, 55,0 og 54,0 tællinger pr. minut. Der sættes 0,05 ml tritieret vand til prøverne, og der blev opnået tællingshastigheder på 34 207,0, 34 266,0 og 34 311,0 tællinger pr. minut. Disse hastigheder repræsenterer tælling med ca. 37 % effektivitet. 1 ml af en opløsning indeholdende lige dele overfladeaktivt middel A og toluen-fluorescent fra eksempel 10 sættes til den første af de tre således talte prøver. Farven af den endelige blanding er tilnærmelsesvis den samme intensitet af gult som den oprindelige farve af opløsningen af overfladeaktivt middel. Efter 1 minut var tællings-

hastigheden 39 973,0 og efter 11 minutter var den 15 805,0. Tællingshastighedens henfald med tiden er bemærkelsesværdig. En anden delmængde på 1,0 ml af overfladeaktivt middel A opløsningen tilsættes og tæltes. Efter 1 minut var tællingshastigheden 54 729,0, men den var efter 6 minutter henfaldet til 22 910.

I begge tilfælde var tællingshastighederne efter tilsætning af opløsningen af det overfladeaktive middel A i starten højere end den, som blev iagttaget i fravær af det overfladeaktive middel, men den døde hurtigt hen. Hvis der gives tilstrækkelig tid ødelægges det tilsatte petroleumsulfonat næsten fuldstændigt tællingsevnen af medier fremstillet ud fra de micellære systemer ifølge opfindelsen.

EKSEMPEL 14

Der fremstilledes et system indeholdende 2,0 g af en C₁₅-C₁₈ blanding (28 %, 28 %, 28 %, 14 %) af n-alkansulfonater, 1,0 ml vand og ca. 2,0 ml isopropanol. 10 ml af den sædvanlige toluen-fluorescent-opløsning tilsættes. Baggrundsstrålingen for disse overfladeaktive systemer er 38,0 og 42,0. Derpå tilsættes tritieret vand (0,05 ml af det tidligere anvendte materiale). Der blev opnået tællingshastigheder på 6 010,0 og 6 066,0.

I en anden prøve fremstillet på tilsvarende måde, men med ca. 2,5 ml isopropanol opnåedes tællinger på 4 468,0, 4 402,0, 4 362,0 efter tilsætning af 0,05 ml tritieret vand. Denne prøve indeholdt nok vand til at mætte tællingsopløsningen i ampullen. Disse systemer tæller med ca. 4,9-6,6 % effektivitet.

Baggrundstællingen på den ovennævnte prøve viser, at sulfonatgruppen alene ikke er ansvarlig for den tilsyneladende kemiluminescens i mediet. På en eller anden måde kan den imidlertid bidrage til den undertrykkelse, som viser sig ved de lave opnåede tællingshastigheder. Dette er særligt klart, eftersom der blev brugt adskillige timer på at udarbejde den ovenstående formulering, som talte bedst af nogen af de talte alkansulfonatsystemer.

EKSEMPEL 15

Proceduren i eksempel 10 blev fulgt med undtagelse af, at der sættes 0,05 ml tritieret toluen til hver prøve. Den specifikke aktivitet af

det tritierede toluen var $2,14 \times 10^6$ PM/ml den 10. juli 1965. Ca. 98.000,0 tællinger pr. minut ved 100 % effektivitet skulle ventes efter korrektion for henfald af materialet, som standardiseret d. 10. juli 1965. Kun medier indeholdende 1 og 2 ml af de overfladeaktive midler A, B og C er talt her og viser henholdsvis 10 386,0 - 17 716,0 - 10 325,0 - 3 914,0 - 6 916,0 - 7 841,0. Efter ca. 440 minutter var tællingshastighederne henholdsvis 7 677,0 - 14 241,0 - 7 042,0 og 2 177,0 - 3 882,5 - 2 005,5.

Kontrolprøverne var fra starten mellem 53 000 og 60 000 og forbliver således ved afslutningen af tællingsperioden.

P a t e n t k r a v :

1. Micellært medium for væskescintillationstølling omfattende en lille mængde opløst scintillator, hvilken mængde er effektiv til at give en tællelig scintillation i mediet ved tilsætning af en radioaktiv prøve til dette, og et scintillationsopløsningsmiddel i en mængde, som er effektiv til at tillade gensidig påvirkning mellem den opløste scintillator og udstråling fra en radioaktiv prøve, som tilsættes mediet, k e n d e t e g n e t ved, at mediet indeholder flere overfladeaktive midler udvalgt blandt

- (a) en kombination af mindst to overfladeaktive midler, fortrinsvis et olieopløseligt og et vandopløseligt;
- (b) en kombination af anionisk og ikke-ionisk overfladeaktivt middel;
- (c) en kombination af kationisk og ikke-ionisk overfladeaktivt middel; og
- (d) en kombination af overfladeaktivt middel, der virker som dispergeringsmiddel, og overfladeaktivt middel, der virker som overfladespændingsreducerende middel,

hvilke overfladeaktive midler er tilstede i en mængde, som er større end den, der kræves til at gøre blandingen thermodynamisk stabil og reducere damptrykket af væsken i den disperse fase, og at de overfladeaktive midler, den opløste scintillator og scintillationsopløsningsmidlet er i det væsentlige inerte med hensyn til kemisk reaktivitet eller energioverførsel, som resulterer i kemiluminescens, fluorescens eller fosforescens.

2. Medium ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder et samvirkende overfladeaktivt middel (cosurfactant).

3. Medium ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det omfatter en højmolekylær fedtsyre, en relativt vandopløselig alkohol, en relativt vandopløselig lavere alkohol og en iso-alkylphenol-polyethoxyethanol.

Fremdragne publikationer:

USA patenter nr. 2953530, 3028338, 3282843.