

2. ПРОМЕТИЙ

Прометий (Promethium), Pm – химический элемент III группы периодической системы входит в цериевую группу лантаноидов, атомный номер 61, атомная масса 145. Радиоактивен; наиболее устойчив изотоп ^{145}Pm (период полураспада 18 лет). В природе не найден, образуется при делении ^{235}U в ядерных реакторах (содержание изотопов прометия в неразделённой смеси продуктов деления урана 2,6%) и при испытаниях атомного оружия. Назван по имени мифологического титана Прометея.

Существование элемента с $Z = 61$ было предсказано Б. Браунером в 1902 г. Поиски этого элемента в природе оказались несостоятельными. С позиций ядерной физики элемент с порядковым номером 61 не должен иметь стабильных изотопов. Идентификация этого элемента по его изотопам, образующимся в результате ядерных реакций, была затруднена близостью химических свойств лантаноидов. Надежное доказательство существования изотопов прометия среди продуктов деления урана было получено в 1945 Дж. Мариинским и Л.Гленденином при использовании ионообменного метода разделения редкоземельных элементов. Были идентифицированы два радиоактивных изотопа элемента № 61 с массовыми числами 147 ($T = 2,7$ года) и 149 ($T = 47$ ч).

2.1 Ядерно-физические характеристики изотопов

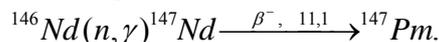
Прометий, подобно другим элементам с нечётными атомными номерами $Z^{\text{неч}} \geq 9$, должен был бы иметь один или два β -устойчивых изотопов с нечётными массовыми числами ($M^{\text{неч}}$), имеющими промежуточное значение между величинами $M^{\text{неч}}$ для β -устойчивых изотопов неодима и самария. Однако $M^{\text{неч}}$ у β -устойчивых изотопов неодима и самария идут подряд (^{143}Nd , ^{145}Nd , ^{147}Sm , ^{149}Sm) и для β -устойчивых изотопов прометия не остаётся незанятых значений. Поэтому ^{145}Pm и ^{147}Pm оказываются β -неустойчивыми. (^{145}Pm с захватом ядром атомного электрона превращается в ^{145}Nd , а ^{147}Pm , излучая отрицательный электрон, превращается в ^{147}Sm). Существует только один элемент (технеций), у которого подобно Прометею, отсутствуют β -устойчивые изотопы. В обоих случаях это связано с особенностями в кривой энергии связи нуклонов в начале заполнения новой ядерной оболочки. Изотопы ^{145}Pm и ^{147}Pm находятся в области наибольшей для изотопов прометия ядерной устойчивости, на границе между β^- и β^+ или ϵ -радиоактивными изотопами. Поэтому они имеют наибольшие значения периодов полураспада (у ^{145}Pm $T=18$ лет, у ^{146}Pm $T=2$ года, у ^{147}Pm $T=2,64$ года). В 1963 обнаружено, что долгоживущий изотоп прометия обладает также слабой радиоактивностью.

Табл. 2. Изотопы прометия

Радионуклид	$T_{1/2}$	Тип распада	Средняя энергия излучения, МэВ/Бк·с		Дочерний радионуклид (выход)
			характеристическое, γ - и аннигиляционное излучение	β -излучение, конверсионные электроны и электроны Оже	
^{141}Pm	20.9 мин	3β ; β^+	$7,30 \cdot 10^{-1}$	$6,30 \cdot 10^{-1}$	^{141m}Nd радиоакт ($9,68 \cdot 10^{-4}$) ^{141}Nd радиоакт. (0,999)
^{142}Pm	40,5 с	3β ; β^+	$8,63 \cdot 10^{-1}$	1,36	^{142}Nd стаб.
^{143}Pm	265 сут	3β	$3,15 \cdot 10^{-1}$	$8,45 \cdot 10^{-3}$	^{143}Nd стаб.
^{144}Pm	363 сут	3β	1,56	$1,72 \cdot 10^{-2}$	^{144}Nd стаб.
^{145}Pm	17,7 года	3β	$3,11 \cdot 10^{-2}$	$1,41 \cdot 10^{-2}$	^{145}Nd стаб.
^{146}Pm	2020 сут	3β ; β^-	$7,53 \cdot 10^{-1}$	$9,63 \cdot 10^{-2}$	^{146}Sm радиоакт. (0,359) ^{146}Nd стаб. (0,631)
^{147}Pm	2,6234 года	β^-	$4,37 \cdot 10^{-6}$	$6,20 \cdot 10^{-2}$	^{147}Sm радиоакт.
^{148m}Pm	41,3 сут	β^- ; ИП	1,99	$1,66 \cdot 10^{-1}$	^{148}Sm стаб (0,954) ^{148}Pm радиоакт. (0,046)
^{148}Pm	5,37 сут	β^-	$5,74 \cdot 10^{-1}$	$7,23 \cdot 10^{-1}$	^{148}Sm стаб.
^{149}Pm	53,08 ч	β^-	$1,06 \cdot 10^{-2}$	$3,65 \cdot 10^{-1}$	^{149}Sm стаб.
^{150}Pm	2,68 ч	β^-	1,38	$7,98 \cdot 10^{-1}$	^{150}Sm стаб.
^{161}Pm	28,4 ч	β^-	$3,06 \cdot 10^{-1}$	$2,97 \cdot 10^{-1}$	^{151}Sm радиоакт.

Известно более 20 радиоактивных изотопов и ядерных изомеров прометия с массовыми числами от 139 до 154. Среди них достаточно много изотопов с периодами полураспада, превышающими месяцы и даже годы (например, 143 , $^{145-147}\text{Pm}$). Однако ввиду малой доступности большинства из них единственным изотопом, имеющим практическое значение, является ^{147}Pm . Этот изотоп имеет период полураспада 2,7 года и является чистым мягким β -излучателем ($E_{\beta} = 0,225$ МэВ). Максимальная длина пробега β -частиц ^{147}Pm составляет 0,53 см. Основным источником получения ^{147}Pm является деление ядер урана; выход его как

продукта деления составляет 2,6%, что позволяет получать данный изотоп в килограммовых количествах. Другим источником получения ^{147}Pm является реакция



2.2 Физические и химические свойства

Электронная конфигурация нейтрального атома прометия отвечает формуле $[\text{Xe}] 5f^5 6s^2$. В соответствии с положением элемента в периодической системе единственной устойчивой степенью окисления прометия является +3. Ближайшие его химические аналоги — соседние с ним лантаноиды неодим и самарий.

Как указывалось ранее, прометий—типичный лантаноид. Химические свойства всех элементов этой группы довольно близки, что обусловлено последовательным заполнением электронами $4f$ -оболочки. Различия в таких характеристиках, как произведение растворимости, константы комплексообразования, экстракции и т. д. для соседних лантаноидов весьма незначительны. Тем не менее, свойства этой группы элементов все же различаются. При этом некоторые свойства изменяются монотонно, что объясняется постепенным уменьшением атомных и ионных радиусов (лантаноидное сжатие). Другие свойства изменяются периодически вследствие периодического характера заполнения $4f$ -орбиталей (внутренняя периодичность). Периодический характер изменения степеней окисления лантаноидов показан ниже:

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy
+3,+4	+3,+4(+5)	+3	+3	+3,+2	+3,+2	+3	+3,+4	+3(+4)
Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
+3	+3	+3(+2)	+3,+2	+3				

В скобках указаны наименее устойчивые степени окисления.

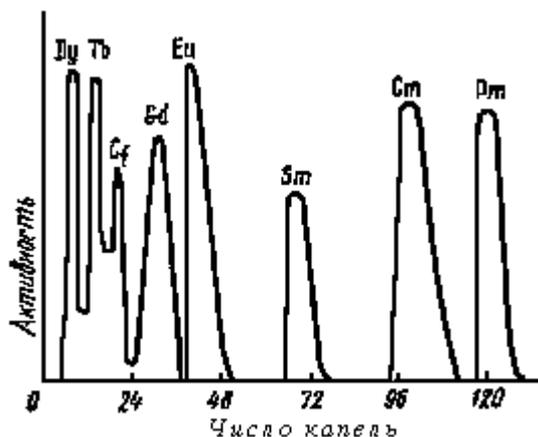
По химическим свойствам аналог неодима. В соединениях проявляет степень окисления +3. образует соли PmCl_3 , $\text{Pm}(\text{NO}_3)_3$.

Несмотря на то что для прометия характерна одна устойчивая степень окисления (+3), имеются данные о получении прометия в степени окисления +2 при восстановлении $\text{Pm}(\text{III})$ на ртутном катоде, однако эта степень окисления прометия неустойчива. Металлический прометий получается восстановлением PmF_3 металлическим литием в вакууме. Оксид Pm_2O_3 образуется при прокаливании гидроксида или оксалата прометия. Гидроксид прометия — нерастворимый в воде светло-коричневый аморфный осадок, получается при действии аммиака на растворы солей прометия. Получены растворимые соли прометия — хлорид желтого цвета, нитрат розового цвета, а также некоторые оксигалогениды. К нерастворимым соединениям прометия относятся: PmF_3 , $\text{Pm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, PmPO_4 , $\text{Pm}_2(\text{MoO}_4)_3$, а также соединения типа PmXO_4 , где $\text{X}=\text{As}(\text{V})$, $\text{V}(\text{V})$ и др.

Прометий, как и другие редкоземельные элементы, образует комплексные соединения с большим числом лигандов с координационными числами 7, 8, 9 и 12. Характер связи элемент — лиганд преимущественно ионный. Наиболее важными являются комплексы прометия с органическими кислотами (щавелевой, лимонной, винной, молочной и др.), а также ЭДТА и другими комплексонами. Прочность большинства комплексных соединений возрастает с ростом pH среды.

Исследование состояния прометия в крайне разбавленных растворах методами ультрафильтрации и центрифугирования показывает, что при $\text{pH} < 3$ для него характерно ионное состояние. В области больших значений pH имеет место образование радиоколлоидов и наблюдается значительная адсорбция прометия

Рис. 1. Хроматограмма разделения лантаноидов и актиноидов на катионите Дауэкс-50r12, элюент а-оксиизомалянная кислота (0,4 моль/л, pH 4 - 4,6) на стекле.



Гидролиз $\text{Pm}(\text{III})$ исследовался в растворах с концентрацией элемента 10^5 моль/л методом электромиграции; были идентифицированы гидроксокомплексы состава PmOH^{2+} и $\text{Pm}(\text{OH})_2^+$.

2.3 Получение, выделение, определение

Основной трудностью при выделении прометия из смеси продуктов деления является отделение его от несоизмеримо больших количеств соседних редкоземельных элементов, а в ряде случаев и от элементов актиноидов, в частности от америция и кюрия. Важнейшими методами выделения прометия являются

ионообменная хроматография и экстракция. Все хроматографические методы разделения редкоземельных элементов основаны на различии прочности их комплексных соединений с элюентами. Наибольшее распространение получили методы разделения с использованием катионов. Максимальные коэффициенты разделения для элементов цериевой подгруппы получены при элюировании α -оксиизомасляной кислотой и особенно ЭДТА и НТА при $\text{pH} \geq 5$. В качестве примера на рис. 29 представлена хроматограмма разделения элементов лантаноидов и актиноидов на катионите Дауэкс $50 \times 12(400\text{меш})$ при элюировании раствором α -оксиизомасляной кислоты концентрации $0,2 - 0,4$ моль/л ($\text{pH} 4 - 4,6$) при температуре 87°C . На хроматографическом методе основано промышленное выделение ^{147}Pm (до нескольких десятков гигабеккерелей). Анионообменные методы выделения прометия менее эффективны.

Особенностью экстракционных методов выделения прометия является необходимость применения многоступенчатых процессов. Это обусловлено близостью и низкими значениями коэффициентов распределения прометия и соседних лантаноидов ($1,8 - 2,5$). Наиболее широко для выделения прометия методом экстракции используются нейтральные фосфорорганические соединения, в частности ТБФ, фосфорорганические кислоты (например, Д2ЭГФК), амины, а также хелатные производные (особенно ТТА). Коэффициент распределения прометия определяется не только характером экстрагента, но и природой аниона соединения прометия. Эффективность экстракционного процесса разделения может быть повышена введением в систему комплексообразующих веществ (лигандов). При этом выбор системы экстрагент — лиганд должен быть таким, чтобы ход изменения значений коэффициента распределения и констант комплексообразования в ряду разделяемых элементов был обратным. Такому условию удовлетворяют процессы экстракции редкоземельных элементов аминами в присутствии комплексонов.

В аналитической химии прометия и при выделении микроколичеств этого элемента находят применение распределительная хроматография, соосаждение, адсорбция, электрохимические методы и др. Наиболее важным из этих методов является метод распределительной хроматографии с обращенными фазами: при этом в качестве инертных носителей используются фторопласт-4 и кизельгур, на поверхность которых нанесена неподвижная фаза: ТБФ, Д2ЭГФК и др. Из электрохимических методов наиболее эффективным является метод электромиграции, позволяющий отделять микроколичества прометия от макроколичеств неодима. Для выделения прометия используются также процессы соосаждения, основанные на изоморфизме оксалатов и фторидов редкоземельных элементов или на адсорбции прометия на оксидах и гидроксидах металлов. Однако эти методы не являются специфичными и не позволяют отделить прометий от соседних редкоземельных элементов.

Наиболее распространенным методом определения прометия является радиометрический метод. Он основан на измерении бета-радиоактивности препаратов ^{147}Pm . Значительно меньшее применение находят спектрографический, полярографический масс-спектрометрический методы определения этого элемента.

2.4 Применение

Все области применения ^{147}Pm обусловлены его ядерно-физическими характеристиками (мягкое бета-излучение, отсутствие гамма-фона, большой период полураспада). ^{147}Pm используется в качестве активатора в люминофорных составах с целью увеличения интенсивности их свечения и замедления старения. Срок действия изотопных источников тока на основе ^{147}Pm составляет несколько лет. Используется возможность превращения энергии бета-частиц в световую, которая преобразуется в электрическую с помощью фотоэлементов. Такие источники диаметром около 10 мм и толщиной 2—3 мм характеризуются мощностью ~ 20 мкВт при напряжении 1 В. Они безотказно работают в широких диапазонах температур, давления, влажности и могут быть использованы в космических исследованиях. ^{147}Pm применяется также для приготовления радиоизотопных ионизаторов, используемых для снятия электростатических зарядов для изготовления стандартных бета-источников, в качестве источника радиоактивного излучения в различных моделях толщиномеров, в миниатюрных атомных батарейках и т. д.

2.5 Биологическое действие

Изотоп ^{147}Pm является долгоживущим отравляющим веществом, образующимся при взрыве атомной бомбы.

В организме ^{147}Pm в значительных количествах депонируется в печени (47,9%) и скелете (20%). Коэффициент резорбции из ЖКТ равен $3 \cdot 10^{-4}$. Только 10% введенного ^{147}Pm экскретируется в течение 20 сут $T_6 > 1000$ сут. Интрахеальное введение крысам доз ^{147}Pm $(14,8-7,4) \cdot 10^5$ Бк/г вызывает гибель животных в сроки от 2 до 8 сут. При подостром течении заболевания $(3,7 \cdot 10^5 - 18,5 \cdot 10^4$ Бк/г) средняя продолжительность жизни колеблется от 50 до 208 сут. Через 6-12 мес после интратрахеального введения ^{147}Pm в количестве $(9,3 - 18,5) \cdot 10^4$ Бк/г в 60-75% случаев развивается ороговевающий рак лёгких. При введении $(1,85 - 12,58) \cdot 10^4$ Бк/г ^{147}Pm у крыс развивается хроническое лучевое поражение. Преобладают хронические гепатиты, циррозы печени и лейкемии. Отмечаются доброкачественные и злокачественные опухоли мягких тканей и костей.

Для ^{147}Pm и ^{149}Pm группа радиационной опасности В, минимально значимая активность $=3,7 \cdot 10^5$ Бк.

Табл. 3. Гигиенические нормативы для категории А (ДС_A – допустимое содержание радионуклида в критическом органе, ПДП – предельно допустимое поступление радионуклида в организм через органы дыхания, ДК_A – допустимая концентрация радионуклида в воздухе рабочей зоны).

Радио-нуклид	Состояние радионуклида в соединении	Критический орган	ДС_A , Бк	ПДП, Бк/год	ДК_A , Бк/л
^{147}Pm	Р	Кость	$1,5 \cdot 10^6$	$5,9 \cdot 10^6$	2,4
	НР	Лёгкие	$4,4 \cdot 10^5$	$8,9 \cdot 10^6$	-
^{149}Pm	Р	ЖКТ	-	$2,6 \cdot 10^7$	-
	НР	ЖКТ	-	$2,1 \cdot 10^7$	8,1

А организме содержание ^{147}Pm определяется по измерению β -излучения от биосубстратов (моча, кал); в воздухе – методом отбора проб воздуха на фильтр с последующим измерением на β -радиометре.