

- 9 Дюсенғалиев А.К. Природные меркаптаны Тенгизского месторождения: синтез, свойства, применение. Атырау: АИНГ, 2007. – 92 с.
- 10 Сериков Т.П., Оразбаев Б.Б. Технологические схемы переработки нефти и газа в Казахстане (часть 1) /Под ред. акад. Сюняева З.И. – Атырау.: КазПТИ, 1993. – 116 с.
- 11 Сериков Т.П., Джусупова А.А. Технологические схемы переработки нефти и газа в Казахстане. Часть 3.- Алматы.: ТОО «Эверо», 2000. – 188 с.
- 12 Сериков Т.П. Перспективные технологии нефтей Казахстана.- Алматы.: Гылым. 2001. – 276 с.
- 13 Сериков Т.П., Дюсенғалиев А.К. Органические дисульфиды: свойства, выделение, применение. Монография. – Алматы: ТОО «Эверо», 2010. – 164 с.
- 14 Сериков Т.П., Дюсенғалиев А.К., Кулбатыров Д.К. и др. // Журн. нефть и газ. – 2009. – №6. – С. 63.
- 15 Кулиев А.Б., Зейналова Г.А., Гасанов М.С. и др. // Журн.орг.хим. – 1978. – Т.14, №3. – С. 661.
- 16 Кулиев А.М., Кулиев Б.А., Зейналова Г.А. и др. // Нефтехимия. – 1977. – Т. 17, № 3. – С. 464.
- 17 Инновационный патент №23979 РК на изобретение. Способ получения несимметричных органических дисульфидов // Сериков Т.П., Дюсенғалиев А.К., Кулбатыров Д.К., Мендыбаев Р.Г., Дюсенғалиев К.И.
- 18 Предварительный патент № 12-2/3433 РК от 14. 07.2006 г. / Дюсенғалиев К.И., Сериков Т.П., Баймиров М.Е., Бисенов А.З.
- 19 Сериков Т.П., Дюсенғалиев А.К., Куанғалиев З.А. // Нефтегазопереработка и нефтехимия – 2007: Международная научно-практическая конференция (Уфа, 22 мая 2007г.): Материалы конференции. – Уфа: Изд-во ГУП ИНХП РБ, 2007. – С. 263.

К.И. Дүйсенғалиев, Т.П. Сериков, Д.К. Құлбатыров, А.Қ. Шахманова, Р.Г. Мендібаев,
А.К. Дүйсенғалиев, З.А. Қуанғалиев

Метилтиол негізінде симметриялық емес органикалық дисульфидтерді алу - нано-құрылымды элементтік күкіртті қолданудың мысалы

Метилтиол және нано-құрылымды элементтік күкірттің негізінде симметриялық емес органикалық дисульфидтерді алудың әдістемелері қарастырылған. Авторлармен 99 масс. % шығымы бар метилэтилдисульфидті алу әдісі ҚР инновациялық патентімен қорғалған.

Кілттік сөздер: метилтиол, синтез, метилэтилдисульфид, дисульфиды, физика-химиялық сипаттамалар.

K.I. Dyusengaliev, T.P. Serikov, D.K. Kulbatyrov, A.K. Shakhmanova, Z.A. Mendybaev, .K. Dyusengaliev,
Z.A. Kuangalyev

Production of asymmetric disulfides based metiltiol - example of nano-structure of elemental sulfur

The methods of obtaining of asymmetric organic disulfides on the basis of methylthiol and nanostructures of element sulfur are discussed. The way of preparation of methyletyldisulfide with the release of 99 % was protected by the innovative patent of RK.

Keywords: methylthiol, synthesis, methyletyldisulfide, disulfide, phisical chemical charactristics.

УДК 543.632.495:53

^{1,2}А.Н. Гурин, ²М.М. Буркитбаев, ¹Е.Т. Чакрова, ¹З.В. Медведева, ¹Т.В. Морозова

¹Институт Ядерной Физики, Казахстан, г. Алматы

²Казахский национальный университет им. аль – Фараби, Казахстан, г.Алматы

Изучение разделения изотопов лютетия и иттербия методом цементации

В работе представлены расчетные и экспериментальные данные по наработке и выделению безносительного лютетия – 177 из иттербия, облученного на реакторе ВВР-К. Применили метод цементации иттербия амальгамой натрия. Изучено: получение амальгамы натрия и цементация иттербия амальгамой натрия. Определены оптимальные параметры получения амальгамы натрия заданной концентрации. Изучены: зависимость концентрации натрия в амальгаме от времени электролиза; влияние объема электролита на концентрацию натрия в амальгаме; влияние промывки амальгамы водой на концентрацию натрия в амальгаме. Исследована зависимость коэффициента разделения лютетия – 177 и иттербия от концентрации ацетат-

ионов при различных pH рабочего раствора и содержания натрия в амальгаме. Отработан метод контроля концентрации натрия в амальгаме титриметрическим методом.

Работа проводилась в Институте Ядерной Физики. Нарботка ^{177}Lu из Yb производилась на реакторе ВВР-К. Эксперимент проведен в Научно-техническом центре радиохимии и производства изотопов (НТЦ РПИ).

Ключевые слова: изотопы лютеция, изотопы иттербия, метод цементации, разделение изотопов, амальгама натрия.

В Послании Главы государства народу Казахстана от 28 февраля 2007 года «Новый Казахстан в новом мире» в числе важнейших направлений внутренней и внешней политики отмечена необходимость развития электроэнергетических ресурсов и создания основ атомной энергетики.

Проблемы обеспечения надежных поставок апробированных радиоизотопов для устойчивых медицинских и промышленных применений, а также разработки новых видов продукции, удовлетворяющих появляющимся новым требованиям, остаются актуальными во всем мире [1].

По смертности в мире онкологические заболевания стоят на третьем месте после травм и сердечно - сосудистых заболеваний. В Казахстане ежегодно увеличивается число пациентов нуждающихся в радионуклидной терапии. Раньше они выезжали на лечение в другие регионы, теперь терапия становится доступнее и в Казахстане [2].

Среди большого числа γ -излучающих изотопов, используемых в радионуклидной терапии, ^{177}Lu занимает особое место благодаря своим ядерно-физическим характеристикам. Так, максимальная энергия γ -частиц 496 кэВ обеспечивает оптимальную глубину проникновения в опухоли малых размеров, наличие низкоэнергетического гамма-излучения позволяет оценить накопление радиофармпрепаратов (РФП) и динамику лечения, а сравнительно долгий период полураспада (6,7 дня) позволяет транспортировать РФП на большие расстояния.

Материалы и методы

Расчет наработки лютеция – ^{177}Lu проводили, используя уравнение:

$$A = \sigma \Phi m [1 - e^{-0.693 \cdot t_{\text{обл}} / T_{1/2}}]$$

где

$t_{\text{обл}}$ — время облучения,

Φ — плотность потока бомбардирующих частиц ($\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$),

σ — сечение реакции (барн),

m — количество стабильного изотопа в облучаемой пробе.

Таблица 1 – Данные об изотопном составе природного иттербия

Изотоп	Yb-168	Yb-170	Yb-171	Yb-172	Yb-173	Yb-174	Yb-176
Содержание в природном образце, %	0,12	2,98	14,09	21,68	16,10	32,02	12,99

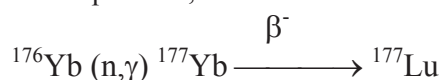
Таблица 2 – Радионуклиды, образующиеся при облучении иттербия тепловыми нейтронами реактора ВВР-К

Материал мишени	Продукт реакции	Период полураспада а продукта реакции	Цепочка распада радионуклида (продукта реакции)	Способ распада, энергия в кэВ [3,4]	
				γ -частицы	γ -излучение
^{176}Yb	^{177}Yb	1,9 ч.	$\rightarrow ^{177}\text{Lu}$ [6,71 дня] $\rightarrow$ ^{177}Hf	1400 (87%) 1280 (2%) 1250 (7%) 160 (4%)	1240 (27), 1120 (4) 1090 (30), 950(6) 148 (100), 140 (<10) 119 (~25)
	$^{177\text{m}}\text{Yb}$	6,41 с.	$\rightarrow ^{177}\text{Yb}$ [1,9ч.] $\rightarrow$ ^{177}Lu [6,71 дня] $\rightarrow$ ^{177}Hf		445; 228; 104

^{168}Yb	^{169}Yb	30,7 дня	$\rightarrow ^{169}\text{Tm}$	ЭЗ – 19%	307,7 (18), 261,0 (8) 240,4 (1), 97,94(51) 177,24 (31), 130,53(15) 118,20 (2,6) 109,78 (22) 93,60 (4,4), 63,12 (65) 20,75; 8,42
^{174}Yb	^{175}Yb	4,19 дня	$\rightarrow ^{175}\text{Lu}$	468(80%) 350 (5%) 72 (15%)	396,1 (100) 282,57 (62) 251,3 (3,8) 144,85 (5,9) 137,65 (2,2) 113,81 (31)
	$^{175\text{m}}\text{Yb}$	0,0682 с.	$\rightarrow ^{175}\text{Yb}[4,19\text{дня}] \rightarrow ^{175}\text{Lu}$		
^{177}Yb	^{178}Yb	74 мин.	$\rightarrow ^{178}\text{Lu}[24,4\text{ мин.}]$ $\rightarrow ^{177}\text{Hf}$	600	391; 348; 25

В результате облучения тепловыми нейтронами мишени из иттербия максимальная наработка удельной активности изотопа иттербия – 177.

Для проведения исследований ампулу с хлоридом иттербия природного изотопного состава облучали на реакторе ВВР-К потоком нейтронов $1,4 \cdot 10^{14} \text{ н} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$:



Облученный образец выдерживали для накопления лютеция и растворяли в соляной кислоте. Концентрация иттербия 0,025 мг/мл.

Экспериментальное измерение активности иттербия и лютеция составляет 85 % от теоретически рассчитанной, полученный раствор использовали для проведения разделения. Активность лютеция и иттербия измеряли на γ – спектрометре с коаксиальным детектором из высокочистого германия в диапазоне энергий от 50 до 2000 кэВ.

Амальгаму натрия готовили электролизом 5 М раствора NaOH с использованием в качестве катода металлической ртути (рисунок 1). Анодом служила платиновая пластинка.

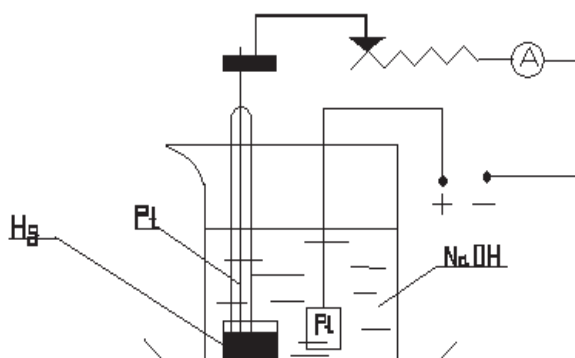


Рисунок 1 – Установка для получения амальгамы

Экспериментально были определены оптимальные электрохимические параметры получения амальгамы натрия определенной концентрации. Плотность тока 0,5-1,0 А, напряжение 12 В. Перемешивание проводилось барботированием воздуха через электролит.

Полученную амальгаму промывали дистиллированной водой и высушивали фильтровальной бумагой.

Концентрацию натрия в амальгаме определяли методом титрования.

Процесс цементации иттербия амальгамой натрия проводили по методикам А.Ф. Новгородова с сотр. [4-6].

В рабочий раствор добавляли раствор облученного иттербия, ацетат натрия и создавали рН 3,5.

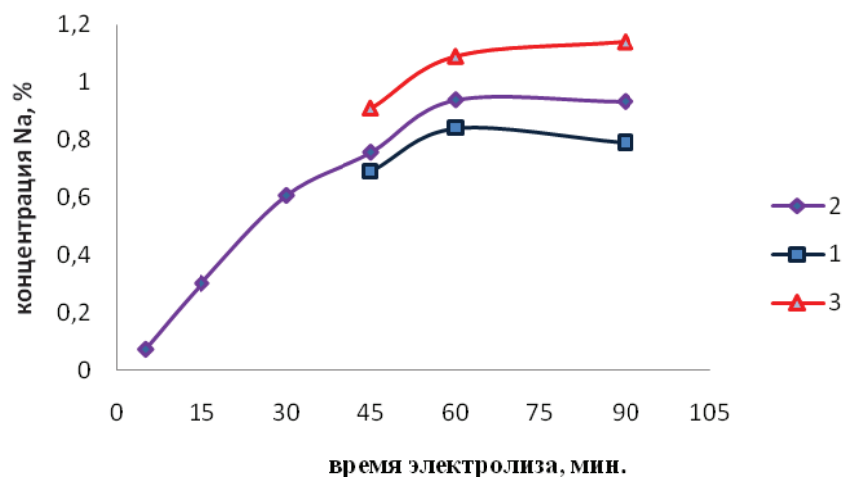
Процесс цементации проходили следующим образом: во флакон с рабочим раствором приливали точное количество амальгамы натрия и перемешивали флакон в течение 5 минут.

Коэффициент разделения определяли по уменьшению активности иттербия-175 в рабочем растворе до и после проведения процесса цементации.

Результаты и их обсуждение

Были определены оптимальные параметры получения амальгамы натрия определенной концентрации, которая в дальнейшем используется для отделения больших количеств иттербия от лютеция методом цементации.

Результаты опытов по изучению зависимости концентрации натрия в амальгаме от времени электролиза, представлены на рисунке 2. Как видно из рисунка, линейная зависимость концентрации натрия в амальгаме от времени проведения электролиза сохраняется до концентрации натрия около 0,65 вес. %, до этого значения амальгама гомогенна. При концентрациях натрия выше 0,65 вес. % в амальгаме отчетливо видны разные фазы амальгамы: вязкая фаза, жидкая (текучая) фаза и смешанная. Определяли концентрацию натрия во всех видимых фазах, разница между самой вязкой фазой и самой жидкой фазой около 0,25 вес. % Na. На рисунке 3 представлены результаты определения натрия в жидкой фазе амальгамы, вязкой и смешанной. Для дальнейшей работы использовали гомогенную амальгаму с концентрацией до 0,65 вес. % Na.



1 - жидкая фаза, 2 – смешанная фаза, 3 – вязкая фаза

Рисунок 2 – Зависимость концентрации натрия в амальгаме от времени электролиза

Условия: напряжение -12 В, плотность тока- 1,0 А. Отношение объема электролита к объему ртути 6:1.

В работе изучался процесс цементации иттербия амальгамой натрия из ацетатных растворов для определения оптимальных параметров данного процесса.

Основой изучения зависимости коэффициента разделения от концентрации ацетат-ионов стали работы А.Ф. Новгорода, где указывается, что цементация проходит с 95 – 97% результатом, в том случае если, количество натрия в амальгаме в начале цементации эквивалентно или больше количеству кислоты в растворе. Так как цементация иттербия амальгамой натрия происходит в присутствии ацетат-ионов, в работе определен диапазон концентраций ацетат - ионов, при которой иттербий максимально переходит в амальгаму. Для амальгамы с концентрацией натрия - 0,44 вес. % - этот диапазон равен 0,19М-0,56 М.

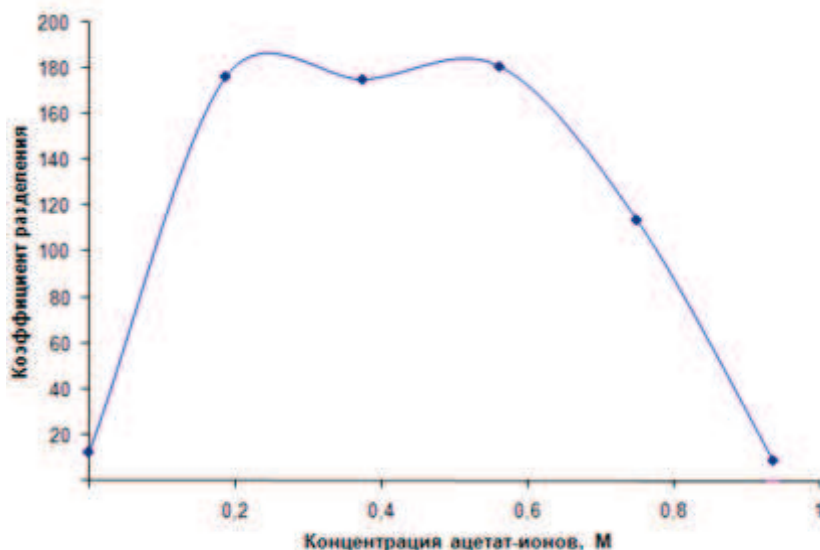


Рисунок 3 – Зависимость коэффициента разделения от концентрации ацетат-ионов при 3,5 pH рабочего раствора.

Условия опыта: концентрация натрия в амальгаме – 0,44 вес.%, время цементации – 5 мин; концентрация иттербия в рабочем растворе – 0,42 мкг/мл.

На рисунке 4 представлены зависимости коэффициента разделения от концентрации ацетат-ионов для амальгамы с концентрацией натрия – 0,44 и 0,56 вес.%. Как видно из рисунка, диапазон концентраций ацетат-ионов, при которой цементация иттербия происходит в большей степени, для данных концентраций натрия в амальгаме различен, при 0,44 вес. % натрия – 0,19М-0,56 М, при 0,56 вес. % натрия – 0,56М – 0,95М. Степень цементации (коэффициент разделения) при 0,56 вес. % натрия выше, около 200, при 0,44 вес. % Na – около 175.

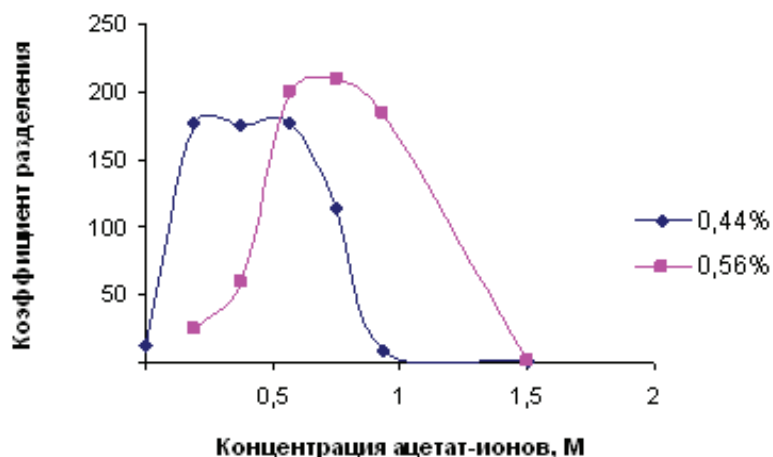


Рисунок 4 – Зависимость коэффициента разделения от концентрации ацетат - ионов при различной концентрации Na в амальгаме

Условия опыта: pH рабочего раствора 3,5; время цементации – 5 мин.; концентрация иттербия в рабочем растворе – 0,42 мкг/мл.

Выводы

1. Определены оптимальные параметры проведения цементации ионов иттербия амальгамой натрия в ацетатной среде: объем амальгамы 2 мл, требуемая для цементации, pH рабочего раствора

3,5, концентрация натрия в амальгаме 0,5-0,57 вес. %, концентрация ацетат-ионов в рабочем растворе в пределах 0,56М-0,95 М.

2. Коэффициент разделения за одну цементацию составляет более 200.

Литература

- 1 Вестник НЯЦ РК. //Выпуск 4(40), НЯЦ РК – 12. – 2009 – Р. 110.
- 2 <http://www.today.kz/ru/news/medicine/2011-06-21/45945>
- 3 Lebedev N., Novgorodov A., Misiak R., Jorg Brockmann and Frank Rosch “Radiochemical separation of no-carrier-added ^{177}Lu as produced via the $^{176}\text{Yb} (n,\gamma) ^{177}\text{Yb} \longrightarrow ^{177}\text{Lu}$ process”. Applied Radiation and Isotopes. // Vol. 53, Issue 3 – 2000. – Р. 421-425.
- 4 Новгородов А.Ф., Халкин В.А., Чуан-Пэнь В. Цементация амальгамой натрия микроколичеств радиоактивных изотопов редкоземельных элементов в состоянии, свободном от носителя, из ацетатных растворов. // Радиохимия - 1966 – Т. 8, №. 3. – С. 347-352.
- 5 Новгородов А.Ф., Халкин В.А. Применение амальгамы натрия для быстрых разделений радиоактивных изотопов РЗЭ без носителя.// Радиохимия. – 1968. – Т. 10, № 5. – С. 554-557.
- 6 Мусина А.С., Ланге А.А., Бухман С.П. Исследование устойчивости амальгамы натрия в некоторых спиртах. // Известия АН КазССР, серия химическая. – 1980. – № 2 – С. 21-24.

А.Н. Гурин, М.М. Бүркітбаев, Е.Т. Чакрова, З.В. Медведева, Т.В. Морозова
Цементтеу әдісімен лютеций және иттербий изотоптарының бөлуін зерттеу

Жұмыста натрий амальгамасымен иттербийді цементтеу әдісімен Lu – 177-ні Yb – 175-тен тазартуды зерделеу бойынша эксперименттік деректері ұсынылған, келесіде радифармпрепаратты алумен иттербий мен лютецийдің технологиялық бөліну сатылары анықталған. 2 саты зерделенді: натрий амальгамасын алу және натрий амальгамасымен иттербийді цементтеу, сонымен бірге амальгамадағы натрий концентрациясының электродырау уақытынан тәуелділігі, амальгамадағы натрий концентрациясына электролит көлемінің әсер етуі, амальгамадағы натрий концентрациясына амальгамды сумен шаюдың әсер етуі, жұмысшы ерітіндінің әртүрлі рН бөліну коэффициентінің ацетат-иондар концентрациясынан тәуелділігі, амальгамадағы натрийдің әртүрлі концентрациясында бөліну коэффициентінің ацетат-иондар концентрациясынан тәуелділігі зерделенді, белгілі концентрациялы натрий амальгамасын алудың оңтайлы параметрлері анықталды, амальгамадағы натрийдің мөлшерін бақылаудың әдістері жұмысталды. Жұмыс Ядролық физика институтында жүргізілді, онда ^{176}Yb -дан ^{177}Lu өндіру ССР-Қ реакторында жүзеге асырылды. Эксперимент Радифармпрепараттар және изотоптар өндіру ғылыми-техникалық орталығында (РИО FTO) жүргізілді.

Кілттік сөздер: лютеций изотоптары, иттербий изотоптары, цементтеу әдісі, изотоптарды бөлу, натрий амальгамасы.

A.N.Gurin, M.M.Burkitbaev, E.T.Chakrova, Z.V.Medvedeva, T.V.Morozova
Study of separation of isotopes of lutetium and ytterbium by cementation methods

The paper presents experimental data on the study of Lu – 177 cleaning from Yb – 175 by the method of sodium amalgam cementation of ytterbium, with the defined process stages of ytterbium and lutetium separation with the following radiopharmaceutical production. Two stages have been studied: formation of sodium amalgam and sodium amalgam cementation of ytterbium, also the dependence of sodium concentration in amalgam from electrolysis time, effect of electrolyte volume on sodium concentration in the amalgam, effect of washing the amalgam with water on sodium concentration in amalgam, dependence of separation coefficient from acetate-ions concentrate at various pH of process solution, dependence of separation coefficient at various sodium concentrates in amalgam have been studied, the optimal parameters of sodium amalgam formation of certain concentrations were defined, the method to control the content of sodium in the amalgam was developed in practice. The work was performed in the Institute of Nuclear Physics, where ^{177}Lu recovery from ^{176}Yb was made in WWR-K reactor. The experiment was conducted in Scientific-Technical Center of Radiopharmaceuticals and Isotopes Production (STC RPI).

Keywords: isotope of lutetium, isotopes of ytterbium, cementation method, separation of isotopes, sodium amalgam