

Б-182

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

J. Inorg. & Nucl. Chem. 1969, v.31
N7, p. 2135-2140



P12 - 3887

Г.Ю.Байер, В.А.Халкин, Х.Гроссе-Рюкен,
Г.Пфреппер

БЫСТРЫЕ РАДИОХИМИЧЕСКИЕ РАЗДЕЛЕНИЯ,
ОСНОВАННЫЕ НА ЭФФЕКТЕ
СЦИЛЛАРДА-ЧАЛМЕРСА В КОМПЛЕКСАХ
ЛАНТАНИДОВ С ПОЛИАМИНОКАРБОНОВЫМИ
КИСЛОТАМИ

II. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
ЛАНТАНИДОВ С ДИЭТИЛЕНТРИАМИНПЕНТАУКСУСНОЙ
КИСЛОТОЙ (ДТПА), ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В КАЧЕСТВЕ
МИШЕНЕЙ ДЛЯ ОБЛУЧЕНИЯ ПРОТОНАМИ
С ЭНЕРГИЕЙ 660 МЭВ

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ

1968

P12 - 3887

Г.Ю.Байер, В.А.Халкин, Х.Гроссе-Рюкен,
Г.Пфреппер

4361/2 mp
БЫСТРЫЕ РАДИОХИМИЧЕСКИЕ РАЗДЕЛЕНИЯ,
ОСНОВАННЫЕ НА ЭФФЕКТЕ
СЦИЛЛАРДА-ЧАЛМЕРСА В КОМПЛЕКСАХ
ЛАНТАНИДОВ С ПОЛИАМИНОКАРБОНОВЫМИ
КИСЛОТАМИ

II. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
ЛАНТАНИДОВ С ДИЭТИЛЕНТРИАМИНПЕНТАУКСУСНОЙ
КИСЛОТОЙ (ДТПА), ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В КАЧЕСТВЕ
МИШЕНЕЙ ДЛЯ ОБЛУЧЕНИЯ ПРОТОНАМИ
С ЭНЕРГИЕЙ 660 МЭВ

Направлено в Journal of Inorganic and Nucl. Chemistry



Schnelle radiochemische Trennoperationen auf der Grundlage von Szilard-Chalmers-Effekten bei Komplexen der Lanthaniden mit Polyaminokarbonsäuren
II. Verwendung von Komplexverbindungen der Lanthaniden (SE) mit Diäthylentriaminpentaessigsäure (DTPA) als Target zur Bestrahlung mit 660 MeV-Protonen

In dieser Arbeit wird eine neue Methode zur schnellen Gewinnung von Präparaten kurzlebiger neutronendefiziter Nuklide der Lanthaniden (SE) beschrieben. Dabei werden feste Komplexverbindungen der SE mit Diäthylentriaminpentaessigsäure (DTPA) als Target zur Bestrahlung mit 660 MeV-Protonen eingesetzt. Das Targetmaterial hat bei 110°C getrocknet die Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_2 \text{SE} \text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_5\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, die entsprechende Dy-Verbindung enthält 26,0% Dy-Metall.

Zur Bestrahlung wurden jeweils 0,2-1g Target eingesetzt. Je nach Aufgabenstellung betrug die Expositionszeit 5 bis 50 Minuten. Die Bestrahlung erfolgte in einer Teflonkapsel, die mittels einer Rohrpost in den Protonenstrahl und zurück befördert wurde. Der bestrahlte Komplex wird schnell in Wasser gelöst, die Spallationsprodukte, die sich in nichtkomplexierter Ionenform als SE^{3+} stabilisieren, werden zusammen mit der radiolytisch entstandenen Trägermenge an einem Kationenaustauscher (Dowex 50 x 8) sorbiert und so vom Targetmaterial abgetrennt. Das summarische Präparat wird durch eine selektive Chromatografie mit α -Hydroxyisobuttersäure bei pH=4,75 getrennt. Die gewünschte reine SE-Fraktion liegt 15-20 Minuten nach Bestrahlungsende messfertig vor.

Radiolyse und Retention wurden untersucht. Abb.1 zeigt die prozentuale Zersetzung des Komplexes in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit. Die Intensität des Strahles betrug dabei $\text{ca. } 6 \times 10^{11}$ Protonen $\text{cm}^{-2}\text{sek}^{-1}$. Die summarische Retention bei sofortiger Aufarbeitung des Targets beträgt $(20 \pm 5)\%$. Daraus ergeben sich Anreicherungsfaktoren von über 100.

Die Wahl des Targetelementes hat einen wesentlichen Einfluss auf die Qualität des Ergebnisses. Abb.2 und 3 zeigen zwei Chromatogramme, die bei einheitlicher Aufarbeitung (zur ^{145}Gd -Gewinnung) eines 0,5g Er-DTPA- (Abb.2) bzw. 0,5 g Dy-DTPA-Targets (Abb.3) erhalten wurden. Für die chromatografische Trennung wie auch für die Erhöhung der Ausbeute an kurzlebigen Nukliden eines Elementes ist es günstig, wenn die Ordnungszahl des Targetelementes 3-5 Einheiten höher liegt. Deshalb ist für die ^{145}Gd -Gewinnung das Dy-DTPA-Target ungeeignet.

Die mit dieser Methode gewinnbaren Aktivitäten kurzlebiger neutronendefiziter Nuklide der SE reichen aus zur Messung ihrer γ -Spektren auf Ge(Li)-Spektrometern, auch für den hochenergetischen Bereich.

1. Введение

Реакции глубокого расщепления тантала и металлов редкоземельной группы протонами с энергией 660 Мэв являются обычными методами получения нейтрондефицитных изотопов лантанидов в ОИЯИ/1,2,3/. После облучения в мишенях содержится большое количество радиоактивных изотопов различных элементов, исследование которых методами ядерной спектроскопии возможно только после проведения радиохимической очистки. Разработанные в настоящее время химические операции выделения отдельных редкоземельных элементов (р.э.э.) из мишени требуют для своего выполнения 1-2 часа и предназначены для выделения изотопов с периодом полураспада более получаса. Чтобы сделать доступными для измерений изотопы, у которых $T_{1/2} < 30$ минут и нет долгоживущих предшественников, необходимо ускорить в несколько раз радиохимическую процедуру.

Продолжительность химической методики определяется, во-первых, временем, необходимым для отделения суммарного препарата радиоактивных р.э.э. от материала мишени и, во-вторых, временем, нужным для разделения этой суммы на отдельные элементы с помощью селективной хроматографии. Сокращение первой операции, по нашему мнению, могло бы дать наиболее существенный выигрыш во времени.

В 1953 году Герр/4/ предложил использовать эффект Сцилларда-Чалмерса во фтолацианиновых комплексах редкоземельных элементов для быстрых отделений продуктов (α, γ) - реакций от материала мишени. При облучении фтолацианинов Er , Dy , Gd и некоторых других р.э.э. нейтронами, полученными с помощью электростатического генератора, ему удалось получить фактор обогащения $> 10^4$. Поэтому в первых опытах, проведенных в Дубне на выведенном из синхроциклотрона пучке

протонов с энергией 660 Мэв, в качестве мишени использовался фталоцианин диспрозия. Поскольку соединение плохо растворимо в органических растворителях и практически не растворяется в воде, для облучения использовали суспензию с размером частиц 0,5 – 1,5 мк в водном 0,1 М растворе NH_4Cl . Перешедшие в раствор продукты ядерных реакций менее чем за минуту удается отделить фильтрацией от материала мишени. Полученный препарат удобен для дальнейшей селективной хроматографии. Таким образом, уже эти первые результаты показали принципиальную пригодность эффекта отдачи для быстрых разделений продуктов ядерных реакций глубокого расщепления и материала мишени. Однако из-за малого перехода в раствор образовавшихся изотопов и низкой радиационной устойчивости фталоцианиновых комплексов вообще и диспрозия в частности, фактор обогащения не превышал 10. Следовательно, необходимо было подобрать другой комплексообразователь, дающий устойчивые соединения с р.э.э., удобные для использования в качестве материала мишени.

Объектом исследования мы избрали диэтиленetriаминпентауксусную кислоту (ДТПА) с которой, судя по имеющимся литературным данным^{/5/}, р.э.э. образуют в водных растворах наиболее устойчивые хелатные комплексы. Ценным свойством комплексов р.э.э. с ДТПА является медленная кинетика изотопного обмена^{/6,7/}. Это позволило нам ранее успешно использовать их для быстрых разделений генетически связанных изомерных и изобарных пар лантанидов на основе эффекта Сцилларда-Чалмерса^{/8/}. При выполнении работы^{/8/} выяснилось, что даже при сравнительно высокой, более 5 мсi , радиоактивности исходного препарата, загрязнение дочерних изотопов материнской радиоактивностью не велико $\approx 0,2\%$. Этот результат указывал на относительно высокую радиационную устойчивость хелатных комплексов лантанидов с ДТПА. Следовательно, можно было надеяться на получение хороших результатов при использовании соединений р.э.э. с ДТПА в качестве мишеней.

2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез комплексных соединений р.э.э. с ДТПА

0,021 г-моль свежесаженной гидроокиси любого лантанида тщательно промывали водой и осадок растворяли при нагревании в 200 мл

0,1M раствора ДТПА, нейтрализованного аммиаком до pH 8-9. Охлажденный раствор фильтровался, разбавлялся до 500 мл и пропускался через колонку ($l = 15$ см, $\phi = 10$ мм), заполненную катионитом в NH_4^+ - форме, для того, чтобы полностью выделить из раствора не связанные комплексобразователем ионы р.э.э. Полученный прозрачный раствор упаривался до начала кристаллизации и охлаждался. При добавлении к насыщенному раствору ацетона синтезированный комплекс выпадал практически полностью в виде маслообразного продукта. После двух-, трехкратной промывки ацетоном он переходил в кристаллическую форму. Соединение сушилось на воздухе при комнатной температуре. Синтезированный таким методом комплекс (Ду-ДТПА) содержал по данным проведенного нами анализа 26,0% металла. При 110°C полученное соединение имеет формулу $(\text{NH}_4)_2 \text{La C}_{14} \text{H}_{18} \text{N}_5 \text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

2.2. Облучение и обработка мишени

Облучения комплексонатов проводились выведенным из синхроциклотрона пучком протонов с энергией частиц 660 Мэв и интенсивностью пучка $6 \cdot 10^{11}$ протонов/см² сек. Для облучения брали 0,2-1 г сухого соединения, упакованного в капсулу из тефлона или органического стекла. Капсула с помощью пневмопочты помещалась в протонный пучок и после облучения транспортировалась обратно в химическую лабораторию меньше чем за 10 сек. В зависимости от физической задачи продолжительность экспозиции колебалась от нескольких минут до часа. Облученное соединение практически мгновенно растворялось в воде, взятой из расчёта 25 мл на грамм комплекса^{x/}. Растворение проводилось в присутствии 10 мг смолы Дауэкс 50 x 8 с размером зерна 12 ± 2 мк. Продолжительность сорбции ионов р.э.э. составляла две минуты. После центрифугирования катионит дважды промывался водой и смола переносилась в микрохроматографическую колонку $l = 90$ мм и $\phi = 2$ мм, заполненную смолой Дауэкс 50 x 8, 12 ± 2 мк в NH_4^+ - форме. Суммарный радиоактивный препарат лантанидов был обычно

^{x/} При меньших количествах воды повышается концентрация ионов NH_4^+ в растворе, что отрицательно сказывается на последующей сорбции р.э.э. сульфокатионитом.

готов для селективной хроматографии через 6–7 минут после конца облучения. Элюирование р.з.э. из колонки проводилось α -гидроксиизобутиратом аммония с pH 4,75 со скоростью 2 капли/мин (0,06–0,08 мл/мин). Концентрация комплексообразователя в элюенте подбиралась так, чтобы искомый элемент вымывался в интервале от 15–ой до 25–ой капли/9/.

2.3. Определение радиолитического разрушения комплексов и ретенции

Степень радиолитического разрушения комплекса протонным пучком в зависимости от продолжительности экспозиции была определена для Dy –ДТПА. Точная навеска этого соединения (0,30 г) облучалась в течение 15 – 50 минут при строгом соблюдении геометрии облучения. Мишень растворялась в 10 мл воды и продукты радиолиза и ядерных реакций, находящиеся в ионном состоянии, отделялись от материала мишени при фильтрации раствора через колонку $l = 50$ мм, $\phi = 5$ мм, заполненную смолой Дауэкс 50 x 8, 100 меш, в NH_4^+ – форме. Из колонки сорбировавшиеся элементы вымывались 4М HCl. Эффлюент упаривался почти досуха, нейтрализовался NH_4OH и в этом растворе титрованием 10^{-3} М раствором ДТПА в присутствии Арсеназо III /10/ определялось количество диспрозия, образовавшегося при радиолизе.

Поскольку хелатные комплексы всех лантанидов с ДТПА имеют близкие значения констант устойчивости, мы предполагали, что с точки зрения радиолитической стабильности они подобны. Поэтому радиолиз других соединений р.з.э. с ДТПА не изучался.

Для определения величины ретенции измерялись относительные радиоактивности р.з.э. в растворе материала мишени до и после фильтрации его через катионитную колонку. Ретенция отдельных элементов не определялась.

3. Обсуждение результатов

Зависимость относительного радиолитического разрушения комплексаната диспрозия от продолжительности облучения показана на рис. 1.

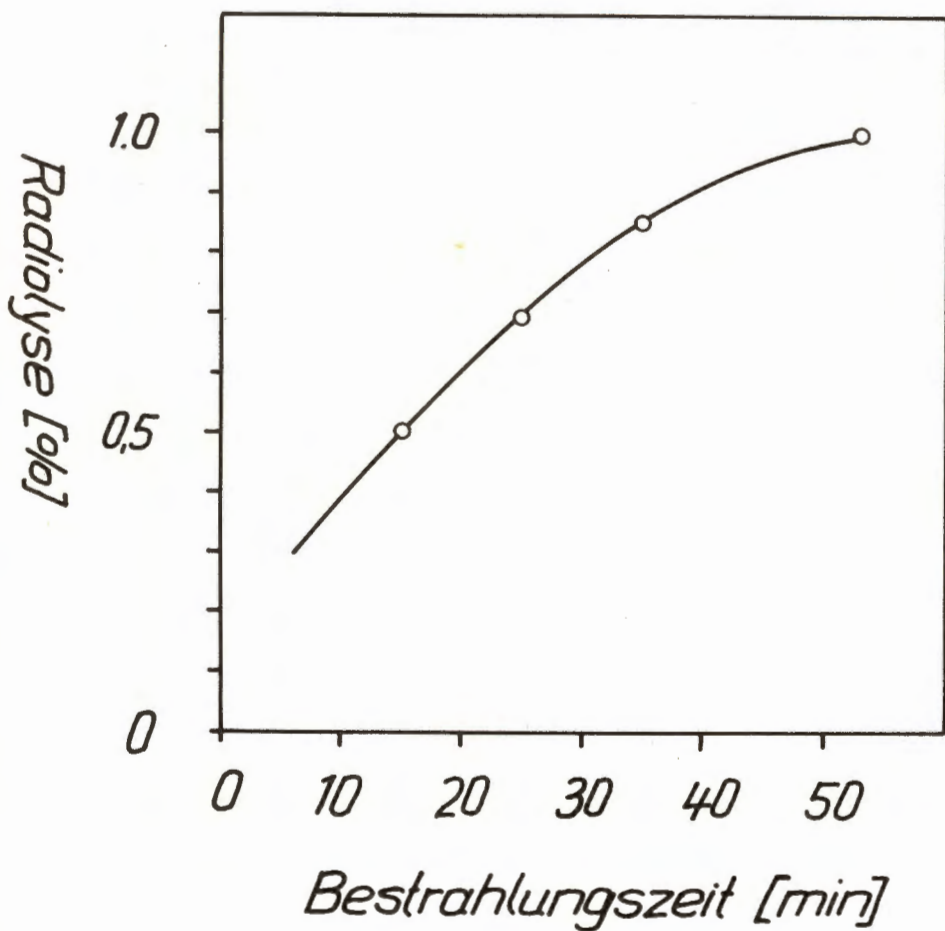


Рис. 1. Зависимость радиолитического разрушения комплекса Ду-ДТПА от продолжительности облучения его протонами с энергией 660 Мэв при интенсивности выведенного из ускорителя пучка частиц $6 \cdot 10^{11}$ протонов $\text{см}^{-2} \text{сек}^{-1}$.

Из полученных данных следует, что даже при экспозициях порядка часа не более 1% диспрозия будет находиться в ионной форме в растворе мишени. Быстрое разделение радиоактивных р.э.э. на микрохроматографической колонке $\phi = 2$ мм и $l = 100$ мм удается провести успешно только в том случае, если макропримесь одного из лантанидов (в нашем случае диспрозия) не превышает 2 мг. Такое количество элемента в ионной форме, как видно из рисунка 1, образуется при облучении 1 г комплекса в течение 40 мин.

В наших экспериментах мы не обнаружили какой-либо зависимости ретенции от продолжительности облучения. При всех экспозициях в интервале от 15 до 50 минут ретенция была меньше 25%.

Имеющийся экспериментальный опыт показывает/11,12/, что для получения короткоживущих изотопов нужного элемента лучше всего облучать элемент с атомным номером Z на 3-5 единиц выше, чем у исследуемого. Такая разница по Z также облегчает и проведение быстрых разделений с помощью селективной хроматографии. На рис. 2 и 3 показаны результаты разделения Tb , Gd , Eu и Sm , образовавшихся в реакциях расщепления Eg и Dy , связанных в комплексы с ДТПА. Очевидно, что в первом случае результаты лучше.

Разработанная методика применялась для получения препаратов, содержащих ^{145}Gd ($T_{1/2} = 25$ мин), ^{140}Sm ($T_{1/2} = 13,7$ мин) и ^{141}Sm ($T_{1/2} = 22$ мин)/13,14/. Облучение 0,5 г комплексов эрбия или диспрозия в течение 20-25 минут позволяло выделять препараты, радиоактивность которых была вполне достаточна для измерений на гамма-спектрометрах с $Ge(Li)$ - детекторами в диапазоне энергий гамма-квантов до 3 Мэв. На всю радиохимическую подготовку препаратов к измерениям затрачивалось не более 20 минут. В этой серии опытов фактор обогащения суммарного препарата радиоактивных р.э.э., рассчитанный на основе полученных нами данных о ретенции и радиолитическом разрушении материала мишени, превышал 100.

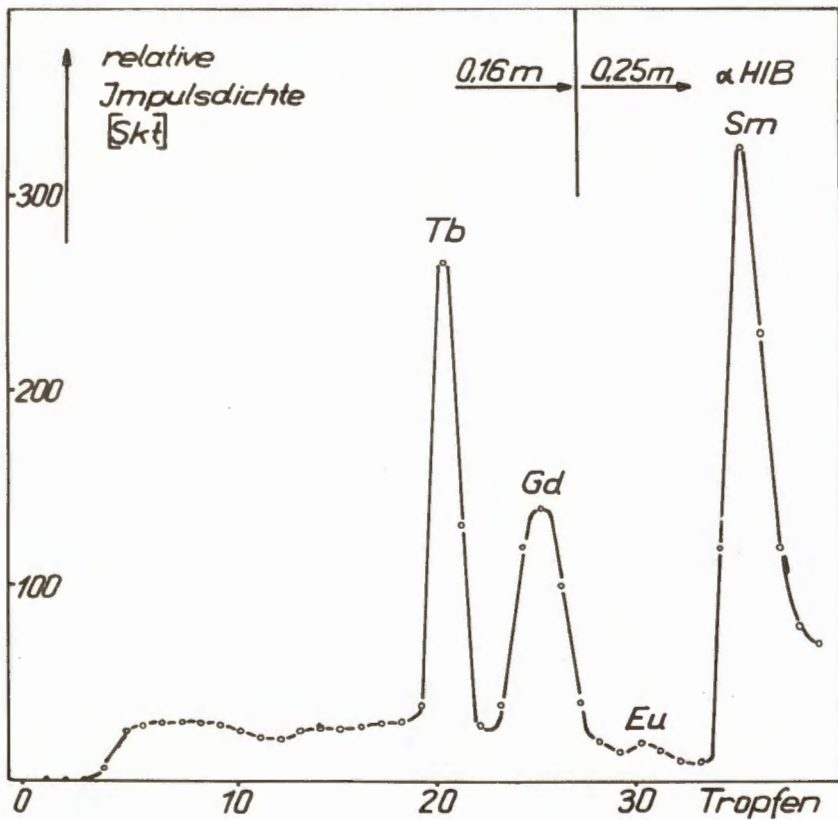


Рис. 2. Разделение Tb, Gd, Eu и Sm, образовавшихся при облучении Er - ДТПА протонами высоких энергий и отделенных от материала мишени на основе эффекта Сцилларда-Чалмерса. Колонка Дауэкс 50 - х 8, 12 ± 2 мк NH_4^+ - форма, $\phi = 2$ мм, $l = 100$ мм, α - гидроксизобутират аммония рН 4,75.

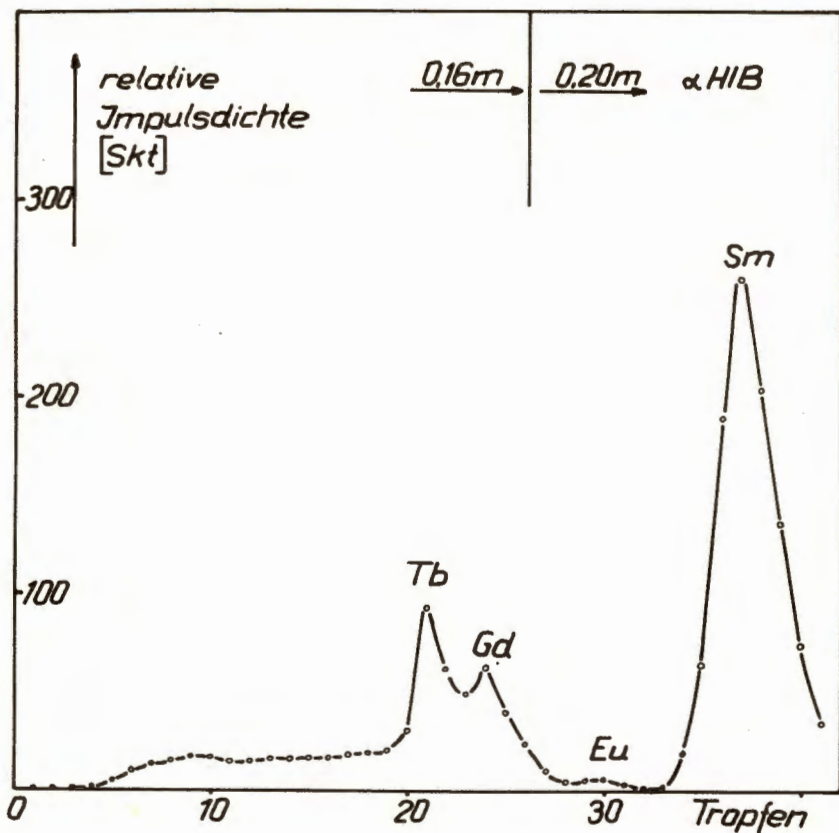


Рис. 3. Разделение Tb, Gd, Eu и Sm, образовавшихся при облучении Ду -ДТПА протонами высоких энергий и отделенных от материала мишени на основе эффекта Сцилларда-Чалмерса. Колонка Дауэкс 50 x 8, 12 ± 2 мк NH_4^+ - форма, $\phi = 2$ мм, $l = 100$ мм
 α - гидрооскибутират аммония pH 4,75.

В ы в о д ы

Облучение хелатных комплексов р.э.э. с ДТПА выведенным пучком протонов с энергией 660 Мэв и интенсивностью $6 \cdot 10^{11}$ протонов $\text{см}^{-2}\text{сек}^{-1}$ приводит к относительно небольшим - порядка 1% час^{-1} радиолитическим разрушениям соединений. Более 75% радиоактивных изотопов р.э.э., образовавшихся в реакциях глубокого расщепления, после растворения мишени в воде имеют ионную форму и быстро выделяются из раствора сорбцией на катионите. Разделение суммарного препарата на отдельные элементы проводится с помощью селективной хроматографии.

Разработанная методика позволяет существенно сократить время, требующееся для радиохимических операций, и делает доступными для измерений изотопы р.э.э. с $T_{1/2} \approx 10$ минут.

Л и т е р а т у р а

1. В.И.Барановский, А.Н.Мурин. Известия АН СССР сер. физ. 25 7, 882 (1961).
2. Э. Геррманн, Х.Гроссе-Рюкен, Н.А.Лебедев, В.А.Халкин. Радиохимия 6, /6/, 756 (1964).
3. Ф.Молнар, А.Хорват, В.А.Халкин, В.А.Волков. Радиохимия 8 /2/, 183 (1966)
4. W.Herr. *Angew. Chem.*, 65, 303 (1953).
5. T.Moeller, D.F.Martin, L.C.Thompson, R.Ferrus, G.R.Feistel, W.J.Randall. *Chemical Reviews* 65 (1), 1, (1965).
6. R.H.Betts, O.F.Dahlinger, D.M.Munro. *Proceedings of the first UNESCO-International Conference Paris 1957 Volume II*, 326 (1958).
7. P.Glentworth, B.Wiseall. *Symposium of Chemical Effects Associated with Nuclear and Radioactive Transformation Vienna 1964 IAEA II*, 483 (1965).

8. Г.Ю.Байер, В.А.Халкин, Х.Гроссе-Рюкен. Препринт ОИЯИ Р12-3886, Дубна 1968.
9. M.Vobecky, A.Mastalka, Collection Czechoslov. Chem. Comm., 28 (3), 709 (1963).
10. E.Herrmann. Dissertation TU Dresden - DDR (1966).
11. В.И.Барановский, А.Н.Мурин, Б.К.Преображенский. Радиохимия 4, 470 (1962).
12. А.И.Лаврухина, Р.И.Кузнецова, Г.М.Колосов, В.В.Малышев. Препринт ОИЯИ Р6-3036, Дубна 1967.
13. R.Arlt, G.J.Beyer, G.Musiol, L.K.Peker, G.Pfrepper, H.Strusny. "The Decay of ^{145}Gd ..." International Symposium über Kernstruktur Dubna - UdSSR (1968).
14. Р.Арлт, Г.Ю.Байер, Г.Музюль, Л.К.Пекер, Г.Пфреппер, Х.Штрусный, Д.Христов. Препринт ОИЯИ Р6-3540, Дубна 1967.

Рукопись поступила в издательский отдел
22 мая 1968 года.