

4623

Экз. Чит. Золн

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна.

6 - 4623



40-46

Г.Пфреппер , Э.Херрманн, Д.Христов

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ

ЭКСТРАКЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД  
БЫСТРОГО И НЕПРЕРЫВНОГО ОТДЕЛЕНИЯ  
КОРОТКОЖИВУЩИХ ЯДЕР ИЗ ФТАЛОЦИАНИНОВЫХ  
КОМПЛЕКСОВ

1969

6 - 4623

Г.Пфреппер\*, Э.Херрманн, Д.Христов

ЭКСТРАКЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД  
ВЫСТРОГО И НЕПРЕРЫВНОГО ОТДЕЛЕНИЯ  
КОРОТКОЖИВУЩИХ ЯДЕР ИЗ ФТАЛОЦИАНИНОВЫХ  
КОМПЛЕКСОВ

Направлено в *Radiochemica Acta*

---

\* / Институт прикладной радиохимии АН ГДР

Эффект Сцилларда-Чалмерса во фталоцианинах ранее уже использовался в радиохимии: для получения радиоизотопов, образовавшихся в реакции  $(n, \gamma)$ , для быстрого выделения короткоживущих ядер и для разделения ядерных изомеров.

Продукты ядерных превращений отделялись при переосаждении комплекса из  $H_2SO_4$  <sup>/1,2,3,4/</sup> или при экстракции из раствора комплекса в хинолине <sup>/5/</sup>.

Экстракционный метод более удобен, если фталоцианиновый комплекс при переосаждении из  $H_2SO_4$  частично разлагается или если нужно повторять разделение много раз. Для исследования короткоживущих ядер с периодом полураспада 1 мин эти методы не пригодны.

Stenström и Jung поэтому предложили метод быстрого и непрерывного выделения короткоживущих дочерних продуктов из фталоцианиновых комплексов <sup>/5/</sup> на колонке. При этом через колонку со стеклянной ватой фильтруется мелкокристаллический осадок, образовавшийся при переосаждении комплекса из  $H_2SO_4$ . Дочерние продукты вымываются непрерывно из колонки с помощью комплексообразователя. Однако при использовании этого метода выход продуктов мал из-за высокой ретенции в кристаллических материалах <sup>/4,6/</sup> и из-за медленного перехода продуктов из твердой фазы в раствор <sup>/1/</sup>.

Специально для исследования короткоживущих ядер мы разработали экстракционный метод на колонке с использованием силикагеля или фторопласта в качестве носителя раствора комплекса в органическом растворителе. Такая техника обычно применяется в распределительной хроматографии.

Возможность применения такого экстракционно-хроматографического метода в радиохимии короткоживущих изотопов определяется временем, необходимым для синтеза комплекса. Оптимальным является при этом метод синтеза, позволяющий включить в комплекс изотопы в присутствии минимального количества носителя быстро и с большим выходом.

Исследования по кинетике образования фталоцианиновых комплексов до сих пор в литературе не описаны. В настоящей работе мы изучили условия быстрого микросинтеза фталоцианинов, получения колонок с фталоцианинами на силикагеле и применения этих колонок для отделения короткоживущих дочерних продуктов.

Наши опыты мы проводили на примере фталоцианинов р.э.э., так как быстрые методы разделения таких элементов вызывают особый интерес.

### Экспериментальная часть

Реактивы. Хлориды р.э.э., использованные в качестве носителя, содержали меньше 0,5% примеси других р.э.э. О-фталодинитрил (техн., Fluka) применялся без очистки. Как материал - носитель раствора комплекса использовался гидрофобизированный силикагель КСК 2 с размером зерен 0,05-0,07 мм. Все остальные реактивы имели квалификацию ч.д.а.

Радиоактивные индикаторы. Изотопы р.э.э. получались при облучении Та- или Ег -мишени протонами с энергией 660 Мэв на синхротронном циклотроне ОИЯИ в Дубне.

Определение выхода синтеза. Навеска о-фталодинитрила нагревалась с каплей раствора индикатора и определенным количеством носителя в масляной бане. Полученный темно-зеленый продукт растворялся в смеси 6 мл хиолин+эфир (1:1). Не включенная в комплекс доля р.э.э. отмывалась 3 раза 10 мл 5%-ного раствора ацетата - Na . Радиоактивность раствора комплекса сравнивалась с эталоном на приборе ПСТ-100 со сцинтилляционным счетчиком. Разброс значений выхода составлял при 10 определениях  $\pm 7,1\%$ .

Сравнение разных методов разделения. 2-3 капли раствора радиоактивных Nd и Sm без носителя нагревались вместе с 0,5 мг носителя и 50 мг о-фталодинитрила 5 мин до температуры 298°C. Полученные темно-зеленые продукты растворялись в 10 мл горячего хиолина и использовались для описанных ниже методов разделения.

а) Экстракция. Аликвотная часть раствора разбавлялась эфиром в отношении 1:1, переливалась в экстрактор и промывалась несколько раз раствором 1% EDTA (насыщенным эфиром). Находящиеся в равновесии дочерние продукты экстрагировались раствором 1% EDTA.

б) Метод Stenström и Jung . К разбавленной серной кислоте медленно и при интенсивном перемешивании прибавляли раствор фталоцианинового комплекса в хиолине. После растворения хиолина получается комплекс в виде мелкокристаллического осадка, который фильтруется через колонку со стеклянной ватой (высота - 10 мм,  $\phi = 10$  мм). Колонка тщательно промывается раствором 1% EDTA и 5 мл 1% EDTA элюируются дочерние продукты после накопления.

в) Экстракционно-хроматографический метод. Аликвотную часть раствора комплекса в хиолине капают на силикагель. После

хорошего перемешивания получается при нанесении 0,5 мл/гр сухой зеленый порошок, который можно смешать с раствором 1% EDTA и, таким образом, перевести на колонку. Колонка (высота 10 мм,  $d = 7,5$  мм) промывалась 30 мл 1% EDTA. Дочерние продукты элюировались 5 мл 1% EDTA.

### Результаты и обсуждение

#### 1. Синтез фталоцианинов р.з.э.

В литературе об образовании фталоцианинов р.з.э. почти нет данных о скорости и выходе синтеза. Фталоцианиновые комплексы р.з.э. получают в расплавах хлоридов, формиатов или ацетатов р.з.э. с о-фталодинитрилом при температурах 250–320°C в течение 30–60 мин<sup>/3,6+13/</sup>. При этом образуется смесь 1:1 и 1:2 -комплекса<sup>/12,13/</sup>. Для быстрого синтеза комплекса Eг или Ho 1,5 г о-фталодинитрила с несколькими десятками миллиграммов элемента и носителя нагревали в течение 2 мин<sup>/5/</sup>.

В этой работе мы исследовали образование фталоцианинов всех р.з.э. из о-фталодинитрила и хлоридов р.з.э. в зависимости от температуры, избытка о-фталодинитрила и времени синтеза. Данный нами выход является суммой выходов 1:1 и 1:2 - комплексов.

В таблице 1 приведены выходы при температурах реакции 256, 277, 298 и 318°C.

Из таблицы 1 видно, что скорость образования фталоцианинов р.з.э. растет в ряду от Ce к Lu и с повышением температуры реакции. Элементы Ce-группы имеют только незначительную склонность к образованию фталоцианинов. При 298°C возможно перевести р.з.э. с  $Z \geq 62$  в течение 5 мин с выходом 70–100% во фталоцианины. Падение выхода при температурах  $> 300^\circ\text{C}$  объясняется потерей о-фталодинитрила

во время реакции <sup>/14/</sup>. Для быстрого включения легких р.э.э. во фталоцианиновые комплексы Негг рекомендует синтез при 320°C в ампулах.

Таблица 1  
Зависимость выхода от температуры <sup>x/</sup>  
(условия: 5 мин, 50 мг фталодинитрила, 0,5 мг носителя)

Элемент	ВЫХОД (%)			
	256°C	277°C	298°C	318°C
La	1,6	<1	<1	<1
Ce	1,2	5,3	10,1	4,1
Pr	2,2	8,7	19,5	13,4
Nd	2,7	5,6	13,1	10,4
Pm	6,1	14,3	47,3	21,4
Sm	9,9	39,8	70,5	18,5
Eu	7,8	44,5	84,5	23,4
Gd	12,3	35,0	87,9	26,8
Tb	23,9	54,4	95,0	43,2
Dy	29,5	64,9	93,2	58,0
Ho	20,2	64,7	94,0	24,5
Er	21,1	59,7	97,7	28,4
Tm	34,8	66,0	95,3	49,6
Yb	29,3	72,8	100	28,7
Lu	39,0	77,0	99,7	54,3

<sup>x/</sup> Температура скорректирована.

На примере Yb и Ce мы изучали влияние избытка О-фталодинитрила на выход. Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2  
Зависимость выхода от избытка о-фталодинитрила  
(условия: 5 мин, 298°C, 0,5 мг носителя)

Н	О-фталодинитрил (мг)	Выход (%)	
		Yb	Ce
1	25	97,9	1,25
2	50	100	10,1
3	100	96,5	7,35
4	175	97,4	7,9
5	250	96,5	8,4
6 <sup>ж)</sup>	50	19,2	10,2

х/ Без носителя.

Данные таблицы 2 показывают, что 50 мг о-фталодинитрила достаточно, чтобы р.э.э. без носителя, получающиеся после хроматографического разделения продуктов глубокого расщепления, в присутствии 0,5мг носителя перевести во фталоцианиновый комплекс. 50 мг о-фталодинитрила соответствуют при добавлении 0,5 мг носителя 25-кратному избытку в случае образования 1:1 - комплекса. Рекомендуется прибавление нескольких десятых миллиграмма носителя для того, чтобы исключить потери за счет сорбции на стекле и ввести анионы в систему.



На примере Yb и Ce изучалось влияние времени реакции на выход при температурах 277°C и 298°C. На рис. 1 показаны результаты для Yb. Образование фталоцианинов р.э.э. происходит, по-видимому, при использовании избытка о-фталодинитрила по уравнению первого порядка. Полученные графическим методом времена полуобразования ( $T_{1/2}$ ) реакций составляют для Yb 0,74 мин (298°C) и 1,72 мин (277°C). Для Ce получались  $T_{1/2}$  - 191 мин (277°C) и 98 мин (298°C). Это, как и данные таблицы 1, указывает на большую разницу в скоростях образования фталоцианиновых комплексов в группе р.э.э. Кроме того, рис.1 показывает, что при 298°C после 3 мин уже 90% Yb включено в комплекс.

В результате наших опытов можно предложить следующий метод быстрого микросинтеза фталоцианинов р.э.э.: фракция р.э.э., полученная из хроматографической колонки, нагревается вместе с 0,1-0,5 мг носителя и 50 мг о-фталодинитрила 3-5 мин при 298°C. Продукт реакции быстро растворяется в 0,25 мл горячего хинолина. Этот метод точно соответствует требованиям микросинтеза. Объем раствора порядка 0,25мл позволяет получать колонки с маленьким свободным объемом.

## 2. Получение и возможности применения колонок с фталоцианинами р.э.э. на силикагеле

При перемешивании силикагеля с раствором фталоцианиновых комплексов в хинолине получается при нанесении 0,5 мл/г сухой зеленый порошок, суспензия которого в воде или 1% EDTA переносится в колонку. Колонка промывается несколькими свободными объемами 1% EDTA для того, чтобы отделить не включенные в комплекс изотопы, и после этого готова к работе. Время, которое требуется для приготовления колонки после начала синтеза, составляет 8-10 мин.

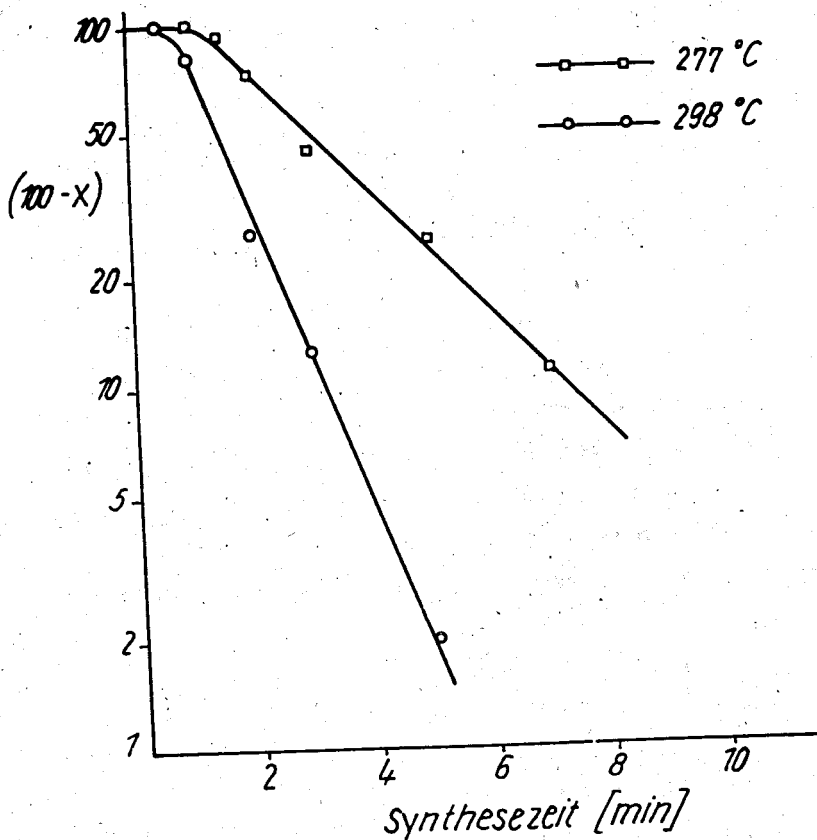
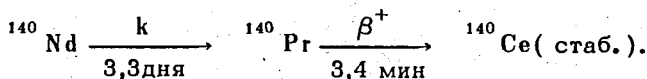
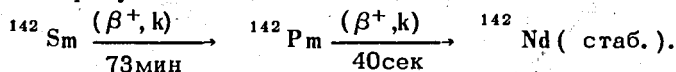


Рис.1. Зависимость выхода комплекса от времени синтеза; Yb -фталодицианин ( x - выход в (%); условие синтеза; 50 мг О-фталодинитрила, 0,5 мг носителя Yb ).

На примере  $^{142}\text{Sm}$  и  $^{140}\text{Nd}$  мы исследовали возможности использования таких колонок для отделения короткоживущих дочерних ядер. Из данных по их распаду видно, что оба ядра имеют короткоживущие дочерние продукты



Ряд опытов служил для сравнения экстракционно-хроматографического метода с методами экстракции и вымывания из суспензии.

На рис. 2 и 3 показаны кривые распада  $^{142}\text{Pm}$  и  $^{140}\text{Pr}$  - препаратов, полученных этими тремя методами. Из рисунков следует, что выходы при использовании методов экстракции и экстракционно-хроматографического в рамках экспериментальных ошибок совпадают, а выход по методу Stenström и Jung на фактор 20 ниже.

Предложенный метод можно применить для исследования дочерних ядер с  $T_{1/2} > 1$  мин. Мы открыли и изучили таким методом короткоживущее основное состояние изомера  $^{138}\text{Pr}$  ( $T_{1/2} = 1,2$  мин) после включения фракции Nd во фталоцианиновый комплекс /16/. Кроме того метод позволяет определять периоды полураспада короткоживущих материнских ядер в сложных смесях, в которых прямое измерение не удается, с помощью многократного выделения и измерения дочерних продуктов. Особое значение имеет этот быстрый метод для исследования короткоживущих изотопов р.э.э., так как в этой области время для разделения материнского и дочернего ядра составляет примерно 20 мин. Мы могли впервые определить фталоцианиновым методом периоды полураспада изотопов  $^{141}\text{Sm}$  и  $^{140}\text{Sm}$  в присутствии большого количества  $^{142}\text{Sm}$  /17/.

Для отделения и прямого ядерно-спектроскопического исследования дочерних ядер с  $T_{1/2} > 1$  мин можно рекомендовать непрерывную элюцию

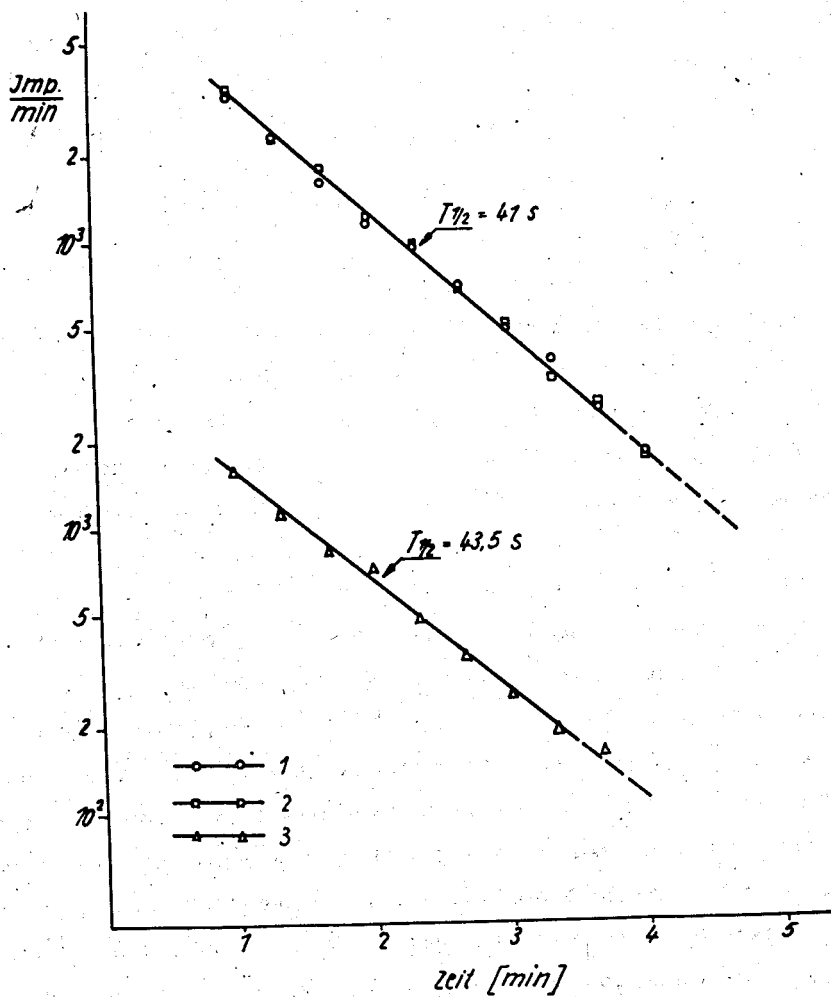


Рис.2. Кривая распада активности  $^{142}Pm$ , выделенной из фталоцианина  $Sm$  разными методами (1 - экстракция, 2 - экстракционно-хроматографический метод, 3 - выделение из твердого комплекса).

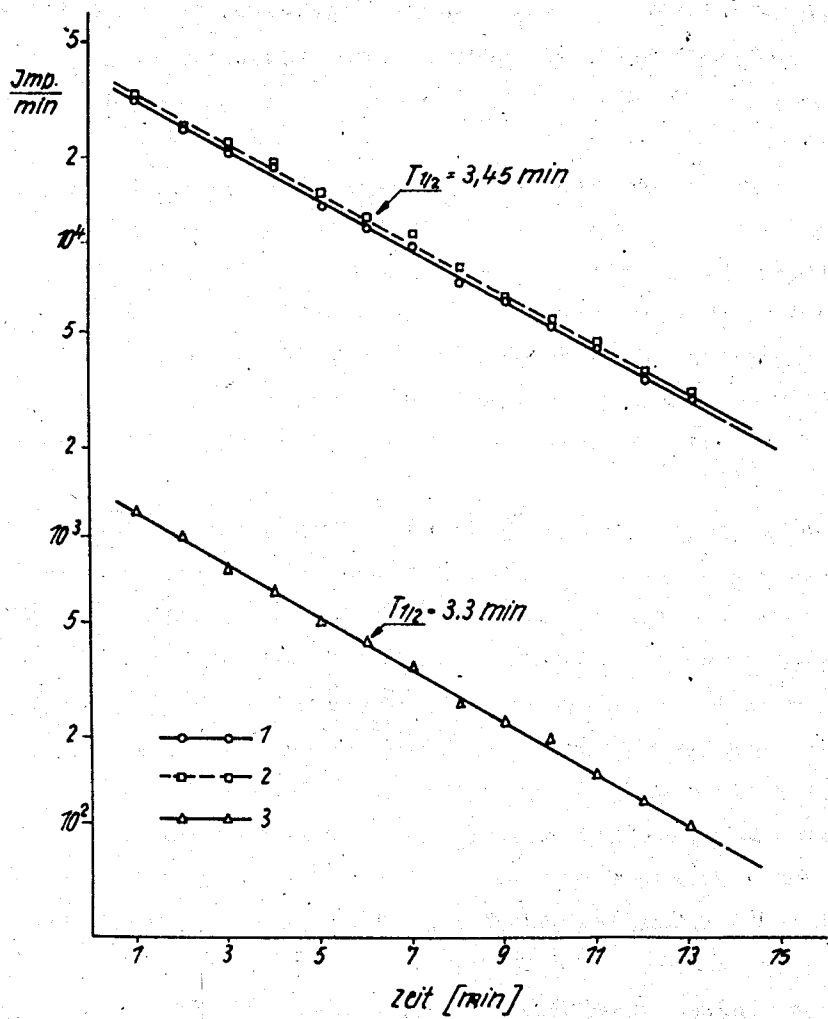


Рис.3. Кривая распада активности  $^{140}\text{Pm}$ , выделенной из фталоцианина Nd разными методами (1 - экстракция, 2 - экстракционно-хроматографический метод, 3 - выделение из твердого комплекса).

и измерение. Таким образом, существует возможность измерения  $\gamma$ -спектров короткоживущих ядер с хорошей статистикой на полупроводниковых детекторах. Время измерения зависит только от времени полураспада материнского ядра. При исследовании  $^{142}\text{Pm}$  мы успешно применяли этот метод /18/.

Свободный объем нашей колонки составляет 0,4 мл. При скорости элюента 5 мл/мин должны быть доступны для измерения еще дочерние продукты с  $T_{1/2} \geq 5$  сек. Мы это не проверяли в эксперименте, так как у нас не было подходящих пар материнского и дочернего изотопов.

В литературе есть указания на маленькую радиационную устойчивость фталоцианиновых комплексов, из-за чего дочерние продукты загрязняются материнскими ядрами, особенно при использовании сильных препаратов /3,5,20/.

Понижение удельной активности при добавлении неактивного комплекса улучшит чистоту /5/. Мы могли выделить  $^{160}\text{Gd}$  с чистотой  $> 99\%$  при разделении изомерной пары  $^{160}\text{Gd}$  после добавления 40 мг неактивного  $\text{Gd}$ -фталоцианина и повышения объема раствора до 50 мл /21/.  $\text{Gd}$   $^{138}\text{Gd}$  был загрязнен на 5-10% материнским ядром  $\text{Nd}$  при выделении экстракционно-хроматографическим методом /16/. Включенная в комплекс активность в случаях  $^{160}\text{Gd}$  и  $^{138}\text{Gd}$  была такой же.

Здесь виден недостаток экстракционно-хроматографического метода, так как прибавление носителя из-за небольшой растворимости фталоцианинов в хинолине потребует увеличения количества растворителя и силикагеля.

Если период полураспада дочернего продукта позволяет, в случае обработки большой активности целесообразнее применять экстракцию, чтобы улучшить чистоту дочернего препарата. Описанные выше особенности применения экстракционно-хроматографического метода для разделения материнских и дочерних ядер полностью относятся и к разделению ядерных изомеров.

Имея в виду, что известны фталоцианины для 50 элементов /19/ можно на основе экстракционно-хроматографического метода создать генераторы для многих изобарных и изомерных пар долгоживущих и короткоживущих ядер.

Авторы выражают благодарность В.А. Халкину за предложение темы, постоянный интерес к работе и полезные обсуждения результатов.

### Л и т е р а т у р а

1. W.Herr . H.Götte. Z.Naturforschung 5a, 629 (1950).
2. W.Herr. Z.Naturforschung 7b, 201 (1952).
3. W.Herr. Angew Chemie 65, 303 (1953).
4. W.Herr. Z.Naturforschung 9a, 180 (1954).
5. T.Stenström, B.Jung. Radiochim. Acta, 4, 3 (1965).
6. W.Herr. Z.F.Elektrochemie, 56, 911 (1952).
7. М.Г. Гуревич, К.М. Соловьев. ДАН АН СССР, 5, 291 (1961).
8. Л.П. Шкловер, В.Е. Плюшев. Ж. неорг. химии, 9, 1830 (1964).
9. В.Е. Плюшев, Л.П. Шкловер. Ж. неорг. химии, 9, 335 (1964).
10. Л.П. Шкловер, В.Е. Плюшев. Ж. неорг. химии, 9, 340 (1964).
11. Л.П. Шкловер, В.Е. Плюшев. Ж. неорг. химии, 39, 2924 (1965).
12. И.С. Кирин, П.Н. Москалев, Ю.А. Макашев. Ж. неорг. химии, 10, 1951 (1965).
13. И.С. Кирин, П.Н. Москалев, Ю.А. Макашев. Ж. неорг. химии, 12, 707 (1967).
14. R.P.Linstead, A.R.Lowe. J.Chem.Soc. 1934, 1022
15. W.Herr . Частное сообщение.
16. К.Я. Громов и др. Nuclear Physics 88, 225 (1965).

17. E.Herrmann, G.Pfrepper, D.Christow. Radiochim Acta, 7, 10 (1967).
18. Р. Арльт, Г.Ю. Байер, Г. Музиоль, Л.К. Пекер, Г. Пфреппер, Х. Штрусный, Д. Христов, Р6-3540, Дубна 1967.
19. A.V.P.Lever. Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry vol. 7, 27-114 (1965).
20. E.Merz. Nukleonik 8 (5) 248 (1966).
21. Н.А. Бонч-Осмловская, Я. Врзал, С.П. Григорьев, Я. Липтак, Г. Пфреппер, Я. Урбанец, Д. Христов. Изв. АН СССР, сер.физ., (1) 98 (1969).

Рукопись поступила в издательский отдел  
25 июля 1969 года.