Л-33

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
ЛЕНИНГРАДСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА
ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ А.А. ЖДАНОВА

6 - 7243

ЛЕБЕДЕВ
Николай Александрович

ПОЛУЧЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ПРЕПАРАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИСТОЧНИКОВ ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ЯДЕРНОСПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Специальность - 02.0014 радиохимия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

(Диссертация написана на русском языке)

Дубна 1973

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем Объединённого института ядерных исследований.

Научный руководитель - кандидат химических наук, старший научный сотрудник В.А.Халкин.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Нефёдов В.Д.

кандидат химических наук, старший научный сотрудник Зайцев В.М.

Ведущее учреждение - Радиевый институт имени В.Г.Хлопина.

Автореферат разослан " " 1973 года.

Защита диссертации состоится " " 1973 года на заседании учёного совета Химического факультета Ленинградского Государственного Университета имени А.А.Жданова по адресу: Ленинград, В.О., Средний проспект, 43/41, Большая химическая аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ЛГУ.

Учёный секретарь совета к. х. н. Жуков А.Н.

6 - 7243

ЛЕБЕДЕВ
Николай Александрович

ПОЛУЧЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ПРЕПАРАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИСТОЧНИКОВ ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ЯДЕРНОСПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Специальность - 02.0014 радиохимия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

(Диссертация написана на русском языке)

Объединенный институт ядерных исследований БИБЛИОТЕКА

ВВЕДЕНИЕ

Исследование распада радиоактивных изотопов методами ядерной спектроскопии является одним из источников информации о структуре атомных ядер. Большой интерес для спектроскопии представляет область нейтронодефицитных изотопов редкоземельных элементов(рзэ), которые в течение последних 15 лет являются основным объектом исследований коллектива физиков в Отделе ядерной спектроскопии и радиохимии лаборатории ядерных проблем ОИЯИ и ряде других лабораторий.

Постановка этих работ стала возможной благодаря наличию в ЛЯП ОИЯИ синхроциклотрона с внутренним пучком протонов 2,3мка при энергии 660 - 680 Мэв, с помощью которого получаются нейтронодефицитные изотопы. Однако успехи спектроскопических исследований в значительной мере зависят от развития радиохимических методов выделения из облученных мишеней высокоактивных радиохимически чистых препаратов радиоизотопов в безносительном состоянии и изготовления высококачественных спектроскопических источников излучения. Важную роль при этом играет специальная аппаратура и защитное оборудование, обеспечивающее радиационную безопасность экспериментатора.

Настоящая работа посвящена решению задач по препаративному обеспечению спектроскопических исследований и является обобщением накопленного автором опыта работы по выделению суммарного препарата радиоизотопов лантанидов из высокорадиоактивных мишеней, облученных на внутреннем пучке протонов синхроциклотрона с энергией 660 Мэв, разделению этого препарата на отдельные элементы, получению источников излучения и препаратов для масс-сепарации и некоторому аналитическому применению ускоренных методов разделения макро- и микроколичеств рзэ.

В первой части диссертации кратко рассмотрены вопросы получения нейтронодефицитных изотопов рзэ,методы выделения субмикрограммовых количеств лантанидов из граммовых количеств различных элементов,используемых в качестве материала мишени, аппаратурное оформление и методика хроматографического разделения рзэ,а также методы изготовления спектроскопических источников излучения.

В результате реакций глубокого расщепления под действием протонов с энергией 660 - 680 Мэв в мишени образуется сложная смесь изотопов многих элементов.С наибольшим и приблизительно равным выходом получаются нейтронодефицитные (с недостатком 5-8 нейтронов) изотопы элементов,отличающихся по Z на I-6 единиц от Z элемента-мишени.Выход изотопов более легких элементов быстро падает.По этим соображениям для получения радиоизотопов лантанидов в качестве материала мишени наиболее удобен тантал, имеющий определенные преимущества (по механическим и химическим свойствам,чистоте и доступности материала) перед вольфрамом и гафнием.Выделение суммы рзэ из 3-5 г тантала сравнительно легко выполняется методом соосаждения с фторидом лантана или адсорбцией на катионите.

Существенное увеличение интенсивности препаратов средних и легких лантанидов может быть достигнуто использованием в качестве материала мишени редкоземельных металлов.В связи с этим возникает сложная задача относительно быстрого разделения микро- и макроколичеств лантанидов.

Методы разделения лантанидов,основанные на способности некоторых из них переходить в двух- или четырехвалентное состояние,

избирательном осаждении на ртутном катоде и поглощении амальгамами щелочных металлов,применимы лишь в ограниченном числе случаев и по ряду требований (затрата времени,воспроизводимость результатов,технологичность процессов) не могут считаться удовлетворительными для решения стоящих задач.

Из современных методов многоступенчатого разделения трехвалентных лантанидов наиболее эффективны и употребительны хроматографические.Микроколичества всех лантанидов быстро и хорошо разделяются на катионитных микроколонках с помощью оксикарбоновых кислот в качестве элюента.Экстракционная хроматография на основе ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (HDEHP) является универсальным средством разделения лантанидов,присутствующих в самых различных количествах.Этим методом на колонке, заполненной гидрофобизированным силикагелем с нанесенной на его поверхность HDEHP,впервые удалось эффективно в течение I часа отделить микроколичества рзэ от граммовых количеств более тяжелого лантанида.В области рзэ цериевой группы аналогичные результаты достигаются методом анионообменной хроматографии при элюировании рзэ водометанольным раствором нитрата аммония.

С точки зрения технического выполнения хроматографического разделения высокорадиоактивных препаратов большое значение имеет аппаратура,позволяющая выполнять операции по обслуживанию колонок дистанционно или автоматически.Особенно сложно этот вопрос решается в отношении микроколонок.

Существующие устройства предназначены преимущественно для автоматизации процесса отбора и анализа фракций.Вопрос выполнения одной из наиболее радиационноопасных операций - загрузки высокоактивного препарата в микроколонку, а также радиационной защиты хроматографической установки в целом,оста-

вался нерешенным. Это явилось причиной разработки радиационно-защитных приспособлений к колонке с ручным обслуживанием и специальной установки с дистанционным управлением для разделения элементов с высокой радиоактивностью.

Хроматографическое разделение всех или более трех рзэ обычно производится методом градиентного элюирования. Увеличение вымывающей способности элюента, связанной с изменением концентрации или pH раствора, осуществляется с помощью системы связанных между собой последовательно или параллельно смесительных сосудов и резервуара. Варьируя исходную концентрацию растворов в сосудах, их объём или форму (для параллельно связанных сосудов) создают такое изменение концентрации, которое необходимо для равномерного вымывания элементов из колонки.

Простейший способ изготовления спектроскопических источников излучения - высушивание радиоактивного раствора - не позволяет сделать их тонкими и однородными по толщине, даже если в препарате отсутствуют нелетучие соединения. Методы напыления в вакууме, электрофореза и электрораспыления из капилляра относительно сложны в исполнении и длительны. В этом отношении более удобен метод электролитического осаждения рзэ, которое происходит и из водных растворов. Как оказалось, этот метод применим для приготовления качественных источников из раствора комплексообразователя, в котором элементы находятся после разделения на хроматографической колонке.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

I. Получение препаратов рзэ из танталовой мишени

Количество радиоактивных изотопов, образующихся в мишени, во многом определяется правильным выбором условий облучения. Если учесть, что вес мишени обычно ограничен по методическим соображениям, то наиболее рациональной формой синхроциклотронной мишени является пластинка глубиной (a) 0,5-I мм, шириной (d) IO-20 мм и высотой (h) 25-35 мм. Пластинка устанавливается относительно пучка протонов так, чтобы грань ($h \times d$) располагалась по касательной к траектории движения протонов. При этом горизонтальный размер (d) определяет толщину мишени по пробегу протонов, а вертикальный (h) выбирается в соответствии с размером пучка по вертикали. Глубина пластинки (a) в этом случае выбирается в соответствии с так называемым "забросом" пучка, обусловленным радиальными колебаниями и многократным прохождением протонов через мишень.

Распределение интенсивности протонов по вертикали и положение максимума относительно нулевой отметки на пробнике (устройстве для ввода мишени в вакуумную камеру ускорителя) определяли по наведенной радиоактивности в калибровочных мишенях высотой IO-I2 см. Распределение радиоактивности в мишенях графически изображается одногорбой кривой, ширина которой на уровне половинной интенсивности составляет 25-30 мм. По кривой легко определить уровень установки и высоту мишени (h), при которой через нее пройдет заданная часть пучка.

Так как вертикальное распределение интенсивности протонов и положение максимума при постоянном режиме работы ускорителя не меняется, то определение этих величин выполняли обычно после

реконструкции или ремонта синхроциклотрона.

"Заброс"пучка определяли по распределению радиоактивности в танталовой мишени, изготовленной в виде набора тонких пластинок. Активация пластинок сравнительно быстро убывает с глубиной. Например, в мишени шириной 12 мм (20 г/см^2) активность пластинки, лежащей на глубине I мм, приблизительно на порядок меньше, чем внешней пластинки. В реальных мишенях, ширина которых больше 5 мм (толщина по пробегу протонов более 8-10 г/см^2), активность нарастает непропорционально толщине мишени. При d = 20 мм(33,2г/см^2) отклонение в сторону уменьшения составляет 30 %.

Полученные данные о распределении радиоактивности в мишенях служили основанием для выбора оптимальных размеров рабочих мишеней из тантала и других тяжёлых металлов (эрбия, гадолиния).

В основу методики радиохимической обработки танталовой мишени положены литературные данные. Но с целью сокращения времени выделения препаратов с максимальным выходом были исследованы и оптимизированы некоторые параметры процесса. С учётом данных о соосаждении рзэ с фторидом лантана из раствора мишени и адсорбции на катионите из раствора H_3BO_3-HCI используемая нами методика выделения и концентрирования рзэ заключалась в следующем: Та (4г) растворяли в 20 мл HF при добавлении HNO_3 (≈3мл) в присутствии в качестве носителя 2 мг лантана, отделённый центрифугированием LaF_3 растворяли насыщенным раствором H_3BO_3 в 0,2М HCI, адсорбировали рзэ на катионите (≈I5 мг),который после переведения в NH_4^+-форму готов для загрузки в хроматографическую колонку. Эти операции выполнимы в боксе с помощью копирующих манипуляторов.

Так как реально препараты рзэ к моменту разделения имеют общую активность 2-3 г-экв. радия, разделение их производили на специальной установке, заключённой в защитную камеру и обслуживаемой во время опыта дистанционно.

Уотановка состоит из хроматографической колонки с дистанционным управлением и устройства для транспортировки,измерения радиоактивности и сбора капель элюата в сейф-коллектор. Важной особенностью колонки является то,что в ней механизирован процесс загрузки смолы и подачи элюента.Загрузка смолы осуществляется при помощи пипетки,которая рычажным механизмом может перемещаться из центрифужной пробирки,содержащей суспензию катионита и устанавливаемой в гнездо рядом с колонкой,в колонку и за счет резинового уплотнения герметично сочленяться с ней. В этом положении производится выдавливание суспензии,взятой из центрифужной пробирки,и формирование зоны нанесения разделяемых элементов.Пипетка при этом выполняет роль горлышка обычной колонки.По окончании загрузки пипетка переводится обратно в пробирку,а колонка закрывается укрепленной на том же рычажном механизме пробкой с отверстием,через которое в колонку поступает элюент.Необходимое закрывание и открывание шлангов для подачи давления и элюента осуществляется с помощью электромагнитных кранов с пульта управления,расположенного вне камеры.

Перемещение подложек для капель,представляющих собой диски с углублением,производится по специальному каналу транспортирующего механизма под действием рычагов,прикрепленных к замкнутой цепи.Подложки извлекаются из кассеты и,автоматически останавливаясь под колонкой и датчиком радиометра,направляются в сейф-коллектор.Точная фиксация подложек под колонкой и датчиком радиометра достигается благодаря особому расположению канала и рычагов на цепи.

Механизм приводится в движение электромотором типа МС-I60 и после падения капли запускается либо вручную,либо автоматически через реле запуска с контактным датчиком падения капель.

Датчик радиометра удален от главных источников излучения (колонки и коллектора фракций) на расстояние до 40 см и экранирован настолько,что постороннее излучение не искажает показаний при измерении наименее активных капель.Чувствительность детектора выбрана в соответствии с величиной измеряемых активностей. С целью расширения диапазона измерения активностей имеется коллимирующее устройство со сменными коллиматорами,понижающими эффективность регистрации приблизительно в 10 и 100 раз.

Коллектор фракций представляет собой цилиндр,на боковой поверхности которого по винтовой линии расположены ячейки для подложек (250 штук).Движение коллектора связано с движением транспортирующего механизма так,что при перемещении подложек от колонки до датчика радиометра коллектор поворачивается на угол,соответствующий одной ячейке,одновременно опускаясь или поднимаясь на такую же высоту,на какую изменяется положение ячейки.Вследствие того,что каждая ячейка проходит через одинаковое положение в пространстве,загрузка подложек в них может производиться с одного места,а именно,из канала транспортирующего механизма.Извлечение подложек из коллектора осуществляется через окно в защитном экране,которым он окружен.Благодаря разобщающей муфте это можно делать в любое время без нарушения процесса разделения.

Для сбора капель,которые необходимо использовать непосредственно после измерения активности,предусмотрен коллектор малой ёмкости,выполненный в виде съёмной чашки.

Все управляющие элементы (маховики для вращения валов, тумблеры) расположены на передней стенке защитной камеры в удобных для пользования местах.

Изображенная на пульте мнемосхема колонки и надписи облегчают управление установкой.

При практическом выполнении разделений высокоактивных препаратов все подготовительные операции (заполнение сосудов элюентом,установка кассеты с подложками) выполняются заранее до внесения препарата в камеру.Процесс элюирования,за исключением регистрации результатов измерения и смены коллиматоров,может осуществляться автоматически.Все это позволяет в пределах норм радиационной безопасности разделять препараты с активностью в несколько г-экв радия.Установка проста в обращении,нетребовательна в обслуживании,надежна в работе.В течение последних 5 лет на ней выполнено более 200 рабочих разделений.Каких-либо неисправностей или нарушений в работе не обнаружено.

Для выполнения многочисленных разделений препаратов,содержащих преимущественно 2 элемента с общей активностью порядка 100 мг-экв радия,разработаны простые приспособления,значительно повышающие радиационную безопасность при пользовании колонкой с ручным обслуживанием.Наиболее важным является устройство для дистанционного закрывания колонки перед подачей в нее давления. Закрывание осуществляется при помощи укрепленного в колпачке резинового уплотнительного диска,который под действием насаженного на ось-рукоятку эксцентрика прижимается к срезу горлышка колонки.Ось-рукоятка и колпачок подвижно присоединены к пластинке,которая устанавливается неподвижно на заданном уровне относительно среза горлышка колонки.Поместив колонку с этим приспособлением в защиту в форме колодца,все операции по загрузке препарата в колонку можно выполнять дистанционно,не находясь в незащищенной от излучения зоне.

При помощи подвижной рейки с гнездами,проходящей через щели в стенках защиты,легко и безопасно осуществляется установка подложек под колонку и извлечение их после падения капель.

Хроматографическое разделение микроколичеств рзэ производили на катионите (Дауэкс 50х12,10-12 мкм, t°=87°С) лактатом или (Дауэкс 50х8,20-25 мкм, t°=20°с) α-оксиизобутиратом аммония. Исходные растворы (1,4М pH=4,2 и 1,7М pH=4,75) готовили соответственно из молочной кислоты квалификации "чистая" без дополнительной очистки и из α-оксиизомасляной,перекристаллизованной из бензольного раствора.

Концентрации элюентов,необходимые для нормального разделения любых соседних лантанидов,найдены экспериментально.Эти данные были использованы для расчёта требуемого градиента концентрации при разделении всех или группы элементов.

При прочих равных условиях разделение тем лучше,чем мельче зерна смолы.Реально для микроколонок требуются частицы с размером порядка 20-10 мкм,которые получают путем размола более крупных зерен.Основная трудность при этом состоит в отборе фракции однородных по размеру частиц.Метод обычной седиментации даже при многократном повторении не дает желаемого результата.Поэтому был применен метод седиментации в противотоке.Пропуская через цилиндрический сосуд с суспензией катионита снизу вверх жидкость при двух различных скоростях,получали необходимую фракцию зерен смолы.Разброс размеров частиц определяется,в основном,разницей в скорости потока.Однородность зерен смолы позволяет при изготовлении колонок использовать наиболее мелкие фракции и достигать малой величины теоретической тарелки.

В нашем случае эта величина составила 0,085 мм на колонке с Дауэкс 50х12 (10-12 мкм, t°=87°С) и 0,22 мм на колонке с Дауэкс 50х8 (20-25 мкм, t°= 20°С).Качество разделения при этом таково,что примеси одного элемента в другом не превышают 0,1%.

Разделение суммы всех рзэ выполняли градиентным элюированием.В случае использования лактата аммония градиент концентрации

создавали системой с одним смесительным сосудом,дающей вначале почти линейное нарастание концентрации.При разделении α-оксиизобутиратом аммония применяли систему с двумя смесителями. При равном объёме смесителей (6,5 мл) концентрация в сосудах составляла : в верхнем (резервуаре) - 1,7 М с pH=4,75 , в среднем - 0,12, в нижнем - 0,07 М.Последние готовили простым разбавлением концентрированного раствора.

Кажущееся плохое разделение элементов,выделенных из мишени,обусловлено наличием цепочек распада с образованием короткоживущих изотопов.

Благодаря оптимизации процесса и усовершенствованию технологии обработки мишени и хроматографического разделения достигнуто значительное сокращение времени выделения отдельных элементов.Это позволило резко увеличить активность и относительное содержание короткоживущих изотопов и в непосредственных спектроскопических измерениях идентифицировать ряд новых изотопов (^{162}Yb , ^{162}Tm , ^{137}Nd) и провести детальные исследования многих изотопов с периодом полураспада более 30 минут.Сокращение времени выделения сыграло важную роль при идентификации по дочерним продуктам изотопов ^{157}Er , ^{156}Er , ^{157}Ho, ^{163}Yb , ^{165m}Tm , ^{163m}Tm, ^{159}Tm .

II. Получение препаратов рзэ из эрбиевой и гадолиниевой мишеней методом экстракционной хроматографии

Выбор эрбия и гадолиния в качестве материала синхроциклотронной мишени обусловлен необходимостью увеличить в 10÷50 раз выход радиоизотопов средних и легких лантанидов,а также доступностью этих элементов в виде металла высокой чистоты.Метод экстракционной хроматографии на основе HDEHP выбран как наибо-

лее быстрый,эффективный и сравнительно легко осуществимый в условиях дистанционного исполнения.

Экстракционно-хроматографическая колонка диаметром 25 мм рассчитанная на выделение микроколичеств лантанидов из двухграммовой мишени, была заполнена на высоту 400 мм гидрофобизированным силикагелем с нанесенной на его поверхность HDEHP из расчёта 0,6 мл на I г силикагеля.Силикагель (фракцию с размером зерен 0,08 - 0,I мм) гидрофобизировали диметилдихлорсилоном (I0 г на I00 г силикагеля) и избыток удаляли при нагревании до I20°С. Нанесение HDEHP осуществляли добавлением чистого экстрагента по каплям при тщательном перемешивании,либо его раствора в хлороформе.Свойства сорбента не меняются длительное время (более I года).

Обогрев колонны осуществляли с помощью термостата или вмонтированного в обогревную рубашку нагревателя с терморегулятором.Дистанционное обслуживание помещенной в защитную камеру колонны обеспечивали системой электромагнитных и стеклянных кранов.

Объём прошедших через колонну растворов определяли по числу капель,регистрируемых электромеханическим счётчиком.Необходимое при концентрировании упаривание элюата производили с помощью быстродействующего циркуляционного испарителя,упаривающего раствор со скоростью поступления.Это позволяло к концу вымывания легких лантанидов получать концентрат в объёме I0-I5 мл.

Для облучения на синхроциклотроне использовали преимущественно металлические эрбий и гадолиний,изготовленные в ГИРЕДМЕТЕ (Москва) с содержанием примесей легких лантанидов не более (2-4).10^{-4}%.При необходимости металлы прокатывали,предварительно отжигая их в вакууме при температуре около I000°С.

Оптимальные условия разделения эрбия (гадолиния) и микроколичеств более легких рзэ были выбраны на основе модельных опытов.Их выполняли с 2г эрбия в присутствии радиоактивных индикаторов.Раствор элемента в HCI упаривали почти досуха,растворяли в 60 мл 0,05н HCI и пропускали через колонну (7 мл/мин). Элюирование легких лантанидов осуществляли 2,9М (0,98М) HCI со скоростью I,4 мл/см^{2}мин.

До начала вымывания макроэлемента из колонны выходит 40 % Tb ,76% Gd и почти полностью более легкие элементы. (В случае гадолиния ≈ 20% Sm , 70% Pm и полностью Nd-La) Процесс разделения макро- и микроколичеств занимает менее I часа (примерно 45-50 минут).

Методика отличается хорошей воспроизводимостью.Это позволяет уверенно производить обработку мишеней по данным модельных опытов.

Концентрирование рзэ из указанного элюата производили без добавления носителя на небольшом количестве силикагеля,который вымывается из колонны.При подщелачивании раствора аммиаком этот силикагель коагулирует и сорбирует рзэ.При добавлении к осадку небольшого количества кислоты(~I мл IМ HCI) рзэ десорбируются и из разбавленного (до 0,2М HCI) раствора адсорбируются катионитом.Разделение препарата по элементам производили на микроколонке с дистанционным управлением с помощью α-оксиизобутирата аммония.Концентрация в сосудах-смесителях составляла : в нижнем - 0,I2М, в среднем - 0,I8М, в резервуаре - I,7М. Препарат из гадолиниевой мишени разделяли с помощью системы с одним смесителем.Концентрация в нем была 0,2М,а в резервуаре - I,2М.

Несмотря на то,что вес редкоземельных мишеней в 2 раза меньше,чем танталовой,а время выделения препаратов заметно больше,радиоактивность элементов значительно возросла: для

тербия – в 2-3 раза, для гадолиния в 6-8 раз и на порядок для других легких лантанидов.

Экстракционная хроматография создает благоприятные условия для выделения дочерних продуктов распада более тяжелого элемента. Более легкий элемент, элюирующийся первым, всегда проявляется чётко, если даже его радиоактивность на 4-5 порядков ниже, чем у элюирующегося позже. Благодаря этому по спаду радиоактивности дочернего диспрозия, выделенного из фракции эрбия через равные промежутки времени, был идентифицирован новый изотоп ^{157}Er с периодом полураспада $(24 \pm {}^{2}_{4})$ мин. Исследования позитронного спектра в фракциях эрбия и гольмия, выделенных на катионитной колонке из мишени, и гольмия, выделенного из фракции эрбия на экстракционной микроколонке, позволили оценить верхний предел периода полураспада ^{156}Er, который не должен превышать 12 мин. В дальнейшем эти результаты подтвердились.

Относительно быстрое разделение на экстракционной колонке макро- и микроколичеств рзэ оказалось чрезвычайно полезным в аналитических целях. В первую очередь этот метод был применен для высокой очистки материала мишени от примесей легких лантанидов и концентрирования примесей при анализе эрбия. Отличие от методики выделения радиоизотопов состояло в использовании при элюировании более разбавленной HCl (2,5 М), соответствующем изменении объёма элюата и более высоком выходе отделяемых примесей ($43 \pm 3\%$ Dy , $78 \pm 7\%$ Tb , $89 \pm 7\%$ Gd). Некоторое увеличение времени разделения большой роли здесь не играет. Достигаемое при этом обогащение примесей до 10^6 раз позволяет при любом окончании анализа повысить его чувствительность на несколько порядков. После разделения концентрата по элементам (на катионитной микроколонке) методом спектрофотометрии с реактивом "арсеназо-I" или комплексометрического титрования с помощью диэтилентриаминпентауксусной кислоты в присутствии арсеназо-Ш в качестве индикатора эквивалентной точки, можно достаточно точно определять содержание примесей порядка $10^{-4}\%$.

Метод был успешно применен при анализе иттрия высокой чистоты на содержание примесей лантанидов от лантана до гольмия. В условиях пониженной загрузки колонны иттрием (≃ 5% ёмкости) выход примесей составлял $55 \pm 5\%$ для гольмия, более 90% для диспрозия и ≃ 100% для всех более легких лантанидов. При выделении примесей из 1г иттрия и спектральном или активационном определении их в пробе, чувствительность анализа повысилась в 50-100 раз по сравнению с прямым определением этими методами.

Ш. Применение метода анионообменной хроматографии для разделения макро- и микроколичеств рзэ

В области рзэ цериевой подгруппы эффективное разделение макро- и микроколичеств элементов может быть осуществлено методом анионообменной хроматографии с использованием в качестве элюента слабокислых водометанольных растворов нитратов. Выделение радиоизотопов из гадолиниевой и неодимовой мишеней весом 0,3г производили на колонне с Дауэкс 1х8 (400 меш, NO_3^--форма, V_0 =15 мл) при элюировании макроэлемента раствором : 80% CH_3OH – 0,3М NH_4NO_3 – 0,01М HNO_3 и 70% CH_3OH – 0,4М NH_4NO – 0,01М HNO_3 соответственно и 0,02М HNO_3 легких лантанидов. При затрате времени на этот процесс около 1 часа выход составлял : из гадолиниевой мишени – 10% европия, 85% самария и полностью всех более легких элементов, из неодимовой – 15% празеодима, 95% церия и ≃ 100% лантана. Содержание макроэлемента в концентрате не превышает 5 мкг, что не мешает дальнейшему катионо –

обменному разделению, которое в первом случае производилось градиентным элюированием, а во втором – ступенчатым изменением концентрации α-оксиизобутирата аммония.

На колонне диаметром 18 мм и высотой 250 мм (V_0 =25 мл) при повышенной удельной загрузке, приводящей к уменьшению выхода европия и самария, успешно выделялись препараты из гадолиниевой мишени весом 1г. Их радиоактивность увеличилась примерно пропорционально весу мишени.

В описанном варианте метод анионообменного разделения использован для концентрирования примесей рзэ при анализе материала мишени. Были также найдены условия для эффективного выделения примесей всех рзэ из элементов цериевой подгруппы. При анализе гадолиния подходящим является элюент состава 85% CH_3OH – 1,5М NH_4NO_3 – 0,01М HNO_3, при анализе неодима – 80% CH_3OH – 0,3М NH_4NO_3 – 0,01М HNO_3. Во всех случаях после выхода из колонки макроэлемента микроколичества вымываются 0,02М HNO_3.

IУ. Получение источников излучения для β-спектроскопии электролитическим осаждением рзэ

Из водных растворов минеральных или органических кислот и их солей при pH ≥ 1,5 рзэ электролитически осаждаются в форме гидроокисей благодаря возникновению в прикатодной области щелочного слоя (pH ≥ 13). В растворе комплексообразователя (после разделения на катионитной микроколонке) рзэ частично присутствуют в форме катионов, которые при электролизе пойдут на катод. Следовательно, возможно осаждение рзэ непосредственно из раствора элюата. Экспериментальная проверка подтвердила это предположение.

В связи с тем, что при прочих равных условиях скорость осаждения сильно зависит от объёма электролита, была сконструирована

микроячейка, в которой электролиз производился из объёма 0,05 – 0,15 мл. Опыты по электроосаждению радиоизотопов рзэ из разбавленных растворов лактата аммония показали, что скорость осаждения и выход увеличиваются с уменьшением концентрации комплексообразователя и увеличением силы тока. Правда, величина силы тока ограничена газовыделением, которое при силе тока более 15 ма может привести к значительному разбрызгиванию раствора. Из 0,05 М лактата аммония за 20 мин (время, приемлемое для изготовления источника) при силе тока 10 ма на платиновой проволоке диаметром 0,1 мм и длиной 10–15 мм осаждается более 90 % рзэ.

Уменьшить концентрацию комплексообразователя в исходном препарате (0,15–0,20 мл с концентрацией лактата аммония от 0,3 М до 0,8 М) до требуемой удается сравнительно легко упариванием его почти досуха 2–3 раза, при добавлении каждый раз по 1–2 капли воды. С целью сокращения времени и уменьшения потерь этот процесс выполняется непосредственно на аноде электролитической ячейки, который выполнен в форме подогреваемой снизу ванночки. Осаждение удовлетворительно идет на самых различных металлах, но заметно лучше на платине. При осаждении на алюминиевую фольгу при плотности тока более 100 ма/см^2 и продолжительности электролиза более 20 мин наблюдается частичное разрушение катода. О хорошем качестве источников говорит то, что разрешение линий в спектре конверсионных электронов в области до 100 Кэв приближается к приборному и в 3–5 раз лучше, чем при использовании источников излучения, приготовленных высушиванием.

У. Получение моноизотопных препаратов и источников излучения

Существенное увеличение эффективности электромагнитного разделения изотопов достигнуто благодаря оригинальной конструкции ионного источника и нового способа загрузки в него препарата разделяемых изотопов.

Радиоактивный элемент осаждается электролитически на полоске вольфрама,которая помещается в ионный источник,выполненный из вольфрама в виде закрываемого цилиндра с узким отверстием для вывода ионов.Благодаря этому при нагревании источника до высокой температуры выход элемента в виде нейтрального пара ограничен,а выход ионов и эффективность разделения составляют для разных элементов 5-40%. Процесс сепарирования длится 5-I5 мин.Метод отличается высокой стабильностью.

Большое значение имеет также метод радиохимического обогащения изотопов,вплоть до получения моноизотопных препаратов.Это относится ко всем тем случаям,в которых имеют место цепочки распада,в том числе и к изотопам,разделенным на масс-сепараторе.Но наиболее часто необходимость в разделении материнских и дочерних изотопов возникает при исследовании смеси многих изотопов какого-либо рзэ.При этом в любом случае получаются препараты с менее сложным изотопным составом,т.е. имеет место обогащение изотопов.Оптимальное время между разделениями нетрудно рассчитать ,исходя из периодов полураспада присутствующих изотопов.

Разделение элементов чаще всего осуществляли на катионитной микроколонке.Если выделяемый элемент имел низкую радиоактивность и был загрязнен материнскими изотопами,его повторно очищали (например,при выделении ^{145}Eu из фракции Tb).Экстракционно-хроматографическим методом особенно удобно выделять дочерние изотопы из более тяжелых рзэ (^{157}Dy из Tb).Методы,основанные на эффекте Сциларда-Чалмерса в комплексных соединениях рзэ были использованы при идентификации изотопов (изомеров) ^{138}Pr ,^{163}Yb ,^{165m}Tm,^{163m}Tm и ^{159}Tm .

УI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Изложенные работы были выполнены,главным образом,в период с I96I по I972 г.г. Все разработки и исследования были всецело направлены на решение задач по "материальному"обеспечению ядерно-спектроскопических исследований изотопов в области рзэ.При этом особое внимание уделялось вопросам радиационной безопасности, надежности работы устройств и приспособлений,воспроизводимости методик.

Описанные методы синтеза нейтронодефицитных изотопов рзэ, выделение их из материала мишени,разделение поэлементно и поизотопно,а также устройства для их осуществления позволяют получать в требуемых для спектроскопических исследований количествах изотопы всех рзэ с периодом полураспада от 30 мин до I года. Уникальные по общей и удельной активности,с высокой радиохимической чистотой,препараты являются основой проведения обширной программы спектроскопических исследований в Отделе ядерной спектроскопии и радиохимии ОИЯИ и сотрудничества с исследовательскими лабораториями институтов СССР,стран-участниц ОИЯИ и некоторых других зарубежных стран.

Выводы

I. Отработана методика определения геометрических параметров внутреннего протонного пучка синхроциклотрона ОИЯИ и исследовано распределение наведенной радиоактивности в материале мишени. На основе этих данных рекомендованы наиболее целесообразная форма мишени и параметры ее установки под пучок.

2. Усовершенствована методика и найдены оптимальные условия выделения суммы рзэ из танталовой мишени с минимальными затратами времени.

Технология обработки мишени приспособлена для дистанционного исполнения с помощью копирующих манипуляторов.

3. Разработаны конструкция полуавтоматической дистанционно-управляемой установки для хроматографического разделения высокоактивных (порядка нескольких г-экв радия) препаратов рзэ и простые защитные приспособления для микроколонки с ручным обслуживанием.

4. Разработана экстракционно-хроматографическая методика относительно быстрого выделения радиоактивных продуктов из эрбиевой и гадолиниевой мишеней весом 2г, позволившая в 2-20 раз увеличить радиоактивность препаратов лантанидов от тербия до лантана. Благодаря ее применению для концентрирования примесей в чистых препаратах лантанидов в 50-100 раз повысилась чувствительность анализа иттрия. Найдены условия и отработана методика проведения анализа материала мишени на содержание примесей легких лантанидов в условиях неспециализированной лаборатории.

5. Найдены рабочие условия и отработана методика получения радиоактивных препаратов легких лантанидов из гадолиниевой (Sm - La) и неодимовой (Pr - La) мишеней, основанная на анионообменном разделении макро- и микроколичеств рзэ с помощью водно-метанольных растворов нитратов, а также методика концентрирования примесей всех рзэ в элементах цериевой подгруппы.

6. Разработаны методика изготовления "тонких" спектрометрических источников излучения путем электролитического осаждения радиоизотопов рзэ из раствора элюата и конструкция электролитической микроячейки для ее осуществления.

7. На основе ионного источника оригинальной конструкции с поверхностной ионизацией разработан высокоэффективный метод получения моноизотопных препаратов. Существенную роль в методе играет подготовка образца к разделению, выполняемая электролитическим осаждением изотопов на вольфрамовой поверхности. Обогащенные или

моноизотопные препараты рзэ с высоким выходом получаются радиохимически разделением с помощью ионообменной и экстракционной хроматографии дочерних и материнских изотопов.

8. Идентифицированы новые изотопы (изомеры) $^{162,163}Yb$, ^{159,162,163m} ^{165m}Tm, $^{156,157}Er$, ^{157}Ho, $^{136,137}Nd$, ^{138}Pr.

Основные материалы диссертации изложены в следующих работах:

1. А.Ф.Новгородов, В.Л.Кочетков, Н.А.Лебедев, В.А.Халкин. "Получение источников излучения для β-спектроскопии электролитическим осаждением редкоземельных элементов" Радиохимия, 6, 1(1964), 73
2. Э.Херрманн, Х.Гроссе-Рюкен, Н.А.Лебедев, В.А.Халкин. "Выделение нейтронодефицитных изотопов элементов цериевой подгруппы редких земель из эрбия, облученного протонами 680 Мэв" Радиохимия, 6, 6 (1964), 756.
3. Н.С.Толстой, Н.А.Лебедев, В.А.Халкин. "Микрохроматографическая колонка с дистанционным управлением" Радиохимия, 7, 1(1965), 115
4. Э.Херрманн, Х.Гроссе-Рюкен, Ю.Босхольм, Н.А.Лебедев, В.А.Халкин. "Концентрирование примесей редкоземельных элементов в чистых препаратах редких земель методом распределительной хроматографии". Тезисы доклада и доклад Е-93 на XX конгрессе JUPAK, СССР, Москва (1965)
5. М.Г.Земскова, Н.А.Лебедев, Ш.Г.Меламед, О.Ф.Саункин, Г.В.Сухов, В.А.Халкин, Э.Херрманн, Г.И.Шманенкова. "Применение экстракционной хроматографии для повышения чувствительности анализа иттрия на содержание примесей редкоземельных элементов". Зав.лабор., 33, 6 (1967), 667.
6. Н.А.Лебедев, Н.С.Толстой. "Установка для хроматографического разделения элементов в высокой радиоактивностью" Радиохимия, 12, 1(1970), 112.
7. Ф.Молнар, Н.А.Лебедев, "Получение нейтронодефицитных изотопов

редкоземельных элементов из гадолиниевой и неодимовой мишеней, облученных протонами с энергией 680 Мэв"Препр .ОИЯИ 6-3955(1968) Дубна.

8. Н.А.Лебедев."Радиационнозащитное оборудование хроматографической микроколонки" Сообщение ОИЯИ 6-4640(1969),Дубна

9. Ф.Молнар,Н.А.Лебедев."Концентрирование примесей редкоземельных элементов при анализе элементов цериевой подгруппы методом анионообменной хроматографии " ЖАХ,24,8(1969),1152

10.Г-Ю.Байер,Н.А.Лебедев,А.Пиотровски,В.И.Райко,Х.Тыррофф, В.А.Халкин,Э.Херрманн. "Способ получения короткоживущих радиоактивных моноизотопных препаратов редкоземельных элементов". Бюлл. ОИПОТЗ,№ 9, с.127 (1972).

11. Ж.Т.Желев,В.Г.Калинников,А.В.Кудрявцева,Н.А.Лебедев, С.П.Макаров,Г.Музиоль,Э.Херрманн. "Новые изотопы ^{157}Ег, ^{156}Ег и ^{157}Но". Препринт ОИЯИ Р-2198 (1965) Дубна; Ядерная физика, 2, 5, 956 (1965).

Работы[2, 6, 7, 11]докладывались на совещаниях по ядерной спектроскопии и структуре ядра, работа[4]докладывалась на XX конгрессе JUPAC .

По работе[10]выдано авторское свидетельство на изобретение № 331296.

Рукопись поступила в издательский отдел
13 июня 1973 года.