

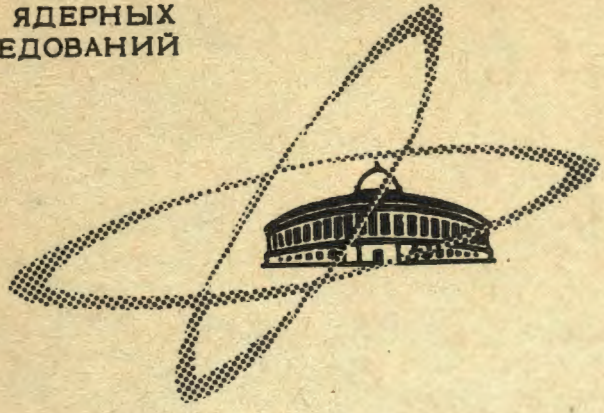
А-33

26/III-68

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

6 - 3693



Н.А.Лебедев, Н.С.Толстой

УСТАНОВКА ДЛЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО  
РАЗДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ С ВЫСОКОЙ  
РАДИОАКТИВНОСТЬЮ

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ

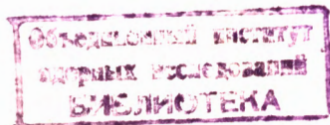
1968

6 - 3693

Н.А.Лебедев, Н.С.Толстой

УСТАНОВКА ДЛЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО  
РАЗДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ С ВЫСОКОЙ  
РАДИОАКТИВНОСТЬЮ

Направлено в журнал "Радиохимия"



В Объединенном институте ядерных исследований в течение нескольких лет ведутся исследования распада нейтронодефицитных изотопов редкоземельных элементов (р.з.э.). Радиоактивные изотопы выделяются из облученных протонами высокой энергии (660 Мэв) тантала <sup>/1/</sup>, эрбия и гадолиния <sup>/2/</sup>. Препараты отдельных р.з.э., предназначенные для изготовления источников излучения, получают разделением суммы элементов на хроматографической колонке <sup>/3/</sup>.

Так как мишени, облученные на внутреннем пучке протонов синхроциклотрона, могут иметь радиоактивность в несколько кюри (танталовая мишень весом 4 грамма через 20 минут после конца двухчасового облучения имеет мощность излучения 7-8 г-экв. радия), их обработка должна производиться дистанционно при наличии необходимой радиационной защиты.

В используемых методиках выделение суммы р.з.э., включая их адсорбцию на катионите, сравнительно легко выполняется в защитной камере с помощью копирующих манипуляторов. Хроматографическое разделение элементов выполнить подобным образом практически невозможно. Поэтому была сконструирована специальная установка, состоящая из хроматографической колонки, устройства для перемещения, измерения радиоактивности и сбора капель элюата, системы питания и управления. Установка располагается в отдельной защитной камере.

### *Хроматографическая колонка*

Использованная в данной установке колонка с дистанционным управлением была создана раньше и описана в нашей работе <sup>/4/</sup>. Однако здесь целесообразно отметить те изменения, которые были позднее внесены в конструкцию колонки, и, несомненно, улучшили ее эксплуатационные характеристики.

Как показал опыт работы, обмывание кончика пипетки струей воды от прилипших частиц смолы при перенесении ее из пробирки в колонку практически не влияет на качество разделения. Поэтому такая операция и необходимые для ее выполнения детали (магнитный кран VII и форсунка, рис.3; контакты 12 и ходовая гайка 13, рис.1) были ликвидированы.

Вместо шприца для засасывания суспензии в пипетку оказалось удобнее использовать резиновый баллончик, сообщающийся с атмосферой через стеклянный кран. При этом магнитные краны IV и V (рис.3) оказались ненужными и были удалены.

Через боковой ввод для подачи элюента в колонку суспензия радиоактивной смолы при ее вдавливании может попасть в сосуд с элюентом, если по какой-либо причине магнитный кран VI (в дальнейшем - IV) откроется. Провести разделение в таком случае станет невозможно. Кроме того, при изготовлении колонки очень трудно выдержать точные размеры и форму верхней части трубки, от чего в значительной степени зависит создание хорошего уплотнения колонки с пипеткой и пробкой. Поэтому было решено изготавливать колонку без бокового ввода, а элюент подавать по гибкому полихлорвиниловому или полиэтиленовому шлангу через отверстие в пробке. Мнемосхема колонки с учетом внесенных изменений изображена на рис.1.

При замене ионообменной смолы, что необходимо делать через 10-15 разделений высокоактивных препаратов, стеклянная колонка обычно отсоединяется от штатива. Однако старую смолу можно извлечь, не отсоединяя колочку, с помощью пипетки, у которой капиллярный конец заменен тонкой полихлорвиниловой трубкой. Заполнение колонки новой смолой производится так же, как перенос радиоактивной смолы.

## *Устройство для транспортировки, измерения радиоактивности и сбора капель элюата*

В процессе хроматографического разделения высокоактивных препаратов необходимо выполнять следующие операции:

1. Автоматически устанавливать под колонку подложки для капель вытекающего из нее раствора.
2. Относительно быстро перемещать подложки с каплями от колонки к измерителю радиоактивности и затем в определенном порядке укладывать их в коллектор большой емкости (не менее 200 ячеек).
3. Производить достаточно точное измерение относительной радиоактивности капель.
4. Извлекать из камеры подложки с каплями, содержащими тот или иной элемент либо сразу после измерения активности, либо в любое другое время без остановки процесса элюирования.

Известные устройства для автоматизации хроматографического разделения /5-8/ не удовлетворяли в полной мере перечисленным требованиям. Поэтому нами было разработано устройство для перемещения, измерения активности и сбора капель элюата, которое не является полностью автоматическим, но обеспечивает радиационную безопасность экспериментатора и позволяет провести разделение с минимальными затратами труда. Схема устройства представлена на рис.2.

### *а) Транспортирующий механизм*

Все детали транспортирующего механизма смонтированы на горизонтальной плите. Замкнутая цепь (1), к которой через равные промежутки прикреплены три рычага (2 а,б , в), служащих для перемещения подложек (3 а,б,в) по каналу (4), натянута на звездочки (5 а,б,в,г). Звездочка (5а) является ведущей и приводится в движение электромотором (6). Звездочка (5б) служит для регулировки натяжения цепи. Звездочки (5в и 5г) расположены под колонкой (точка А) и измерителем радиоактивности (точка Б). В качестве подложек

для капель используются тефлоновые диски диаметром 20 мм и высотой 3 мм с углублением в середине. Перед работой они собираются в кассету (7). Кассета представляет собой вертикально расположенную трубку, в нижней части которой имеется опорная площадка. Через щель между площадкой и трубкой проходит рычаг (2), который вытаскивает нижнюю подложку и продвигает ее по каналу (4). Столб подложек при этом свободно опускается.

Канал (4), показанный на рис.2 пунктиром (в углу рисунка дано поперечное сечение канала), выполнен из двух пластин. В нижней пластине сделан канал для цепи, в верхней - для движения рычага и подложки. Так как середина канала для подложек проходит через оси вращения звездочек, то в момент поворота рычага подложка останавливается, причем центр ее совпадает с осью вращения звездочки. Это позволяет очень точно устанавливать подложки под колонкой и измерителем при остановке цепи. Последнее выполняется автоматически путем размыкания цепи питания электромотора конечным выключателем (КВ-8) под действием рычага (2б).

На участке между звездочками (5а) и (5г) канал имеет отвод вправо. Кроме того верхняя пластинка имеет разрыв, в который входит изогнутая пластинка (9). Если эта пластинка опущена, то подложки упираются в нее, смещаются вправо и входят в основной коллектор (10). Если пластинка (9) поднята, то подложки проходят прямо и направляются в дополнительный коллектор малой емкости.

В том месте, где подложка пересекает канал для цепи, по нему в это время проходит та часть рычага, с помощью которой он крепится к цепи. При этом образуется практически ровная поверхность, по которой подложки движутся без толчков и плавно входят в коллектор.

Между стенками канала и движущимися в нем деталями допустимы значительные зазоры (до нескольких десятых долей миллиметра). Это обеспечивает легкий ход механизма и не требует высокой точности изготовления деталей.

### *б) Измерение радиоактивности*

По радиоактивности капель делается заключение о содержании в них разделяемых элементов и о качестве разделения. В зависимости от сечения образования изотопов, периода полураспада и эффективности регистрации излучения из-

меряемые величины радиоактивности различаются более чем в 100 раз. Если учесть, что отношение активностей капель на максимуме и минимуме кривой элюирования более 10, то, значит, полное соотношение интенсивностей составляет  $\sim 10^4$ . Исходя из этого, желательно использовать для измерений прибор с логарифмической шкалой. Детектор должен иметь невысокую чувствительность, так как радиоактивность некоторых фракций может достигать 0,3–0,5 кюри.

В настоящей установке использован универсальный радиометр "ГИСС", у которого в сцинтилляционном блоке детектор альфа-частиц заменен органическим сцинтиллятором. Это детектор удобен тем, что меняя его толщину, легко подобрать подходящую эффективность регистрации.

Детектор, как указывалось выше, расположен над звездочкой (5г). Расстояние до капли составляет около 10 см, до колонки – около 40 см и до коллектора не менее 20 см. Такое расположение счетчика позволяет экранировать его так, что постороннее излучение не искажает показаний при измерении даже наименее активных капель.

Чтобы с помощью используемого прибора производить измерения во всем диапазоне активностей, счётчик коллимируется. Коллимирующее устройство (схематически изображено на рис.3) представляет собой свинцовый цилиндр высотой около 6 см, в котором имеется 3 отверстия. Площади их сечений относятся как 1:10:100, причем наибольшее соответствует диаметру детектора. Смена отверстий производится поворотом цилиндра вокруг оси с помощью выведенного за защиту вала с маховиком.

Чтобы отверстия фиксировались строго над каплей, около цилиндра в соответствии с расположением отверстий установлены три кнопчных выключателя. При произвольном положении цилиндра они выключены. На боковой поверхности цилиндра имеется канавка, в которую входит кнопка выключателя в тот момент, когда центр отверстия находится над каплей. При этом загорается индикаторная лампочка, указывающая, какое отверстие расположено над каплей. Показания прибора умножаются на соответствующий коэффициент.

#### *в) Сбор капель элюата*

При разделении суммы всех р.з.э. получается около 200 капель элюата, которые собираются в основной коллектор (10). Он представляет цилиндр диамет-

ром около 20 см, на боковой поверхности которого сделана идущая по винтовой линии полка (10 витков). Вертикальные пластинки делят боковую часть цилиндра на 25 частей. Образовавшиеся ячейки служат для сбора подложек с каплями (36).

Через систему шестерен, червячных передач и муфту (13) движение коллектора связано с движением транспортирующего механизма. При перемещении подложек от точки "А" до точки "Б" коллектор поворачивается на одну ячейку. Винтовой механизм, находящийся внутри цилиндра, поднимает или опускает коллектор на такую же высоту, на какую изменяется положение ячейки. В результате каждая ячейка проходит через одинаковое положение в пространстве. Это позволяет загружать коллектор с одного места, а именно, из канала транспортирующего механизма. Снаружи коллектор окружен свинцовым экраном с окном, через которое можно извлекать подложки с каплями из ячеек.

Наличие разобшающей муфты (13) позволяет с помощью вала (17) поворачивать коллектор в любом направлении, исключая движение транспортирующего механизма. Это необходимо делать при извлечении подложек из коллектора, если они расположены не против окна экрана, и для возвращения коллектора в начальное положение перед работой. Начальное положение и порядковый номер ячеек во время работы определяются по показаниям цифрового счетчика (16).

Перед началом работы коллектор должен устанавливаться в такое положение при котором во время движения механизма ячейки коллектора будут совмещаться с выходом канала в момент перехода в них подложек. Это условие нетрудно выполнить, тем более, что один оборот вала (17) соответствует перемещению коллектора на одну ячейку. Однако, если случайно коллектор окажется в неправильном положении, то движущаяся подложка упрется в вертикальную пластинку и заклинит транспортирующий механизм. Чтобы избежать таких случаев, на вал (17) посажен кулачок (14), который воздействует на конечный выключатель (15) и включает питание двигателя лишь при правильной установке коллектора.

Дополнительный коллектор (11) служит для сбора тех капель, которые необходимо использовать сразу после измерения радиоактивности. Он представляет полку, на которую устанавливается чашка, вмещающая 10 подложек. Это достаточно для сбора целой фракции любого элемента. Чашки с подложками легко вынимаются из камеры с помощью захвата и передаются для дальнейшей работы с препаратом.



## Система питания и управления

Электрическая схема установки представлена на рис.3. Отдельные блоки обведены пунктиром и снабжены надписями о их назначении.

Блок питания содержит понижающий трансформатор мощностью 75–100 Вт. Одна из вторичных обмоток дает напряжение 6,3 В для питания сигнальных ламп. С другой обмотки напряжение подается на выпрямитель, собранный по мостиковой схеме на германиевых диодах Д-305. Для уменьшения пульсаций тока служит конденсатор с емкостью 2000 мкФ. Выпрямленный ток питает двигатель транспортирующего механизма и электромагнитные краны.

Для питания нагревателя колонки и смесительного устройства используется ток от сети (220 В). Через разъем блок питания соединен с пультом управления.

Пульт управления представляет собой панель, на которой на фоне мнемосхемы колонки (рис.1) установлены тумблеры и кнопочные выключатели. Тумблеры I – IV служат для включения и выключения соответствующих электромагнитных кранов. Тумблер V включает электромагнит V, поднимающий пластинку (9) (рис.2). О назначении остальных тумблеров и выключателей говорят надписи на схеме. Пульт управления расположен на передней стенке камеры (18) (рис.2) и через разъем соединен многожильным кабелем с исполнительными устройствами.

Нагрев колонки до 80–90°C (если это требуется по условиям разделения) производится пропусканием паров водно-спиртовой смеси через рубашку хроматографической колонки. Смесь нагревается в колбе с обратным холодильником на малогабаритной плитке мощностью 150–200 Вт.

Перемешивание элюента. При градиентном элюировании в зависимости от применяемого элюента используется один или несколько смесительных сосудов. В последнем случае перемешивание раствора удобно производить с помощью импульсной магнитной мешалки, примененной в работе <sup>/3/</sup>. В нашей установке надеты на смесительные сосуды катушки питаются переменным током. Импульсы тока создаются механическим прерывателем. Замыкание контактов происходит под действием вращающейся трехгранной призмы, надетой на ось мотора СД-60 (60 об/мин). Кроме того, что сердечники 3 раза в секунду поднимаются

и опускаются, во время замыкания контактов они колеблются с частотой 50 герц. Это дает очень эффективное перемешивание даже при подаче более концентрированного раствора сверху, когда тяжелый раствор быстро опускается вниз и может попасть в колонку без перемешивания. Последнее не допустимо, так как произойдет вымывание элементов без их разделения.

Электромагнитные краны. Их устройство подробно описано в работе /4/.

Здесь заметим, что такие краны оказались удобными и надежными в работе и успешно применяются в других радиохимических установках, где требуется дистанционно перекрыть резиновые шланги. И поэтому в нашей установке использованы 4 магнитных крана, хотя принципиально краны I-III можно установить вне камеры и заменить на обычные стеклянные.

Привод транспортирующего механизма. В качестве двигателя служит электромотор постоянного тока МС-160. Двигатель запускается вручную, а останавливается автоматически. Прикрепленный к цепи рычаг при движении отклоняет гибкую пластинку, которая выключает конечный выключатель КВ-8. Мотор имеет магнитный тормоз и быстро останавливается. Пробег по инерции и отклонения от заданного места остановки гораздо меньше того пути цепи, при прохождении которого подложки над звездочками остаются неподвижными. Этим достигается точная фиксация подложек.

Последующий пуск механизма производится кнопочным выключателем "Пуск прямого хода". В этой цепи установлен конечный выключатель КВ-15, который замыкает цепь только при правильном начальном положении коллектора. Когда рычаг пройдет отжатую им пластинку и КВ-8 замкнет цепь, пусковую кнопку необходимо отпустить. Иначе механизм не сможет остановиться автоматически.

Обратный ход мотора предусмотрен на тот случай, когда транспортирующий механизм по какой-либо причине остановится и цепь необходимо будет подать назад.

Электромагнит V устроен и работает так же, как краны I-IV. При включении якорь поднимает пластинку (9) (рис.2) и подложки свободно входят в дополнительный коллектор.

Коллимирующее устройство подробно описано выше. Заметим только, что при изображенном на схеме положении коллектора детектор находится над наибольшим отверстием.

Защитная камера выполнена из свинца толщиной до 10 см. Лицевая сторона имеет 2 смотровых окна из стекла ТФ-5 толщиной 20 см и сделана в виде двустворчатой двери. Это удобно для выполнения ремонтных и подготовительных работ внутри камеры, когда там не имеется высокоактивных препаратов. В нижней части лицевой стенки имеется закрываемое пробкой отверстие, через которое препараты вынимают из камеры.

#### *Практическое выполнение разделения р.з.э.*

После включения системы питания и управления установки пипетка для переноса смолы переводится в некоторое среднее положение. Из колонки, промытой концентрированным раствором элюента (0,5 - 1М  $\alpha$  - оксиизобутират аммония) и водой, отбирается приблизительно 1/10 часть смолы для адсорбции р.з.э. Сосуды заполняются раствором элюента. Смесительные сосуды  $V_1$  и  $V_2$  имеют объем 8 мл,  $V_3$  - около 8 мл. Используемые растворы имеют концентрацию соответственно 0,08 - 0,12 - 1,7М и приготавливаются разбавлением 1,7-2М раствора  $\alpha$  - оксиизобутирата аммония с  $pH = 4,75$ . В нижний сосуд раствор засасывается через отверстие в пробке, в средний и верхний - через специальные вводы.

Кассета с подложками вставляется в гнездо и камера закрывается.

Коллектор устанавливается в начальное положение так, чтобы цифровой счетчик показывал 999. Тогда при разделении он будет показывать номер капли, находящейся под радиометром. Между каплей и детектором устанавливается наибольшее отверстие коллиматора.

Через боковое окно с помощью манипулятора вносится пробирка с адсорбированным на смоле р.з.э. и устанавливается в гнездо на штативе колонки. Пипетка вводится в пробирку и смола взмучивается. Затем суспензия осторожно втягивается в пипетку так, чтобы в капиллярную часть не вошел воздух. Пипетка перемещается в колонку и через кран III подается давление. Когда вся суспензия выдавится из пипетки, кран III закрывается, и избыточное давление снимается через стеклянный кран около резинового баллончика. Пипетка перемещается в пробирку, а пробка герметично закрывает колонку. Затем

включается смесительное устройство и открываются краны I и IV. Под давлением около 1 атм элюент проходит через колонку со скоростью 1 капля (0,03 мл) за 40–45 секунд.

Нажатием пусковой кнопки включается мотор и подложка из кассеты перемещается под колонку. После падения капли механизм вновь запускается и подложка с каплей перемещается под радиометр. Далее процесс повторяется.

Когда при измерении активности показания прибора превышают половину шкалы, целесообразно поставить меньшее коллимирующее отверстие и определить коэффициент поглощения, который для разных элементов различен.

Те капли, которые необходимо использовать, можно извлечь из коллектора, когда они окажутся против окна экрана, либо сразу после измерения активности направить в дополнительный коллектор. Для этого нужно перед пуском двигателя включить электромагнит V.

Подготовка к очередному опыту производится через 2–3 дня, когда за счет распада короткоживущих изотопов активность сильно снизится. Коллектор освобождается от всех подложек и возвращается в начальное положение. Колонка и пипетка тщательно промываются водой.

### З а к л ю ч е н и е

Настоящая установка для разделения препаратов р.э.э. с высокой радиоактивностью имеет хорошие эксплуатационные характеристики. За шесть месяцев эксплуатации на ней было сделано свыше 20 разделений, причем каких-либо неисправностей или нарушений в работе не обнаружилось. Установка проста в обращении и при небольшом навыке разделение может выполнить один оператор.

Основная цель, поставленная при создании этой установки, — обеспечение радиационной безопасности при хроматографическом разделении высокоактивных препаратов, по нашему мнению, достигнута. За это говорит тот факт, что при разделении суммы р.э.э. с радиоактивностью около 3 г-экв.радия получаемая исполнителем доза радиации не превышает 10мр.

Если дополнительно установить устройство для запуска транспортирующего механизма после падения капли и широкодиапазонный радиометр с записывающим устройством, то процесс элюирования будет выполняться автоматически.

*Л и т е р а т у р а*

1. W.E.Nervik. U.C.R.L., 2542, April (1954).
2. Э.Херманн, Х.Гроссе-Рюкен, Н.А.Лебедев, В.А.Халкин. Радиохимия, 6, 756 (1964).
3. M.Vobecky, A.Mastalka, Coll.Czech.Chem.Comm., 28, 709 (1963).
4. Н.А.Лебедев, Н.С.Толстой, В.А.Халкин. Радиохимия, УП, вып. 1, 115 (1965).
5. К.В.Чмутов, В.Т.Авгуль. Автоматические приборы в колоночном хроматографическом анализе. Изд. АН СССР, Москва (1961).
6. О.М Самуэльсон. Ионообменные разделения в аналитической химии, стр. 196-199, изд. Химия, Москва-Ленинград (1966).
7. Ю.В.Норсеев, А.И.Яниковский. Препринт ОИЯИ, 1027, Дубна 1962.
8. Antonin Kokes. Chem. Listy, 59, 1232 (1965).

Рукопись поступила в издательский отдел

2 февраля 1968 года.

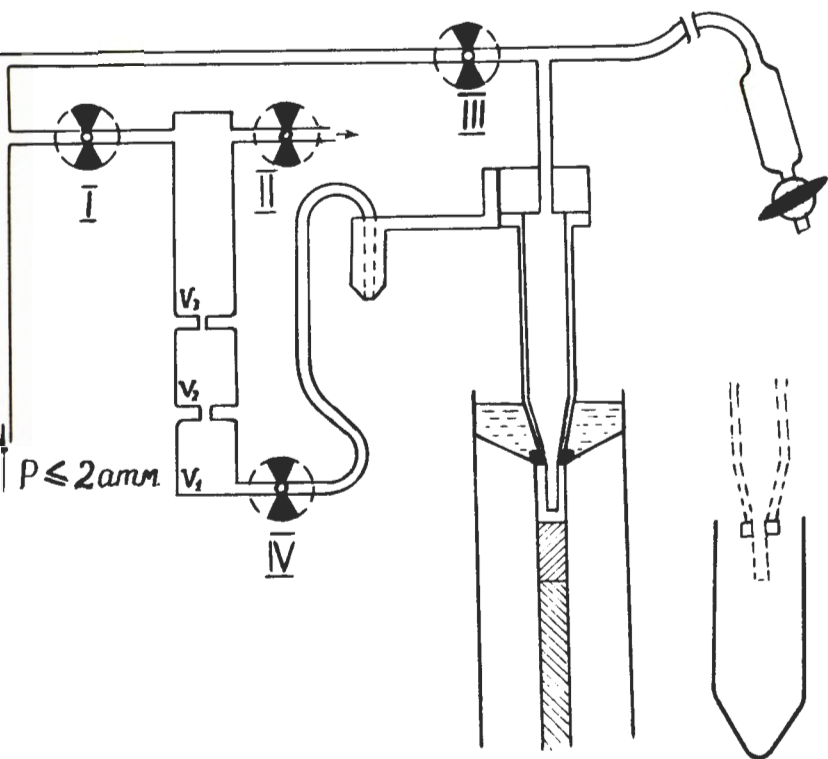


Рис. 1. Мнемосхема колонки.

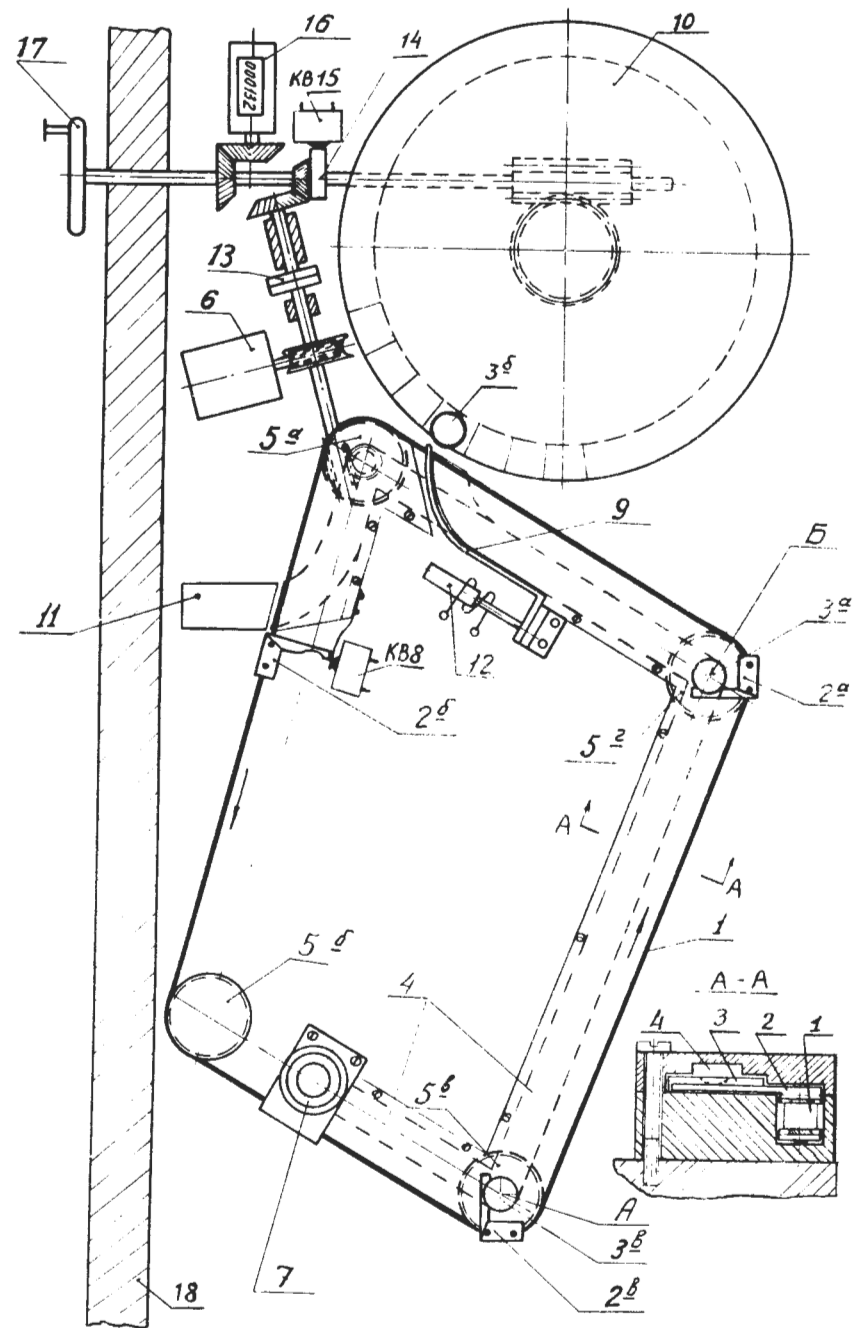


Рис. 2. Схема устройства для транспортировки, измерения радиоактивности и сбора капель урана (пояснения в тексте).

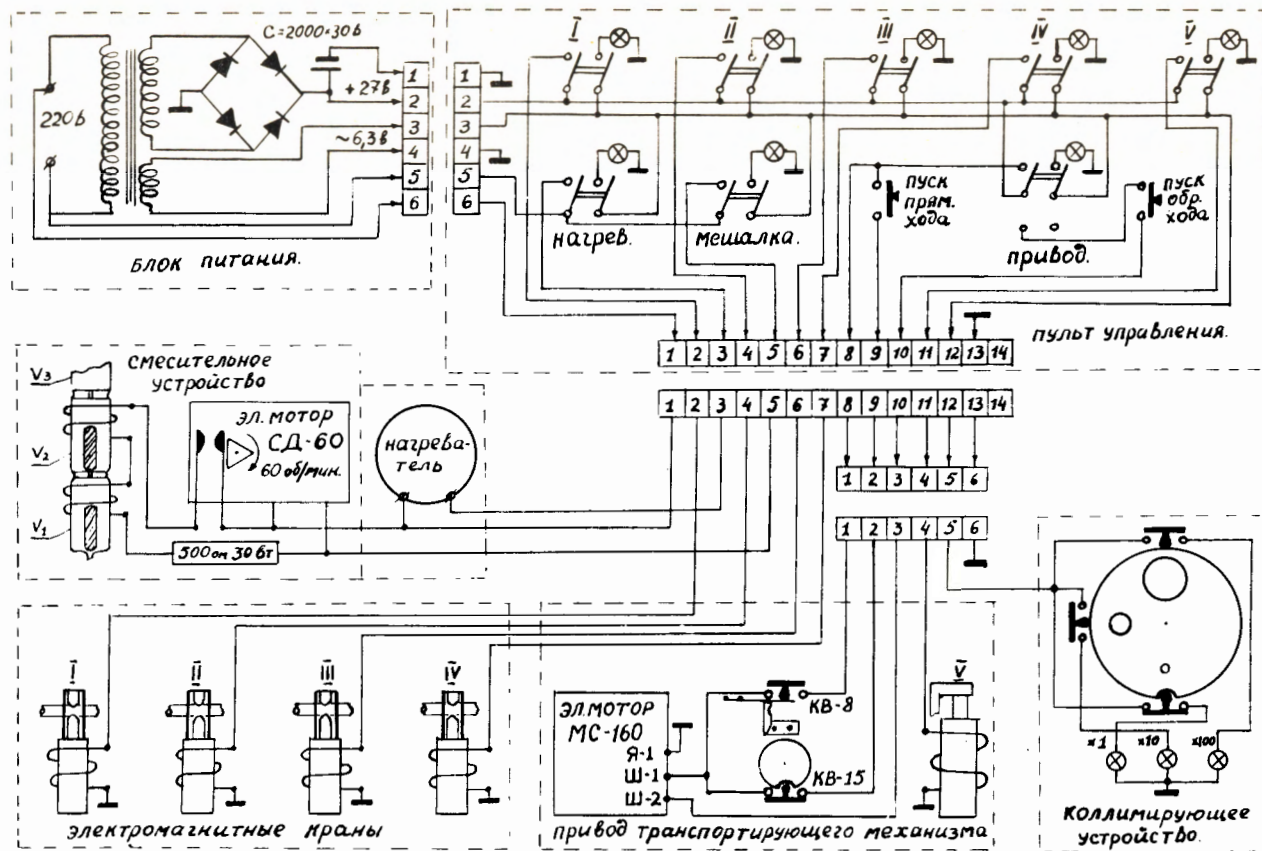


Рис. 3. Электрическая схема установки (пояснения в тексте).