

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

18(9)

12-97-29

На правах рукописи  
УДК 546.797

ЦУПКО-СИТНИКОВ  
Вадим Всеволодович

АКТИНИЙ-225:  
ПОЛУЧЕНИЕ РАДИОНУКЛИДА,  
ЭЛЕКТРОМИГРАЦИОННЫЕ  
И ЯДЕРНО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ  
ИССЛЕДОВАНИЯ

Специальность: 02.00.14 — радиохимия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Дубна 1997

## Общая характеристика работы

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем  
Объединенного института ядерных исследований, г. Дубна

### Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор

В.А.Халкин

### Официальные оппоненты:

доктор химических наук, ведущий  
научный сотрудник  
кандидат химических наук, доцент

С.В.Крючков

А.А.Абрамов

### Ведущая организация:

Государственный научный центр "Институт биофизики", г. Москва

Защита диссертации состоится "\_\_\_\_\_" \_\_\_\_\_ 1997 года в \_\_\_\_\_  
часов на заседании Специализированного ученого совета К 053.05.61 при  
Химическом факультете МГУ им. М.В.Ломоносова по адресу:

119899 ГСП г. Москва В-234, Воробьевы горы, МГУ,  
Химический факультет, кафедра радиохимии, аудитория  
№308.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета  
МГУ.

Автореферат разослан "\_\_\_\_\_" \_\_\_\_\_ 1997 г.

Ученый секретарь специализированного  
ученого совета К 053.05.61

Н.Н.Трошина

**Актуальность проблемы.** Тематика работы продиктована возрастающим в последние несколько лет интересом к радионуклиду  $^{225}\text{Ac}$  ( $T_{1/2}=10.0$  сут.) и его дочернему  $^{213}\text{Bi}$  ( $T_{1/2}=46$  мин) как к медицинским нуклидам для  $\alpha$ -радиотерапии. За последние 5-6 лет этот интерес эволюционировал от первых упоминаний и соображений о целесообразности постановки тестовых экспериментов до опытов по получению меченых моноклональных антител и экспериментов на животных. Совсем недавно начаты клинические испытания по применению  $^{225}\text{Ac}$  и  $^{213}\text{Bi}$  для терапии злокачественных микрометастазов и лейкемии.

Первые шаги по применению  $^{225}\text{Ac}$  в настоящее время уже отчасти блокированы тем, что крупномасштабное производство этого радионуклида по-прежнему является нерешенной задачей. Торий-229 ( $T_{1/2}=7400$  лет), являющийся "вечным" изотопным генератором актиния, в настоящее время труднодоступен, хотя его мировые запасы в  $^{233}\text{U}$  военного назначения весьма велики. Не накоплен также в необходимой степени и опыт по созданию медицинских изотопных генераторов на основе долгоживущих  $\alpha$ -излучателей. Совокупность этих обстоятельств привела к тому, что всерьез обсуждается возможность циклотронного производства  $^{225}\text{Ac}$  для удовлетворения сиюминутных нужд.

Опубликованные результаты *in-vivo* исследований с  $^{225}\text{Ac}$  показывают, что актуальной задачей является поиск новых хелатирующих агентов, пригодных для связывания актиния в прочные комплексы, стабильные в *in-vivo* условиях. Именно это является необходимым условием для получения меченных актинием моноклональных антител, устойчивых в организме человека. В этой связи на первый план выходит задача по изучению устойчивости соединений актиния с комплексодами и поликарбонатами кислотами, информация о которых в современной справочной литературе отрывочна и часто противоречива.

Универсальным инструментом для исследований по химии ультрамикроконцентраций радионуклидов в растворах и, в частности, для изучения комплексов актиния, является метод горизонтального зонного электрофореза в свободных электролитах, разработанный в ОИЯИ. На настоящий момент назрела задача по созданию на современном техническом уровне экспериментальной установки, позволяющей проводить исследования этим методом.

Необходимо упомянуть также об интересе, который испытывает в настоящее время к  $^{225}\text{Ac}$  и его дочерним нуклидам ядерная физика. Это связано с предсказанием наличия у ядер с массовыми числами  $220 < A < 230$  статической октупольной ядерной деформации, что стимулирует изучение их ядерной структуры прежде всего спектроскопическими методами. Современная регистрирующая техника (полупроводниковые  $\alpha$ - и  $\beta$ -детекторы, магнитные  $\alpha$ - и  $\beta$ -спектрографы с высоким разрешением) предъявляет чрезвычайно высокие требования к исследуемым источникам излучения, а их приготовление является сложной и трудоемкой задачей, требующей дополнительных исследований.

**Цель работы.** При выполнении настоящей работы мы ставили перед собой задачу создания и экспериментальной проверки методической и приборной базы для проведения систематического изучения комплексных соединений актиния в растворах различного состава. Эта задача включает в себя следующие этапы:

- Разработка надежного генераторного метода получения  $^{225}\text{Ac}$  из  $^{229}\text{Th}$ , пригодного для постановки радиохимических, ядерно-спектроскопических и медицинских экспериментов;
- Создание на новом техническом уровне электромиграционной установки; разработка методов приготовления препаратов  $^{225}\text{Ac}$  и  $^{228}\text{Ac}$  для электромиграционных исследований;
- Начало экспериментов по изучению комплексных соединений актиния с рядом органических лигандов и оценка надежности и достоверности получаемых экспериментальных результатов.

Задачи, связанные с ядерноспектроскопическим изучением цепочки распада  $^{225}\text{Ac}$  формулировались следующим образом:

- Разработка методов приготовления источников ядерного излучения  $^{225}\text{Ac}$  и членов цепочки его распада для прецизионных  $\alpha$ - и  $\beta$ -спектроскопических исследований и спектроскопии ядер отдачи;
- Ядерно-спектроскопическое изучение распада  $^{221}\text{Fr}$  и  $^{217}\text{At}$  для построения их схем распада и выяснения вопроса о наличии у этих нуклидов  $\beta$ -распада с низкой интенсивностью, который в настоящее время является спорным.

**Научная новизна и практическая ценность работы.** Получены новые данные о состояниях микроколичеств актиния в цитратных растворах с ионной силой 0.1. Впервые обнаружен факт существования в растворе непротонированного билигандного комплексного соединения и определены константы устойчивости и ионные подвижности моно- и билигандного комплексных ионов. Установлен факт отклонения от пропорциональной зависимости ионной подвижности от заряда иона в ряду  $\text{Ac}^{3+}$  -  $\text{AcCit}^0$  -  $\text{Ac}(\text{Cit})_2^3$ ; сделан вывод о значительном увеличении стоксовского радиуса иона и значительной перестройке его гидратной оболочки на второй ступени комплексообразования, что подтверждается возрастанием значений  $K_1$  и постоянством  $K_2$  для легких РЗЭ и актиния.

Разработан оригинальный метод периодического получения  $^{225}\text{Ac}$  из генератора на основе  $^{229}\text{Th}$ . Предложенная методика характеризуется высокой воспроизводимостью и отсутствием потерь ценного материнского нуклида при ее длительном использовании. Благодаря внедрению принципа постоянного хранения материнского нуклида в растворе решена проблема радиолиза сорбента при его продолжительном контакте с  $\alpha$ -излучателями.

Создана на новом техническом уровне электромиграционная установка: управление экспериментом и процесс сбора данных осуществляются при помощи персонального компьютера. Достигнута возможность одновременного слежения за миграцией нескольких радионуклидов, высокая точность измерения и стабилизации температуры электролита. Благодаря применению шагового двигателя повышена точность позиционирования детектора, получена возможность изменения режима и скорости его движения.

Разработаны методики приготовления источников излучения  $^{225}\text{Ac}$  для прецизионной  $\alpha$ - и  $\beta$ -спектроскопии. Ядерно-спектроскопическими методами впервые обнаружен  $\beta$ -распад  $^{221}\text{Fr}$  и определена его интенсивность. Определен

верхний предел интенсивности  $\beta$ -распада  $^{217}\text{At}$ . Уточнены схемы распада  $^{225}\text{Ac}$ ,  $^{221}\text{Fr}$  и  $^{217}\text{At}$ , построена новая схема уровней в ядре  $^{213}\text{Bi}$ .

**Апробация работы и публикации.** Диссертация написана на основе научных работ, выполненных с участием автора в ЛЯП ОИЯИ в 1994-1996 годах. Результаты работы были представлены на Всероссийской конференции по радиохимии (Дубна, 1994), I Международной конференции по изотопам (Пекин, КНР, 1995) и IV Международной конференции по ядерной и радиохимии (Сен-Мало, Франция, 1996). По материалам работы опубликованы 4 статьи в международных и отечественных реферируемых журналах, а также 7 препринтов ОИЯИ. На момент рассылки автореферата еще 2 статьи находятся в печати в журналах "Радиохимия" и "Zeitschrift fur Physik" (см. список работ по материалам диссертации).

**Структура и объем работы.** Работа состоит из введения, восьми глав, выводов и заключения и содержит 106 страниц, включая 45 рисунков, 10 таблиц и список ссылок из 128 наименований.

## Содержание работы

**Во введении** обоснована актуальность темы исследования и сформулированы основные цели работы.

**В обзоре литературы** (главы 1-4) суммированы имеющиеся в литературе сведения о радионуклидах актиния, их ядерных свойствах и способах получения. Дается краткая характеристика химических свойств актиния, приводятся доступные в справочных и периодических изданиях данные о его комплексных соединениях (глава 1). На основе публикаций последних лет обосновывается перспективность  $^{225}\text{Ac}$  и  $^{213}\text{Bi}$  как терапевтических нуклидов, описывается текущий статус ядерно-медицинских исследований, проводимых с этими изотопами в ряде ядерных центров (глава 2). Критически рассматриваются радиохимические методы получения радионуклидов актиния (отделение от основных сопутствующих элементов, выделение из мишеней, очистка и концентрирование) (глава 3), в главе 4 рассмотрены основы электромиграционного метода и его применения для изучения ионных равновесий в растворах, а также описана современная версия этого метода - капиллярный электрофорез.

**Экспериментальная часть** состоит из 4 глав (главы 5-8), содержание которых рассмотрено ниже отдельно:

### Глава 5: Изотопный генератор актиния-225

Анализ литературных данных показывает непригодность классической схемы изотопного генератора (постоянная фиксация материнского нуклида на сорбенте) при работе с  $\alpha$ -излучателями. В немногочисленных случаях, где она все же применяется, наблюдается быстрая деградация даже неорганических сорбентов, значительное ухудшение качества получаемых препаратов и проскок материнских нуклидов. В случае генератора на основе  $^{229}\text{Th}$  описанная проблема усугубляется наличием в цепочке его распада еще четырех  $\alpha$ -излучателей. В данной работе

предложена схема генератора, основанная на постоянном хранении материнского нуклида не на сорбенте, а в растворе.

В качестве метода для разделения элементов выбрана катионообменная хроматография с использованием комплексообразователя, что позволяет изменить порядок элюирования элементов с катионита в ряду Ra - Ac - Th. Предварительные исследования показали непригодность крупнозернистых катионитов типа DOWEX-50WX8 и ряда комплексообразователей (например - сульфосалициловая кислота), так как в обоих случаях невозможна количественная десорбция  $^{229}\text{Th}$  с катионита в относительно небольшом объеме раствора. Предварительные расчеты показали, что нужных параметров разделения можно достичь с использованием 0.25 М цитратных элюирующих растворов.

Изучение распределения элементов в системе катионит AMINEX-A5 ( $\varnothing$  зерен  $13\pm 2$  мкм) - цитратный раствор проводили динамическим методом с использованием радиохроматографической установки для определения активности колоночного элюата. Полноту десорбции  $^{229}\text{Th}$  и  $^{225}\text{Ac}$  определяли радиометрически по их  $\gamma$ -излучению (спектрометр с полупроводниковым детектором).

Зависимость динамических коэффициентов распределения Th и Ac в указанной системе от pH водной фазы приведена на рис. 1. Оптимальным интервалом для разделения элементов является интервал  $1.8\div 2.5$ , в котором коэффициенты распределения тория значительно ниже таковых для актиния. При  $\text{pH}=2.0$  коэффициенты распределения элементов различаются примерно на 3 порядка.

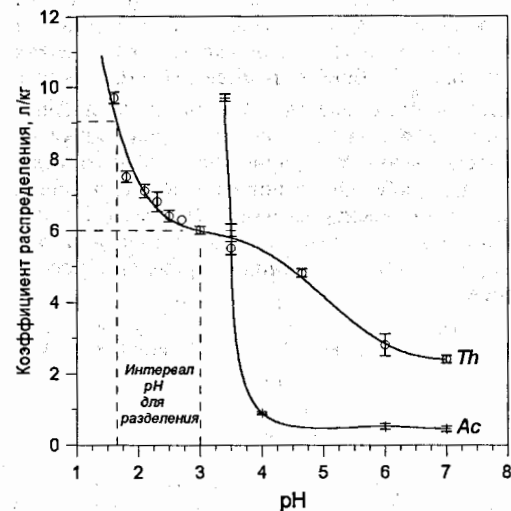


Рис. 1: Зависимость динамических коэффициентов распределения Ac и Th между катионитом Aminex-A5 и 0.25 М раствором цитрата аммония от pH

Использование мелкозернистого катионита для высокоэффективной хроматографии позволило добиться полной десорбции микроколичеств  $^{229}\text{Th}$  с колонки в небольших (до 0.5 мл) объемах раствора в виде симметричной хорошо сформированной зоны. Полнота и симметрия зоны десорбции сохранились и при переходе к миллиграммовым количествам тория; ультрамикроколичества  $^{225}\text{Ac}$

легко десорбируются с ионообменника при повышении pH раствора до значения 3.5 после завершения десорбции тория и промывки генератора.

На основе полученных результатов предлагается следующая схема изотопного генератора  $^{225}\text{Ac}$  на основе  $^{229}\text{Th}$  (рис. 2):

Исходный раствор (до 5 мл) содержит до 5 мг  $^{229}\text{Th}$  в равновесии с дочерними продуктами; концентрация цитрата аммония составляет 0.25 М при pH раствора  $\leq 1$ . Раствор пропускают через хроматографическую колонку  $\varnothing 4 \times 40$  мм, заполненную катионитом AMINEX-A5 (зернище  $13\pm 2$  мкм). Элюат отбрасывают.

После нанесения торий количественно вымывается из колонки 0.25 М раствором цитрата аммония с pH 2.0-2.5; объем фракции тория может варьироваться в пределах 2-5 мл в зависимости от количества радионуклида. Потерь  $^{229}\text{Th}$  во время нанесения и элюирования не происходит. Генератор затем промывают раствором того же состава для достижения нужной очистки от материнского нуклида.

Актиний вымывается из генератора в 1 мл цитратного раствора с  $\text{pH} \geq 4.0$ . Радий может быть десорбирован пропусканием через колонку 1 мл 4 М  $\text{HNO}_3$ .

Фракция  $^{229}\text{Th}$ , полученная в начале разделения, подкисляется до  $\text{pH} \leq 1$  и хранится в течение 1-1.5 месяцев для накопления дочерних продуктов. Затем разделение можно повторить по данной схеме.

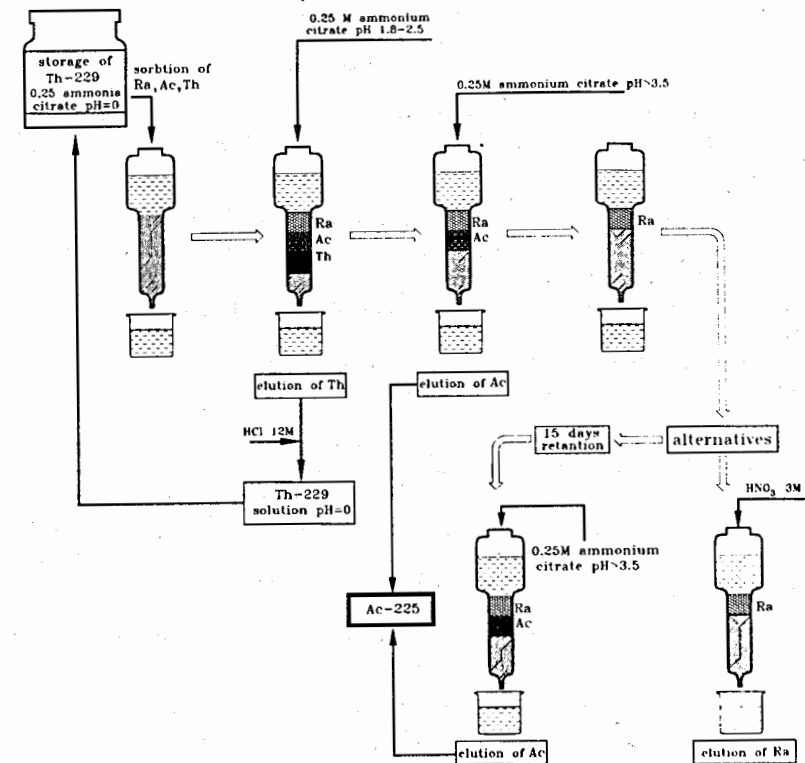


Рис. 2: Схема изотопного генератора  $^{225}\text{Ac}$

На рис. 3 представлена хроматограмма, соответствующая одному циклу работы генератора. Носителем для 10 мкКи  $^{229}\text{Th}$  служили 5 мг  $^{232}\text{Th}$ .

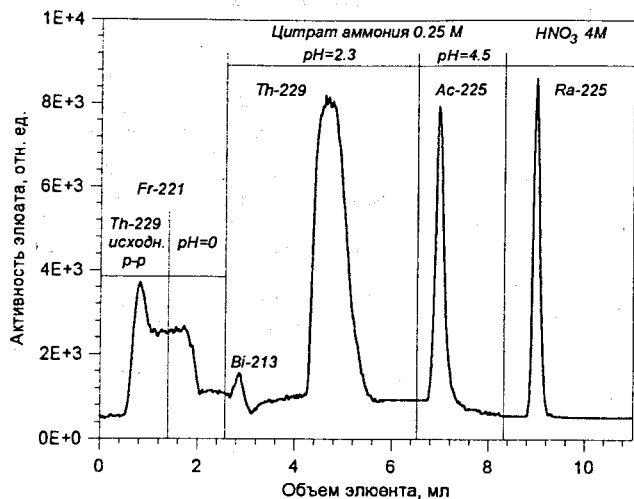


Рис. 3: Хроматограмма, полученная при разделении 5 мг тория и продуктов распада  $^{229}\text{Th}$  (колонок AMINEX-A5,  $\varnothing 4 \times 40$  мм)

После ежемесячного использования в течение 3 лет описанного изотопного генератора, содержащего 60 мкКи  $^{229}\text{Th}$ , методами прецизионной  $\gamma$ -спектроскопии не было зафиксировано потерь материнского радионуклида.  $\alpha$ -Спектрметрические исследования полученных препаратов актиния показали отсутствие в них следов материнского  $^{229}\text{Th}$ .

Предложенная схема содержит ряд отличий и преимуществ по сравнению с классической (сорбционной) схемой изотопного генератора, а именно:

1. Постоянное хранение материнского радионуклида в растворе, а не на сорбенте, исключает радиолитическое разрушение и деградацию последнего.
2. Предложенная схема представляет собой "замкнутый хроматографический цикл", замыкаемый простым подкислением вновь полученного раствора  $^{229}\text{Th}$ . Несмотря на отсутствие прочной фиксации материнского изотопа на сорбенте, не происходит его потерь вследствие замкнутости описанного цикла.
3. Наличие в схеме последовательности "сорбция - десорбция тория" обеспечивает постоянство объема его хранимого раствора независимо от числа раз использования генератора. В каждом цикле состав раствора обновляется.

К недостаткам предложенной схемы относится большая трудоемкость операций по разделению по сравнению с классическими генераторами сорбционного типа. В то же время этот недостаток, вероятно, не столь ощутим в генераторе данного конкретного типа, так как он предназначен для получения сравнительно долгоживущего актиния не чаще 1-2 раз в месяц.

## Глава 6: Установка для горизонтального зонного электрофореза радионуклидов в свободных электролитах

Главной отличительной чертой метода является проведение электрофореза в растворах, свободных от мелкодисперсных гидродинамических стабилизаторов жидкости (волокна, порошки). Величины ионных подвижностей, определяемые в таких условиях, не нуждаются в многочисленных эмпирических поправках, обычно вводимых при обработке результатов опытов.

Целью настоящей работы являлась разработка и создание нового программно-аппаратурного комплекса (рис. 4), позволяющего значительно расширить возможности метода, повысить точность поддержания на заданном уровне многочисленных параметров эксперимента во время его проведения, ускорить и стандартизировать процесс обработки и хранения первичных экспериментальных результатов и тем самым повысить надежность основного результата опыта.

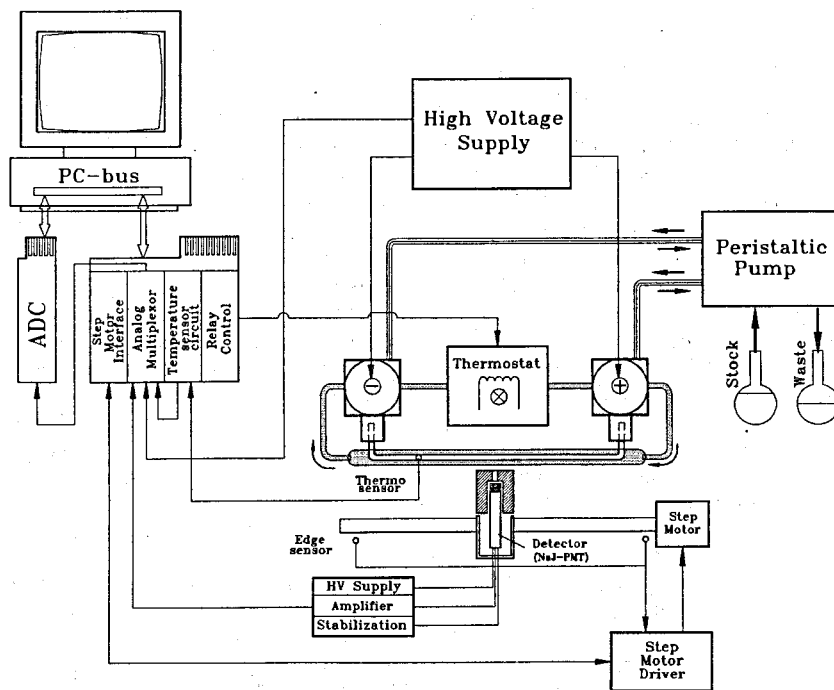


Рис. 4: Блок-схема электромигранционной установки. Сцинтилляционный  $\gamma$ -детектор, перемещаемый шаговым двигателем, сканирует трубку ячейки для определения положения зоны мигрирующего элемента. Температурный датчик малых размеров расположен непосредственно в электромигранционной трубке, сигнал с него после усиления подается на один из входов мультиплексора, коммутирующего входной канал АЦП. Сигнал с делителя источника высокого напряжения, а также усиленный спектрометрический сигнал тоже подаются на входы мультиплексора

В установке применен модернизированный вариант конструкции электромиграционной ячейки. Система циркуляции фонового электролита на базе многоканального перистальтического насоса обеспечивает постоянное обновление раствора в приэлектродных камерах и его неизменный уровень в них.

Система в целом управляется при помощи компьютера IBM PC/AT 386. Специально разработанная управляющая и регистрирующая электроника смонтирована на двух платах, устанавливаемых в стандартные разъемы на материнской плате компьютера, что обеспечило компактность и легкость тиражирования оборудования. На одной из плат смонтирован аналого-цифровой преобразователь, а вторая содержит схемы интерфейса шагового двигателя и управления нагревателем жидкостного термостата, схему преобразования сигнала температурного датчика и коммутатор сигналов, подаваемых на АЦП.

Программное сопровождение установки обеспечивает создание на базе АЦП 4096-канального анализатора для приема и обработки поступающей с детектора спектрометрической информации, управление работой шагового двигателя, измерение температуры электролита в ячейке и управление термостатом для ее поддержания на заданном уровне, контроль величины подаваемого на ячейку высокого напряжения и on-line визуализацию и запись всего комплекса получаемых экспериментальных данных. Программно-аппаратные средства позволяют также в широких пределах изменять режимы работы основных узлов установки для ее приспособления к различным экспериментальным условиям.

Температура электролита внутри электромиграционной трубки ( $\varnothing$  3 мм) измеряется с точностью 0.01 °С с помощью специально сконструированного датчика на основе полупроводникового диода; температура стабилизируется путем управления нагревателем жидкостного термостата широтно-импульсным методом с точностью  $\pm 0.05$  °С в течение нескольких часов эксперимента.

Локализация зоны мигрирующего вдоль трубки радионуклида осуществляется по его  $\gamma$ -излучению при помощи сканирующего сцинтилляционного детектора, перемещаемого через привод шаговым двигателем. Применен принцип слежения за изменением по длине трубки интенсивности излучения в 4-х независимых участках  $\gamma$ -спектра, что дало возможность наблюдать одновременную миграцию изотопов нескольких элементов. Использование шагового двигателя значительно повысило точность локализации р/а зоны и позволило изменять режим и скорость перемещения детектора в зависимости от величины средней подвижности мигранта, что способствует набору максимальной статистики в единичном эксперименте по определению подвижности.

Обработка полученных гистограмм "координата - интенсивность излучения" производится при помощи специально разработанного программного обеспечения. Определение положения центров тяжести зон, их временных координат и соответствующих погрешностей измерения осуществляется по методу моментов автоматически или после ручной разметки гистограмм.

Для демонстрации функциональных возможностей прибора на рис. 5 (а) представлена динамика движения зоны радионуклида  $^{133}\text{Ba}$  без носителя в 0.1 М растворе  $\text{NaClO}_4$  при градиенте напряжения 10.0 в/см. Слежение за миграцией осуществлялось по одному энергетическому окну, установленному в  $\gamma$ -спектре нуклида на линию 81.0 кэВ. Построенная по экспериментальным данным зависимость "время - пройденный путь" приведена на рис. 5 (б). Рассчитанная для 12 полученных точек ионная подвижность составила  $(5.51 \pm 0.06) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 / \text{В} \cdot \text{с}$  ( $\rho = 0.95$ ).

Возможность слежения за одновременной миграцией нескольких радионуклидов при введении в ячейку их смеси иллюстрируется рис. 6. Это особенно важно при работе с элементами, средние подвижности которых в условиях данного опыта близки ( $\Delta \mu \leq 10\%$ ). Спектрометрическое "разделение" близко расположенных зон двух независимо мигрирующих элементов дает точную

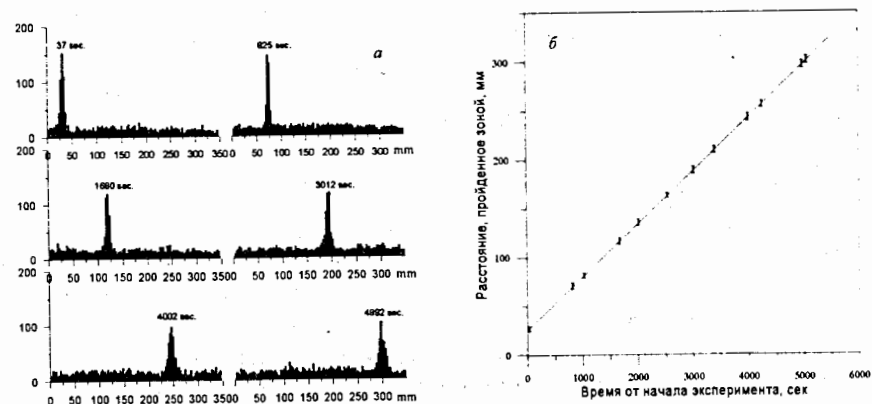


Рис. 5: а - динамика движения зоны бария-133 вдоль электромиграционной трубки (10 В/см, 0.1 М р-р хлорнокислого натрия рН=3.0), б - полученные точки в координатах "время - расстояние" и аппроксимирующая их линейная зависимость

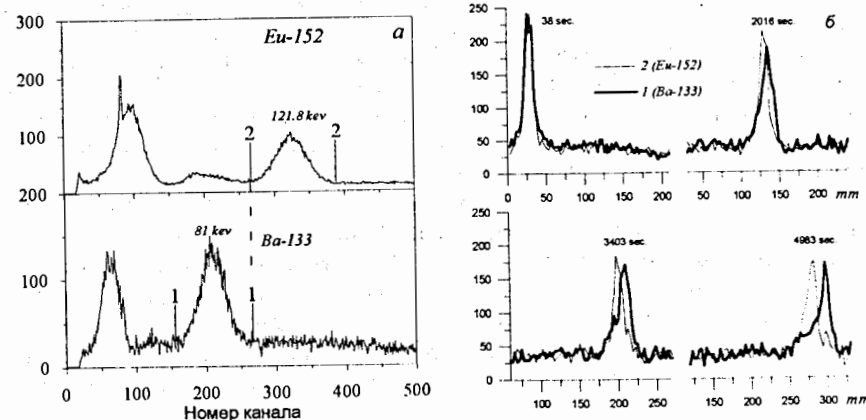


Рис. 6: Расстановка энергетических окон в спектрах европия-152 и бария-133 (а) и полученные для этих окон гистограммы "координата (мм) - интенсивность излучения (отн.ед.)" при одновременной миграции этих изотопов (10 В/см, 0.005М раствор лимонной кислоты с рН=3.0) (б)

информацию об их относительном поведении. В электромиграционную ячейку, заполненную фоновым электролитом, содержащим  $5.2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  лимонной кислоты при  $\text{pH}=3.0$ , были введены 2 мкл раствора, содержащего по 2 мкКи  $^{133}\text{Ba}$  и  $^{152}\text{Eu}$ . На рис. 6 (а) показаны отснятые отдельно  $\gamma$ -спектры этих радионуклидов и положения выставленных в них энергетических окон, предназначенных для слежения отдельно за миграцией каждого элемента. На рис. 6 (б) представлены полученные в различные моменты времени распределения интенсивностей излучения для обоих окон по длине электромиграционной трубки. Постепенное разделение зон бария и европия позволяет определить абсолютные значения их подвижностей (они составили  $\bar{u}_{\text{Ba}} = (5.36 \pm 0.15) \cdot 10^{-4}$  и  $\bar{u}_{\text{Eu}} = (5.00 \pm 0.09) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 / \text{В} \cdot \text{с}$ ) и рассчитать их относительную разность.

#### Глава 7: Электромиграционное исследование системы Ас - лимонная кислота

Целью работы было определение доминирующих в системе комплексных соединений и их ионных подвижностей и констант устойчивости. Ранее система  $\text{Ac}^{3+}$ -цитратный раствор исследовалась Макаровой и др.<sup>1</sup>; была определена константа устойчивости комплекса  $\text{AcCit}^0$ , оказавшаяся равной  $(9.5 \pm 0.5) \cdot 10^6$ , и высказано предположение о существовании комплексного иона  $\text{AcH}(\text{Cit})_2^-$ . В качестве радиоактивного индикатора актиния в этой работе использовали изотоп  $^{227}\text{Ac}$ , который определяли по  $\beta$ -излучению дочернего  $^{223}\text{Fr}$ .

В наших исследованиях использовались препараты изотопов  $^{225}\text{Ac}$  и  $^{228}\text{Ac}$  ( $T_{1/2}=6.13$  час); последний радионуклид оказался более удобным для электромиграционного эксперимента, так как обладает интенсивным  $\gamma$ -излучением и не образует короткоживущих дочерних продуктов. Его получали из изотопного генератора на основе  $^{228}\text{Ra}$ , выделенного из старого металлического тория. После получения из генераторов изотопы очищали и концентрировали в нескольких микролитрах бессолевого раствора с помощью специально сконструированной хроматографической микроколонки; в ячейку вводили порции по 2 мкл такого раствора, содержащие 1.5-2 мкКи исследуемого нуклида.

Измерения средних ионных подвижностей  $\bar{u}$  актиния проводили в  $10^{-4}$  и  $10^{-2}$  M растворах цитрата натрия с ионной силой 0.1 по хлорнокислому натрию. При повышении  $\text{pH}$  растворов в первом случае (рис. 7) наблюдалось уменьшение величины  $\bar{u}$  от максимально положительных значений (незакомплексованный катион) до 0; тенденция к выходу кривой на плато при  $\bar{u}=0$  обусловлена, вероятно, доминированием в этой области  $\text{pH}$  нейтрального комплекса  $\text{AcCit}^0$ . В  $10^{-2}$  M цитратном растворе (рис. 8) наблюдалось уменьшение  $\bar{u}$  от 0 до максимально отрицательных значений и выход на плато (анионный комплекс). Электромиграционная кривая в единой концентрационной шкале  $[\text{Cit}^3]$  показана на рис. 9, а численные экспериментальные результаты суммированы в табл. 1.

<sup>1</sup>Т.П.Макарова, Г.С.Синицына, А.В.Степанов, З.Г.Гритченко, И.А.Шестакова, Б.И.Шестаков. Исследование комплексообразования актиния и определение  $^{227}\text{Ac}$  по  $^{223}\text{Fr}$  электромиграционным методом. В кн.: Комплексообразование и экстракция актиноидов и лантаноидов, под ред. В.М.Вдовенко. Л.: Наука, 1974

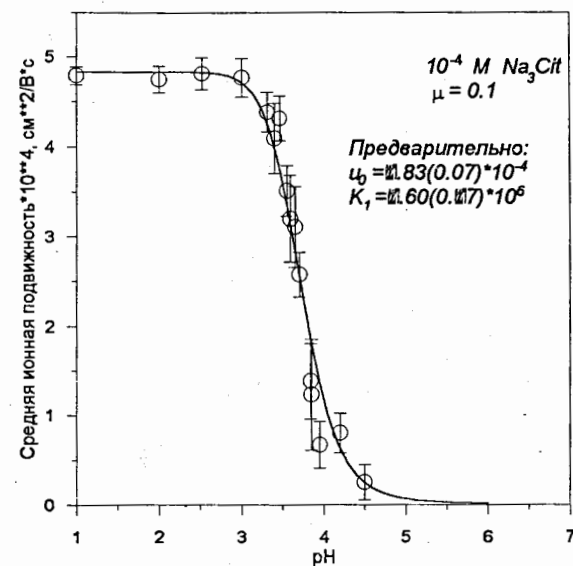


Рис. 7: Зависимость брутто-подвижности актиния от  $\text{pH}$  0.1 M раствора цитрата натрия при  $\mu=0.1$  и температуре  $25^\circ\text{C}$

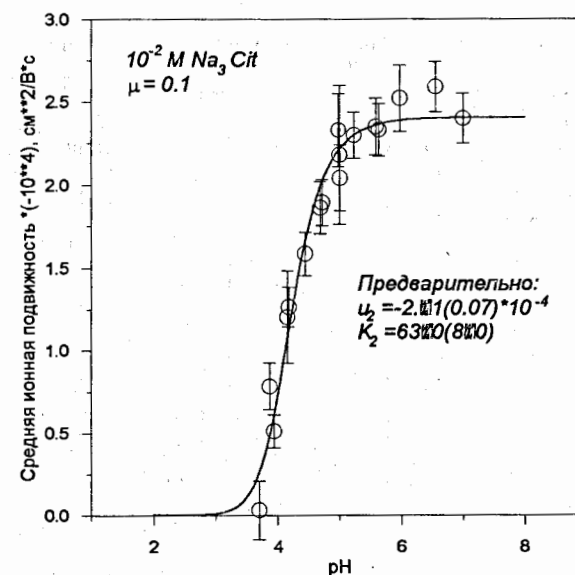


Рис. 8: Зависимость брутто-подвижности актиния от  $\text{pH}$  0.01 M раствора цитрата натрия при  $\mu=0.1$  и  $25^\circ\text{C}$

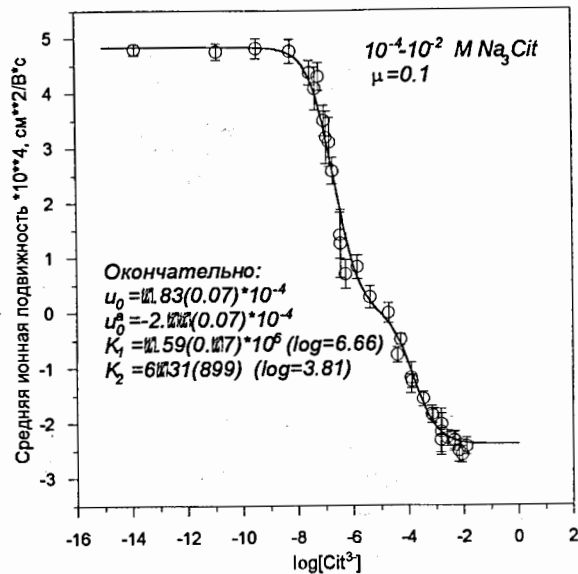


Рис. 9: Электромиграционная кривая в единой концентрационной шкале [Cit<sup>3-</sup>]

Таблица 7.1: Результаты измерений подвижности Ac в цитратном растворе ( $\mu=0.1$ , 25 °C)

Область катионных подвижностей (10 <sup>-4</sup> M Na <sub>3</sub> Cit)					Область анионных подвижностей (10 <sup>-2</sup> M Na <sub>3</sub> Cit)				
pH	lg[Cit <sup>3-</sup> ]	lg[HCit <sup>2-</sup> ]	$\bar{u}$	2σ	pH	lg[Cit <sup>3-</sup> ]	lg[HCit <sup>2-</sup> ]	$\bar{u}$	2σ
1.00	-13.848	-9.196	4.79	0.10	3.70	-4.721	-2.771	-0.03	0.18
2.00	-10.896	-7.247	4.75	0.15	3.87	-4.402	-2.622	-0.78	0.14
2.52	-9.446	-6.316	4.81	0.18	3.94	-4.276	-2.566	-0.51	0.10
3.00	-8.229	-5.579	4.76	0.22	4.16	-3.903	-2.413	-1.20	0.28
3.31	-7.523	-5.182	4.37	0.22	4.18	-3.870	-2.401	-1.26	0.12
3.40	-7.329	-5.079	4.08	0.39	4.45	-3.466	-2.265	-1.58	0.13
3.46	-7.203	-5.013	4.30	0.25	4.69	-3.152	-2.191	-1.86	0.16
3.55	-7.018	-4.918	3.50	0.28	4.72	-3.115	-2.185	-1.89	0.14
3.59	-6.939	-4.877	3.19	0.48	4.98	-2.829	-2.158	-2.33	0.22
3.65	-6.818	-4.818	3.10	0.45	5.00	-2.809	-2.158	-2.18	0.42
3.70	-6.721	-4.771	2.57	0.25	5.01	-2.799	-2.158	-2.04	0.20
3.84	-6.457	-4.647	1.38	0.42	5.23	-2.598	-2.178	-2.30	0.14
3.85	-6.439	-4.638	1.23	0.62	5.59	-2.345	-2.285	-2.35	0.17
3.95	-6.259	-4.558	0.67	0.26	5.64	-2.320	-2.307	-2.33	0.16
4.20	-5.839	-4.839	0.80	0.22	5.98	-2.170	-2.500	-2.52	0.20
4.5	-5.397	-4.246	0.25	0.20	6.56	-2.050	-2.960	-2.59	0.15
					7.00	-2.019	-3.369	-2.40	0.15

Предварительная обработка полученных зависимостей проводилась отдельно для двух частей электромиграционной кривой. В первом случае предполагался следующий вид зависимости  $\bar{u}$  от концентрации лиганда:

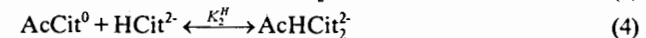
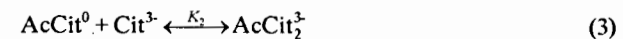
$$\bar{u} = u_0 \frac{[Ac^{3+}]}{[Ac^{3+}] + [AcCit^0]} = \frac{u_0}{1 + K_1[Cit^{3-}]} \quad (1)$$

где  $u_0$  - индивидуальная ионная подвижность катиона Ac<sup>3+</sup>,  $K_1$  - константа устойчивости моноцитратного комплекса Ac. Для нахождения оптимальных значений неизвестных параметров проводили минимизацию значения  $\chi^2$ -функции (1) по экспериментальным точкам при помощи программного пакета MINUIT. Значения  $u_0$  и  $K_1$  для найденного устойчивого минимума приведены на рис. 7.

В случае миграции анионных комплексов предполагали две возможные модели зависимости  $\bar{u}$ :

$$\bar{u} = \frac{u_0^a}{1 + \frac{K_1^a}{K_2[Cit^{3-}]}} \quad \text{или} \quad \bar{u} = \frac{u_0^a K_2 [Cit^{3-}] + u_0^{aH} K_2^H [HCit^{2-}]}{1 + K_2 [Cit^{3-}] + K_2^H [HCit^{2-}]} \quad (2)$$

первая из которых отвечает протеканию только реакции (3), а вторая - параллельному протеканию реакций (3) и (4):



Обозначения  $u_0^a$  и  $u_0^{aH}$  соответствуют индивидуальным ионным подвижностям комплексных анионов AcCit<sub>2</sub><sup>3-</sup> и AcHNCit<sup>2-</sup> соответственно.

Обработка экспериментальных зависимостей по первой из моделей (2) дала устойчивый минимум  $\chi^2$ -функции с параметрами, приведенными на рис. 8. Для второй из моделей (2) устойчивого минимума обнаружено не было.

Обработка всей электромиграционной кривой в единой концентрационной шкале (рис. 9) по обобщенной модели

$$\bar{u} = \frac{u_0 + u_0^a K_1 K_2 [Cit^{3-}]^2}{1 + K_1 [Cit^{3-}] + K_1 K_2 [Cit^{3-}]^2} \quad (5)$$

дала устойчивый минимум при  $\chi^2=30$  (число степеней свободы равно 33) с параметрами, указанными на рис. 9.

Полученное значение константы устойчивости моноцитратного комплекса актиния  $K_1=(4.59 \pm 0.47) \cdot 10^6$  близко, но несколько меньше значения этой же константы, определенного в цитированной ранее работе  $((9.5 \pm 0.5) \cdot 10^6)$ . Рассчитанная нами величина  $K_1$  соответствует увеличению констант устойчивости цитратных комплексов в ряду Ac-La-Ce-Pr-Nd (рис. 10).

Впервые определенное нами значение подвижности комплексного иона AcCit<sub>2</sub><sup>3-</sup>  $u_0^a=(2.44 \pm 0.07) \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/В·с оказалось значительно меньше, чем можно было бы ожидать, пользуясь представлениями о том, что при комплексообразовании изменяется только заряд гидратированного иона, а его радиус остается практически неизменным (см. п. 4.2.2). Уместно предположить, что присоединение



к катиону  $As^{3+}$  двух таких объемных лигандов, как цитрат-ион  $C_6H_5O_7^{3-}$ , значительно увеличивает эффективную величину радиуса гидратированного иона, входящую в уравнение Стокса и, следовательно, пропорциональная зависимость между подвижностью иона и его зарядом в ряду  $As^{3+} - AsCit^0 - AsCit_2^3-$  нарушена. Аналогичное несоответствие наблюдалось ранее при определении ионной подвижности некоторых комплексонов методом горизонтального зонного электрофореза.

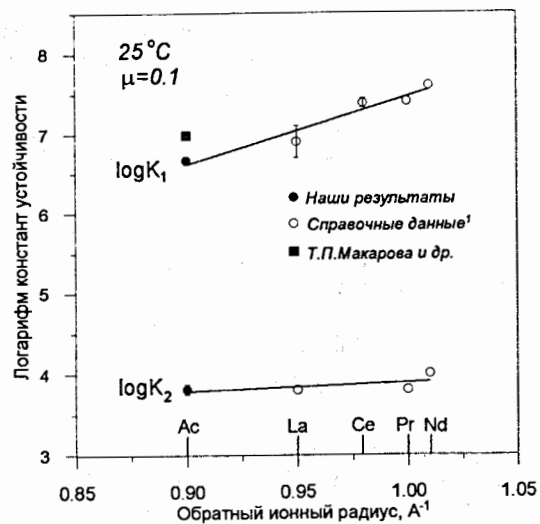


Рис. 10: Относительная устойчивость цитратных комплексов актиния и легких РЗЭ в зависимости от радиуса иона ( $25^\circ C, \mu=0.1$ )<sup>1</sup>

В пользу сделанного предположения говорит и сравнение впервые определенной нами величины ступенчатой константы устойчивости  $K_2$  комплекса  $AsCit_2^3-$  с известными из литературы аналогичными значениями для La, Pr и Nd. В отличие от возрастания  $K_1$  с уменьшением ионного радиуса в этом ряду, величины  $K_2$  для этих элементов практически одинаковы (см. рис. 10), что говорит о нивелировании влияния ионного радиуса на второй ступени комплексообразования и, следовательно, о значительной перестройке гидратной оболочки иона.

#### Глава 8: Ядерноспектроскопические исследования цепочки распада актиния-225

В главе кратко описаны примененные и разработанные нами методики приготовления источников излучения  $^{225}Ac$  для прецизионной спектроскопии заряженных частиц и приведены некоторые физические результаты, полученные с использованием этих методик. Интерес к изучению ядерных свойств легких

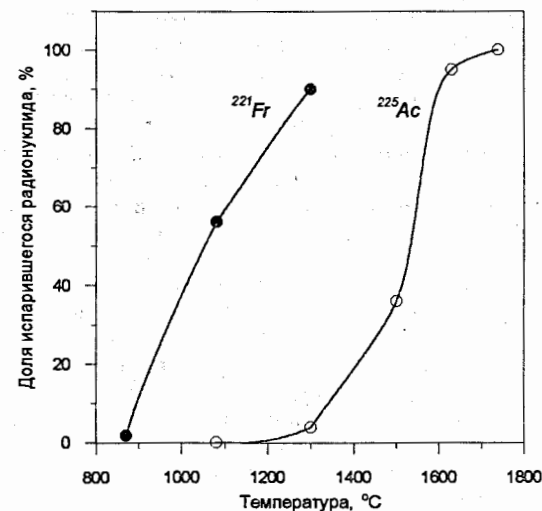
<sup>1</sup>L.G.Sillen, A.E.Martell. Stability Constants. Special Publication #17, The Chemical Society, Burlington House, London, 1964; Supplement, Special Publication #25, 1971

актиноидов связан с предсказанием статической октупольной ядерной деформации в интервале массовых чисел  $220 \leq A \leq 230$ , что стимулирует в настоящее время построение и уточнение существующих схем распада и исследование свойств ядерных уровней этих радионуклидов и их дочерних продуктов.

Источники для спектроскопии конверсионных электронов готовились методом электролитического осаждения актиния на платиновую проволоку диаметром 100 мкм на участке длиной 5-7 мм. Для этой операции применяли электролитическую ячейку специальной конструкции. Удалось добиться полноты осаждения нуклида не менее 95%.

Источники для прецизионной  $\alpha$ -спектроскопии готовили в 2 стадии: за электролитическим осаждением Ac на танталовую фольгу из спиртового раствора следовала стадия вакуумного испарения на металлическую (стеклянную) подложку. При отработке методики вакуумного испарения была изучена температурная зависимость полноты десорбции  $^{225}Ac$  и  $^{221}Fr$  с поверхности тантала (рис. 11). Полученная зависимость позволила проводить испарение в 2 стадии: сначала танталовый испаритель нагревали до  $1100^\circ C$  для удаления следов стабильных щелочных и щелочноземельных элементов, после чего проводили испарение  $^{225}Ac$  при  $1650^\circ C$  на подложку будущего источника.

Рис. 11: Температурная зависимость полноты испарения микроколичеств нуклидов с танталового испарителя (время нагрева 10 с)



Качество полученных источников полностью удовлетворяло требованиям, предъявляемым к ним современными регистрирующими приборами (магнитные  $\alpha$ - и  $\beta$ -спектрографы, полупроводниковые  $\alpha$ -детекторы). В частности, использование источника, приготовленного методом испарения в вакууме, позволило получить энергетическое разрешение около 6 кэВ на  $\alpha$ -линии 7067 кэВ  $^{217}At$ , что соответствует приборному разрешению большого магнитного  $\alpha$ -спектрографа с двойной фокусировкой, на котором проводили измерения.

Ряд экспериментов по прецизионной  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -спектроскопии, включая измерения спектров ( $\gamma$ - $\gamma$ ), ( $\alpha$ - $\gamma$ )- и ( $\beta$ - $\gamma$ )-совпадений, позволил построить схемы

уровней  $^{221}\text{Fr}$ ,  $^{217}\text{At}$  и  $^{213}\text{Bi}$ , в которых были введены новые уровни и размещены новые  $\gamma$ -переходы. Впервые был обнаружен  $\beta$ -распад  $^{221}\text{Fr}$  и определена его интенсивность; оценен верхний предел интенсивности  $\beta$ -распада  $^{217}\text{At}$ . Применение техники однократного и двухкратного последовательного сбора короткоживущих ядер отдачи  $^{221}\text{Fr}$  ( $T_{1/2}=4.8$  мин) и  $^{217}\text{At}$  ( $T_{1/2}=32$  мс) позволило получить их  $\alpha$ -спектры с интенсивностями линий материнских нуклидов, сниженными до уровня 0.03 % и ниже. Это позволило доказать существование  $\beta$ -распада  $^{217}\text{At}$  и получить данные для оценки его интенсивности.

**В разделе "Выводы"** сформулированы основные результаты работы. Отмечается, что основным результатом работы является создание и экспериментальная проверка методической и приборной базы для систематического изучения электромиграционным методом комплексных соединений актиния в водных растворах. Проведенное исследование цитратной системы показало надежность и достоверность получаемых экспериментальных результатов и позволило получить новые сведения о составе и свойствах цитратных комплексов актиния. Конкретные результаты работы, касающиеся этого и других ее разделов, перечислены ниже:

1. Разработан метод периодического получения  $^{225}\text{Ac}$  из генератора на основе  $^{229}\text{Th}$ . Предложенная оригинальная методика характеризуется высокой воспроизводимостью и отсутствием потерь ценного материнского нуклида при ее длительном использовании. Благодаря хранению материнского нуклида в растворе в периоды между разделениями решена проблема радиолитического распада сорбента при его продолжительном контакте с  $\alpha$ -излучателями. При разработке методики изучено распределение актиния и тория между сильнокислотными катионитами и растворами лимонной кислоты, найдены оптимальные условия для разделения элементов.
2. Разработана и создана на новом техническом уровне установка для горизонтального зонного электрофореза радионуклидов в свободных электролитах. Электромиграционный эксперимент полностью переведен под управление персонального компьютера; слежение за миграцией радионуклида ведется по узким энергетическим окнам в спектре его  $\gamma$ -излучения. Для перемещения сканирующего детектора использован шаговый двигатель, что значительно повышает точность локализации активной зоны и открывает возможности для корректировки скорости и режима движения детектора в зависимости от подвижности мигранта. Применен программный метод регулирования температуры в электромиграционной ячейке, позволивший значительно повысить точность ее измерения и стабилизации. Показана возможность слежения за одновременной миграцией нескольких радионуклидов и независимого определения их абсолютных и относительных подвижностей. Стандартизирован и ускорен процесс обработки результатов эксперимента.
3. Предложен новый ускоренный способ получения  $^{228}\text{Ac}$  ( $T_{1/2}=6.13$  час) без носителя; разработаны методики концентрирования и очистки  $^{225}\text{Ac}$  и  $^{228}\text{Ac}$  и приготовления их препаратов для электромиграционных исследований. В течение 1.5 часов удается концентрировать несколько десятков мкКи  $^{228}\text{Ac}$  в 50

мкл раствора, свободного от неорганических и органических примесей, что является необходимым условием для проведения электромиграционного эксперимента.

4. Электромиграционным методом исследована система  $\text{Ac}^{3+}$  - лимонная кислота при ионной силе раствора 0.1. Зафиксировано образование комплексного соединения  $\text{AcCit}^0$  и определена его константа устойчивости, оказавшаяся равной  $K_1=4.59(0.47)\cdot 10^6$ , что находится в хорошем соответствии с единственным известным из литературы значением. Впервые установлен факт образования анионного билигандного цитратного комплекса актиния  $\text{Ac}(\text{Cit})_2^3$  и определены его ступенчатая константа устойчивости  $K_2=6.4(0.9)\cdot 10^3$  и абсолютная ионная подвижность  $u_0^0 = -2.44(0.07)\cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/В·с. Образование протонированного комплексного иона в заметных количествах не зафиксировано. Обнаружено значительное отклонение значения подвижности иона  $\text{Ac}(\text{Cit})_2^3$  от пропорциональной зависимости "заряд - подвижность" в ряду  $\text{Ac}^{3+}$  -  $\text{AcCit}^0$  -  $\text{Ac}(\text{Cit})_2^3$ ; сделан вывод о значительном увеличении стоковского радиуса иона на второй ступени комплексообразования. Последнее предположение подтверждается фактом постоянства значения  $K_2$  в ряду  $\text{Ac}$  -  $\text{La}$  -  $\text{Pr}$  -  $\text{Nd}$ .
5. С использованием методов электролитического осаждения и испарения в вакууме разработаны методики приготовления источников ядерного излучения  $^{225}\text{Ac}$  для прецизионной  $\alpha$ -спектроскопии, спектроскопии конверсионных электронов и спектроскопии ядер отдачи. Качество полученных источников удовлетворяет высоким требованиям, предъявляемым к таким источникам на современном этапе развития регистрирующей аппаратуры (на большом магнитном  $\alpha$ -спектрографе с двойной фокусировкой получено энергетическое разрешение около 6 кэВ на  $\alpha$ -линии 7067 кэВ  $^{217}\text{At}$ ).
6. С использованием указанных источников методом ( $\alpha$ - $\gamma$ )-совпадений впервые обнаружен  $\beta$ -распад  $^{221}\text{Fr}$  и определена его интенсивность, оказавшаяся равной  $1.1(5)\cdot 10^{-2}\%$  на один распад. Оценен верхний предел интенсивности  $\beta$ -распада  $^{217}\text{At}$  -  $0.5\cdot 10^{-2}\%$ . Построена новая схема уровней  $^{213}\text{Bi}$ , в которой введен новый уровень и размещен новый  $\gamma$ -переход.

**В разделе "Заключение"** автор благодарит научного руководителя и своих соавторов и коллег за помощь и поддержку при выполнении работы, а также указывает, что работа выполнена при финансовой поддержке Международного научного фонда (Фонда Дж.Сороса), грант NK6000, и Российского фонда фундаментальных исследований, грант №94-03-08934.

### Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. В.В.Цупко-Ситников, Ю.В.Норсеев, В.А.Халкин. Изотопный генератор актиния-225.

- а) Препринт ОИЯИ Р12-94-194, Дубна-1994 г.  
 б) I Всероссийская конференция по радиохимии, Дубна, 17-19 мая 1994 г. Тезисы докладов. Москва-1994, с. 190.
2. V.Tsoupko-Sitnikov, Yu.Norseev, V.Khalkin. Generator of Actinium-225.  
 а) *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, v. 205, #1(1996), p. 75-83.  
 б) Proc. of I International Conference on Isotopes, Beijing, China, May 7-12 1995. Beijing, 1995, p. 61-62.
3. В.А.Халкин, В.В.Цупко-Ситников, Н.Г.Зайцева. Радионуклиды для радиотерапии. Актиний-225: свойства, получение, применение.  
 а) Препринт ОИЯИ Р12-96-298, Дубна-1996.  
 б) *Радиохимия*, 1996 - в печати.
4. В.В.Цупко-Ситников, В.А.Халкин, Т.А.Фуряев, В.А.Антохов, Н.И.Журавлев, А.В.Саламатин, В.Т.Сидоров, А.А.Стахин. Установка для горизонтального зонного электрофореза радионуклидов в свободных электролитах.  
 а) Препринт ОИЯИ Р12-95-527, Дубна - 1995.  
 б) Proc. of 4th International Conference on Nuclear and Radiochemistry, Saint-Malo, France, Sept. 8-13 1996. Orsay - 1996, CP-30, 3 p.
5. V.Tsoupko-Sitnikov, V.Khalkin, T.Furjaev, A.Bodunov. Actinium Complex Formation with Citric Acid. Proc. of 4th International Conference on Nuclear and Radiochemistry, Saint-Malo, France, Sept. 8-13 1996. Orsay - 1996, CP-29, 4 p.
6. В.Г.Чумин, С.С.Елисеев, К.Я.Громов, Ю.В.Норсеев, В.И.Фоминих, В.В.Цупко-Ситников. Бета-распад  $^{221}\text{Fr}$  и  $^{217}\text{At}$ .  
 а) Препринт ОИЯИ Р6-95-299, Дубна-1995.  
 б) *Известия РАН, сер. физ.* т. 59 №11 (1995), с. 59-62.
7. V.G.Chumin, V.I.Fominykh, K.Ya.Gromov, M.Ya.Kuznetsova, V.V.Tsoupko-Sitnikov, M.B.Yuldashev. Level Structure in  $^{213}\text{Bi}$ .  
 а) Препринт ОИЯИ Е6-96-160 (англ.), Дубна-1996.  
 б) *Zeitschrift fur Physik A*, 1996 - in press.
8. Ю.С.Бутабаев, И.Адам, К.Я.Громов, ... В.В.Цупко-Ситников и др. Исследование ( $\alpha$ - $\gamma$ )-совпадений при распаде  $^{221}\text{Fr}$ .  
 а) Препринт ОИЯИ Р6-94-173, Дубна - 1994.  
 б) *Известия РАН, сер. физ.* т. 59 №1 (1995), с. 6-14.
9. К.Я.Громов, М.Я.Кузнецова, ... В.В.Цупко-Ситников и др. Исследование ( $\alpha$ - $\gamma$ )-совпадений при распаде  $^{225}\text{Ac}$ .  
 а) Препринт ОИЯИ Р6-93-233, Дубна - 1993.  
 б) *Известия РАН, сер. физ.* т. 58 №1 (1994) с. 35-42.

Рукопись поступила в издательский отдел  
 3 февраля 1997 года.