

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА



14/01-74

Б-182

P12 - 7758

2370/2-74

Г.Ю.Байер, Э.Херрманн, В.А.Халкин

ХИМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ, СВЯЗАННЫЕ
С РАЗЛИЧНЫМИ ПРОЦЕССАМИ РАДИОАКТИВНОГО
РАСПАДА ИЗОТОПОВ ЦЕРИЯ В КОМПЛЕКСАХ
С ПОЛИАМИНО-ПОЛИКАРБОКСИЛЬНЫМИ
ХЕЛАТИРУЮЩИМИ ЛИГАНДАМИ

1974

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ

P12 - 7758

Г.-Ю.Байер, Э.Херрманн, В.А.Халкин

ХИМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ, СВЯЗАННЫЕ
С РАЗЛИЧНЫМИ ПРОЦЕССАМИ РАДИОАКТИВНОГО
РАСПАДА ИЗОТОПОВ ЦЕРИЯ В КОМПЛЕКСАХ
С ПОЛИАМИНО-ПОЛИКАРБОКСИЛЬНЫМИ
ХЕЛАТИРУЮЩИМИ ЛИГАНДАМИ

*Направлено в Journal of Inorg.
Nucl. Chemistry*

1. Введение

Радиоактивные изотопы редкоземельных элементов /РЗЭ/ чрезвычайно удобны для исследований химических форм стабилизации их дочерних атомов, поскольку свойства трехвалентных ионов соседних лантанидов практически одинаковы. В системах, содержащих полиаминополикарбокисильные комплексы РЗЭ, наиболее детально изучались процессы стабилизации ^{144}Pr и ^{143}Pr 1-4, образующихся при β^- -распаде ^{144}Ce и ^{143}Ce , связанных в комплексы с этилендиаминтетраацетат /ЭДТА/ и диэтилентриаминпентаацетат /ДТПА/ - ионами. Было показано, что благодаря в основном большей доле конвертируемых гамма-переходов при снятии возбуждения с дочернего ядра для ^{143}Pr более вероятна стабилизация в ионной форме, чем для ^{144}Pr .

Мы продолжили эти исследования, включив в них системы с ^{137}Ce , ^{135}Ce и ^{134}Ce . Первый изотоп интересен тем, что в результате высококонвертированного /88%/ изомерного перехода /254 кэВ/ образуется радиоактивный изотоп церия в основном состоянии. Распад ^{135}Ce и ^{134}Ce идет путем К-захвата с образованием ^{135}La и ^{134}La . Причем ^{135}Ce имеет более сложную схему распада с целым рядом интенсивных γ -переходов /5/.

2. Экспериментальная часть

2.1. Система $^{144}\text{Ce}/^{144}\text{Pr}$.

Стандартный раствор $^{144}\text{CeIII}$ в 10^{-2} М НСІ приготавливали из стандартного препарата, полученного через контору "Изотоп". Препарат предварительно очищали экстракцией $^{144}\text{Ce IV}$ в ди/2-этилгексил/ортофосфорную кислоту /Д2ЭГФК/ ^{16/}. Стандартные растворы CeCl_3 (рН=3), ЭДТА и ДТПА /рН=8) / были сантимольными. Их концентрации точно определялись прямым титрованием в растворах ацетатного буфера с арсеназо III в качестве индикатора ^{17/}. Требующиеся по условиям экспериментов значения рН устанавливались с помощью IM буферных растворов $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$.

Аликвотную часть стандартного раствора ^{144}Ce переносили в кварцевую колбу и туда же последовательно добавляли:

- а/ 0,10 мл 10^{-2} М раствора ЭДТА или ДТПА,
- б/ 0,08 мл 10^{-2} М раствора CeCl_3 ,
- в/ 0,1 мл аммиачного буфера,
- г/ 9,6 мл воды.

Полученный раствор (рН \approx 8), содержащий избыток комплексообразователя, термостатировался при 25°C , и к нему добавляли, быстро и при энергичном перемешивании, 0,12 мл 10^{-2} раствора CeCl_3 . С этого момента начинали отсчитывать период накопления (Δt) дочернего элемента в ионной форме. Обычно Δt было равно двум периодам полураспада дочернего изотопа. Для ^{144}Pr $\Delta t = 35$ мин. Количество накопившихся за это время дочерних ядер составляло 75% от равновесного. Во время накопления раствор энергично перемешивали с 0,5 г катионита Дауэкс 50х8, 60 меш в NH_4^+ -форме, который затем быстро, в течение нескольких секунд, отфильтровывали, промывали водой и ацетоном. Модельные опыты показали, что в этих условиях ионы трехвалентных лантанидов практически полностью ($\geq 98\%$) сорбируются смолой.

Радиоактивность ^{144}Pr измерялась непосредственно на сухой смоле. Снимались кривые распада дочерних ядер, которые потом экстраполировались к моменту окончания

накопления $t_{1/2}$ /. На смоле же, в тождественных геометрических условиях определяли относительную радиоактивность аликвотных объемов стандартного раствора ^{144}Ce . Пропорциональным счетчиком VA-Z-520 /"Месс-электроник", Дрезден/ регистрировалась только жесткая компонента β^- -излучения ^{144}Pr . Результаты измерений служили для расчета доли ^{144}Pr , стабилизировавшегося в форме свободных ионов, после распада атомов ^{144}Ce , связанных в хелатный комплекс.

2.2. Система $^{134}\text{Ce} / ^{134}\text{La}$

Изотоп ^{134}Ce получался в ядерных реакциях расщепления гадолиния протонами с энергией 660 МэВ. Облучения проводились на внутреннем пучке синхроциклотрона Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ. Радиоактивный церий отделялся от материала мишени анионообменным методом, а от микроколичеств других, более легких, чем гадолиний, лантанидов - катионообменной хроматографией⁸. Через неделю после облучения гадолиния радиоактивность цериевого препарата была связана практически лишь с распадом ^{134}Ce и ^{134}La . Перед приготовлением стандартного раствора радиоцерия препарат дополнительно очищали экстракцией Ce IV в ДЭЭГФК^{6/}. Отделение ^{134}La в ионной форме проводили так же, как это описано в разделе 2.1. Благодаря жесткому позитронному излучению $E_{\beta^+} = 2,7 \text{ МэВ}$ идентификация ^{134}La трудностей не представляла. Методически измерения проводились так же, как и для ^{144}Pr .

2.3. Система $^{137m}\text{Ce} / ^{137g}\text{Ce}$

Изотоп ^{137m}Ce получали при облучении лантана протонами с энергией 120 МэВ на внутреннем пучке синхроциклотрона ЛЯП ОИЯИ. В ядерной реакции $\text{La}(p, n)\text{Ce}$ относительный выход ^{137m}Ce был при $E_p = 120 \text{ МэВ}$ су-

Таблица 1
 Основные характеристики нуклидов ^{15/}, представленных
 в работе

Материнский изотоп	$T_{1/2}$	Дочерний изотоп	$T_{1/2}$	Основные характеристи- ки материнского изото- па
^{144}Ce	284 дн.	^{144}Pr	17,3 мин	76% чистый β^- -распад 24% $\beta^- + \gamma$ -распад 11% внутр. конверсия
^{143}Ce	33 час	^{143}Pr	13,6 дн.	$\beta^- + \gamma$ -распад 74% внутр. конверсия
^{137m}Ce	34,4 час	^{137g}Ce	9,0 час	99,6% IT(254 кэВ) 88% внутр. конверсия
^{135}Ce	17,2 час	^{135}La	19,5 час	100% EC + γ 90% внутр. конверсия от γ
^{134}Ce	72 час	^{134}La	6,7 мин	100% EC без гамма-излучения

щественно выше, чем при расщеплении гадолиния прото-
нами с $E_p = 660 \text{ МэВ}$.

Церий в четырехвалентном состоянии отделяли от лантана и других продуктов ядерной реакции сорбцией его из 9M HNO_3 на экстракционно-хроматографической колонке с Д2ЭГФК и последующим змывыванием 6M HNO_3 после восстановления с H_2O_2 . Полученный препарат содержал макроколичества стабильных изотопов церья, поскольку его примеси в металлическом лантане было около $0,1\%$. Через двое суток в препарате радиоцерия, кроме ^{137}Ce , были значительные количества ^{135}Ce , ^{134}Ce и следы ^{133}Ce и ^{132}Ce /рис. 1/. Церий в исходном препарате, содержащем примерно по $0,5 \text{ мКи } ^{137\text{m}}\text{Ce}$ и ^{137}Ce , связывался в комплекс с ДТПА, в раствор подготавливался к опыту так, как об этом рассказано в 2.1. Интервал накопления дочерних атомов в системе $^{137\text{m}}\text{Ce} / ^{137}\text{Ce}$ был от 1 до 6 час. Элементы в ионной форме сорбировали на катионите *Дауэкс* $50 \times 8 / 400 \text{ меш}$, NH_4^+ -форма/, при фильтрация раствора через колонку $5 \text{ мм} \times 30 \text{ мм}$. Фильтрат использовали для повторных определений: к нему добавляли стандартный раствор 10^{-2}M CeCl_3 до концентрации $\text{Ce}^{3+} \approx 10^{-4}\text{M}$, отбирали аликвоту для определения радиоактивности материнских изотопов и контроля pH и, после соответствующего времени накопления, вновь выделяли катионную фракцию РЗЭ. Смола, на которой были сорбированы незакомплексованные ионы лантанидов, промывалась водой и передавалась на измерения гамма-спектров с помощью $\text{Ge}(\text{Li})$ -детектора и амплитудного анализатора импульсов "Тензор". Коррекцию мертвого времени при измерениях проводили с помощью включения в радиометрическую схему импульсного генератора, выполнявшего функцию монитора времени. При тождественных условиях измерений определялись гамма-спектры аликвот исходных растворов, содержавших материнские изотопы. Измерение препаратов продолжалось не менее трех суток. Полученные гамма-спектры служили для расчета относительной радиоактивности дочерних изотопов в ионной и закомплексованной формах в момент окончания интервала накопления t_2 . Обработка результатов выполнялась с помощью ЭВМ по

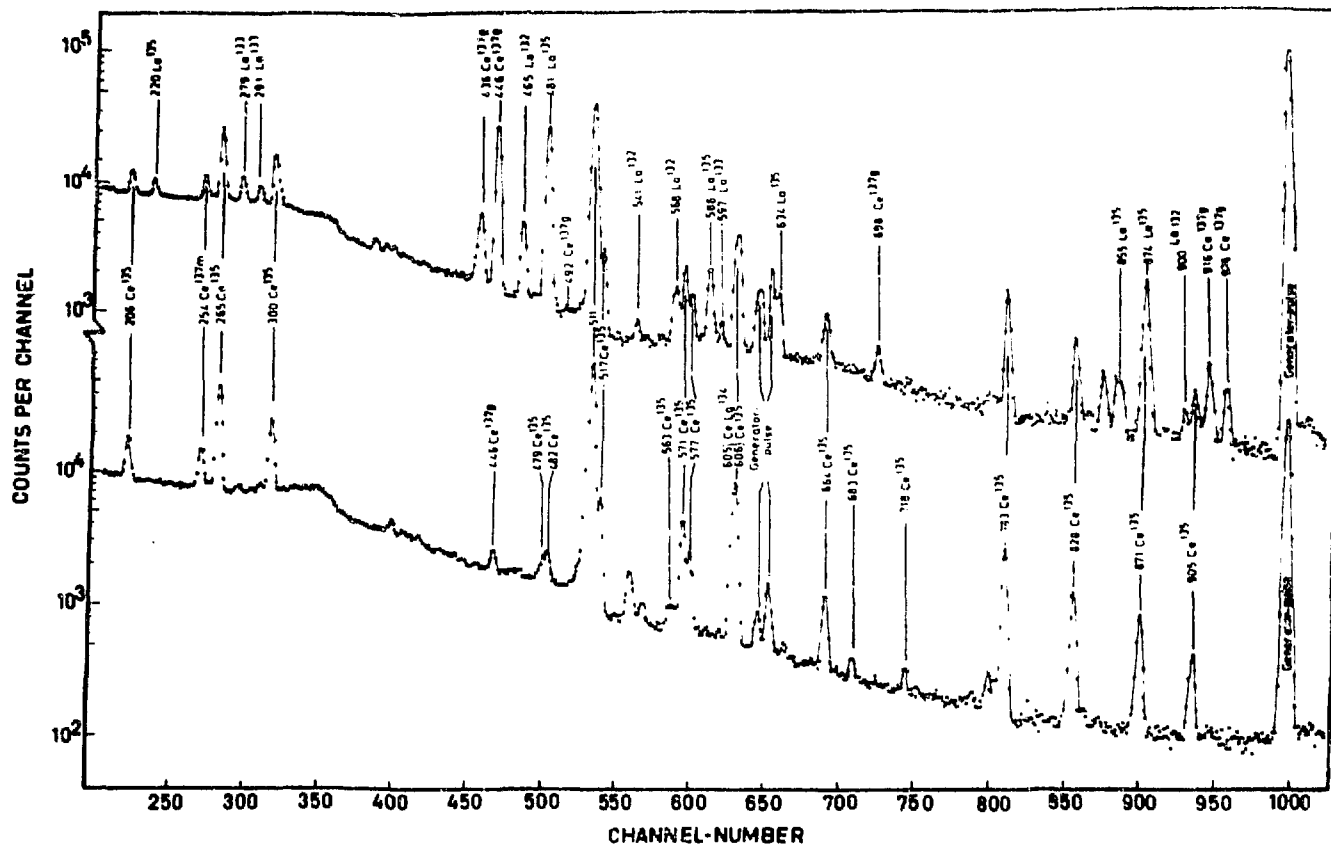


Рис. 1. Гамма-спектры, иллюстрирующие результаты эксперимента по разделению изомерной пары $^{137m}\text{Ce}/^{137g}\text{Ce}$ и изобарной пары $^{135}\text{Ce}/^{135}\text{La}$. Система, содержащая ДТПА-комплексы. Нижний спектр - аликвотная часть исходного раствора хелатных комплексов церия, верхний - спектр препарата дочерних ядер.

стандартным для ядерной спектроскопии программ.

2.4. Система $^{135}\text{Ce}/^{135}\text{La}$

Как следует из раздела 2.3, эта система экспериментально исследовалась одновременно с системой $^{137\text{m}}\text{Ce}/^{137\text{g}}\text{Ce}$. Для расчета числа атомов материнского и дочернего элементов \mathcal{P} использовали данные о схеме распада, приведенные в работе ^{19/}. Кроме этого, с целью получения более точных сведений о накоплении ^{135}La в ^{135}Ce дочерний элемент через различные интервалы отделяли от материнского экстракционной хроматографией с ДЭГФК в качестве стационарной фазы. Измерения препарата, содержащего ^{135}La , и очищенного от него препарата церия в условиях, тождественных условиям проведения эксперимента, позволили провести относительную калибровку эффективности детектора и таким образом повысить точность определений.

2.5. Система $^{143}\text{Ce}/^{143}\text{Pr}$

Препарат ^{143}Ce получен облучением $2\text{ мг } ^{142}\text{CeO}_2$ /обогащение 98%/ тепловыми нейтронами. Для очистки от накопившегося ^{143}Pr и возможных радиоактивных загрязнений церий экстрагировали ДЭГФК ^{16/}. Далее проводили подготовку препарата к определениям по схеме, изложенной в разделе 2.1. Лантаниды в катионной форме выделяли на катионите так, как об этом сказано в разделе 2.3. Со смолы элементы смывали 7M HNO_3 . Для глубокой очистки ^{143}Pr от загрязнений ^{143}Ce последний окисляли KBrO_3 до четырехвалентного состояния и извлекали из раствора с помощью небольшой экстракционно-хроматографической колонки с ДЭГФК в качестве стационарной фазы. Так как ^{143}Pr - чистый β^- -излучатель, то кривые распада изотопа снимались в течение одного месяца с помощью низкофонового жидкостного счетчика VA-Z-431/«Мессэлектроник», Дрезден/ и жидкостного сцинтилляционного счетчика.

В аналогичных условиях проводили измерения радио-

активности ^{143}Pr , образовавшегося после распада ^{143}Ce , который находился в изучаемом препарате в ионной форме.

Для этого церий вымывали из экстракционно-хроматографической колонки раствором H_2O_2 в $6\text{M}\text{HNO}_3$, элюат разбавляли и переливали в жидкостный счетчик. Эти измерения позволили оценить величину изотопного обмена церия в условиях эксперимента.

3. Результаты

3.1. Обработка экспериментальных данных

По формуле /1/

$$N_2 = \frac{\lambda_L}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1 (e^{-\lambda_1 \Delta t} - e^{-\lambda_2 \Delta t}) \quad /1/$$

можно рассчитать число дочерних атомов (N_2), образовавшихся из существовавших во время t_1 материнских атомов (N_1) при заданном интервале накопления $\Delta t = t_2 - t_1$. Величины N_1 и N_2 относительно просто определяются экспериментально для генетически связанных изобарных пар $^{144}\text{Ce}/^{144}\text{Pr}$ и $^{134}\text{Ce}/^{134}\text{La}$, которые находятся в состоянии радиоактивного равновесия. Для $^{143}\text{Ce}/^{143}\text{Pr}$ и $^{135}\text{Ce}/^{135}\text{La}$ определения были сделаны по скорости накопления за различные интервалы времени дочерних изотопов, радиоактивность которых измерялась после отделения от материнских атомов. Определенные таким образом значения N_1 для $^{135}\text{Ce}/^{135}\text{La}$ хорошо согласуются с величинами, рассчитанными на основании измерений гамма-спектров. По измерениям гамма-спектров были рассчитаны величины и для изомерной пары $^{137\text{m}}\text{Ce}/^{137\text{g}}\text{Ce}$.

Зная N_1 , далее нетрудно рассчитать по уравнению /1/ величину N_2 ; определить экспериментально число дочерних атомов, накопившихся в ионной форме (\bar{N}_2) за период Δt , и отсюда получить относительную величину разрушения химической связи (BR) в полнаминополиацетатных комплексах лантанидов, образовавшихся при радиоактивном распаде атомов церия в этих комплексах:

$$BR = \frac{\bar{N}_2}{N} \cdot 100\%.$$

/2/

Поскольку в большинстве определений экспериментальные условия подбирались такими, чтобы количества атомов дочерних элементов, оказавшихся в ионной форме в результате обменных реакций ($N_{2\text{ex}}$), были существенно меньше \bar{N}_2 , поправка на эти реакции при расчете BR не делалась. Исключение составляли шесть определений в системе, содержащей ^{143}Ce - ЭДТА-комплексы, где \bar{N}_2 и $N_{2\text{ex}}$ были одного порядка /материнский препарат перед опытом дополнительно от дочерних ядер не очищался/.

3.2. Система $^{144}\text{Ce}/^{144}\text{Pr}$

Данные, приведенные в табл. 2, однозначно показывают, что в исследовавшихся интервалах pH величины BR как для комплексов с ЭДТА, так и для комплексов с ДТПА остаются практически постоянными. Но в последнем случае разрушение связи вдвое меньше, чем в первом.

3.3. Система $^{143}\text{Ce}/^{143}\text{Pr}$

Экспериментальные результаты для этой системы приведены в табл. 3. Для равной изобарной пары вклад обменных реакций в накопление дочерних атомов в ионной форме относительно велик. Поэтому мы работали в очень узком интервале pH, чтобы свести к минимуму $N_{2\text{ex}}$. Использовались относительно небольшие времена накопления, чтобы сделать минимальными потери гидролизованых ионов РЗЭ в результате сорбции их на стенках посуды.

3.4. Система $^{134}\text{Ce}/^{134}\text{La}$

Экспериментальные результаты для этой системы приведены в табл. 4. Средние значения величины $BR = 85 \pm 10\%$ были одинаковы для ДТПА- и ЭДТА-комплексов.

Таблица 2

Разрушение комплексов в системе $^{144}\text{Ce}/^{144}\text{Pr}$ -ДТПА (№ 1-9) и в системе $^{144}\text{Ce}/^{144}\text{Pr}$ -ЭДТА (№ 10-20)

№.	Δt Мин	[Ce Y]	[Ce ³⁺]	рН	N ₁	N ₂	N ₂	N _{1,exo}	Bindungs- bruch [%]
		Моль/л	Моль/л		$\times 10^{-11}$ атомов	$\times 10^{-7}$ атомов	$\times 10^{-6}$ атомов	$\times 10^{-9}$ атомов	
1	35	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	5.5	3.97	1.26	3.17	6.40	25.1
2	35	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	6.0	3.97	1.26	3.54	4.02	28.1
3	35	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	6.6	3.97	1.26	3.43	0.40	27.2
4	35	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	7.0	3.97	1.26	3.47	0.31	27.5
5	35	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	7.8	3.97	1.26	3.60	0.40	28.6
6	35	2.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	8.5	3.97	1.26	3.59	0.31	28.5
7	35	4.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	8.0	500	159	405	2.51	25.5
8	35	4.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	6.5	100	31.7	87	8.1	27.4
9	35	1.0×10^{-4}	0.5×10^{-4}	7.0	100	31.7	89	2.0	28.1
10	35	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	6.3	3.97	1.26	3.22	40	38
11	35	2.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	6.55	3.97	1.26	7.20	23	57
12	35	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	6.6	3.97	1.26	7.3	9.5	58
13	35	2.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	7.0	3.97	1.26	7.21	5.4	57
14	35	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	7.25	3.97	1.26	7.6	2.8	60
15	35	1.0×10^{-4}	0.5×10^{-4}	7.50	3.97	1.26	7.8	2.3	62
16	35	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	7.80	3.97	1.26	7.6	2.4	60
17	35	1.0×10^{-4}	0.5×10^{-4}	8.15	3.97	1.26	7.2	2.6	57
18	35	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	8.25	3.97	1.26	7.4	3.3	59
19	35	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	8.40	3.97	1.26	5.8	4.0	46
20	35	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	8.55	3.97	1.26	7.6	3.7	60

Продолжение таблицы 2

№г.	Δt Мин	[Ce ^{IV}] Моль/л	[Ce ³⁺] Моль/л	pH	N ₁ × 10 ⁻¹¹ атомов	N ₂ × 10 ⁻¹¹ атомов	N ₂ × 10 ⁻¹¹ атомов	N _{1exс} × 10 ⁻¹¹ атомов	BR %
1	35	1.0 × 10 ⁻⁴	1.0 × 10 ⁻⁴	5.5	3.97	1.26	3.17	6.40	25.1
2	35	1.0 × 10 ⁻⁴	1.0 × 10 ⁻⁴	6.0	3.97	1.26	3.54	4.02	28.1
3	35	1.0 × 10 ⁻⁴	1.0 × 10 ⁻⁴	6.6	3.97	1.26	3.43	0.40	27.2
4	35	1.0 × 10 ⁻⁴	1.0 × 10 ⁻⁴	7.0	3.97	1.26	3.47	0.31	27.5
5	35	1.0 × 10 ⁻⁴	1.0 × 10 ⁻⁴	7.8	3.97	1.26	3.60	0.40	28.6
6	35	2.0 × 10 ⁻⁴	1.0 × 10 ⁻⁴	8.5	3.97	1.26	3.59	0.31	28.5
7	35	4.0 × 10 ⁻⁴	1.0 × 10 ⁻⁴	8.0	500	159	405	2.51	25.5
8	35	4.0 × 10 ⁻⁴	1.0 × 10 ⁻⁴	6.5	100	31.7	87	8.1	27.4
9	35	1.0 × 10 ⁻⁴	0.5 × 10 ⁻⁴	7.0	100	31.7	89	2.0	28.1
10	35	1.0 × 10 ⁻⁴	1.0 × 10 ⁻⁴	6.3	3.97	1.26	3.22	40	38
11	35	2.0 × 10 ⁻⁴	1.0 × 10 ⁻⁴	6.55	3.97	1.26	7.20	23	57
12	35	1.0 × 10 ⁻⁴	1.0 × 10 ⁻⁴	6.6	3.97	1.26	7.3	9.5	58
13	35	2.0 × 10 ⁻⁴	1.0 × 10 ⁻⁴	7.0	3.97	1.26	7.21	5.4	57
14	35	1.0 × 10 ⁻⁴	1.0 × 10 ⁻⁴	7.25	3.97	1.26	7.6	2.8	60
15	35	1.0 × 10 ⁻⁴	0.5 × 10 ⁻⁴	7.50	3.97	1.26	7.8	2.3	62
16	35	1.0 × 10 ⁻⁴	1.0 × 10 ⁻⁴	7.80	3.97	1.26	7.6	2.4	60
17	35	1.0 × 10 ⁻⁴	0.5 × 10 ⁻⁴	8.15	3.97	1.26	7.2	2.6	57
18	35	1.0 × 10 ⁻⁴	1.0 × 10 ⁻⁴	8.25	3.97	1.26	7.4	3.3	59
19	35	1.0 × 10 ⁻⁴	1.0 × 10 ⁻⁴	8.40	3.97	1.26	5.8	4.0	46
20	35	1.0 × 10 ⁻⁴	1.0 × 10 ⁻⁴	8.55	3.97	1.26	7.6	3.7	60

Таблица 3

Разрушение комплекса в системе $^{148}\text{Ce}/^{148}\text{Pr}$ -ДТПА (№ 21-28) и в системе $^{140}\text{Ce}/^{143}\text{Pr}$ -ЭДТА (№ 30-33). (N_{1t_0} - число ядер материнского нуклида для времени t_0 , которое представляет собой момент очистки материнской активности экстракционно-хроматографическим способом, N_{2t_1} и N_{2t_2} обозначают число атомов дочернего нуклида для времени t_1 и t_2 соответственно, N_2 - число дочерних атомов, которые накапливались за время Δt).

№г.	[Ce Y] Моль/л	[Ce ³⁺] Моль/л	pH	t_1 [h]	t_2 [h]	Δt [h]	N_{1t_0} $\times 10^{-11}$	N_{2t_1} $\times 10^{-8}$	N_{2t_2} $\times 10^{-8}$	N_2 $\times 10^{-8}$	\bar{N}_2 $\times 10^{-8}$	$N_{2\text{exc}}$ $\times 10^{-8}$	Bindungs- bruch ATOMOV [%]
21	1.2×10^{-4}	1.0×10^{-4}	6.9	1.42	2.52	1.10	1.13	32	56	24	16.4	≤ 0.5	68 ± 6
22	1.2×10^{-4}	1.0×10^{-4}	6.9	1.42	4.72	3.20	1.13	32	104	72	55	≤ 1.5	75 ± 7
23	1.2×10^{-4}	1.0×10^{-4}	8.3	1.65	2.95	1.30	1.13	38	67	29	18.4	≤ 1.0	63 ± 6
24	1.2×10^{-4}	1.0×10^{-4}	8.0	1.50	3.80	2.30	1.13	35	86	51	30.5	≤ 0.5	60 ± 6
25	1.2×10^{-4}	1.0×10^{-4}	8.0	1.50	5.00	3.50	1.13	35	111	76	42.5	≤ 2	56 ± 6
26	1.0×10^{-4}	0.8×10^{-4}	8.1	2.88	4.00	1.12	1.58	92	126	34	17.7	≤ 1	52 ± 6
27	1.0×10^{-4}	0.4×10^{-4}	8.2	22.75	26.60	3.84	1.58	593	668	75	62.2	14 ± 2	64 ± 8
28	1.0×10^{-4}	0.8×10^{-4}	7.9	24.30	27.10	2.78	1.58	624	677	53	40.3	10 ± 2	57 ± 8
29	1.0×10^{-4}	0.8×10^{-4}	8.0	24.38	28.78	4.40	1.58	626	708	82	65	15 ± 3	61 ± 8
30	1.0×10^{-4}	5.0×10^{-4}	8.2	0.78	1.88	1.10	0.34	5.46	13.0	7.54	4.65	≤ 0.25	58 ± 6
31	1.0×10^{-4}	5.0×10^{-4}	8.5	1.38	2.62	1.24	2.15	61	114	53	48.6	8 ± 2	77 ± 8
32	1.0×10^{-4}	0.8×10^{-4}	8.3	1.35	2.30	0.94	2.15	59	100	41	35	8 ± 2	68 ± 7
33	1.0×10^{-4}	0.8×10^{-4}	7.7	22.82	23.82	1.00	2.15	808	835	27	59.2	38 ± 3	78 ± 10

Продолжение таблицы 3

№.	[Co Y]	[Co ³⁺]	pH	t ₁	t ₂	Δt	N _{1t₀}	N _{2t₁}	N _{2t₂}	N ₂	N ₂	N _{2exс}	BR
	Моль/л	Моль/л		г	г	г	× 10 ⁻¹¹	γ 10 ⁻¹²	× 10 ⁻¹²	× 10 ⁻¹²	× 10 ⁻¹²	× 10 ⁻¹²	
21	1.2 × 10 ⁻⁴	1.0 × 10 ⁻⁴	6.9	1.42	2.52	1.10	1.13	32	56	24	16.4	≤ 0.5	68 ± 6
22	1.2 × 10 ⁻⁴	1.0 × 10 ⁻⁴	6.9	1.42	4.72	3.20	1.13	32	104	72	55	≤ 1.5	75 ± 7
23	1.2 × 10 ⁻⁴	1.0 × 10 ⁻⁴	8.3	1.65	2.95	1.30	1.13	38	67	29	10.4	≤ 1.0	63 ± 6
24	1.2 × 10 ⁻⁴	1.0 × 10 ⁻⁴	8.0	1.50	3.80	2.30	1.13	35	86	51	30.5	≤ 0.5	60 ± 6
25	1.2 × 10 ⁻⁴	1.0 × 10 ⁻⁴	8.0	1.50	5.00	3.50	1.13	35	111	76	42.5	≤ 2	56 ± 6
26	1.0 × 10 ⁻⁴	0.8 × 10 ⁻⁴	8.1	2.88	4.00	1.12	1.58	92	126	34	17.7	≤ 1	52 ± 6
27	1.0 × 10 ⁻⁴	0.4 × 10 ⁻⁴	8.2	22.75	26.60	3.84	1.58	593	668	75	62.2	14 ± 2	64 ± 8
28	1.0 × 10 ⁻⁴	0.8 × 10 ⁻⁴	7.9	24.30	27.10	2.78	1.58	624	677	53	40.3	10 ± 2	57 ± 8
29	1.0 × 10 ⁻⁴	0.8 × 10 ⁻⁴	8.0	24.38	28.78	4.40	1.58	626	708	82	65	15 ± 3	61 ± 8
30	1.0 × 10 ⁻⁴	5.0 × 10 ⁻⁴	8.2	0.78	1.88	1.10	0.34	5.46	13.0	7.54	4.65	≤ 0.2	58 ± 6
31	1.0 × 10 ⁻⁴	5.0 × 10 ⁻⁴	8.5	1.38	2.62	1.24	2.15	61	114	53	48.6	8 ± 2	77 ± 8
32	1.0 × 10 ⁻⁴	0.8 × 10 ⁻⁴	8.3	1.35	2.30	0.94	2.15	59	100	41	35	8 ± 2	68 ± 7
33	1.0 × 10 ⁻⁴	0.8 × 10 ⁻⁴	7.7	22.82	23.82	1.00	2.15	808	835	27	59.2	38 ± 3	78 ± 10

Таблица 4

Разрушение комплекса в системе $^{134}\text{Ce}/^{134}\text{La}$ -ДТПА (№ 34-39) и в системе $^{134}\text{Ce}/^{134}\text{La}$ -ЭДТА (№ 40-45)

№.	Δt	$[\text{Ce Y}]$	$[\text{Ce}^{3+}]$	pH	N_1	N_2	N_2	N_{lex}	Bindungs- bruch [%]
		Мин Моль/л	Моль/л		$\times 10^{-9}$ Atome	$\times 10^{-6}$ Atome	$\times 10^{-6}$ Atome	$\times 10^{-7}$ Atome	
34	30	5.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	8.7	6.69	9.35	7.95	1.1	85
35	30	2.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	8.7	6.69	9.35	8.14	0.84	87
36	30	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	8.3	6.69	9.35	7.90	1.4	84.5
37	30	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	8.3	6.69	9.35	7.43	2.8	81
38	30	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	8.3	8.34	11.7	10.4	2.2	89
39	30	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	8.2	8.34	11.7	9.4	2.1	80.5
40	30	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	8.5	4.45	5.90	5.25	4.2	89
41	30	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	8.7	4.45	5.90	4.89	3.9	83
42	30	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	7.9	4.45	5.90	4.96	4.3	84
43	30	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	8.4	5.63	7.49	4.70	11.7	63
44	30	5.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	8.3	5.63	7.49	5.93	5.2	79.5
45	30	5.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	8.3	5.63	7.49	6.40	3.7	86

Продолжение таблицы 4

№.	Δt	[Co Y] Мин Моль/л	[Co ³⁺] Моль/л	pH	N_1 $\cdot 10^{-9}$ атомов	N_2 $\cdot 10^{-6}$ атомов	\bar{N}_2 $\cdot 10^{-6}$ атомов	$N_{\text{теор}}$ $\cdot 10^{-7}$ атомов	ЗР %
34	30	5.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	8.7	6.69	9.35	7.95	1.1	85
35	30	2.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	8.7	6.69	9.35	8.14	0.84	87
36	30	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	8.3	6.69	9.35	7.90	1.4	84.5
37	30	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	8.3	6.69	9.35	7.48	2.8	81
38	30	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	8.3	8.34	11.7	10.4	2.2	89
39	30	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	8.2	8.34	11.7	9.4	2.1	80.5
40	30	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	8.5	4.45	5.90	5.25	4.2	89
41	30	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	8.7	4.45	5.90	4.89	3.9	83
42	30	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	7.9	4.45	5.90	4.96	4.3	84
43	30	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	8.4	5.63	7.49	4.70	11.7	63
44	30	5.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	8.3	5.63	7.49	5.93	5.2	79.5
45	30	5.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	8.3	5.63	7.49	6.40	3.7	86

3.5. Системы $^{137m}\text{Ce}/^{137g}\text{Ce}$ и $^{135}\text{Ce}/^{135}\text{La}$

Для этих систем не были исследованы комплексы с ЭДТА из-за относительно большого, являющегося следствием обменных реакций вклада материнских ядер в радиоактивность препарата лантанидов, находящихся в ионной форме. Поэтому в табл. 4 приведены экспериментальные данные только для комплексов с ДТПА. Для системы $^{137m}\text{Ce}/^{137g}\text{Ce}$ $\text{BR} = 81 \pm 10\%$, для системы $^{135}\text{Ce}/^{135}\text{La}$ - 100%. Вероятно, что подобные результаты могли бы наблюдаться и для комплексов с ЭДТА.

На рис. 1 показаны гамма-спектры исходного препарата, содержащего нейтронодефицитные изотопы церия /связанные в комплекс с ДТПА/ с массовыми числами 137, 135 - 132 /нижний спектр/, и препарата лантанидов, в ионной форме отделенных от исходного препарата /верхний спектр/. На верхней кривой гамма-линии дочерних изотопов существенно интенсивней, чем гамма-линии, принадлежащие материнским ядрам, тогда как на нижней кривой большинства этих линий практически нет. Рис. 1 хорошо иллюстрирует возможности метода быстрого разделения генетически связанных пар ядер на основе эффекта Силарда-Чалмерса в ДТПА комплексах лантанидов /10/.

4. Обсуждение

Интересно было бы сделать оценку вклада обычных и "горячих" процессов в стабилизацию дочерних ядер в ионной форме. Ранее было показано /11/, что при β^- -распаде заряд образующегося иона на единицу больше исходного, например, $\text{Ce}^{3+} \xrightarrow{\beta^-} \text{Pr}^{4+}$. Кроме того, независимо от энергии β^- -распада в результате быстрого изменения заряда ядра при эмиссии β^- -частиц наблюдается эффект "электронной встряски", что приводит примерно в 20% случаев /для $Z \approx 50$ / к потере одного и, намного реже, нескольких электронов оболочки. В частности, при распаде ^{144}Ce и ^{143}Ce должно быть 80% Pr^{4+} и до 20% Pr^{n+} , где $n \geq +5$. В водных растворах Pr^{4+}

ионы вряд ли можно назвать "горячими атомами", но этот термин, по-видимому, справедлив для ионов Fg^{n+} . Естественно, что для ионов разного заряда можно ожидать разных путей стабилизации.

Если исходить из уравнения /3/ для величины энергии отдачи

$$E_R \text{ эВ} = \frac{5.41 \cdot E_\beta}{M} + \frac{536 E_\beta^2}{M} \quad /3/$$

где E_β - энергия бета-частиц /МэВ/, а M - масса атома, то очевидно, что энергия отдачи, достаточная для разрыва химических связей, будет передаваться атому только при относительно больших энергиях бета-частиц. Такое заключение подтверждается экспериментальными результатами [13-16].

Наиболее эффективно должен влиять на судьбу дочернего атома процесс внутренней конверсии. Благодаря эффекту Оже, атомы, ядра которых переходят из возбужденного в основное состояние с испусканием конвертированных гамма-квантов, образуют высоковозбужденные ионы с большим положительным зарядом. В частности, имеются экспериментальные данные, указывающие на то, что эффект Оже в оболочке атомов ксенона и таллия приводит к ионам со средним зарядом $+8,5$ [19] и $+12$ [20] соответственно. Неоконвертированные гамма-переходы к высокоионизированным состояниям атомов не приводят. Многозарядные ионы образуются также в процессах, сопровождающих радиоактивный распад нейтрнодефицитных изотопов путем захвата электрона с $K(L)$ -оболочки. Возникающий каскад электронных вакансий приводит к высоковозбужденным ионам, тождественным тем, которые образуются при процессах внутренней конверсии. Так как мы в стандартных условиях изучали стабилизацию дочерних ядер различных изотопов церия, наши данные позволяют сравнить полученные результаты и сделать заключение о влиянии на этот процесс чистого β^- -распада, конвертируемых гамма-переходов и K -захвата.

На рис. 2 показана схема, подобная схемам в работах /3,4/, в которой, по нашим представлениям, преду-

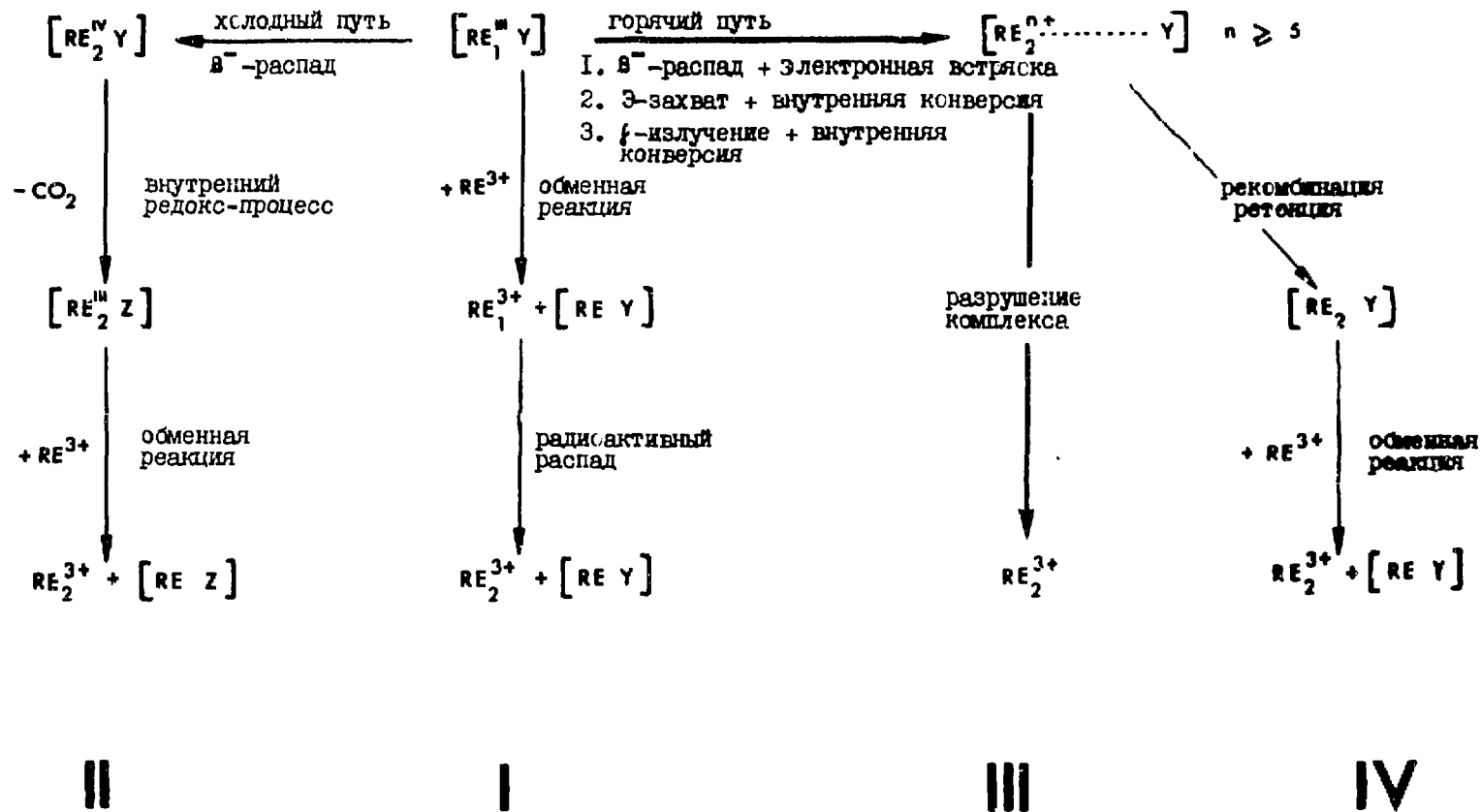


Рис. 2. Схема вероятных путей стабилизации дочерних атомов, образовавшихся при распаде ядер материнских редкоземельных элементов, связанных в хелатные комплексы.

смотрены все возможные пути перехода от связанного в хелатный комплекс материнского атома лантанида ($*RE_1 Y$) к свободному иону дочернего элемента $*RE_2^{3+}$.

1-й путь. Материнские атомы переходят в ионную форму за счет изотопного обмена, и распад их приводит к появлению ионов $*RE_2^{3+}$. Эта реакция мешает сбору данных в процессе стабилизации дочерних атомов, образовавшихся при распаде связанных в комплекс материнских. Ингибировать реакцию обмена можно выбором оптимальных значений.

2-й путь. Чистый процесс β^- -распада трехвалентного закомплексованного материнского иона [$*RE^{III} Y$] приводит к комплексному иону [$*RE^{IV} Y$]. Поскольку четырехвалентные ионы лантанидов - сильные окислители, например, $E_{Pr^{3+}/Pr^{4+}} = +2,86 \text{ В}^{17}$, то происходит окислительно-восстановительный процесс внутри комплексного иона. В результате теряется одна из карбоксильных групп лиганда и образуется комплекс иного, чем исходный, состава: [$*RE^{III} Z$], который получил название "переходной комплекс" ¹⁻⁴. Если этот комплекс термодинамически устойчив, то он будет основной формой стабилизации дочернего атома, в противном случае лантанид перейдет в форму свободного иона в результате обменных реакций. Поскольку прочность полиамино-поликарбоксильных комплексов РЗЭ пропорциональна числу карбоксильных групп, то комплексы [PrZ], которые образуются после окисления ДТПА, будут прочнее, чем в случае окисления ЭДТА. Следовательно, при прочих равных условиях вклад обменных реакций должен быть существенно выше для систем, содержащих ЭДТА, чем для систем с ДТПА. На реакции пути 2 могут в какой-то мере влиять внешние факторы: рН раствора, присутствие восстановителей ^{2/}.

3-й путь. Это путь собственно "горячих" реакций, по которому происходит стабилизация ионов с зарядом $n \geq +5$. Как уже упоминалось выше, некоторое количество, около 20%, высокоионизированных атомов образуется при β^- -распаде, и практически полностью в данной форме находятся атомы после К-захвата и /или/ конвертированного гамма-перехода.

Согласно современным воззрениям, благодаря высо-

Таблица 5

Разрушение комплекса в системе $^{137m}\text{Ce}/^{137g}\text{Ce}$ -ДТПА (№ 48-51) и в системе $^{135}\text{Ce}/^{135}\text{La}$ -ДТПА (№ 52-57).

№.	ат	[Ce Y]	[Ce ³⁺]	рН	N ₁	N ₂	N ₂	N _{1ex}	Bindungs- bruch [%]
		Мин Моль/л	Моль/л		$\times 10^{-11}$ атомов	$\times 10^{-10}$ атомов	$\times 10^{-10}$ атомов	$\times 10^{-7}$ атомов	
46	64	5×10^{-4}	2.3×10^{-4}	8.85	33.4	6.31	4.30	4.0	63
47	60	5×10^{-4}	8.5×10^{-5}	8.80	28.4	5.50	4.40	1.45	80
48	125	5×10^{-4}	1.3×10^{-4}	8.75	23.6	8.95	7.25	5.07	81
49	78	5×10^{-4}	2.0×10^{-4}	8.60	20.5	5.08	4.50	4.93	89
50	108	5×10^{-4}	1.4×10^{-4}	8.42	15.4	5.11	3.79	3.08	74
51	260	4.5×10^{-4}	1.2×10^{-4}	8.40	14.0	9.90	8.01	3.35	81
52	64	5×10^{-4}	2.3×10^{-4}	8.85	20.1	9.09	5.85	2.38	64.5
53	60	5×10^{-4}	8.5×10^{-5}	8.80	18.8	6.60	6.40	1.32	96.8
54	125	5×10^{-4}	1.3×10^{-4}	8.75	16.6	11.8	10.2	3.65	80.5
55	78	5×10^{-4}	2.0×10^{-4}	8.60	13.3	6.25	7.01	3.20	112
56	108	5×10^{-4}	1.4×10^{-4}	8.42	10.3	6.97	7.10	2.06	102
57	260	4.5×10^{-4}	1.2×10^{-4}	8.40	8.26	12.3	12.6	1.98	102

Продолжение таблицы 5

№г.	гг	[Ce I]	[Ce ³⁺]	pH	N ₁	N ₂	N ₂	N _{10ex}	ΣD
	Мин	Моль/л	Моль/л		$\times 10^{-10}$ атомов	$\times 10^{-10}$ атомов	$\times 10^{-10}$ атомов	$\times 10^{-10}$ атомов	%
46	64	5×10^{-4}	2.3×10^{-4}	8.85	33.4	6.81	4.30	4.0	63
47	60	5×10^{-4}	8.5×10^{-5}	8.80	28.4	5.50	4.40	1.45	80
48	125	5×10^{-4}	1.3×10^{-4}	8.75	23.6	8.95	7.25	5.07	81
49	78	5×10^{-4}	2.0×10^{-4}	8.60	20.5	5.08	4.50	4.93	89
50	108	5×10^{-4}	1.4×10^{-4}	8.42	15.4	5.11	3.79	3.08	74
51	260	4.5×10^{-4}	1.2×10^{-4}	8.40	14.0	9.90	8.01	3.35	81
52	64	5×10^{-4}	2.3×10^{-4}	8.85	20.1	9.09	5.85	2.38	61.5
53	60	5×10^{-4}	8.5×10^{-5}	8.80	18.8	6.60	6.40	1.32	96.8
54	125	5×10^{-4}	1.3×10^{-4}	8.75	16.6	11.8	10.2	3.65	80.5
55	78	5×10^{-4}	2.0×10^{-4}	8.60	13.3	6.25	7.01	3.20	112
56	108	5×10^{-4}	1.4×10^{-4}	8.42	10.3	6.97	7.10	2.06	102
57	260	4.5×10^{-4}	1.2×10^{-4}	8.40	8.26	12.3	12.6	1.98	102

кой плотности положительного заряда иона дочернего элемента, заряд распределяется на окружающие части молекулы комплексообразователя. Из-за возникающих сил электростатического отталкивания ион металла в процессе нейтрализации до $*RE_2^{3+}$ приобретает значительную энергию отдачи и вылетает из исходной комплексной молекулы, которая разрушается.

4-й путь. Этот путь приводит дочерний атом к стабилизации в форме комплекса. Для простоты ретенция в данном случае рассматривается как рекомбинация исходных компонентов системы. В свободной ионной форме $*RE_2^{3+}$ может оказаться в результате обменных реакций.

Схема, представленная на рис. 2, достаточно наглядно иллюстрирует интерпретацию экспериментальных данных. Например, для тех материнских ядер, для которых путь 2 исключен $^{134}, ^{135}, ^{137m}Ce$ /, для комплексов с ЭДТА и ДТПА были найдены практически одинаковые большие величины разрушения исходных комплексов. Для системы $^{135}Ce/^{135}La$ комплекс разрушается со 100%-ной вероятностью. При изомерных переходах в ядрах ^{137m}Ce , конвертированных на 88%, в 12% случаев не образуются горячие ионы и, следовательно, часть дочерних атомов остается в комплексе. С учетом этого явления для конвертированных изомерных переходов в ядрах ^{137m}Ce разрушение связи, по нашим оценкам, происходит в 92±10% случаев. Небольшая ретенция может быть результатом ошибки выполненных расчетов, связанной в основном с неточностью количественных сведений о схеме распада. Но возможно и другое объяснение: при относительно небольшом первичном заряде дочернего атома ($n \leq +6$) заряд может переноситься на гидратирующие и координированные молекулы воды. Лиганд при этом остается целым, и так как процесс происходит в объеме раствора, сравнимом с объемом молекул, то оказывается возможной стабилизация горячего атома за счет рекомбинации исходных компонентов. Но это, по-видимому, маловероятный процесс, и, следовательно, можно считать, что практически во всех случаях электронного К-захвата и конвертированного гамма-перехода, неза-

висямо от состава лиганда, происходит разрушение исходного комплекса.

Для системы $^{144}\text{Ce}/^{144}\text{Pr}$ лишь около 11% случаев распада сопровождаются конвертированными гамма-переходами и ведут к стабилизации ^{144}Pr в ионной форме, остальные 16,5% случаев разрушения комплексов с ДТПА связаны со "встряской" электронной оболочки при β^- -распаде. Таким образом, можно считать, что 19% β^- -распадов ядер ^{144}Ce приводят к дочерним атомам с $n \geq +5$. Такая величина совпадает с оценкой, сделанной в работе [11] для процессов β^- -распада изотопов ксенона.

Для системы $^{143}\text{Ce}/^{143}\text{Pr}$ сделать оценку вклада β^- -распада в разрушение исходного комплекса не представляется возможным из-за больших экспериментальных ошибок и преобладающего вклада в этот процесс конвертируемых гамма-переходов.

Относительно небольшая величина удержания дочерних атомов при распаде ^{144}Ce в комплексе ЭДТА хорошо объясняется реакциями стабилизации, протекающими согласно пути 2. Повышенное по сравнению с ДТПА-комплексами накопление ^{144}Pr в ионной форме можно объяснить быстро протекающими обменными реакциями между находящимися в растворе ионами Ce^{3+} и ^{144}Pr , связанными в комплекс типа $[\text{*RE}_2^{\text{III}}\text{Z}]$, который, очевидно, должен иметь относительно невысокую константу устойчивости.

Литература

1. P.Glentworth, B.Wiseall. *Chemical Effects associated with Nuclear Transformations*, IAEA, vol. II, 483 (1965).
2. T.Shiokava, T.Omori. *Bull.Chem.Soc.Japan*, 38 (8), 1340 (1965), ibanda 38(11), 1892 (1965).
3. T.Omori, T.Shiokava. *Presented at Fourth Informal International Hot Atom Chemistry Symposium, Oct. 11-13, 1967, Kyoto, Japan.*
4. P.Glentworth, C.L.Wright. *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 31, 1263 (1969).
5. C.M.Lederer, J.M.Hollander, I.Periman. *Table of Isotopes*, John Wiley & Sons, INC New York-London-Sydney, sixth Edition.
6. D.F.Peppard, G.W.Mason, S.W.Moline. *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 5, 141 (1957).

7. E.Herrmann. Dissertation TU, Dresden, 1966.
8. Ф.Молнар, Н.А.Тебедев. Препринт ОИЯИ, б-3955, Дубна, 1968.
9. A.Abdul-Malek, R.A.Naumann. *Phys.Rev.*, 166, 1134 (1968).
10. G.J.Beyer, H.Grosse-Ruyken, V.A.Khalkin. *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 31, 1867 (1969).
11. A.Snell. In "Alpha-Beta- and Gamma-Spectroscopy", edited by Kai Siegband North Holland publishing Company, Amsterdam, 1965, vol. 4.
12. A.C.Wahl, N.A.Bonner. *Radioactivity applied to Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1958, p. 274.
13. R.L.Wolfgang, R.C.Anderson, R.W.Donsdon. *J.Chem.Phys.*, 24, 16 (1950).
14. R.Edwards, R.Coryell. *AECU* 50 (1949).
15. R.Edwards, R.Coryell. *BNL-C-7* (1948).
16. W.D.Nefedov, R.A.Rjuchin, M.A.Toropowja, W.N.Melnikov. *Chem. Effects of Nuclear Transformations*, IAEA Vienna, vol. II, 149 (1961).
17. L.Eyring, H.Lohr, B.B.Cunningham. *J.Am.Soc.*, 74, 1186 (1952).
18. T.Moeller, D.F.Martin, L.C.Thompson, R.Ferus, G.F.Feistel, W.J.Randall. *Chem.Rev.*, 65, 1 (1965).
19. M.Perman, J.Miskel. *Phys.Rev.*, 91, 899 (1953).
20. J.Meyer, J.M.Paulus. *J.Ch.Albe. Radiochim.Acta*, 17, 76 (1972).

Рукопись поступила в издательский отдел
5 февраля 1974 года.