

Определение содержания Gd и Sm в металлофуллеренах на рентгенофлуоресцентном спектрометре полного отражения с параллельным пучком

© А.Е. Тихонова, В.С. Козлов

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова,
НИЦ „Курчатовский институт“,
Гатчина, Россия

E-mail: tixonova_anna_2012@mail.ru

Представлены результаты количественного определения содержания гадолиния и самария методом рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре полного отражения с параллельным пучком. Показана возможность использования полученных данных для разработки методики определения содержания металлофуллеренов Gd в порошковых пробах из навесок в несколько миллиграммов и жидких пробах объемом несколько микролитров.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 12-03-12020-офи_м).

Углеродные наноструктуры находят все более широкое применение в медицинских приложениях. Металлофуллерены лантаноидного ряда могут использоваться в качестве компонентов диагностических и терапевтических препаратов, изотопных меток — трэйсеров, носителей лекарственных веществ. Например, гидроксилпроизводные эндометаллофуллеренов (ЭМФ) гадолиния $Gd@C_{82}(OH)_n$, используемые в качестве контрастирующего вещества в ЯМР-томографии, превосходят в 20 раз по эффективности традиционно применяемые коммерчески доступные аминные комплексы Gd [1–3].

Широкое внедрение в медицинскую практику сдерживается высокой стоимостью таких препаратов. Разработка эффективных технологий их получения требует постоянного контроля содержания целевого продукта ($Gd@C_{82}$) на всех этапах: от металлофуллереновой сажи до получения гидроксилированных производных.

Для экспрессного количественного определения содержания металлофуллеренов Gd и Sm в исследуемых образцах нами предлагается метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) на спектрометре полного отражения с параллельным пучком (рис. 1) [4,5].

Источником возбуждающего излучения в рентгенофлуоресцентном (РФ) спектрометре полного отражения служит рентгеновская трубка БСВ29 с молибденовым анодом. Энергия характеристического излучения составляет 17.48 keV. Излучение трубки преобразуется оптической системой, состоящей из двух элементов. Первый преобразует энергетический спектр, отсекая жесткую часть тормозного излучения, а второй концентрирует излучение в узкий параллельный пучок. Пучок падает на отражающую пластину из кремния под малым углом, испытывая полное отражение. Вторичное излучение образца, помещенного на эту пластину, регистрирует детектор, расположенный прямо над образцом. Такая геометрия измерений обеспечивает высокую абсолютную чувствительность из-за низкого уровня фона от первичного пучка. Полный цикл измерений одного образца включает чистку подложки, приготовление пробы

и измерение. Время экспозиции составляет 1000 s, а весь цикл занимает около 30 min. Приготовление пробы заключается в нанесении капли раствора объемом 5 или 10 μ l на отражающую кремниевую подложку и высушивание ее в эксикаторе. Для очистки кремниевой подложки использовался двухпроцентный водный раствор HF и H₂O₂. Он хорошо удаляет следы от предыдущей пробы и делает поверхность подложки несмачиваемой. Поэтому форма и размер пятна не меняются от пробы к пробе. Измерения проводились на заранее приготовленных образцах сравнения (ОС) водных растворов нитрата самария и гадолиния, а также на порошковых пробах оксида самария и оксида гадолиния в графите с различной концентрацией (табл. 1, 2).

Результаты измерения ОС водных растворов Gd и Sm продемонстрировали возможность определять их относительную концентрацию, что необходимо для поэтапного мониторинга содержания указанных элементов для создания высокопроизводительной технологии по-

Таблица 1. Результаты измерения водных растворов Sm и Gd

Элемент	Концентрация C, mg/ml	
	В образцах сравнения	Измеренная
Sm	0.088(6)	0.092(2)
Gd	0.865(5)	0.859(9)

Таблица 2. Результаты измерения порошковых проб оксидов Sm и Gd

Элемент	Концентрация C, mg/ml	
	В образцах сравнения	Измеренная
Sm	8.94(4)	8.44(51)
Sm	0.894(5)	0.865(43)
Sm	0.086(5)	0.0855(40)
Gd	0.867(5)	0.826(40)

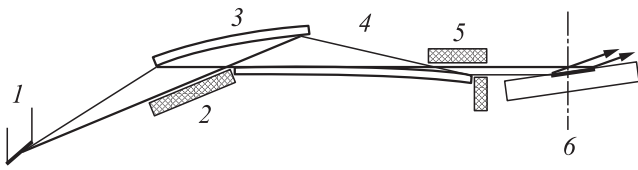


Рис. 1. Схема РФ-спектрометра с параллельным пучком. 1 — анод трубки, 2 — коллиматор, 3 — отсекающий фильтр, 4 — оптический коллиматор, 5 — выходная щель, 6 — подложка с образцом.

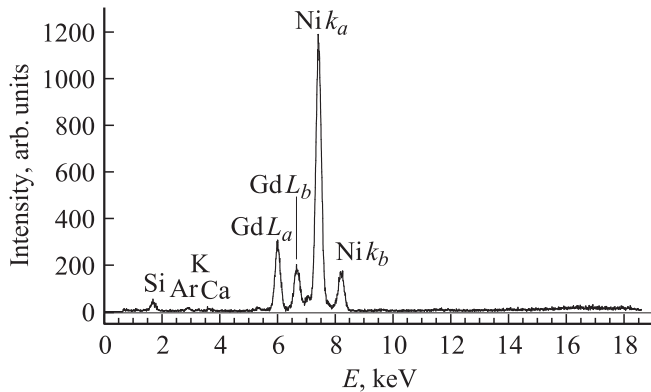


Рис. 2. Спектр образца сравнения Gd с внутренним Ni-стандартом. $C_{Gd} = 0.865 \text{ mg/ml}$.

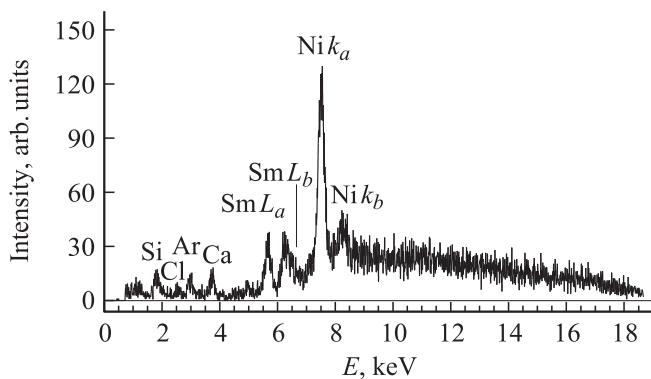


Рис. 3. Спектр порошковой пробы оксида Sm в графите. $C_{Sm} = 0.894 \text{ mg/ml}$.

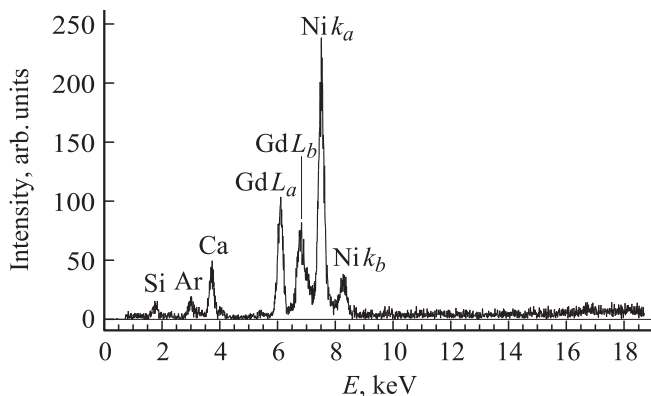


Рис. 4. Спектр ЭМФ Gd в диметилформамиде. $C_{Gd} = 7 \mu\text{g/ml}$.

лучения ЭМФ и их производных. Абсолютную концентрацию элементов можно получить методом введения внутреннего стандарта. Любой элемент, находящийся внутри измерительного диапазона, можно использовать в качестве внутреннего стандарта, если он отсутствует в исходных образцах (рис. 2). После измерения интенсивностей спектральных линий определяемого элемента I_A и элемента внутреннего стандарта I_C концентрацию находят с помощью отношений их интенсивностей: $C_A = K C_C (I_A / I_C)$, где K — коэффициент интенсивности, определяемый экспериментально.

Для определения площади пиков применяется аппроксимация пика гауссианой на линейном фоне с использованием априорной информации (энергии рентгеновского излучения химических элементов и их относительных интенсивностей, а также кривой эффективности).

Проведенные измерения ОС на РФ-спектрометре полного отражения с параллельным пучком (в отличие от промышленных РФ-спектрометров) показали возможность определять абсолютную концентрацию Gd и Sm в жидких пробах объемом несколько микролитров и порошковых пробах из навесок в несколько миллиграммов (рис. 3). Чувствительность метода по Sm и Gd составляет 30 ng при погрешности определения 2–3%.

Определение содержания Sm и Gd в порошковых пробах отличалось предварительной процедурой перед нанесением пробы на кремниевую подложку, когда порошковые пробы ОС ультразвуком превращались в устойчивую эмульсию в жидкости. Для этой цели использовались ацетон, изопропиловый спирт и дистиллированная вода. Последний вариант показал наилучшую воспроизводимость. Затем капля пробы объемом $5 \mu\text{l}$ наносилась на предварительно очищенную кремниевую подложку и высушивалась в эксикаторе. Время измерения составляло 1000 s. Чувствительность метода по Sm и Gd составляет 3–5 ng. Погрешность составляет 5–6% и определяется пробоподготовкой и увеличением фона (рис. 3).

Данный метод был опробован на двух образцах растворов металлофуллеренов Gd в диметилформамиде (рис. 4) и ортоксилале с концентрацией по Gd 7 и $2.5 \mu\text{g/ml}$ соответственно, определенной нейтронно-радиационным методом [6]. Результаты обоих методов показали хорошее согласие.

Проведенные измерения показывают практическую возможность экспрессного количественного определения содержания Sm и Gd в микроколичествах металлофуллеренов методом РФА на спектрометре полного отражения в растворах и порошковых пробах с использованием внутреннего стандарта.

Список литературы

[1] Ю.С. Грушко, В.П. Седов, В.С. Козлов, Е.В. Цирлина. Способ получения MRI-контрастирующего агента. Патент РФ № 2396207 (2010).

- [2] V.T. Lebedev, Yu.S. Grushko, D.N. Orlova, A.F. Kim, V.S. Kozlov, V.P. Sedov, S.G. Kolesnik, V.V. Shamanin, E.Yu. Melenevskaya. Fullerenes Nanotubes Carbon Nanost. **18**, 4, 422 (2010).
- [3] Yu.S. Grushko, V.S. Kozlov, V.P. Sedov, S.G. Kolesnik, V.T. Lebedev, V.A. Shilin, M.A. Khodorkovsky, T.O. Artamonova, A.L. Shakhmin, V.V. Shamanin, E.Yu. Melenevskaya, S.G. Konnikov, M.V. Zamorianskaya, E.V. Tsyrlina, P.I. Krzhivitsky. Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct. **18**, 4, 417 (2010).
- [4] Е.М. Коротких. РФ-спектрометр полного отражения с параллельным пучком. Препринт ПИЯФ № 2349 (2000).
- [5] И.А. Кондуров, Е.М. Коротких. Патент на изобретение № 1827600. Бюл. № 26 (1993).
- [6] Ю.Е. Логинов. Количественный метод исследования элементного и изотопного состава вещества на выведенном из реактора (ПИЯФ, Гатчина) пучке тепловых нейтронов. Препринт ПИЯФ № 2906 (2012).