

新型水等效液体闪烁体的研究

王君辉¹ 张保国^{1,2} 文万信^{1,2} 褚薛刚¹ 杨翠萍¹ 周冬冬¹

1 (苏州大学 放射医学与防护学院 苏州 215123)

2 (江苏省高校放射医学协同创新中心 苏州 215123)

摘要 本研究旨在研制具有水等效性的液体闪烁体材料,以用于肿瘤放射治疗和辐射防护的剂量测量。实验中的液体闪烁体由十二烷基苯、二甲基亚砷(Dimethyl sulfoxide, DMSO)、曲拉通 X-100 (Triton X-100)、2,5-二苯基恶唑(2,5-Diphenyloxazole, PPO)和 1,4-双(2(5-苯基恶唑-2-基)苯)(1,4-Bis(5-phenyloxazol-2-yl)benzene, POPOP)组成。首先根据有效原子序数、电子密度公式和蒙特卡罗程序 GEANT4 (GEometry And Tracking 4)计算上述材料具有良好水等效性时的最佳浓度配比;根据最佳浓度配比配制液体闪烁体,并利用生物学 X 射线辐照仪和多道谱仪分别测量其水等效性能和辐射发光性能。研究结果表明:配制 1 L 新型液体闪烁体的最优配方为 0.09 L 的 DMSO、0.36 L 的十二烷基苯、0.55 L 的 Triton X-100、4 g·L⁻¹ 的 PPO 和 0.2 g·L⁻¹ 的 POPOP。上述配方液体闪烁体材料具有良好的水等效性(吸收剂量与水对应的吸收剂量比值几乎为 1,最大相差在 0.1%以内),并且保留了液体闪烁体的辐射发光功能(发光效率为一般商用液体闪烁体的 1/3)。研制的新型液体闪烁体可用作肿瘤放射治疗和辐射防护中的测量体模材料和剂量探测器。

关键词 液体闪烁体, GEANT4, 剂量验证, 水等效性

中图分类号 TL99

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2018.hjs.41.100203

Study on a new water equivalent liquid scintillator

WANG Junhui¹ ZHANG Baoguo^{1,2} WEN Wanxin^{1,2} CHU Xuegang¹ YANG Cuiping¹ ZHOU Dongdong¹

1(School of Radiation Medicine and Protection, Medical College of Soochow University, Suzhou 215123, China)

2(Collaborative Innovation Center of Radiological Medicine of Jiangsu Higher Education Institutions, Suzhou 215123, China)

Abstract [Background] With the development of radiotherapy technology, new challenges have been posed for radiation dose planning techniques. Liquid scintillators have been studied a lot for dose measurement, its luminous intensity is proportional to the deposition energy, which can be used to measure the absorbed dose. [Purpose] This study aimed to develop water-equivalent liquid scintillator materials for the measurement of absorbed dose in tumor radiotherapy and radioprotection. [Methods] The liquid scintillator used in this experiment is composed of dodecylbenzene, dimethyl sulfoxide (DMSO), Triton X-100, 2,5-diphenyloxazole (PPO) and 1,4-bis-(5-phenyloxazol-2-yl)-benzene (POPOP). First, the best concentration ratio of the above materials with good water-equivalence was calculated according to the effective atomic number, electron density formula and Monte Carlo program GEANT4 (GEometry And Tracking 4). The liquid scintillator was prepared according to the optimal concentration ratio, and its water-equivalence as well as radioluminescent properties were verified using the

国家自然科学基金(No.11605120)、苏州市科技发展计划(科技设施)项目(No.SZS2017021)资助

第一作者: 王君辉, 女, 1992 年出生, 2014 年毕业于徐州医科大学, 现为苏州大学硕士研究生, 研究方向为医学物理

通信作者: 张保国, E-mail: bgzhang@suda.edu.cn

收稿日期: 2018-01-29, 修回日期: 2018-05-19

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.11605120), Suzhou Science and Technology Development Program (S & T Facilities) Project (No.SZS2017021)

First author: WANG Junhui, female, born in 1992, graduated from Xuzhou Medical University in 2014, master student in Soochow University, focusing on medical physics

Corresponding author: ZHANG Baoguo, E-mail: bgzhang@suda.edu.cn

Received date: 2018-01-29, revised date: 2018-05-19

biological X-ray irradiance and multi-channel spectrometer respectively. **[Results]** The results showed that the optimal component of 1 L liquid scintillator is 0.09 L of DMSO, 0.36 L of dodecylbenzene, 0.55 L of Triton-X, 4 g·L⁻¹ of PPO and 0.2 g·L⁻¹ of POPOP. The as-prepared liquid scintillator material has good water-equivalence (the ratio of absorbed dose to water is close to 1 with difference less than 0.1%) and retains radioluminescent property (its luminous efficiency is 1/3 of that of a typical commercial liquid scintillator). **[Conclusion]** This new liquid scintillator can be used as a phantom and dose detector in cancer radiotherapy and radioprotection.

Key words Liquid scintillator, GEANT4, Dose verification, Water equivalency

随着放射治疗技术的发展,放射治疗已经进入精确放疗时代。以调强放疗(Intensity-Modulated Radiation Therapy, IMRT)技术为代表的现代放疗技术^[1],由于技术比较复杂同时剂量分布梯度大,对放疗计划的剂量验证技术提出了全新的挑战。目前临床较常用的剂量验证方式主要包括:胶片、半导体阵列、三维水箱、凝胶剂量计以及蒙特卡罗模拟等方法^[2-5]。由于治疗计划剂量验证时,无法直接测量人体内剂量分布,通常用组织等效性体模替代,测量体模内剂量分布^[6],这就要求体模和测量系统具有良好的组织等效性。因此,为适应现代放射治疗的需要,具有实时性、良好的水等效性、高分辨率等特点的剂量测量仪器正逐渐成为研究热点。

闪烁探测器因其高空间分辨率、角度独立性、良好的剂量响应和能量响应、实时读出等特性,在复杂剂量分布的测量中正逐渐成为研究的热点^[7-8]。闪烁体中的光产生与光子和电子在其中能量沉积成线性比例,因此,在理论上,当用于光子和电子束剂量测定时,闪烁体探测器不需要校正因子,即可由探测器的变化数值来直接确定闪烁体的吸收剂量。目前,闪烁探测器无论是液体闪烁体还是塑料闪烁体通常由主要元素为C、H的物质组成,其有效原子序数比水低(塑料闪烁体的有效原子序数一般为5.7)^[9],液体闪烁体是用发光物质溶于有机溶液内制成的,它由溶剂、第一闪烁体和第二闪烁体组成,一般溶剂是甲苯类芳香族有机物,第一闪烁体为2,5-二苯基恶唑(2,5-Diphenyloxazole, PPO),第二闪烁体为1,4-双(2(5-苯基恶唑)苯(1,4Bis(5-phenyloxazol-2-yl)benzene, POPOP)^[10],对低能 γ 射线来说其组织等效性较差,剂量测量误差较大。因此,需要研制水等效闪烁体来满足剂量测量要求。

本文旨在研究水等效液体闪烁体材料。本实验根据有效原子序数和蒙特卡罗程序GEANT4计算水等效性时十二烷基苯、二甲基亚砷(Dimethyl sulfoxide, DMSO)、曲拉通X-100(Triton X-100)、PPO和POPOP的浓度配比,制备水等效液体闪烁体,并对其水等效性和辐射发光性能进行测量。

1 实验与方法

1.1 主要试剂

十二烷基苯(软型),东京化成工业株式会社,AR; Triton X-100,上海泰坦科技股份有限公司,AR $\geq$ 98.0%; DMSO,生工生物工程(上海)股份有限公司,AR; PPO,北京索莱宝科技有限公司,AR; POPOP, AR。

1.2 实验步骤

1.2.1 水等效性估算

对于光电效应,可通过有效原子序数来评价辐射组织等效材料的辐射等效性。有效原子序数可按式(1)计算:

$$Z_{\text{eff}} = \sqrt[m]{\sum f_i Z_i^m} \quad (1)$$

式中: Z_i 是构成混合物或混合物的第 i 种元素的原子序数; f_i 是第 i 种元素的电子数份额; 根据文献[11-12]指出其中 m 为 2.94。辐射组织等效材料的电子密度是与原子序数及摩尔质量等相关的参数。用电子密度表征材料的辐射特性能比较完整地揭示组织等效材料的元素组成与中观、微观特性之间的相互关系。电子密度可按式(2)计算:

$$B_e = \frac{N_A Z}{A_M} \quad (2)$$

式中: N_A 为阿伏加德罗常数($6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$); Z 为原子序数或有效原子序数; A_M 为摩尔质量^[13]。水等效性材料的有效原子序数和电子密度应接近于水,根据式(1)、(2),估算水等效液体闪烁体时十二烷基苯、DMSO、Triton X-100、PPO 和 POPOP 所需要配比的大致浓度。

1.2.2 GEANT4 模拟

经验公式只能大致估算混合物的有效原子序数和电子密度,并不能完全精确地说明其水等效性,还需进一步通过蒙特卡罗程序模拟来精确地确认水

等效性时液体闪烁体的浓度配比。GEANT4 是由欧洲核子中心(European Organization for Nuclear Research, CERN)开发的蒙特卡罗应用软件包,主要用于模拟粒子在探测器中的输运过程,可以构造几何结构,定制粒子与物质相互作用的物理过程,并且能够记录粒子信号,处理输运过程中的大量数据^[14]。

本模拟中,物理过程使用了 GEANT4 中内建的物理过程包 FTFP_BERT。在探测器几何构建方面,

参考临床上放疗水箱的设计,构建了长、宽、高都为 30 cm 的立方体。其中探测器材料分别为不同配方的化合物材料,见表 1。在模拟对象方面,由于放射治疗目前主要是光子治疗,因此,本工作选取光子能量为 50 keV、100 keV、150 keV、200 keV、500 keV、1 MeV、2 MeV、5 MeV, 10 cm×10 cm 射野均匀分布的光子进行照射。为了减少模拟数据所带来的涨落误差,模拟中的每种条件均模拟了 10^8 个事件。

表 1 GEANT4 模拟中不同的化合物材料组成的探测器材料
Table 1 Different compounds of detector materials in GEANT4 simulation

配方 Formula	DMSO / mL	十二烷基苯 Dodecylbenzene / mL	Triton X-100 / mL	PPO / g	POPOP / g
A	8	36	56	0.4	0.02
B	9	36	55	0.4	0.02
C	10	36	54	0.4	0.02
D	12	36	52	0.4	0.02

1.2.3 水等效液体闪烁体的制备及荧光性能测量

按照以上经验公式和模拟得出的结果,将 DMSO、十二烷基苯、Triton X-100 按特定的比例混合,搅拌均匀后,超声 15 min,然后加入一定量 PPO 和 POPOP。超声至全部溶解透明状。本实验采用稳态瞬态荧光光谱仪(英国爱丁堡公司,型号为 FLS 980)测量其发射光谱,实验使用的 Xe 灯光源,电压为 16~17 V,电流为 25 A。

1.2.4 水等效性的测量

不同能量的 X 射线来分别照射配制的液体闪烁体样品、对照样和水,其中对照样为商用液闪美国 Perkin Elemer 公司的 ULTIMA Gold™ 液体闪烁体,剂量测量深度分别选取 3 cm 和 6 cm,将得到的液体闪烁体样品、对照样在不同深度处的剂量分别与水对应的剂量比较来评价液体闪烁体样品的水等效性。本实验采用生物学 X 射线辐照仪(美国 Rad source 公司,型号为 RS-2000 Pro)对样品进行辐照,实验的管电流为 25 mA,管电压分别为 50 kV、75 kV、100 kV、125 kV 和 160 kV,剂量测量用的是比利时 IBA 公司的 0.6 cm³ 的 Farmer 电离室和 DOSE1 剂量仪。

1.2.5 辐射发光的测量

本实验将辐射源分别置于液体闪烁体样品和对照样的正上方,液体闪烁体通过耦合剂硅脂耦合光电倍增管,用多道谱仪来分别测量放射源照射液体闪烁体样品和对照样的能谱图,通过与对照样的能谱图对比,评价样品的辐射发光效率。其中辐射源使用的是 ¹³⁷Cs,对照样为购买的美国 Perkin Elemer

公司的 ULTIMA Gold™ 液体闪烁体,光电倍增管为日本滨松公司的 7.62 cm CR119,实验测量电压为 1100 V,数据采集使用的是 ORTEC 公司的能谱仪(Digibase),采集时间为 5000 s。

2 结果与分析

2.1 水等效性估算

通过式(1)、(2),计算出水的有效原子序数为 7.42,电子密度为 3.34×10^{23} ,再根据式(1)、(2),估算出具有良好水等效性时,液体闪烁体的最好的浓度配比为 0.36 L 的十二烷基苯、0.12 L 的 DMSO、0.52 L 的 Triton X-100、4 g·L⁻¹ 的 PPO 和 0.2 g·L⁻¹ 的 POPOP(即表 1 中配方 D),其有效原子序数为 7.41,电子密度为 3.32×10^{23} ,密度为 1.00 g·cm⁻³。该配方的有效原子序数、电子密度和密度都接近于水,并可作为进行蒙特卡罗模拟的参考。

2.2 GEANT4 模拟

利用构建的探测器模型,得到不同能量的 X 射线在混合物中的能量沉积和输运过程,比较不同配方的混合物在不同深度的吸收剂量与水对应吸收剂量的比值,如图 1 所示。图 1 中(a)~(h)分别表示光子能量为 50 keV、100 keV、150 keV、200 keV、500 keV、1 MeV、2 MeV、5 MeV 与配方 A、B、C、D 混合物(表 1)在 0~300 mm 深度时的吸收剂量与水的比值。其中表 1 中配方 D 即为根据经验公式估算出来的水等效时各材料的浓度大致配比,从图 1

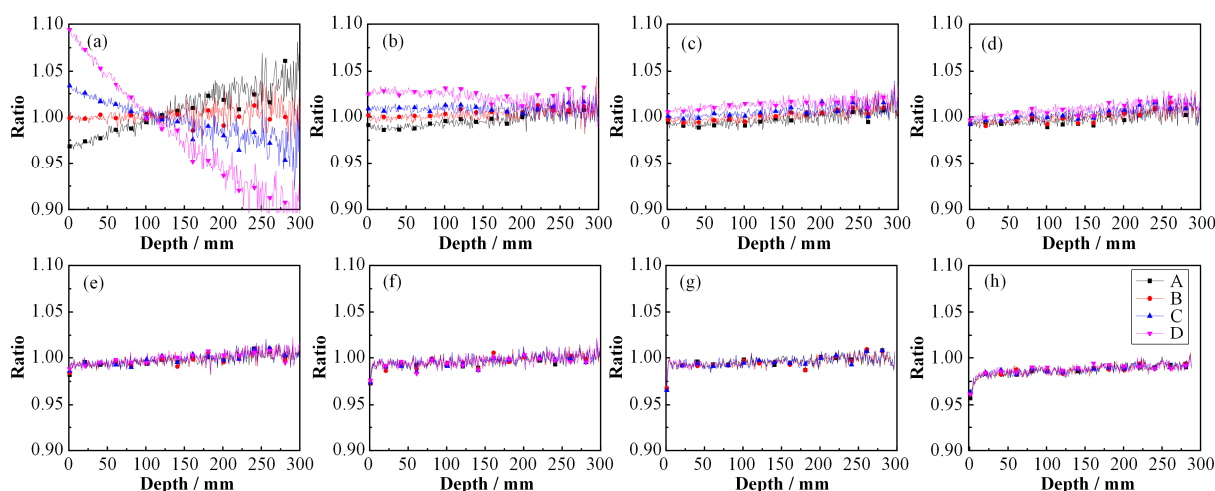


图1 配方 A、B、C、D 分别在不同深度的吸收剂量与水对应吸收剂量的比值
(a) 50 keV, (b) 100 keV, (c) 150 keV, (d) 200 keV, (e) 500 keV, (f) 1 MeV, (g) 2 MeV, (h) 5 MeV
Fig.1 The ratio of the absorbed dose of A, B, C, D at different depths to the corresponding absorbed dose of water
(a) 50 keV, (b) 100 keV, (c) 150 keV, (d) 200 keV, (e) 500 keV, (f) 1 MeV, (g) 2 MeV, (h) 5 MeV

中(a)、(b)、(c)、(d) (≤ 200 keV)可以明显看出, 配方 D 的吸收剂量大于水的吸收剂量, 因此, 对模拟中各材料的浓度配比进行微调, 分别模拟了配方 A、B、C。从图 1 中(a)、(b)、(c)、(d) (≤ 200 keV)可以看出, 配方 B 的比值更接近于 1, 且曲线最为平缓, 比值基本为常数, 说明其能量响应与水基本一致。由图 1 中(e)、(f)、(g)、(h) (≥ 500 keV)可以看出, 高能端时配方 A、B、C、D 的吸收剂量与水的吸收剂量差别不大, 理想情况下, 比值应为 1, 但实际上完全等效是不可能的。

从图 1 中低能端和高能端综合考虑, 配方 B 的吸收剂量与水的吸收剂量更接近, 具有良好的水等效性, 模拟结果改善了从经验公式估算而来的浓度配比, 为进一步配制水等效的液体闪烁体提供依据。

2.3 水等效液体闪烁体的配制及荧光性能

按照以上经验公式和模拟得出的结果, 按配方 B 和 D 配制(表 1)水等效性的液体闪烁体。图 2 为商用 ULTIMA GoldTM、配方 B、D 液体闪烁体在波长为 300 nm 激发光下的发射光谱, 纵坐标的大小显示了在激发光的作用下, 不同成分的液体闪烁体在单位时间内的发光强度不同。从图 2 可以看出, 在波长 300 nm 的激发光作用下, ULTIMA GoldTM、配方 B、D 液体闪烁体所发出的荧光波长集中在 400~480 nm 之间, 其与光电倍增管光阴极的灵敏波长匹配, 有利于光电倍增管对所产生的液体闪烁体荧光的线性探测。

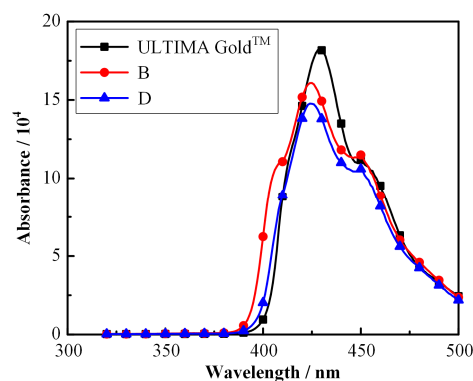


图2 不同成分液体闪烁体的发射光谱
Fig.2 Emission spectrum of liquid scintillators with different compositions

2.4 水等效性的验证

图 3 为 ULTIMA GoldTM 液闪和配方 B、配方 D 配制的液体闪烁体在 50 kV、75 kV、100 kV、125 kV、160 kV 能量照射下, 在深度为 3 cm 和 6 cm 处的吸收剂量与对应水的吸收剂量的比值。从图 3 中可以看出, 目前商用的 ULTIMA GoldTM 液体闪烁体的吸收剂量与水的比值差别很大, 且在不同深度、不同能量测量其吸收剂量的能量响应有较大差别, 比值最大相差约为 30%, 其在低能端的水等效性很差。配方 D 为根据经验公式而配制的液体闪烁体, 从图 3 中可以看出, 其主要在低能端(≤ 75 kV)的水等效较差, 比值最大相差约为 7%, 高能端(≥ 100 kV)的曲线还是较为接近一常数值, 且随着不同深度和不同能量的响应差别不大。而配方 B 配置的液体闪烁体的吸收剂量与水对应的吸收剂量比值几乎为 1,

最大相差在 0.1% 以内, 曲线最为平缓, 在不同深度时其吸收剂量与水的比值几乎一致, 且在不同能量 (50 kV~160 kV) 时其吸收剂量与水比值也几乎一致。这就意味着我们研制的配方 B 的液体闪烁体具有良好的水等效性, 可以作为临床放疗上剂量测量的测量体模。

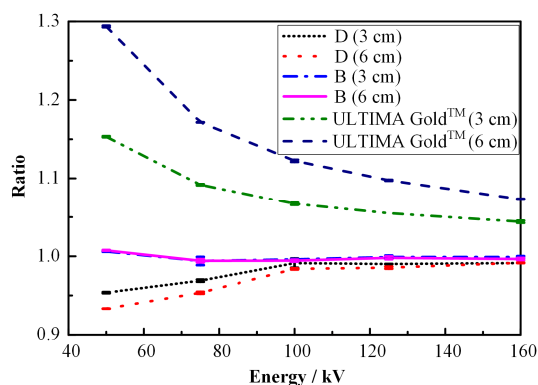


图3 不同成分液体闪烁体在不同能量X射线不同深度剂量与水对应剂量的比值

Fig.3 Ratio of the absorbed dose of B, D, ULTIMA Gold™ at different depths to the corresponding absorbed dose of water

2.5 辐射发光的验证

图4为ULTIMA Gold™液体闪烁体和配方B液体闪烁体在¹³⁷Cs放射源照射下的能谱图。从图4中可以看出, ULTIMA Gold™液体闪烁体和配方B液体闪烁体都是辐射发光的, ULTIMA Gold™液体闪烁体的康普顿峰峰值在约为62道, 而配方B液体闪烁体的康普顿峰峰值在约为22道, 说明配制的液体闪烁体保留了其辐射发光性能, 并且其发光效率约为目前商用的ULTIMA Gold™液闪的1/3, 虽然发光效率较低, 但也是满足剂量测量要求, 这表明本实验研制的配方B液体闪烁体可以作为水等效性的探测器使用。

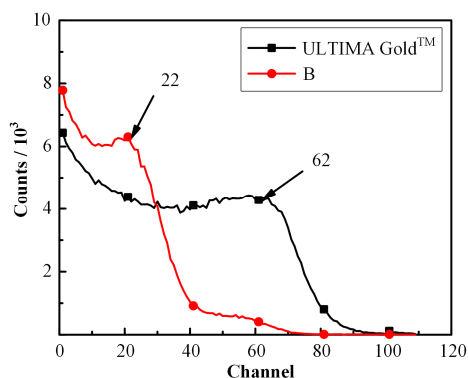


图4 不同成分液体闪烁体的能谱

Fig.4 Spectroscopy of liquid scintillators with different compositions

3 结语

本文通过经验公式、蒙特卡罗模拟设计了水等效性液体闪烁体, 并测量了其水等效性和辐射发光性能。通过分析实验结果得到以下结论:

1) 由于X、 γ 射线与物质相互作用是个复杂过程, 根据经验公式估算有效原子序数和电子密度等来设计水等效性材料存在很大的误差, 其可作为一个水等效性材料浓度配方的大致参考, 在此基础上, 用蒙特卡罗程序来确定具有水等效性材料的具体浓度。本实验中根据经验公式估算的水等效时液体闪烁体配方为0.12 L的DMSO、0.36 L的十二烷基苯、0.52 L的Triton X-100、 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的PPO和 $0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的POPOP, 蒙特卡罗模拟的水等效液体闪烁体配方为0.09 L的DMSO、0.36 L的十二烷基苯、0.55 L的Triton X-100、 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的PPO和 $0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的POPOP。水等效性实验结果表明后者的水等效性优于前者, 这意味着蒙特卡罗模拟可以作为准确设计水等效性材料的方法。

2) 由于目前商用的液体闪烁体(如: ULTIMA Gold™液闪)的水等效性很差, 而临床上放射治疗特别是在小射野和复杂射野治疗时, 低能散射的贡献是不能忽略的, 选择水等效性尤其是在低能时水等效性良好的测量体模是很有必要的。本实验研制的1 L中0.09 L的DMSO、0.36 L的十二烷基苯、0.55 L的Triton X-100、 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的PPO和 $0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的POPOP的新型液体闪烁体体系, 水等效性最好, 远远优于目前商用的ULTIMA Gold™液体闪烁体, 发光效率为其1/3, 可以作为临床放疗上剂量测量的组织等效性的测量体模和探测器使用。

参考文献

- 1 Nishimura Y, Komaki R. Intensity-modulated radiation therapy[M]. Institute of Physics Pub, 2001: 845–846. DOI: 10.1007/978-4-431-55486-8.
- 2 Cusumano D, Fumagalli M, Ghielmetti F, *et al.* A 53- sum signal film dosimetry: a novel approach for high dose patient specific quality assurance with Gafchromic EBT3[J]. Physica Medica, 2016, 32: 16. DOI: 10.1016/j.ejmp.2016.01.057.
- 3 Xie C, Cong X, Xu S, *et al.* The Dose effect of isocenter Selection during IMRT dose verification with the 2D chamber array[J]. Chinese Journal of Medical Instrumentation, 2015, 39(3): 222. DOI: 10.3969/j.issn.1671-7104.2015.03.019.
- 4 Venning A, Chandroth M, Chick B, *et al.* Dosimetric

- validation study of a flattening filter free SABR treatment by use of a normoxic PAG gel dosimeter with MRI readout[C]. Journal of Physics Conference Series, 2017: 012039. DOI: 10.1088/1742-6596/847/1/012039.
- 5 Onizuka R, Araki F, Ohno T, *et al.* SU-F-T-364: Monte Carlo-dose verification of volumetric modulated arc therapy plans using AAPM TG-119 test patterns[J]. Medical Physics, 2016, **43**(6): 3547. DOI: 10.1118/1.4956549.
 - 6 Delaney G, Beckham W, Veness M, *et al.* Three-dimensional dose distribution of tangential breast irradiation: results of a multicentre phantom dosimetry study[J]. Radiotherapy & Oncology Journal of the European Society for Therapeutic Radiology & Oncology, 2000, **57**(1): 61–68. DOI: 10.1016/S0167-8140(00)00262-0.
 - 7 Beaulieu L, Beddar S. Review of plastic and liquid scintillation dosimetry for photon, electron, and proton therapy[J]. Physics in Medicine & Biology, 2016, **61**(20): R305. DOI: 10.1088/0031-9155/61/20/R305.
 - 8 Dimitriadis A, Patallo I S, Billas I, *et al.* Characterisation of a plastic scintillation detector to be used in a multicentre stereotactic radiosurgery dosimetry audit[J]. Radiation Physics & Chemistry, 2017, **140**: 373–378. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2017.02.023.
 - 9 Beddar A S. Water equivalent plastic scintillation detectors in radiation therapy[J]. Radiation Protection Dosimetry, 2006, **120**(1–4): 1–6. DOI: 10.1093/rpd/nci694.
 - 10 Robertson D, Beddar S, Robertson D, *et al.* 3D liquid scintillation dosimetry for photons and protons[M]. Scintillation Dosimetry, 2016. DOI: 10.1201/b19491-19.
 - 11 White D. An analysis of the Z-dependence of photon and electron interactions[J]. Physics in Medicine and Biology, 1977, **22**(2): 219–228. DOI: 10.1088/0031-9155/22/2/003.
 - 12 White D R. Effective atomic numbers in the formulation of tissue substitute materials for photons[J]. Radiation Research, 1978, **76**(1): 23–31. DOI: 10.2307/3574924.
 - 13 李士骏. 电离辐射剂量学[M]. 北京: 原子能出版社, 1981.
LI Shijun. Ionizing radiation dosimetry[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 1981.
 - 14 Carrier J F, Archambault L, Beaulieu L, *et al.* Validation of GEANT4, an object-oriented Monte Carlo toolkit, for simulations in medical physics[J]. Medical Physics, 2004, **31**(3): 484–492. DOI: 10.1118/1.1644532.