

# 碳同位素分析的标定方法

张维成

(中国科学院近代物理研究所)

**摘要:**本文叙述了采用质子诱发 $\gamma$ 射线分析来测定生物样品中碳同位素时的标定方法。实验证实,我们所讨论的数理论证及推导出的计算碳同位素丰度和丰度比的基本方程式,是正确的和实用简便的。

## 一、引言

在临床医学中采用稳定核素 $^{13}\text{C}$ 示踪技术已取得了令人注目的结果。不少的资料表明: $^{13}\text{CO}_2$ 呼气试验对一些重要疾病的诊断有较好的结果和较大的潜力,其中肝功能呼气试验尤其令人注意,很可能发展成为一种灵敏、简便、安全和无感染交叉的新型临床检验方法,它能直接反映出正常肝细胞的数量和功能。

测定 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 同位素比,现在主要靠传统的质谱法。若以活化分析代替质谱分析,虽说测量精度不如质谱法高,但它具有简单、快速、无损、适应性强以及多元素分析等特点。

活化分析是通过核行为的改变以显示化学成份的分析方法,它的基础是核反应,即采用一定能量和流强的带电粒子轰击待测试样,测量核反应中放出的射线(粒子)或生成核的放射性,确定各核素的种类和含量,从而进行定性定量分析。那么,如何从测得的放射性算核素的含量呢?由于带电粒子贯穿物质时,能量迅速消耗,核反应截面随入射粒子在样品中的深度而变化,而且不同物质之间阻止本领相差也较大,因此求诱导的放射性和核素的含量关系就可算出,但其计算还是比较复杂的,我们试图对生物样品

中轻元素进行分析,确立简单的、相对比较的计算方法。

## 二、带电粒子在物质中的能量损失

带电粒子在物质中穿行时,由于其与物质的相互作用,将不断地损失能量,通常用阻止本领(S)来表示,从理论计算可得到:

$$S = -\frac{dE}{dX} = \frac{4\pi z^2 e^2}{m_e v^3} \cdot NZ \left[ \ln \frac{2m_e v^2}{I(1-\beta)} - \beta^2 \right] \quad (1)$$

式中 $z$ 、 $v$ 分别为带电粒子的电荷和速度, $m_e$ 和 $e$ 分别为电子的静止质量和电荷, $Z$ 和 $N$ 分别为介质的原子序数和原子密度, $I$ 为介质原子各电子壳层最低激发能的平均值。

$$\beta^2 = \frac{v^2}{c^2} \quad \text{式中 } c \text{ 为光速。}$$

对于化合物或比例确定的均匀混合物,则可根据布拉格定律来求其阻止本领:

$$S = \sum f_i S_i \quad (2)$$

式中 $f_i$ 代表某元素在化合物或混合物中的重量比。

利用方程式(2)和表1中的核参量,可计算出生物学上有意义的一些有机化合物和石墨的阻止本领,列在表2中。

实验中,我们以石墨为标样进行测定,这样以表2中的数据计算出的两种物质阻止本领之比 $S/S'$ ( $S'$ 为标样——石墨的阻止本领)如表3所示。

表 1 采用质子测定碳同位素比时有关的核参量

被测核素	核反应	共振			主要的瞬发 $\gamma$ 射线 MeV
		质子能量(KeV)	宽度(KeV)	$\sigma$ (mb)	
$^{12}\text{C}$	$^{12}\text{C}(p,r)^{12}\text{N}$	$456.8 \pm 0.5$	$39.5 \pm 1.0$	$0.127$	2.366
		$1698 \pm 5$	$72.9 \pm 9$	$0.035$	3.509
$^{13}\text{C}$	$^{13}\text{C}(p,r)^{13}\text{N}$	$554 \pm 2$	$32 \pm 1$	$1.44$	8.061 4.116 3.378
					2.370 2.313 1.632
		$1747.6 \pm 1.4$	$0.075 \pm 0.05$	$340$	9.172 7.028 6.444
					2.278 2.144

表 2 低能质子在  $^{12}\text{C}$ 、 $^{13}\text{C}$  上引起共振核反应时一些有机物的阻止本领

名称	化学组成	阻止本领(MeV/g/cm <sup>2</sup> )	
		$^{12}\text{C}$ 457KeV	$^{13}\text{C}$ 554KeV
淀粉	$(\text{CH}_2\text{O})_x$	430.9	379.1
胆固醇	$\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}$	500.7	437.2
软脂酸	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	502.5	438.9
丙氨酸	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$	445.6	391.4
谷氨酸	$\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$	427.5	376.2
组氨酸	$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$	430.5	378.5
胱氨酸	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$	383.8	339.6
尿素	$\text{CH}_4\text{ON}_2$	431.2	379.3
苯甲酰胺	$\text{C}_7\text{H}_7\text{ON}$	437.2	384.0
石墨	C	391.9	345.6

从表 3 可见,采用低能质子照射不同组成、结构的有机物和石墨,在共振能量下,阻止本领之比  $(S/S')$  近似于一个常数  $(b)$ ,误差最大为 0.55% (这与通常计数统计误差相比是较小的),它仅取决于这两种物质的性质,从而可获得:

$$(S/S')_{457\text{KeV}} \approx (S/S')_{554\text{KeV}} \approx b \quad (3)$$

实际上共振核反应具有较窄的能量间隔  $(\epsilon)$ ,它比共振宽度  $(\Gamma)$  较大一些。在  $E_1 - \epsilon_1 \leq E \leq E_1 + \epsilon_1$  条件下,可进一步假设方程式 (3) 在一个共振能量间隔内都是正确的,即:

$$(S/S')_E = b \quad (4)$$

## 二、计算同位素丰度和丰度比的基本方程式

当低能的质子轰击厚靶时,核反应过程中产生的瞬发  $\gamma$  射线产额  $(y)$  可用下式来表示:

$$y = \frac{a \cdot c \cdot \lambda \cdot N_0 \cdot I}{M} \int_{E_1 - \epsilon_1}^{E_1 + \epsilon_1} \frac{\sigma(E)dE}{S(E)} \quad (5)$$

式中:  $a$  和  $c$  为待测核素的丰度和浓度  
 $M$  为原子量  $\lambda$  为探测效

率

$N_0$ 为阿伏加德罗常数

$I$ 为束流强度

表3 共振能量时石墨对其它有机物之间阻止本领之比

名称	S/S 比值		误差%
	$^{13}\text{C}457\text{KeV}$	$^{13}\text{C}554\text{KeV}$	
淀粉	1.100	1.097	0.18
胆甾醇	1.278	1.265	0.55
软脂酸	1.282	1.270	0.47
丙氨酸	1.137	1.333	0.18
谷氨酸	1.091	1.089	0.09
组氨酸	1.099	1.097	0.09
胱氨酸	0.979	0.982	0.17
尿素	1.100	1.098	0.09
苯甲酰胺	1.116	1.111	0.26

\*百分误差从共振能量时,阻止本领的平均值算出的

$S(E)$ 为靶核的阻止本领

$\sigma(E)$ 是核反应截面,或者更确切一些说, $\sigma(E)/S(E)$ 比值是共振能量  $E_0$  在  $2\epsilon$  区间范围内的积分,亦即对其共振核反应来讲, $\sigma(E)$ 只在  $E_0 - \epsilon \leq E \leq E_0 + \epsilon$  条件下才有意义。

我们采用  $0.6\text{MeV}$  质子照射碳靶时,样品中碳的两种同位素  $^{12}\text{C}$ 、 $^{13}\text{C}$  同时发生核反应,分别生成  $^{13}\text{N}$  和  $^{14}\text{N}$ 。每一个核反应过程都可以用方程式(5)来表示,并取  $R$  为两个核反应所测产额之比,即:

$$R = \frac{Y_{(13)}}{Y_{(12)}} = \frac{a_{13}c_{13}\lambda_{13}M_{12}}{a_{12}c_{12}\lambda_{12}M_{13}} \cdot \frac{\int_{E_{12}-\epsilon_{12}}^{E_{12}+\epsilon_{12}} [\sigma_{13}(E)/S] dE}{\int_{E_{12}-\epsilon_{12}}^{E_{12}+\epsilon_{12}} [\sigma_{12}(E)/S] dE} \quad (6)$$

由方程式(6)可求出碳同位素丰度比  $a_{13}/a_{12}$ , 这样的计算称为绝对法。通常总是采用更方便的相对法,即在同样条件下照射已知丰度和浓度的化学组成近似一样的样品

作标样。这时可将测得的两个核反应产额之比( $R'$ )表示为:

$$R' = \frac{Y'_{(13)}}{Y'_{(12)}} = \frac{a'_{13}c'_{13}\lambda'_{13}M'_{12}}{a'_{12}c'_{12}\lambda'_{12}M'_{13}} \cdot \frac{\int_{E_{12}-\epsilon_{12}}^{E_{12}+\epsilon_{12}} [\sigma_{13}(E)/S] dE}{\int_{E_{12}-\epsilon_{12}}^{E_{12}+\epsilon_{12}} [\sigma_{12}(E)/S] dE} \quad (7)$$

$$\frac{\int_{E_{12}-\epsilon_{12}}^{E_{12}+\epsilon_{12}} [\sigma_{13}(E)/S] dE}{\int_{E_{12}-\epsilon_{12}}^{E_{12}+\epsilon_{12}} [\sigma_{12}(E)/S] dE}$$

对比方程式(6)、(7),可看出探测效率  $\lambda$ 、原子量  $M$  及激发函数是相同的。两式相除可得:

$$\frac{R}{R'} = \frac{Y_{13}/Y_{12}}{Y'_{(13)}/Y'_{12}} = \left( \frac{a_{13}/a_{12}}{a'_{13}a'_{12}} \right) \left( \frac{c_{13}/c_{12}}{c'_{13}/c'_{12}} \right) \cdot \frac{\int_{E_{12}-\epsilon_{12}}^{E_{12}+\epsilon_{12}} [\sigma_{13}(E)/S] dE}{\int_{E_{12}-\epsilon_{12}}^{E_{12}+\epsilon_{12}} [\sigma_{13}(E)/S] dE} \cdot \frac{\int_{E_{12}-\epsilon_{12}}^{E_{12}+\epsilon_{12}} [\sigma_{12}(E)/S] dE}{\int_{E_{12}-\epsilon_{12}}^{E_{12}+\epsilon_{12}} [\sigma_{12}(E)/S] dE} \quad (8)$$

通常采用的标样和被测样在化学组成上是有差异的,阻止本领实际上也不是常数,从而引进了系统误差。但就生物样品而言,如上方程式(4)所示,它们的阻止本领之

比在条件  $E_1 - \varepsilon_1 \leq E \leq E_1 + \varepsilon_1$  下近似于一个常数(b)。若将  $S' = \frac{S}{b}$  代入方程式(8)中并化简则得:

$$\frac{R}{R'} = \frac{(a_{13}/a_{12})(c_{13}/c_{12})}{(a'_{13}/a'_{12})(c'_{13}/c'_{12})} \quad (9)$$

$$\text{假设: } a_{13}/a_{12} = F \quad a'_{13}/a'_{12} = F'$$

$$c_{13}/c_{12} = C \quad c'_{13}/c'_{12} = C'$$

则:

$$R/R' = \frac{F}{F'} \cdot \frac{C}{C'} \quad (10)$$

在<sup>13</sup>C示踪技术实验中只测定一种元素碳,即  $C_{13} = C_{12}, C'_{13} = C'_{12}$ 。因此,方程式(10)中  $C = C' = 1$  以及<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C的比等于  $a_{13}/a_{12}$ 的比,于是,

$$[^{13}\text{C}/^{12}\text{C}] = \frac{a_{13}}{a_{12}} = F = \frac{F'}{R'} \cdot R \quad (11)$$

这样我们依据方程式(11),测定标样和被测样中由核反应<sup>13</sup>C(p,γ)<sup>14</sup>N和<sup>12</sup>C(p,γ)<sup>13</sup>N之间实验产额之比R'和R,即可求得被测样中<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C的比。同时还推导出计算<sup>13</sup>C和<sup>12</sup>C丰度的方程式来:

由于

$$a_{13} + a_{12} = 1$$

所以

$$F + 1 = \frac{a_{13} + a_{12}}{a_{12}} = \frac{1}{a_{12}} \quad (12)$$

即

$$a_{12} = \frac{1}{F+1} \quad (13)$$

$$a_{13} = 1 - a_{12} = \frac{F}{F+1} \quad (14)$$

从方程式(14)、(15)可得:

$$[^{13}\text{C}\%] = \frac{100F}{F+1}, [^{12}\text{C}\%] = \frac{100}{F+1} \quad (15)$$

### 三、实验验证

我们采用0.6MeV质子(从2×1.7串列式加速器上获得),轰击厚靶样品尿素、葡萄糖、苯甲酰胺、碳酸钡及标样石墨,采用NaI(Tl)(75×75)—IBM—PC数据获取系统分别测量由核反应<sup>12</sup>C(p,γ)<sup>13</sup>N和<sup>13</sup>C(p,γ)<sup>14</sup>N产生的瞬发γ射线2.366MeV和8.061MeV,并利用程序MMCA—CM8在IBM—PC微机上计算每个谱图上光电峰强度,求标样与样品中两个核反应产额之比。标样石墨中<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C之比取天然丰度比  $F = 1.108/98.892 = 0.011204$ ,再由方程式(11)和(15)求出<sup>13</sup>C的丰度如表4所示。测定的精

表4 <sup>13</sup>C丰度测定的精确度

样 品	标 样	测得 <sup>13</sup> C丰度的平均值	误 差(%)
尿 素	石 墨	1.11±0.06	0
葡 萄 糖	石 墨	1.18±0.22	6.3
苯甲酰胺	石 墨	1.08±0.21	2.7
碳 酸 钡	石 墨	1.09±0.20	1.8

确度用百分误差来表示,即以天然丰度1.11%(平均值)为准与待测各样品相比较而求得。这些测定的精确度最大不超过7%,绝对值也不超出测量的统计误差范围,

结果是十分令人满意,也表明我们所讨论的数理论证及推导出的计算碳同位素丰度和丰度比的基本方程式是正确的和实用简便的。