

6-2005-74

На правах рукописи
УДК 544.58

ФИЛОСОФОВ
Дмитрий Владимирович

**РАДИОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ
МЕТОДА ВОЗМУЩЕННЫХ УГЛОВЫХ
ГАММА-ГАММА КОРРЕЛЯЦИЙ
В ИССЛЕДОВАНИЯХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД
НА ПРИМЕРЕ ^{111}In И ^{111m}Cd**

Специальность: 02.00.14 — радиохимия

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Москва 2005

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем им. В.П. Джелепова
Объединенного института ядерных исследований, г. Дубна.

Научные руководители:

кандидат химических наук Новгородов А.Ф.

кандидат физико-математических наук Аксельрод 3.3.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор Макаров Е.Ф.

кандидат химических наук, доцент Куликов Л.А.

Ведущая организация:

Российский научный центр «Курчатовский институт», г. Москва.

Защита состоится «__»_____ 2005 г. в ____ час. ____ мин. на
заседании диссертационного совета Д 501.001.42 при МГУ им. М.В.
Ломоносова по адресу: ГСП-2, Москва, Ленинские горы, МГУ, химический
факультет, кафедра радиохимии, аудитория № 108.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета
МГУ им М.В. Ломоносова.

Автореферат диссертации разослан «__»_____ 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Бунцева И.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Метод возмущенных угловых корреляций (ВУК) относится к физике сверхтонких взаимодействий (СТВ). Этот метод основан на явлении угловой корреляции ядерных излучений и возможности возмущения этой корреляции за счет взаимодействия электромагнитных моментов ядра с внеядерными полями окружения. Экспериментальные параметры, получаемые методом ВУК, позволяют изучать локальное окружение ядра-зонда: микроструктуру вещества и динамические свойства его составных частиц. Основными достоинствами метода ВУК являются:

1. Возможность исследовать вещество в газообразном, жидком и твердом состояниях.
2. Неинвазивность метода - сам процесс измерения не требует, чтобы на изучаемую систему осуществлялось какое-либо внешнее воздействие.
3. Крайне малое требуемое количество радионуклида зонда. Для ^{111}In необходимая активность 300кБк, что эквивалентно 10^{-11}г (10^{-13} моль), а при объеме образца 1мл дает концентрацию индия 10^{-10}М .
4. Широкий интервал возможных объемов образцов - от 1 мкл до 1 л.
5. Простота введения в эксперимент дополнительной аппаратуры.

Актуальной задачей метода ВУК в радиохимии является использование уникальных возможностей, которые открывает метод по изучению микроструктуры и динамических свойств составных частиц конденсированного вещества, и прежде всего жидкости. Особенно актуальным является изучение систем, в которых радионуклид-метка находится в ультрамикроразбавлениях.

Цели диссертационной работы:

- во-первых, разработать методики получения радиохимически чистых препаратов ^{111}In и $^{111\text{m}}\text{Cd}$ с высокой удельной активностью и провести измерения ВУК с образцами, приготовленными на их основе.

- во-вторых, провести анализ полученных результатов для изучения физико-химических свойств In и Cd и их соединений, а также содержащих их сред.

Направление исследований. Исследовались спектры ВУК комплексов ^{111}In и $^{111\text{m}}\text{Cd}$ низкой и средней молекулярной массы в полярных жидкостях. Измерения проводились с образцами в жидком и замороженном состояниях.

Методы исследований. ^{111}In нарабатывался на ускорителе У-200 ЛЯР ОИЯИ облучением серебра α -частицами. Для выделения ^{111}In из материала мишени использовалось соосаждение с гидроокисью La. Дальнейшая очистка ^{111}In проводилась с использованием катионнообменной хроматографии. Для приготовления генератора $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111\text{m}}\text{Cd}$ применялась экстракционная хроматография. Измерения ДВУК и ИВУК проводились на 4-х детекторном спектрометре, построенном в ЛЯП ОИЯИ. Кроме этого, для измерения ИВУК была разработана методика с использованием одного полупроводникового детектора (метод ОВУК). Для измерения pH образцов использовался pH-метр с микроэлектродом.

Научная новизна. Впервые разработан генератор $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111m}\text{Cd}$. Впервые сравнены экспериментальные спектры ВУК ^{111}In и ^{111m}Cd в одинаковых условиях при изучении динамического характера возмущения в замороженных растворах. Впервые изучалось ВУК в зависимости от вязкости среды, типичное для физико-химического анализа: состав-свойство в случае, когда органическая фаза имела меньшую вязкость по отношению к воде. Впервые при изучении ВУК на одном полупроводниковом спектрометре применялась нормировка с использованием рентгеновского излучения. Впервые изучалась ВУК на одном полупроводниковом спектрометре с использованием ^{111m}Cd . Впервые определялись количественные характеристики комплексообразования In с ДОТА.

Достоверность и обоснованность. Полученные результаты продемонстрировали возможность корректной интерпретации спектров ВУК на основе предсказуемости физико-химических форм материнского радионуклида, опирающейся на знания о физико-химических свойствах данного элемента. Измерения по отработке метода ОВУК проводились на двух детекторах из сверхчистого германия с бериллиевыми окнами объемами 65 и 200 см³. Близкие значения данных, полученных с использованием этих двух детекторов, а также их согласие с данными, полученными с использованием спектрометра ДВУК, позволяют говорить о корректности разработанного метода ОВУК.

Практическая полезность. Разработанная методика ВУК на одном полупроводниковом спектрометре с нормировкой, использующей рентгеновское излучение, позволяет контролировать и/или исследовать физико-химическое состояние ^{111}In — радионуклида широко применяемого в ядерной медицине. Уточнена доля распада ^{111}In на изомерное состояние 396 кэВ (^{111m}Cd).

Реализация результатов. Разработанные методики получения радиофармацевтических препаратов ^{111}In и ^{111m}Cd , методики приготовления образцов, привлечение радиохимических приемов и знаний работы с радионуклидами с высокой удельной активностью, позволяют расширить область исследования комплексов металлов методом ВУК в жидкости (интервал концентраций, предотвращение или изучение сорбции, изучение систем с низкой растворимостью соединений данных элементов и т.п.). Принципиально важным является указание на увеличение возмущения угловой корреляции в водно-органических средах не пропорциональное увеличению динамической вязкости раствора. Изучение данного явления может послужить ключом к более детальным знаниям строения и динамики образования-распада комплексов металлов в этих жидкостях, с учетом того, что метод ВУК позволяет работать с ультрамикроразбавлениями данных элементов. Весьма перспективным представляется совместное исследование комплексов металлов в водно-органических средах методами ВУК и электромиграции.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на международном XLIX совещании по ядерной спектроскопии в Дубне (РФ), на международной конференции "Эффект Мессбауэра: магнетизм, материаловедение, гамма-оптика" в Казани (РФ), на международной XXXVI физической школе в Закопане (Польша), на XII международной конференции по сверхтонким взаимодействиям в Парк Сити (США), на XVI международном симпозиуме по ядерным квадрупольным взаимодействиям в Хиросиме (Япония), на рабочей группе по

ядерной химии ежегодного собрания химического общества Германии в Вюрцбурге (ФРГ), на международной конференции по ядерной химии и радиохимии (NRC-6) в Аахене (ФРГ), на рабочем совещании "Химия лантаноидов для диагностики и терапии" (COST D18) в Ла-Корунье (Испания) и на семинарах по физике низких энергий ЛЯП ОИЯИ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. Объем диссертации 117 страниц. Диссертация содержит 41 рисунок и 10 таблиц. Список литературы включает 103 наименований.

Вклад автора. Все работы, на которых основывается диссертационная работа, выполнены по идеям автора и при его непосредственном участии. При самом активном участии автора была разработана методика получения ^{111}In . Вклад автора был решающим при разработке радионуклидного генератора $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111m}\text{Cd}$. Диссертант предложил и разработал методику исследования физико-химических свойств ^{111}In и ^{111m}Cd на одном полупроводниковом детекторе с использованием нормировки на пики суммирования с рентгеновским излучением. Исследования ВУК ^{111}In и ^{111m}Cd в водных растворах в жидком и в замороженном состояниях проводились при непосредственном участии автора. Им предложено объяснение динамического характера возмущения во льду подвижностью ориентационных и ионных дефектов в данной среде. Автор предложил исследовать водно-метанольные смеси для изучения механизма флуктуации электрических полей в жидкости. Он явился инициатором определения констант гидроксообразования In и кинетических констант образования комплексов In -ДОТА.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** определяется актуальность применения ВУК в радиохимии. Сформулированы цели работы и обоснован выбор предмета исследования.

В **первой главе** дается краткий обзор современного состояния применения ВУК в химии и других родственных науках, изучающих строение вещества.

В **разделе 1** дается характеристика метода ВУК в сравнении с другими ядерно-физическими (табл.1) и радиохимическими методами исследования вещества.

Таблица 1

Характеристика	ЯМР	МС	ВУК
Концентрация пробных атомов в образце	10^{18}	10^{14}	10^{11}
Возможность проведения измерений при любых температурах	Да	Нет	Да
Возможность проведения измерений в любом агрегатном состоянии образца	Да	Нет	Да
Измерение электрического квадрупольного взаимодействия	Да	Да	Да
Измерение магнитного сверхтонкого взаимодействия	Да	Да	Да
Измерение химического сдвига	Да	Да	Нет
Возможность измерений <i>in vivo</i>	Да	Нет	Да
Возможность измерений без внешнего электромагнитного поля	Нет	Да	Да

ЯМР - ядерный магнитный резонанс, **МС** - масс-спектрометрия

На рис.1 показаны схемы распада радионуклидов ^{111}In и $^{111\text{m}}\text{Cd}$, часто используемых в методе $\gamma\gamma$ -ВУК. Для определения угловой зависимости относительной вероятности совпадения каскадных γ -квантов $W(\theta)_{\text{эксп}}$ в традиционном методе $\gamma\gamma$ -ВУК применяют установки, подобные показанной на рис.2. Теоретически функция угловой корреляции, зависящая от времени сверхтонкого взаимодействия, дается следующим выражением:

где: A_n – коэффициенты угловой корреляции при четных полиномах Лежандра (P_n), t – время между испусканием γ_1 и γ_2 (время сверхтонкого взаимодействия), $G_k(t)$ – дифференциальный фактор возмущения (ДФВ).

- метод, измеряющий дифференциальную ВУК (ДВУК) ($\tau_0 \ll \tau$, где τ_0 - временное разрешение схемы совпадений, τ - время жизни промежуточного уровня каскада).

Energy level diagram for the ^{233}In - ^{233}Cd system. The diagram shows the decay of ^{233}In (half-life 2.83 days) to ^{233}Cd (half-life 48.6 minutes). ^{233}In has a ground state at 0 MeV and an excited state at 0.1713 MeV. It decays to the $7/2+$ state of ^{233}Cd (0.112 MeV) via γ_1 (99.99%) and to the $5/2+$ state (0.245 MeV) via γ_1' (0.01%). The $5/2+$ state of ^{233}Cd is at 0.245 MeV and decays to the $1/2+$ ground state via γ_2 (85 ns). The $7/2+$ state of ^{233}Cd is at 0.112 MeV and decays to the $1/2+$ ground state via γ_1 (0.3960 MeV). The $1/2+$ state of ^{233}Cd is at 0 MeV. The diagram also shows the 0.1508 MeV level of ^{233}In and the 0.41664 MeV level of ^{233}Cd .

Рис.2. Схема установки $\gamma\gamma$ -ВУК: 1 - источник; 2,3 - детекторы; 4 - схема совпадений.

$$G_k(\infty) = \overline{G_k(\infty)} = \overline{G_k(0, \infty)} = \frac{\int_0^{\infty} G_k(t) \cdot e^{-t/\tau} dt}{\int_0^{\infty} e^{-t/\tau} dt} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\infty} G_k(t) \cdot e^{-t/\tau} dt. \quad (2)$$
$$\omega_Q = -\frac{eQV_{zz}}{4I[2I-1]\hbar}, \quad (3)$$

4

Угловая частота ω_0 (называемая «фундаментальной»), эквивалентная наименьшей, не равной нулю разности энергий расщепленных m -состояний, есть

$$\omega_0 = \begin{cases} 3\omega_Q & \text{для целых } I \\ 6\omega_Q & \text{для полуцелых } I \end{cases} \quad (4)$$

Различают возмущение статическими полями (характерно для твердого тела) и переменными во времени (характерно для жидкого состояния). ДФВ в случае статического характера ВУК записывается как :

$$G_k(t) = \sum_n s_{kn} \cos(n\omega_0 t), \quad (5)$$

где s_{kn} - табулированные геометрические коэффициенты. ИФВ $G_k(\infty)$ в случае статического характера ВУК при аксиально-симметричном ГЭП дается выражением

$$G_k(\infty) = \sum_n s_{kn} \frac{1}{1 + (n\omega_0 \tau)^2}. \quad (6)$$

Возмущение электрическим полем, зависящим от времени (динамический характер возмущения), описывается различными моделями.

Модель слабых столкновений дает следующее выражение ДФВ:

$$G_k(t) = e^{-\lambda_k t}, \quad \lambda_k = K \overline{\omega_Q^2} \tau_C. \quad (7)$$

Постоянная релаксации λ_k кроме ω_Q зависит от τ_C – характеристического времени корреляции, которое определяется скоростью флуктуации градиентов электрического поля. Для конкретного изотопа К является константой, которая зависит от спина промежуточного уровня и k . В случае когда $I=5/2$ и $k=2$: $K=100.8$. ИФВ определяется в этом случае как:

$$G_k(\infty) = \frac{1}{\tau} \int_0^\infty e^{-\lambda_k t} e^{-\frac{t}{\tau}} dt = \frac{1}{1 + \lambda_k \tau}. \quad (8)$$

В *разделе 3* рассмотрено влияние постэффектов ядерных превращений на ВУК.

В *разделе 4* рассмотрены измеряемые методом ВУК параметры СТВ и их применение для определения физико-химических свойств изучаемых систем.

В *разделе 5* рассмотрены требования к радионуклидам, используемым в методе.

В *разделе 6* рассмотрены вопросы получения радиоактивных препаратов и приготовление образцов для ВУК спектрометрии

В *разделе 7* рассмотрена методика измерения γ -ВУК.

В *первой части* рассмотрены многодетекторные установки. Так как телесные углы, образуемые детекторами, имеют конечную величину, $W(\theta)_{\text{эсп}}$ равно:

$$W(\theta, t)_{\text{эсп}} = 1 + Q_2 A_{22} G_2(t) P_2(\cos \theta) + Q_4 A_{44} G_4(t) P_4(\cos \theta), \quad (9)$$

где Q_2 и Q_4 - геометрические поправки.

Во второй части рассмотрена возможность измерения ИВУК на одном полупроводниковом детекторе. На рис.3 показан γ -спектр ^{111}In , измеренный с использованием HPGe-детектора с бериллиевым окном. На спектре видны как пики, соответствующие энергиям γ - и рентгеновских излучений этих изотопов, — одиночные пики (ОП), так и пики, соответствующие суммам энергий этих излучений в различных комбинациях, — пики суммирования (ПС). ПС называют истинным (ИПС), если суммируются генетически связанные излучения. Относительная вероятность регистрации каскадных гамма-квантов γ_n, γ_m в пике суммирования зависит от $W(\theta, \infty)$.

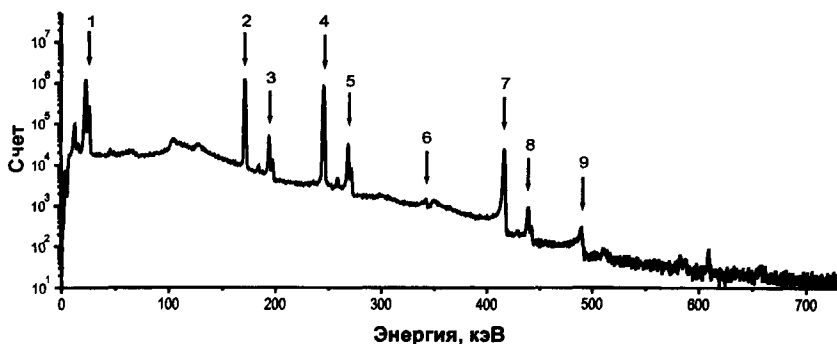


Рис.3. γ -спектр ^{111}In :

1 — пики рентгеновского излучения ($K_{\alpha, \beta}$); 2, 4 — пики каскадных γ -квантов (171,3 и 245,4 кэВ), 3, 5 — пики суммирования рентгеновского излучения и каскадных γ -квантов, 6, 9 — пики случайных совпадений (171,3+171,3 и 245,4+245,4), 7 — пик суммирования каскадных γ -квантов (171,3+245,4), 8 — пик тройного суммирования (171,3+245,4+ $K_{\alpha, \beta}$)

Во второй главе описывается установки и методы измерения ВУК, которые применялись для выполнения работы.

В первом разделе рассмотрен 4-детекторный спектрометр возмущенных угловых $\gamma\gamma$ -корреляций (ВУК) для исследований конденсированных сред, на котором проводились измерения ДВУК. Энергетическое разрешение на линии 662 кэВ: BaF_2 — 10%, NaI — 8%; временной диапазон 1нс — 800 нс; временное разрешение ($\tau_0=1/2\text{FWHM}$) на каскаде ^{60}Co : BaF_2 — 100 пс, NaI — 1.0 нс. Для измерения температурных зависимостей параметров СТБ спектрометр оборудован термостатом, который позволяет перекрыть интервал температур от $+80^\circ\text{C}$ до -130°C и поддерживать температуру с погрешностью $\pm 0.5^\circ\text{C}$.

Во втором разделе рассмотрено измерение ВУК на одном полупроводниковом детекторе.

В первой части данного раздела дается теоретическое обоснование однодетекторного метода измерения $\gamma\gamma$ -ВУК (ОВУК). Относительная вероятность регистрации каскадных гамма-квантов γ_n, γ_m в ИПС зависит от $W(\theta, \infty)$. Обозначим эту вероятность при конкретных значениях $A_{ii}, G_i(\infty), Q_i$ как

$$R_{\gamma_n+\gamma_m} = W_{A_n, G_1, Q_1}^{\gamma_n, \gamma_m} (\theta = 0, \infty). \quad (10)$$

Для ^{111}In получены следующие выражения относительной вероятности регистрации каскадных гамма-квантов γ_n, γ_m в ИПС:

$$R_{\gamma_1+\gamma_2} = N_{\gamma_{\alpha, \beta}+\gamma_1} \cdot \frac{S_{\gamma_1+\gamma_2} \cdot S_{\gamma_{\alpha, \beta}}}{S_{\gamma_2} \cdot S_{\gamma_{\alpha, \beta}+\gamma_1}} \quad \text{и} \quad R_{\gamma_1+\gamma_2} = N_{\gamma_{\alpha, \beta}+\gamma_2} \cdot \frac{S_{\gamma_1+\gamma_2} \cdot S_{\gamma_{\alpha, \beta}}}{S_{\gamma_1} \cdot S_{\gamma_{\alpha, \beta}+\gamma_2}} \quad (11,12)$$

где S_{γ_n} – площади ОП; $S_{\gamma_n+\gamma_m}$ – площади ИПС, $N_{\gamma_{\alpha, \beta}+\gamma_n}$ – константы для каскада.

Для ^{111m}Cd :

$$R_{\gamma_1+\gamma_2} = N'_{\gamma_{\alpha, \beta}+\gamma_2} \cdot \frac{S_{\gamma_1+\gamma_2} \cdot S_{\gamma_{\alpha, \beta}}}{S_{\gamma_1} \cdot S_{\gamma_{\alpha, \beta}+\gamma_2}} \quad (13)$$

Во второй части второго раздела дается описание отработки методики измерений ОВУК с радионуклидами ^{111}In и ^{111m}Cd . Измерения ОВУК с радионуклидами ^{111}In и ^{111m}Cd были проведены на коаксиальном HPGe-детекторе объемом 200 см³. Активность измеряемых образцов составляла ≈ 40 кБк. За время экспозиции (0,5-2 часа) количество событий в ИПС составляло 10^5 - 10^6 . Рассчитанные назначения $N_{\gamma_{\alpha, \beta}+\gamma_n}$ соответственно равны:

$$N_{\gamma_{\alpha, \beta}+\gamma_1} = 0,9176(10), \quad N_{\gamma_{\alpha, \beta}+\gamma_2} = 0,9507(10), \quad N'_{\gamma_{\alpha, \beta}+\gamma_2} = 0,897(1).$$

Результаты измерений в кислой и щелочной областях для образцов - водных растворов объемом 500 мкл с ионной силой $\mu=0,1$ (HNO_3 , NaNO_3 , NaOH) и концентрацией добавленного носителя – 10^{-5} М для In и 10^{-3} М для Cd – представлены в табл.2.

Таблица 2

Изотоп	pH	$R_{\gamma_1+\gamma_2}$ (эсп)				$R_{\gamma_1+\gamma_2}$ (расч) по формуле (10) при $Q_2=1$
		по формуле (11)	по формуле (12)	по формуле (13)	среднее	
^{111}In	1,04	0,869(5)	0,863(5)	-	0,866(5)	0,824 ("жидкий")
	11,89	0,982(6)	0,971(6)	-	0,977(6)	0,965 ("твердый")
^{111m}Cd	2,0	-	-	1,095(7)	1,095(7)	1,16 ("жидкий")
	12,0	-	-	0,972(6)	0,972(6)	1,032 ("твердый")

Из табл.2 видно, что значения $R_{171+245}$ для In и $R_{150+245}$ для Cd существенно различаются для раствора и осадка.

Третья глава. В этой главе рассматривается получение радиохимически чистых препаратов ^{111}In и ^{111m}Cd с высокой удельной активностью.

В первом разделе описывается получение ^{111}In с высокой удельной активностью. Мишень, изготовленная из природного серебра, облучалась на ускорителе У-200 ОИЯИ альфа-частицами с энергией 25 – 30 МэВ. Активный слой мишени растворяли 3 – 5 мл концентрированной азотной кислоты, затем к раствору добавляли 3 мг $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ и раствор аммиака до $\text{pH} \geq 8$. При этом In^* соосаждался с $\text{La}(\text{OH})_3$, а Ag и ^{109}Cd оставались в растворе.

Отцентрифугированный осадок $\text{La}(\text{OH})_3\text{In}^*$ вновь растворяли в HNO_3 и осаждали аммиаком. Операцию повторяли 5 раз, затем осадок промывали 3 раза бидистиллированной водой. Для более высокой очистки и концентрирования применяли метод ионообменной хроматографии. Осадок $\text{La}(\text{OH})_3\text{In}^*$ растворяли в минимальном количестве HCl , чтобы концентрация H^+ была около 0,1М. Полученный раствор вносили в колонку ($\varnothing = 3$ мм, $h = 100$ мм, Dowex 50Wx8, 200 – 400 меш., в H^+ -форме). При этом ионы $\text{La}^{3+}(\text{In}^*)$ адсорбируются в верхней части колонки. Колонку промывали растворами 0.1 М и 0.25М HCl в количестве по три свободных объема колонки. ^{111}In элюировался 0.5 М HCl в объеме около 0.5 мл. $\text{La}(\text{III})$, возможные примеси $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Al}(\text{III})$, и щелочноземельные элементы оставались на колонке [8]. Элюат упаривался досуха, а остаток растворяли в минимальном количестве 0.1 М HCl . Раствор вносился в колонку меньшего размера, изготовленную из кварцевого стекла ($\varnothing = 1.25$ мм, $h = 30$ мм, Aminex A6, в H^+ -форме), и проводилась ее промывка, как указано выше. 99% ^{111}In элюировалось в двух каплях раствора 0.5 М HCl (объем около 50 мкл).

Определено, что исходный препарат ^{111}In практически не содержит примесей.

Во *втором разделе* описывается радионуклидный генератор $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111\text{m}}\text{Cd}$, для получение дочернего радионуклида с высокой удельной активностью. В его основу был положен метод колоночной экстракционной хроматографии с использованием в качестве экстрагента ди-2-этилгексил фосфорной кислоты (Д2ЭГФК). Коэффициенты распределения In и Cd в системе Д2ЭГФК - 0,1М HCl различаются в 10^5 раз (10^5 для In^{3+} и 10^{-2} для Cd^{2+}). В качестве носителя для экстракционной хроматографии был использован силикагель марки КСК-2,5 с размером частиц 75 - 100 мкм. Высота слоя носителя составила 80 мм, а свободный объем колонки 0,4 мл.

При создании радионуклидного генератора $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111\text{m}}\text{Cd}$ и определении его химического выхода необходимой является информация о доле электронного захвата на изомерный уровень 396 кэВ при распаде ^{111}In (далее в тексте обозначена как $\chi^{Cd^{111\text{m}}}$). Для определения величины $\chi^{Cd^{111\text{m}}}$ нами была разработана методика, в которой отделение кадмия от материнского изотопа ^{111}In производится химическим способом (химический выход контролируется по метке – ^{109}Cd). И дочерний, и материнский изотопы измерялись в идентичных условиях, что позволяет исключить ошибку, связанную с калибровкой абсолютной эффективности спектрометра. Получено среднее значение выхода: $\chi^{Cd^{111\text{m}}} = (6,01 \pm 0,14_{\text{стат}} \pm 0,18_{\text{сист}}) \times 10^{-5}$.

При исследовании химического выхода были изготовлены два генератора по 60 и 80 МБк. Нанесение активности ^{111}In проводили из 0,2М HCl . Накопившийся $^{111\text{m}}\text{Cd}$ вымывали 0,2М HCl . Длительная (9 дней) эксплуатация генераторов показала, что в течение этого срока химический выход генераторов (>95%) и загрязнение получаемого препарата материнским изотопом (<0.6%) практически не изменяются. Был приготовлен генератор $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111\text{m}}\text{Cd}$ с начальной активностью материнского изотопа 7.4 ГБк. За 2 периода полураспада $^{111\text{m}}\text{Cd}$ в генераторе при активности ^{111}In 7.4 ГБк образуется:

$^{111m}\text{Cd} \cdot 1.4 \times 10^9$ атомов или 2.4×10^{-15} моля или 2.6×10^{-13} г;
 $^{111g}\text{Cd}: 4.37 \times 10^{13}$ атомов или 7.3×10^{-11} моля или 8.1 нг.

Таким образом удельная активность в данном случае равна $1,48 \times 10^3$ Ки/г.

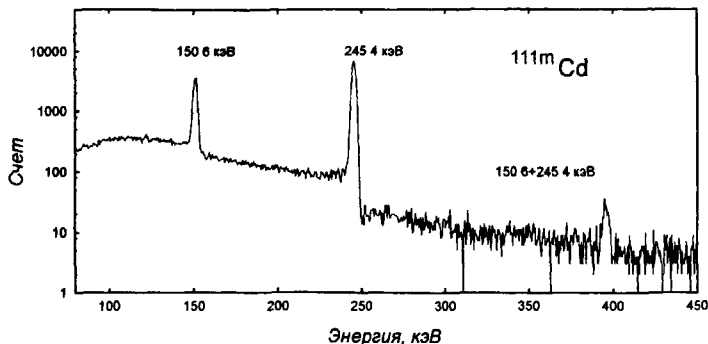


Рис.4. γ -спектр ^{111m}Cd .

Спектр одного из образцов ^{111m}Cd , полученного из генератора, приведен на рис.4. В спектре γ -линия ^{111}In 171,3 кэВ отсутствует, что говорит о хорошей радиохимической чистоте получаемого изотопа.

В *третьем разделе* описано приготовление образцов для ВУК-эксперимента. В качестве контейнеров для образцов использовали полиэтиленовые ампулы (ПА), иногда - подложки из тефлона (ПТ).

Четвертая глава посвящена ДВУК- и ИВУК-измерениям водных растворов ^{111}In и ^{111m}Cd в жидком и замороженном состояниях (в большинстве случаев, если это дополнительно не оговорено, радионуклиды использовались без добавления носителя). Проводится анализ полученных результатов.

В *первом разделе* рассматриваются исследования поведения In^{111} в водных растворах методом ВУК. Получены спектры ДВУК для ^{111}In для нейтральных водных растворов в ПТ и ПА рис.5 и рис.6.

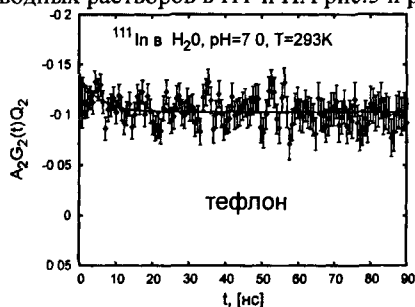


Рис.5. ДФВ полученный для водного раствора ^{111}In , находящегося на тефлоновой подложке (ПТ).

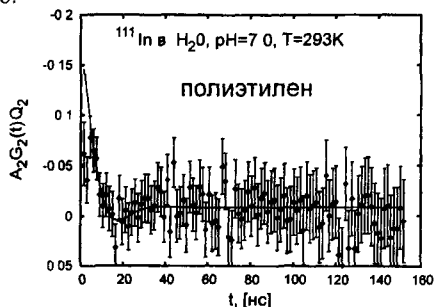


Рис.6. ДФВ полученный для водного раствора ^{111}In , находящегося в полиэтиленовой ампуле (ПА).

Такой характер спектров может быть объяснен тем, что основной формой ^{111}In в образце является $\text{In}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ – нейтральные, но растворенные в воде

мономолекулярные комплексы. Наличие статического характера возмущения объясняется сорбцией нейтральных комплексов на полиэтилене.

Второй раздел посвящен исследованиям ВУК замороженных водных растворов.

Первая часть раздела рассматривает исследования ВУК ^{111}In замороженных водных растворов. Проведен ряд экспериментов ДВУК для ^{111}In в водных растворах 0.01M HCl и 0.01 M HNO₃ в замороженном состоянии. Найдено, что вплоть до температуры $T = -100^\circ\text{C}$ характер возмущения угловой корреляции сохраняется динамическим, т.е. наблюдается экспоненциальное затухание анизотропии корреляции с показателем λ_2 (рис.7).

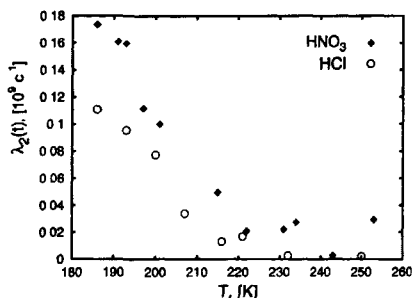


Рис.7. Зависимость λ_2 в замороженных водных растворах ^{111}In ($\text{pH}=2$).

Таким образом, установлено, что во льду градиенты электрического поля во время нахождения ядра в промежуточном состоянии $^{111}\text{Cd}^*$ флуктуируют, аналогично тому, как это имеет место в жидком растворе.

Были рассмотрены три гипотезы для объяснения данного эффекта.

- 1) Лед вымораживается из раствора, при этом увеличивается концентрация кислоты в жидком растворе. In в этом случае концентрируется в оставшейся жидкой фазе
- 2) Жидкая фаза формируется вокруг ядра-зонда благодаря постэффектам электронного распада в ^{111}In . И во время нахождения ядра в промежуточном состоянии $^{111}\text{Cd}^*$ жидкая фаза продолжает существовать какое-то время.
- 3) Эффект объясняется структурой льда и водородными связями.

Первая гипотеза отпадает, во-первых, из-за достаточно небольшого количества кислоты, и, во вторых, благодаря тому, что λ_2 достаточно плавно зависит от температуры, а динамический характер спектра не испытывает никакого скачка при температуре эвтектики смеси H₂O-HNO₃ (230K).

Проверке второй гипотезе посвящена *вторая часть* второго раздела. Проведены измерения ВУК в замороженных водных растворах ^{111}In и ^{111m}Cd . Для последнего радионуклида влиянием постэффектов на измеряемые методом ВУК параметры СТВ можно пренебречь. Спектры анизотропии ВУК, полученные для ^{111}In и ^{111m}Cd в растворах HNO₃ при указанных значениях температур, представлены на рис.8. Показано, что динамический характер возмущения угловой корреляции сохраняется при температурах вплоть до $\approx 180 \text{ K}$ как в случае ^{111}In , так и в случае ^{111m}Cd . Таким образом было выяснено, что при измерениях ВУК в замороженных водных растворах азотной кислоты ($\text{pH} = 2.0$) для материнского радионуклида ^{111}In постэффекты электронного захвата не оказывают существенного влияния на измеряемые параметры СТВ.

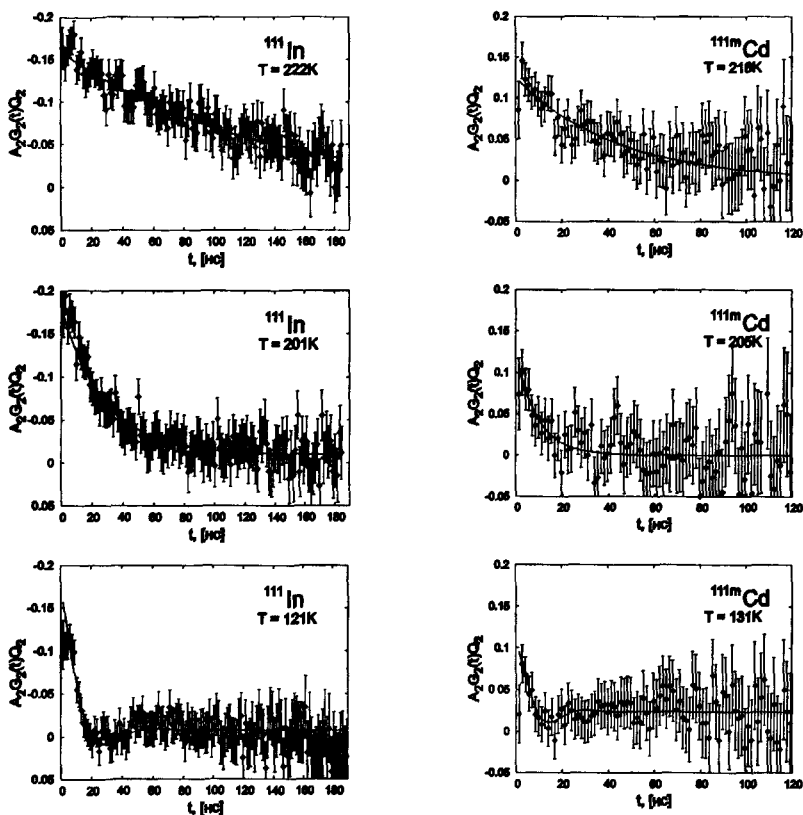


Рис.8. Зависимости ДФВ в замороженных водных растворах HNO_3 ($\text{pH}=2$) от температуры для ^{111}In и $^{111\text{m}}\text{Cd}$.

Третья часть раздела посвящена изучению влияния кислотности и скорости охлаждения на вид спектров ДВУК замороженных растворов. Исследовались образцы ^{111}In в растворах HNO_3 (32.7 вес. % HNO_3 , $T_{\text{эвт}} = -43^\circ\text{C}$) и NaOH (19,1 вес. % NaOH , $T_{\text{эвт}} = -28.2^\circ\text{C}$). Замораживание в термостате со скоростью около 1° в минуту и 1° в секунду для ряда образцов давали близкие спектры ВУК («медленная» заморозка). Картина резко изменялась, когда раствор каплями по 10 мкл вносился в жидкий азот («быстрая» заморозка). Однако во всех случаях при температурах на 8-9 градусов ниже эвтектических наблюдается динамический характер ВУК. Для растворов кислот с концентрациями около 0.01 М «медленная» и «быстрая» заморозки давали одинаковые результаты. В четвертой части раздела флуктуирование градиентов электрического поля объясняется подвижностью H^+ во льду. Во льду корреляционное время описывается следующим образом:

$$\tau_c = \tau_c^\infty \exp(E_a/kT), \quad (16)$$

где E_a – энергия активации подвижности дефекта (H^+).

Используя ^{111}In , полученный с высокой удельной активностью, проведена серия измерений в водном растворе 0.01M HNO_3 при температурах от -20°C до -80°C и построена зависимость λ_2 от температуры (рис.9). Из этих данных определена подвижность дефекта (H^+) во льду $E_a = 0.35(1)$ эВ.

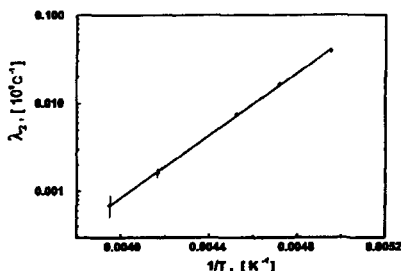


Рис.9. Зависимость λ_2 в замороженных водных растворах HNO_3 ($\text{pH}=2$) от температуры для ^{111}In .

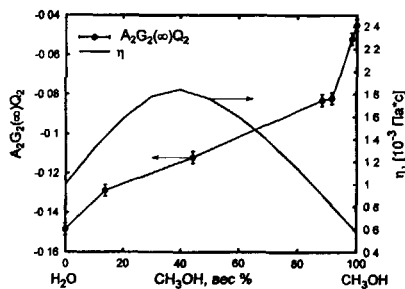


Рис.10. Зависимость ИВФ $A_2G_2(\infty)$ ^{111}In и макроскопической вязкости η от состава смеси $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$.

В *третьем разделе* рассматривается зависимость квадрупольной релаксации в полярных жидкостях от вязкости. Проведена серия экспериментов по исследованию ВУК ^{111}In в водно-метанольных смесях при комнатной температуре. Во-первых, все спектры имели явно выраженный динамический характер возмущения; и во-вторых, все они плохо описывались просто экспоненциальным распадом, лучше - суммой двух экспонент. Зависимость ИВФ для смесей не соответствует изменению макроскопической вязкости (рис. 10).

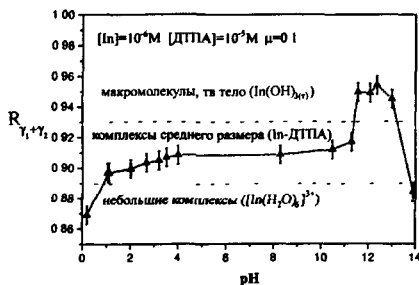


Рис.11. Зависимость $R_{\gamma_1+\gamma_2}$ для комплексообразования ^{111}In с ДТПА от pH.

Четвертый раздел

посвящен исследованиям влияния постэффектов на измеряемые параметры СТВ в полярных растворителях. На рис.11 показана зависимость $R_{\gamma_1+\gamma_2}$ для комплексообразования ^{111}In с ДТПА от pH. Получен также спектр ДВУК комплекса ^{111}In , он носит динамический характер и плохо описывается одной экспонентой. Из этих данных делается вывод о том, что как минимум половина

атомных частиц $^{111}\text{Cd}^*$ ($\tau=84,5$ нс) связана в комплекс с молекулой ДТПА после распада In^{111} , входящего в комплекс с ДТПА.

В *пятом разделе* приводятся примеры определения термодинамических и кинетических констант с использованием метода ВУК. Полученные константы

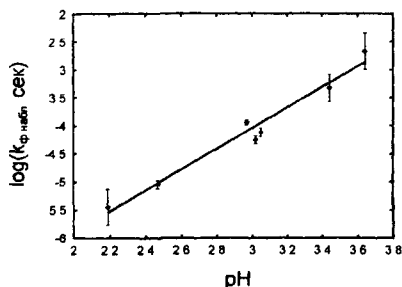
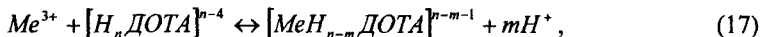
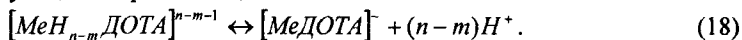


Рис.12. Зависимость $\log k_{ф,наб}$ In-ДОТА комплексов (NaCl , $\mu=1$, $C_{\text{ДОТА}}=10^{-5}$ М) от pH ($k_{ф,наб}$, $[c^{-1}]$).

трехвалентных катионов Me^{3+} в водном растворе термодинамически устойчивы комплексы $[\text{Me-ДОТА}]$. Эти комплексы образуются через различные промежуточные состояния:



с последующей депротонизацией:



Наши данные можно описать уравнением:

$$k_{ф,наб} [\text{In}^{3+}] = \frac{d \sum [\text{InH}_{n-m} \text{ДОТА}]^{n-m-1}}{dt}, \quad (19)$$

где $k_{ф,наб}$ – наблюдаемая константа образования псевдо-первого порядка In-ДОТА комплексов всех форм. На рис.12 представлена зависимость $\log k_{ф,наб}$ от pH. Она имеет линейный характер с коэффициентом пропорциональности 1.86. Это может свидетельствовать, с учетом уравнения (17), о том, что In^{3+} взаимодействует в таких растворах прежде всего с формой $\text{H}_2\text{ДОТА}^{2-}$, чья концентрация пропорциональна $[\text{H}]^{-2}$. А это означает, что полученные константы $k_{ф,наб}$, характеризуют скорость протекания реакции именно с данной формой.

В заключении описываются актуальность и цели диссертационной работы, направление, методы, достоверность и обоснованность исследований, научная новизна, практическая полезность, реализация результатов и апробация работы. Сформулированы общие выводы.

Выводы.

1. Разработан метод получения препаратов ^{111}In с высокой удельной активностью [1,2]. Это позволило: во-первых, наблюдать динамический характер ВУК в нейтральных водных растворах в жидком состоянии, и статический - уже при -5°C в замороженном состоянии; во-вторых, обеспечить высокий радиохимический уровень всех проведенных ВУК исследований с ^{111}In .

2. Впервые разработан генераторный метод получения ^{111m}Cd , который позволяет получать препараты данного изотопа с высокой удельной активностью (порядка 10^3 Ки/г) и низким содержанием материнского изотопа ^{111}In (менее 0,6% от

гидроксообразования In с использованием метода ОВУК ($\log K_2 = -3.5(7)$, $\log K_3 = 7.7(5)$ и $\log K_4 = -12.9(9)$) согласуются с литературными данными.

Было проведено изучение кинетики образования комплексов In-ДОТА с использованием метода ВУК (NaCl , $\mu=1$, $C_{\text{ДОТА}}=10^{-5}$ М). ДОТА содержит четыре карбоксильных группы, которые в растворе могут отдавать протоны. Для

основной активности ^{111m}Cd) [3,4]. Химический выход генератора составляет более 95 %. Эксплуатация генератора в течении 9 дней не привела ни к уменьшению химического выхода, ни к увеличению проскока материнского радионуклида. Уточнена доля распада ^{111}In на изомерное состояние 396 кэВ (^{111m}Cd) – $(6,01 \pm 0,14_{\text{стат}} \pm 0,18_{\text{сист}}) \cdot 10^{-5}$.

3. Разработана модификация метода измерения ИВУК на одном детекторе [5-10]. Для нормировки использовался пик суммирования каскадных γ -квантов и рентгеновского излучения. Показано, что значения $R_{\gamma_1+\gamma_2}$, найденные по предложенному методу, в малой степени зависят от характеристик детектора, расстояния детектор–образец, объема образца и т.д., что позволяет использовать их в качестве надежных параметров при определении физико-химического состояния, в котором находится радионуклид-зонд.

4. Проведены исследования ДВУК $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ и $^{111m}\text{Cd} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ в воде и водных растворах HCl , HNO_3 , NaOH в жидком и замороженных состояниях [11-18]. Не установлено влияния постэффектов радиоактивного распада на дифференциальный характер ВУК в замороженных растворах. Дано объяснение динамического характера ВУК в замороженных водных растворах как результат высокой подвижности ионных и ориентационных дефектов в данных веществах. Определена энергия активации подвижности H^+ во льду – $0,35(1)$ эВ [18].

5. Проведены исследования ДВУК ^{111}In в водно-метанольных растворах. Не наблюдалось строгой пропорциональности между корреляционным временем флуктуации градиентов электрических полей (ГЭП) на ядре и макроскопической вязкостью [18]. Получено указание на сложную природу этих флуктуаций в полярных жидкостях, имеющую, помимо «механической», еще и «электрическую» составляющую, из-за подвижности внешних ионов и диполей.

6. Проведены исследования ДВУК и ОВУК (ИВУК) ^{111}In в водных растворах ДТПА [7,8,19]. Обοими методами установлен факт что, как минимум половина атомных частиц $^{111}\text{Cd}^*$ ($\tau=84,5$ нс) связана в комплекс с молекулой ДТПА после распада In^{111} , входящего в комплекс с ДТПА.

7. Определены константы гидроксиобразования In с использованием метода ОВУК. Полученные значения K_2 , K_3 и K_4 согласуются с литературными данными [20]. Проведены исследования кинетики образования комплексов In с ДОТА с использованием метода ИВУК. Показано, что при pH от 2 до 4 In^{3+} взаимодействует в водных растворах прежде всего с формой $\text{H}_2\text{ДОТА}^{2-}$. Определены наблюдаемые константы образования In -ДОТА комплексов с данной формой [21].

Публикации

1. Философов Д.В., Лебедев Н.А., Новгородов А.Ф., Бончев Г.Д., Стародуб Г.Я. Получение, концентрирование и глубокая очистка радиопрепаратов In-111 : Препринт – Р6-99-282. ОИЯИ, 1999. – 4с.
2. Filossofov D.V., Lebedev N.A., Novgorodov A.F., Bontchev G.D., Starodub G.Y. Production, concentration and deep purification of ^{111}In radiochemicals // Appl. Radiat. Isotop. – 2001. – Vol.55 – P. 293-295.

3. Философов Д.В., Королев Н.А., Лебедев Н.А., Стародуб Г.Я., Новгородов А.Ф. Радионуклидный генератор In-111→Cd-111m: Препринт Р12-2001-196. ОИЯИ, 2001. – 10с.
4. Философов Д.В., Королев Н.А., Лебедев Н.А., Стародуб Г.Я., Новгородов А.Ф. Радионуклидный генератор In-111→Cd-111m // Радиохимия – 2002. – Т.44 – С. 522-526.
5. Filossofov D.V., Novgorodov A.F., Korolev N.A., Egorov V.G., Lebedev N.A., Akselrod Z.Z., Brockmann J., Rösch F. 1-PAC: A one-detector gamma-gamma perturbed angular correlation technique for the determination of physical-chemical properties of radioindium: Jahresbericht, Inst. K.Ch. Univ. Mainz, 2000. – P. A21.
6. Filossofov D.V., Novgorodov A.F., Korolev N.A., Egorov V.G., Lebedev N.A., Akselrod Z.Z., Brockmann J., Rösch F. 1-PAC: A one-detector gamma-gamma perturbed angular correlation technique for the determination of physical-chemical properties of radioelements: Hydrolysis of radioindium: Jahresbericht, Inst. K.Ch. Univ. Mainz, 2000. – P. A22.
7. Filossofov D.V., Novgorodov A.F., Korolev N.A., Egorov V.G., Lebedev N.A., Akselrod Z.Z., Brockmann J., Rösch F. 1-PAC: A one-detector gamma-gamma perturbed angular correlation technique for the determination of physical-chemical properties of radioelements: DTPA complex formations of ^{111}In : Jahresbericht, Inst. K.Ch. Univ. Mainz, 2000. – P. A22.
8. Философов Д.В., Новгородов А.Ф., Королев Н.А., Егоров В.Г., Лебедев Н.А., Аксельрод З.З., Брокманн Й., Рёш Ф. Развитие одноканального метода измерения возмущенных угловых гамма-гамма корреляций для исследования физико-химических свойств вещества: Сообщения ОИЯИ – Р6-2001-112. ОИЯИ, 2001. – 11с.
9. Filossofov D.V., Novgorodov A.F., Korolev N.A., Egorov V.G., Lebedev N.A., Akselrod Z.Z., Brockmann J., Rösch F. 1-PAC: A one-detector gamma-gamma perturbed angular correlation technique for the determination of physical-chemical properties of radionuclides: Book Abstr. Jahrestagung der GDCh-Fachgruppe Nuklearchemie, Würzburg, Germany, 2001. – P. 29.
10. Filossofov D.V., Novgorodov A.F., Korolev N.A., Egorov V.G., Lebedev N.A., Akselrod Z.Z., Brockmann J., Rösch F. Development of a $\gamma\gamma$ -perturbed angular correlation one-detector method (1-PAC) for investigation of physico-chemical properties of matter // Appl. Radiat. Isotop. – 2002. – Vol.57 – P. 437-443.
11. Akselrod Z.Z., Busa J., Busova T., Filossofov D.V., Kochetov O.I., Lebedev N.A., Milanov M., Novgorodov A.F., Salamatina A.V., Shirani E.N., Timkin V.V. ^{111}Cd time differential perturbed angular correlation studies of the high specific activity ^{111}In -aqueous solutions: XLIX Meeting on Nuclear Spectroscopy and Nuclear Structure, Dubna, April 21-24, 1999. – P. 167.
12. Akselrod Z.Z., Busa J., Busova T., Filossofov D.V., Kochetov O.I., Lebedev N.A., Milanov M., Novgorodov A.F., Salamatina A.V., Shirani E.N., Timkin V.V. ^{111}Cd time differential perturbed angular correlation studies of the high specific activity ^{111}In -aqueous solutions // Naturforsch. – 2000. – Vol.55a – P. 1-4.

13. Аксельрод З.З., Величков А.И., Кочетов О.И., Королев Н.А., Лебедев Н.А., Новгородов А.Ф., Павлов В.Н., Саламатин А.Н., Тимкин В.В., Философов Д.В., Ширани Е.Н. Исследование возмущенной угловой корреляции в ^{111}Cd в замороженных растворах ^{111}In и $^{111\text{m}}\text{Cd}$: Международная конференция "Эффект Мессбауэра: магнетизм, материаловедение, гамма-оптика". Казань, 26 июня – 1 июля, 2000. – С. 8.
14. Аксельрод З.З., Величков А.И., Кочетов О.И., Королев Н.А., Лебедев Н.А., Новгородов А.Ф., Павлов В.Н., Саламатин А.Н., Тимкин В.В., Философов Д.В., Ширани Е.Н. Исследование возмущенной угловой корреляции в ^{111}Cd в замороженных растворах ^{111}In и $^{111\text{m}}\text{Cd}$ // Изв. Акад. наук Серия физическая – 2001. – Т.65 – С. 1077-1088.
15. Akselrod Z.Z., Filossofov D.V., Kochetov O.I., Korolev N.A., Lebedev N.A., Milanov M., Novgorodov A.F., Shirani E.N., Timkin V.V. and Velichkov A.I. ^{111}Cd -TDPAC Studies of High Specific Activity ^{111}In -Frozen Aqueous Solutions: Book Abstr. XXXVI School Phys., Zakopane, 2001. – P. 31.
16. Akselrod Z.Z., Filossofov D.V., Kochetov O.I., Korolev N.A., Lebedev N.A., Milanov M., Novgorodov A.F., Shirani E.N., Timkin V.V. and Velichkov A.I. Fluctuating Electric Field Gradients at ^{111}Cd in Ice: Book Abstr. XII Intern. Conf. Hyperfine Interaction, Park City, Utah, USA, 2001. – P. 123.
17. Velichkov A.I., Filossofov D.V., Kochetov O.I., Korolev N.A., Lebedev N.A., Milanov M., Novgorodov A.F., Shirani E.N., Timkin V.V. and Akselrod Z.Z. ^{111}Cd TDPAC Studies in ^{111}In - Methanol/Water Mixtures: Book Abstr. XII Intern. Conf. Hyperfine Interaction, Park City, Utah, USA, 2001. – P. 124.
18. Akselrod Z.Z., Filossofov D.V., Kochetov O.I., Korolev N.A., Lebedev N.A., Milanov M., Novgorodov A.F., Shirani E.N., Timkin V.V. and Velichkov A.I. Fluctuating Electric Field Gradients at ^{111}Cd in Ice // Hyperfine Interactions – 2001. – Vol.136/137 – P. 705-710.
19. Akselrod Z.Z., Filossofov D.V., Kochetov O.I., Korolev N.A., Lebedev N.A., Milanov M., Novgorodov A.F., Shirani E.N., Timkin V.V. and Velichkov A.I. ^{111}Cd TDPAC Studies of ^{111}In - DTPA-complexes in Aqueous Solutions: Book Abstr. XVI Intern. Symp. Nucl. Quadr. Inter., Hiroshima, Japan, 2001. – P. 46.
20. Zhernosekov K.P., Korolev N.A., Filossofov D.V., Novgorodov A.F., Rösch F. Quantitative determination of indium (^{111}In) hydrolysis by a $\gamma\gamma$ -perturbed angular correlation one-detector method (1-PAC): Jahresbericht, Inst. K.Ch. Univ. Mainz, 2002. – P. A28.
21. Zhernosekov K.P., Filossofov D.V., Korolev N.A., Novgorodov A.F., Lebedev N.A., Velichkov A.I., Rösch F. Investigation of the kinetics of the In(III) -DOTA complex formation by a $\gamma\gamma$ -perturbed angular correlation method: Jahresbericht, Inst. K.Ch. Univ. Mainz, 2003. – P. A24.

Получено 30 мая 2005 г.



Р13023

РНБ Русский фонд

2006-4

14694

Отпечатано методом прямого репродуцирования
с оригинала, предоставленного автором.

Макет *Н. А. Киселевой*

Подписано в печать 31.05.2005.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная
Усл. печ. л. 1,0. Уч.-изд. л. 1,35. Тираж 100 экз. Заказ № 54905.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: publish@pds.jinr.ru
www.jinr.ru/publish/