

УДК 543:539.1.044:778.33

## ВОЗМОЖНОСТИ КРИОГЕННОЙ АВТОРАДИОГРАФИИ

© 2014 г. Д. А. Панкратов\*, \*\*, В. И. Коробков\*

\*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет  
119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

\*\*Московский педагогический государственный университет, химический факультет  
119991 Москва, Несвижский переулок, 3

E-mail: pankratov@radio.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 21.09.2012 г., после доработки 10.12.2013 г.

Изучены фотографические свойства одного из ядерных фотодетекторов при температуре жидкого азота. Характеристические кривые, полученные при комнатной и криотемпературах, свидетельствуют о сохранении детектором физических и фотографических свойств, что расширяет области применения фотодетектора вплоть до исследования глубоко замороженных образцов. Получены данные об увеличении чувствительности замороженного до криогенных температур фотоматериала для малых экспозиций.

**Ключевые слова:** автораддиография, ядерный фотодетектор, криогенная температура, мессбауэровские источники, характеристическая кривая.

DOI: 10.7868/S0044450214070111

Метод автораддиографии является одним из традиционных инструментов изучения локальной химической неоднородности материалов. Его применяют в самых различных областях науки и техники: в микробиологии [1], медицине [2], геологии [3], материаловедении [4] и даже при решении астрономических и космических проблем [5, 6]. Метод основан на регистрации ионизирующего излучения радионуклида с помощью фотографических детекторов. Видимую картину распределения атомов радионуклидов в поверхностном слое материала (образца) — автораддиограмму (АРГ), как правило, получают после фотографической обработки детектора. Важным условием получения качественного изображения с хорошим разрешением, помимо прочего, является неподвижность радионуклидов в исследуемом материале относительно материала детектора в процессе его экспонирования. Данное требование ограничивает выбор объектов, которые могут быть исследованы методом автораддиографии, материалами, в которых затруднена или невозможна диффузия или перемещение (например, за счет броуновского или конвективного движения) содержащихся в них компонентов или фаз. Таким образом, метод автораддиографии, как правило, ограничивается исследованием только твердых веществ, а жидкие растворы и дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой пока выпадают из области возможностей автораддиографии.

Однако во многих случаях для жидких сред исследователям возможно и достаточно получить информацию о распределении компонентов в замороженном до низких температур состоянии. Например, проблема распределения радионуклида  $^{57}\text{Co}$  в замороженных растворах актуальна при их исследовании методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии [7, 8].

В литературе время от времени упоминается применение метода автораддиографии для изучения замороженных образцов [9, 10]. Основными объектами исследования методом низкотемпературной автораддиографии являются биологические ткани, замороженные до относительно небольших температур: от  $-10$ ,  $-20$  [11] и  $-30$  [12] до  $-76$  [13] и  $-80^\circ\text{C}$  [14]. Однако работы имеют эпизодический характер без анализа возможности изменения свойств применяемого в качестве детектора фотографического материала при низких температурах.

Очевидно, что если формирование скрытого изображения проводят при значительном понижении температуры экспонирования, то это, несомненно, должно отразиться на качественных свойствах детектора. Известно, что многие акты образования скрытого изображения, а также сопровождающие его и конкурирующие с ним процессы активируются термически, а их скорости зависят от температуры. На примере традиционных фотоматериалов известно, что изменение

температуры экспонирования может приводить как к горизонтальному, так и к возможному вертикальному сдвигу изопаки на диаграмме невязимозаместимости [15]. Вследствие этого среди ряда фотографических эффектов отдельно выделяют температурные эффекты, которые выражаются в монотонном возрастании оптической плотности почернения фотографического материала с понижением температуры при низкой освещенности [16], или с ростом температуры при высокой освещенности [17] и сложной немонотонной температурной зависимости при умеренной освещенности. Это связывают со сложной температурной зависимостью светочувствительности традиционного фотографического материала [18]. Нами в литературе не обнаружено описание влияния температуры экспонирования на фотодетекторы, применяемые в автордиографии. Очевидно, что в случае конкретной пары детектор–источник ионизирующего излучения подобного рода температурные эффекты не могут быть качественно и количественно предсказаны без специально поставленных экспериментов.

Настоящая работа посвящена изучению влияния низких температур на регистрацию автордиографического изображения от мессбауэровского нуклида  $^{57}\text{Co}$  одним из широко применяемых ядерных детекторов, отработке методики криогенной автордиографии, разработке соответствующих приспособлений и оснастки.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве тестового источника ионизирующего излучения использовали стандартный закрытый источник  $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$  МК57.ВР5.01, применяемый в мессбауэровской спектроскопии, изготовленный в соответствии с ТУ 95 2407 в 2005 г. ЗАО “Циклотрон” (Обнинск) [19]. Источник представляет собой цилиндрическую капсулу из алюминия с внешним диаметром 10 мм с цилиндрической нишей диаметром 7.4 мм и глубиной 1 мм (по нашим данным). На дне ниши под слоем алюминиевой фольги в 30 мкм (по данным производителя) находится фольга из родия с внедренным в его кристаллическую решетку радионуклидом. Диаметр активной части источника по данным производителя составляет 5 мм. Радиоактивным нуклидом в источнике является  $^{57}\text{Co}$  с периодом полураспада 271.79 сут. Распад нуклида сопровождается гамма-излучением (используемым в мессбауэровской спектроскопии), а также рентгеновским излучением и испусканием бета-частиц [20, 21]. Расчетная радиоактивность источника на момент проведения работ составляла от 58 до 33 мкКи.

В качестве детекторов ионизирующего излучения использовали односторонние ядерные пленки BioMax MR Film фирмы KODAK, разработанные

для регистрации  $\beta$ -излучения радионуклидов  $^{14}\text{C}$ ,  $^{35}\text{S}$ ,  $^{33}\text{P}$ .

Экспонирование детектора при комнатной температуре проводили в специальном устройстве, в котором источник ионизирующего излучения и фотографический детектор приводили в контакт и фиксировали относительно друг друга с помощью пружинного механизма. По окончании экспонирования контакт детектора и источника разрывали, и их удаляли друг от друга.

В случае экспонирования детектора при криотемпературе источник ионизирующего излучения, разделительный свинцовый экран и фотографический детектор предварительно фиксировали в указанном выше устройстве друг относительно друга и охлаждали погружением всей конструкции в жидкий азот. После охлаждения разделительный свинцовый экран удаляли, а источник прижимали к детектору с помощью пружинного механизма. По окончании экспонирования контакт источника и детектора разрывали, и детектор удаляли из зоны действия источника. Все указанные операции, включая экспонирование, проводили в среде жидкого азота. После извлечения детектора на воздух образования значительных количеств конденсата на нем не наблюдали.

После получения скрытого изображения детекторы проявляли сериями по 48 АРГ. При химической обработке каждой серии использовали только свежеприготовленные растворы. Далее в работе АРГ сравнивали между собой только внутри каждой серии, т.е. сравнивали только те АРГ, которые были получены в течение одной недели, когда радиоактивность источника изменялась незначительно (менее, чем на 2%), и проявлены одновременно.

Изображения АРГ переводили в цифровую форму с использованием сканера фирмы Epson, модель Epson Perfection V200 Photo с разрешающей способностью 4800 × 9600 dpi и динамическим диапазоном до 3.2 D. Сканер градуировали с использованием стандартной мишени KODAK Q60. Для этого мишень сканировали на просвет с разрешением 4800 dpi с отключенными корректорами изображения. Полученное изображение сохраняли в режиме оттенков серого цвета в формате bmp с глубиной цвета 8 bit. На полученном изображении с использованием программы Adobe Photoshop Elements 6.0 определяли среднее значение яркости в канале “свечение” на участках 100 × 200 pic каждой серой зоны градуировочной мишени. Полученные значения использовали для построения градуировочной зависимости заявленной производителем градуировочной мишени светлоты соответствующей зоны от регистрируемой сканером “яркости” изображения. Полученная кривая хорошо аппроксимируется полиномом 3-й степени, который в дальнейшем и

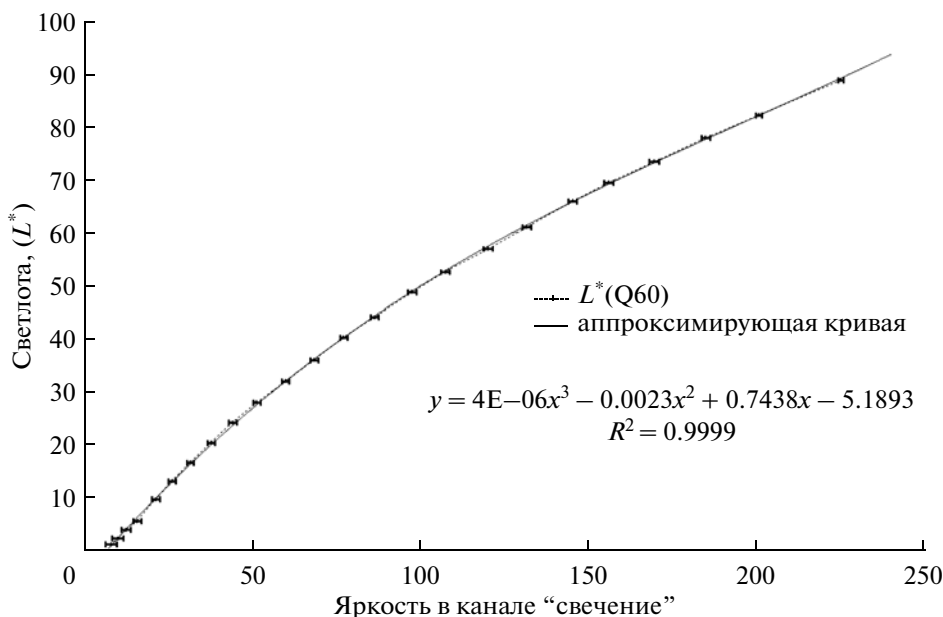


Рис. 1. Градуировочная кривая сканера.

использовали при обработке экспериментальных данных (рис. 1).

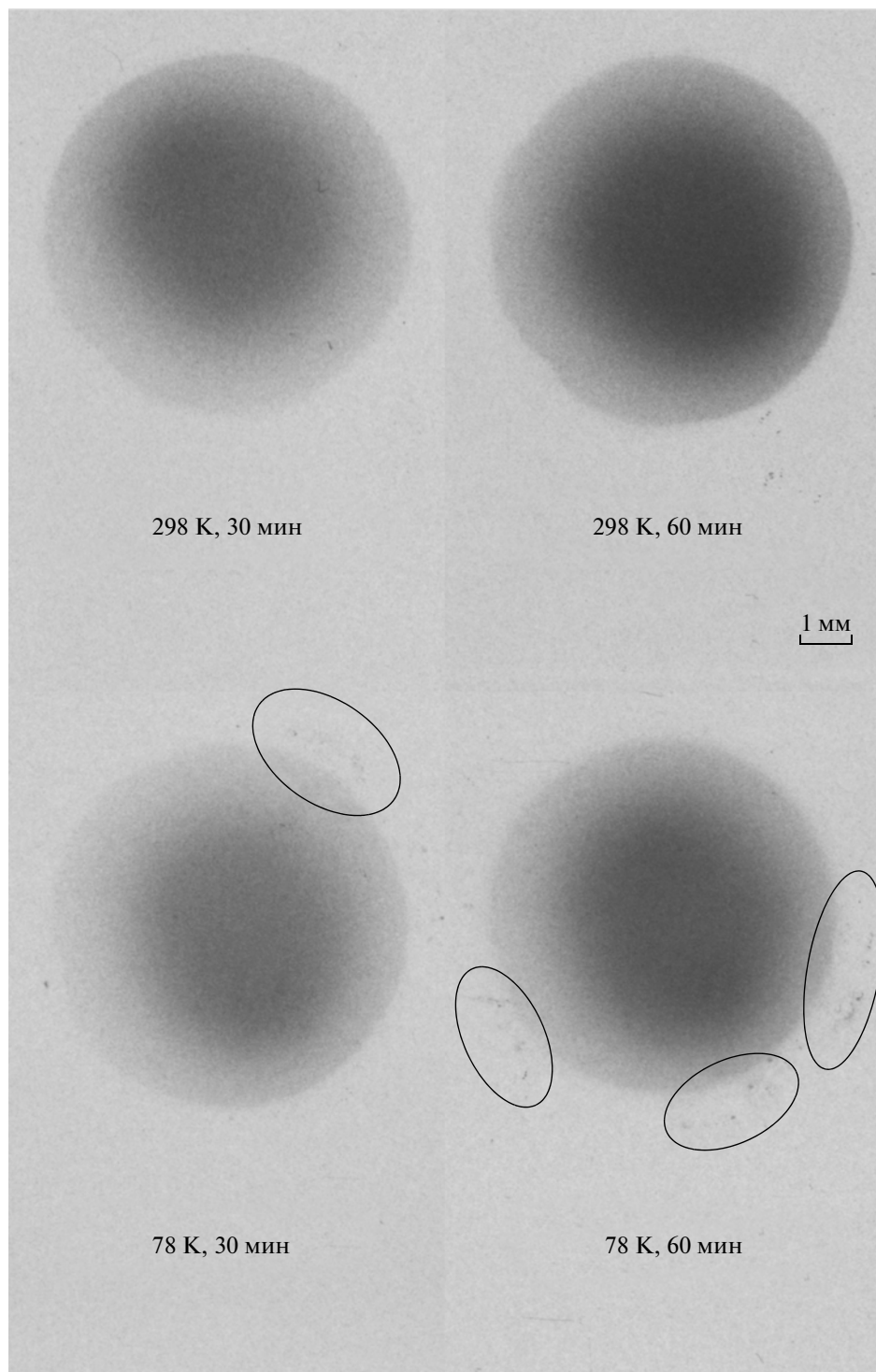
Изображения экспонированных и проявленных, согласно рекомендациям производителя, ядерных пленок, сканировали и сохраняли аналогично указанной выше методике. Для определения оптической плотности изображения на полученных в работе АРГ определяли среднее значение яркости в канале "свечение" на участках  $300 \times 300$  пикс в интересующей зоне АРГ. Из полученного значения с помощью указанного ранее градуировочного полинома (рис. 1) определяли светлоту ( $L^*$ ) участка, а ее в свою очередь использовали для определения оптической плотности по уравнению:  $A = 3 \lg(116/(L^* + 16))$  [22] (данное выражение справедливо для значений светлоты более  $\approx 8$ ). Окончательное значение оптической плотности интересующего участка АРГ получали вычитанием из выше полученной оптической плотности "фона" — аналогичного по размерам участка, свободного от какого-либо изображения и располагающегося в непосредственной близости с изучаемым изображением.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Внешний вид и физические свойства образцов пленок ядерного детектора, подвергнутых замораживанию в жидком азоте продолжительностью от нескольких минут до нескольких суток, никак не отличались от аналогичных образцов, экспонированных при комнатной температуре. Т.е. после размораживания пленок в условиях, исключающих образование на их поверхности конденсата,

не наблюдалось никаких механических изменений ни фотографического слоя, ни подложки (растрескивания, отслаивания, коробления, деформации и пр.).

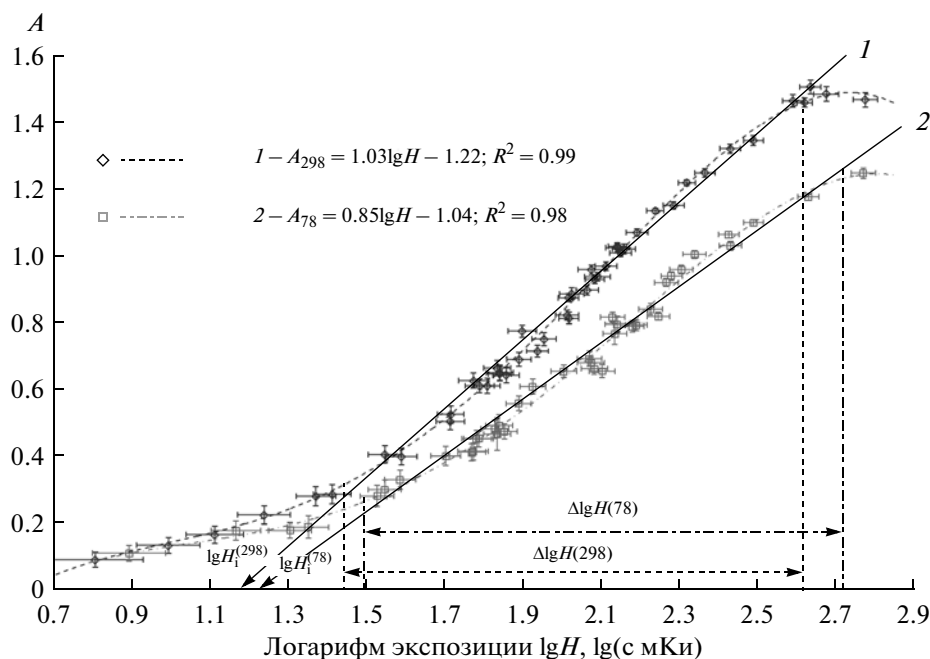
АРГ, полученные как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота с помощью излучения мессбауэровского источника, хорошо воспроизводятся (рис. 2). Образующиеся изображения на АРГ представляют собой круг с достаточно четкой границей, соответствующей внутренней границе цилиндрического стакана держателя источника. Окружность имеет воспроизводимые искажения, согласующиеся с деформацией держателя источника. Почернение внутри круга, соответствующее воздействию радиоактивной части источника, диффузно уменьшается к его краям. При этом довольно легко можно выделить относительно равномерно засвеченный диск, немного смещенный от центра к одному из краев изображения и отвечающий, очевидно, несимметрично расположенной в источнике родиевой фольге, несущей радиоактивный изотоп. Максимум оптической плотности этой засвеченной области также смещен к краю как центрального, наиболее плотного диска, так и содержащей его окружности. Можно предположить, что распределение атомов радионуклида по несущей его фольге также неравномерно. Таким образом, наиболее активная часть использованного источника в целом смещена к его границе примерно на 1.5–2.0 мм. При количественных измерениях значения яркости определяли именно в этой части АРГ, т.е. в зоне с максимальной оптической плотностью. На многих АРГ источника, полученных при температуре



**Рис. 2.** Типичные автордиограммы, полученные при различных условиях экспонирования (отмечены области, отвечающие загрязнению обоймы источника).

жидкого азота (особенно часто при малой продолжительности экспонирования), вокруг резкой границы окружности, соответствующей внутренней части источника, дополнительно наблюдаются расположенные по кругу хаотичные области за-

светки в виде точек, подков и колец (рис. 2). Причиной возникновения подобных “сателлитов” основного изображения могут быть либо механическое воздействие контактирующей с детектором обоймы источника на фотоэмульсионный слой,



**Рис. 3.** Характеристические кривые, полученные в различных условиях: 1 – при комнатной температуре; 2 – при температуре жидкого азота (указаны экспериментальные данные, аппроксимирующие прямые областей нормальных экспозиций, области фотографической широты, точки инерции).

либо радиоактивное загрязнение обоймы источника. Вторая версия получила подтверждение при дополнительном автордиографическом исследовании соскобов с поверхности источника.

Помимо демонстрации возможности применения криоавтордиографии для качественного описания исследуемых объектов важно изучить возможности данной методики и для количественных измерений. Последние в автордиографии возможны благодаря зависимости оптической плотности фотодетектора от величины накопленной дозы (флюенсу) регистрируемого излучения радионуклида [23]. Флюенс же пропорционален содержанию радионуклида в месте контакта детектора и изучаемого объекта. Сложная зависимость регистрируемой оптической плотности от накопленной дозы источника обычно описывается характеристической кривой, которую строят на основании экспериментальных данных [24]. В настоящей работе для этого изображение АРГ переводили в цифровой формат с использованием планшетного сканера. Возможность применения коммерческих планшетных сканеров для определения оптической плотности пленок, в том числе для задач автордиографии, показана в ряде работ [25–28]. Предлагая описанную выше методику количественной денситометрии, мы исходили из технических характеристик используемого оборудования, физических моделей заложенных в него производителем, возможностей программного обеспечения и свойств изучаемых объектов.

Зависимость определенных, как указано выше, оптических плотностей исследованных АРГ от условий экспонирования (логарифма экспозиции – произведения радиоактивности источника и продолжительности экспонирования) представлена на рис. 3. Для ее построения использовали данные АРГ, полученные при продолжительности экспонирования от 2.5 мин до 5 ч и радиоактивности источника от 33 до 58 мкКи.

Характеристические кривые, построенные как указано выше, на основании данных для АРГ, экспонированных как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота, имеют типичный S-образный вид. Из рис. 3 видно, что в целом при одинаковых экспозициях оптическая плотность для АРГ, экспонированных в жидком азоте, меньше, чем для АРГ, экспонированных при комнатной температуре. Исключением является область малых экспозиций (начальный участок), где характеристические кривые пересекаются (рис. 3). При этом очевидно, что начальный участок на кривой 1 значительно длиннее аналогичной области кривой 2 (рис. 3). Последующая область прямо пропорционального воспроизведения для кривой, отвечающей комнатной температуре, имеет больший наклон по сравнению с кривой, соответствующей криогенным условиям. Это означает, что коэффициент контрастности для фотоматериала, экспонированного при комнатной температуре, имеет более высокое значение. В верхние участки из области правильных

экспозиций обе кривые переходят примерно при одинаковых экспозициях. Однако в этом случае более длинная область больших экспозиций наблюдается уже для низкотемпературной кривой 2 (рис. 3). Максимальная оптическая плотность (~1.5) высокотемпературной кривой согласуется с данными, полученными в работе [24].

Из-за указанных особенностей характеристических кривых протяженности областей нормальных экспозиций фотоматериала для различных температур (отмечено на рис. 3 вертикальными линиями) в логарифмическом выражении отличаются всего на 0.05 единиц. Но если принять во внимание участки малых экспозиций, на которых градиенты кривых более 0.2 (минимально полезный градиент, еще позволяющий визуально регистрировать изменение тона изображения [29]), то полезная фотографическая ширина для обеих кривых расширяется на всю изученную область малых экспозиций. В случае же низкотемпературной кривой полезная фотографическая ширина по той же причине также распространяется и на изученную область больших экспозиций (рис. 3).

Отметим, что оптическая плотность фона (фотографической вуали,  $A_0$ ) практически не зависит ни от продолжительности, ни от температуры экспонирования и ее среднее значение составило  $0.09 \pm 0.02$  для комнатной температуры и  $0.09 \pm 0.01$  для криотемпературы, что значительно ниже указанных в работе [24] значений.

Из полученных в работе характеристических кривых следует, что понижение температуры экспонирования до температуры жидкого азота приводит к формальному уменьшению чувствительности фотографического детектора. Так, определяя чувствительность детектора по величине логарифма экспозиции в точке инерции [29, 30], можно показать, что при замораживании она составляет 89% от значения для комнатной температуры (рис. 3). Отметим, что определение чувствительности фотоматериала по величине точки инерции характеризует данные, полученные только для области нормальных экспозиций. При определении же чувствительности изучаемого фотоматериала по методике, опирающейся на величину экспозиции, соответствующей оптической плотности равной  $A_0 + 0.10$  ед. [29, 30], мы обнаружим, что чувствительность замороженного фотоматериала детектора если и не увеличилась, то, как минимум, не изменилась (рис. 3).

Описанные выше результаты показывают, что понижение температуры детектора до 78 К при регистрации актиничного излучения изменяет его свойства незначительно, а некоторые из них даже улучшает. Например, снижение температуры хоть и уменьшает контрастность детектора, но в то же время значительно расширяет полезный

диапазон экспозиций, позволяя регистрировать участки со значительным перепадом радиоактивности.

В целом характеристическая кривая, полученная при криотемпературе, имеет меньшие значения ординаты, чем кривая, полученная при комнатной температуре. Одной из причин этого может быть снижение эффективной чувствительности детектора при охлаждении, связанное с замедлением процессов образования скрытого изображения. Но нельзя не учитывать, что методика получения АРГ предполагает наличие между источником излучения и детектором среды толщиной около 1 мм. При комнатной температуре это газобразный воздух, а при температуре жидкого азота – собственно жидкий азот. Значительное увеличение плотности среды между источником излучения и детектором также должно приводить к уменьшению интенсивности детектируемого излучения. Роль данного фактора предполагается осветить в отдельной публикации. Здесь мы отметим, что специально проведенные исследования показали, что гамма-излучение (основное для использованного источника) для данного детектора является неактивным. Регистрируется же детектором, очевидно, рентгеновское излучение с энергиями менее 7.2 кэВ.

Учитывая наличие различной среды между источником и детектором при комнатной и криотемпературах, нельзя не отметить пересечения характеристических кривых в области малых экспозиций. Это свидетельствует о значительном возрастании эффективной чувствительности детектора при криотемпературах к малым экспозициям [16, 18]. И хотя в этой области практически утрачивается возможность проведения количественных измерений по данным автордиографии, появляется возможность регистрации областей с очень малой радиоактивностью на качественном уровне. Иллюстрацией этого являются визуально различимые на криоавтордиограммах изолированные пятна, расположенные вдоль окружности вокруг основного изображения (рис. 2), по-видимому, соответствующие радиоактивному загрязнению обоймы данного источника излучения.

Таким образом, экспериментально установлено, что ядерный фотографический детектор BioMax MR Film фирмы KODAK при температуре жидкого азота сохраняет свои физические свойства (подложка не растрескивается, не подвергается короблению, фотослой не отслаивается). Показано, что данный детектор применим для регистрации излучения  $^{57}\text{Co}$  как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота. Характеристические кривые для данного ядерного фотографического детектора, полученные при комнатной температуре и температуре жидкого азота, свидетельствуют о том, что дан-

ный детектор в целом сохраняет свои свойства при криотемпературах, что позволяет применять его для исследования глубокозамороженных образцов. Кроме того, увеличение чувствительности замороженного детектора при малых экспозициях позволяет регистрировать участки образца, содержащие весьма малые количества атомов радионуклида.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-03-01198). Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории радиоаналитических и электрохимических методов ГЕОХИ РАН за предоставление во временное пользование стандартной мишени KODAK Q60.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wagner M., Nielsen P.H., Loy A., Nielsen J.L., Daims H.* // Curr. Opin. Biotechnol. 2006. V. 17. P. 83.
2. *Alkayed N.J., Harukuni I., Kimes A.S., London E.D., Traystman R.J., Hurn P.D.* // Stroke. 1998. V. 29. P. 159.
3. *Romer R.L., Heinrich W., Schröder-Smeibidl B., Meixner A., Fischer C.-O., Schulz C.* // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2005. V. 149. № 4. P. 400.
4. *Jahazi M., Jonas J.J.* // Materials Science and Engineering A. 2002. V. 335. № 1–2. P. 49.
5. *Hofmann V.A., Nyström J.O., Krähenbühl U.* // Lithos. 2000. V. 50. № 4. P. 305.
6. *Thiel K., Sassmannshausen U., Kuelzer H., Herr W.* // Radiation Effects. 1981. V. 64. № 1–4. P. 83.
7. *Панкратов Д.А., Портаченко Т.А., Перфильев Ю.Д.* // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 2008. Т. 49. № 5. С. 343. *Pankratov D.A., Perfil'ev Yu.D., Portachenko T.A.* // Moscow University Chemistry Bulletin. 2008. V. 63. № 5. P. 292.
8. *Панкратов Д.А., Велигжанин А.А., Зубавичус Я.В.* // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 1. С. 70. *Pankratov D.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V.* // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2013. V. 58. № 1. P. 67.
9. *Rogers A.W.* Techniques of autoradiography. N.Y.: Elsevier North Holland Biomedical Press, 1979. 430 p.
10. *Horowitz S.B.* / Methods in Cell Biology. V. VIII / Ed. Prescott D.M. New York-London: Academic Press, 1974. 464 p.
11. *Puncher M.R.B., Blower P.J.* // European J. Nucl. Medicine and Molecular Imaging. 1994. V. 21. № 11. P. 1175.
12. *Pelc S.R., Appleton T.C.* // Nature. 1965. V. 205. P. 1287.
13. *Appleton T.C.* // J. Histochem. Cytochem. 1966. V. 14. P. 414.
14. *Merwin J.R., Noell G.S., Thomas W.L., Chiou H.C., DeRome M.E., McKee T.D., Spitalny G.L., Findeis M.A.* // Bioconjugate Chem. 1994. V. 5. P. 612.
15. *Картужанский А.Л., Красный-Адмони Л.В.* Химия и физика фотографических процессов. Л.: Химия, 1983. 137 с.
16. *Webb J.H.* // J. Opt. Soc. Am. 1950. V. 40. P. 3.
17. *Webb J.H.* // J. Opt. Soc. Am. 1942. V. 32. P. 299.
18. *Картужанский А.Л.* // Успехи физ. наук. 1953. Т. 51. № 2. С. 161.
19. Сертификат № РОСС RU.001.01АЭ00.40.10.0364 <http://www.cyclotronzao.ru/?page=mossbauer&lng=ru&design=pages> (21.09.2012).
20. *Chu S.Y.F., Ekström L.P., Firestone R.B.* WWW Table of Radioactive Isotopes, database version 2/28/1999 <http://nucleardata.nuclear.lu.se/toi/> (21.09.2012).
21. *Bhat M.R.* // Nuclear Data Search. 1992. V. 67. P. 195.
22. *Poynton C.* // Society of Motion Picture and Television Engineers Journal. 1993. V. 102. № 12. P. 1099.
23. *Картужанский А.Л.* // Успехи физ. наук. 1954. Т. 52. № 3. С. 341.
24. *Нтун Вин Муо, Минаев В.М., Самосадный В.Т.* // Приборы и техника эксперимента. 2006. № 5. С. 119.
25. *Puustjarvi K., Lammi M.J., Kiviranta I., Helminen H.J., Tammi M.* // Histochemistry. 1993. V. 99. № 1. P. 67.
26. *Von Olleschik-Elbheim L., El Bayâ A., Schmidt M.A.* // J. Immunol. Methods. 1996. V. 197. № 1–2. P. 181.
27. *Nageldinger G., Flowers A., Schwerdt C., Kelz R.* // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 1998. V. 416. № 2–3. P. 516.
28. *Kolotov V.P., Shilobreeva S.N., Andriyanov A.Y., Dogadkin N.N., Chapyzhnikov B.A., Alenina M.V.* // Radiochimica Acta. 2001. V. 89. № 11–12. P. 765.
29. *Яштолд-Говорко В.А.* Фотосъемка и обработка. Съемка, формулы, термины, рецепты, химикаты. М.: Искусство, 1977. 344 с.
30. *Миз К., Джеймс Т.* Теория фотографического процесса. Л.: Химия, 1973. 572 с.