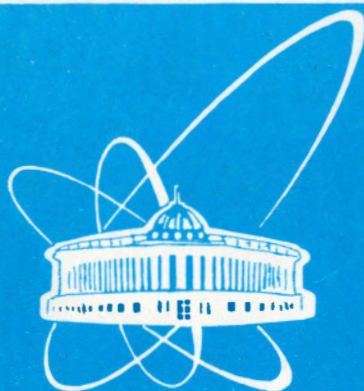


94-194



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

P12-94-194

В.В.Цупко-Ситников, Ю.В.Норсеев, В.А.Халкин

ИЗОТОПНЫЙ ГЕНЕРАТОР АКТИНИЯ-225

Направлено в Оргкомитет I Российской конференции
по радиохимии, Дубна, май 1994 г.

1994

В настоящее время не ослабевает интерес к изучению свойств ядер, находящихся в так называемых переходных областях между сферическими и деформированными ядрами. Предсказание наличия статической октупольной деформации у легких актинидов с массовыми числами $220 \leq A \leq 230$ [1] делает интересным ядерно-спектроскопическое изучение актиния-225 и продуктов его распада, включающее получение высококачественных α - и γ -спектров, спектров конверсионных электронов и исследование $(\alpha-\gamma)$ - и $(\gamma-\gamma)$ -совпадений. Желательно проследить изменение свойств при переходе от ядра к ядру и восстановить схемы распада каждого радионуклида, что обуславливает необходимость получения как препаратов ^{225}Ac , так и препаратов короткоживущих членов цепочки, максимально очищенных от материнских и дочерних нуклидов [2, 3]. При изучении α -спектров и спектров конверсионных электронов решающим фактором является качество измеряемых источников излучения, приготовление которых требует дополнительных методических разработок.

Кроме того по своим ядерно-физическим характеристикам ^{225}Ac ($T_{1/2} = 10$ дн) весьма перспективен для применения в радиотерапии онкологических заболеваний. Его использование в виде туморотропных радиофармпрепаратов на основе моноклональных антител позволило бы избежать общего лучевого поражения организма при высокой радиационной нагрузке непосредственно на ткани опухоли. Это объясняется отсутствием у членов цепочки (рис.1) жесткого γ -излучения при очень интенсивном высокоэнергетическом α -излучении (4 нуклида- α -излучателя, $\bar{E}_{\alpha} = 6.9$ МэВ). Возможность создания таких препаратов подтверждается их существованием для редкоземельных элементов [4].

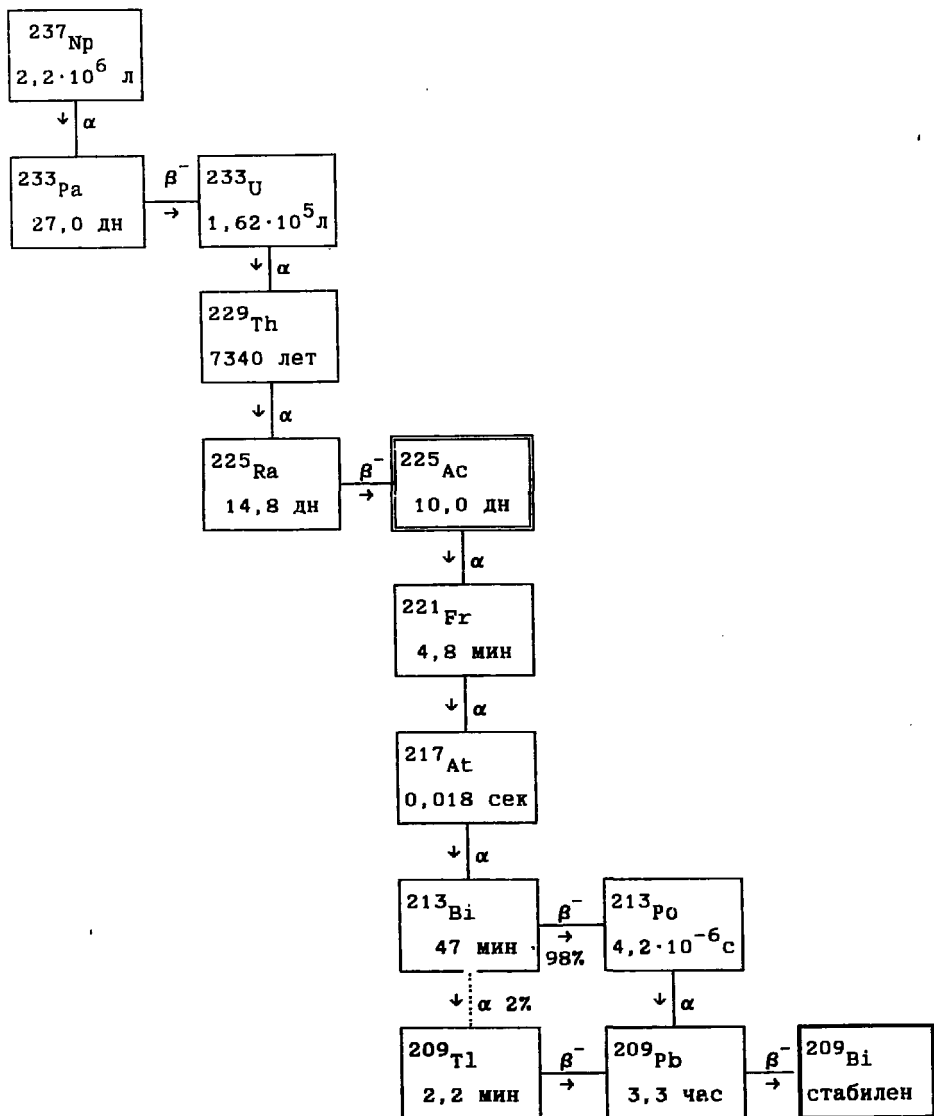


Рис. 1. Радиоактивное семейство ^{237}Np .

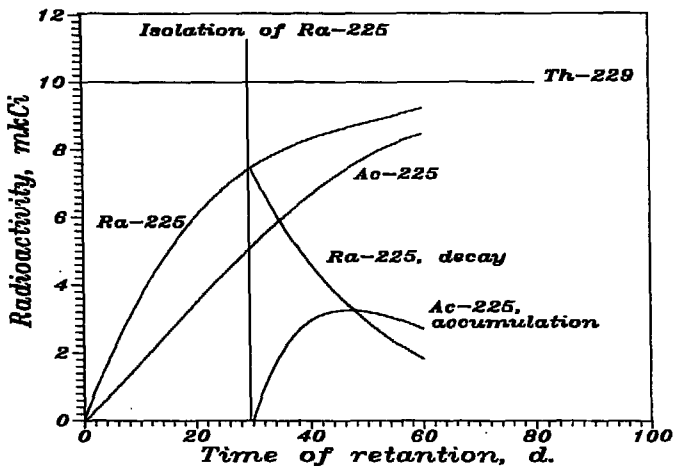


Рис. 2. Кинетика накопления изотопов ^{225}Ra и ^{225}Ac из 10 мКи тория-229; распад выделенного ^{225}Ra ; накопление ^{225}Ac в препарате ^{225}Ra .

Вышеизложенные предпосылки обуславливают необходимость разработки простого и надежного метода получения радиохимически чистых препаратов актиния-225, пригодных для работы в указанных направлениях.

Для получения ^{225}Ac проще всего использовать препараты тория-229 ($T_{1/2}=7340$ лет). За один месяц из 1 мКи (4,7 мг) этого радионуклида образуется 0,74 мКи ^{225}Ra и 0,53 мКи ^{225}Ac ; через 15 дней из препарата радия можно выделить еще 0,32 мКи ^{225}Ac (рис. 2). Однако до настоящего времени такой изотопный генератор в литературе не описан, то есть не разработана методика периодического воспроизводимого отделения ультрамикроколичеств радия и актиния от миллиграммовых количеств тория.

Известные из литературы методы разделения тория и актиния весьма разнообразны [5-12], однако большинство из них рассчитано на однократное применение; повторное разделение либо принципиально невозможно, либо для его осуществления необходимо проведение трудоемких операций, приводящих к потерям материнского изотопа.

Трудности в разработке метода усугубляются еще и тем, что классическая схема изотопного генератора (постоянная фиксация материнского нуклида на сорбенте) также, на наш взгляд, не пригодна при работе с цепочками радионуклидов α -излучателей из-за сильного радиолитического разрушения сорбента. Это относится как к синтетическим органическим ионообменникам, заметно теряющим свою емкость при дозах облучения 10^7 - 10^9 Рад [13], так и к неорганическим сорбентам [4,14]. Процесс разделения осложняется также снижением выхода целевого радионуклида за счет "вбивания" ядер отдачи ^{225}Ra в матрицу сорбента при распаде тория-229. Все это обуславливает необходимость нового подхода к созданию генератора ^{225}Ac на основе ^{229}Th .

По нашим представлениям генераторная методика для получения актиния-225 должна удовлетворять следующим требованиям:

- а) Минимальное загрязнение конечных препаратов актиния материнским изотопом и продуктами радиолиза используемых в работе материалов при максимальном выходе целевого радионуклида;
- б) Минимальные, не превышающие нескольких долей %, потери материнского тория-229 за один цикл разделения;
- в) Воспроизводимость и простота операций, малые затраты времени и труда на выполнение разделения.

В данной работе предложен метод периодического отделения дочерних радионуклидов от макроколичеств ^{229}Th , удовлетворяющий, по нашему мнению, перечисленным выше требованиям.

* * *

В качестве метода разделения радионуклидов нами была выбрана катионообменная хроматография с использованием органического комплексообразователя. В большинстве случаев устойчивость комплексных соединений тория с органическими лигандами значительно выше, чем актиния, что позволяет провести высококачественное разделение при правильном выборе комплексообразующего агента. Преимущество такого способа состоит еще и в том, что конечный раствор тория может быть подготовлен к повторному разделению простым изменением его pH.

Среди наиболее популярных в такого рода разделениях комплексообразователей оптимальными свойствами обладает лимонная кислота, так как константы устойчивости цитратных комплексов актиния и тория различаются особенно сильно. Торий может образовывать с цитрат-ионом два вида комплексных ионов ThCit^+ и $\text{Th}(\text{Cit})_2^{2-}$ с константами устойчивости K_1 и K_2 , равными, соответственно, $10^{13.0}$ и $10^{8.0}$ [15], где

$$K_{1\text{Th}} = \frac{[\text{ThCit}^+]}{[\text{Th}^{4+}][\text{Cit}^{3-}]}, \quad K_{2\text{Th}} = \frac{[\text{Th}(\text{Cit})_2^{2-}]}{[\text{ThCit}^+][\text{Cit}^{3-}]} \quad (1)$$

Константы устойчивости комплексов AcCit^0 и AcCit_2^{3-} примерно одинаковы и равны [16]

$$K_{1\text{Ac}} = \frac{[\text{AcCit}]}{[\text{Ac}^{3+}][\text{Cit}^{3-}]} = (9.6 \pm 0.5) \times 10^6$$

Сравнение значений этих констант указывает на принципиальную возможность разделения актиния и тория на катионите с использованием цитратсодержащего элюента.

На основании приведенных значений констант устойчивости комплексных соединений можно оценить степень закомплексованности α актиния и тория в цитратном растворе:

$$\alpha_{\text{Ac}} = \frac{[\text{AcCit}]}{[\text{Ac}^{3+}]} = K_{1\text{Ac}} [\text{Cit}^{3-}],$$

$$\alpha_{\text{Th}} = \frac{[\text{ThCit}^+]}{[\text{Th}^{4+}]} = K_{1\text{Th}} [\text{Cit}^{3-}], \quad \text{где} \quad (2)$$

$$[\text{Cit}^{3-}] = \frac{cK_1 K_2 K_3}{[\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^2 K_3 + [\text{H}^+] K_2 K_3 + K_1 K_2 K_3} ; \quad (3)$$

$$K_n = \frac{[\text{H}_n \text{L}]}{[\text{H}^+][\text{H}_{n-1} \text{L}]} -$$

константы ступенчатого протонирования цитрат-иона, $\log K_1 \approx 5.5$, $\log K_2 \approx 4.4$, $\log K_3 \approx 3.06$ [15].

Если принять, что из водных растворов на катионите сорбируются только гидратированные катионы Ac^{3+} и Th^{4+} , а комплексные соединения существуют только в водной фазе, то уравнения распределения элементов между ионообменником и раствором можно записать так:

$$D_{gAc}^k = \frac{\{\text{Ac}^{3+}\}}{[\text{AcCit}^+] + [\text{Ac}^{3+}]}, \quad D_{gTh}^k = \frac{\{\text{Th}^{4+}\}}{[\text{ThCit}^+] + [\text{Th}^{4+}]}, \quad (4)$$

где D_g^k - массовый коэффициент распределения элемента между сорбентом и раствором в присутствии комплексобразователя; фигурными скобками обозначены массовые концентрации элементов в ионообменнике.

По данным, приведенным в ряде источников, в том числе и в монографии [17], при $\text{pH} \approx 1$

$$\log D_{gTh}^k = \log \frac{\{\text{Th}^{4+}\}}{[\text{Th}^{4+}]} \approx 5; \quad \log D_{gAc}^k = \log \frac{\{\text{Ac}^{3+}\}}{[\text{Ac}^{3+}]} \approx 4, \quad (5)$$

где D_g - массовый коэффициент распределения элемента между сульфокатионитом и водным раствором, не содержащим сильного комплексобразователя.

Совместное решение уравнений (4) и (5) при вычисленных α_{Ac} и α_{Th} (см. уравнение (2)) позволяет оценить величины D_{gAc}^k и D_{gTh}^k . Рассчитанные зависимости этих величин от pH 0.25M цитратного раствора приведены на рис. 3.

Проведенный простой расчет позволяет сделать вывод, что в интервале pH 1.5 - 3.0 0.25M цитратного раствора (взята типичная для такого рода разделений концентрация) торий и актиний можно легко разделить методом последовательного элюирования.

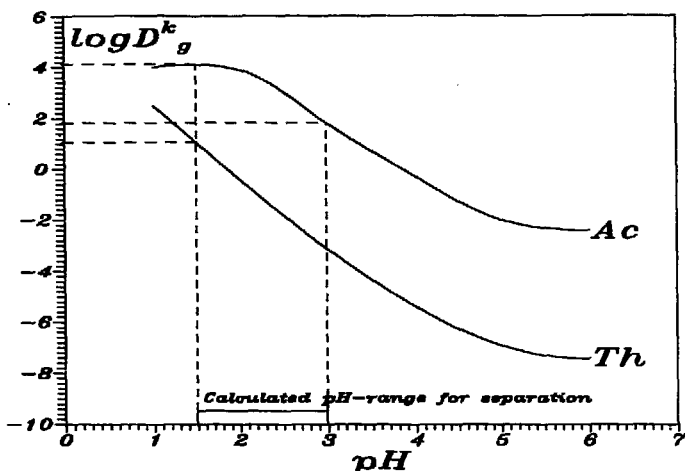


Рис.3. Расчетная зависимость коэффициентов распределения Ac и Th между сульфокатионитом и 0.25M раствором цитрата аммония от pH раствора.

Условия проведения экспериментов

Модельные разделения радиоэлементов, а также определение их коэффициентов распределения между ионообменником и раствором проводились на стеклянных колонках, заполненных катионитами Aminex-A5 (размер зерен 13 ± 2 мкм, обменная емкость 5 мг-экв/г) и Dowex-50W-X8 (200-400 меш, 5 мг-экв/г) в NH_4^+ - и H^+ -формах. Эксперименты велись при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Радиосактивность элюата контролировалась при помощи простой радиохроматографической установки, включающей сцинтилляционный γ -детектор (кристалл NaI, ФЭУ), спектрометрический усилитель и анализаторную интерфейсную плату в конструктиве IBM PC. Специально разработанное программное обеспечение позволяло получать радиохроматограммы в координатах "объем протекающего элюата - относительная радиоактивность элюата".

Динамические коэффициенты распределения элементов рассчитывались по уравнению

$$D_g = \frac{V_{\text{max}} - V_{\text{своб}}}{m}$$

где D_g имеет размерность [мл/г=л/кг], V_{\max} - объем удерживания элемента, $V_{\text{своб}}$ - свободный объем хроматографической колонки, m - масса сухого катионообменника в колонке.

Радиоактивность препаратов измерялась на сцинтилляционном γ -спектрометре (детектор - кристалл NaI(Tl) 40×40 мм) и на γ -спектрометре с Ge-Li-детектором.

В препаративной работе использовались реактивы марок "ЧДА", "ХЧ" и "ОСЧ"; рН элюирующих растворов корректировался концентрированным раствором аммиака и измерялся цифровым рН-метром МУ-870 с точностью ± 0.03 ед.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительные эксперименты показали непригодность крупнозернистого катионита Dowex для работы с макроколичествами тория. В широком интервале концентраций и рН элемента при работе с этим катионитом хроматографическая зона тория имеет неправильную форму (наблюдается затягивание заднего фронта, образование "хвостов"). Подобный эффект не проявляется при работе с катионитом Аминех-А5, который и использовался при разработке метода.

На рис. 4 показана полученная экспериментально зависимость динамических коэффициентов распределения актиния и тория между катионообменником и 0.25М раствором цитрата аммония от рН раствора.

Из приведенной зависимости видно, что оптимальным интервалом по рН для разделения элементов является интервал 1.8-2.5, в котором коэффициенты распределения элементов различаются на несколько порядков (простая экстраполяция). Полученный интервал хорошо согласуется с расчетным, хотя форма зависимости от рН величин $D_{\text{гт}}$ в слабокислых областях сильно искажена по сравнению с расчетной кривой. Этот факт объясняется, вероятно, образованием при высоких значениях рН плохо растворимых основных цитратов и гидроокиси тория в фазе смолы. При этом можно считать, что относительное поведение элементов при низких значениях рН при расчете смоделировано верно.

Устойчивость цитратных комплексов радия значительно ниже, поэтому его коэффициенты D в тех же условиях очень велики. Этот элемент может быть вымыт из колонки 4М раствором азотной кислоты после последовательного элюирования тория и актиния цитратными растворами.

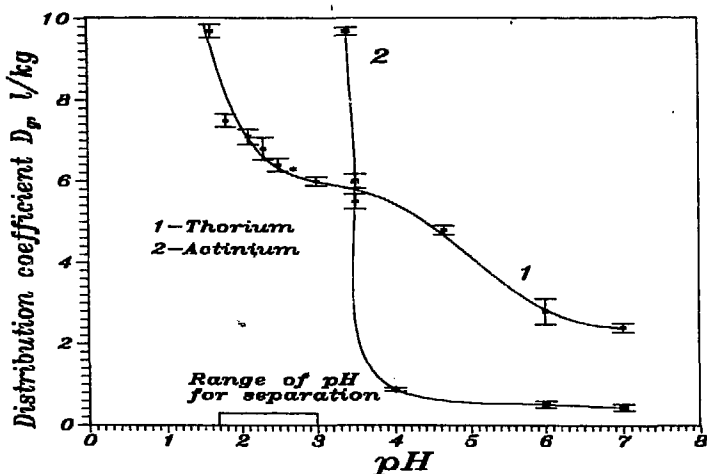


Рис. 4. Зависимость динамических коэффициентов распределения Ac и Th между катионитом Aminex-A5 и 0.25M раствором цитрата аммония от pH раствора. Колонка 4×40 мм.

На основании полученных данных нами разработан следующий способ периодического отделения актиния-225 от материнского изотопа (см. также иллюстрирующую схему на рис. 5):

Исходный раствор (около 3 мл) содержит миллиграммовые количества тория-229 в равновесии с продуктами распада. Концентрация цитрата аммония составляет 0.25M, значение pH раствора меньше 1. Раствор пропускают через хроматографическую колонку диаметром 4 и длиной 40 мм, заполненную катионитом Aminex -A5 (размер зерен 13 ± 2 мкм). Вытекающий раствор отбрасывается. После нанесения торий количественно элюируется из колонки 0.25M раствором цитрата аммония с $pH=2.0-2.5$; объем ториевой фракции может меняться в зависимости от используемого количества радионуклида и составлять 0.5-3.0 мл. В процессе нанесения и элюирования заметных ($\geq 0.1\%$) потерь тория-229 не происходит. Актиний из хроматографической колонки вымывается 1 мл цитратного раствора с $pH \geq 4.0$, после чего проводится элюирование ^{225}Ra 1 мл 4M раствора азотной кислоты. Собранный в начале разделения раствор тория-229 подкисляется до $pH \leq 1$ и хранится 1-2 месяца, после чего проводится повторное разделение по данной схеме.

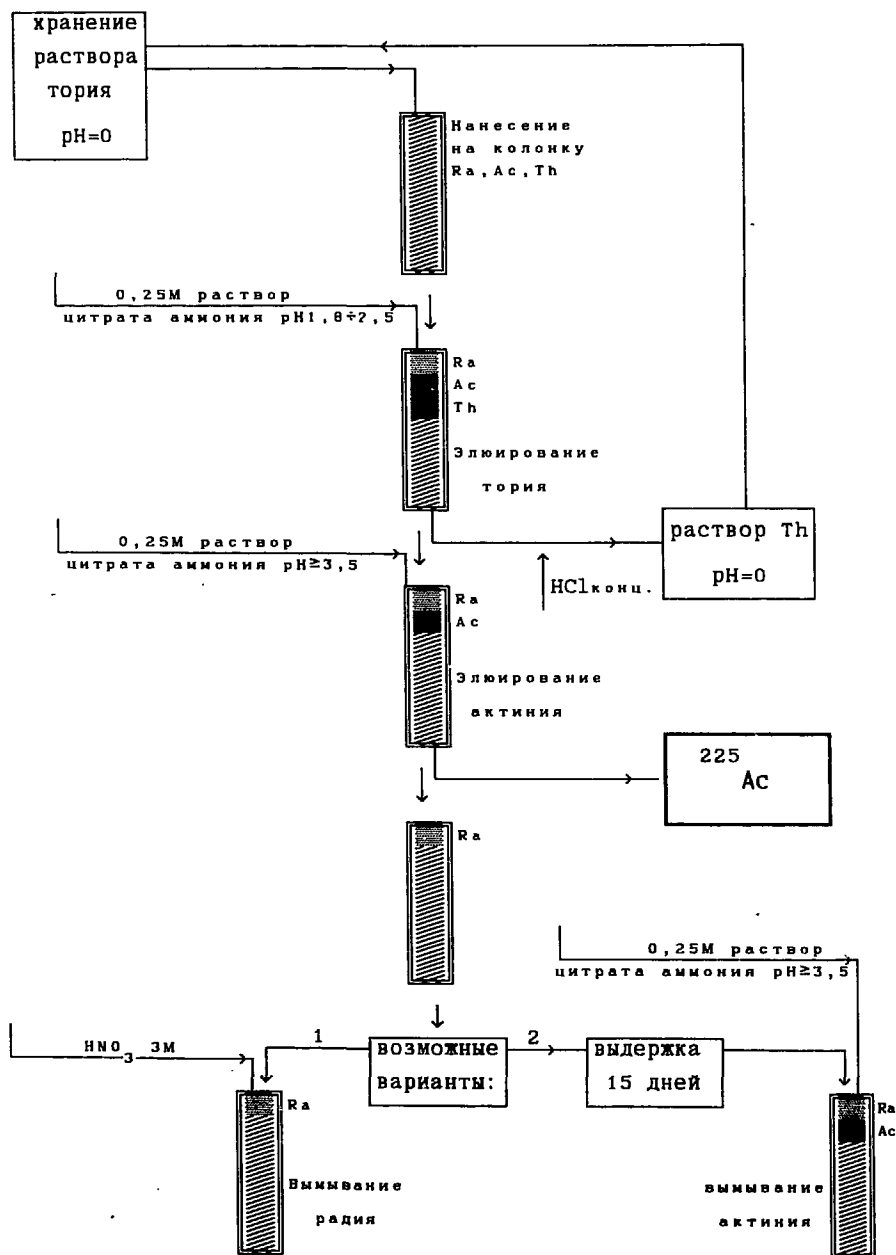


Рис.5. Схема метода периодического разделения Ac, Ra и Th.

На рис. 6 показана радиохроматограмма, получаемая при разделении предлагаемым методом 5 мг тория и ультрамикрочастиц актиния и радия. В качестве носителя для 10 мкКи ^{229}Th был взят торий-232 в количестве 5 мг.

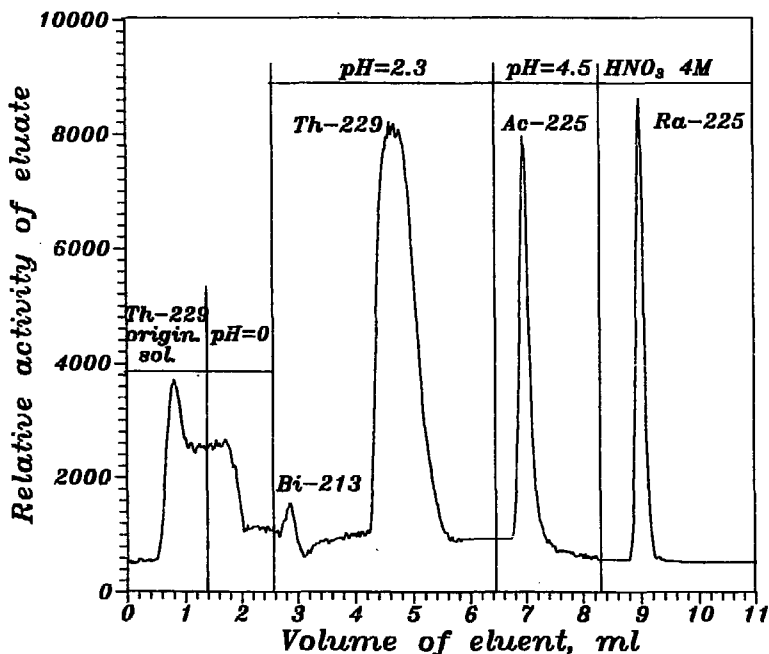


Рис. 6. Радиохроматограмма, полученная при разделении 5 мг тория и его дочерних продуктов.

Многократное применение данного метода при работе с препаратом тория-229 активностью 60 мкКи не привело к потерям материнского радионуклида, фиксируемым прецизионными γ -спектрометрическими измерениями на полупроводниковом детекторе. Исследование полученных препаратов ^{225}Ac методами γ - и прецизионной α -спектроскопии не обнаружило присутствие в них материнских радионуклидов.

Основными положительными чертами предлагаемого генераторного метода по нашим представлениям являются:

1. Постоянное хранение материнского изотопа в растворе, что исключает радиолитическое разрушение используемого при разделении

сорбента и загрязнение препаратов актиния продуктами радиолиза.

2. Простота подготовки очищенного раствора тория к следующему циклу разделения (корректировка pH цитратного раствора изотопа).

3. Отсутствие потерь материнского изотопа и 100%-ый выход дочернего радионуклида при разделении.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить искреннюю благодарность С.С. Елисееву, Н.Г. Зайцевой и В.Г. Чумину за полезные обсуждения и помощь в работе, а также Н.А. Лебедеву за ознакомление с рукописью и высказанные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. R.R.Chasman. *Phys. Lett.* 96B, p.7 (1980).
2. O.El Samad, J.Dalmasso, G.Barci-Funel, G.Ardisson. *Radiochim. Acta*, 62, p.65-69 (1993).
3. F.Abdul-Hadi, V.Barci, B.Weiss, H.Maria, G.Ardisson, M.Hussonnois, O.Constantinescu. *Phys. Rev.* C47, p.94 (1993).
4. O.A.Gansow et al. *ACS Symposium, ser.241. Symposium at the 185-th Meeting of ACS, Seattle Washington, March 20-25, 1983. ACS. Wash. D.C. - 1984, p.215.*
5. З.К.Каралова, Б.Ф.Мясоедов. *Аналитическая химия элементов. АКТИНИЙ. М.: "Наука" - 1982.*
6. A.R.Sani. *J. Radioanal. Chem.*, 4, p.127-129 (1970).
7. З.К.Каралова, Л.М.Родионова, З.И.Пыжова, Б.Ф.Мясоедов. *Радиохимия*, т.19, с. 38-41 (1977).
8. З.К.Каралова, Л.М.Родионова, З.И.Пыжова. *ЖАХ*, т.28, с.290-293 (1973).
9. R.W.Atcher, J.J.Hines, A.M.Friedman. *J.Radioanal. Nucl. Chem., Letters*, 117, p.155-162 (1987).
10. E.V.Kulikov, A.F.Novgorodov, D.Shumann. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters*, 164, p.103-108 (1992).
11. A.K.Das, J.C.Pal, S.Banergel. *Anal. Chem. Acta*, 42, p.162 (1969).
12. G.J.Beyer et al. *Radiochim. Radioanal. Lett.*, 12, p.259 (1972).
13. В.А.Соколов. *Генераторы короткоживущих радиоактивных изотопов. М.: "Атомиздат" - 1975.*
14. M.Monsecour, P.De Regge, A.Demildt. *Radiochem. Radioanal. Letters*, 14, p.365-371 (1973).

15. Stability Constants of Metal-Ion Complexes. Suppl.1 (spec. publ. #25), pt.2. London - 1971.

16. Т. П. Макарова, Г. С. Синицына и др. в кн.: Комплексообразование и экстракция лантаноидов и актиноидов. п/р В. М. Вдовенко. Л.: "Наука"-1974.

17. М. Мархолл. Ионообменники в аналитической химии. Ч. 1, 2. М.: "Мир" - 1985.

Рукопись поступила в издательский отдел
24 мая 1994 года.