

辐射剂量学——

基于丙氨酸-EPR 测量系统的辐照剂量检测应用

介绍

高能辐射(X-rays 和 γ -rays)在现代社会中应用广泛，其中大多数需要严格控制剂量。例如，医疗成像的辐照剂量范围约几 mGy，医疗设备杀菌的辐照剂量范围约几十 kGy。为此必须有快速、简单和可靠的方法来测量辐照吸收剂量。在 20 世纪 80 年代初，国际原子能机构 (IAEA) 选择丙氨酸用于高剂量辐照的剂量计，并将丙氨酸-EPR 测量系统作为标准化方案。原因是：(a) 丙氨酸信号衰减随时间变化不明显；(b) 在辐照前后无需热处理或化学处理；(c) 测试不会对样品信号产生影响。

电子顺磁共振(EPR)长期以来被用作研究辐射效应的定量工具，相关标准有 ISO/ASTM 51607, GB/T 16639-2008 等。EPR 谱仪的工作原理是测量可变磁场中特定共振频率下未配对电子的能级跃迁。电离辐射可在许多形式的物质中产生自由基，比如丙氨酸 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ 会形成 $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}-\text{H}-\text{COO}$ 自由基，这些自由基可以被 EPR 光谱仪定量地检测出来。并且丙氨酸自由基产生的 EPR 信号是剂量依赖的，且不受剂量率，辐照类型影响。因此，丙氨酸剂量测定适用于 X 射线、伽玛、电子束设备产生的辐射。国仪量子拥有多款高性能电子顺磁共振谱仪产品，本实验使用 X 波段连续波电子顺磁共振谱仪 EPR200，测试 0-200 Gy 辐照剂量的丙氨酸片的自由基信号，并绘制剂量响应曲线，实验结果表明在实验辐照剂量范围内丙氨酸-EPR 信号存在线性响应。

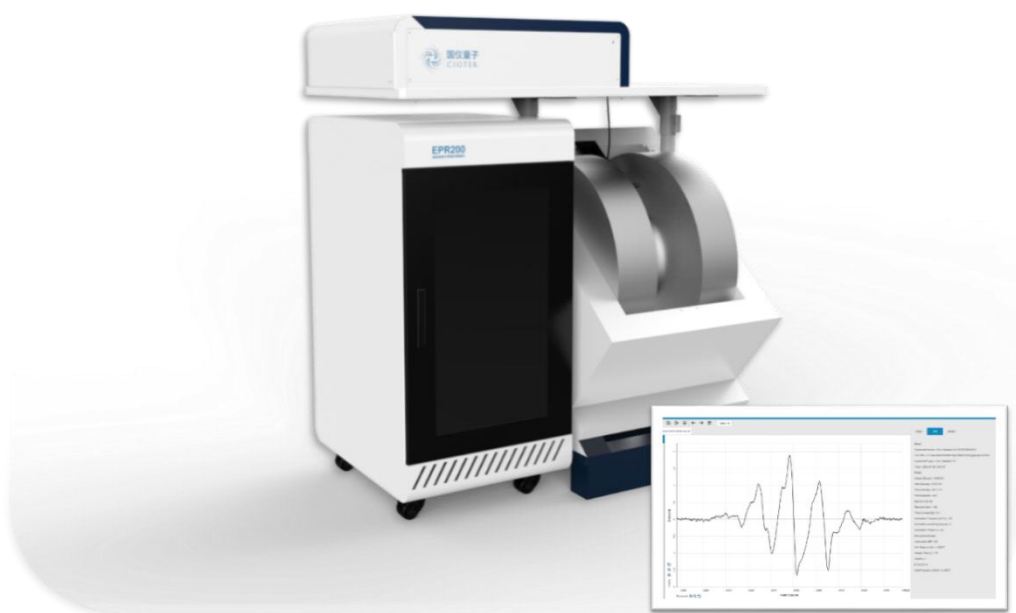


图 1. 国仪量子 X 波段连续波电子顺磁共振谱仪 EPR200

- 简单、快速、准确测量
- 剂量校准范围大
- EPR X Data Processing 自动化软件
- 符合 ISO / ASTM 51607, GB/T 16639-2008 标准

实验部分

丙氨酸剂量计

- (1) 使用压制工艺将多晶 L- α -丙氨酸粉末（分析纯， $\geq 99\%$ ）压制成质量 63 ± 1 mg，直径 5.00 mm，高度 3.14 mm 的固体丙氨酸片，作为丙氨酸固体剂量计，如图 2 所示。



图 2. 丙氨酸剂量计

- (2) 取 10 片丙氨酸剂量计，使用 γ -射线辐照 0、1、2、5、10、20、30、50、100、200 Gy 剂量，密封避光保存。

EPR 谱仪

本实验使用国仪量子 X 波段脉冲/连续波电子顺磁共振谱仪 EPR200 测量丙氨酸剂量计的 EPR 信号。为实现丙氨酸剂量计 EPR 信号的准确测量，应合理优化实验条件，具体如下：

| | |
|----------------------|----------------------|
| 检测平台 | 国仪量子 EPR200 |
| 测试样品 | 辐照剂量 0-200 Gy 的丙氨酸片剂 |
| Cavity Option | 高 Q 连续波探头 |
| 磁场扫描范围 | 3256 - 3456 Gauss |
| Receiver Gain | 100 |
| Time Constant | 0.3 s |
| Modulation Frequency | 100 kHz |
| Modulation Amplitude | 2 Gauss |
| MW Power | 2 mW |
| Sweep Time | 100 s |

实验结果与分析

丙氨酸(2-氨基丙酸)是分子生物合成中最小、最简单的氨基酸。其分子结构为 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ ，由一个羧基(COOH)、一个氨基(NH_2)、一个甲基(CH_3)和一个氢原子(H)组

成，都与中心碳原子结合。它以两种异构形存在：L-丙氨酸和 D-丙氨酸，它们的外消旋混合物形成 DL-丙氨酸。L-和 D-丙氨酸均是常用的剂量剂。

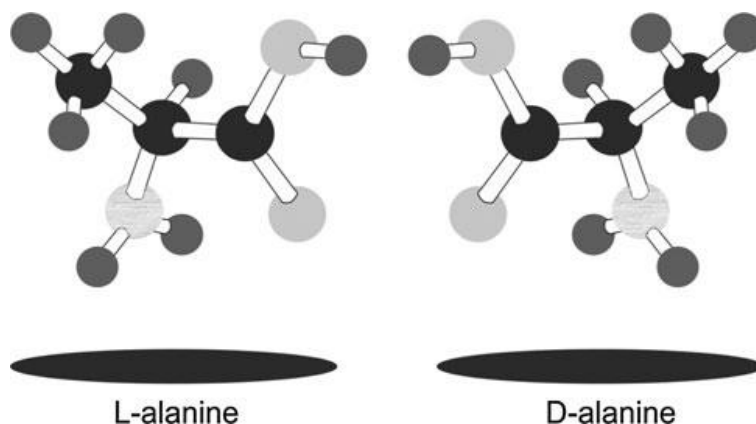


图 3. L-丙氨酸和 D-丙氨酸的分子结构。碳(黑色)，氢(灰色)，氧(浅灰色)和氮(阴影浅灰色)。L 异构体比 D 异构体有更高的 ESR 信号

电离辐射与丙氨酸的相互作用引发了一系列的反应，并产生自由基。最稳定的自由基为 NH_2 基团断裂后产生的 $\text{CH}_3\text{-}\dot{\text{C}}\text{-H-COO}$ 。中心碳原子上的未配对电子使自由基具有顺磁性，并产生 EPR 谱的中心线，如图 4 所示。相邻的线是由于未配对的电子 $\text{CH}_3\text{-}\dot{\text{C}}\text{-H-COO}$ 自由基中的四个氢原子发生超精细相互作用。因此，辐照丙氨酸剂量计的 EPR 谱线包括一个振幅较大的中心线和强度较小的四根边线组成。丙氨酸-EPR 剂量测定法可以检测电离辐射产生的顺磁中心数量。

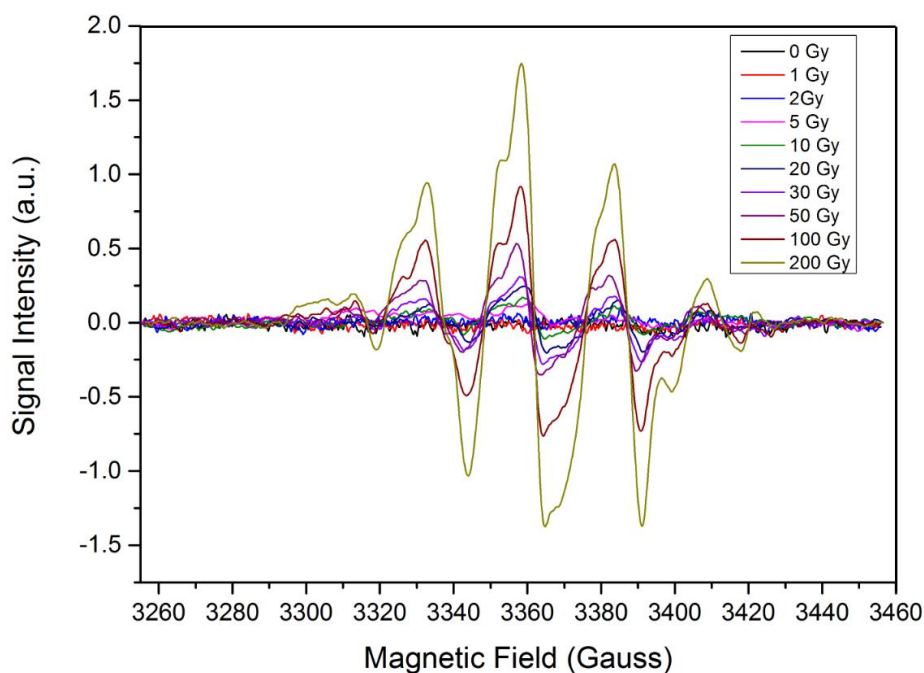


图 4. 辐射剂量 0 - 200 Gy 丙氨酸的 EPR 谱图

在剂量学中，如果在所有测量中调制场参数和微波功率不变，则谱图中心线振幅 h 可直接与剂量相关联。对于给定的剂量间隔， h 随剂量的变化呈线性关系，拟合方程为 $Y=0.01615X+0.07816(r=0.9998)$ ，如图 5 所示。根据相关文献，剂量响应曲线的线性范围从几 Gy- 100 kGy，而在更高的剂量范围，曲线是非线性的，并在大约 1000 kGy 处达到一个最大值。

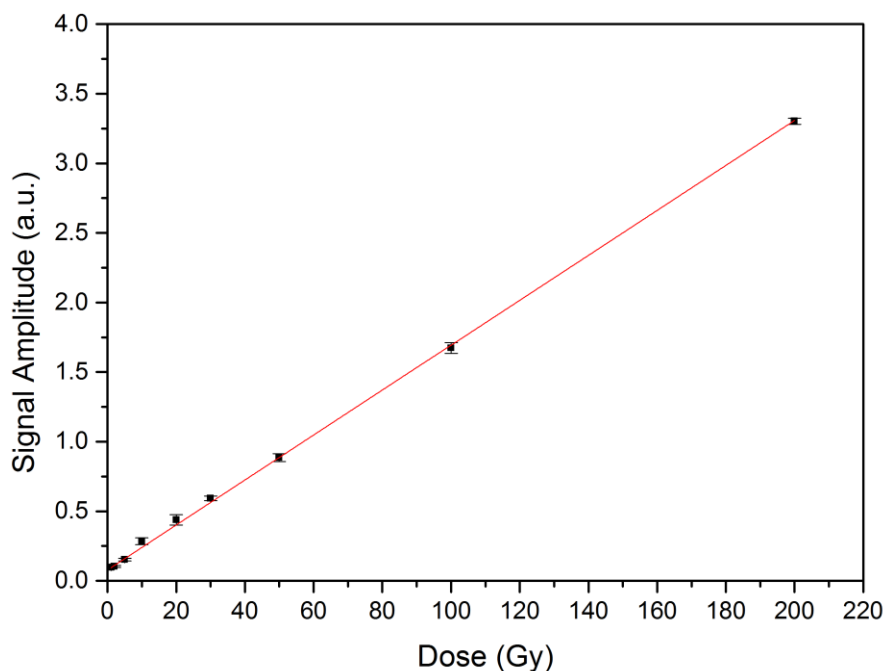


图 5. 丙氨酸的剂量-响应校正曲线

总结

实验结果表明, 丙氨酸-EPR 剂量测量系统提供了一种快速可靠的辐射吸收剂量测量方法。该方法依赖于丙氨酸晶体受电离辐射后产生的稳定自由基, 用 EPR 波谱法测量是一种非破坏性的分析方法, 并且在避光防潮的条件下丙氨酸剂量计能反复测量。丙氨酸-EPR 剂量测量系统可用于医疗保健产品和药品的灭菌消毒、食品辐照、聚合物改性、医学治疗和材料辐射损伤研究等方面工作的剂量测量系统。

参考文献

1. Baffa, Oswaldo , and A. Kinoshita . "Clinical applications of alanine/electron spin resonance dosimetry. " *Radiation and Environmental Biophysics* 53.2(2014):233-240.

2. Takeda, and Kazuo. "ESR study of single crystals of copper (II)-doped L-alanine.
" *Journal of Chemical Physics* 53.2(1970):854-854.
3. 王连元等. "丙氨酸剂量计在放射治疗中的试用." *中华放射肿瘤学杂志* 1(2002).
4. Goodman, Bernard A. , et al. "Radiation Dosimetry Using Alanine and Electron Paramagnetic Resonance (EPR) Spectroscopy: A New Look at an Old Topic." *Applied Magnetic Resonance* 48.2(2016):1-19.
5. Malinen, Eirik , M. Z. Heydari , and S. E. O. Hole . "Alanine Radicals, Part 3: Properties of the Components Contributing to the EPR Spectrum of X-Irradiated Alanine Dosimeters." *Radiation Research* 159.1(2003):23-32.