

ФОРМИРОВАНИЕ РАДИОАКТИВНОЙ МЕТКИ В УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУРАХ АЛЬФА-ЧАСТИЦАМИ, УСКОРЕННЫМИ НА ЦИКЛОТРОНЕ

© 2020 г. Ю. П. Бузулуков^{1,*}, А. А. Анциферова^{1,2}, С. Т. Латушкин¹,
С. Б. Сакута¹, П. К. Кашкаров^{1,2,3}

¹ Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

² Московский физико-технический институт (государственный университет), Долгопрудный, Россия

³ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: buzulukov@inbox.ru

Поступила в редакцию 23.09.2020 г.

После доработки 29.09.2020 г.

Принята к публикации 29.09.2020 г.

Разработка способов количественного определения углеродных наноструктур (наноалмазы, нанотрубки, фуллерены и др.) в различных средах является актуальной задачей современной науки о наночастицах и наноматериалах, экологии и гигиены труда, медицины, экспериментальной биологии и фармакологии. Большое количество технических решений основано на введении в исследуемые углеродные наноструктуры различных меток-маркеров в виде атомов других элементов, радиоактивных и изотопных включений, конъюгации с биологически активными структурами или на введении иных легко обнаруживаемых меток. Ряд преимуществ имеет использование радиоактивного маркера. Представлены разработка и апробация метода, позволяющего получать углеродные наноструктуры, меченые радиоактивным изотопом ^7Be , образовавшимся из ядер ^{12}C в результате облучения исходных углеродных структур ускоренными на циклотроне высокоэнергетическими α -частицами. Показано, что в результате облучения образцов чистого углерода с природным изотопным составом в них появляется интенсивная спектральная линия γ -излучения с энергией 478 кэВ, соответствующая изотопу ^7Be , возникающему в ходе ядерной реакции $^{12}\text{C}(\alpha, ^9\text{Be})^7\text{Be}$. Чувствительность современных коммерчески доступных γ -спектрометров позволяет применять радиоактивные метки с активностями на уровне естественной радиоактивности человеческого тела и проводить эксперименты без опасности для здоровья персонала.

DOI: 10.1134/S1992722320060060

ВВЕДЕНИЕ

Разработка способов количественного определения углеродных наноструктур (УН) (наноалмазы, нанотрубки, фуллерены и др.) в различных средах является актуальной задачей современной науки о наночастицах и наноматериалах, экологии и гигиены труда, медицины, экспериментальной биологии и фармакологии [1–3]. В нескольких десятках патентов и публикаций описаны способы детектирования, визуализации и измерения содержания УН, главным образом углеродных нанотрубок (УНТ), в различных средах [4]. Эти технические решения (методы), как правило, узко специализированы по применимости к разновидности УН и/или среде, в которой находятся УН. В них используется широкий спектр методов, например детектирование тепловой эмиссии при нагреве УН электромагнитным излучением, измерения рамановского рассеяния на

УН, измерения поглощения частоты возбуждения ЯМР изотопа углерода ^{13}C , оптические методы с использованием конфокальной флуоресцентной [5] или интерференционно-контрастной микроскопии [6], электронной микроскопии [7].

Суммируя изложенное выше, все известные авторам технические решения можно условно разделить на две группы. К первой относятся методы, использующие специфические физико-химические свойства УН. Например, способность эффективно поглощать высокочастотное электромагнитное излучение, характерные спектры комбинационного рассеяния, селективность поглощения электромагнитного излучения. Недостатками этих методов являются их малая пригодность для количественных измерений и низкая точность, узкая специфичность для различных УН и сред их размещения, высокая трудозатратность из-за сложности методики и отсут-

Таблица 1. Ядерные реакции с образованием радиоактивного изотопа ^{11}C из стабильного изотопа ^{12}C

Изотоп	Время жизни	Реакция	Энергия реакции, кэВ	Порог реакции, кэВ
^{11}C	20.36 мин	$^{12}\text{C}(\alpha, \alpha n)^{11}\text{C}$	-18720.71	24965.01
		$^{12}\text{C}(d, t)^{11}\text{C}$	-12463.479	14555.375
		$^{12}\text{C}(p, d)^{11}\text{C}$	-16496.145	17881.205

стве коммерчески доступных приборных комплексов, зачастую разрушение образцов в процессе пробоподготовки.

Вторая, относительно многочисленная группа основана на внесении меток-маркеров в исследуемые УН. Значительным преимуществом этого технического решения является возможность детектирования меченых УН в углеродсодержащих средах, например в биологической ткани или пластмассе. Основным недостатком введения меток-маркеров является неизбежное влияние этих изменений на физико-химические свойства УН и результаты научных экспериментов с их использованием.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящее время трудно указать достаточно универсальный метод измерения концентраций УН, что в значительной мере препятствует оценке и сравнению результатов исследований, связанных с УН. В [8] с этой точки зрения проанализированы различные методы измерений концентрации УНТ в такой области, как санитарно-гигиенический контроль воздушной среды и показаны значительные расхождения при измерениях несколькими различными методами (электронная микроскопия, аналитический метод и атомно-эмиссионный анализ примесей в УНТ).

В связи с различающимися результатами, которые получаются при применении различных методов, возникает вопрос, какие методы дают наиболее правильные результаты? По мнению авторов, наиболее пригодными для “эталонных” измерений являются методы, основанные на внесении в исследуемые УН изотопных маркеров, практически не меняющих физико-химические свойства УН. Природный углерод, из которого состоят УН, содержит два стабильных изотопа: ^{12}C (98.93%) и ^{13}C (1.07%). Также в атмосфере под действием космических лучей в крайне малом количестве образуется радиоактивный изотоп ^{14}C (β -излучатель, $T_{1/2} = 5730$ лет), который частично усваивается живой природой. Если можно было бы воздействием на исходную УН изменить в ней соотношение этих изотопов, то это было бы идеальной меткой, однако авторам неизвестны практически возможные воздействия такого ро-

да. Изготовление УН из углерода с обогащением по какому-либо изотопу теоретически возможно, но крайне дорого. Кроме того, анализ содержания ^{13}C возможен лишь путем масс-спектрометрии, а ^{14}C – счетчиками/спектрометрами β -излучения. Пробоподготовка образцов для масс-спектрометрии или детектирования β -излучения сложна и требует значительных трудозатрат. Существует радиоактивный изотоп ^{11}C , который не встречается в природе в естественном виде, он может быть получен преобразованием части ядер ^{12}C под действием высокоэнергетичных заряженных частиц (протоны, дейтоны, α -частицы) в ходе реакций, указанных в табл. 1. Очевидно, что короткое время жизни изотопа (20.36 мин) фактически исключает возможность его практического применения. Выходом является использование радиоактивных меток, которые можно создать внутри изучаемых УН внешним облучением наноструктур высокоэнергетичными заряженными частицами (протоны, дейтоны, α -частицы) в ходе других реакций. Соответствующие ядерные реакции, приводящие к трансмутации части ядер в исходном УН в радиоактивные нуклиды, показаны в табл. 2.

Отметим, что такого рода маркеры при больших концентрациях способны изменить физико-химические свойства меченых ими УН. Однако концентрация трансмутированных ядер, приемлимая для детектирования УН путем измерения их γ -активности, может быть крайне невелика (10^{-6} и менее) в связи с высокой селективностью и чувствительностью коммерчески доступных γ -спектрометров. Кроме того, образование их равновероятно в любой точке объема УН (не только на поверхности УН), что делает изменение физико-химических свойств меченых ими УН исчезающе малым.

Из представленных в табл. 2 нуклидов только изотоп ^7Be в полной мере подходит на роль метки-маркера. Этот изотоп имеет близкое к оптимальному время полураспада, достаточное для проведения измерений и достаточно малое для обеспечения высокой удельной активности. Энергия γ -излучения этого изотопа соответствует диапазону традиционной γ -спектрометрии.

Таблица 2. Ядерные реакции на изотопе ^{12}C с образованием радиоактивных нуклидов

Нуклид	Время жизни	Реакция	Энергия реакции, кэВ	Порог реакции, кэВ
^{15}O	122 с	$^{12}\text{C}(\alpha, n)^{15}\text{O}$	-8502.01	11337.858
N^{13}	9.96	$^{12}\text{C}(\alpha, t)^{13}\text{N}$	-18770.371	23831.04
		$^{12}\text{C}(d, n)^{13}\text{N}$	-281.076	328.252
		$^{12}\text{C}(p, \gamma)^{13}\text{N}$	1943.49	
^7Be	53.22 сут	$^{12}\text{C}(\alpha, ^9\text{Be})^7\text{Be}$	-24692.535	32928.74
		$^{12}\text{C}(d, ^7\text{Li})^7\text{Be}$	-17540.383	20484.398
		$^{12}\text{C}(p, ^6\text{Li})^7\text{Be}$	-22566.906	24461.686

Таблица 3. Результаты измерений гамма активности образца № 2

Нуклид	Достоверность идентификации	Активность Бк	Средневзвешенная погрешность
^7Be	1.000	25.61	3.215

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Выбранный в качестве маркера радиоактивный изотоп бериллия ^7Be имеет время полураспада $T_{1/2}$ 53.7 сут и энергию γ -излучения 477.59 кэВ, что позволяет использовать УН, меченые ^7Be , для проведения исследований в течение нескольких месяцев после их изготовления.

Для проверки возможности изготовления УН, меченых радиоактивным изотопом ^7Be , был проведен эксперимент по облучению графитовой мишени ускоренными на циклотроне α -частицами с энергией 63 МэВ в течение 1 ч током около 5 мкА. Циклотрон У-150 НИЦ “Курчатовский институт” способен ускорять заряженные частицы до энергии 32 МэВ/заряд и имеет развитую сеть экспериментальных станций, хорошо приспособленных для широкого спектра экспериментов. Средние токи составляют от единиц микроампер для многозарядных ионов до сотен микроампер по протонам.

Графитовую мишень из особо чистого (реакторного) графита марки АРВу размещали на одном из экспериментальных каналов в вакууме.

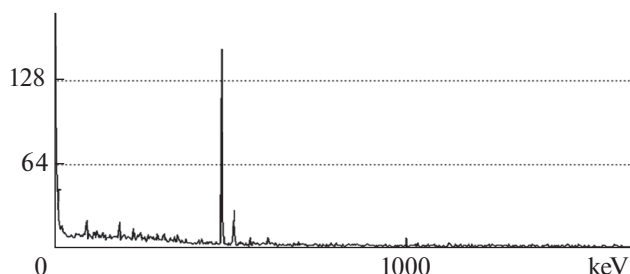


Рис. 1. Скриншот экрана γ -спектрометра при измерении пробы 2.

После облучения мишени было приготовлено пять проб массой по графиту около 70 мг каждая. Пробы, упакованные в герметические пробирки из полиэтилена, были отправлены на γ -спектрометрию.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Гамма-спектрометрия проб, подготовленных из облученного на циклотроне графита, показала отсутствие видимых примесей каких-либо радиоактивных элементов, за исключением изотопа бериллия ^7Be . Спектр (скриншот экрана γ -спектрометра) показан на рис. 1. Усредненное по пяти образцам облученного α -частицами графита значение удельной активности ^7Be составило 349.8 Бк/г.

В качестве иллюстрации ниже представлена более подробная информация по образцу 2. Заметных различий по удельной активности и форме спектра от образца к образцу замечено не было.

Скриншот экрана γ -спектрометра и распечатка результатов измерений по пробе 2 показывают малый фон (рис. 1). Наибольший пик с энергией 477.59 кэВ соответствует γ -излучению ^7Be . Относительно интенсивная линия 511 кэВ (справа от основной для ^7Be) соответствует фону аннигиляции электрон-позитронных пар.

ВЫВОДЫ

В работе показано, что радиоактивные изотопы углерода ^{11}C и ^{14}C , как и стабильный изотоп ^{13}C , малоприспособны для создания меченых углеродных наноструктур в связи со сложностью и высокой трудозатратностью при практическом

применении. По мнению авторов, наиболее пригодным маркером для УН является радиоактивный изотоп бериллия ^7Be , который может образоваться из стабильного ^{12}C при облучении образцов протонами, дейтонами и α -частицами высоких энергий (десятки МэВ). Этот изотоп имеет близкое к оптимальному время полураспада 53.2 сут. Энергия γ -излучения 477.59 кэВ легко регистрируется обычными γ -спектрометрами.

В эксперименте по облучению мишени из углерода с природным изотопным составом α -частицами с энергией 63 МэВ получены образцы с содержанием ^7Be с удельной активностью 349.8 Бк/г. Тем самым подтверждена целесообразность дальнейшей работы по получению УН, меченых радиоактивными нуклидами, образующимися внутри исследуемых углеродных структур. Основной проблемой является повышение чувствительности и точности метода на основе маркера ^7Be . Это напрямую связано с увеличением концентрации маркера ^7Be в исследуемых наноструктурах, что может быть достигнуто в последующих экспериментах увеличением плотности пучка заряженных частиц при облучении

исходных наноструктур и времени экспозиции облучаемого материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анциферова А.А., Бузулуков Ю.П., Гусев А.А. и др. // Российские нанотехнологии. 2018. Т. 13. № 7–8. С. 97.
2. Xiaoyong Z., Jilei Y., Cheng K. et al. // Toxicol. Lett. 2010. V. 198. P. 237.
3. Antsiferova A.A., Buzulukov Yu.P., Gusev A.A. et al. // Int. J. Nanotechnol. 2019. V. 16. № 6–10. P. 97.
4. Анциферова А.А., Бузулуков Ю.П., Гусев А.А. и др. Способ количественного определения массы углеродных наноструктур в образцах, Патент на изобретение RU 2698718 С1, 29.08.2019. Заявка № 2018146566 от 26.12.2018.
5. Chaudhary S., Kim J.H., Singh K.V. et al. // Nano Lett. 2004. V. 4. № 12. P. 2415.
6. Kam N.W., Liu Z., Dai H. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2006. V. 45. P. 577.
7. Asharani P.V., Xinyi N., Hande M.P., Valiyaveetil S. // Nanomedicine. 2010. V. 5. № 1. P. 51.
8. Tromp P.C., Kuijpers E., Bekker C. et al. // Annals of Work Exposures and Health. 2017. V. 61. № 7. P. 759.