

Акционерное общество «Государственный научный центр - Научно-исследовательский институт атомных реакторов»

(АО «ГНЦ НИИАР»)



На правах рукописи

**БУТКАЛЮК ИРИНА ЛЬВОВНА**

**ПОЛУЧЕНИЕ  $^{227}\text{Ac}$  И  $^{228,229}\text{Th}$  ИЗ ОБЛУЧЕННОГО В ВЫСОКОПОТОЧНОМ  
РЕАКТОРЕ  $^{226}\text{Ra}$ , ВЫДЕЛЕННОГО ИЗ ОТРАБОТАВШИХ РЕСУРС  
ИСТОЧНИКОВ**

1.4.13 – Радиохимия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

к.х.н. Ротманов К.В.

Димитровград 2022

## Оглавление

Список обозначений и сокращений.....	4
Введение.....	5
1. Литературный обзор .....	15
1.1 Методы диагностики и терапии в ядерной медицине.....	15
1.2 $^{225}\text{Ac}$ для ядерной медицины .....	17
1.3 $^{212}\text{Pb}$ для ядерной медицины.....	26
1.4 $^{223}\text{Ra}$ для ядерной медицины.....	28
1.5 Реакторное облучение $^{226}\text{Ra}$ .....	31
1.6 Хроматографические методы очистки радия .....	33
1.7 Радиевые источники.....	38
2. Экспериментальная часть.....	40
2.1 Реактивы и оборудование .....	40
2.2 Выделение и очистка радия из выдержанных радиевых источников .....	46
2.2.1 Выделение $^{226}\text{Ra}$ из сульфатных источников .....	46
2.2.2 Очистка радия от примесей .....	49
2.3 Изготовление и исследование образцов-имитаторов радиевой мишени .....	53
2.3.1. Исследование равномерности распределения радия по объему мишени с использованием имитатора радия-бария .....	53
2.3.2. Определение химического состава радиевой мишени.....	54
2.3.3. Синтез плумбата радия.....	54
2.4 Изготовление, облучение и радиохимическая переработка опытных радиевых мишеней .....	55
2.4.1. Изготовление мишеней .....	55
2.4.2. Растворение облученного материала .....	59
2.4.3. Выделение фракций радия, актиния и тория .....	60
2.5. Выбор материала оболочки радиевой мишени.....	61
Обсуждение результатов .....	64
3 Выделение радия из выдержанных радиевых источников и его очистка от примесей.....	64
3.1. Выделение $^{226}\text{Ra}$ из сульфатных источников .....	64

3.2. Очистка $^{226}\text{Ra}$ от примесей.....	72
3.3 Очистка опытных партий весового количества $^{226}\text{Ra}$ .....	79
3.4. Выделение радия из выдержанных радиевых источников .....	80
4 Изготовление и исследование образцов-имитаторов радиевой мишени.....	84
4.1. Определение химического состава радиевой мишени.....	85
4.2. Исследование равномерности распределения радия по объему мишени .....	86
4.3. Синтез плюмбата радия.....	89
5 Моделирование условий облучения и расчетные оценки выходов.....	93
6 Изготовление, облучение и радиохимическая переработка радиевых мишеней, определение выходов продуктов активации радия .....	103
6.1. Изготовление мишеней .....	103
6.2. Растворение мишеней.....	107
6.3. Выделение фракций радия, актиния и тория .....	111
7. Выбор материала оболочки радиевых мишеней .....	116
Выводы .....	120
ПРИЛОЖЕНИЕ А .....	122
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	125
ПРИЛОЖЕНИЕ В .....	130

### Список обозначений и сокращений

К. о. – колоночный объем,

ЭДТА – эталендиаминтетрауксусная кислота, динатриевая соль,

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ЭДТА - эталендиаминтетрауксусная кислота, аммонийная соль,

ДТПА – диэтилентриаминпентауксусная кислота,

РФА – рентгенофазовый анализ,

РЭМ – растровая электронная микроскопия,

ДОТА - 1,4,7,10-тетраазоциклододекан-N,N',N'',N'''-тетрауксусная кислота,

ДПР – дочерний продукт распада,

РФП – радиофармпрепарат,

МКАТ – моноклональное антитело,

КРРПЖ – кастрационно-резистентный рак предстательной железы

МКРРПЖ - метастатический кастрационно-резистентный рак предстательной железы

ПЭТ – позитронно-эмиссионная томография

ОФЭКТ – однофотонная эмиссионная компьютерная томография

## Введение

Активное развитие ядерной медицины создает предпосылки для поиска новых способов получения радионуклидов. Все больший интерес возникает к использованию альфа-излучающих радионуклидов в терапии злокачественных новообразований. Альфа-частицы обладают высокой линейной передачей энергии и в тоже время малым пробегом в организме. При использовании средств векторной доставки (моноклональные антитела, пептиды и др.) такая терапия может быть использована для избирательного уничтожения раковых клеток, не затрагивая здоровые органы и ткани. В 2014 году на рынок уже поступил препарат  $^{223}\text{Ra}$ , который с успехом применяется при лечении костных метастазов при раке предстательной железы.  $^{223}\text{Ra}$  хлорид стал первым в классе остеотропных радиофармацевтических препаратов на основе альфа-излучателей. Препараты на основе других альфа-эмиттеров, таких как  $^{225}\text{Ac}$ ,  $^{227}\text{Th}$ ,  $^{213}\text{Bi}$ ,  $^{212}\text{Pb}$ ,  $^{211}\text{At}$  и др., в настоящее время проходят доклинические и клинические исследования.

Облучение  $^{226}\text{Ra}$  в высокопоточном реакторе позволяет наработать изотопы  $^{227}\text{Ac}$ ,  $^{228}\text{Th}$  и  $^{229}\text{Th}$ , которые являются материнскими для целого спектра короткоживущих альфа-эмиттеров медицинского назначения. Облучение миллиграммовых количеств радия позволит получить  $^{227}\text{Ac}$ ,  $^{228,229}\text{Th}$  в количествах, достаточных для регулярных поставок  $^{225}\text{Ac}$ ,  $^{213}\text{Bi}$ ,  $^{227}\text{Th}$ ,  $^{223}\text{Ra}$ ,  $^{224}\text{Ra}$ ,  $^{212}\text{Bi}$ ,  $^{212}\text{Pb}$ . Облучением радия активно занимались в середине 20 века с целью получения весовых количеств  $^{227}\text{Ac}$ , в основном облучение проводили в среднем и низком потоке. В 1970-тых годах был проведен эксперимент по облучению  $^{226}\text{Ra}$  в высокопоточном реакторе СМ-2 [1]. Но было проведено только одно облучение и кроме того, за это время произошло 2 реконструкции активной зоны реактора и полученные данные требуют актуализации.

Стартовый  $^{226}\text{Ra}$  является труднодоступным сырьем, но к настоящему времени в мире накопилось много медицинских радиевых источников, которые активно использовались в середине 20 века и подлежат захоронению. К настоящему моменту срок их эксплуатации истек, и они подлежат захоронению. В основном отработавшие источники радия переупаковывают без вскрытия в свинцовые контейнеры и отправляют на длительное хранение. Но радий с периодом полураспада в 1600 лет является ценным сырьем и его

можно использовать повторно, например, с целью получения короткоживущих альфа-эмиттеров медицинского назначения.

## Цели и задачи работы

Целями данной работы являлись разработка способа извлечения  $^{226}\text{Ra}$  из отработавших источников, изготовление и облучение радиевых мишеней в высокопоточном реакторе СМ-3 и выделение партий  $^{227}\text{Ac}$  и  $^{228,229}\text{Th}$ .

Для осуществления этих целей необходимо было решить следующие задачи:

- Разработка методики извлечения  $^{226}\text{Ra}$  из выдержанных радиевых источников разной конструкции и химического состава.
- Разработка методики очистки  $^{226}\text{Ra}$  от сопутствующих примесей.
- Изготовление и облучение опытных радиевых мишеней в высокопоточном реакторе СМ, выбор материала оболочки.
- Разработка методики радиохимической переработки облученных мишеней (переведение в раствор облученного материала, выделение фракций радия, актиния и тория).
- Определение выходов  $^{227}\text{Ac}$ ,  $^{228,229}\text{Th}$  и степени выгорания  $^{226}\text{Ra}$  при облучении.

## Научная новизна работы:

- Определены выходы  $^{227}\text{Ac}$ ,  $^{228}\text{Th}$ ,  $^{229}\text{Th}$  и  $^{228}\text{Ra}$ , а также степень выгорания  $^{226}\text{Ra}$  при облучении в высокопоточном реакторе СМ-3 в течение одной кампании. Установлен факт образования значимых количеств  $^{228}\text{Ra}$  при облучении  $^{226}\text{Ra}$ . Определено сечение захвата нейтронов  $^{227}\text{Ra}$   $\sigma_{\text{эфф}}(^{227}\text{Ra}) \approx 1,5 \cdot 10^3$  Барн.
- Разработан способ перевода  $\text{RaSO}_4$  в карбонат, заключающийся в его растворении в растворе ЭДТА, содержащем  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , с последующим вытеснением Ra из комплекса с ЭДТА  $\text{Pb}^{2+}$  в виде  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Установлены оптимальные условия работы методики:  $0,1 < [\text{Na}_2\text{CO}_3] < 0,6$  М,  $[\text{RaSO}_4] < [\text{ЭДТА}] < [\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] < 0,002$  М.
- Разработана методика очистки радия от примесей на катионите BioRad AG50x8, определены оптимальные условия сорбции и десорбции. В статических условиях

определены коэффициенты распределения бария и радия между катионообменной смолой BioRad AG 50x8 и растворами  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$  в зависимости от pH раствора, от концентрации ацетатно-аммиачного буферного раствора, а также от концентрации  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$ .

- Впервые получены и охарактеризованы методом рентгенофазового анализа новые соединения радия:  $\text{RaPbO}_3$ ,  $\text{RaNiO}_3$ ,  $\text{RaFeO}_{3-x}$ . Для  $\text{RaPbO}_3$  определены значения межплоскостных расстояний, параметр кристаллической решетки ( $a=4,306 \text{ \AA}$ ) и кристаллографическая плотность ( $\rho=10,004 \text{ г/см}^3$ ). Проведено уточнение параметров кристаллической решетки хромата радия  $\text{RaCrO}_4$ . Экспериментально измеренные параметры кристаллической решетки составляют  $a=9,260\pm 0,001 \text{ \AA}$ ,  $b=5,5870\pm 0,0003$  и  $c=7,4644\pm 0,0007 \text{ \AA}$ .

#### **Теоретическая и практическая значимость работы.**

Полученные данные о сечении реакции захвата нейтронов  $^{227}\text{Ra}$  будут включены в базы данных сечений ядерных реакций, что позволит проводить расчетные оценки выходов радионуклидов при облучении с большей точностью. Данные о кристаллической структуре новых соединений радия, а также об условиях их образования вносят существенный вклад в понимание химических свойств радия.

Результаты, полученные в ходе работы, будут положены в основу технологии создания регулярного производства альфа-эмиттеров медицинского назначения путем облучения  $^{226}\text{Ra}$  в высокопоточном реакторе СМ-3 в АО «ГНЦ НИИАР». В настоящее время из накопленного  $^{227}\text{Ac}$  проведено выделение опытных партий препаратов  $^{227}\text{Th}$  и  $^{223}\text{Ra}$  медицинского назначения, которые переданы заказчикам для дальнейших исследований.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

- Выходы радионуклидов  $^{227}\text{Ac}$ ,  $^{228}\text{Th}$  и  $^{229}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ , а также доля выгоревшего радия при облучении в течение одной кампании  $^{226}\text{Ra}$  в высокопоточном реакторе СМ-3. Факт образования значимых количеств  $^{228}\text{Ra}$  при облучении  $^{226}\text{Ra}$ , определение сечения захвата нейтронов  $^{227}\text{Ra}$   $\sigma_{\text{эфф}}(^{227}\text{Ra}) \approx 1,5 \cdot 10^3 \text{ Барн}$ .

- Способ перевода  $\text{RaSO}_4$  в карбонат, заключающийся в его растворении в растворе ЭДТА, содержащем  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , с последующим вытеснением Ra из комплекса с ЭДТА  $\text{Pb}^{2+}$  в виде  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .
- Методика очистки радия от примесей на катионите BioRad AG50x8, определение оптимальных условий сорбции и десорбции. Определение коэффициентов распределения бария и радия между катионообменной смолой BioRad AG 50x8 и растворами  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$  в зависимости от pH раствора, от концентрации ацетатно-аммиачного буферного раствора, а также от концентрации  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$  в статических условиях.
- Данные о кристаллографической структуре новых соединений радия:  $\text{RaPbO}_3$ ,  $\text{RaNiO}_3$ ,  $\text{RaFeO}_{3-x}$ . Значения межплоскостных расстояний, параметр кристаллической решетки ( $a=4,306 \text{ \AA}$ ) и кристаллографическая плотность ( $\rho=10,004 \text{ г/см}^3$ ) плюмбата радия  $\text{RaPbO}_3$ . Уточнение параметров кристаллической решетки хромата радия  $\text{RaCrO}_4$  ( $a=9,260\pm0,001 \text{ \AA}$ ,  $b=5,5870\pm0,0003$  и  $c=7,4644\pm0,0007 \text{ \AA}$ ).

**Личный вклад** автора состоит в проведении экспериментальных исследований, обработке, интерпретации и анализе полученных данных, обобщение данных и подготовке публикаций.

**Вклад соавторов печатных работ.** к.х.н. Ротманов К.В. – научное руководство, постановка цели и задачи; к.х.н. Кузнецов Р.А. – научные консультации; Буткалюк П.С. – помощь в организации работ, научные консультации; Тарасов В.А. – ядерно-физические расчеты выходов продуктов активации радия при облучении; к.х.н. Томилин С.В., к.х.н. Власова И.Э. (МГУ им. М.В. Ломоносова), Казакова Е.В., Куприянов А.С., Куприянов В.Н., Белобров И.С. (ФГУП УлГУ) – анализ образцов методами альфа, гамма, масс – спектрометрического анализа, рентгенофазового анализа, а также методом сканирующей электронной микроскопии;

**Апробация результатов:** Основные результаты работы были доложены на X всероссийской конференции с международным участием «Радиохимия 2018» (Санкт-Петербург 2018); 9th international conference on isotopes & expo (Doha Qatar 2017); всероссийской молодежной конференции, посвященной 60-летию «ГНЦ НИИАР» «Научные исследования и технологические разработки в обеспечение развития ядерных технологий



нового поколения» (Дмитровград 2016); VII российской молодежной школе по радиохимии и ядерным технологиям (Озерск 2016); VIII всероссийской конференции по радиохимии «Радиохимия-2015» (Железногорск 2015); I международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы разработки, производства и применения радиофармацевтических препаратов РАДИОФАРМА-2015» (Москва 2015); first Russian-nordic symposium on radiochemistry (Moscow 2013); VII всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев-2013» (Санкт-Петербург 2013); первой российской конференции по медицинской химии (Москва 2013); I всероссийской школе-семинар по ядерным технологиям для студентов, аспирантов, молодых ученых и специалистов «Черемшанские чтения» (Дмитровград 2012); VII всероссийской конференции по радиохимии «Радиохимия-2012» (Дмитровград 2012); international conference on nuclear and radiochemistry. (Italy. Como 2012); XVII международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2011" (Москва 2011); российской научно-технической конференции с международным участием "Актуальные проблемы радиохимии и радиоэкологии" (Екатеринбург 2011); IV всероссийской школе по радиохимии и ядерным технологиям» (Озерск 2010); XVI международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2009» (Москва 2009); VII международной конференции по ядерной и радиационной физике "ICNRP-09". (Казахстан, Алматы 2009); VI российской конференции по радиохимии «Радиохимия-2009». (Москва 2009г).

По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в журналах из списка ВАК, 2 патента РФ, 22 тезиса докладов научных всероссийских и международных конференций, 7 статей в научных сборниках.

**Структура и объем диссертационной работы:** диссертационная работа состоит из введения, семи глав, заключения и списка использованной литературы. Полный объем диссертации составляет 150 страниц, включая 26 таблиц, 36 рисунков и 3 приложения. Список литературы содержит 120 наименований.

#### **Список работ, опубликованных автором по теме диссертации**

1. Буткалюк П.С., Буткалюк И.Л., Томилин С.В., Колобова А.С., Абдуллоев Р.Г., Ротманов К.В. Исследование взаимодействия соединений радия с конструкционными материалами. // Радиохимия 2021. Т. 63. № 3. С. 1-9.

2. Кузнецов Р.А., Буткалюк П.С., **Буткалюк И.Л.** Разработка экспресс-метода регенерации радия из сульфата // Радиохимия. 2013. Т. 55. N 1. С.78-81.
3. Буткалюк П.С., **Буткалюк И.Л.**, Кузнецов Р.А., Томилин С.В. Синтез и рентгенографическое исследование плюмбата радия // Радиохимия. 2013. Т. 55. N 1. С.19-22.
4. Кузнецов Р.А., Буткалюк П.С., Тарасов В.А., Баранов А.Ю., **Буткалюк И.Л.**, Романов Е.Г., Куприянов В.Н., Казакова Е.В. Выходы продуктов активации при облучении  $^{226}\text{Ra}$  в высокопоточном реакторе СМ // Радиохимия. 2012. Т. 54. N 4. С. 352–356.
5. Буткалюк П.С., **Буткалюк И.Л.**, Ротманов К.В. Переработка выдержанных радиевых источников. // Отчет об основных исследовательских работах, выполненных в 2020 г в АО «ГНЦ НИИАР». Димитровград: АО «ГНЦ НИИАР». 2021. С.176-178.
6. Буткалюк П.С., **Буткалюк И.Л.**, Абдуллоев Р.Г., Томилин С.В., Колобова А.А., Ротманов К.В. Уточнение кристаллической решетки хромата радия. // Отчет об основных исследовательских работах, выполненных в 2020 г в ОАО «ГНЦ НИИАР». С.173-175.
7. Буткалюк П.С., **Буткалюк И.Л.**, Тарасов В.А., Романов Е.Г., Кузнецов Р.А., Куприянов А.В., Куприянов А.С. Получение экспериментальных образцов альфа-излучающих радионуклидов медицинского назначения // Сборник трудов АО ГНЦ НИИАР. 2018. Вып.2. С. 80-92.
8. Кузнецов Р.А., Буткалюк П.С., **Буткалюк И.Л.**, Тарасов В.А., Романов Е.Г., Баранов А.Ю. Получение альфа-излучающих нуклидов облучением  $^{226}\text{Ra}$  в высокопоточном реакторе // Сборник трудов АО «ГНЦ НИИАР». 2015. Вып. 1. С. 23–30.
9. Буткалюк П.С., **Буткалюк И.Л.**, Корнилов А.С. Исследование режимов регенерации радия из его сульфата //Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2013. Т. 15. №4(5). С. 1058-1064.
10. Кузнецов Р.А., Тарасов В.А., Буткалюк П.С., Романов Е.Г., **Буткалюк И.Л.**, Баранов А.Ю., Казакова Е.В., Куприянов В.Н. Экспериментальное определение выхода продуктов активации радия // Отчет об основных исследовательских работах, выполненных в ОАО «ГНЦ НИИАР» в 2011 г. Димитровград: ОАО «ГНЦ НИИАР». 2012. С.175-176.

11. Буткалюк П.С., Кузнецов Р.А., **Буткалюк И.Л.**, Томилин С.В. Разработка технологии и создание опытного производства альфа-излучающих радионуклидов // Отчет об основных исследовательских работах, выполненных в ОАО «ГНЦ НИИАР» в 2011 г. Димитровград: ОАО «ГНЦ НИИАР». 2012. С.173-175.

12. Буткалюк П.С., **Буткалюк И.Л.**, Кузнецов Р.А., Ротманов К.В. Выделение  $^{226}\text{Ra}$  из выдержанных радиевых источников. // Сборник тезисов X Всероссийской конференции с международным участием «Радиохимия 2018». 17-21 сентября 2018г., г. Санкт-Петербург. С. 123.

13. Butkalyuk P.S., Kuznetsov R.A., **Butkalyuk I.L.** Extraction of  $^{227}\text{Ac}$  from irradiated radium targets to produce  $^{223}\text{RaCl}_2$ . Book of abstracts 9th international conference on isotopes & expo. 12-16 november 2017. Doha Qatar.

14. Butkalyuk P.S., **Butkalyuk I.L.**, Kuznetsov R.A. Extraction of  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{210}\text{Pb}$  from old radium sources. Book of abstracts 9th international conference on isotopes & expo. 12-16 november 2017. Doha Qatar.

15. **Буткалюк И.Л.**, Буткалюк П.С., Белобров И.С., Кузнецов Р.А., Романов Е.Г., Узиков В.А. Исследование равномерности распределения радия в радий-свинцовой композиции. // Сборник тезисов Всероссийской молодежной конференции, посвященной 60-летию АО «ГНЦ НИИАР» «Научные исследования и технологические разработки в обеспечение развития ядерных технологий нового поколения». 5-7 апреля 2016г., г. Димитровград. С.96.

16. Буткалюк П.С., **Буткалюк И.Л.**, Кузнецов Р.А., Тарасов В.А., Романов Е.Г., Куприянов А.В., Баранов А.Ю. Получение опытных партий препаратов  $^{227}\text{Ac}(\text{NO}_3)_3$  и  $^{228}\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ . Сборник тезисов Всероссийской молодежной конференции, посвященной 60-летию «ГНЦ НИИАР» «Научные исследования и технологические разработки в обеспечение развития ядерных технологий нового поколения». 5-7 апреля 2016г., г. Димитровград. С.9.

17. Кузнецов Р.А., Тарасов В.А., Буткалюк П.С., **Буткалюк И.Л.**, Куприянов А.В., Романов Е.Г., Узиков В.А. Масштабирование технологии производства альфа-излучающих радионуклидов медицинского назначения при облучении  $^{226}\text{Ra}$  // Сборник тезисов 7 российской молодежной школы по радиохимии и ядерным технологиям. 12-16 сентября 2016г., г. Озерск. С.106.

18. Кузнецов Р.А., Буткалюк П.С., Тарасов В.А., **Буткалюк И.Л.**, Романов Е.Г., Куприянов А.В., Куприянов А.С., Баранов А.Ю. Получение экспериментальных образцов альфа-излучающих радионуклидов медицинского назначения в АО "ГНЦ НИИАР". // Сборник тезисов 8-ой Российской конференции по радиохимии "Радиохимия-2015". 28 сентября – 2 октября 2015г., г. Железногорск. С.447.

19. Буткалюк П.С., Кузнецов Р.А., **Буткалюк И.Л.**, Тарасов В.А., Романов Е.Г. Перспективы производства альфа-эмиттеров медицинского назначения в АО "ГНЦ НИИАР" // Сборник тезисов I международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы разработки, производства и применения радиофармацевтических препаратов РАДИОФАРМА-2015". 17-19 июня 2015г., г. Москва. С.33.

20. Butkalyuk P.S., **Butkalyuk I.L.**, Vlasova I.E., Tomilin S.V., Kuznetsov R.A. Examination of the radium-lead start composition for  $^{226}\text{Ra}$  irradiation. // Book of abstracts of the First Russian-nordic symposium on radiochemistry. 21-24 October 2013. Moscow. P. 6.

21. **Буткалюк И.Л.**, Власова И.Э., Буткалюк П.С., Томилин С.В., Кузнецов Р.А. Исследование радий-свинцовой стартовой композиции для облучения  $^{226}\text{Ra}$ . // Сборник тезисов «7ой Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам». Санкт-Петербург. 2-5 апреля 2013 г. С.94-95.

22. Кузнецов Р.А., Буткалюк П.С., Тарасов В.А., **Буткалюк И.Л.**, Романов Е.Г., Баранов А.Ю., Топоров Ю.Г. Определение выходов продуктов активации радия нейтронами // Сборник тезисов школы-семинара по ядерным технологиям для студентов, аспирантов, молодых ученых и специалистов «Черемшанские чтения». 24-27 апреля 2012 г., г. Димитровград. Т2. С.204-209.

23. **Буткалюк И.Л.**, Кузнецов Р.А., Буткалюк П.С., Томилин С.В. Синтез и рентгенографическое исследование плюмбата радия. Сборник тезисов школы-семинара по ядерным технологиям для студентов, аспирантов, молодых ученых и специалистов «Черемшанские чтения». 24-27 апреля 2012 г., г. Димитровград. Т2. С.209-215.

24. **Буткалюк И.Л.**, Буткалюк П.С., Кузнецов Р.А., Томилин С.В. Синтез и рентгенографическое исследование метаплюмбата радия. // Сборник тезисов 7-ой Российской конференции по радиохимии "Радиохимия-2012". 15-19 октября 2012 г., г. Димитровград. С.11.

25. Буткалюк П.С., **Буткалюк И.Л.**, Кузнецов Р.А., Романов Е.Г., Тарасов В.А. Циклический процесс получения  $^{227}\text{Ac}$ ,  $^{228}\text{Th}$ ,  $^{229}\text{Th}$  из  $^{226}\text{Ra}$ . Сборник тезисов 7-ой Российской конференции по радиохимии "Радиохимия-2012" 15-19 октября 2012г., г. Дмитровград. С.361

26. **Butkalyuk I.L.**, Kuznetsov R.A., Tomilin S.V., Butkalyuk P.S. Synthesis and x-ray examination of radium metaplumbate. // Book of abstracts of International Conference on Nuclear and Radiochemistry. 16-21 September 2012. Italy. Como.

27. **Буткалюк И.Л.** Буткалюк П.С. Разделение радия и свинца применительно к технологии получения альфа-излучающих радионуклидов медицинского назначения. Сборник тезисов XVII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2011". 11-15 апреля 2011г., г. Москва.

28. Буткалюк П.С., **Буткалюк И.Л.**, Томилин С.В. Синтез и рентгенографическое исследование плюмбата радия. Сборник тезисов российской научно-технической конференции с международным участием "Актуальные проблемы радиохимии и радиозоологии". 9-11 ноября 2011г., г. Екатеринбург. С. 34-37.

29. **Буткалюк И.Л.**, Буткалюк П.С., Казакова Е.В. Регенерация радия из его сульфата. // Сборник тезисов «IV Российской школы по радиохимии и ядерным технологиям». 6-10 сентября 2010г., г. Озерск. С. 186.

30. Буткалюк П.С., **Буткалюк И.Л.** Получение альфа-излучающих радионуклидов медицинского назначения облучением  $^{226}\text{Ra}$  в реакторе СМ. Сборник тезисов XVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2009". 13-16 апреля 2009г., г. Москва. С.5.

31. **Буткалюк И.Л.**, Буткалюк П.С. Методика выделения радионуклидов тория и актиния из облученной радиевой мишени. Сборник тезисов XVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2009". 13-16 апреля 2009г., г. Москва. С.4.

32. Буткалюк П.С., **Буткалюк И.Л.**, Андреев О.И., Кузнецов Р.А., Баранов А.Ю., Казакова Е.В., Куприянов В.Н. Получение альфа-излучающих радионуклидов медицинского назначения облучением  $^{226}\text{Ra}$  в реакторе СМ-3. Сборник тезисов 7-й Международной конференции по ядерной и радиационной физике "ICNRP-09". 8-12 сентября 2009. Казахстан. г. Алматы. С.250.

33. Буткалюк П.С., **Буткалюк И.Л.**, Андреев О.И., Тарасов В.А., Баранов А.Ю., Казакова Е.В., Куприянов В.Н. Методика фракционирования и очистки компонентов

облученной радиевой мишени. Сборник тезисов VI Российской конференции по радиохимии “Радиохимия-2009”. 12-16 октября 2009г., г. Москва. С. 367.

34. Буткалюк П.С., **Буткалюк И.Л.** Способ регенерации радия из сульфата. Патент РФ № 2441842 от 10.02.2012.

35. Буткалюк П.С., Тарасов В.А., **Буткалюк И.Л.**, Корнилов А.С. Конструкция реакторной мишени получения радиоактивных изотопов и способ ее изготовления. Патент РФ № 2724108 от 22.06.2020.

## 1. Литературный обзор

### 1.1 Методы диагностики и терапии в ядерной медицине

Ядерная медицина в настоящее время широко применяется как для диагностики, так и для терапии большого ряда заболеваний. Гамма-кванты, испускаемые при различных видах радиоактивного распада, могут визуализировать нарушения физиологических обменных процессов организма. Однофотонная эмиссионная компьютерная томография (ОФЭКТ), широко применяемая и вошедшая в нашу жизнь как рутинный метод исследования, является диагностическим методом создания томографических изображений распределения радионуклидов. ОФЭКТ позволяет формировать 3D-изображения и применяется в кардиологии, неврологии, урологии, в пульмонологии, для диагностики опухолей головного мозга, при сцинтиграфии рака молочной железы, заболеваний печени и др. Наиболее часто применяемым радионуклидом для ОФЭКТ является  $^{99m}\text{Tc}$  ввиду удобных ядерно-физических свойств и низкой себестоимости, но кроме него также находят применение  $^{111}\text{In}$ ,  $^{67}\text{Ga}$  и др.

Позитронная эмиссионная томография (ПЭТ) - метод ядерной медицины, основанный на использовании радиофармпрепаратов (РФП), меченных короткоживущими позитрон-излучающими радионуклидами, которые могут быть включены в состав многих естественных биологических веществ, участвующих в метаболизме, без изменения их биохимических свойств. Испускаемые позитроны аннигилируют с электронами среды с образованием двух гамма-квантов с энергией 511 кэВ, распространяющихся в противоположных направлениях под углом  $180^\circ$ . Для ПЭТ чаще всего используют  $^{18}\text{F}$ , реже применяют изотопы  $^{11}\text{C}$ ,  $^{15}\text{O}$ ,  $^{13}\text{N}$ . Этот метод диагностики применяется при онкологических заболеваниях, в том числе, с образованием метастазов, а также во многих других случаях - в частности, при патологии сосудов головного мозга, эпилепсии, нарушениях памяти, болезни Альцгеймера и иных разновидностях деменции, дегенеративных поражениях головного мозга (болезни Паркинсона, болезни Гентингтона).

Одним из интенсивно развивающихся подходов к лечению злокачественных опухолей является направленная радионуклидная терапия. Ее применение позволяет избежать побочных эффектов и токсичности, связанных с чрезмерным облучением при внешней лучевой терапии. Наиболее эффективными для терапии являются радиоизотопы, излучающие  $\alpha$ -,  $\beta$ -частицы или электроны Оже, так как данные излучения имеют наибольшую относительную биологическую эффективность. В основном в терапевтических целях применяют:  $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Y}$ ,  $^{153}\text{Sm}$ ,  $^{177}\text{Lu}$ ,  $^{188}\text{Re}$ ,  $^{131}\text{I}$  и другие.

Кроме того, в настоящее время появляется возможность объединить процессы инструментальной диагностики и радиотерапии (тераностика), что ведет к персонализации схемы лечения каждого конкретного пациента. Для этих целей используют радионуклиды с различными типами излучений (например, в случае  $^{177}\text{Lu}$   $\beta$ —излучение используется для терапии, а  $\gamma$ -излучение для ОФЭКТ), либо изотопы одного элемента ( $^{64}\text{Cu}$  для ПЭТ, а  $^{67}\text{Cu}$  для терапии). В качестве диагностических изотопов, применяемых в тераностике, используются  $^{68}\text{Ga}$ ,  $^{18}\text{F}$ ,  $^{111}\text{In}$ ,  $^{64}\text{Cu}$ ,  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ . В качестве терапевтических –  $^{90}\text{Y}$ ,  $^{177}\text{Lu}$ ,  $^{225}\text{Ac}$  и др. Рынок тераностических РФП постоянно растет.

Использование альфа-излучателей – перспективное направление развития ядерной медицины. При таргетной альфа-терапии радиоизотоп с помощью активных молекул (моноклональные антитела (МКАТ), пептиды и др.), имеющих сродство к клеточным рецепторам, доставляется непосредственно к клетке опухоли. Высокая линейная передача энергии и короткий пробег создают целенаправленную активность альфа-излучения для уничтожения раковых клеток уже на начальной стадии развития. Таргетная терапия позволяет бороться с опухолями, хирургическое удаление которых проблематично, для которых неэффективны химиотерапия, распространенные методы радиотерапии и др.

Альфа-излучающие радионуклиды для ядерной медицины должны удовлетворять ряду требований, из которых главными являются: небольшой период полураспада (порядка нескольких часов или суток) как самого изотопа, так и его дочерних продуктов распада, высокий выход альфа- и небольшой выход бета- и гамма-излучения. Среди множества  $\alpha$ -излучающих радионуклидов лишь немногие удовлетворяют описанным выше требованиям, основные из них представлены в таблице 1 [2 3 4 5 6 7,8 9].

Таблица 1 – Перспективные альфа-эмиттеры для ядерной медицины

Радионуклиды для ядерной медицины	$T_{1/2}$
$^{225}\text{Ac}$	10,0 сут
$^{223}\text{Ra}$	11, 43 сут
$^{213}\text{Bi}$	45,63 мин
$^{227}\text{Th}$	18,72 сут



$^{211}\text{At}$	7,21 ч
$^{212}\text{Bi}$	60,55 мин
$^{212}\text{Pb}$	10,64 ч

Создание РФП с высоким терапевтическим индексом требует не только подбора изотопа, но и платформы для его доставки непосредственно в опухоль. Перспективными переносчиками альфа-излучателей при терапии являются МКАТ, пептиды, липосомы и др.

Для связывания радионуклида с молекулой-носителем используют бифункциональные хелатирующие агенты. Требования к хелаторам следующие: прочное удерживание радионуклида с носителем, высокий выход мечения, устойчивость к радиолизу. В качестве хелатирующих агентов чаще всего применяются комплексообразователи, такие как диэтилентриаминпентауксусная кислота (ДТПА), 1,4,7,10-тетраазоциклододекан N,N',N'',N'''-тетрауксусная кислота (ДОТА) и их производные.

Первые клинические исследования по таргетной  $\alpha$ -терапии были опубликованы более 30 лет назад. В настоящее время РФП на основе  $^{213}\text{Bi}$ ,  $^{225}\text{Ac}$ ,  $^{212}\text{Pb}$  уже проходят клинические исследования на людях. Таргетная альфа-терапия находит свое применение при различных онкологических заболеваниях: раке предстательной железы, раке молочной железы, лейкемии, меланоме, лимфоме, раке желудка и др.

## 1.2 $^{225}\text{Ac}$ для ядерной медицины

### Применение $^{225}\text{Ac}$ для радиотерапии

$^{225}\text{Ac}$  ранее рассматривался как материнский изотоп для получения  $^{213}\text{Bi}$ , но сейчас много работ посвящено исследованию РФП на его основе. Радионуклиды  $^{225}\text{Ac}$  и  $^{213}\text{Bi}$  являются дочерними продуктами распада  $^{233}\text{U}$  и  $^{229}\text{Th}$ . Цепочка распада  $^{233}\text{U}$  представлена в Приложении А на рис.А.1.

$^{225}\text{Ac}$ , так же как его ДПР характеризуется небольшой интенсивностью и энергией  $\gamma$ -квантов (самая интенсивная линия – 440 кэВ относится к  $^{213}\text{Bi}$ ). Наличие в его схеме распада четырех  $\alpha$ -распадов и довольно большой период полураспада, делают возможным сильно снизить вводимую пациенту активность. В некоторых случаях можно обходиться однократными инъекциями вместо курса лечения, как в случае  $^{213}\text{Bi}$ . Эти же условия сильно

повышают требование к селективности и стабильности используемых РФП для предотвращения бесконтрольной миграции  $^{225}\text{Ac}$  по организму пациента.

Исследования биокинетики поведения МКАТ, меченных  $^{225}\text{Ac}$ , *in vitro* продемонстрировали сравнительно низкую стабильность доступных комплексов хелатирующих агентов (ДТПА и 1,4,7,10,13,16-гексаазамакляогексадекан-1,4,7,10,13,16-гексауксусная кислота (НЕНА)) и выявили необходимость поиска новых соединений, которые обеспечили бы повышение стабильности связи актиния в меченых МКАТ [10].

Первое *in vivo* испытание на мышах проводилось для РФП [ $^{225}\text{Ac}$ ]НЕНА-201В, где в качестве хелатора использовалась НЕНА [11]. При этом концентрация актиния в легочной опухоли на 3 порядка превосходила его содержание в других тканях. Несмотря на то, что наблюдался положительный эффект лечения, недостаточная стабильность связи актиния в меченом МКАТ, а также возможность миграции дочернего  $^{221}\text{Fr}$  с места локализации опухоли за счет эффекта отдачи, остались существенными недостатками этого РФП.

Предлагаются различные альтернативные методы, позволяющие предотвратить миграцию  $^{221}\text{Fr}$  и  $^{213}\text{Bi}$ , например, производное ДОТА 2-(4-изотиоцианобензил)-1,4,7,10-тетраазамакляододекан-1,4,7,10-тетрауксусная кислота после распада актиния образует комплекс с дочерним  $^{213}\text{Bi}$  [12], а полимерсомы, используемые в качестве нано-носителей, удерживают внутри себя продукты распада актиния [13].

Были проведены исследования препаратов, содержащих,  $^{225}\text{Ac}$  для терапии меланомы [14], острого миелоидного лейкоза [15], рака желудка [16] и многие другие. В последние годы активно проводят исследования по применению препаратов  $^{225}\text{Ac}$  для лечения рака предстательной железы. Несмотря на успех нескольких стандартов лечения метастатического кастрационно-резистентного рака предстательной железы (МКРРПЖ), значительное число пациентов достигают терапевтической резистентности и в конечном итоге происходит прогрессирование заболевания. В настоящее время лечение этих пациентов является сложной задачей. Следовательно, существует потребность в дальнейших эффективных терапевтических методах лечения, которые индуцируют противоопухолевую активность и улучшают общую выживаемость. Недавние клинические исследования показали, что терапия с препаратом  $^{225}\text{Ac}$  более эффективна, чем терапия с использованием  $^{177}\text{Lu}$ . Более того, ее можно использовать для тех пациентов, для которых терапия с  $^{177}\text{Lu}$  не дала положительных результатов [17].

Но у многих пациентов, получающих лечение  $^{225}\text{Ac}$ -PSMA-617, наблюдается тяжелая ксеростомия (отсутствие слюноотделения). В исследовании Kratochwil [18] 10% пациентов прекратили свои запланированные 3 цикла терапии препаратом  $^{225}\text{Ac}$ -PSMA-617 из-за невыносимой ксеростомии, а еще 40% пациентов не захотели проходить дополнительные циклы лечения препаратом, потому что они испытали тяжелую ксеростомию и хотели сохранить функцию слюнных желез. Авторы работы [19] провели комбинированную терапию (малые дозы  $^{225}\text{Ac}$ -PSMA-617 с полной активностью  $^{177}\text{Lu}$ -PSMA-617), и установили, что такая терапия увеличивает общую выживаемость при минимизации тяжести ксеростомии. На рис. 1 представлены снимки компьютерной томографии опухолей до и после терапии.

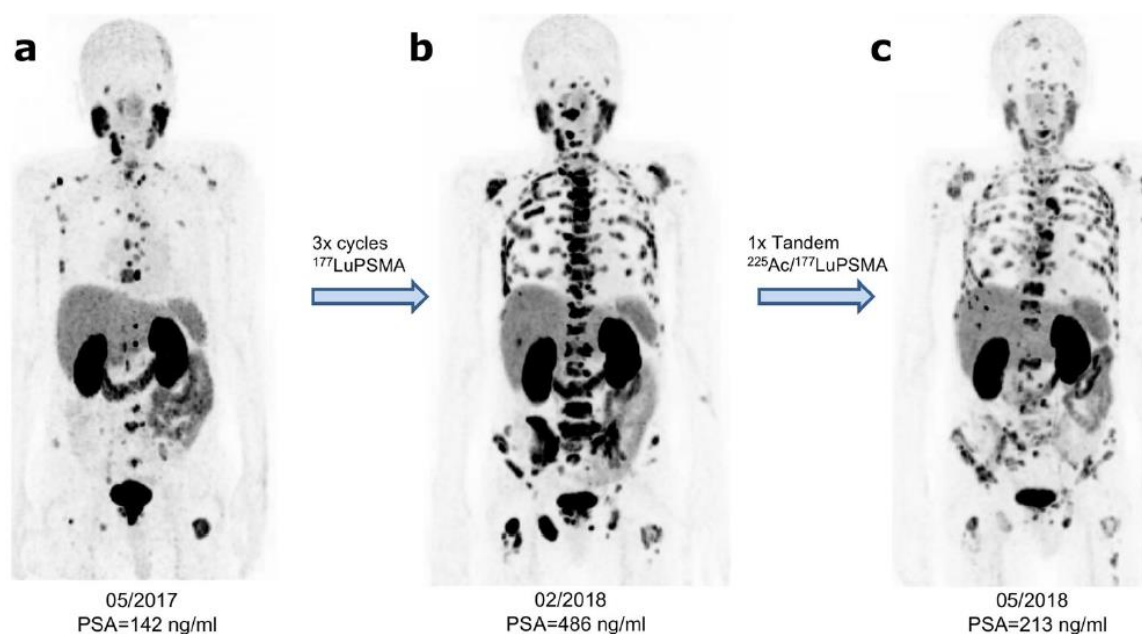


Рис.1 – Результаты компьютерной томографии до и после терапии препаратами  $^{177}\text{Lu}$ -PSMA-617 и  $^{177}\text{Lu}$ -PSMA-617/ $^{225}\text{Ac}$ -PSMA-617 [19].

Ксеростомия первой степени (очень легкая) была отмечена у 8 из 20 пациентов (40%), вторая степень (легкая) у 5 из 20 (25%), тяжелого течения ксеростомии не было отмечено.

В 2020 году опубликована работа [20] по исследованию применения  $^{225}\text{Ac}$ -PSMA-617 на пациентах с МКРПЖ, которые либо были устойчивы к радиолигандной терапии  $^{177}\text{Lu}$ -PSMA-617, либо ее не получали. 28 пациентов среднего возраста 69,7 лет получали РФП на основе  $^{225}\text{Ac}$ -PSMA-617 активностью 9,25 – 62,9 МБк диапазоном 1-7 циклов. Снижение размеров опухоли было отмечено у 78% испытуемых. Наиболее частым побочным

эффектом была временная усталость (50%), за которой следовала ксеростомия первой-второй степени (29%).

Аналогичный эффект показан в работе [21]. Пациенты, имеющие резистентность к препаратам  $^{177}\text{Lu}$ , после терапии  $^{225}\text{Ac-PSMA-617}$  в дозе 100 кБк/кг массы тела с периодичностью два раза в месяц имели положительную динамику течения болезни. Релевантной гематологической токсичности не наблюдалось. Ксеростомия была единственным упомянутым клиническим побочным эффектом

Препараты на основе  $^{213}\text{Bi}$ , который является дочерним продуктом распада  $^{225}\text{Ac}$ , в настоящее время так же проходят клинические исследования с участием пациентов. Вследствие небольшого периода полураспада висмута повышаются требования к методикам синтеза и аттестации РФП на его основе. В тоже время химические свойства висмута позволяют получать из него довольно устойчивые соединения с хелатообразующими агентами ЭДТА, ДПТА, ДОТА, которые используются в большинстве случаев для введения  $^{213}\text{Bi}$  в состав различных биологически активных молекул.

Работы по исследованию препаратов  $^{213}\text{Bi}$  *in vitro* для терапии раковых заболеваний появились еще в конце прошлого столетия. Проводили исследования возможности применения радиоиммуноконъюгатов  $^{213}\text{Bi}$  с МКАТ для терапии злокачественных опухолей предстательной железы [22]. Результаты работ [23], [24] показали, что лечение рака предстательной железы при помощи комплексов  $^{213}\text{Bi}$  со специфичными МКАТ приводит к полному выздоровлению подопытных мышей на ранних стадиях заболевания и значительному подавлению роста и снижению объема опухолей небольшого размера (<100 мм<sup>3</sup>).

В настоящее время проходит 1-2 фаза клинических исследований препарата  $^{213}\text{Bi-lintuzumab}$  для лечения лейкемии. Хотя стандартная терапия при миелоидном лейкозе приводит к полной ремиссии у 60-80% молодых людей, долгосрочная выживаемость наблюдается только у 25-50% пациентов. Поэтому использование МКАТ для селективной доставки альфа-излучателей к опухолям при минимизации побочных эффектов ввиду низкого пробега альфа-частиц в тканях является перспективным методом лечения. Попытки терапии пациентов с рецидивными и трудноизлечимыми формами острого миелоидного лейкоза с использованием меченных  $^{213}\text{Bi-NuM195}$  были описаны еще в 2001 году [25]. При этом не было отмечено существенной токсичности препаратов. Введенные препараты быстро концентрировались в местах, наиболее пораженных лейкемией: костном мозге,

печени и селезенке. У 14 из 15 обследованных пациентов уменьшилось количество бластных клеток, циркулирующих по кровеносным сосудам (в среднем снижение составило 90%).

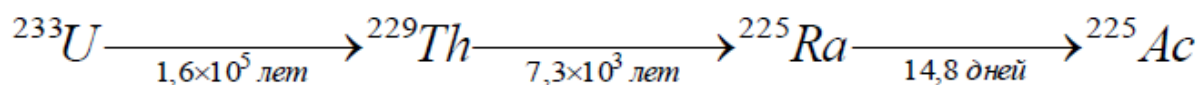
Еще одна работа [26] посвящена клиническим исследованиям, в котором принимали участие тридцать один пациент, из них 13 с впервые диагностированным и 18 с рецидивным лейкозом. Испытуемые возрастом 37-80 лет получали дважды в сутки 200 мг цитарабина в течение 5 дней с последующим применением препарата  $^{213}\text{Bi}$ -HuM195 активностью 18,5-46,25 МБк. Значительное снижение количества бластов в костном мозге наблюдалось на всех уровнях дозы. Средняя терапевтическая доза составляла 37 МБк. Нарушения функции печени 3-4 степени наблюдались у пяти пациентов (16%). Смерть, связанная с терапией, произошла у 2 из 31 (10%) пациентов.

Альфа-терапия потенциально может быть безопасным и эффективным терапевтическим подходом при терапии метастазирующей меланомы. Проведены исследования [27] с использованием препарата ( $^{213}\text{Bi}$ )-сDTPA-9.2.27 mAb (AIC). Двадцать два пациента с IV стадией метастазирующей меланомы получали  $^{213}\text{Bi}$  активностью 55-947 МБк. При этом 50% пациентов показали стабильное улучшение самочувствия, а 14% - частичное.

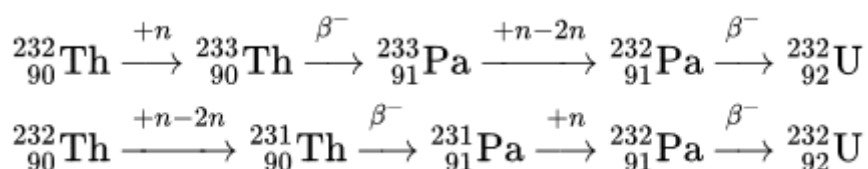
Функционально критически расположенные глиомы представляют собой сложную подгруппу врожденных новообразований головного мозга. Стандартные терапевтические рекомендации в этом случае не могут быть использованы, поскольку при удалении глиом часто невозможно сохранение неврологической функции. В работе [28] приведены результаты исследований пяти пациентов с критически расположенными глиомами. Радинуклидная терапия с использованием  $^{213}\text{Bi}$  была перенесена пациентами без дополнительной очаговой неврологической симптоматики. Никакой местной или системной токсичности не наблюдалось. Препарат  $^{213}\text{Bi}$ -DOTA-substance P показал высокое удерживание в опухоли и целевую локализацию.

### Получение $^{225}\text{Ac}$

$^{225}\text{Ac}$  является дочерним продуктом распада  $^{233}\text{U}$ :



Возможность наработки больших количеств  $^{225}\text{Ac}$  ограничивается труднодоступностью исходного  $^{233}\text{U}$ , а также большим периодом полураспада дочернего  $^{229}\text{Th}$ . Обращение с  $^{233}\text{U}$  ограничено требованиями нераспространения делящихся материалов. Имеющиеся в наличии запасы  $^{233}\text{U}$  были получены реакторным облучением природного  $^{232}\text{Th}$  тепловыми нейтронами. В результате побочной реакции



происходит накопление химически неотделимой примеси  $^{232}\text{U}$ . Из 1 кг  $^{233}\text{U}$ , выдержанного в течение 30 лет, накапливается около 120 мг  $^{229}\text{Th}$ , в свою очередь, из 1 г  $^{229}\text{Th}$  можно получать ежемесячно около 3,7 ГБк (100 мКи)  $^{225}\text{Ac}$ . Выделение  $^{225}\text{Ac}$  обычно проводят из смеси изотопов тория  $^{228,229,232}\text{Th}$ . На первой стадии проводят отделение тория на макропористом анионите МР-1 из 8 М  $\text{HNO}_3$ . Затем проводят очистку актиниевой фракции с использованием двух колонок с катионообменной смолой BioRad AG50x4 с использованием как элюента 1,2 М  $\text{HNO}_3$ . При этом получают  $^{225}\text{Ac}$  с радиоизотопной чистотой 99,6%, содержание  $^{225}\text{Ra} \leq 0,6\%$ , содержание  $^{229}\text{Th} \leq 10^{-5}\%$  [29]. Производство  $^{225}\text{Ac}$  из материнского  $^{229}\text{Th}$ , полученного переработкой  $^{233}\text{U}$  осуществляют в мире всего в трех институтах: Oak Ridge National Laboratory, Карлсруэ JRC, ГНЦ РФ ФЭИ, Обнинск. Растущие потребности актиния заставляют искать новые способы его наработки.

Один из способов получения  $^{225}\text{Ac}$  – это облучение  $^{226}\text{Ra}$  пучком протонов. В работе [30] варьировали энергию протонов от 8,8 до 24,8 М эВ. При этом пик сечения имеет узкий максимум около 16,8 МэВ, поэтому при облучении наработка актиния происходит только в верхнем слое мишени и поэтому нет возможности масштабирования процесса. Преимущество этого подхода состоит в том, что при облучении не происходит образования значимых количеств других изотопов актиния:  $^{226}\text{Ac}$  и  $^{224}\text{Ac}$ . При облучении 30,1 мг радия протонами с энергией 15,9 МэВ в течение 43,5 ч в токе 50 мА было получено 484,7 МБк  $^{225}\text{Ac}$ . Авторами было проведено химическое выделение актиниевой фракции. Методом альфа и гамма спектрометрии показана радиохимическая чистота препарата. В альфа и гамма спектрах отсутствуют пики кроме  $^{225}\text{Ac}$  и его ДПР. Существенный недостаток этого способа – высокое энерговыделение мишени.

Один из способов получения  $^{225}\text{Ac}$  – это наработка материнского  $^{225}\text{Ra}$  с последующим генерированием актиния. Получение  $^{225}\text{Ra}$  возможно путем облучения  $^{226}\text{Ra}$  гамма-квантами. Этот способ был предложен теоретическими расчетами и впоследствии подтвержден экспериментально [6]. Но при этом выход радия очень низкий и этот способ не может быть использован в коммерческих масштабах.

$^{225}\text{Ra}$  можно получить при облучении  $^{226}\text{Ra}$  нейтронами высоких энергий 0,1 МэВ - 10 МэВ. При этом оптимальный диапазон энергий 8 – 12,5 МэВ, так как в этих условиях выход нежелательного  $^{224}\text{Ra}$  минимальный [31].

При облучении  $^{226}\text{Ra}$  потоком тормозного излучения возможна наработка  $^{225}\text{Ac}$ . Авторы [32] проводили облучение радиевых игл, которые в конце прошлого столетия активно использовались в медицинских целях при терапии онкологических заболеваний и сейчас подлежат захоронению. Было облучено 2 иглы с содержанием  $^{226}\text{Ra}$  20 и 15 мКи до доз 2800 и 2100 Гр соответственно. Из-за низкого выхода этот способ не может быть применен в коммерческих целях.

$^{225}\text{Ac}$  в больших количествах может быть получен при облучении природного тория протонами высоких энергий. Это было показано в 2012 году в лаборатории Лос Аламоса [33]. Проведено облучение двух ториевых мишеней размерами 2,5 см \*2,5 см и плотностью 48,1 и 52,8 мг/см<sup>2</sup> пучком протонов с энергией 800 МэВ. Мишени выдерживали после облучения в течение 18 месяцев, после растворения ториевой фольги в смеси азотной и плавиковой кислот торий отделяли на анионите. Актиний и радий – методом катионообменной хроматографии. Сорбцию проводили из 0,1 М HNO<sub>3</sub>, радий элюировали 1,2 М HNO<sub>3</sub>, актиний – 8 М HNO<sub>3</sub>. При масштабировании процесса таким способом при облучении ториевых мишеней массой 5 г в течение 10 суток можно получить 20 Ки  $^{225}\text{Ac}$ . При этом доля долгоживущего  $^{227}\text{Ac}$  составляет 0,25% от активности  $^{225}\text{Ac}$ .

Наработка  $^{229}\text{Th}$  возможна при облучении тория природного изотопного состава протонами низких энергий. Авторы работы [34] проводили облучение ториевых мишеней пучком протонов с энергией 12 - 40 МэВ. После растворения и радиохимической переработки мишеней было определено сечение реакций  $^{232}\text{Th}(p,n)^{232}\text{Pa}$ ,  $^{232}\text{Th}(p,3n)^{230}\text{Pa}$ ,  $^{232}\text{Th}(p,4n)^{229}\text{Pa}$ ,  $^{232}\text{Th}(p,5n)^{228}\text{Pa}$ . Таким образом на основании полученных экспериментальных данных при масштабировании процесса если проводить облучение ториевой фольги плотностью 2,34 г/см<sup>2</sup> пучком протонов с энергией 40 МэВ в течение года,

то можно наработать примерно 31 мКи  $^{229}\text{Th}$ , из которого можно производить около 20 мКи  $^{225}\text{Ac}$  каждые 20 суток. Сложность этой работы заключается в разогреве мишени и необходимостью ее охлаждения. Несмотря на поперечное сечение  $\sim 160$  мбарн для реакции  $^{232}\text{Th}(p,4n)^{229}\text{Pa}$  при  $\sim 30$  МэВ такое ускорительное производство  $^{229}\text{Th}$  может быть нежизнеспособным из-за длительного времени облучения и высоких токов, необходимых для получения значительного количества  $^{229}\text{Th}$ .

Одним из самых распространенных методов получения  $^{225}\text{Ac}$  в настоящий момент является облучение природного тория протонами средних энергий. Серия работ по облучению ториевых мишеней была проведена в ИЯИ РАН. Измерены сечения реакций образования  $^{225}\text{Ac}$ ,  $^{227}\text{Ac}$ ,  $^{227}\text{Th}$  и  $^{228}\text{Th}$  при облучении природного тория протонами в диапазоне энергий 21-141 МэВ [35, 36]. После растворения облученных мишеней в смеси азотной и плавиковой кислот, выделение основной части тория проводили экстракцией НДЕНР, затем разделяли радий и актиний на колонках с DGA-resin и TRU-resin [37]. В работе представлен альфа-спектр полученной актиниевой фракции, определена доля  $^{227}\text{Ac}$ , которая составила 0,1% от активности  $^{225}\text{Ac}$ .

Большая работа по наработке  $^{225}\text{Ac}$ ,  $^{223}\text{Ra}$ ,  $^{227}\text{Th}$ ,  $^{225}\text{Ra}$  путем облучения ториевых фольг протонами средних энергий проведена в лаборатории Лос Аламоса. Авторы работы [38] проводили облучение ториевых фольг размером 2,5 см\* 2,5 см с плотностью от 60,5 до 70,5 мг/см<sup>2</sup> протонами с энергиями 194,5 $\pm$ 0,3, 178,3 $\pm$ 0,7, 160,7 $\pm$ 1,0, 141,8 $\pm$ 1,3, 120,9 $\pm$ 1,6, 97,0 $\pm$ 2,0, 90,8 $\pm$ 0,4, 81,7 $\pm$ 0,6, 72,8 $\pm$ 0,7, 64,9 $\pm$ 0,9, 56,3 $\pm$ 1,1 МэВ. Радиохимическую переработку облученных мишеней не проводили, выходы определяли методами гамма спектрометрии. Сечения реакции для  $^{225}\text{Ac}$  составили 4,1-17,5 мбарн,  $^{223}\text{Ra}$  0,42-3,4 мбарн,  $^{225}\text{Ra}$  0,02-1,5 мбарн  $^{227}\text{Th}$  12,2-26,4 мбарн для диапазона энергии протонов 56,3-194,5 МэВ соответственно. Таким образом, можно утверждать о возможной наработке  $^{223}\text{Ra}$  из  $^{227}\text{Th}$  и  $^{225}\text{Ac}$  из  $^{225}\text{Ra}$  в значимых количествах при облучении ториевых фольг в течение 10 суток. Полученные экспериментальные данные сходятся с теоретическими расчетами. Выход долгоживущего  $^{227}\text{Ac}$  в этом случае составляет около 0,2 %.

Еще одна работа посвящена облучению в Isotope Production Facility, Los Alamos National Laboratory ториевой мишени массой 10 г [39]. После выдержки в течение 60 суток для распада короткоживущих изотопов, аналитическую аликвоту, массой 0,5 г, растворили в смеси HCl и (H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>. Затем полученный раствор переводили в цитратную форму и подавали на колонку с сорбентом Dowex 50x8 200-400 меш. Раствор собирали фракциями.



Первая фракция содержала основные количества тория, радия, циркония, церия, рутения и бария. Актиний элюировали 6 М  $\text{HNO}_3$ . Затем фракцию актиния, содержащую примеси бария, церия и радия подавали на вторую колонку с DGA resin 100-150 меш (Eichrom). Промывали колонку 4 М  $\text{HNO}_3$ , элюировали актиний 10 М  $\text{HNO}_3$ . Полученную фракцию очищенного актиния анализировали методом альфа- и гамма-спектрометрии через 24 ч и через 70 суток. Химический выход актиния составил 98%. Согласно результатам атомно-эмиссионного анализа содержание тория в актиниевой фракции ниже предела обнаружения  $\leq 70$  мг/л, из других химических примесей идентифицировано Fe(III) 360 мкг/мл, авторами достигнут коэффициент очистки от продуктов деления выше  $10^6$ .

D.V. Filosofova и др. [40] проводили переработку ториевой мишени массой 1,2 г, облученной пучком протонов с энергией 300 МэВ при токе 3,5 мА. Мишень растворяли в HCl с добавлением  $\text{HNO}_3$ . Торий отделяли методом анионообменной хроматографии. Затем сорбат упаривали, растворяли в 0,3 М  $\text{HNO}_3$  и пускали на катионообменную колонку BioRad AG50x8 200-400 меш. Элюат собирали фракциями. После очистки во фракции актиния содержание гамма-примесей не превышало 1%.

При облучении тория образуется смесь изотопов  $^{223,224,225}\text{Ra}$ , из которых  $^{225}\text{Ra}$  может быть впоследствии использован для выделения чистого  $^{225}\text{Ac}$  без примеси  $^{227}\text{Ac}$  [41]. В работе представлены результаты облучения ториевой мишени массой 10 г с плотностью 640 мг/см<sup>2</sup> природного изотопного состава пучком протонов в Isotope Production Facility, Los Alamos National Laboratory с энергией 90 МэВ при токе 230 мкА в течение 22,5 ч. После растворения в смеси  $\text{HNO}_3$  и HCl выделение радия проводили хроматографическим методом с использованием трех колонок, включая метод цитратного хелатирования, разработанный для удаления  $>99,9\%$  примесей. Общий химический выход составил  $91 \pm 3\%$ , средняя радиохимическая чистота 99,9%. При этом выходы изотопов радия составили  $^{223}\text{Ra}$  1600 МБк,  $^{224}\text{Ra}$  102 МБк,  $^{225}\text{Ra}$  40 МБк. Преимущество данного способа заключается в том, что образующаяся смесь изотопов радия пригодна для выделения  $^{225}\text{Ac}$  фармацевтической чистоты, так как при распаде других изотопов радия актиний не образуется. Стоит сказать, что при облучении тория выход  $^{225}\text{Ra}$  на порядки ниже выхода  $^{225}\text{Ac}$ .

### 1.3 $^{212}\text{Pb}$ для ядерной медицины

#### Применение $^{212}\text{Pb}$ для радиотерапии

$^{212}\text{Pb}$  испускает бета-частицы и Оже-электроны, а также электроны конверсии, но часто его относят к альфа-эмиттерам медицинского назначения из-за альфа-излучения его дочернего  $^{212}\text{Bi}$  (Схема распада представлена в Приложении А на рис.А.3.) Поэтому РФП на основе  $^{212}\text{Pb}$  являются *in vivo* генераторами  $^{212}\text{Bi}$ . Кроме того, короткий период полураспада  $^{212}\text{Bi}$  ( $T_{1/2}=60,6$  мин) затрудняет использование моноклональных антител как биологических векторов, а использование  $^{212}\text{Pb}$  ( $T_{1/2}=10,6$  ч) позволяет избежать этой проблемы. Наличие в цепочке распада высокоэнергетичного гамма-излучения требует особых условий содержания пациента и обуславливает высокие дозовые нагрузки на персонал.

В клинических исследованиях 16 пациентов с раком брюшной полости конъюгатом с МКАТ  $^{212}\text{Pb}$ -ТСМС-trastuzumab было показано, что введение  $7,4\text{--}21,1$  МБк/см<sup>2</sup> позволяет стабилизировать болезнь, а при внутривенном введении проникновение в кровеносную систему и, соответственно, распространение по всему организму радиоактивности минимально ввиду небольшого периода полураспада по сравнению с  $^{90}\text{Y}$ -содержащими РФП [42], что в итоге позволяет вводить большие дозы для достижения терапевтического эффекта.

В работе [43] синтезировали пептиды и протеины, меченые  $^{212}\text{Pb}$ . Экспериментально была показана *in vivo* устойчивость соединений  $^{212}\text{Pb}$  с такими лигандами, как ДОТА и ТСМС (2-(4-isothiocyanatobenzyl-1,4,7,10-tetraaza-1,4,7,10,tetra-(2-carbamonylmethyl)-cyclododecane). Тем не менее авторы работы [44] утверждают, что устойчивость соединения  $^{212}\text{Pb}$ -ДОТА-GPKKKRKVQA-Nle-EH-DPhe-RWGRP-V-NH<sub>2</sub> в организме мышей не такая высокая и происходит потеря свинца хелатором.

В последнее время в ядерную медицину активно внедряется такое направление как тераностика, и  $^{212}\text{Pb}$  в паре с  $^{203}\text{Pb}$  находят свое применение для диагностики и терапии различных онкозаболеваний. Активно ведутся поиски способов производства меченых хелато-модифицированных пептидных радиофармпрепаратов на основе  $^{212}\text{Pb}/^{203}\text{Pb}$  [45]. В работе [46] были синтезированы четыре новых лиганда на основе Glu-urea, содержащих хелаторы p-SCN-Bn-ТСМС и DO3AM. С наиболее перспективным соединением были проведены клинические исследования с участием двух пациентов. Авторы утверждают, что

Pb-212-CA012 является перспективным кандидатом для таргетной альфа-терапии рака предстательной железы.

$^{212}\text{Bi}$ , являющийся дочерним продуктом распада  $^{212}\text{Pb}$ , представляет большой интерес для терапии онкозаболеваний. Главный недостаток  $^{212}\text{Bi}$  в том, что дочерний  $^{208}\text{Tl}$  имеет интенсивное  $\gamma$ -излучение высокой энергии (у  $^{213}\text{Bi}$  так же имеются  $\gamma$ -линии, но их интенсивность мала и максимум  $\gamma$ -излучения приходится на область низких энергий). При близких периодах полураспада их терапевтические активности должны быть примерно одинаковы, но суммарное значение  $K\gamma$  вместе со всеми ДПР у  $^{213}\text{Bi}$  составляет 1,19  $\text{P}^*\text{см}^2/\text{мКи}^*\text{ч}$ , а у  $^{212}\text{Bi}$  – 7,26  $\text{P}^*\text{см}^2/\text{мКи}^*\text{ч}$  в первую очередь за счет  $^{208}\text{Tl}$ . Это означает при использовании  $^{212}\text{Bi}$  доза облучения медицинского персонала будет намного выше, чем при использовании  $^{213}\text{Bi}$ . Хотя дозовая нагрузка на пациента при переходе от  $^{212}\text{Bi}$  к  $^{213}\text{Bi}$  практически не изменяется.

В работе [47] описано получение радиоиммуноконъюгата на основе  $^{212}\text{Bi}$  и ДТПА-производных МКАТ к рецепторам интерлейкина-2. Экспериментально *in vitro* продемонстрировано связывание полученных радиоиммуноконъюгатов с Т-клетками лейкемии человека. Найдено, что при дозовой нагрузке 12 рад/мл более 98 % клеток лейкемии теряют способность к размножению. В работе [48] провели успешное испытание препарата на основе  $^{212}\text{Bi}$  для терапии рака толстого кишечника. В работах [49, 50] показана эффективность препаратов  $^{212}\text{Bi}$ -anti-Tac для терапии лимфомы. В работе [51] была исследована терапевтическая активность МКАТ 103А, меченных  $^{212}\text{Bi}$ , при терапии лейкемии. Были сделаны попытки использовать  $^{212}\text{Bi}$  в виде комплексного соединения для терапии костных метастаз. При испытании препарата на мышах было продемонстрировано его преимущественное накопление в костной ткани и быстрое снижение концентрации в крови [52].

### Получение $^{212}\text{Pb}$

$^{212}\text{Pb}$  является дочерним продуктом распада  $^{232}\text{U}$  и  $^{232}\text{Th}$ , схема распада  $^{232}\text{U}$  приведена в приложении А. Выделение  $^{212}\text{Pb}$  непосредственно из ториевых руд нецелесообразно из-за низкого содержания. В основном  $^{212}\text{Pb}$  генерируют из  $^{224}\text{Ra}$  или из препаратов  $^{228}\text{Th}$  и  $^{228}\text{Ra}$  [53, 54]. Один из способов генерирования  $^{212}\text{Pb}$  из  $^{228}\text{Th}$  основан на хроматографии с использованием сорбентов UTEVA и Sr-resin. Стартовый изотоп  $^{228}\text{Th}$  в 4 М  $\text{HNO}_3$  пропускают через картриджи, заполненные смолами UTEVA и Sr-resin.  $^{228}\text{Th}$  удерживается

на смоле UTEVA, продукты его распада  $^{224}\text{Ra}$  и  $^{212}\text{Pb}$  элюируют 0,1 М HCl.  $^{212}\text{Pb}$  удерживается на смоле Sr-resin, с которой его можно смыть с помощью разных реагентов: 6-8 М HCl, цитрат, тартрат и др [55, 56].

Для создания генератора с целью получения изотопа  $^{212}\text{Pb}$  предложены технологии, основанные на выделении газообразного радиоактивного изотопа  $^{220}\text{Rn}$  в различные сорбционные емкости для накопления  $^{212}\text{Pb}$ . При распаде  $^{228}\text{Th}$  происходит выделение газообразного  $^{220}\text{Rn}$ , который уносится с поверхности сорбента с  $^{228}\text{Th}$  и выдерживается до полного распада. С учетом короткого периода полураспада  $^{220}\text{Rn}$  образующийся свинец сорбируется на поверхности накопителя. Это позволяет получать  $^{212}\text{Pb}$  высокой радионуклидной чистоты [57].

#### **1.4 $^{223}\text{Ra}$ для ядерной медицины**

##### **Применение $^{223}\text{Ra}$ для радиотерапии**

Радиофармпрепарат «Alpharadin» ( $^{223}\text{Ra}$  хлорид) был разработан и испытан в Норвегии и утвержден в 2013 г. FDA (U.S. Food and Drug Administration). Сейчас выпускается фирмой Байер под коммерческим названием «Xofigo».  $^{223}\text{RaCl}_2$  стал первым в классе остеотропных радиофармацевтических препаратов на основе альфа-излучателей.

$^{223}\text{RaCl}_2$  находит применение у пациентов с костными метастазами рака предстательной железы. Рак предстательной железы занимает 2-е место (14,4 %) после рака легкого (17,8 %) в структуре заболеваемости злокачественными новообразованиями мужского населения России, а в группе мужчин старше 60 лет – 1-е место (18,3 %). В 2013 году компания Bayer опубликовала всесторонний обзор клинических исследований дихлорида  $^{223}\text{Ra}$  (Xofigo, ранее Alpharadin) при лечении костных метастазов кастрационно-резистентного рака предстательной железы. С 2008 по 2011 год в третьей фазе клинических исследований приняли участие в общей сложности 921 пациент из 19 стран. Пациенты в группе терапии получили шесть инъекций 50 кБк/кг  $^{223}\text{Ra}$ , пациенты в группе плацебо – шесть инъекций физиологического раствора. Наблюдалась более длительная выживаемость в течение 3-6 месяцев по сравнению с группой плацебо [58]. По завершении исследования лечение было одобрено FDA. Дозиметрические измерения после внутривенного введения дихлорида  $^{223}\text{Ra}$  сообщают о дозе 16 Гр во внутреннюю оболочку костного мозга и 1,5 Гр в красный костный мозг, в то время как другие органы получали более низкую дозу [59].

Эксперименты по биораспределению показали, что мигрируют менее 2% дочерних нуклидов.

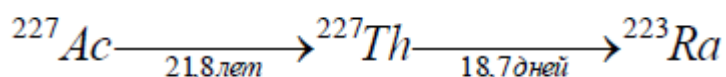
Терапия  $^{223}\text{Ra}$  сопровождается улучшением качества жизни больных. Так же доказано, что применение  $^{223}\text{Ra}$  значительно снизило частоту использования дистанционной лучевой терапии и риск повреждения спинного мозга по сравнению с плацебо [60, 61, 62].

В настоящее время компания Bayer проводит клинические исследования 2 фазы по применению дихлорида  $^{223}\text{Ra}$  для борьбы с метастазирующим раком молочной железы [63].

$^{223}\text{Ra}$  может быть применен не только для лечения костных метастаз и в настоящее время проводятся исследования по поиску подходящих лигандов, способных образовывать прочные соединения с радием. Авторы работы [64] предложили использование магнитных наночастиц феррита бария в качестве новых радиобиоконъюгатов. Полученные наночастицы были устойчивы в физиологическом растворе, а также в крови человека. Кроме того, дочерние продукты распада, а именно,  $^{211}\text{Pb}$ , также способен удерживаться этими частицами.

#### Получение $^{223}\text{Ra}$

$^{223}\text{Ra}$  - член естественного радиоактивного ряда, родоначальником которого является  $^{235}\text{U}$ . Как правило, из  $^{235}\text{U}$  выделяют долгоживущий  $^{227}\text{Ac}$  на основе которого разрабатываются генераторные системы для получения  $^{223}\text{Ra}$ :



Урановые руды малоперспективны для получения  $^{227}\text{Ac}$  из-за низкого содержания, а также по причине загрязнения примесями редкоземельных элементов. Один из способов получения актиния в значимых количествах - это облучение  $^{226}\text{Ra}$  потоком нейтронов. Производством актиния активно занимались в середине прошлого столетия.

В литературе описаны разные генераторные системы получения  $^{223}\text{Ra}$  из  $^{227}\text{Ac}$ , в основу которых практически везде положены хроматографические методы. В работе [65] авторы проводили генерирование  $^{223}\text{Ra}$  из  $^{227}\text{Ac}$  с использованием двух хроматографических колонок. Первая колонка представляла собой экстракционно-хроматографическую со смолой Dіrex-2. Сначала сорбент добавляли в раствор, содержащий  $^{227}\text{Ac}/^{227}\text{Th}$ , и после 4 часового перемешивания вносили в колонку, наполовину заполненную чистой порцией той же смолы. Такая процедура позволила распределить стартовые объемы  $^{227}\text{Ac}/^{227}\text{Th}$  радионуклидов в большем объеме колонки и снизить радиационную нагрузку на сорбент. В дальнейшем радий с колонки элюировали периодически 1 М  $\text{HNO}_3$  или 1 М  $\text{HCl}$ . Полученный элюат

после упаривания пропускали через вторую колонку с Dіrex меньшего размера и затем очищали на третьей колонке с катионитом BioRad AG50x12 на которую сорбировали радий из 0,5 М HNO<sub>3</sub> и элюировали 8 М HNO<sub>3</sub>. За 1,5 года работы генератора проскок актиния в радиевую фракцию не превышал 10<sup>-6</sup>-10<sup>-8</sup> % от активности <sup>223</sup>Ra.

В основном генерирование <sup>223</sup>Ra из <sup>227</sup>Ac проводят в водно-метанольных средах на сильноосновных анионообменных сорбентах. Актиний удерживается на сорбенте, а радий периодически элюируют. Интересная работа представлена Гусевой [66] по выделению <sup>223</sup>Ra на анионите. Фракцию <sup>227</sup>Ac, полученную после выделения из отходов <sup>231</sup>Pa на катионите Dowex 50x8 растворяли в 0,5-1 М HNO<sub>3</sub>, добавляли метанол в соотношении 1:10. Полученный раствор <sup>227</sup>Ac в 1 М HNO<sub>3</sub> и 90% CH<sub>3</sub>OH сорбировали на анионообменную колонку с Dowex 1x8. <sup>223</sup>Ra смывали с колонки 0,7-0,75 М HNO<sub>3</sub> в 80% CH<sub>3</sub>OH. На протяжении 10 лет работы генератора не наблюдалось проскока актиния в радиевую фракцию.

В работе [67] авторы так же проводили выделение <sup>223</sup>Ra на анионите из водно-метанольной смеси. Для получения <sup>227</sup>Ac были использованы отработанные актиниево-бериллиевые источники, которые были растворены в смеси H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>. Отделение актиния от бериллия проводили соосаждением фторидов актиния и тория. Затем из полученной смеси <sup>227</sup>Ac/<sup>227</sup>Th проводили выделение <sup>223</sup>Ra методом анионообменной хроматографии в системе CH<sub>3</sub>OH-HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O.

В работе [68] также проводили выделение <sup>223</sup>Ra из <sup>227</sup>Ac. Препарат <sup>225</sup>Ac, полученный циклотронным облучением тория, выдерживали в течение 100 суток для распада <sup>225</sup>Ac, затем из оставшегося <sup>227</sup>Ac выделяли <sup>223</sup>Ra. Растворили полученный остаток в смеси 80% метанола и 20% 2 М HNO<sub>3</sub>. Полученный раствор пропустили через анионит Dowex 1x8, <sup>223</sup>Ra в этих условиях не удерживается. Для элюирования тория и актиния с колонки использовали 0,5 М HNO<sub>3</sub>. Авторы провели 5 циклов генерирования <sup>223</sup>Ra. Не было идентифицировано радиолиза сорбента или изменения внешнего вида колонки. Полученные образцы <sup>223</sup>Ra были протестированы in vivo в лаборатории и доказана чистота препарата и его эффективность.

Работа по выделению <sup>223</sup>Ra с использованием комбинации смол UTEVA, DGA и Prefilter Resins проведена авторами [69]. Систему из трех картриджей сначала кондиционируют 10 мл 4 М HNO<sub>3</sub>, сорбцию проводят из 20 мл 4 М HNO<sub>3</sub>. <sup>227</sup>Th удерживается UTEVA, <sup>227</sup>Ac удерживается DGA, <sup>223</sup>Ra проходит не задерживаясь. Торий элюируют 0,5 М HCl, актиний – 0,1 М HCl. Затем раствор актиния возвращается в систему

для последующего получения тория и радия. После тестирования этой системы с использованием 100 мКи  $^{227}\text{Ac}$ , выход  $^{223}\text{Ra}$  составил  $99,3\pm 0,5\%$ , при этом примесь актиния не превышала 0,01%. Выход  $^{227}\text{Th}$  составил  $97,7\pm 0,5\%$ , при этом примесь актиния не более 0,001%. Степень регенерации  $^{227}\text{Ac}$  превысила 99%.

### 1.5 Реакторное облучение $^{226}\text{Ra}$

Реакторное облучение  $^{226}\text{Ra}$  позволяет получить материнские изотопы  $^{227}\text{Ac}$ ,  $^{228}\text{Th}$  и  $^{229}\text{Th}$  в количестве, достаточном для осуществления регулярных поставок широкого спектра медицинских альфа-эмиттеров ( $^{227}\text{Th}$ ,  $^{223}\text{Ra}$ ,  $^{224}\text{Ra}$ ,  $^{225}\text{Ac}$ ,  $^{212}\text{Bi}$ ,  $^{212}\text{Pb}$ ,  $^{225}\text{Ac}$ ,  $^{213}\text{Bi}$ ) [70]. При облучении  $^{226}\text{Ra}$  тепловыми нейтронами происходят превращения, схема которых представлена на рис. 2.

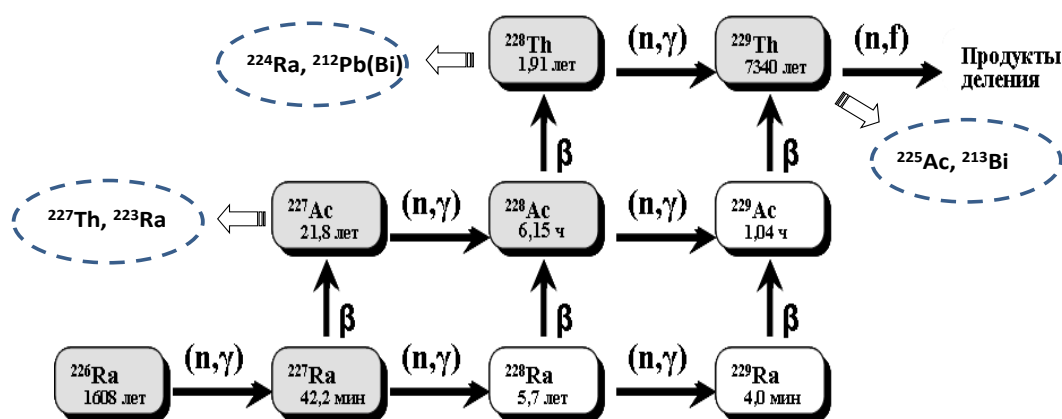


Рис. 2 - Схема ядерных превращений, протекающих при облучении  $^{226}\text{Ra}$  тепловыми нейтронами [70].

Первые эксперименты по облучению  $^{226}\text{Ra}$  были проведены в середине прошлого века. Считается, что первый эксперимент по получению актиния путем реакции  $^{226}\text{Ra}(n,\gamma)^{227}\text{Ac}$  был сделан С. Петерсоном в Аргоннской национальной лаборатории в 1945 [71]. Впервые облучение граммовых количеств радия было произведено в той же лаборатории и описывается в работе Ф. Т. Хагмана [72]. Облучению подвергался препарат, содержащий 1 г  $^{226}\text{Ra}$  в виде безводного бромида, упакованный в платиновую капсулу, которая находилась внутри алюминиевой ампулы с двойными стенками.

В литературе описано облучение радия в виде следующих химических соединений:  $\text{RaCl}_2$  [73],  $\text{RaBr}_2$  [74],  $\text{RaCO}_3$  [75],  $\text{RaSO}_4/\text{BaSO}_4$  [76], металлический радий в виде фольги [77]. Облучение в основном проводили в платиновых, кварцевых и стальных ампулах с

последующим механическим вскрытием и растворением облученного материала в кислотах. В пятидесятых годах облучение проводили с целью накопления  $^{227}\text{Ac}$ , облучение с целью накопления  $^{228, 229}\text{Th}$  начали проводить значительно позднее.

Так как  $^{229}\text{Th}$  является продуктом трех последовательных реакций нейтронного захвата, то его получение в значимых количествах возможно только в высокопоточных реакторах. В мире таких установок всего две: СМ-3 в АО ГНЦ НИИАР г. Димитровград и High Flux Isotope Reactor в Oak Ridge National Laboratory в США. Но в любом случае наработка  $^{229}\text{Th}$  требует большого количества  $^{226}\text{Ra}$  и длительного времени облучения.

Один из экспериментов по облучению карбоната радия был проведен в семидесятые годы в АО ГНЦ НИИАР [75]. Радиевую мишень массой 15,44 мг в виде прокаленного при  $700^\circ\text{C}$   $\text{RaCO}_3$  облучали до флюенса  $(9,8 \pm 0,2) \cdot 10^{21}$  нейтрон/см<sup>2</sup> в реакторе СМ-2 (НИИАР, Димитровград). Накопление  $^{227}\text{Ac}$  и  $^{228}\text{Th}$  составляло 2,15 и 4,72 % соответственно. Через 6,5 месяцев облученный препарат растворяли при нагревании в  $\text{HNO}_3$ , осаждали  $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$  добавлением концентрированной  $\text{HNO}_3$  (потери  $\text{Ac}$  и  $\text{Th}$  менее 1%), раствор (15-20 мл) пропускали через колонку с радиационно-стойким анионитом АВ-23М в  $\text{NO}_3^-$  форме для выделения тория. Экстракцию актиния проводили 5 мин 5 мл 0,25 М раствора 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолона-5 в смеси бензола и октилового спирта. Четырехкратная экстракция позволяет получить практически чистый  $^{227}\text{Ac}$  с выходом 91%.

Расчеты выхода  $^{229}\text{Th}$  при облучении  $^{226}\text{Ra}$  были опубликованы Топоровым Ю.Г. и Вахетовым Ф.З. [78] для реактора СМ-3 (НИИАР, Димитровград). Максимальное накопление  $^{229}\text{Th}$  в нейтронной ловушке СМ достигается через ~180 суток облучения и составляет ~0,1 г на 1 г  $^{226}\text{Ra}$ . Для более рационального использования стартового материала в работе предложена двухстадийная схема получения  $^{229}\text{Th}$ : на первой стадии проводится облучение  $^{226}\text{Ra}$  в течение 40 суток для накопления  $^{227}\text{Ac}$ ,  $^{228}\text{Th}$  и  $^{229}\text{Th}$ . Вторая стадия заключается в облучении актиний-ториевых мишеней, полученных после переработки радиевых мишеней, в течение 40 сут для накопления  $^{229}\text{Th}$ . При этом согласно расчетам, разделение  $^{227}\text{Ac}$  и  $^{228, 229}\text{Th}$  при радиохимической переработке с последующим облучением  $^{227}\text{Ac}$  не даст выигрыш в массе наработанного  $^{229}\text{Th}$ .  $^{226}\text{Ra}$  является ценным сырьем и невыгоревший радий опять возвращают в цикл. Двухстадийная схема облучения имеет преимущество в расходе  $^{226}\text{Ra}$  до полного выгорания для получения 1 г  $^{229}\text{Th}$  3,56 г  $^{226}\text{Ra}$  против 4,84 г при одностадийном облучении.



В течение длительного периода большая работа по облучению радия в высокопоточном реакторе с целью накопления  $^{229}\text{Th}$  проводилась в Окриджской национальной лаборатории [79, 80]. Всего было облучено 13 радиевых мишеней с содержанием  $^{226}\text{Ra}$  от 27,4 до 54,0 мг, три мишени с  $^{227}\text{Ac}$ , полученные путем выделения из облученного радия активностью 0,339-0,401 мг и одна мишень с  $^{228}\text{Ra}$ .  $^{228}\text{Ra}$  был выделен из  $^{232}\text{Th}$  методом анионообменной хроматографии.

После облучения и выделения целевых фракций были определены выходы продуктов активации радия и актиния. Установлено, что выходы  $^{229}\text{Th}$  при облучении несколько ниже теоретических. При определении выходов продуктов активации мишени с  $^{228}\text{Ra}$  возникли сложности из-за высокого содержания гамма-примесей. Поэтому полученные значения не являются достоверными. За одну кампанию 26 суток выход  $^{227}\text{Ac}$  составляет 51,8 кБк/мкг  $^{226}\text{Ra}$ , а выход  $^{229}\text{Th}$  из  $^{226}\text{Ra}$  составляет  $74,07 \pm 7,4$  МБк/г и из  $^{227}\text{Ac}$   $1200 \pm 50$  МБк/г соответственно. Отмечен высокий выход  $^{228}\text{Ra}$  при облучении  $^{226}\text{Ra}$ . Определены сечения захвата  $^{227}\text{Ra}(n, \gamma)$  порядка 400-500 барн. Авторы отмечают, что высокий выход  $^{228}\text{Th}$  накладывает ограничения на используемое оборудование: вентиляцию и систему фильтрации из-за эманации  $^{220}\text{Rn}$ .

Большая суммарная альфа-активность  $^{228}\text{Th}$  и его ДПР приводит к большому тепло- и газовыделению облученных мишеней, что в свою очередь затрудняет последующее использование полученной смеси изотопов тория, а также делает небезопасным длительное облучение радия в реакторе. Наличие  $^{228}\text{Th}$  не является критическим для генерирования  $^{225}\text{Ac}$  из  $^{229}\text{Th}$ , так как среди его ДПР отсутствуют изотопы актиния. Кроме того, период полураспада  $^{228}\text{Th}$  составляет 1,9 лет и при длительной выдержке его активность будет снижаться. Поэтому поиски радиевой мишени, гарантирующих безопасность облучения и вскрытия облученных ампул и в тоже время обеспечивающих высокий выход целевых радионуклидов, является актуальной задачей.

### 1.6 Хроматографические методы очистки радия

Выделение радия впервые в начале прошлого столетия проведено М. Кюри методом дробной кристаллизации хлоридов бария - радия. Если в середине прошлого столетия выделение радия проводили в граммовых количествах и в основном осадительными методами, то в настоящее время выделение радия проводят в основном в индикаторных количествах и с использованием хроматографических методов.

Экстракционно-распределительная хроматография широко используется как метод отделения радия от примесей. В работе [81] проводили выделение  $^{223}\text{Ra}$  из облученного протонами средних энергий тория природного изотопного состава. После растворения и экстракционного выделения основной части тория проводили разделение актиния и радия на колонках с TRU-resin и DGA-resin. Аффинажную очистку  $^{223}\text{Ra}$  проводили с использованием сорбента Sr-resin. Сорбцию осуществляли из 2 М  $\text{HClO}_4$ , элюирование – 3 М  $\text{HNO}_3$ . Химический выход радия превысил 85%, а радиоизотопная чистота – 99,8%. Авторы работы [82] определили коэффициенты распределения для Sr, Ba, Ra, а также актиния и редкоземельных элементов на сорбенте Sr-resin в растворах следующих кислот:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HPF}_6$ . Данные по коэффициентам удерживания для бария, радия, стронция в азотнокислой среде также представлены в работе [83].

В работе [84] приведены схемы генерирования  $^{223}\text{Ra}$  из  $^{227}\text{Ac}$ ,  $^{212}\text{Pb}$  из  $^{224}\text{Ra}$ ,  $^{225}\text{Ac}$  и  $^{225}\text{Ra}$  из  $^{229}\text{Th}$  с помощью систем хроматографических колонок с использованием сорбентов UTEVA, DGA, Sr-resin и Prefilter Resin.

Катионообменная хроматография также широко применяется как метод отделения радия от примесей. Основное преимущество метода – максимальная обменная емкость по отношению к большинству ионов в широком диапазоне pH. Избирательность сорбции в таких случаях невелика, но использование комплексообразователей позволяет проводить селективное элюирование радия с хроматографической колонки. Из числа широкодоступных комплексообразователей для выделения радия используется лимонная кислота и этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА), которые отличаются максимальным различием в константах устойчивости комплексных соединений щелочноземельных элементов. При использовании растворов ЭДТА с соответствующим pH коэффициент разделения (Ra)/(Ba) значительно больше, чем для цитрата. Кроме того, из-за высокой стабильности ЭДТА-комплексов барий и радий могут быть элюированы относительно разбавленными растворами ЭДТА.

Так как барий и радий имеют наиболее близкие химические свойства, то высокая очистка от бария означает высокую степень очистки радия от остальных элементов. В работе [85] были определены коэффициенты распределения для бария и радия в зависимости от pH раствора для 4% раствора ЭДТА на катионите КУ-2. Полученные значения представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Коэффициенты распределения для бария и радия на катионите КУ-2 [85].

pH	Kd бария	Kd радия	K разделения
5,00	48,6	90,0	1,85
5,50	24,7	72,4	2,93
5,75	17,6	56,7	3,22
6,00	8,40	42,0	5,00
6,25	4,55	23,1	5,08
6,50	2,90	14,6	5,05
7,00	0,50	2,5	5,00

Максимальный коэффициент разделения получен для pH раствора 6,25.

Комплексные соединения радия с ЭДТА использовали для извлечения радия из урановых отходов Канадского озера Эллиот в работе [86]. Цель работы составляла оптимизация используемого для вымывания радия количества ЭДТА. На рис. 3 представлена зависимость коэффициентов распределения радия между сорбентом BioRad AG 50x8 и раствором ЭДТА в зависимости от pH раствора.

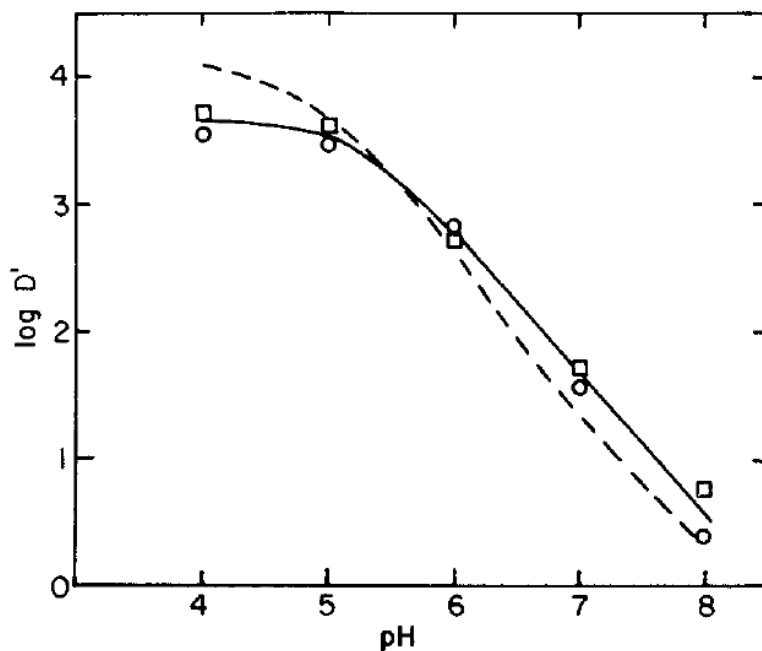


Рис.3 – Условный коэффициент распределения Ra между сильнокислой катионообменной смолой BioRad AG 50x8 и 0,04 М ЭДТА в зависимости от pH (o - экспериментальные значения, 1 эксперимент, □ – экспериментальные значения, 2 эксперимент, пунктирная линия – расчётные значения, сплошная линия – экстраполированные экспериментальные значения) [86]

Метод катионообменной хроматографии в среде ЭДТА использовали для выделения радия при переработке тория, облученного ядрами  $^{18}\text{O}$  [87]. Мишень растворяли в смеси азотной и плавиковой кислот, раствор упаривали. Сорбцию проводили из 0,3 М ацетатно-аммиачного раствора, содержащего 0,1 М  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$  и pH 5,6. Элюирование бария проводили при pH 6,5, а радия – при pH 8,8. Содержание бария контролировали по радиоизотопной метке  $^{133}\text{Ba}$ .

Большое исследование по разделению радия и бария методом катионообменной хроматографии на сорбенте Dowex 50x8 200-400 меш проводили в Окриджской национальной лаборатории [88]. Сорбцию проводили на хроматографической колонке в  $\text{NH}_4^+$  форме. Барий и радий элюировали 0,01 М  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$  при pH 8,8. В таблице 3 приведены полученные коэффициенты распределения.

Таблица 3 – Экспериментальные данные коэффициентов распределения радия и бария в зависимости от рН раствора на сорбенте Dowex 50x8 200-400 меш [88].

рН	К d барий
7,7	11,75
8,826	1,205
рН	К d радий
8,8	9,23
9,78	1,39
10,34	0,63

Использование цитратных растворов также показывает хорошие результаты по разделению радия и бария. В работе [89] авторы проводили выделение радия из руд в цитратных средах методом катионообменной хроматографии. Сорбцию осуществляли из 0,2 М  $\text{HNO}_3$  при температуре 25 °С. Авторы говорят, что повышение температуры отрицательно влияло на коэффициент разделения из-за выпадения цитрата бария. При рН от 4 до 5 также происходит осаждение цитрата бария на колонке. Высокая концентрация цитрата также способствует выпадению солей бария на колонке. Авторы говорят о наилучшем разделении при рН 5,6 и концентрации цитрата аммония 0,32 М.

Для сильнокислого катионита КУ-2 авторами [85] было проведено исследование коэффициентов распределения радия и бария в зависимости от рН для 5% раствора цитрата аммония. Оптимальные значения для коэффициентов разделения соответствуют рН 7-9. При этом коэффициенты разделения бария и радия для цитратных растворов ниже, чем для растворов ЭДТА.

Очень подробно процесс разделения бария от радия в цитратной среде описан в работе [90]. Авторы проводили выделение радия из смеси с барием в соотношении барий:радий=1000:1. Содержание бария определяли по метке  $^{140}\text{Ba}$ . Разделение проводили при концентрации цитрата аммония 0,24 М и 0,32 М с рН 5,6 и температуре 25, 50 и 75 °С. Объем колонки составлял 16,6 см<sup>3</sup>, скорость при сорбции - 1 мл/мин\*см<sup>2</sup>, при элюировании – 0,3 мл/мин\*см<sup>2</sup>. Наилучшее разделение происходит при концентрации цитрата аммония 0,32 М и рН 5,6 на сорбенте Dowex 50x8 70-100 меш в аммонийной форме. При этом увеличение температуры не увеличивает коэффициенты разделения. Выход радия составил более 98% с чистотой выше 95%.

## 1.7 Радиевые источники

В течение более чем 50 лет по всему миру было произведено и распространено несколько сотен тысяч радийсодержащих источников, главным образом для медицинских целей [91]. После 1950-х годов стали доступны другие радиоизотопы и стало ясно, что источники радия подвержены утечкам, производство, торговля и бесплатное распространение источников радия были прекращены. Огромное количество неиспользуемых источников, часто ненадлежащим образом хранящихся в больницах и клиниках, стало угрозой в отношении облучения людей, а также загрязнения территории. В основном под эгидой МАГАТЭ проводится перефасовка источников в свинцовые контейнеры и перевозка их в хранилища на длительное хранение. Но так как радий является ценным сырьем, то при необходимости всегда остается возможность их вскрытия и переработки с целью регенерации  $^{226}\text{Ra}$ .

Программа МАГАТЭ предусматривала утилизацию источников в Колумбии, Никарагуа, Венесуэлы и других странах Латинской Америки. Авторы работы [92] приводят результаты идентификации, перефасовки в свинцовые контейнеры, а также перевозку на длительное хранение радиевых источников активностью около 407 ГБк и общей массой более 10 кг в период с 1996 до 2002 года.

В Тайланде источник  $^{226}\text{Ra}$  активностью 4 Ки и общей массой 110 кг использовался в медицинских целях (брахитерапия, аппликаторы для наружной бета-терапии) в Бангкок с 1953 года [93]. Впоследствии источник  $^{60}\text{Co}$  стал более приемлемым для использования вместо  $^{226}\text{Ra}$  с точки зрения безопасности и весь радиевый блок был отправлен на утилизацию в 1986 году. Авторы приводят результаты по утилизации и перефасовке источника.

В середине прошлого века в медицине широко использовались радиевые иглы, которые сейчас подлежат захоронению. В работе [94] приведены результаты по кондиционированию источников с разной активностью от 0,01 до 50 мКи, в основном игл, в Румынии в начале 2000 годов. Более 50 источников были упакованы каждый в свой стальной пенал и затем эти пеналы вставлялись в разбитый на ячейки свинцовый контейнер.

В Окриджской национальной лаборатории авторы работы [95] проводили утилизацию радий-бериллиевых источников активностью 3 Ки. Необходимо было снизить мощность дозы от источника до менее 1 мЗв/час. Для этого использовали специальный

контейнер из обедненного урана, помещенный в капсулы из полиэтилена для снижения нейтронной дозы.

Радиевые источники, которые изготавливались в середине прошлого столетия, в основном представляли собой стальные, платиновые или платиноиридиевые герметично заваренные трубки или иглы. Радий в них находится в основном в виде солей: бромат, хлорид, сульфат или карбонат [96, 97, 98].

$^{226}\text{Ra}$  является ценным и труднодоступным сырьем. Но в настоящий момент в мире накоплено много радиевых источников, которые подлежат утилизации. Извлечение радия из этих источников в большинстве своем подразумевает полное растворение платиновой оболочки и выделение радия из смеси солей, что является сложной химической задачей. Кроме того, если радий находился в источнике в виде сульфата, который не растворим в кислотах, то нужно иметь методику перевода его в растворимую форму.

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1 Реактивы и оборудование

Для приготовления всех водных растворов использовали бидистиллированную воду. Для приготовления растворов  $\text{HNO}_3$  с заданной концентрацией использовали концентрированную  $\text{HNO}_3$  квалификации о.с.ч. 27-5, остальные использованные реагенты были квалификации х.ч. и ч.д.а.

Ацетатно-аммиачные буферные растворы готовили смешением рассчитанных объемов растворов  $\text{NH}_4\text{OH}$  квалификации о.с.ч. 23-5 и ледяной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  квалификации о.с.ч., с последующим точным доведением до необходимого значения рН внесением по каплям исходных реагентов. Концентрацией буферного раствора считали сумму концентраций  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

В работе использовали следующие сорбенты.

1. Сорбент компании BioRad AG50x8 Cation Exchange Resin, biotechnology grade, 100–200 mesh. Сильнокислый катионит на основе сополимера стирола и дивинилбензола, обработанного серной кислотой. Функциональной группой на AG 50 является  $-\text{SO}_3\text{H}$ , которая обменивается ионами  $\text{H}^+$  на катионы металлов. Степень сшивки 8%.

2. Сорбент компании BioRad AG1x8 Anion Exchange Resin, biotechnology grade, 100–200 mesh. Сильноосновной монофункциональный анионит на основе сополимера стирола и дивинилбензола, где основной функциональной группой является  $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ . Степень сшивки 8%.

Для измерения рН растворов использовали рН-метр HANNA - HI 2210, стеклянные электроды HI 1131В. Перед измерениями рН-метр калибровали при помощи стандартных буферных растворов с рН = 9,18, 6,86 и 4,01.

Взвешивание навесок проводили на аналитических весах 1 класса точности Ohaus PA64C (цена деления 0,0001 г).

Отделение твёрдых осадков от растворов выполнялось при помощи центрифуги ОПН-3.02 при оборотах 3000 об/мин.

Препараты  $^{133}\text{Ba}$  были получены разбавлением аликвот препарата “Барий-133”, получаемых в Отделении радионуклидных источников и препаратов АО "ГНЦ НИИАР"



облучением  $^{132}\text{Ba}$  нейтронами. Удельная активность используемого препарата находилась в диапазоне 10-20 Ки/г, радионуклидная чистота превышала 99%.

Препараты  $^{223}\text{Ra}$  были получены путем химического выделения из  $^{227}\text{Ac}$ , при этом радионуклидная чистота превышала 99%. Генерирование  $^{223}\text{Ra}$  из  $^{227}\text{Ac}$  проводили в три этапа: выделение  $^{227}\text{Th}$  из выдержанного  $^{227}\text{Ac}$  методом анионообменной хроматографии на сорбенте BioRad AG 1x8, сорбция из 8 М  $\text{HNO}_3$ , элюирование  $^{227}\text{Th}$  0,5 М  $\text{HNO}_3$ . Затем выдерживали полученный  $^{227}\text{Th}$  для накопления  $^{223}\text{Ra}$  и проводили очистку  $^{223}\text{Ra}$  от  $^{227}\text{Th}$  аналогично методом анионообменной хроматографии на сорбенте BioRad AG1x8. После упаривания радиевой фракции проводили дополнительную очистку  $^{223}\text{Ra}$  от примесей методом катионообменной хроматографии на сорбенте BioRad AG-50x8. Сорбцию проводили из 1 М ацетатно-аммиачного буферного раствора с pH=4,5, содержащего 0,02 М ЭДТА, промывали колонку тем же раствором, затем бидистиллированной водой и 0,5 М  $\text{HNO}_3$ . Элюирование  $^{223}\text{Ra}$  проводили 8 М  $\text{HNO}_3$ .

Препараты  $^{226}\text{Ra}$  получали из выдержанных радиевых источников.

Для гамма-спектрометрического определения активности радионуклидов использовали установку «Canberra» на основе полупроводникового детектора из особо чистого германия производства компании ООО «Канберра-Паккард Трейдинг Корпорейшн». Измерения проводили в пробирках с растворами объемом 1,00 мл. Для градуировки спектрометра использовали образцовые радиоактивные растворы идентичной геометрии. Набор спектров проводили с приемлемой загрузкой ( $10^2$ - $10^3$  имп/с) измерительного тракта. Расшифровка гамма-спектров проводили в полуавтоматическом режиме при помощи стандартного программного обеспечения «Genie-2000» с алгоритмом для анализа сложных мультиплетов [99]. В таблице 4 приведены измеряемые радионуклиды и соответствующие энергии гамма-излучения, которые использовали для определения радиоактивности.

Таблица 4 - Изменяемые радионуклиды и соответствующие энергии гамма-излучения, которые использовали для определения активности.

Нуклид	$T_{1/2}$	$E_\gamma$ , кэВ	$\gamma$ выход, %
$^{226}\text{Ra}$	1600 лет	186,10	3,59
$^{223}\text{Ra}$	11,43 сут	269,41	13,60

<sup>133</sup> Ba	10,5 лет	356,02	62,05
-------------------	----------	--------	-------

Содержание альфа-излучающих нуклидов определяли с помощью альфа-спектрометра на основе кремниевых PIPS-детекторов ПДПА-1К (ОАО "ИФТП", г. Дубна, Россия) и амплитудного анализатора импульсов АЦП-8К-И2. Образцы (источники) для измерения активности альфа-излучения готовили нанесением 10÷25 мкл анализируемого раствора на подложку из нержавеющей стали с последующим упариванием и прокалкой на электроплитке с открытой спиралью. Для градуировки спектрометров использовали образцовые спектрометрические альфа-источники (ОСАИ).

Для количественного определения массового содержания элементов в высокоактивных препаратах, был использован прямой метод атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым источником спектров.

Измерения проводились на спектрометрах СТЭ-1 и PGS-2, оборудованных многоканальным анализатором эмиссионных спектров - МАЭС (ООО «ВМК Оптоэлектроника»). Рабочий спектральный диапазон на СТЭ-1 составил 210 – 445 нм и PGS-2 – 450 – 650 нм.

В качестве источника возбуждения эмиссионных спектров использовался спектроаналитический генератор «Везувий-3» (ООО «ВМК Оптоэлектроника»). Использовались электроды угольные графитизированные для спектрального анализа (ТУ 3197-001-51046676-2008).

Для построения градуировочных графиков и определения концентрации элементов были приготовлены образцы сравнения (ОС) с использованием одноэлементных стандартных растворов фирмы Inorganic Ventures с концентрацией 1 г/л (сертифицированные согласно ISO 9001).

Растворы образцов сравнения и проб наносили на торцы электродов и упаривали до сухого остатка под ИК-лампой. Спектры возбуждали в электрической дуге переменного тока 10 А и на регистрировали при помощи МАЭС.

Число параллельных определений равнялось 3, относительная неопределенность результатов измерений примесных элементов при доверительной вероятности P=0.95, составила от 10 до 25 %.

Масс-спектральной анализ изотопного состава препаратов радия и тория проводили при помощи масс-спектрометра МИ1201В, оснащенного трехленточным термоионизационным источником ионов. Препараты в виде азотнокислых растворов

наносили на поверхность вольфрамовой ленты и испаряли при температуре 2500°C. В качестве приемника ионов использовали вторично-электронный умножитель ВЭУ-2А с коэффициентом умножения  $10^6$ . Для расчетов изотопного состава при обработке масс-спектров использовались данные об изотопном составе природных элементов, опубликованные ИЮПАК [100].

Электронную микроскопию образцов проводили с помощью электронного микроскопа JEM-2100. JEM-2100 - аналитический электронный микроскоп, включающий в себя базовый просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) для получения электронно-микроскопических изображений и электронограмм, систему компьютерного управления, в которую интегрировано устройство наблюдения изображения в режиме просвечивающего растрового электронного микроскопа, энергодисперсионный рентгеновский спектрометр (JED-2300). В таблице 5 приведены его основные технические характеристики.

Таблица 5 - Основные технические характеристики электронного микроскопа JEM-2100.

Ускоряющее напряжение	от 20 кВ до 200 кВ
Разрешение по точкам	0,19 нм (200 кВ)
Разрешение по линиям	0,14 нм.
Электронная пушка	LaB <sub>6</sub>
Диапазон увеличений	x50 – x1,500 000

Для определения элементного состава использовали энергодисперсионный рентгеновский спектрометр (JED-2300). Параметры измерения: барий анализировали по линии 4,464 кэВ, свинец 2,342 кэВ, рентгеновского излучения.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на трех установках. Часть образцов анализировали фотометодом (камера Дебая КРУ-114, медное излучение, Ni-фильтр) на рентгеновском аппарате ИРИС. При этом радиоактивные порошки перед измерениями запаивали в герметичные кварцевые капилляры с толщиной стенок ~20 мкм. При расчете рентгенограмм учитывали основные систематические погрешности на поглощение и усадку пленки. Расчет углов отражений, межплоскостных расстояний и параметра кристаллической решетки из рентгенограмм, полученных фотометодом, проводили с помощью

измерительного комплекса ПИКАР. Часть образцов анализировали рентгенографически на дифрактометре ДРОН-7 (медное излучение с Ni-фильтром). Идентификацию фазового состава проводили с использованием базы дифракционных данных JCPDS и комплекса программ RENTGEN. Часть образцов анализировали рентгенографически на дифрактометре ДРОН-7-Mythen (медное излучение с Ni-фильтром, алмазный стандарт), интерпретацию фазового состава проводили с использованием базы дифракционных данных PDF-2 и комплекса программ PDWin.

Для оценки выходов продуктов активации  $^{226}\text{Ra}$  был использован разработанный в ГНЦ НИИАР программный комплекс ORIP\_XXI [101, 102], предназначенный для моделирования трансмутации и расчёта накопления нуклидов в потоке нейтронов.

Комплекс состоит из трех программных модулей:

1) Карта нуклидов *NKE* - программа для визуализации и доступа к базе данных ядерно-физических характеристик всех известных нуклидов. Сама база данных содержит информацию распространенности в природе, схемы распада, спектральные характеристики, данные о возбужденных состояниях ядер, сечения основных ядерных реакций с участием нейтронов. Данные о периодах полураспада из этой базы данных использовались при обработке всех экспериментальных данных, требующих введение поправки на распад или накопление радионуклидов. На рис. 4 представлен общий вид окон программ *NKE* и *ChainSolver*.

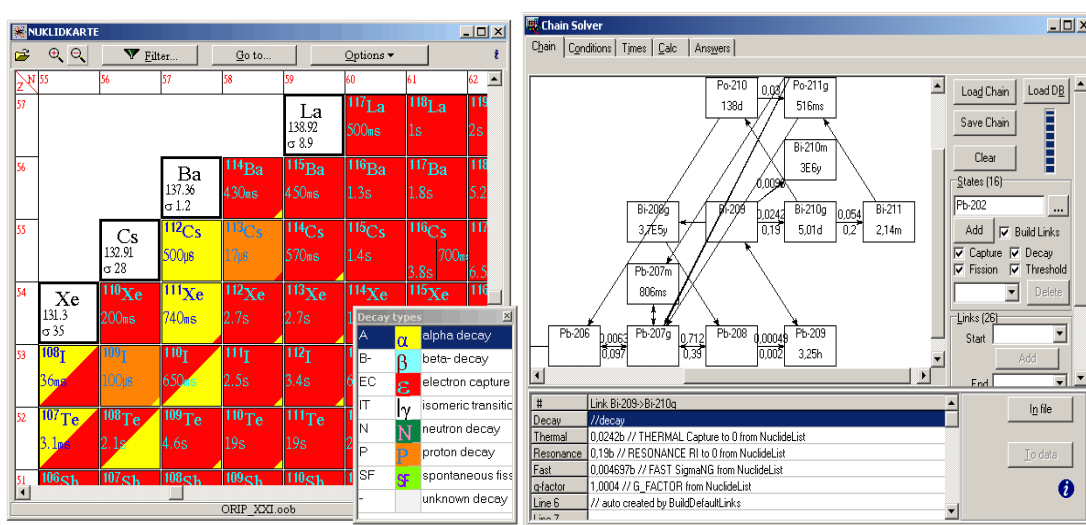


Рис.4 - Общий вид окон программ *NKE* (слева) и *ChainSolver* (справа).

2) Программа поиска цепочек ChainFinder позволяет провести для любой пары изотопов, стартового и целевого, поиск цепочек ядерных превращений их связывающих. По желанию можно учитывать или не учитывать спонтанный радиоактивный распад, захват нейтронов, пороговые реакции с участием нейтронов и деление ядер.

3) Программа ChainSolver, производящая расчёт динамики ядерных концентраций, учитывающая реакции, все типы превращений, вызываемые нейтронами в тепловой, резонансной и быстрых областях спектра, радиоактивный распад и изомерные переходы между различными ядерными состояниями. Программа использует общую базу данных комплекса, но по желанию пользователя любые ядерные константы при расчете могут быть изменены, для каждого конкретного случая. Более того, пользователь имеет возможность, как вводить новые связи в цепочке трансмутации, так и удалять имеющиеся. Алгоритмы программы позволяют учитывать нестационарный эффект резонансного самоэкранирования ядер, депрессию плотности потока тепловых нейтронов в объеме образца, а также реальный режим облучения: календарный график работы реактора и перестановки облучаемого образца в позиции с различным спектром нейтронов.

Для математической обработки кинетических данных и нахождения параметров регрессии использовалась программа CurveExpert [103].

Расчетный анализ режима охлаждения элементов конструкции ампулы для облучения радия при работе реактора на мощности проводился в 3-х мерной геометрии с использованием расчетного блока Flow Simulation пакета Solid Works (SW/FS) [104]. Этот блок позволяет проводить 3-х мерные конечно-элементные стационарные и нестационарные расчеты для реальной геометрии с учетом нелинейных свойств как твердых, так и текучих сред. Принятая расчетная модель учитывает механизмы как внутренней теплопередачи между элементами ампулы (включая излучение), так и теплопередачи в окружающую среду (протекающий в ячейке облучения теплоносителя).

### **Расчет погрешности измерений**

При вычислениях учитывали следующие компоненты погрешности: погрешность отбора аликвот из исходного и разбавленного растворов, разбавление (0,4-1,3%), погрешность взвешивания на аналитических весах, статистический вклад радиоактивного распада. Для снижения случайной погрешности, возникающей за счет статистической природы распада, все образцы измеряли до достижения доверительной погрешности  $\leq 7\%$ .

Суммирование погрешностей отдельных величин проводили по закону сложения ошибок [105]. Иные потенциальные погрешности, связанные с сорбцией радионуклида на стенках посуды, поверхности наконечников пипеток принимали пренебрежимо малыми и не включали в суммарную погрешность определения.

## **2.2 Выделение и очистка радия из выдержанных радиевых источников**

### **2.2.1 Выделение $^{226}\text{Ra}$ из сульфатных источников**

#### **Выбор оптимального вытеснителя**

Эксперименты проводили с использованием имитатора радия – бария. Для выбора оптимального вытеснителя было проведено два эксперимента. К 5 мл раствора, содержащего 80 мг  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , добавили 100 мкл раствора, содержащего  $6 \cdot 10^5$  Бк радиоизотопной метки  $^{133}\text{Ba}$ . Добавили 35 мл 5% раствора ЭДТА, потом добавили 35 мл раствора 2 М  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Отфильтровали раствор от примесей через бумажный фильтр «синяя лента», фильтр промыли бидистиллированной водой и раствор довели до объема 100 мл. Отобрали три аликвоты объемом 200 мкл для определения содержания  $^{133}\text{Ba}$  методом гамма спектрометрии. В 6 пробирок на 50 мл внесли по 14,3 мл полученного раствора, добавили по 6 мл 0,2 М растворов нитратов металлов-осадителей (Co, Ni, Pb, Cu, Mn, Zn). Полученные осадки выдержали в течение 24 ч. Отфильтровали осадки через бумажные фильтры «зеленая лента». Промыли осадки на фильтре 3 порциями по 2 мл бидистиллированной воды. Маточные растворы довели до объема 50 мл, отобрали аликвоты объемом 1 мл для определения содержания  $^{133}\text{Ba}$ . Осадки растворили на фильтрах в 20 мл 2 М  $\text{HNO}_3$ , фильтры промыли тремя порциями по 5 мл бидистиллированной воды. Полученные растворы довели до объема 50 мл, отобрали аликвоты 1 мл для определения содержания  $^{133}\text{Ba}$ . Бумажные фильтры разложили концентрированной азотной кислотой при кипячении, образовавшийся раствор упарили. Затем к сухому остатку добавили 5 мл раствора, содержащего 5% ЭДТА и 10%  $\text{NaOH}$ , от раствора отбирали аликвоты объемом 1,00 мл для определения объемной активности  $^{133}\text{Ba}$ .

Следующий эксперимент провели по похожей схеме. К 5 мл раствора, содержащего 80 мг  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , добавили 100 мкл раствора, содержащего  $6 \cdot 10^5$  Бк радиоизотопной метки  $^{133}\text{Ba}$ . К раствору добавили 10 мл 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , упарили досуха. Растворили осадок в 35 мл 5% раствора ЭДТА, потом добавили 35 мл 2 М раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Отфильтровали раствор через бумажный фильтр «синяя лента», фильтр промыли бидистиллированной водой и раствор

довели до объема 100 мл. Отобрали три аликвоты объемом 200 мкл для определения содержания  $^{133}\text{Ba}$  методом гамма спектрометрии. Затем проводили осаждение карбонатов аналогично предыдущему эксперименту.

### **Исследование влияния концентрации ионов $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$**

Для исследования влияния различных факторов на долю бария, перешедшего из сульфата в карбонат была проведена следующая серия экспериментов. В 29 полипропиленовых флаконах приготовили растворы, соблюдая следующий порядок добавления реагентов: бидистиллированная вода, 5% раствор ЭДТА в 0,03 М NaOH, 2 М  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 0,043 М  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , раствор метки  $^{133}\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , 0,043 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Полученные растворы тщательно перемешивали и выдерживали в течение 1-2 ч для прохождения реакций изотопного обмена. После этого во флаконы добавляли рассчитанный объем 0,2 М  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

Флаконы плотно закрывали крышками, перемешивали в течение 4 ч на орбитальном лабораторном шейкере и оставляли на 16 ч для созревания выпавших осадков. Осадки отделяли от растворов фильтрованием через бумажные фильтры "зеленая лента" и промывали на фильтрах 5 мл 0,05 М  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 10 мл бидистиллированной воды.

От фильтратов и промывных растворов отбирали аликвоты объемом 1,00 мл для определения объемной активности  $^{133}\text{Ba}$ . Осадки на фильтрах растворяли в 30 мл 2 М  $\text{HNO}_3$ . После растворения осадков, фильтры промывали 5 мл бидистиллированной воды. Азотнокислые растворы осадков и промывные растворы собирали в мерных колбах объемом 50,0 мл, доводили до заданного объема, перемешивали. От полученных растворов отбирали аликвоты объемом 1,00 мл для определения объемной активности  $^{133}\text{Ba}$ .

Долю бария в осадке рассчитывали как отношение активности  $^{133}\text{Ba}$  в растворе после растворения осадка к внесенной исходной активности.

### **Сравнение ЭДТА и ДТПА в качестве комплексообразователей**

Сравнение ЭДТА и ДТПА в качестве комплексообразователей проводили по представленной ниже методике. Добавили 5,00 мл 1 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  к 6,40 мл 0,01 М  $\text{HNO}_3$ , содержащего 23,5 мг Ba и радиоизотопную метку  $^{226}\text{Ra}$  в количестве 50 мкг по  $^{226}\text{Ra}$  с последующим упариванием избытка серной кислоты досуха в кварцевом стакане. К первому осадку сульфата бария добавили 100 мл 5% р-ра ЭДТА, содержащего 0,03 М NaOH и 100 мл насыщенного раствора карбоната натрия. Ко второму осадку сульфата бария добавили 100

мл 5% р-ра ДТПА, содержащего 0,03 М NaOH и 100 мл насыщенного раствора карбоната натрия. Далее по каплям ввели 6 мл 0,2 М Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Выдержали осадки в течение 24 ч, затем отфильтровали через бумажные фильтры «синяя лента», промыли двумя порциями по 10 мл 0,01 М раствора Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, затем растворили на фильтрах в 0,5 М HNO<sub>3</sub>. Бумажные фильтры разложили 16 М HNO<sub>3</sub> при кипячении, образовавшийся раствор упарили. Затем к сухому остатку добавили 5,00 мл раствора, содержащего 5% ЭДТА и 10% NaOH, от раствора отбирали аликвоты объемом 1,00 мл для определения объемной активности <sup>226</sup>Ra.

### Исследование влияния соотношения ЭДТА:Pb

Для более детального исследования зависимости степени осаждения бария (радия) от количества добавленного свинца была проведена следующая серия экспериментов. В 3 стакана объемами 250 мл внесли навески BaSO<sub>4</sub>, содержащие метку <sup>133</sup>Ba. Массы навесок составили 0,1020 г, 0,1020 г и 0,1089 г. Навески растворили при перемешивании в 100 мл раствора, содержащего 0,067 М ЭДТА и 0,4-2,0 М Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Полученные смеси нагревали в течение 30 мин при температуре 60-70°C. После охлаждения до комнатной температуры объемы всех растворов довели до 100 мл.

К полученным растворам из бюретки добавляли 0,2 М раствор Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в 0,001 М HNO<sub>3</sub>. Добавление вели порциями по 1,00 мл. После добавления каждой порции раствор перемешивали в течение 1-2 мин. После добавления каждых 5 мл (после начала выпадения осадка каждый 1 мл) от раствора отбирали аликвоту объемом 2 мл, центрифугировали для отделения от выпадающего осадка. От маточного раствора отбирали аликвоту объемом 0,1 мл для определения объемной активности <sup>133</sup>Ba. Остальное содержимое перемешивали и возвращали в реакционный объем. При расчете учитывали разбавление за счет добавления раствора нитрата свинца.

После прекращения видимого выпадения осадка все осадки от экспериментов отфильтровали через бумажные фильтры "синяя лента". В эксперименте №2 отделение осадка от конечной смеси проводили не фильтрованием, а центрифугированием. Осадки промывали порциями по 5 мл 0,01 М Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и растворяли в 250 мл 2 М HNO<sub>3</sub>. Нерастворимые остатки растворяли в 100 мл смеси 5% ЭДТА в 1 М NaOH при нагревании для растворения бария в виде сульфата. От всех растворов отбирали аликвоты для определения активности <sup>133</sup>Ba.



## Апробирование методики на весовом количестве $^{226}\text{Ra}$

Апробирование способа перевода сульфата радия в карбонат на образце весового количества  $^{226}\text{Ra}$  проводили по представленной ниже методике. Использовали образец, содержащий 10,6 мг  $^{226}\text{RaSO}_4$ . К образцу добавили 100 мл 5% раствора ЭДТА, содержащего 0,03 М NaOH и 100 мл насыщенного раствора карбоната натрия, раствор перемешали до полного растворения сульфата радия. Затем добавили 90 мл 0,2 М раствора  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , оставили смесь на 2 ч для созревания осадка. Осадок отфильтровали через бумажный фильтр «синяя лента», промыли 60 мл 1% раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 30 мл бидистиллированной воды. Осадок на фильтре растворили в 200 мл 4 М  $\text{HNO}_3$ . Для более полного извлечения радия, оставшегося в виде комплексов с ЭДТА, провели повторное осаждение карбонатов свинца-радия из маточного раствора с использованием 100 мл 0,2 М раствора  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Осадок на фильтре растворили в 200 мл 4 М  $\text{HNO}_3$ , промыли тремя порциями по 5 мл бидистиллированной воды. Бумажный фильтр разложили 16 М  $\text{HNO}_3$  при кипячении, образовавшийся раствор упарили. Затем к сухому остатку добавили 5,00 мл раствора, содержащего 5% ЭДТА и 10% NaOH, из раствора отобрали аликвоту объемом 1,00 мл для определения объемной активности  $^{226}\text{Ra}$ .

### 2.2.2 Очистка радия от примесей

#### 2.2.2.1. Разработка методики выделения радия на сорбенте BioRad AG 50x8 в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$

**Определение зависимости коэффициентов распределения радия и бария между сорбентом BioRad AG 50x8 100-200 меш и 0,01, 0,02 М растворами  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$  в 1 М ацетатно-аммиачном буферном растворе от pH раствора**

В пробирки внесли по  $0,38 \pm 0,03$  г (соответствует 0,5 мл набухшей смолы) сорбента BioRad AG50x8 (в  $\text{H}^+$  форме) 100-200 меш, выдержали в течение 24 ч в бидистиллированной воде, затем 24 ч в 1 М ацетатно-аммиачном буферном растворе с pH 4,5. Промыли сорбент 3 порциями по 5,00 мл бидистиллированной воды, выдержали в течение 12 ч в растворах 0,01 М  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$  с pH 7,0 – 9,5 и 0,02 М  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$  с pH 7,0 – 9,5. Растворы и сорбент отделили декантацией, в каждую пробирку внесли 13,0 мл раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$  с заданным pH и по 0,100 мл раствора, содержащего радиоизотопные метки  $^{223}\text{Ra}/^{133}\text{Ba}$ . Растворы выдержали в течение 4 ч при термостатировании при  $25^\circ\text{C}$  и перемешивании. Затем

маточные растворы центрифугировали в течение 10 мин при 3000 об/мин и от маточных растворов отобрали аликвоты объемом 1,00 мл для определения активности  $^{133}\text{Ba}$  и  $^{223}\text{Ra}$  методом гамма-спектрометрии, а также определения pH раствора.

**Исследование влияния концентрации буферного раствора на коэффициенты распределения радия и бария между сорбентом BioRad AG 50x8 100-200 меш и 0,01, 0,02 М растворами  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$  при pH 4,5 и 8**

В пробирки поместили навески катионита BioRad AG 50x8 (в  $\text{H}^+$  форме) 100-200 меш массой 0,38 г, выдержали в течение 24 ч в бидистиллированной воде, затем 24 ч в 1 М ацетатно-аммиачном буферном растворе с pH 4,5. Затем растворы декантировали. В каждую пробирку добавили заданное количество 4 М аммиачно-ацетатного буферного раствора с pH 4,5, навеску  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$  до установления конечной концентрации 0,01 и 0,02 М и 50 мкл раствора радиоизотопной метки  $^{223}\text{Ra}$ . Пробирки закрыли и выдерживали в течение 3 ч при перемешивании и термостатировании при температуре 25°C. Сорбенты отделяли от раствора центрифугированием. От каждого раствора отбирали аликвоты объемом 1,00 мл для определения объемной активности радионуклидов методом гамма-спектрометрии.

В пробирки внесли по 0,38 г сорбента BioRad AG 50x8 (в  $\text{H}^+$  форме) 100-200 меш, выдержали в течение 24 ч в бидистиллированной воде, затем 24 ч в 1 М ацетатно-аммиачном буферном растворе с pH 8,0. Промыли сорбент тремя порциями по 5,0 мл бидистиллированной воды, выдержали сорбент в течение 4 ч в растворах 0,01 М  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$  и 0,02 М ЭДТА с концентрациями буферного раствора 0, 0,05, 0,1, 0,15, 0,3, 0,6, 1, 2 М и pH 8,0. Промыли сорбент тремя порциями буферного раствора такой же концентрации с pH 8,0. Выдержали сорбент в течение 12 часов под буферным раствором с pH 8,0. Декантировали буферный раствор, внесли 100 мкл радиоизотопной метки  $^{133}\text{Ba}$  и  $^{223}\text{Ra}$  и 13,0 мл буферного раствора той же концентрации с pH 8,0. Растворы выдержали в течение 4 ч при перемешивании и термостатировании при 25 °С. После центрифугирования от маточных растворов отобрали аликвоты объемом 1,00 мл для определения активности  $^{133}\text{Ba}$  и  $^{223}\text{Ra}$  методом гамма-спектрометрии.

### **Определение коэффициентов распределения радия между катионитом BioRad AG 50x8 100-200 меш и 0,02 М раствором $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$ в 1 М ацетатно-аммиачном буферном растворе при pH 3,5-4,5**

В пробирки поместили навески массой  $0,38 \pm 0,03$  г катионита BioRad AG 50x8, выдержали в течение 24 ч в бидистиллированной воде. Катионит переводили в  $\text{NH}_4^+$  форму 1 М ацетатно-аммиачным буферным раствором с соответствующим значением pH. В пробирки добавили заданные объемы 1 М ацетатно-аммиачного буферного раствора в диапазоне pH 3,4-4,5, навеску  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$  до установления конечной концентрации 0,02 М и радиоизотопную метку  $^{223}\text{Ra}$ . Растворы выдержали в течение 4 ч при перемешивании и термостатировании при 25 °С. Сорбенты отделяли от раствора центрифугированием. От каждого раствора отбирали аликвоты объемом 1,00 мл для определения объемной активности радионуклидов методом гамма-спектрометрии.

### **Определение зависимости коэффициентов распределения радия между катионитом BioRad AG 50x8 100-200 меш и 1 М ацетатно-аммиачным буферным раствором от концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$**

В пробирки поместили навески катионита BioRad AG 50x8 0,38 г, выдержали в течение 24 ч в бидистиллированной воде. Катионит переводили в  $\text{NH}_4^+$  форму 1 М ацетатно-аммиачным буферным раствором с pH 4,5. В пробирки внесли ацетатно-аммиачный буферный раствор с pH 4,5, содержащий  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$  в диапазоне концентраций 0-0,05 М и радиоизотопную метку  $^{223}\text{Ra}$ . Растворы выдержали в течение 4 ч при перемешивании и термостатировании при температуре 25 °С. Сорбенты отделяли от раствора центрифугированием. От каждого раствора отбирали аликвоты объемом 1,00 мл для определения объемной активности  $^{223}\text{Ra}$ .

### **Разделение радия и бария в динамических условиях**

Разделение  $^{223}\text{Ra}$  и  $^{133}\text{Ba}$  проводили по представленной ниже методике. Раствор, содержащий  $^{133}\text{Ba}$  и  $^{223}\text{Ra}$ , упарили до влажных солей, остаток растворили в 40 мл 0,025 М  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$  в 1 М ацетатно-аммиачного буферного раствора с pH 4,5. Через хроматографическую колонку объемом 2 см<sup>3</sup> (H=48 мм, d=7 мм) с сорбентом BioRad AG 50x8 пропустили 40 мл полученного раствора. Далее колонку промыли 40 мл 0,02 М  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$  в 1 М ацетатно-аммиачном буферном растворе с pH 4,5. Барий и радий элюировали 110 мл 0,01 М  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$  в 0,05 М ацетатно-аммиачном буферном растворе с

pH 8,0. Элюат собирали фракциями. Контрольное элюирование радия проводили 40 мл 0,02 М раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$  с pH 9,5. От всех фракций отбирали аликвоты для определения содержания  $^{133}\text{Ba}$  и  $^{223}\text{Ra}$ . Для каждой фракции рассчитывали отношение активности  $^{133}\text{Ba}$  и  $^{223}\text{Ra}$  в растворе к внесенной исходной активности и строили кривые элюирования.

#### 2.2.2.2 Очистка опытных партий $^{226}\text{Ra}$

Очистку препаратов  $^{226}\text{Ra}$  проводили по представленной ниже методике. Соли радия растворили в 40 мл 0,02 М  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$  в 1 М ацетатно-аммиачном буферном растворе с pH 4,5. Внесли радиоизотопную метку  $^{133}\text{Ba}$ . Через хроматографическую колонку объемом 2 см<sup>3</sup> (H=48 мм, d=7 мм) с сорбентом BioRad AG 50x8 пропустили 40 мл полученного раствора. Далее колонку промыли 40 мл 0,02 М  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$  в 1 М ацетатно-аммиачном буферном растворе с pH 4,5. Барий и радий элюировали 110 мл 0,02 М  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$  в 0,05 М ацетатно-аммиачном буферном растворе с pH 8,0. Элюат собирали фракциями. Контрольное элюирование радия проводили 40 мл 0,02 М раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$  с pH 9,5. От всех фракций отбирали аликвоты для определения содержания  $^{133}\text{Ba}$  и  $^{226}\text{Ra}$ . Затем фракции, содержащие  $^{226}\text{Ra}$  и не содержащие  $^{133}\text{Ba}$ , объединили, провели корректировку pH растворов 1 М ацетатно-аммиачным буферным раствором с pH 4,5 из расчета 4 мл буферного раствора на каждые 10 мл раствора  $^{226}\text{Ra}$ . Пропустили полученный раствор через вторую аналогичную хроматографическую колонку объемом 2 см<sup>3</sup> с сорбентом BioRad AG 50x8. Промыли колонку 30 мл 0,02 М  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$  в 1 М ацетатно-аммиачном буферном растворе с pH 4,5. Затем промыли 10 мл 1 М ацетатно-аммиачным буферным раствором с pH 4,5, 10 мл бидистиллированной воды, 80 мл 0,5 М  $\text{HNO}_3$ . Радий элюировали 40 мл раствора 8 М  $\text{HNO}_3$ . Содержание  $^{226}\text{Ra}$  в растворе определяли гамма-спектрометрически, содержание неактивных примесей определяли методом атомно-эмиссионного анализа.

#### 2.2.2.3 Переработка выдержанных радиевых источников

Было переработано 11 радиевых источников с общим содержанием  $^{226}\text{Ra}$  750 мг. После механического вскрытия путем раздавливания кварцевых капсул или развинчивания стальных ампул выделение радия проводили длительным кипячением в течение нескольких суток в 4-8 М  $\text{HNO}_3$ . Если значительная доля радия не переходила в раствор после кипячения с азотной кислотой, то проводили кипячение источников в смеси концентрированных  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$ , взятых в объемном соотношении 3:1. Затем полученные растворы упаривали, сухие остатки растворяли в 4 М  $\text{HNO}_3$ .

Для отделения радия от макроколичеств платины был использован метод соосаждения нитрата радия с нитратом свинца из 16 М  $\text{HNO}_3$ . Поведение нитрата радия в системе  $\text{HNO}_3\text{-Ra}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$  аналогично поведению нитратов стронция и бария, хорошо растворимых в разбавленной и плохо растворимых в концентрированной азотной кислоте [106]. Растворимость нитрата бария в азотной кислоте подробно изучена в работах [107,108,109]. По данным работы [106] в водных растворах азотной кислоты она уменьшается от 9,2 масс % в дистиллированной воде до  $1,9 \cdot 10^{-5}$  % в 92 %  $\text{HNO}_3$  при 25 °С. Растворимость нитрата радия в воде немного больше растворимости нитрата бария и составляет 12,2 масс. % (13,9 г/100 г воды) при 20°С [110]. При осаждении нитратов  $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  основные примеси солей платины, железа, никеля, меди и др. остаются в маточном растворе, а в осадке остаются только примеси стронция, бария и свинца, так как они имеют плохо растворимые в концентрированной азотной кислоте нитраты.

Осаждение  $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  проводили по следующей методике. К раствору радия в 4 М  $\text{HNO}_3$  объемом ~100 мл внесли 10 мл 0,151 М  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Упаривали до 75 мл и к горячему раствору вносили 25 мл 16 М  $\text{HNO}_3$ . Процедуру упаривания – добавления 16 М  $\text{HNO}_3$  проводили 4 раза. Для наиболее загрязненных растворов проводили двукратное переосаждение. Полученный осадок смеси  $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента», затем осадок промывали тремя порциями по 5 мл 16 М  $\text{HNO}_3$ .

Для отделения радия от свинца и остальных примесей был использован метод катионообменной хроматографии в присутствии  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$ , методика очистки полностью аналогична использованной в п.2.2.2.2.

## **2.3 Изготовление и исследование образцов-имитаторов радиевой мишени**

### **2.3.1. Исследование равномерности распределения радия по объему мишени с использованием имитатора радия-бария**

Образцы имитаторов мишени готовили по представленной ниже методике. Для получения препаратов  $\text{PbCO}_3/\text{BaCO}_3$  к 100 мл раствора, содержащего 0,2560 г  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  и 3,3222 г  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , по каплям при перемешивании добавили 175 мл 0,25 М  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Осадок выдержали в течение 24 ч, затем промыли декантацией двумя порциями по 100 мл 0,01 М  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , пятью порциями по 100 мл бидистиллированной воды. Осадок отфильтровали через бумажный фильтр «синяя лента» и высушили в течение 3 ч при 150°С. Препарат поделили на пять порций, четыре из которых прокалили при 500, 600, 700 и 800°С в течение 6 ч в шахтной

печи соответственно. Препарат, высушенный при 150°C, проанализировали на содержание примесей методом атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой с использованием спектрометра OPTIMA 2100 DV.

Для получения препаратов  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2/\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  100 мл раствора, содержащего 0,2567 г  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  и 3,3234 г  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  упарили досуха. Полученный сухой остаток поделили на пять порций и прокалили в шахтной печи при 150, 500, 600 и 800°C в течение 6 ч. Препарат, высушенный при 150°C, проанализировали на содержание примесей методом атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой.

Исследование равномерности распределения бария по объему мишени проводили с помощью электронного микроскопа JEM-2100. Для определения элементного состава использовали энергодисперсионный рентгеновский спектрометр JED-2300.

### **2.3.2. Определение химического состава радиевой мишени**

Для получения препаратов  $\text{PbCO}_3/\text{BaCO}_3$  к 100 мл раствора, содержащего 0,5435 г  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  и 1,3786 г  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  добавили 25 мл 4 М  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Осадок выдержали в течение 4-5 ч, отделили фильтрованием через бумажный фильтр «синяя лента», промыли тремя порциями раствора 0,01 М  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и тремя порциями бидистиллированной воды. Полученный осадок прокалили при температуре 150 °С. Далее полученный препарат поделили на пять порций и 4 из них прокалили в шахтной печи в течение 4-6 ч при температурах 500, 600, 700 и 800 °С соответственно.

Для получения препаратов  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2/\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  100 мл раствора, содержащего 0,5425 г  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  и 1,3778 г  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  упарили досуха. Сухой остаток поделили на пять порций и прокалили в шахтной печи в течение 4-6 ч при температурах 150, 500, 600, 700 и 800 °С соответственно.

Полученные образцы анализировали рентгенографически на дифрактометре ДРОН-7 (медное излучение с Ni-фильтром).

### **2.3.3. Синтез плюмбата радия**

#### **Синтез из смеси $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$**

100 мкл водного раствора, содержащего 9,6 мг  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  нанесли на подложку из металлического никеля НПЗ ( $\text{Ni}>99,3\%$ ,  $\text{Fe}\leq 0,15\%$ ,  $\text{Si}\leq 0,15\%$ ,  $\text{Mg}\leq 0,1\%$ ,  $\text{Mn}\leq 0,2\%$ ,  $\text{Cu}\leq 0,15\%$ ,

$S \leq 0,015$ ,  $C \leq 0,15\%$ ). Затем после высушивания раствора поверх соли  $Pb(NO_3)_2$  нанесли 100 мкл раствора  $Ra(NO_3)_2$ , содержащего 4,0 мг  $^{226}Ra$ , высушили и прокалили в шахтной печи в течение 1 ч при 400°C, затем в течение 7 ч при 800°C. Рентгенографирование образца выполняли на дифрактометре ДРОН-7-Mythen.

### Синтез из смеси $RaCO_3/PbCO_3$

Было проведено два эксперимента по синтезу плумбата радия из смеси карбонатов по схожей методике. К раствору  $Ra(NO_3)_2$  объемом 2 мл, содержащему  $Pb(NO_3)_2$  в 0,001 М  $HNO_3$ , добавили 4,00 мл 4 М раствора  $K_2CO_3$ . Выпавший осадок промыли 0,01 М  $K_2CO_3$ , затем бидистиллированной водой. Суспензию осадка в бидистиллированной воде перенесли в тигель из нержавеющей стали. Высушили при 100-150 °С в течение 1 ч и прокалили в шахтной печи в течение 8 ч при 800 °С. Второй эксперимент проводили по аналогичной методике, но прокаливание проводили в течение 20 ч в платиновом тигле.

Полученные образцы анализировали фотометодом (камера Дебая КРУ-114, медное излучение, Ni-фильтр) на рентгеновском аппарате ИРИС.

## 2.4 Изготовление, облучение и радиохимическая переработка опытных радиевых мишеней

### 2.4.1. Изготовление мишеней

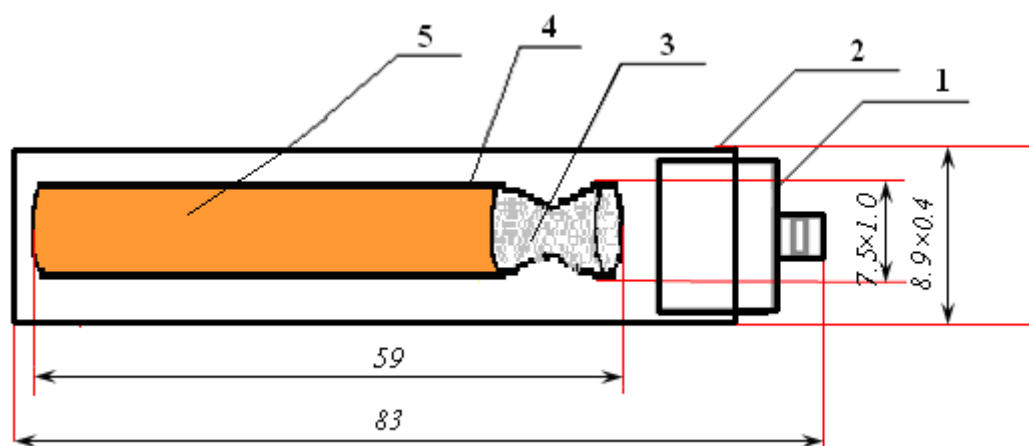
В рамках работы было проведено облучение и радиохимическая переработка пяти опытных радий-свинцовых мишеней, характеристика которых до облучения представлена в таблице 6.

Таблица 6 – Характеристики радиевых мишеней до облучения

№	1	2	3	4	5
m $^{226}Ra$ , мг	2,50	5,34	42,53	42,34	43,4
m PbO, мг	1000	970	980	950	925

При изготовлении первой опытной мишени очистку проводили методом анионообменной хроматографии с использованием сорбента BioRad AG1x8, так как основной примесью был нитрат железа (III). Сорбцию проводили из 9 М HCl. Раствор хлорида радия упарили до влажных солей, остаток растворили в 10 мл 0,01 М  $HNO_3$  и

отобрали аликвоту для гамма-спектрометрического определения содержания  $^{226}\text{Ra}$ . Полученный раствор упарили досуха, к остатку от упаривания добавили 25 мл 0,2 М  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  в 0,001 М  $\text{HNO}_3$ . К раствору по каплям добавили 25 мл 0,5 М  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Выпавший белый осадок карбонатов свинца и радия отделили от маточного раствора фильтрованием через бумажный фильтр «синяя лента», промыли на фильтре 10 мл 0,01 М  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и 10 мл бидистиллированной воды. Осадок высушили в течение 1 ч при  $130^\circ\text{C}$  и прокалили в шахтной печи в течение 6 ч при температуре  $600^\circ\text{C}$ . Затем полученный порошок пересыпали в кварцевую капсулу, схема конструкции которой представлена на рис. 5.



- 1 - Верхняя заглушка стальной ампулы (нерж. сталь 18X12H10Т).
- 2 - Стальная ампула (нерж. сталь 18X12H10Т).
- 3 - Кварцевая вата.
- 4 - Кварцевая капсула.
- 5 – Материал мишени  $^{226}\text{RaPbO}_3/\text{PbO}$ .

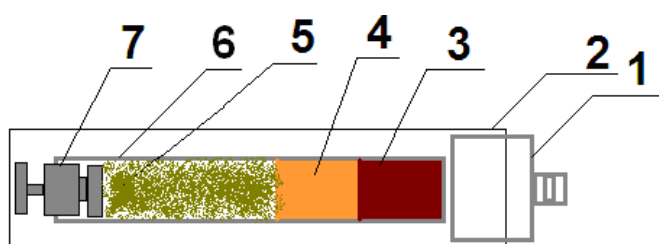
Рис. 5 - Схема упаковки стартового материала ( $^{226}\text{Ra}$ ) первой мишени.

Очистку радия для изготовления второй и последующих мишеней проводили по разработанной в рамках работы методике на сорбенте BioRad AG 50x8 (п.2.2.2.2). Раствор радия упаривали досуха. Соли радия растворили в 200 мл 0,02 М  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$  в 1 М ацетатно-аммиачном буферном растворе с рН 4,5. Внесли радиоизотопную метку  $^{133}\text{Ba}$ . Через хроматографическую колонку объемом  $20\text{ см}^3$  ( $H=14\text{ мм}$ ,  $d=1,4\text{ мм}$ ) с сорбентом BioRad AG 50x8 пропустили 200 мл полученного раствора. Далее колонку промыли 200 мл



0,02 М  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$  в 1 М ацетатно-аммиачном буферном растворе с рН 4,5. Барий и радий элюировали 400 мл 0,02 М  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$  в 0,05 М ацетатно-аммиачном буферном растворе с рН 8,0. Элюат собирали фракциями по 50 мл. Контрольное элюирование радия проводили 300 мл 0,02 М раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$  с рН 9,5. От всех фракций отбирали аликвоты для определения содержания  $^{133}\text{Ba}$  и  $^{226}\text{Ra}$ . Затем фракции, содержащие  $^{226}\text{Ra}$  и не содержащие  $^{133}\text{Ba}$ , объединили, провели корректировку рН растворов 1 М ацетатно-аммиачным буферным раствором с рН 4,5 из расчета 4 мл буферного раствора на каждые 10 мл раствора  $^{226}\text{Ra}$ . Пропустили полученный раствор через хроматографическую колонку объемом 2 см<sup>3</sup> с сорбентом BioRad AG 50x8. Промыли колонку 30 мл 0,02 М  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$  в 1 М ацетатно-аммиачном буферном растворе с рН 4,5. Затем промыли 10 мл 1 М ацетатно-аммиачным буферным раствором с рН 4,5, 10 мл бидистиллированной воды, 80 мл 0,5 М  $\text{HNO}_3$ . Радий элюировали 40 мл раствора 8 М  $\text{HNO}_3$ . Содержание  $^{226}\text{Ra}$  в растворе определяли гамма-спектрометрически.

Для изготовления второй мишени во фракцию радия внесли 500 мг  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , упарили до влажных солей, растворили в 25 мл 0,01 М  $\text{HNO}_3$ . В стакан с 15 мл 1 М раствора  $\text{K}_2\text{CO}_3$  внесли полученный раствор нитратов свинца-радия, смесь оставили на 2 ч для кристаллизации осадка. Осадок промыли раствором 0,01 М  $\text{K}_2\text{CO}_3$  методом декантации, суспензию перенесли в платиновый тигель, упарили досуха. Прокалили полученный препарат при 700°C в течение 8 часов. Полученный препарат  $\text{RaPbO}_3/\text{PbO}$  засыпали в графитовую капсулу, сверху засыпали защитный слой 700 мг  $\text{PbO}$ , закрыли кварцевой ватой и графитовой заглушкой. Графитовую капсулу поместили в стальную ампулу. На рисунке 6 представлен эскиз второй мишени для облучения  $^{226}\text{Ra}$  в реакторе.



- 1 - Верхняя заглушка стальной ампулы.
- 2 - Стальная ампула.
- 3 -  $\text{RaPbO}_3/\text{PbO}$ .

4 - PbO.

5 - Кварцевая вата.

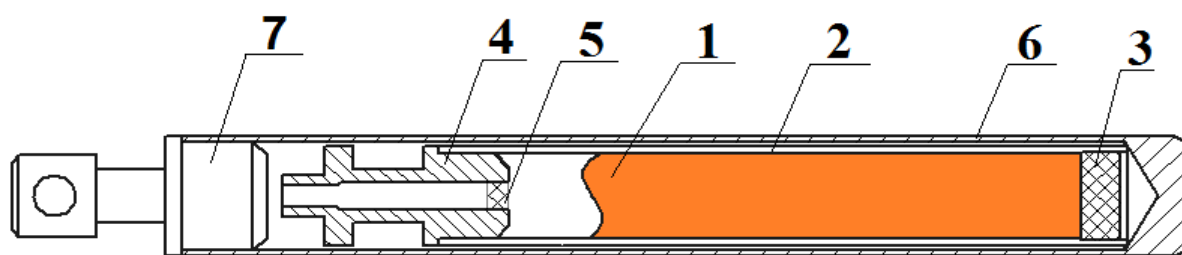
6 - Графитовая капсула.

7 - Верхняя заглушка графитовой капсулы.

Рис.6 – Схема упаковки стартового материала ( $^{226}\text{Ra}$ ) второй мишени.

Третий и последующие стартовые материалы для облучения получали по методике, представленной ниже. К раствору очищенного нитрата радия добавили 25 мл 0,4 М  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  в 0,001 М  $\text{HNO}_3$ , упарили до объема 50 мл и внесли 100 мл 16 М  $\text{HNO}_3$ . Осадок нитратов  $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  выдержали в течение 4 ч для кристаллизации.

В рамках работы для третьего и последующих облучений была разработана конструкция оболочки радиевой мишени из нержавеющей стали, схема которой представлена на рис. 7. Внутренняя оболочка мишени (фильтр-патрон) выполнена в виде отрезка трубки, в котором нижнее отверстие закрыто пористым фильтрующим материалом. Заполнение внутренней оболочки радиоактивным материалом производится путем фильтрации суспензии  $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  под разрежением.



1 – радиоактивный порошок;

2 – корпус фильтр-патрона;

3 – дно фильтр-патрона из пористого фильтрующего материала;

4 – пробка фильтр-патрона;

5 – вставка в пробку из пористого фильтрующего материала;

6 – корпус ампулы;

7 – пробка ампулы.

Рис.7 - Эскиз оболочки реакторной мишени, используемой при третьем и последующих облучениях.

Осадок нитратов радия-свинца отделили от раствора фильтрованием через фильтр-патрон из нержавеющей стали. Осадок на фильтр-патроне высушили на воздухе в течение 1 ч, затем поместили в тигель из нержавеющей стали и прокалили в шахтной печи в следующем режиме:

150±20 °С – 2 ч;

300±20 °С – 2 ч;

450±10 °С – 4 ч;

550±10 °С – 1 ч;

600±10 °С – 4 ч.

Облучение всех радиевых мишеней проводили в нейтронной ловушке реактора СМ-3 в течение 25, 19,5, 19,4, 19,0, 19,0 эффективных суток соответственно. После облучения все мишени выдерживали для распада короткоживущих продуктов активации в течение 17-20 суток.

#### **2.4.2. Растворение облученного материала**

Все операции по растворению облученных мишеней проводили в условиях горячей камеры. Кварцевую капсулу первой опытной мишени раздавливали механически. Растворение проводили в смеси 50 мл 6,5 М  $\text{HNO}_3$  и 3,0 мл 65%  $\text{HCOOH}$  в течение 1 ч при комнатной температуре, затем нагрели смесь в течение 1 ч для более полного прохождения реакций восстановления  $\text{Pb(IV)}$  до  $\text{Pb(II)}$ . При нагревании смеси  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HCOOH}$  наблюдали интенсивное газовыделение образующегося  $\text{NO}_2$ , поэтому растворение второй и последующих облученных мишеней проводили в 100 мл 50%  $\text{HCOOH}$  при нагревании в течение 6 ч. Визуально растворение происходило полностью, осадка не наблюдалось.

Полученный раствор упаривали досуха, сухой остаток растворяли в 8 М  $\text{HNO}_3$ . Затем проводили контрольное растворение и замывку ампул растворами 400 мл 4 М  $\text{HNO}_3$ , которые объединяли с основным раствором.

### **2.4.3. Выделение фракций радия, актиния и тория**

#### **Осаждение $\text{Ra, Pb(NO}_3)_2$**

Осаждение нитратов для первой мишени проводили по следующей методике. Раствор облученного материала упарили до объема 30 мл. К раствору добавили 50 мл насыщенного раствора нитрата свинца в 16 М  $\text{HNO}_3$  порциями по 10-15 мл и оставили на 8 ч для кристаллизации осадков нитратов свинца - радия. Осадок отделили от раствора фильтрованием через двухслойный бумажный фильтр "синяя лента", перенесли в стакан и промыли 3 порциями по 10 мл насыщенного раствора нитрата свинца в 16 М  $\text{HNO}_3$ . Промывной раствор объединили с фильтратом.

Для второй и последующих мишеней осаждение смеси нитратов радия-свинца проводили в циклическом режиме. Основной раствор упаривали до объема 150 мл, затем вносили 50 мл 16 М  $\text{HNO}_3$  и снова упаривали до 150 мл. Операции упаривания – добавления 16 М  $\text{HNO}_3$  проводили еще 3 раза. Осадок фильтровали через погружной фильтр, промывали порциями по 50 мл 16 М  $\text{HNO}_3$ . Промывки объединяли с фильтратом.

#### **Анионообменное выделение $^{228,229}\text{Th}$**

Фильтрат после осаждения нитратов разбавили бидистиллированной водой в 2 раза для установления остаточной концентрации азотной кислоты 8 М. Полученный раствор пропустили через хроматографическую колонку с 50 см<sup>3</sup> (H=170 мм, D=20 мм) анионита BioRad AG 1x8 (100-200 меш), колонку промыли 300 мл 8 М  $\text{HNO}_3$ . Элюировали торий 800 мл 0,1 М  $\text{HNO}_3$ . Полученный элюат тория анализировали методами альфа- и гамма-спектрометрии, а также проводили масс-спектральный анализ для определения доли  $^{229}\text{Th}$ .

#### **Очистка фракции $^{227}\text{Ac}$**

Фракцию актиния после анионообменного выделения тория упарили до влажных солей. Сухой остаток растворили в 50 мл 0,01 М  $\text{HNO}_3$ , пропустили через колонку с 10 см<sup>3</sup> сорбента Ln-resin (H=95 мм, D=12 мм). Промыли колонку 50 мл 0,01 М  $\text{HNO}_3$ , элюировали актиний 400 мл 0,5 М  $\text{HNO}_3$ , элюат актиния собирали фракциями по 100 мл. Для третьей и последующей радиевых мишеней перед проведением очистки актиния на Ln-resin включали дополнительную стадию очистки от примесей железа, кобальта, хрома, которые возникают при активации оболочки мишени. Соли актиния и примесей растворяли в 200 мл 8 М  $\text{HCl}$ ,

пропускали раствор через колонку с  $7 \text{ см}^3$  ( $H=80 \text{ мм}$ ,  $D=12 \text{ мм}$ ) анионита BioRad AG1x8 (100-200 меш), затем колонку промывали 150 мл 8 М HCl для дополнительного удаления примесей железа, кобальта и хрома. Полученный солянокислый раствор упаривали, остаток растворяли и проводили очистку актиния на колонке с сорбентом Ln-resin.

## 2.5. Выбор материала оболочки радиевой мишени

В рамках работы был проведен эксперимент по исследованию взаимодействия нитрата радия с нержавеющей сталью при прокаливании. Раствор очищенного радия в виде  $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$  (масса по  $^{226}\text{Ra}$  составила 2,0 мг) в 0,1 М  $\text{HNO}_3$  внесли в тигель из нержавеющей стали 12Х18Н10Т, упарили досуха и сухой остаток прокалили в шахтной печи при  $800^\circ\text{C}$  в течение 8 ч.

Затем проводили исследование взаимодействия  $\text{RaCO}_3$  и  $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$  с металлическими железом, хромом, никелем и титаном как основными компонентами нержавеющей стали. Подложки для прокаливании солей бария и радия были изготовлены из стали ст3 ( $\text{Fe} \geq 97\%$ ,  $\text{C} 0,14 \div 0,22 \%$ ,  $\text{Si} 0,15 \div 0,3\%$ ,  $\text{Mn} 0,4 \div 0,65$ ), металлического никеля НПЗ ( $\text{Ni} > 99,3\%$ ,  $\text{Fe} \leq 0,15\%$ ,  $\text{Si} \leq 0,15\%$ ,  $\text{Mg} \leq 0,1\%$ ,  $\text{Mn} \leq 0,2\%$ ,  $\text{Cu} \leq 0,15\%$ ,  $\text{S} \leq 0,015$ ,  $\text{C} \leq 0,15\%$ ), металлического титана ВТ1-0 ( $\text{Ti} \geq 98,61\%$ ,  $\text{Fe} \leq 0,18\%$ ,  $\text{C} \leq 0,07\%$ ,  $\text{Si} \leq 0,1\%$ ,  $\text{N} \leq 0,4\%$ ,  $\text{O} \leq 0,12\%$ ,  $\text{H} \leq 0,01\%$ ), представляющие собой диски диаметром 9 мм с зеркально отполированной верхней поверхностью. Подложку из металлического хрома получали электролитическим осаждением хрома из раствора, полученного растворением 7,5 г  $\text{CrO}_3$  в 30 мл 2,5 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , на металлическую медную пластину толщиной 2 мм из электротехнической меди ( $\text{Cu} \geq 99,93\%$   $\text{Bi} \leq 0,002$   $\text{Se} \leq 0,002$   $\text{Te} \leq 0,002$   $\text{Sb} \leq 0,0004$   $\text{Fe} \leq 0,001$   $\text{S} \leq 0,0015$   $\text{Ag} \leq 0,0025$   $\text{O} \leq 0,04$ ). Нанесение осуществляли в течение 30 ч до толщины слоя хрома в 1,5 мм.

Изначальная методика эксперимента предполагала нанесение солей радия  $\text{RaCO}_3$  и  $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$  на металлические подложки в виде суспензии  $\text{RaCO}_3$  в воде и раствора  $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$  с последующим медленным упариванием жидкости. Для отработки методики нанесения солей на подложки предварительные эксперименты были проведены с использованием имитатора радия – бария.

При нанесении водной суспензии  $\text{BaCO}_3$  на подложку и последующего испарения жидкости проблем с равномерностью нанесения соли по всей площади подложки не возникало. После испарения жидкости  $\text{BaCO}_3$  распределен по поверхности подложки равномерно.

Первые же эксперименты по нанесению раствора  $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$  с последующим медленным упариванием жидкости показали не пригодность данного подхода к решению поставленной задачи. Вследствие краевых эффектов испарение капель на подложках с высокой теплопроводностью происходит с краев более интенсивно [111]. Следствием этого является образование областей с локальным пресыщением и образование там зародышей, рост которых приводит к крайне неравномерному распределению солей в образующемся пятне. Такое неравномерное распределение нежелательно для проведения рентгеновской дифрактометрии образцов, поэтому были проведены работы по выяснению условий создания равномерного слоя солей на подложке. Наилучшие результаты были получены при осаждении нитрата бария из водно-спиртового раствора, промывке полученных кристаллов 95% этиловым спиртом и нанесении спиртовой суспензии на подложку.

Нанесение  $\text{BaCO}_3$  на подложки проводили по представленной ниже методике. Смешивали 1 мл раствора нитрата бария с концентрацией 3,8 мг Ba/мл и 3 мл раствора 4 М  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Выпавший осадок промывали тремя порциями бидистиллированной воды объемом по 3 мл каждая и наносили на подложку из 200 мкл водной суспензии с последующим упариванием жидкости.

Нанесение  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  на подложки проводили по следующей методике. К 0,5 мл раствора  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  с концентрацией 3,8 мг/мл добавляли 2 мл 95% этилового спирта. Жидкость над осадком декантировали и на подложку наносили получившуюся суспензию осадка нитрата бария с последующим упариванием жидкости.

Полученные образцы высушивали на воздухе и прокаливали в шахтной печи в следующем режиме: 150°C – 1 ч, 400°C – 1 ч, 800°C - 7 ч. Рентгенографирование образцов выполняли на дифрактометре ДРОН-7-Mythen.

Нанесение солей радия на подложки проводили аналогично соответствующим солям бария, за исключением того, что  $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$  был растворен в 0,01 М  $\text{HNO}_3$  и для исключения ее действия на никель при нанесении водно-спиртовой суспензии, осадок был предварительно промыт 95% этиловым спиртом и нанесение проводилось в виде суспензии в 95% спирте.

Прокаливание образцов с радием проводили в условиях, аналогичных изложенным ранее для экспериментов с барием, за исключением того, что все манипуляции проводили в

радиационно-защитном печаточном боксе и препараты перед снятием дифрактограммы были покрыты двумя слоями цапон-лака для предотвращения распыления. Рентгенографирование образцов выполняли на дифрактометре ДРОН-7-Muthen. В дальнейшем каждый полученный образец растворяли в 50 мл 4 М  $\text{HNO}_3$  с целью определения возможности перевода в раствор полученных соединений радия.

## Обсуждение результатов

### 3 Выделение радия из выдержанных радиевых источников и его очистка от примесей

#### 3.1. Выделение $^{226}\text{Ra}$ из сульфатных источников

Так как радий является труднодоступным сырьем, то рациональным решением будет регенерация его из источников ионизирующего излучения, отработавших свой ресурс. Известно, что радий в отработавших свой ресурс источниках, как правило, находится в форме бромида, карбоната, хлорида, сульфата.

Если радий в источниках находится в виде солей  $\text{RaCl}_2$ ,  $\text{RaBr}_2$ ,  $\text{RaCO}_3$ , то перевести его в раствор можно либо растворением в воде, либо в минеральных кислотах. Выделение же радия из сульфатных источников является сложной задачей, так как сульфат радия является труднорастворимым в воде соединением ( $\text{PP}=[\text{Ra}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]=4,25 \cdot 10^{-11}$ ), не растворимым в водных растворах минеральных кислот (за исключением концентрированных серной и хлорной), щелочей и органических растворителях. Все это делает неудобным использование сульфата радия для облучения в реакторе, так как затруднит последующую радиохимическую переработку облученного материала.

Часто используемые способы перевода сульфата радия в растворимые соединения следующие:

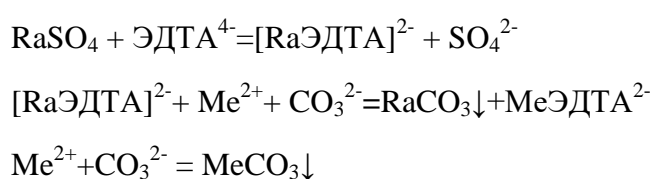
- 1) восстановление до сульфида с последующим разложением полученного сульфида кислотами-неокислителями;
- 2) длительное кипячение в растворах карбонатов щелочных металлов с последующим разложением карбоната кислотами;
- 3) сплавление с карбонатами щелочных металлов с последующим разложением карбоната кислотами.

Восстановление до сульфидов требует наличия бескислородной атмосферы. Сплавление с карбонатами щелочных металлов является небезопасной операцией. Существующий вариант перевода сульфата радия в карбонат путем длительного кипячения



сульфата радия в избытке раствора карбоната натрия является многостадийным и, следовательно, достаточно длительным и трудоемким процессом.

В работе предложен следующий способ перевода сульфата радия в растворимую форму. Сульфат радия растворяют в растворе ЭДТА, который содержит избыток карбоната натрия. Потом в раствор вносят металл-вытеснитель в виде нитрата, который образует с ЭДТА более прочные комплексы, чем радий. Таким образом, происходит вытеснение радия из комплекса с ЭДТА. Так как в растворе избыток карбонат ионов, то происходит осаждение карбоната радия. Одновременно осаждается карбонат металла-вытеснителя. Таким образом, в осадок выпадают карбонат радия и карбонат добавленного металла-вытеснителя:



Для радия известные значения произведения растворимости карбоната и константы нестойкости комплексных соединений с ЭДТА имеют следующий порядок соответственно:  $\text{PP}(\text{RaCO}_3) \sim 10^{-9}$ ,  $\text{pK} \sim 8$ .  $\text{PP}(\text{BaCO}_3) = 5,1 \cdot 10^{-9}$ ,  $\text{pK}(\text{Ba}) = 7,78$ . Из-за близких значений произведений растворимости и констант нестойкости комплексных соединений можно ожидать схожести свойств у сульфатов радия и бария. Поэтому большинство экспериментов были проведены с использованием сульфата бария как имитатора сульфата радия.

В качестве металлов-вытеснителей, имеющих нерастворимые в воде карбонаты или основные карбонаты и константы нестойкости комплексных соединений с ЭДТА ниже, чем у радия, были рассмотрены Pb, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Mn. В результате регенерации по данному методу полученный радий будет разбавлен солями металла-вытеснителя. Выпадающий осадок можно использовать в качестве коллектора для карбоната радия, что существенно снизит механические потери при работе с его миллиграммовыми количествами.

Для выбора оптимального вытеснителя была проведена серия экспериментов по изучению степени соосаждения карбоната бария с карбонатами выбранных металлов. В первом эксперименте проводили осаждение карбонатов из раствора, содержащего  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2/\text{ЭДТА}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ , добавлением нитратного раствора металла-вытеснителя. Во втором эксперименте осаждали  $\text{BaSO}_4$ , содержащий радиоизотопную метку  $^{133}\text{Ba}$ , затем его

растворяли в содовом растворе ЭДТА и проводили осаждение карбонатов добавлением нитратного раствора металла-вытеснителя. Полученные результаты представлены на рис.8 .

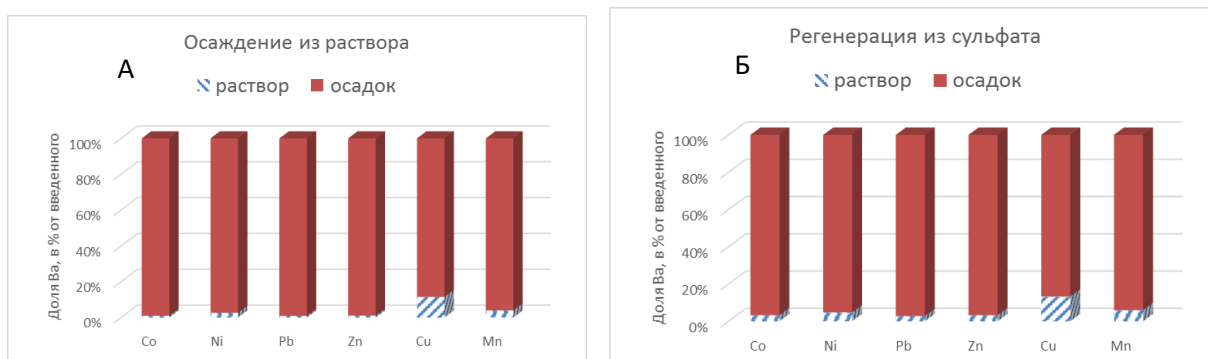


Рис.8 - Экспериментальные данные по степени осаждения  $\text{BaCO}_3$  из растворов  $\text{BaЭДТА}^{2-}/\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{A})$ , по доли  $\text{BaSO}_4$ , перешедшего в  $\text{BaCO}_3$  (Б).

Наилучшие результаты были получены при использовании нитрата свинца, что связано с изоморфизмом карбонатов  $\text{BaCO}_3 - \text{PbCO}_3$ . Поэтому в качестве металла-вытеснителя во всех последующих экспериментах был использован свинец.

Были проведены эксперименты по исследованию влияния концентраций ЭДТА,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  на степень извлечения бария из сульфата, результаты представлены на рис.9-12.

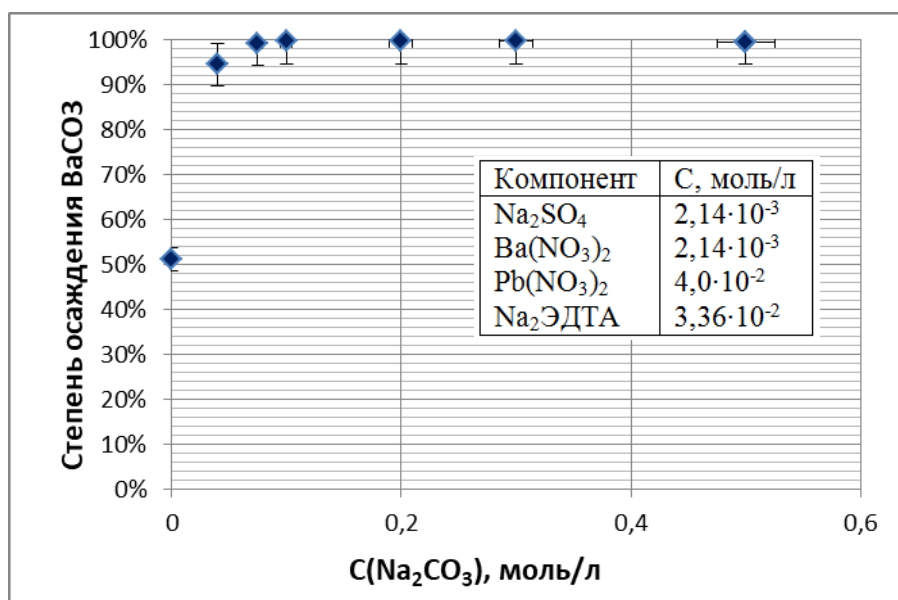


Рис.9 - Зависимость степени осаждения бария от концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

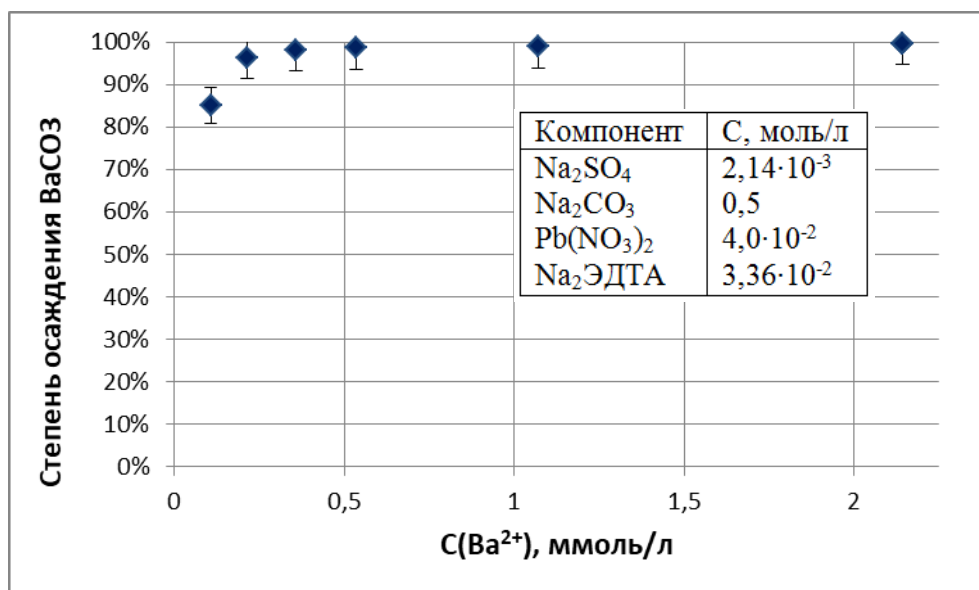


Рис.10. - Зависимость степени осаждения бария от концентрации солей бария.

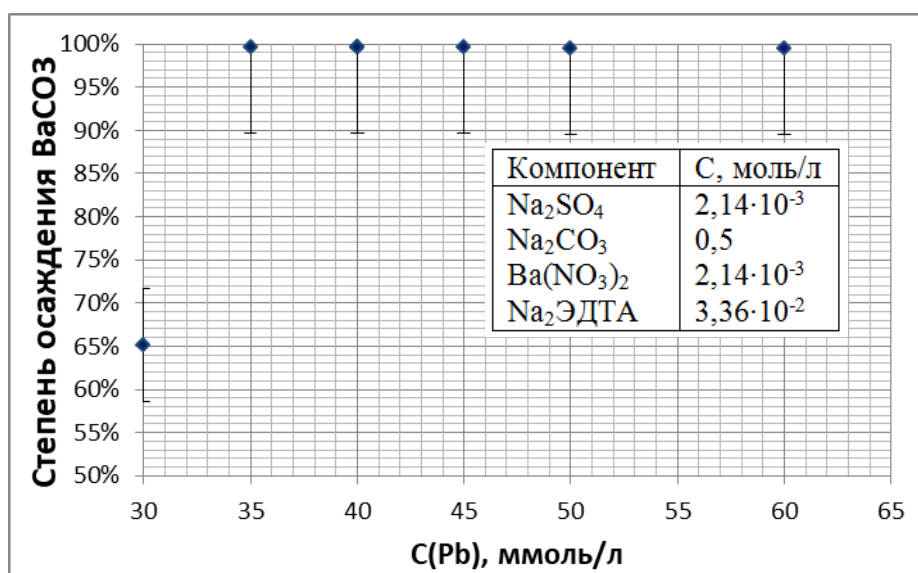


Рис.11 - Зависимость степени осаждения бария от концентрации солей свинца.

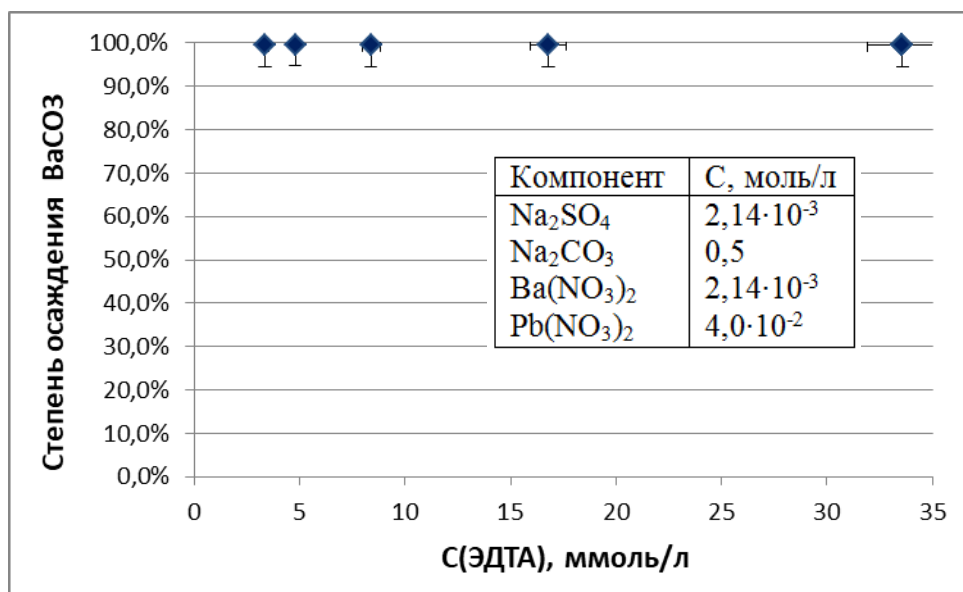


Рис. 12 - Зависимость степени осаждения бария от концентрации ЭДТА.

Полученные экспериментальные данные подтверждают расчетные данные о том, что при увеличении концентрации  $Ba^{2+}$  или  $CO_3^{2-}$  ионов в растворе увеличивается степень осаждения бария. При этом согласно полученным данным в выпадающем осадке барий находится главным образом в виде карбоната. Согласно соотношению произведений растворимости для  $BaSO_4$  и  $BaCO_3$ , барий только в виде карбоната будет находиться при достижении соотношения концентраций  $CO_3^{2-}:SO_4^{2-} > 100$ . Значимые количества сульфата бария в осадке наблюдались только при концентрации  $Na_2CO_3 < 0,1$  М.

Выход бария в осадок  $BaCO_3$  становится практически количественным, когда количество добавленного нитрата свинца превышает количество ЭДТА в растворе. От избытка ЭДТА явной зависимости доли  $BaSO_4$ , перешедшего в карбонат, не обнаружено, во всех случаях наблюдается практически количественное осаждение  $BaCO_3$ . Степень соосаждения карбоната бария увеличивается при увеличении концентрации  $Na_2CO_3$  и  $Ba^{2+}$  в растворе и становится количественной при концентрации  $Na_2CO_3$  больше, чем 0,1 М и концентрации  $Ba^{2+}$  в растворе больше, чем 0,2 мМ соответственно. Таким образом, для перевода сульфата бария в карбонат можно рекомендовать следующие условия:  $[Pb^{2+}] > [ЭДТА] > [Ba^{2+}] > 0,002$  М и  $0,1 < [CO_3^{2-}] < 0,6$  М, так как при концентрации карбоната натрия больше, чем 0,6 М раствор становится вязким, что становится неудобным в работе.

Проведено сравнение ЭДТА и ДТПА в качестве комплексообразователей с использованием препаратов сульфата бария, содержащих 50 мкг  $^{226}\text{Ra}$ . В таблице 7 представлены полученные экспериментальные данные.

Таблица 7 - Сравнение ЭДТА и ДТПА в качестве комплексообразователей.

Распределение радия по фракциям, % от исходного	Комплексообразователь	
	ЭДТА	ДТПА
$\text{RaCO}_3$	80	74
Потери за счет растворимости	13	21
Остаток $\text{RaSO}_4$	7	5

Установлено, что при использовании ДТПА потери радия за счет повторного выпадения  $\text{RaSO}_4$  меньше, а потери радия за счет растворимости больше, что вероятно связано с образованием более прочных комплексов с радием. Таким образом использование ЭДТА предпочтительнее.

#### **Исследование влияния соотношения ЭДТА:Рв**

На рис. 13 представлены зависимости содержания бария в растворе от соотношения Рв:ЭДТА. Начало снижения объемной активности бария в растворе совпадает с началом появления визуально наблюдаемого осадка, который не растворяется при длительном перемешивании.

В случае 2 М  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  выпадению осадка предшествовало помутнение раствора при отношении Рв:ЭДТА >0,6.

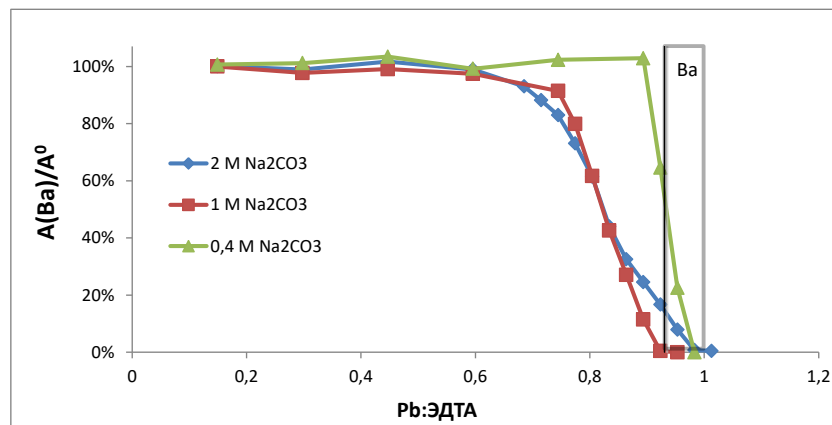
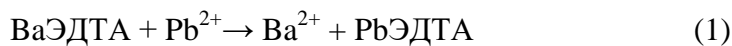
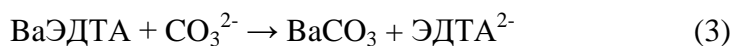


Рис 13 - Зависимость содержания бария в растворе  $\text{BaSO}_4/\text{ЭДТА}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  при добавлении  $0,2 \text{ M Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Доля ЭДТА, изначально связанного в комплекс с ионами  $\text{Ba}^{2+}$ , отмечена серым прямоугольником (6,57%).

В реакционной смеси большая часть ионов  $\text{ЭДТА}^{2-}$  находится в свободном виде, меньшая часть в виде комплексов  $\text{BaЭДТА}$ . При добавлении раствора нитрата свинца свинец сначала связывается с ионами  $\text{ЭДТА}^{2-}$ , которые не связаны в комплекс с барием. Как только количество ионов свинца превысит количество свободных ионов  $\text{ЭДТА}^{2-}$ , тогда должен начать выпадать  $\text{BaCO}_3$ .



Но, согласно рис.13, во всех случаях карбонат бария начинает выпадать раньше, чем ионы  $\text{Pb}^{2+}$  полностью свяжут все "свободные" ионы  $\text{ЭДТА}^{2-}$ . При избытке ЭДТА ионов в растворе равновесие реакции смещено влево.



По мере добавления свинца в раствор ионы  $\text{Pb}^{2+}$  связываются с ионами ЭДТА по реакции



Так как при этом уменьшается концентрация ионов ЭДТА в реакционной смеси, то равновесие реакции (3) смещается вправо и начинает выпадать осадок  $\text{BaCO}_3$ .

Как видно из полученных графиков, при использовании 0,4 М Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> осадок появляется при практически полном расходе не связанного с барием ЭДТА, т.е. когда C(ЭДТА) = C(Pb) + C(Ba). При этом угол наклона прямой наибольший из трех представленных. Сам процесс в данном случае становится подобен радиометрическому титрованию ЭДТА свинцом со <sup>133</sup>Ba в качестве индикатора.

С увеличением концентрации Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в растворе начало осаждения бария сдвигается в область меньших объемов добавленного нитрата свинца, а прямая осаждения становится более полой. Это является закономерным следствием сдвига равновесия между комплексами PbЭДТА/BaЭДТА в растворе и осадками соответствующих карбонатов при увеличении концентрации CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ионов.

В таблице 8 представлены экспериментальные данные по содержанию бария в растворе при извлечении бария из BaSO<sub>4</sub>. При всех исследованных концентрациях Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при достижении соотношения Pb:ЭДТА = 1:1 барий в растворе практически отсутствует. Следовательно, при дальнейшем добавлении солей свинца в осадок выпадет карбонат свинца, не содержащий бария (радия). Поэтому варьировать соотношение Pb:Ba в осадке можно только изменяя момент начала выпадения карбонатов, который зависит от концентрации Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Таблица 8 - Содержание бария в растворе при извлечении бария из BaSO<sub>4</sub>.

№	Концентрация Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , М	Итоговое соотношение Pb: ЭДТА	Доля <sup>133</sup> Ba в растворе
1	0,4	1,07	<0,6%
2	1,0	0,953	0,37%
3	2,0	1,01	0,5%

Для апробирования этого метода регенерации радия из сульфата использовали образец, содержащий 7,45 мг <sup>226</sup>RaSO<sub>4</sub> (по <sup>226</sup>Ra). Проводили двукратное осаждение смеси RaCO<sub>3</sub>/PbCO<sub>3</sub>, в результате было регенерировано более 90% радия. В таблице 9 представлены полученные экспериментальные данные по регенерации радия из сульфата.

Таблица 9 - Распределение  $^{226}\text{Ra}$  по фракциям при регенерации из  $\text{RaSO}_4$

Фракция	Содержание $^{226}\text{Ra}$ , мг (% от исходного)
Остаток $^{226}\text{Ra}$ в виде сульфата	0,12±0,01 мг (1,6%)
Потери $^{226}\text{Ra}$ за счет растворимости	0,57±0,05 мг (7,5%)
Регенерировано $^{226}\text{Ra}$ после однократного осаждения	5,78±0,45 мг (77,7%)
Регенерировано $^{226}\text{Ra}$ после двукратного осаждения	6,76±0,55 мг (90,9%)

Поскольку растворимость сульфата радия ниже, чем растворимость сульфата бария, то замена бария на радий приводит к значительному увеличению доли повторно выпадающего сульфата. Растворимость карбоната радия выше, чем карбоната бария, поэтому степень осаждения карбоната радия снижается при переходе от бария к радю. На этот способ выделения радия из сульфата был получен патент РФ.

### 3.2. Очистка $^{226}\text{Ra}$ от примесей

Обычно радий в выдержанных источниках загрязнен примесями солей железа, бария, свинца, хрома и т.д. За основу метода очистки было взято катионообменное разделение с использованием сорбента BioRad AG 50x8 в растворе  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$ . Наиболее сложно радий отделить от бария из-за близости их химических свойств и близких значений константы устойчивости комплексов с ЭДТА. Остальные примеси элюируются раньше, так как образуют более прочные комплексы с ЭДТА, чем барий и радий. Значит, высокие коэффициенты очистки радия от бария означают высокую степень очистки от остальных примесей. В разрабатываемой методике решено было использовать именно  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$ , так как использование натриевой соли может загрязнять целевую фракцию радия, а соли аммония при необходимости легко удаляются нагреванием до 300°C. В ходе работы было



отмечено, что pH растворов  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$  могут изменяться при хранении, что может влиять на эффективность процесса разделения радия и бария. Добавление же буферных растворов стабилизирует pH, но при этом само по себе влияет на поведения радия и бария.

В работе были сформулированы две задачи: определение условий сорбции радия на сорбент и определение условий элюирования, при которых происходит десорбция примесей, в то время как радий еще удерживается сорбентом.

В работе проведено определение коэффициентов распределения радия и бария между катионообменной смолой BioRad AG 50x8 и растворами  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$  в зависимости от pH раствора, от концентрации буферного раствора, от концентрации комплексообразователя с использованием радиоизотопных меток  $^{223}\text{Ra}$  и  $^{133}\text{Ba}$  в статическом режиме.

Расчёт  $K_d$  проводили по следующей формуле:

$$K_d = \frac{A_c}{A_p} \cdot \frac{V}{V_c} = \frac{A_p^{\text{исх}} - A_p}{A_p} \cdot \frac{V}{V_c};$$

$A_c$  и  $A_p$  – содержание радионуклида в фазе смолы и раствора в равновесии, Бк;

$A_p^{\text{исх}}$  – исходное содержание РН в растворе, Бк;

$V$  – объём раствора, мл;

$V_c$  – объём набухшего сорбента, мл.

Для определения диапазона pH при сорбции радия были проведены эксперименты по определению коэффициентов распределения радия между катионитом BioRad AG 50x8 100-200 меш и водными растворами 0,02 М  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$  в 1 М ацетатно-аммиачном буферном растворе в диапазоне pH 3,5-7. Полученные результаты представлены на рис.14.

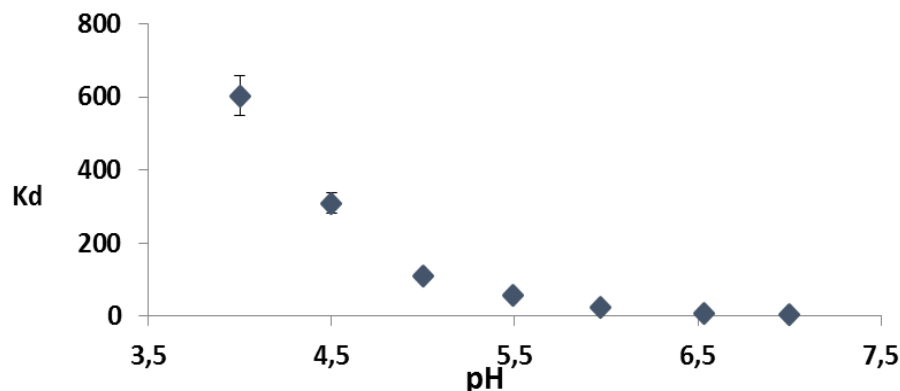


Рис. 14 - Зависимость  $K_d$   $^{223}\text{Ra}$  между сорбентом BioRad AG 50x8 и водными растворами 0,02 М  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$  в 1 М ацетатно-аммиачном буферном растворе от pH среды.

Как и ожидалось, коэффициент распределения радия монотонно снижается с увеличением pH раствора. ЭДТА плохо растворим в кислотах, поэтому сорбцию радия было решено проводить при pH 4,5, так как в этих условиях устойчивы растворы ЭДТА, и наблюдается высокое сродство радия к сорбенту.

Для определения оптимальной концентрации буферного раствора при сорбции был проведен эксперимент по определению коэффициента распределения радия между сорбентом BioRad AG 50x8 и 0,02 М раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$  в зависимости от концентрации ацетатно-аммиачного буферного раствора. Результаты представлены на рис.15.

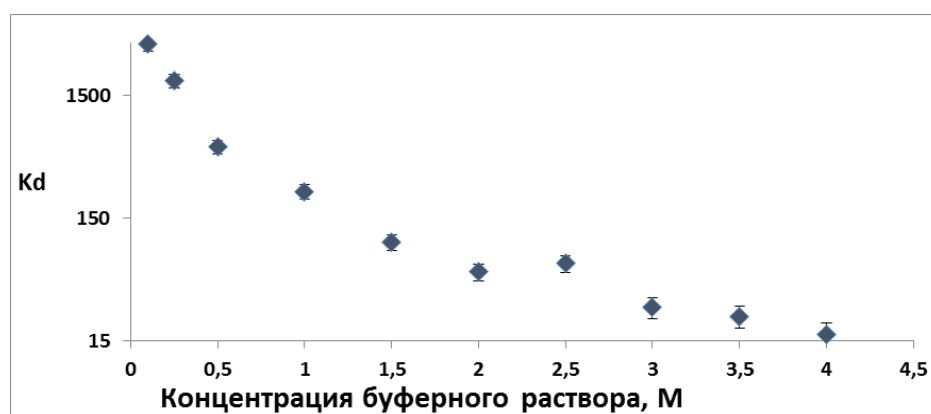


Рис. 15 - Зависимость  $K_d$   $^{223}\text{Ra}$  между сорбентом BioRad AG 50x8 и 0,02 М  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$  от концентрации ацетатно-аммиачного буферного раствора.

Происходит снижение коэффициента распределения радия с увеличением концентрации буферного раствора. По всей видимости, основную роль играет конкуренция между ионами радия и катионами аммония за емкость сорбента. Чтобы избежать

значительного снижения коэффициента распределения радия, было решено проводить сорбцию при концентрации буферного раствора 1 М.

Была определена зависимость коэффициентов распределения радия между катионитом BioRad AG 50x8 100-200 меш и 1 М ацетатно-аммиачным буферным раствором при pH 4,5 от концентрации  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$ . Результаты представлены на рис.16.

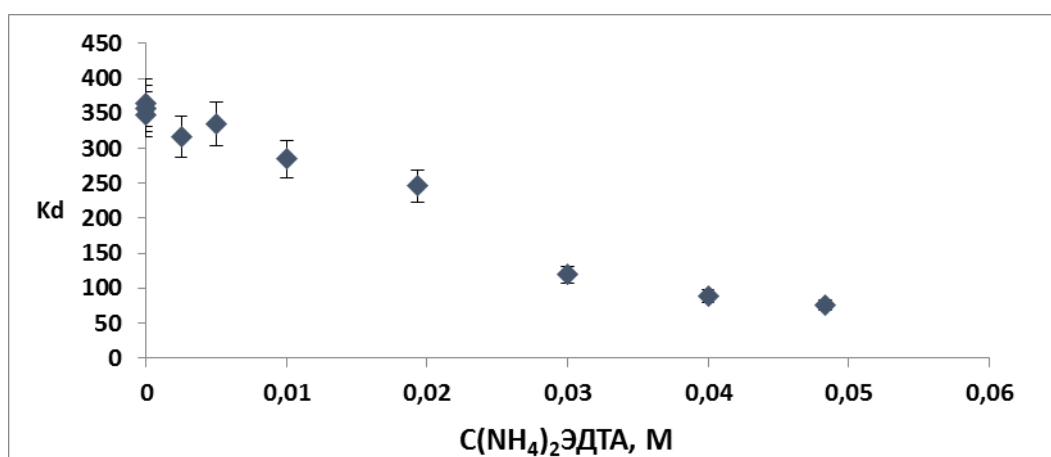


Рис. 16 - Зависимость коэффициентов распределения  $^{223}\text{Ra}$  между сорбентом BioRad AG 50x8 и водными растворами 1 М ацетатно-аммиачного буферного раствора при pH 4,5 от концентрации  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$ .

При увеличении концентрации  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$  коэффициент распределения значительно уменьшается, что может привести к проскоку радия при сорбции. В тоже время снижение концентрации может привести к нехватке комплексообразователя для растворения радия и сопутствующих примесей. Таким образом, для разрабатываемой методики в качестве рабочей концентрации  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$  было выбрано значение 0,02 М, при котором  $K_d(\text{Ra})$  составляет ~ 250.

Затем стояла задача определения условий элюирования, при которых происходит десорбция примесей, в то время как радий еще удерживается сорбентом. Были определены коэффициенты распределения радия и бария между катионообменной смолой BioRad AG 50x8 и 0,01 М и 0,02 М растворами  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$  в зависимости от pH в диапазоне pH 6,9-9,4.

В таблице 10 представлены экспериментальные значения  $K_d$  для радия и бария на сорбенте BioRad AG 50x8 при разных значениях pH для концентраций  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$  0,01 М и 0,02 М.

Таблица 10 - Коэффициенты распределения радия и бария между катионообменной смолой BioRad AG50x8 и растворами  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$  в зависимости от pH

pH	Kd(Ba)	Kd(Ra)	pH	Kd(Ba)	Kd(Ra)
C $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$ =0,01 M			C $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$ =0,02 M		
6,93	92±9	354±35	6,96	26±3	106±10
7,27	44±4	156±15	7,39	10±1	41±4
7,65	15±1,5	63±6	7,81	1,2±0,1	11±1
7,85	12±1,2	41±4	8,02	<0,2	5,7±0,6
8,24	<0,5	16±1,6	8,16	<0,3	3,3±0,3
8,41	<0,5	12±1,2	8,43	<0,6	<0,5
8,66	<0,3	6,0±0,6	8,69	<0,6	<0,1
8,91	<0,1	2,5±0,3	8,89	<0,4	<0,2
9,11	<0,2	<0,3	9,12	<0,5	<0,7
9,39	<0,1	<0,4	9,40	<0,2	<0,1

Сравнение экспериментальных значений с литературными данными представлено на рис. 17.

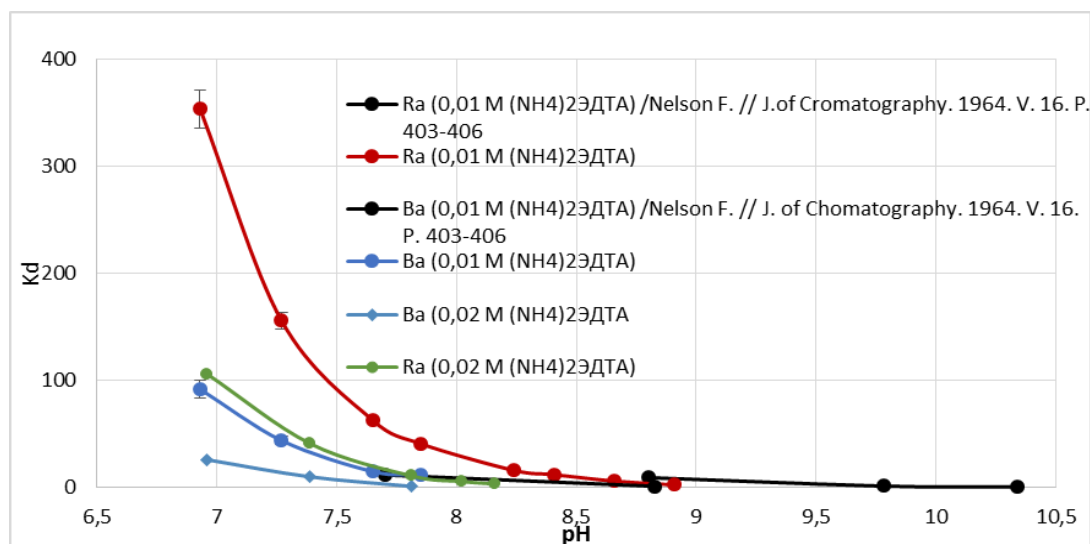


Рис. 17 – Зависимость коэффициентов распределения бария и радия между сорбентом BioRad AG 50x8 и 0,01, 0,02 М раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$  при pH 6,9-9,4.

При увеличении pH раствора снижается коэффициент распределения как бария, так и радия. Кроме того, при увеличении концентрации  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$  коэффициенты распределения также падают. Согласно полученным данным методика работает в диапазоне pH 8-8,5. В этих условиях барий уже не удерживается на сорбенте и его  $K_d < 1$ , в то время как радий еще удерживается и его  $K_d$  находится в диапазоне от 3 до 20. Стоит отметить, что незначительное изменение pH ( $\pm 0,5$ ) раствора кардинально не меняет картину элюирования бария и радия при хроматографическом разделении. Это является преимуществом при технологическом процессе, так как при хранении растворов возможно изменение pH, а в условиях горячей камеры не всегда есть возможность определения pH непосредственно перед проведением очистки.

Для pH 8,0 были определены коэффициенты распределения радия и бария между катионообменной смолой BioRad AG 50x8 и 0,01, 0,02 М растворами  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$  в зависимости от концентрации ацетатно-аммиачного буферного раствора, результаты представлены в таблице 11.

Таблица 11 - Коэффициенты распределения радия и бария между катионообменной смолой BioRad AG 50x8 и 0,01, 0,02 М растворами  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$  с рН 8,0 в зависимости от концентрации ацетатно-аммиачного буферного раствора.

С (буферного раствора), моль/л	$K_d(^{223}\text{Ra})$	$K_d(^{133}\text{Ba})$	$K_d(^{223}\text{Ra})$	$K_d(^{133}\text{Ba})$
	С $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$ =0,01 М		С $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$ =0,02 М	
2	7±0,7	5,9±0,6	1,7±0,2	2,7±0,3
1	11±1	5±0,5	3,4±0,3	0,8±0,1
0,6	3,3±0,3	6±0,6	2,0±0,2	1,3±0,1
0,3	<1.4	4,3±0,4	2,5±0,3	0,9±0,1
0,15	2,7±0,3	5,8±0,6	1,7±0,2	0,4±0,1
0,1	5,7±0,6	5,8±0,6	3,2±0,3	<0,7
0,05	17,5±1,7	6,4±0,6	3,3±0,3	<1,2
0	67±6	23±2	12,1±1,2	1,4±0,1

Исходя из экспериментальных данных, можно сделать вывод, что высокая концентрация буферного раствора мешает сорбции целевых компонентов на сорбент. Тем не менее, сильно снижать концентрацию буферного раствора нельзя, так как присутствующие в препаратах радия примеси могут повлиять на изменение рН раствора. Поэтому в качестве рабочей концентрации для элюирования бария и радия при рН 8,0 была выбрана концентрация ацетатно-аммиачного буферного раствора 0,05 М и концентрация  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$  0,01 М. При этих условиях степень удерживания радия на сорбенте выше, чем у бария.

Согласно полученным экспериментальным данным сорбцию радия на катионите BioRad AG 50x8 решено проводить из 0,02 М  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$  в 1 М ацетатно-аммиачном буферном растворе. Элюирование радия - 0,01 М  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$  при рН 8,0 в 0,05 М ацетатно-аммиачном буферном растворе. В дальнейшем все эксперименты по очистке опытных партий  $^{226}\text{Ra}$  проводили в этих условиях.

### 3.3 Очистка опытных партий весового количества $^{226}\text{Ra}$

Было получено и охарактеризовано 6 опытных партий  $^{226}\text{Ra}$  массой от 8,2 до 21,62 мг. Все операции проводили в защитном перчаточном боксе. К препаратам радия предварительно вносили радиоизотопную метку  $^{133}\text{Ba}$ . Очистку проводили с использованием сорбента BioRad AG 50x8 в условиях: сорбция из 0,02 М  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$  в 1 М ацетатно-аммиачном буферном растворе с pH 4,5. Элюирование 0,01 М  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$  в 0,05 М ацетатно-аммиачном буферном растворе с pH 8,0. Затем все фракции анализировали на содержание  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{133}\text{Ba}$  методом гамма-спектрометрического анализа. Типичные кривые элюирования представлены на рис.18.

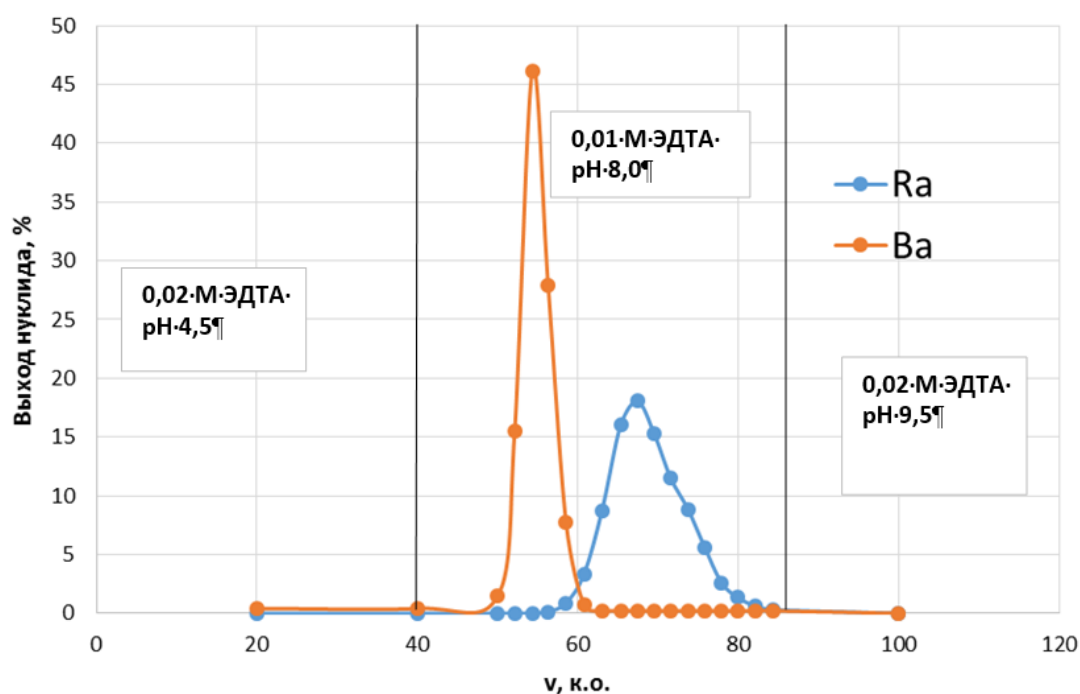


Рис.18 - Кривые элюирования, полученные при разделении радия и бария на сорбенте BioRad AG 50x8, сорбция из 0,02 М  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$  в 1 М ацетатно-аммиачном буферном растворе с pH 4,5, элюирование – 0,01 М  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$  в 0,05 М ацетатно-аммиачном буферном растворе с pH 8,0.

На хроматограмме видно разделение пиков радия и бария. Были рассчитаны число теоретических тарелок, которые составили для бария и радия 1113 и 273 соответственно и коэффициент селективности, который составил 1,25. Фракции, содержащие радий и не содержащие барий, объединяли, проводили корректировку pH буферным раствором и пропускали через вторую хроматографическую колонку с таким же сорбентом для удаления

солей аммония согласно методике [112]. С использованием этой методики было получено и охарактеризовано методом атомно-эмиссионного анализа 6 опытных партий весового количества  $^{226}\text{Ra}$ , характеристики которых представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Характеристики очищенных препаратов  $^{226}\text{Ra}$

Номер партии	1	2	3	4	5	6
m Ra, мг	13,90	12,43	21,62	14,50	8,20	9,75
Концентрация примесей, мкг/мл						
Ba	0,70	0,30	0,2	0,1	1,3	0,3
Ca	7,00	6,50	1,6	0,8	3,7	6
Cr	≤0,10	≤0,10	≤0,1	≤0,1	≤0,1	≤0,1
Fe	0,60	0,20	0,3	≤0,3	0,7	0,23
Ni	≤0,10	≤0,10	≤0,1	≤0,1	≤0,1	≤0,1
Pb	≤0,30	≤0,30	≤0,3	≤0,3	0,5	≤0,3
Pt	≤0,10	≤0,10	≤0,1	≤0,1	0,14	≤0,1
Общее содержание примесей, % от массы радия	2,56	2,44	0,50	0,51	3,20	2,9

Все полученные препараты  $^{226}\text{Ra}$  согласно данным атомно-эмиссионного анализа содержат нерадиоактивных металлических примесей не более 3,5 % от массы радия. В альфа и гамма спектрах присутствуют только пики, принадлежащие  $^{226}\text{Ra}$  и его дочерним продуктам распада. Химический выход радия в целевую фракцию составил 85-98%.

#### 3.4. Выделение радия из выдержанных радиевых источников

Согласно разработанной методике очистки был проведен ряд экспериментов по выделению  $^{226}\text{Ra}$  из источников гамма-излучения, изготовленных в пятидесятых годах прошлого века. Было переработано 11 источников различной конструкции с суммарным содержанием  $^{226}\text{Ra}$  ~ 0,75 г (таблица 13). Из них 8 источников был упакованы в двухслойную



оболочку, внутренняя часть которой представляла собой сплав Pt-Ir, внешняя часть – ампула из кварцевого стекла. Остальные 3 источника были упакованы в кварцевые ампулы внутри разборных пеналов из нержавеющей стали. Сведений о химическом составе активной части источников не сохранилось.

Таблица 13 – Характеристики выдержанных источников  $^{226}\text{Ra}$

Внешний вид источника	Номер	$^{226}\text{Ra}$ , мг
Металлический цилиндр, внутри кварцевая ампула с порошком	РА.14-277	0,109
Металлический цилиндр, внутри кварцевая ампула с порошком	РА.13-16	0,946
Металлический цилиндр, внутри кварцевая ампула с порошком	РА.12-14	10,5
Искривленная стеклянная ампула 8×(50-60) мм, внутри металлический цилиндр	А1-06	1,281
Ампула из оргстекла. Внутри металлический цилиндр (8-10)×20 мм	Без номера	10,1
Металлический цилиндр ~3×20 мм, возможно негерметичен.	А1-04	7,55
Металлический цилиндр ~1,5 х ~15 мм	А1-05	4,82
Кварцевая ампула 8×(50-60) мм, внутри металлический цилиндр	Б1-04	47,5

Кварцевая ампула 8×(50-60) мм, внутри металлический цилиндр	В1-03	73,84
Металлический цилиндр диаметром 6-8 мм и длиной 25-30 мм ~3×25 мм. Без маркировки.	В1-03	347
Металлический цилиндр диаметром 6-8 мм и длиной 25-30 мм ~3×25 мм. Без маркировки.	В1-04	244

По результатам анализа спилов с металлических частей определили, что оболочки источников типа РА выполнены из нержавеющей стали, остальные из сплава Pt-Ir. Стальные оболочки источников РА имели резьбовое соединение были развинчены в перчаточном боксе. Вскрытие кварцевых ампул проводилось путем раздавливания.

Во внутренних оболочках из Pt-Ir были сделаны пропилы до соприкосновения с активной частью. Растворение радия проводили длительным кипячением в 4-8 М HNO<sub>3</sub>. В случае оболочек из Pt-Ir азотной кислотой извлекалось не более половины <sup>226</sup>Ra. Для извлечения оставшегося <sup>226</sup>Ra проводили длительное кипячение в царской водке. Даже после этого неизвлеченными оставались 3-5% <sup>226</sup>Ra. Полученные растворы, кроме <sup>226</sup>Ra, содержали макроколичества Pt (~8 г/л), так же в значимых количествах присутствовали соли Ba, Ca, Fe, Cr, Ni, Si, Na, Cu, Al и других примесей.

Для отделения радия от платины, железа, хрома и других основных примесей проводили осаждение нитратов радия-свинца из 16 М азотной кислоты. Соосаждение проводили в циклическом режиме добавление-упаривание 16 М HNO<sub>3</sub>. Для сильно загрязненных растворов использовали двукратное осаждение. Такой способ осаждения нитратов позволил значительно снизить содержание примесей в осадке нитратов радия/свинца. На стадии осаждения нитратов отделяются примеси одновалентных и трехвалентных элементов, степень очистки от железа и кобальта больше 300, хрома больше 2000. Для источников, имеющих платиновую оболочку, на стадии осаждения нитратов происходила очистка от основных примесей платины. В осадок выпадают только нитраты кальция, стронция, бария и свинца. Потери радия в маточном растворе не превышали 5-10%. Затем проводили доочистку радия от примесей бария, кальция, натрия методом

катионообменной хроматографии в присутствии  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$  по ранее разработанной методике. На рис. 19 представлена схема переработки радиевых источников.



Рис. 19 - Схема переработки радиевых источников

Типичные характеристики полученных растворов очищенного радия представлены в таблице 14. По этой схеме было переработано 11 радиевых источников с суммарным содержанием радия 750 мг. Из полученного очищенного радия были изготовлены мишени для облучения.

Таблица 14 - Характеристики очищенного раствора  $^{226}\text{Ra}$

Параметр	Значение
Внешний вид	Прозрачный бесцветный раствор
V(р-ра), мл	550
Аоб ( $^{226}\text{Ra}$ ), Бк/мл	$2,98 \cdot 10^6$ Бк/мл
C(примесей), мг/л	Суммарно <14,6
Al	1,2
Ca	5,5
Cr	0,5

Cu	<0,1
Fe	0,6
Mg	1
Mn	<0,3
Ba	1,4
Ni, Pb, Pt, Ir	<1

#### 4 Изготовление и исследование образцов-имитаторов радиевой мишени

При выборе материала для облучения было решено проводить облучение радия в смеси с носителем. Сечение захвата ядрами  $^{226}\text{Ra}$  тепловых нейтронов составляет 12,8 барн, в то время как резонансный интеграл на порядок больше и составляет 280 барн. Для  $^{227}\text{Ac}$  эти значения составляют 890 барн и 1660 барн, для  $^{228}\text{Th}$  123 барн и 1014 барн соответственно. Доля резонансных нейтронов в нейтронной ловушке реактора СМ на порядок больше, чем тепловых. Поэтому при использовании  $^{226}\text{Ra}$ , разбавленного неизотопным носителем, происходит увеличение выхода продуктов активации вследствие снижения эффекта резонансного экранирования. Кроме того, использование носителя позволяет увеличить теплосъем, а также снизить потери радия, актиния и тория, которые могут произойти при внедрении атомов в оболочку мишени во время облучения. При использовании нерастворимых матриц, таких как оксид алюминия или кремния, при облучении велика вероятность внедрения радия и продуктов его активации внутрь нерастворимой матрицы, что приведет к потере как стартового радия, так и полученных актиния и тория. Так же возникают сложности с обеспечением равномерного распределения радия по объему образца. Поэтому было решено использовать для облучения матрицу, не растворимую в воде, но в тоже время растворимую в кислотах, например, оксид свинца (II). Радиевую мишень можно получить соосаждением карбонатов радия и свинца с последующим прокаливанием, что обеспечит равномерность распределения радия по всему объему мишени. Недостаток этого способа - внесение дополнительного компонента в раствор. Так как у радия и свинца разные химические свойства, то при их разделении не возникнет сложностей.

#### 4.1. Определение химического состава радиевой мишени

Для определения химического состава соединения, в котором находится радий в мишени, проведено исследование смесей  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{BaCO}_3/\text{PbCO}_3$ , прокаленных при разных температурах, методом рентгенофазового анализа. В таблице 15 представлены результаты рентгенофазового анализа образцов-имитаторов радиевой мишени.

Таблица 15 - Фазовый состав образцов-имитаторов мишени

Исходная смесь	Т прокаливания, °С	Фазовый состав, сингония
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	150	$\text{Ba}_{0,265}\text{Pb}_{0,735}(\text{NO}_3)_2$ Ромбический
	500	$\text{PbO}$ Тетрагональный $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ Кубический $\text{BaPbO}_3$ Кубический
	600	$\text{BaPbO}_3$ Кубический $\text{PbO}$ Орторомбический
	700	$\text{BaPbO}_3$ Кубический $\text{PbO}$ Орторомбический
	800	$\text{BaPbO}_3$ Кубический $\text{PbO}$ Орторомбический
$\text{BaCO}_3/\text{PbCO}_3$	150	$(\text{Ba},\text{Pb})\text{CO}_3$ Орторомбический $\text{BaCO}_3$ Куб., следовые количества
	500	$\text{Pb}_3\text{O}_4$ Тетрагональный $\text{BaPbO}_3$ Кубический $\text{BaCO}_3$ Орторомбический
	600	$\text{PbO}$ Орторомбический

		ВаРbO <sub>3</sub> Кубический
	700	ВаРbO <sub>3</sub> Кубический РbO Орторомбический
	800	РbO Орторомбический ВаРbO <sub>3</sub> Кубический

Результаты рентгенофазового анализа образцов смесей ВаСО<sub>3</sub>/РbСО<sub>3</sub>, Ва(НО<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/Рb(НО<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, прокаленных при 150 °С, свидетельствуют об образовании одной фазы (Ва,Рb)СО<sub>3</sub> и Ва<sub>0.265</sub>Рb<sub>0.735</sub>(НО<sub>3</sub>)<sub>2</sub> соответственно.

Согласно полученным экспериментальным данным при прокаливании как смеси нитратов, так и смеси карбонатов бария и свинца при температуре выше 500 °С барий образует соединение ВаРbO<sub>3</sub>. Литературные данные также говорят об образовании метаплюмбата бария ВаРbO<sub>3</sub> со структурой псевдокубического перовскита при прокаливании смесей ВаСО<sub>3</sub> и РbСО<sub>3</sub>, Ва(НО<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и Рb(НО<sub>3</sub>)<sub>2</sub> при температуре выше 550°С. Образование плюмбата бария ВаРbO<sub>3</sub> при прокаливании смеси карбонатов бария и свинца протекает после разложения карбоната бария. Вероятнее всего реакция протекает в твердом растворе ВаО-РbО.

#### 4.2. Исследование равномерности распределения радия по объему мишени

Так как радий в мишени разбавлен неизотопным носителем, то важна равномерность его распределения по объему мишени, чтобы избежать локальных перегревов с последующим повышением давления в облучательном устройстве и возможной разгерметизации капсулы. Характер распределения компонентов изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием имитатора радия - бария. Для исследования равномерности распределения бария в матрице из оксида свинца проводили элементный анализ как в точке, так и на площади образца, результаты представлены в таблицах в приложении Б. Микроструктуры препаратов, полученные методом растровой электронной микроскопии, представлены на рис. 20-21.

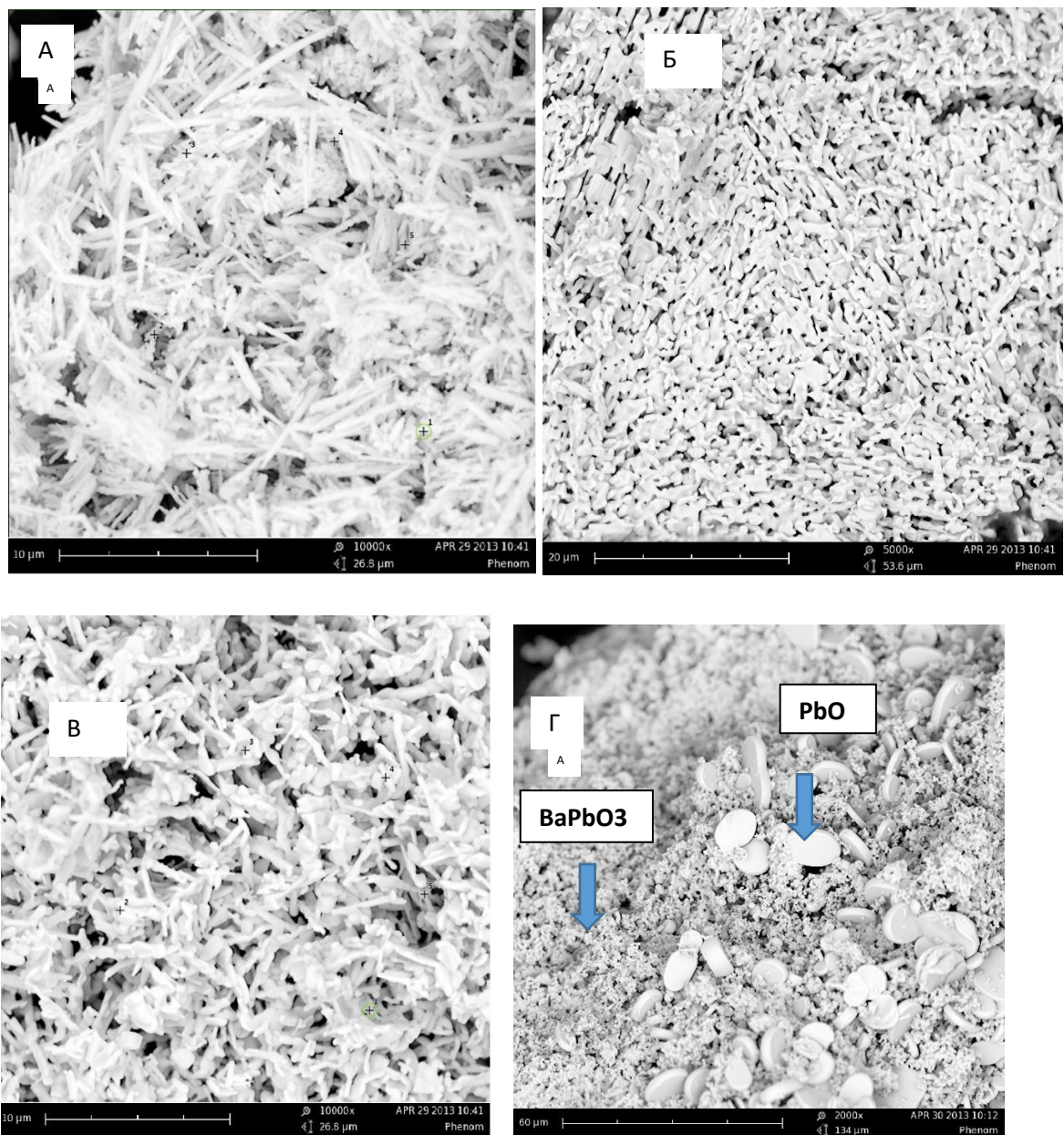


Рис. 20 - Изображение, полученное методом РЭМ, образцов смеси  $\text{BaCO}_3/\text{PbCO}_3$ , прокаленных при  $150^\circ\text{C}$  (А),  $500^\circ\text{C}$  (Б),  $600^\circ\text{C}$  (В) и  $800^\circ\text{C}$  (Г).

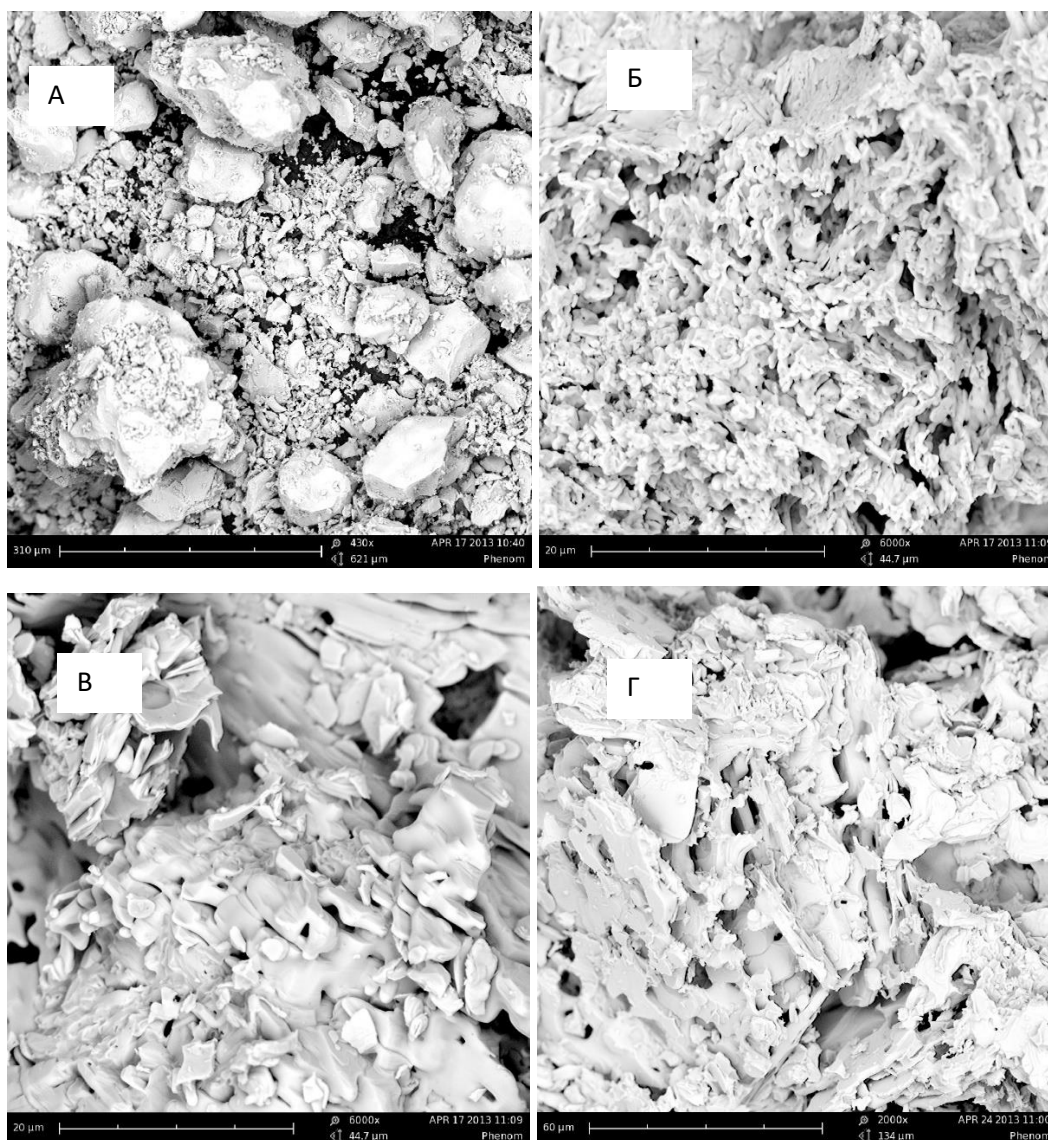


Рис. 21 - Изображение, полученное методом РЭМ, образцов смеси  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , прокаленных при 150°C (А) 500°C (Б) 600 °С (В) и 800°C (Г).

Согласно полученным экспериментальным данным прокаливание образцов  $\text{BaCO}_3/\text{PbCO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  при температурах до 800°C не нарушает равномерности распределения бария по объему образца. Прокаливание образцов при температурах близких к температуре плавления оксида свинца (886°C) незначительно изменяет характер распределения компонентов, зерна оксида свинца принимают преимущественно округлую форму, что хорошо просматривается на рис.20 Г и 21 Г. Вероятно, это связано с увеличением подвижности ионов в связи с приближением к температуре плавления оксида свинца.



Синтез стартового материала для облучения необходимо проводить совместным прокаливанием смесей  $\text{RaCO}_3/\text{PbCO}_3$  или  $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  во избежание потери равномерности распределения радия по объему образца при температуре 600-700°C.

### 4.3. Синтез пюмбата радия

По литературным, а также полученным выше экспериментальным данным при совместном прокаливании смеси карбонатов и нитратов бария и свинца происходит образование пюмбата бария. Есть предположение, что радий также способен образовывать смешанные оксиды при совместном прокаливании солей. В рамках работы был проведен синтез пюмбата радия путем совместного прокаливании солей  $\text{RaCO}_3/\text{PbCO}_3$  и  $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

Было проведено 3 эксперимента с использованием весовых количеств  $^{226}\text{Ra}$ . В первом синтез проводили из смеси  $\text{RaCO}_3/\text{PbCO}_3$  в тигле из нержавеющей стали, во втором из смеси  $\text{RaCO}_3/\text{PbCO}_3$  в тигле из платины, в третьем из смеси  $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  на подложке из металлического никеля. В первом и втором экспериментах рентгенофазовый анализ образцов проводили фотометодом (камера Дебая КРУ-114, медное излучение, Ni-фильтр) на рентгеновском аппарате ИРИС. В третьем случае - с использованием дифрактометра ДРОН-7-Mythen. В таблице 16 представлены условия синтеза и результаты рентгенофазового анализа образцов пюмбата радия.

Таблица 16 - Условия синтеза и результаты рентгенофазового анализа образцов пюмбата радия

Состав	Условия прокаливания	Результаты рентгенофазового анализа
2,0 мг $\text{RaCO}_3$ 5,0 мг $\text{PbCO}_3$	800 °C 8 ч Тигель из нержавеющей стали	1) Фаза типа $\text{ABO}_3$ , куб., типа перовскита ПКР = $4,301 \pm 0,001 \text{ \AA}$ , интерпретирована как $\text{RaPbO}_3$ 2) $\text{BaCrO}_4$
2,9 мг $\text{RaCO}_3$	800 °C	1) $\text{Pt}_{(\text{мет})}$ 2) Фаза типа $\text{ABO}_3$ , куб., типа

<p>4,6 мг <math>\text{PbCO}_3</math></p> <p>Ra:Pb = 1:1,66</p>	<p>20 ч</p> <p>Платиновый тигель.</p>	<p>перовскита ПКР = <math>4,305 \pm 0,002 \text{ \AA}</math></p> <p>интерпретирована как <math>\text{RaPbO}_3</math></p> <p>3) Фаза <math>\text{A}'\text{B}'\text{O}_3</math> гексагон., типа перовскита, интерпретирована как <math>\text{RaPtO}_3</math></p> <p>4) Возможно присутствие фаз, близких по составу к <math>\text{Ra}_2\text{PbO}_4</math>, <math>\text{Ra}_3\text{Pb}_2\text{O}_7</math>, <math>\text{Ra}_4\text{Pb}_3\text{O}_{10}</math>.</p>
<p>4,0 мг <math>\text{Ra}(\text{NO}_3)_2</math></p> <p>9,6 мг <math>\text{Pb}(\text{NO}_3)_2</math></p>	<p>800 °C</p> <p>7 ч</p> <p>Подложка из никеля</p>	<p>1) Фаза типа <math>\text{ABO}_3</math>, куб., типа перовскита</p> <p>ПКР = <math>4,313 \pm 0,001 \text{ \AA}</math> ,</p> <p>интерпретирована как <math>\text{RaPbO}_3</math></p> <p>Ni, кубический</p> <p>PbO, орторомбический</p> <p>NiO, кубический - следы</p>

Полученные экспериментальные данные говорят об образовании плюмбата радия состава  $\text{RaPbO}_3$ , имеющего структуру кубического перовскита, при совместном прокаливании на воздухе как смеси карбонатов, так и смеси нитратов радия и свинца.

Стоит отметить, что при прокаливании карбоната радия в тигле из нержавеющей стали второй по интенсивности набор рефлексов имеет характер дифракционных отражений близкий к хромату радия  $\text{BaCrO}_4$ . Вероятно образование хромата бария (барий как примесь радия) является результатом взаимодействия солей радия с материалом тигля.

При синтезе в платиновом тигле была обнаружена фаза гексагонального перовскита  $\text{A}'\text{B}'\text{O}_3$ , которая была интерпретирована как  $\text{RaPtO}_{(3-x)}$ . Обычно платинаты щелочноземельных элементов получают прокаливанием оксидов платины с карбонатами или оксидами соответствующих элементов, либо платинового порошка с пероксидами металлов [113]. Вероятнее всего образование платинатов в данной системе происходит через промежуточную стадию образования пероксидов  $\text{BaO}_2$  и  $\text{RaO}_2$  соответственно. Проведенные

ранее эксперименты по прокаливанию нитрата бария в платиновом тигле говорят об образовании платината бария состава  $\text{BaPtO}_3$  при температуре  $980^\circ\text{C}$ , тогда как образование платината радия в более мягких условиях ( $800^\circ\text{C}$ ) можно объяснить большей устойчивостью пероксида радия.

Рентгенограмма препарата, полученного прокаливанием смеси  $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  на подложке из металлического никеля, представлена на рис. 22.

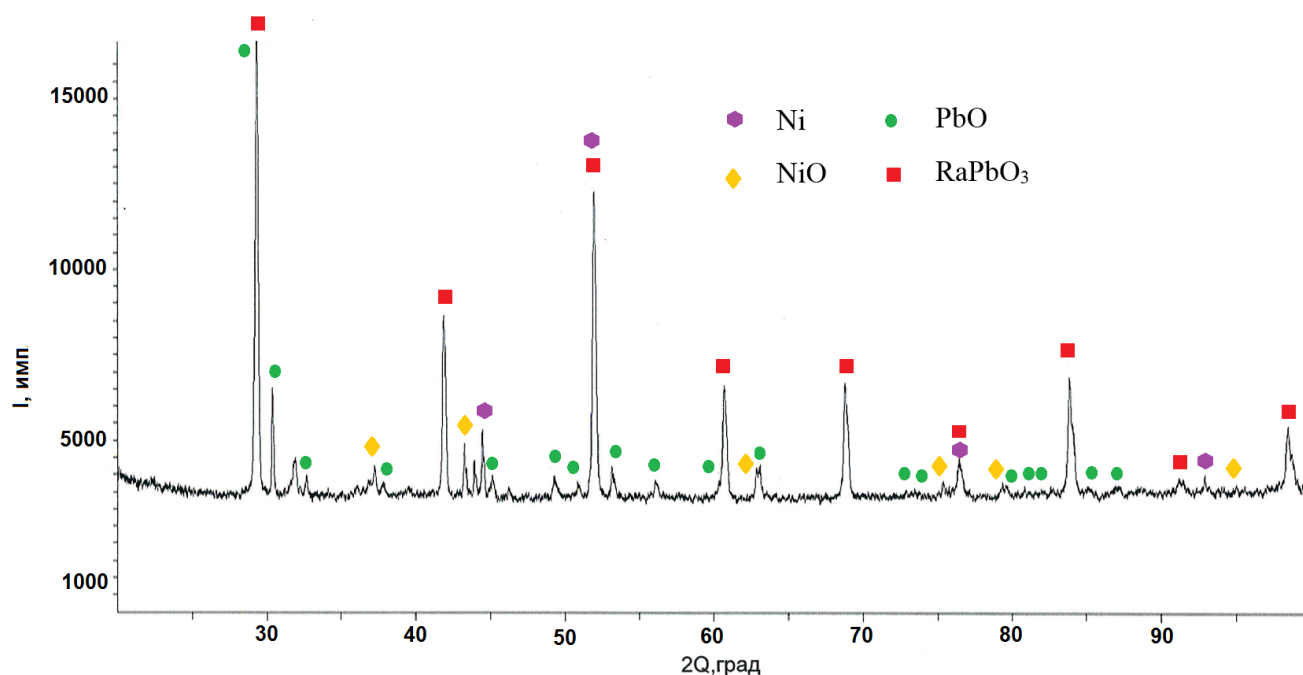


Рис. 22 - Рентгенограмма препарата, полученного прокаливанием смеси  $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

В таблице 17 представлены результаты расчета межплоскостных расстояний для фазы  $\text{RaPbO}_3$ .

Таблица 17 - Результаты расчета межплоскостных расстояний и индцирование рефлексов фазы RaPbO<sub>3</sub> (прокаливание смеси Ra(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

№ линии	Интенсивность, %	2θ экспериментальная, град	d экспериментальная, Å	d расч Å,	hkl
1	100	29,26	3,050	3,050	110
2	48	41,85	2,157	2,157	200
3	85	51,88	1,761	1,761	211
4	34	60,68	1,525	1,525	220
5	36	68,77	1,364	1,364	310
6	9	76,39	1,246	1,245	222
7	38	83,85	1,153	1,153	321

Таким образом, на основании данных трех экспериментов было впервые синтезировано и охарактеризовано рентгенографически новое соединение радия RaPbO<sub>3</sub>, которое получено при совместном прокаливании RaCO<sub>3</sub>/PbCO<sub>3</sub> и Ra(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. На рис.23 представлена структура кубического перовскита RaPbO<sub>3</sub>. Параметр кристаллической решетки плумбата радия (a=4,306 Å среднее значение по трем экспериментам) оказался несколько выше, чем у плумбата бария (a=4,265 Å), что естественно, учитывая больший ионный радиус радия (r=1,70 Å) по сравнению с ионным радиусом бария (r=1,61 Å) при kч=12. Для нового соединения была рассчитана теоретическая плотность исходя и того, что в каждой элементарной ячейке кубического перовскита содержится одна формульная единица RaPbO<sub>3</sub>. Рентгеновская плотность плумбата радия, вычисленная по формуле

$$\rho = \frac{m_{(\text{эл.яч})}}{V_{(\text{эл.яч})}} = \frac{M(\text{RaPbO}_3)}{N_a * a^3} = 10,004 \text{ г/см}^3.$$

При расчете плотности был взят параметр кристаллической решетки  $4,306 \text{ \AA}$ , равный среднему из трех экспериментов.

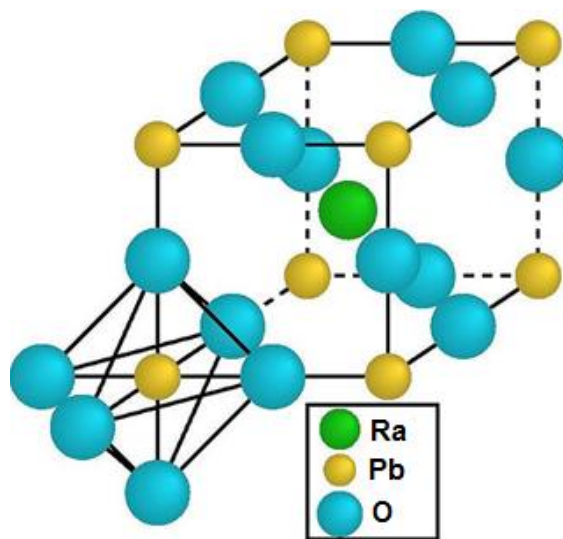


Рис.23 - Структура кубического перовскита  $\text{RaPbO}_3$ .

## 5 Моделирование условий облучения и расчетные оценки выходов

### Обоснование безопасности облучения радиевых мишеней

Для обоснования безопасности облучения радиевой мишени были проведены расчеты, показывающие разогрев ампулы, содержащей 1 г оксида свинца и 50 мг  $^{226}\text{Ra}$ , при реакторном облучении. Расчетный анализ режима охлаждения элементов конструкции ампулы для облучения радия при работе реактора на мощности проводился в 3-х мерной геометрии с использованием расчетного блока Flow Simulation пакета Solid Works (SW/FS). Значения радиационного энерговыделения в материалах определены по результатам нейтронно-физического расчета. Принятые исходные данные для расчета представлены в таблице 18.

Таблица 18 – Исходные данные для расчета тепловыделения в ампуле при облучении мишени, содержащей 50 мг  $^{226}\text{Ra}$ .

Параметр	Значение
$D_{\text{яч}}$	13 мм
Давление теплоносителя	4,9 МПа
Температура на входе	50 °С
Расход теплоносителя через облучательные ячейки	13,89 кг/с
Расход теплоносителя через ячейку	0,51 кг/с
Материал оболочки ампулы	сталь 12Х18Н10Т
Коэффициент теплопроводности материала оболочки ампулы	16,75 Вт/м К
Коэффициент теплопроводности стартового порошка, содержащего $^{226}\text{Ra}$	1,0 Вт/м К

Результаты расчетов, приведенные на рис.24, свидетельствуют о том, что максимальная температура в облучаемой мишени не превышает значения 600°С, что менее температуры плавления оксида свинца – 886°С (при атмосферном давлении).

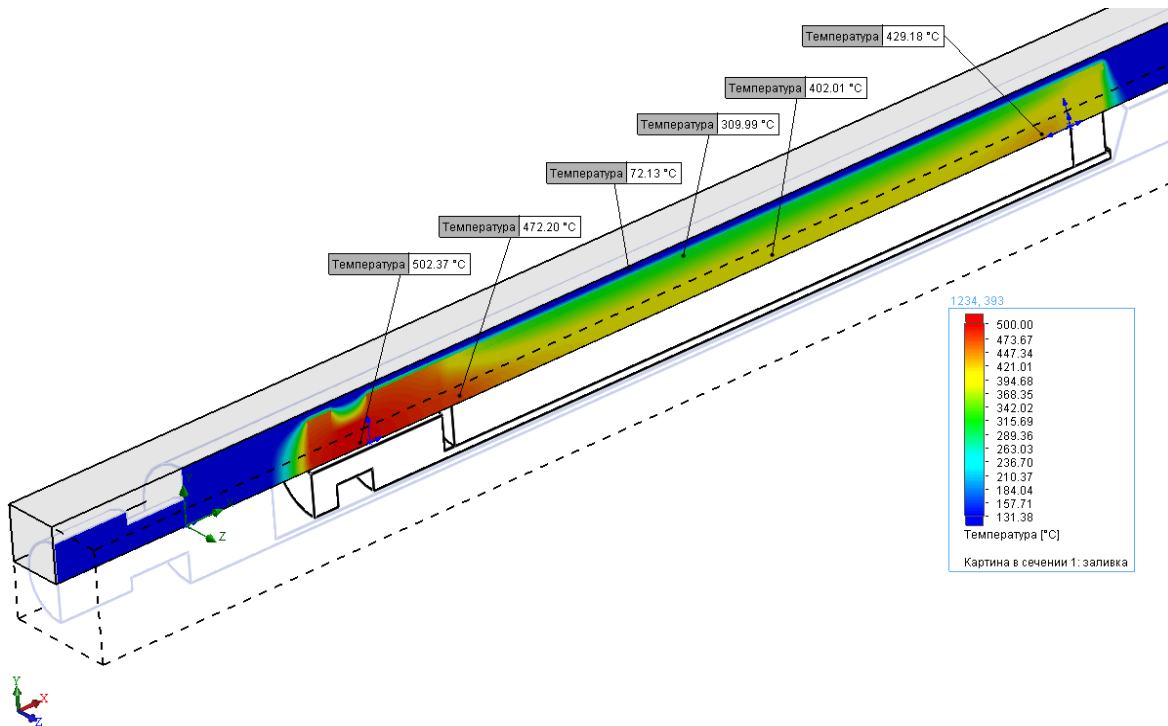


Рис.24 - Распределение температуры внутри ампулы при облучении.

В результате проведенных расчетов можно сделать следующие выводы:

- отсутствуют подкипания теплоносителя на оболочке ампулы во время облучения;
- не произойдет расплавления или разрушения конструкционных элементов ампулы и стартового материала во время облучения (максимальная температура  $\sim 620$  °C меньше температуры плавления и разложения карбоната радия и оксида свинца).
- после облучения и выдержки в течение полугода максимальная температура ампулы не превысит 40°C. При этом давление гелия – менее 0,7 атм., полное давление газов внутри ампулы не превысит 1,7 атм.

### Расчетные оценки выходов радионуклидов при облучении $^{226}\text{Ra}$

Облучение радия проводили в реакторе СМ-3. Реактор СМ является высокопоточным исследовательским реактором корпусного типа с легководным теплоносителем и бериллиевым отражателем. В конструкции реактора СМ реализована схема получения высокой плотности потока тепловых нейтронов в замедляющей водяной ловушке, расположенной в центре активной зоны с жестким спектром нейтронов. Картограмма реактора СМ представлена на рис.25.

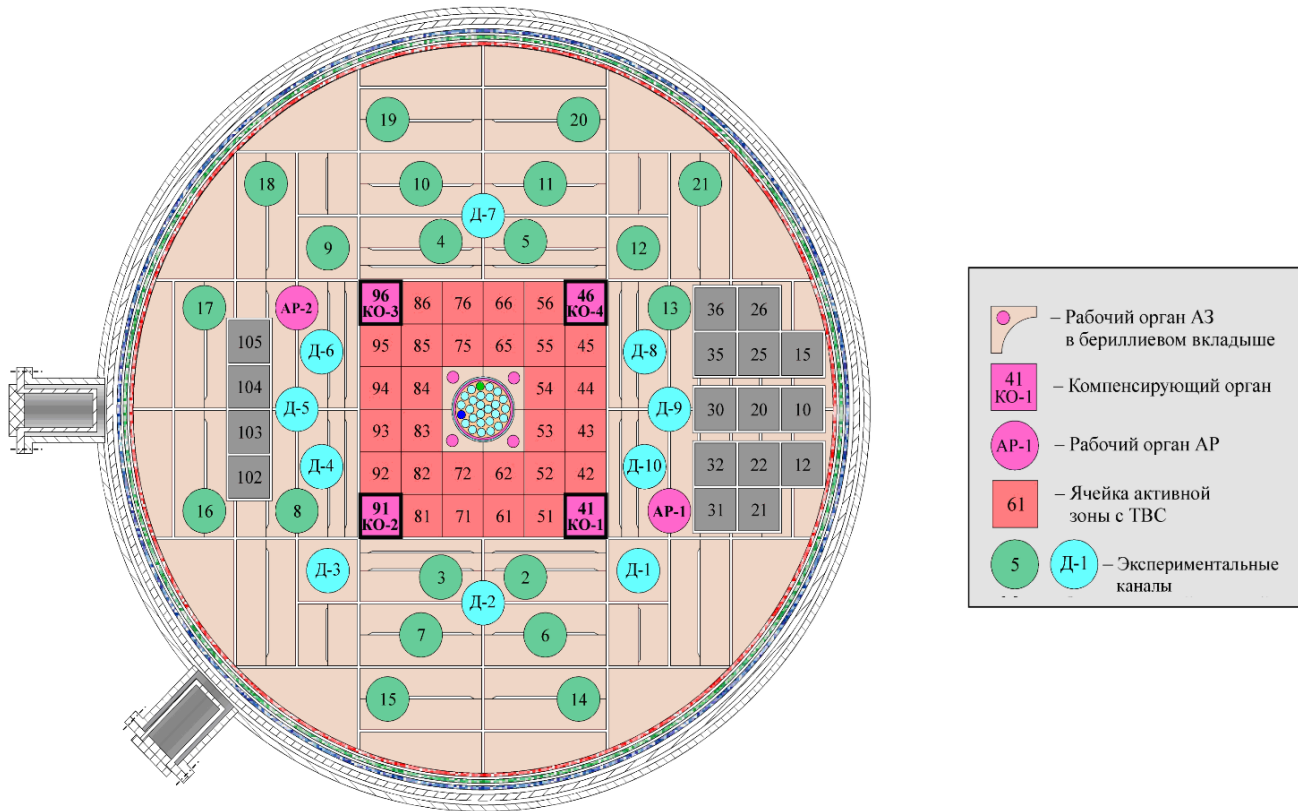


Рис.25 - Картограмма реактора СМ.

Расчет плотности потока нейтронов проводили в программе MCNP [114] с заданием фактической загрузки экспериментальных каналов реактора. При расчете флюенса нейтронов использовался реальный график работы реактора, учитывающий плавный вывод на мощность, а так же остановки в процессе облучения для перегрузок топлива.

На рис. 26 представлен фрагмент моделируемой цепочки трансмутации.

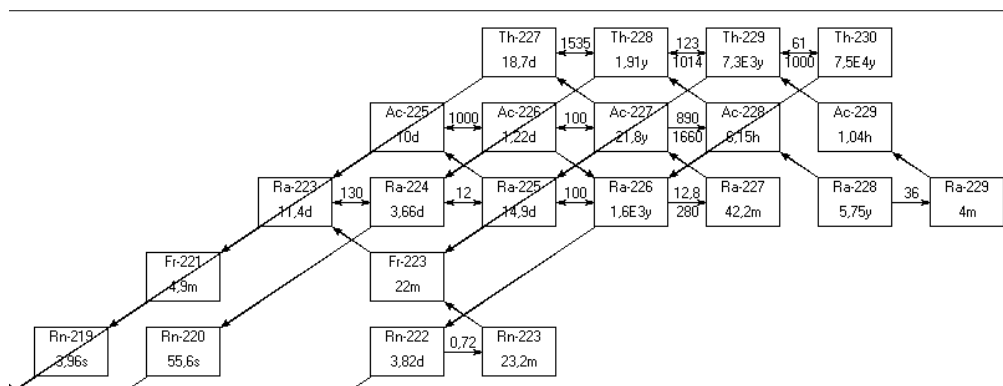


Рис.26 - Фрагмент моделируемой цепочки трансмутации.



Моделирование трансмутации нуклидов производили с использованием комплекса программ ORIP\_XXI [115], разработанной для планирования производства радионуклидной продукции. Результаты расчётов активностей радионуклидных мишеней-накопителей, практически, ежемесячно сравниваются с измеренными значениями, как при паспортизации перед отправкой изотопов Заказчикам, так и измерениями, проводимыми у Заказчиков радионуклидной продукции. Отсутствие рекламаций свидетельствует об адекватности используемой методики. Комплекс программ включает в себя электронную базу ядерно-физических данных NKE, программу автоматического нахождения цепочек образования нуклидов ChainFinder и программу расчета кинетики образования нуклидов ChainSolver. В расчетах показателей трансмутации учитывался нестационарный эффект самоэкранирования резонансов сечения поглощения изотопов цепочки. Главное приближение, принимаемое при расчете трансмутации – предположение об отсутствии влияния изменений состава облучаемого материала на характеристики режимов работы реактора как источника нейтронов.

При расчетах было использовано трёхгрупповое энергетическое представление для сечений нейтронно-ядерных реакций и плотностей потока нейтронов. В трёх-групповом приближении предлагается модель трансмутации изотопов при облучении нейтронами в виде следующей системы однородных дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned}
 \frac{dx_i}{dt} = & -\lambda_i x_i + \sum_{j=1}^n d_{ji} \lambda_j x_j + \\
 & + [-\sigma_i x_i + \sum_{j=1}^n \sigma_{ji} x_j] k^D(x_1, \dots, x_n) \Phi_{th} + \\
 & + [-RI_i k_i^{SSK}(x_i) x_i + \sum_{j=1}^n RI_j k_j^{SSK}(x_j) x_j] \Phi_r + \\
 & + [-\sigma_i^f x_i + \sum_{j=1}^n \sigma_{ji}^f x_j] \Phi_f
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

$$x_i(t) \Big|_{t=0} = x_i^0$$

где  $x_i(t)$  – объёмная ядерная плотность  $i$ -го изотопа цепочки ( $i = 1, \dots, n$ );

$\lambda_i$  – постоянная радиоактивного распада  $i$ -го изотопа;

$d_{ji}$  – доля радиоактивных распадов ядер в  $j$ -ом состоянии, приводящих к образованию ядер в  $i$ -ом состоянии;

$\Phi_{th}, \Phi_r, \Phi_f$  – плотность потока тепловых, резонансных и быстрых нейтронов соответственно;

$\sigma_i$  – полное сечение ядерных реакций, вызванных тепловыми нейтронами, приводящих к исчезновению  $i$ -го изотопа;

$\sigma_{ji}$  – сечение ядерных реакций, вызванных тепловыми нейтронами, приводящих к образованию  $i$ -го изотопа из  $j$ -го;

$k^D$  – коэффициент депрессии потока тепловых нейтронов;

$RI_i$  – резонансный интеграл "бесконечного разбавления" (см. ниже) для нейтронных реакций, приводящих к исчезновению  $i$ -го изотопа;

$RI_{ji}$  – резонансный интеграл "бесконечного разбавления" реакций, приводящих к возникновению  $i$ -го изотопа из  $j$ -го;

$k_i^{SSK}$  – коэффициент резонансного самоэкранирования ядер  $i$ -го изотопа;  $\sigma_i^f$  – полное сечение реакций ядер  $i$ -го изотопа с быстрыми нейтронами, приводящих к его исчезновению;

$\sigma_{ji}^f$  – сечение нейтронной реакции, приводящей к образованию  $i$ -го изотопа при взаимодействии быстрых нейтронов с  $j$ -ым нуклидом.

Важной чертой программного комплекса является возможность учёта нелинейных эффектов при моделировании трансмутации изотопов. В (2.1) нелинейность вводится в

коэффициенты линейных уравнений – коэффициент депрессии тепловых нейтронов  $k^D$  и коэффициент резонансного самоэкранирования  $k_i^{SSK}$ . При этом  $k^D$  зависит от ядерных концентраций всех нуклидов цепочки, а  $k_i^{SSK}$  для каждого изотопа – только от его ядерной концентрации.

Для решения практических задач моделирования трансмутации, обычно, необходимо найти все возможные цепочки, в том числе, малозначительные с точки зрения производства целевого нуклида, но в то же время существенные для появления примесей. Поэтому в разработанном комплексе программ используются алгоритмы "поиск в ширину" и "поиск в глубину" [116] с возможностью выбора типов производящих реакций и ограничением максимального количества шагов для поиска цепочек, реализующихся при облучении нуклидов нейтронами.

Для нахождения решения задачи Коши в случае моделирования трансмутации ядер в программном комплексе ORIP\_XXI используются четыре различных алгоритма: LSODA[117], VODE[118], RADAU[119], МEBDF[120].

Для расчета использовались ядерные константы, содержащиеся в базе данных Nuclide Explorer. База данных программы Nuclide Explorer содержит:

- а) информацию об элементах (средняя масса, плотность, сечения нейтронов);
- б) свойства ядерных стабильных/метастабильных состояний (выход при распаде и энергии частиц);
- в) информация о распаде  $\alpha$  -,  $\beta$  -,  $\gamma$  -, электронного, позитронного излучения (спектры и линии);
- г) выход продуктов деления (для делящихся нуклидов);
- д) поперечные сечения тепловых нейтронов и резонансные интегралы (захват и деление);
- е) средние пороговые сечения нейтронных реакций деления для (n,p), (n, $\alpha$ ), (n,2 n), (n,n') и (n,  $\gamma$ ) реакций.

Программа содержит данные о более чем 3000 нуклидах (примерно 3700 основных и метастабильных состояний). Большая часть данных получена через Интернет (ORNL, BNL, RSICC, IAEA), а также из используемых наборов констант расчетных кодов.

Численные значения сечений ядерных реакций, используемых для расчетов, приведены в таблице 19.

Таблица 19 - Значения сечений ядерных реакций, которые использовались для расчета выходов продуктов активации радия.

Нуклид	T <sub>1/2</sub> , с	Сечения захвата, барн			Сечения деления, барн			Другие реакции, барн		G-фактор
		тепл.	резон. инт.	быстр.	тепл.	резон. инт.	быстр.	(n,2n)	n,n'	
<sup>224</sup> Ra	3,16·10 <sup>5</sup>	12	-	0,03116	-	-	-	0,02472	2,001	1
<sup>225</sup> Ra	1,29·10 <sup>6</sup>	100	-	-	-	-	-	-	2,176	0,9995
<sup>226</sup> Ra	5,05·10 <sup>10</sup>	12,8	280	-	5,00·10 <sup>-5</sup>	-	-	-	1,936	1,0656
<sup>227</sup> Ra	2532	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<sup>228</sup> Ra	1,81·10 <sup>8</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<sup>229</sup> Ra	2,40·10 <sup>2</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<sup>225</sup> Ac	8,64·10 <sup>5</sup>	1000	-	0,166	-	-	-	0,02146	2,155	1
<sup>226</sup> Ac	1,06·10 <sup>5</sup>	100	-	0,1666	-	-	-	0,05255	2,141	1,0001
<sup>227</sup> Ac	6,87·10 <sup>8</sup>	890	1660	0,00348	0,00029	-	-	0,02342	2,284	1,1551
<sup>228</sup> Ac	22140	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<sup>229</sup> Ac	3762	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<sup>227</sup> Th	1,62·10 <sup>6</sup>	1535	-	0,192	202	-	0,479	0,03845	1,653	1

$^{228}\text{Th}$	$6,03 \cdot 10^7$	123	1014	0,07949	0,3	-	0,1059	$7,688 \cdot 10^{-3}$	1,936	1,0035
$^{229}\text{Th}$	$2,31 \cdot 10^{11}$	61	1000	0,2046	30,8	466	0,4799	0,04879	1,738	1,0436
$^{230}\text{Th}$	$2,38 \cdot 10^{12}$	23	1007	0,08852	0,0012		0,1631	0,01066	1,907	1,017
$^{231}\text{Th}$	91872	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Отсутствие надежных данных по нейтронным сечениям для многих нуклидов (в основном, короткоживущих) практически не влияет на корректность расчета выходов продуктов активации, так как в большинстве случаев скорость трансмутации таких нуклидов мала по сравнению со скоростью радиоактивного распада.

При выборе материала для облучения было решено проводить облучение радия в смеси с носителем. Моделирования ядерных превращений при облучении нейтронами, выполненные с помощью программы ChainSolver показали несомненное преимущество облучения мишени с оксидом свинца по сравнению с компактными образцами радия. Для неразбавленного  $\text{RaCO}_3$  концентрация ядер  $^{226}\text{Ra}$  составляет  $\sim 1 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ , что соответствует значению коэффициента резонансного самоэкранирования  $\sim 0,25$ . Для использованной смеси концентрация ядер  $^{226}\text{Ra}$  составляет  $\sim 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , в этих условиях резонансное самоэкранирование практически не влияет на выход продуктов активации (коэффициент резонансного самоэкранирования  $\sim 0,99$ ). Таким образом, при облучении композитных мишеней скорость производящей реакции  $^{226}\text{Ra}(n,\gamma)^{227}\text{Ra}$  на резонансных нейтронах примерно в четыре ( $0,99/0,25$ ) раза больше. Полная скорость реакции, определяемая как сумма скорости на тепловых нейтронах плюс скорость на резонансных нейтронах, даст выигрыш примерно в 40%. Согласно расчетам, при облучении свинца не происходит накопления долгоживущих радиоактивных примесей.

На рис. 27 представлена зависимость коэффициента резонансного самоэкранирования от концентрации ядер  $^{226}\text{Ra}$ .

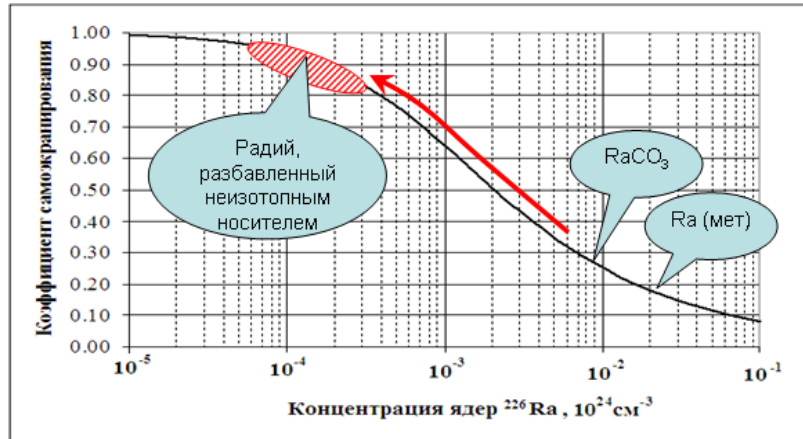


Рис.27 - Зависимость коэффициента резонансного самоэкранирования от концентрации ядер  $^{226}\text{Ra}$ .

Расчёты кинетики накопления радионуклидов цепочки трансмутации показали, что при облучении  $^{226}\text{Ra}$  в нейтронной ловушке реактора СМ в течение одной кампании (20 эфф. сут) можно получить до 81,4 ГБк (2,2 Ки)  $^{227}\text{Ac}$  и 1,3 ТБк (36 Ки)  $^{228}\text{Th}$  на грамм  $^{226}\text{Ra}$ . Полученные кривые накопления представлены на рис.28.

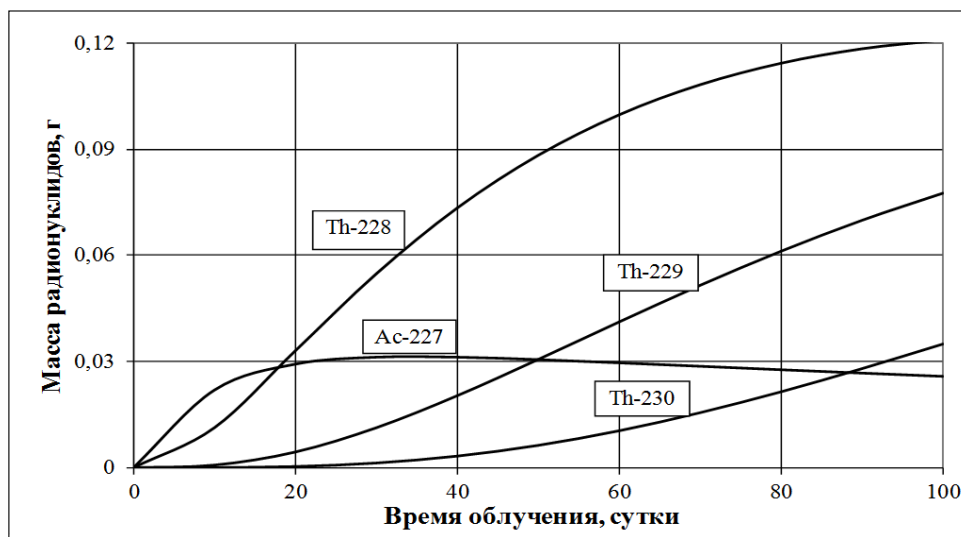


Рис. 28 - Выходы радионуклидов при облучении 1 г  $^{226}\text{Ra}$  в нейтронной ловушке реактора СМ.

Количество нарабатываемого за одну кампанию реактора СМ-3  $^{229}\text{Th}$  составляет всего 63 МБк /г  $^{226}\text{Ra}$  (1,7 мКи). Повысить выход  $^{229}\text{Th}$  можно за счёт увеличения времени облучения. Но такое увеличение при облучении граммowego количества радия может привести к превышению допустимых значений энерговыделения и газового давления в

мишенях вследствие накопления альфа-излучающих радионуклидов — в основном короткоживущих дочерних продуктов распада  $^{228}\text{Th}$ . На рис. 29 представлена зависимость удельного энерговыделения и давления гелия, приведённого к нормальным условиям, от времени облучения.

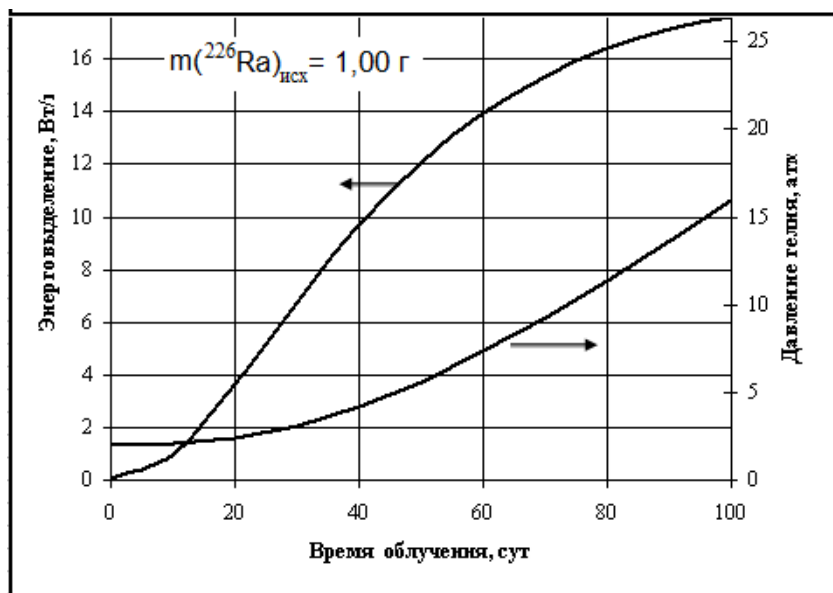


Рис.29 - Зависимость удельного энерговыделения и давления гелия, приведённого к нормальным условиям, от времени облучения.

## 6 Изготовление, облучение и радиохимическая переработка радиевых мишеней, определение выходов продуктов активации радия

### 6.1. Изготовление мишеней

В рамках работы было изготовлено и облучено пять опытных радий-свинцовых мишеней с содержанием  $^{226}\text{Ra}$  от 2,5 до 43,4 мг. Очистку радия проводили хроматографическим методом на сорбенте BioRad AG 50x8 в присутствии  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$ . Содержание неактивных примесей в препарате радия при изготовлении первой опытной мишени не проводилось. Согласно результатам атомно-эмиссионного анализа содержание примесей в очищенных фракциях радия для изготовления мишеней не превышало 10% от массы  $^{226}\text{Ra}$ . В таблице 20 представлены характеристики стартового материала.

Таблица 20 – Характеристики стартовых мишеней до облучения.

Номер мишени	1	2	3	4	5
масса PbO, мг	1000	970	933	950	925
масса <sup>226</sup> Ra, мг	2,5	5,34	42,53	42,34	43,4
Содержание неактивных примесей, мкг					
Al		190	≤230	545	
Ca		470	1060	1362,5	1710
Cr		90	≤100	272,5	171
Cu		≤20	≤20	54,5	0
Fe		190	≤120	545	513
Mg		≤60	≤190	163,5	57
Mn		≤60	60	163,5	57
Ba		≤60	270	163,5	570
Pt		≤190	≤190	545	0
Ir		≤190	≤190	545	0
Sb					57
Ni		190	≤190	545	171
Отношение активности примесных радионуклидов к активности <sup>226</sup> Ra	≤0,5%	≤0,5%	≤0,5%	≤0,5%	8,1% ( <sup>223,228</sup> Ra)

На рис.30 и 31 представлены альфа и гамма-спектры полученных образцов очищенного радия до облучения. На спектрах присутствуют только пики, соответствующие, <sup>226</sup>Ra и его дочерним продуктам распада, что говорит об изотопной чистоте радия (мишени 1-4).



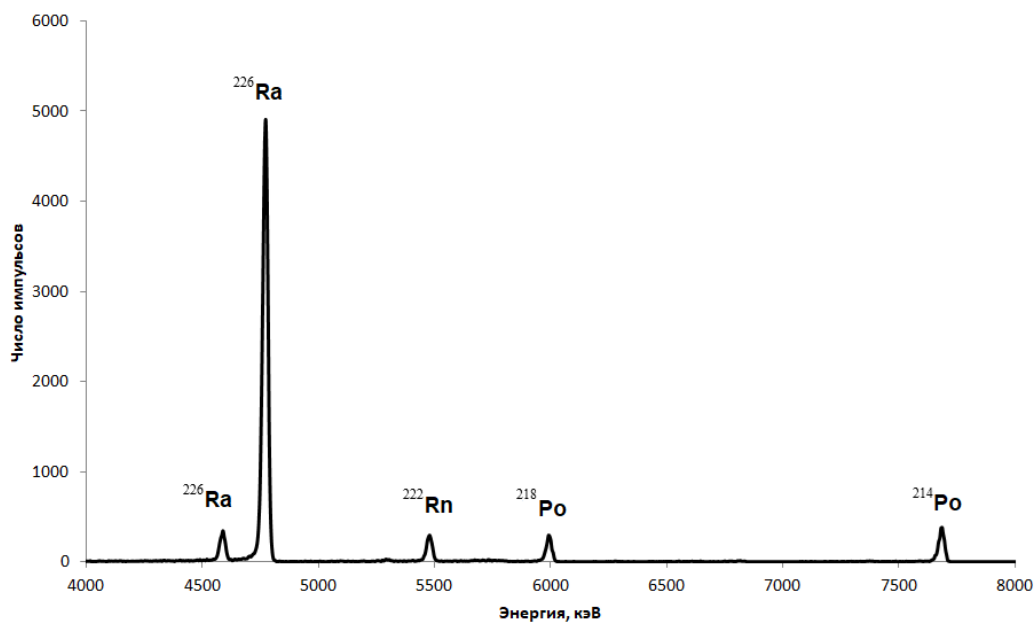


Рис.31 - Альфа-спектр препарата  $^{226}\text{Ra}$  до облучения (вторая мишень).

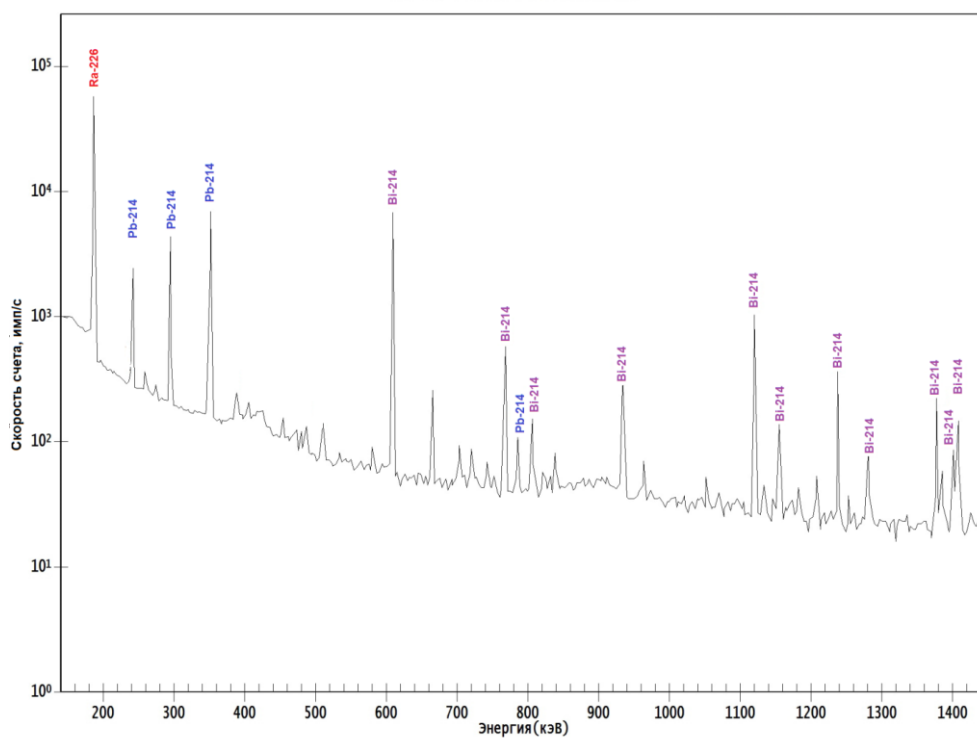


Рис.32 - Гамма-спектр препарата  $^{226}\text{Ra}$  до облучения (вторая мишень).

Для первого и второго облучения радиевую мишень получали совместным осаждением  $\text{RaCO}_3/\text{PbCO}_3$  с последующим прокаливанием при температуре  $600^\circ\text{C}$ . Третью и последующие стартовые материалы получали совместным осаждением  $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  из

16 М  $\text{HNO}_3$  с последующим фильтрованием осадка через специальный фильтр-патрон с последующим просушиванием и прокаливанием при  $600^\circ\text{C}$ . Облучение первой мишени проводили в кварцевой капсуле (рис.5), второй – в графитовой капсуле (рис.6). В рамках работы для третьего и последующих облучений была разработана конструкция оболочки радиевой мишени из нержавеющей стали (рис.7). Материал мишени представляет собой порошок  $\text{PbO/RaPbO}_3$ , который необходимо перенести в облучательную ампулу. Эта операция является небезопасной и неизбежно приведет к образованию радиоактивных аэрозолей. Одним из решений проблемы пыления является полное исключение стадии пересыпки радиоактивных порошков и заменой ее на фильтрацию суспензии  $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  в концентрированной азотной кислоте (так как  $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  малорастворимы в азотной кислоте высоких концентраций) с последующим высушиванием и прокаливанием солей. Такой способ упаковки мишени гарантирует равномерное распределение радия по всему объему мишени.

Внутренняя оболочка мишени (фильтр-патрон) выполнена в виде отрезка трубки, в котором нижнее отверстие закрыто пористым фильтрующим материалом. Заполнение внутренней оболочки стартовым радиоактивным материалом производится путем фильтрации суспензии  $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  под разрежением. Данная операция в отличие от пересыпания порошков не приводит к образованию радиоактивных аэрозолей и требует более простого аппаратного оформления, особенно при работе в радиационно-защитных камерах с использованием манипуляторов.

Далее порошок высокоактивного стартового материала внутри фильтр-патрона высушивают и прокаливают при температуре  $600^\circ\text{C}$ . Фильтр-патрон закрывают пробкой и помещают внутрь внешней оболочки (ампулы). Ампулу закрывают пробкой и герметизируют сваркой. Указанная конструкция реакторной мишени обеспечивает отсутствие загрязненности радиоактивными веществами наружных поверхностей внешней оболочки, что в свою очередь исключает возможность загрязнения дорогостоящего оборудования, используемого для герметизации реакторных мишеней. Герметизация внутренней оболочки не проводится, что позволяет механически извлечь пробку фильтр-патрона после облучения мишени. Кроме того, в пробке предусмотрено специальное отверстие для выхода газообразных продуктов, образующихся в стартовом материале, в свободный внутренний объем ампулы. Таким образом, если облучение в реакторе приводит к повышению избыточного давления внутри реакторной мишени, выход газообразных

продуктов происходит при вскрытии внешней, а не внутренней оболочки. Наличие в пробке фильтрующего элемента отверстия предотвращает выход радиоактивных аэрозолей вместе с газообразными продуктами при вскрытии.

Таким образом, основные преимущества используемой мишени следующие:

1. Уменьшение механических потерь стартового материала при изготовлении реакторной мишени путем использования фильтр-патрона в качестве фильтра при выделении стартового материала из суспензии, в качестве тигля при прокаливании стартового материала и в качестве внутренней оболочки мишени при облучении.

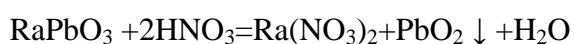
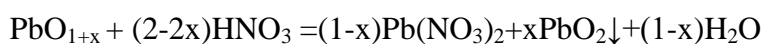
2. Повышение безопасности при изготовлении мишеней с использованием радиоактивных стартовых материалов за счет отсутствия операций, связанных с пересыпанием радиоактивных порошков, и приводящих к образованию большого количества радиоактивных аэрозолей.

3. Повышение безопасности при вскрытии облученных мишеней в случаях, когда облучение мишени связано с образованием газообразных веществ и повышением давления во внутреннем объеме мишени. При вскрытии таких мишеней давление падает на стадии вскрытия внешней оболочки, а безопасность обеспечивается путем надежного удержания радиоактивных порошков и аэрозолей фильтрующими элементами внутренней оболочки.

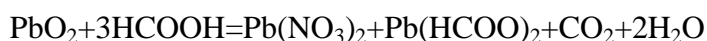
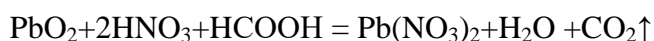
## 6.2. Растворение мишеней

Полученные радиевые мишени были облучены в нейтронной ловушке реактора СМ-3. После облучения мишени выдерживали для распада короткоживущих радионуклидов в течение 12–15 сут.

Облученный материал необходимо полностью перевести в раствор. Неполное растворение мишеней не гарантирует адекватную оценку выходов продуктов активации. Мишени представляют собой смесь  $RaPbO_3/PbO$ .  $PbO$  хорошо растворим в разбавленной азотной кислоте, но в облученной мишени могут присутствовать оксиды свинца со средней степенью окисления больше +2. При действии азотной кислоты на оксиды свинца  $PbO_{(1+x)}$  они могут диспропорционировать с образованием малорастворимого диоксида свинца.



Надежные данные о растворимости плумбатов радия или бария в азотной кислоте отсутствуют. Для выбора способа растворения использовали имитаторы мишени, содержащие  $\text{BaPbO}_3/\text{PbO}$ . Установлено, что полное растворение возможно в муравьиной кислоте, а также в разбавленной азотной кислоте при добавлении восстанавливающих агентов:  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HCOOH}$ .



Первую мишень растворяли в смеси 6 М  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HCOOH}$ . Во время растворения облученного материала происходило интенсивное газовыделение  $\text{NO}_2$ , поэтому растворение второй и последующих мишеней проводили в муравьиной кислоте с последующим упариванием раствора и растворением полученных формиатов радия и свинца в азотной кислоте.

В таблице 21 представлены результаты альфа и гамма спектрометрических анализов основного раствора после облучения. Данные пересчитаны на момент окончания облучения.

Таблица 21– Результаты альфа- и гамма-спектрометрических анализов растворов после облучения мишеней.

Мишень	1		2		3		4		5	
	$\gamma$	$\alpha$	$\gamma$	$\alpha$	$\gamma$	$\alpha$	$\gamma$	$\alpha$	$\gamma$	$\alpha$
<sup>225</sup> Ac		0,49		0,34						
<sup>228</sup> Th	105,4	95,4		176,6	1263,2	1127	1224,4	894	1156,5	1156,1
<sup>226</sup> Ra				4,8	35,7	33,8	35,1	35,2	42,5	46,5
<sup>227</sup> Th	2,24	4,1		11,7	77,2	55,8	61,3		65,9	
<sup>60</sup> Co			0,002		18,5		58,2		44,9	
<sup>58</sup> Co					6,7					
<sup>140</sup> Ba	0,59									
<sup>131</sup> Ba			0,019							
<sup>140</sup> La	0,78		0,003							
<sup>141</sup> Ce	0,62		0,002							
<sup>156</sup> Eu	4,59									
<sup>103</sup> Ru	0,2									
<sup>51</sup> Cr	29,73				1335,1		3573,2		2864,0	
<sup>54</sup> Mn	0,11									
<sup>46</sup> Sc	0,12		0,003							
<sup>59</sup> Fe	0,41		0,002		37,6		104,8		93,5	

Согласно полученным данным гамма-спектрометрического анализа в растворе присутствуют нуклиды всех четырех семейств, плюс осколки деления. Для третьей, четвертой и пятой мишени наблюдается присутствие значительного количества гамма примесей <sup>60</sup>Co, <sup>59</sup>Fe, <sup>51</sup>Cr, которые являются продуктами активации стальной оболочки. На

рис 33-34 представлены гамма- и альфа-спектры основного раствора после растворения радиевой мишени.

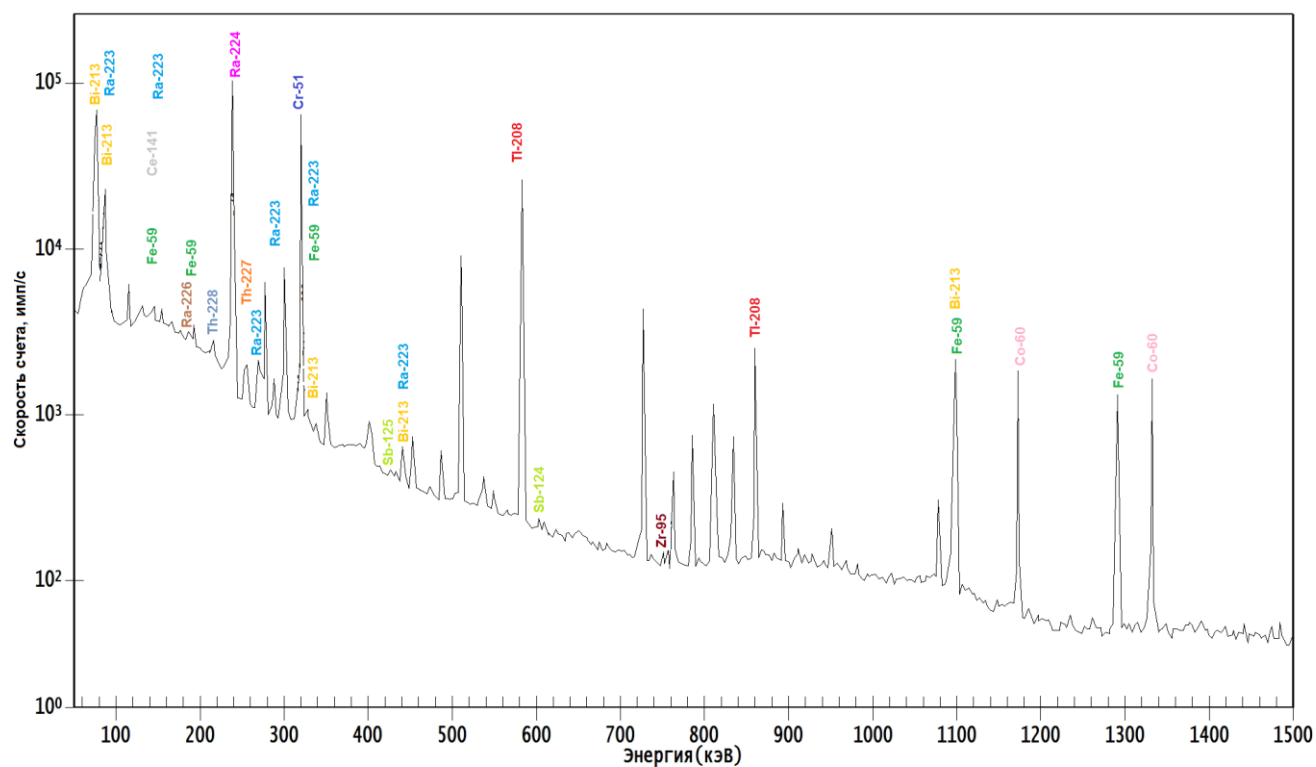


Рис. 33 - Гамма-спектр раствора облученной радиевой мишени.

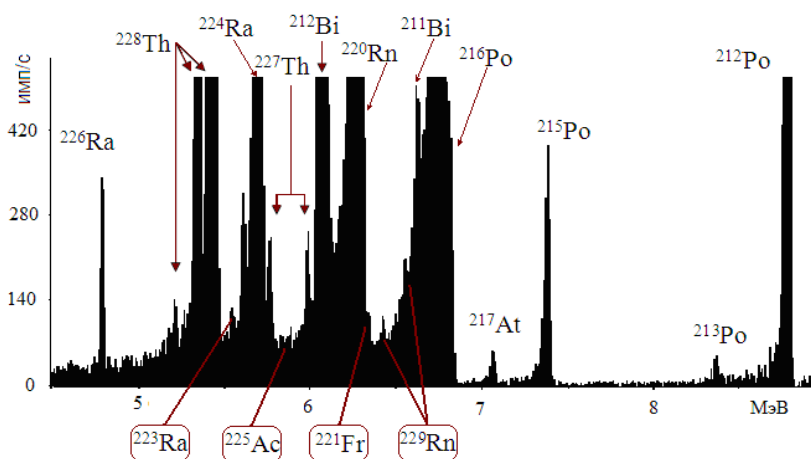


Рис.34 - Фрагмент альфа-спектра раствора облученной радиевой мишени.

### 6.3. Выделение фракций радия, актиния и тория

Радиохимическую переработку облученного материала после растворения проводили по схеме, представленной на рис 35.

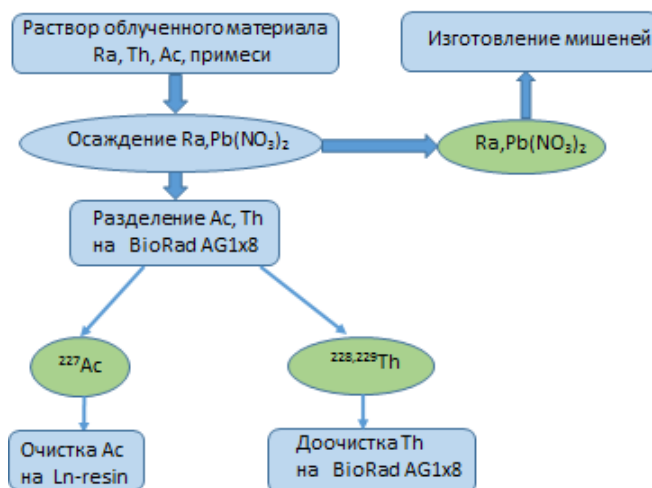


Рис.35 - Схема радиохимической переработки облученных радиевых мишеней.

Радий выделяли путем соосаждения нитратов радия и свинца из 16 М азотной кислоты. В первой мишени проводили осаждение путем медленного добавления насыщенного раствора  $Pb(NO_3)_2$  в 16 М  $HNO_3$  к азотнокислomu раствору облученного материала. Но осадок содержал значительные количества примесей тория, актиния, железа, марганца, хрома, и др. При переработке второй и последующих мишеней осаждение проводили в циклическом режиме аналогично переработке радиевых источников. Такой способ осаждения нитратов позволил значительно снизить содержание примесей в осадке нитратов радия/свинца. Результаты представлены в таблице 22, осадок захватил менее 1% тория, актиния, примесей хрома, марганца, железа и др.

Таблица 22 - Экспериментальные данные по соосаждению нитратов радия-свинца из 16 М  $HNO_3$ .

Мишень	1	2	3	4	5
Элемент	Степень осаждения, %				
Ra	91	75	93	87,5	88
Th	8,1	0,09	<0,07	<0,1	<0,1

Co	-	$5,2 \cdot 10^{-4}$	<0,5	<0,3	<0,02
Cr	5,9	$3,0 \cdot 10^{-4}$	<0,06	<0,04	<0,2
Mn	36	$4,9 \cdot 10^{-3}$	-	-	-
Fe	27	$3,7 \cdot 10^{-4}$	<0,5	<0,3	<0,03

Полученный осадок нитратов радия и свинца может быть направлен на повторное изготовление мишеней и повторное облучение. Очистку тория проводили анионообменной хроматографией на анионите BioRad AG1x8 из 8 М HNO<sub>3</sub>. Очистку актиния для первой и второй мишени проводили на сорбенте Ln-resin. Для последующих мишеней при расшифровке гамма спектров обнаружили присутствие значительных количеств <sup>60</sup>Co, <sup>59</sup>Fe и <sup>51</sup>Cr (таблица 23), которые являются продуктами активации оболочки из нержавеющей стали. Поэтому для очистки актиния дополнительно включали стадию анионообменной очистки на сорбенте BioRad AG1x8 для предварительной очистки от солей железа, хрома. Проводили масс-спектральный анализ очищенных фракций радия и тория.

Было выделено 4 партии тория и 5 партий актиния, характеристики представлены в таблицах 23 и 24.

Таблица 23 – Характеристики выделенных партий <sup>228</sup>Th

Параметр	Значение			
	1	3	4	5
Номер партии				
Объём препарата, мл	100	800	1000	1000
Активность <sup>228</sup> Th в препарате, ГБк	3,8	40	35	54
Объёмная активность, МБк/мл	38	50	35	54
	Отношение активности примесей к активности основного компонента, %			



$^{226}\text{Ra}$	<0,0006	<0,02	<0,0004	<0,003
$^{227}\text{Ac}$	-	<0,1	<0,7	<0,1
Гамма примеси ( $^{59}\text{Fe}$ , $^{51}\text{Cr}$ , $^{60}\text{Co}$ и др)	0,012	<0,058	<0,09	<0,11
Удельная активность $^{228}\text{Th}$ , Ки/г	670	738	727	737
Содержание неактивных примесей, г/Ки	0,17	0,99	3,57	

Таблица 24 – Характеристики выделенных партий  $^{227}\text{Ac}$

Параметр	Значение				
	1	2	3	4	5
Номер партии	1	2	3	4	5
Объём препарата, мл	100	42	45	100	100
Активность $^{227}\text{Ac}$ в препарате, МБк	16,7	580	1710	1900	1580
Объёмная активность, МБк/мл	0,17	13,9	37,9	19,0	15,8
	Отношение активности примесей к активности основного компонента, %				
$^{226}\text{Ra}$	0,016	$\leq 0,0069$	$\leq 0,5$	$\leq 0,014$	$\leq 0,021$
$^{228}\text{Th}$	0,0037	$\leq 0,014$	$\leq 0,5$	$\leq 0,02$	$\leq 0,024$
Гамма примеси ( $^{59}\text{Fe}$ , $^{51}\text{Cr}$ , $^{60}\text{Co}$ и др)	$\leq 0,01$	3,1	3,8	2,3	6,4

Содержание неактивных примесей, г/Ки		0,0039	0,00156	0,0035	0,024
--------------------------------------	--	--------	---------	--------	-------

Химический выход тория во всех случаях был практически количественным и превышал 95%. Химический выход актиния для первых двух партий составил более 90%, для последующих трех 65-83%.

При расшифровке гамма-спектров радиевой фракции после отделения от тория, актиния были получены неожиданные результаты, свидетельствующие о наличии в препаратах примеси  $^{228}\text{Ac}$ . Содержание  $^{228}\text{Ac}$  было определено методом гамма-спектрометрии, гамма-спектр очищенной фракции радия после облучения представлен на рис.36.

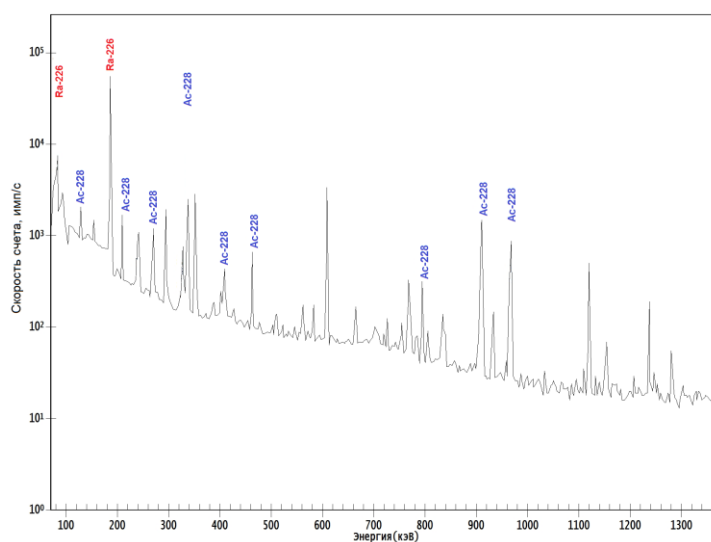


Рис.36 – Гамма-спектр очищенной фракции радия после облучения.

На основании совпадения энергий гамма-излучения и периода полураспада с литературными данными можно надежно идентифицировать наличие  $^{228}\text{Ac}$  во фракции радия. Данные масс-спектрального анализа радиевой фракции после облучения также подтверждают наличие  $^{228}\text{Ra}$ . На основании данных о выходе  $^{228}\text{Ra}$  было сделано предположение о том, что изотоп  $^{227}\text{Ra}$  имеет большое сечение захвата нейтронов, позволяющее конкурировать со скоростью распада в  $^{227}\text{Ac}$ . Данное сечение было найдено методом подбора с использованием программы Chain Solver. Согласно сделанным оценкам сечение  $\sigma_{\text{эф}}(^{227}\text{Ra}) \approx 1,5 \cdot 10^3$  Барн.

Из-за сложности определения химических выходов при переработке облученных радиевых мишеней старались все данные получить путем анализа основного раствора после растворения мишеней. Содержание актиния определяли по накоплению дочернего  $^{227}\text{Th}$ , содержание  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{228}\text{Th}$  определяли методом альфа-спектрометрического анализа. Содержание  $^{229}\text{Th}$  определяли по результатам масс-спектрального анализа. Содержание  $^{228}\text{Ra}$  определяли как среднее значения гамма и масс-спектрального анализов. В таблице 25 представлены результаты по облучению пяти радиевых мишеней.

Таблица 25 – Выходы продуктов активации радия при облучении

Параметр	Номер мишени				
	1	2	3	4	5
Масса $^{226}\text{Ra}$ в мишени, мг	2,50	5,34	42,53	42,34	43,4
Материал оболочки	кварц	графит	нержавеющая сталь		
Время облучения, эфф. сут	25	19,5	19,4	19,0	19,0
Выход, г/г $^{226}\text{Ra}$ экспериментальные/(расчетные значения)					
$^{227}\text{Ac}$	0,028 (0,0347)	0,037 (0,0324)	0,019 (0,0279)	0,0201 (0,0156)	0,0246 (0,015)
$^{228}\text{Th}$	0,0502 (0,0557)	0,0427 (0,0406)	0,039 (0,0245)	0,036 (0,0194)	0,036 (0,017)
$^{229}\text{Th}$	0,00733 (0,0118)	0,00436 (0,00627)	0,00556 (0,0066)	(0,0026)	(0,002)
$^{228}\text{Ra}$	$3,37 \cdot 10^{-4}$	$3,66 \cdot 10^{-4}$	$2,72 \cdot 10^{-4}$	$2,79 \cdot 10^{-4}$	$3,46 \cdot 10^{-4}$

Степень выгорания $^{226}\text{Ra}$ , %	25	10,4	16,1	9,9	9,9
---	----	------	------	-----	-----

Полученные экспериментальные данные согласуются с предварительными расчетными значениями. Выход  $^{227}\text{Ac}$  при облучении радия в течение 1 кампании в нейтронной ловушке реактора СМ составляет 0,02-0,03 г, выход  $^{228}\text{Th}$  - 0,036-0,05 г, выход  $^{229}\text{Th}$  - 0,004-0,007 г, выход  $^{228}\text{Ra}$  0,00028-0,00034 г на 1 г  $^{226}\text{Ra}$  соответственно. Степень выгорания радия небольшая и составляет 10-16%, что позволяет использовать радий для повторного облучения.

### 7. Выбор материала оболочки радиевых мишеней

Выбор материала оболочки радиевой мишени является важной задачей. Из-за высокой химической активности радия как щелочно-земельного элемента найти материал, который был бы инертным для радия при облучении сложно. Соли радия взаимодействуют с большинством металлов при нагревании, как показало первое облучение при облучении в кварце радий сплавляется с неизбежными потерями как самого радия, так и продуктов активации. Графит при облучении распухает и не пригоден как материал оболочки мишени. Три облучения были сделаны в мишени из нержавеющей стали. При анализе растворов после облучения для третьей, четвертой и пятой мишени среди гамма-примесей идентифицировали большие количества  $^{60,58}\text{Co}$ ,  $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{51}\text{Cr}$ , превышающие расчетные значения. Результаты атомно-эмиссионного анализа также говорили о значительном содержании солей Fe, Co, Cr в растворе облученного материала.

Согласно литературным данным соли бария как аналога радия способны взаимодействовать при нагревании с нержавеющей сталью с образованием смешанных оксидов. Кроме того, при синтезе плумбата радия в платиновом тигле был идентифицирован платинат радия. Таким образом, было сделано предположение, что при изготовлении мишеней и облучении в реакторе соли радия способны реагировать с материалом оболочки.

На первом этапе был проведен эксперимент по прокаливанию нитрата радия в тигле из нержавеющей стали. В целом фазовый состав образца идентифицировать однозначно не удалось. Дифрактограмма показывает сложную дифракционную картину с большим количеством рефлексов. Тем не менее, имеется набор из 7 рефлексов, очень близкий к фазе типа  $\text{MeTiO}_3$ , имеющей перовскитную структуру, где Me, возможно, соответствует соединениям радия. В остальном имеется определенная близость рефлексов (но не точное

совпадение) к следующим фазам:  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MeO}$ ,  $\text{NaFeO}_2$ ,  $\text{MeNiO}_3$ ,  $\text{Me}_3(\text{CrO}_4)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}*\text{Fe}_2\text{O}_3*3\text{TiO}_2$ ,  $\text{MeFe}_{0,24}\text{Fe}_{0,76}\text{O}_{2,88}$ .

Для более детального исследования провели эксперименты по взаимодействию солей радия с металлическим железом, никелем, титаном, хромом как основными компонентами нержавеющей стали.

Предварительные эксперименты проводили с использованием имитатора радия – бария. На металлические подложки наносили нитрат или карбонат бария, полученные образцы прокаливали и анализировали методом рентгенофазового анализа. Экспериментальные данные говорят о том, что при прокаливании солей бария со сталью марки Ст3, помимо рефлексов, характерных для стали Ст3 и оксидов железа, на дифрактограммах наблюдаются рефлексы смешанных оксидов, содержащих барий:  $\text{BaFeO}_3$  и  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ . Дополнительно для образца, полученного нанесением  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  из спиртовой суспензии, имеется набор сильных рефлексов, часть которых близка к моноклинной фазе  $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ . Прокаливание как нитрата, так и карбоната бария с металлическими хромом и титаном приводит к образованию хромата  $\text{BaCrO}_4$  и титаната бария  $\text{BaTiO}_3$  соответственно. В то же время реакция с металлическим никелем в данных условиях не протекает, и барий присутствует только в форме карбоната  $\text{BaCO}_3$ .

Аналогичным образом провели исследование взаимодействия солей  $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{RaCO}_3$  при прокаливании на подложках из металлического железа, никеля, хрома и титана. Образцы анализировали методом рентгенофазового анализа, результаты представлены в приложении В.

В случае прокаливании солей радия с металлическим железом были обнаружены фазы, близкие к  $\text{BaFeO}_{3-x}$ , которые из-за отсутствия солей бария в препарате радия можно отнести к соединению состава  $\text{RaFeO}_{3-x}$ . Пространственная группа  $\text{P6}_3/\text{mnc}$ , параметры кристаллической решетки  $a=5,66\pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $c=13,95\pm 0,01 \text{ \AA}$ .

При прокаливании солей радия на подложках из металлического никеля присутствует группа рефлексов, положение которых близко к  $\text{BaNiO}_3$ , которые можно интерпретировать как  $\text{RaNiO}_3$ . Так же были обнаружены отдельные рефлексы, относящиеся к фазе, аналогичной  $\text{BaO}_2$  (вероятно  $\text{RaO}_2$ ) которая может играть роль промежуточного соединения в механизме окисления поверхности металлов. Увеличение устойчивости пероксида при

переходе от бария к радю является возможной причиной большей химической активности солей радия в реакциях с металлическим никелем.

На рентгенограмме, полученной при прокаливании нитрата радия на титановой подложке выделяется набор из 14 отражений, хорошо совпадающих с набором для кубической фазы, близкой к составу  $\text{RaTiO}_3$  с параметром кубической решетки  $a=8,236\pm 0,002\text{Å}$  и пространственной группой  $F3m3m$ .

Анализ дифракционных картин обоих образцов радия с хромом позволил установить, что они одинаковы в отношении присутствия основной фазы, которую, очевидно, можно трактовать как фазу радия с хромом. Дополнительные не основные фазы – это хром и его оксиды. В базе дифракционных данных имеется один набор с данными для  $\text{RaCrO}_4$ , тем не менее, при близком наборе линий, экспериментальные данные и литературные данные для  $\text{RaCrO}_4$  заметно различались по угловому положению рефлексов. По угловому положению экспериментальные рефлексы занимали промежуточное положение между банковскими  $\text{RaCrO}_4$  и  $\text{BaCrO}_4$ . Согласно результатам атомно-эмиссионного анализа содержание бария в препарате радия не превышало 0,7% от массы радия, поэтому его влиянием на дифракционную картину можно пренебречь. После отделения рефлексов металлического Cr и его оксидов, был выделен оставшийся набор рефлексов, предположительно основной фазы. Рефлексы были проиндексированы по аналогии с банковским  $\text{BaCrO}_4$  и методом наименьших квадратов уточнены параметры кристаллической решетки в орторомбической сингонии, пространственная группа  $Pnma$  (таблица 26). Совпадение экспериментальных и вычисленных межплоскостных расстояний вполне удовлетворительное.

Таблица 26 - Параметры кристаллической решетки изоструктурных фаз  $\text{BaCrO}_4$  и  $\text{RaCrO}_4$ .

Соединение	Номер набора PDF-2	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>
$\text{BaCrO}_4$	00-015-0376	9,105	5,541	7,343	370,5
	00-035-0642	9,112	5,541	7,343	370,8
$\text{RaCrO}_4$	00-027-0488	9,300	5,620	7,560	395,1

Экспериментальные данные		9,260±0,001	5,5870±0,0003	7,4644±0,0007	386,2
--------------------------	--	-------------	---------------	---------------	-------

Структура  $\text{BaCrO}_4$  относится к структурному типу орторомбического  $\text{BaSO}_4$  (минерал барит), где Ba имеет координационное число 12. Исходя из ионных радиусов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Ra}^{2+}$ , равных соответственно 1,61 и 1,70 Å, и числа формульных единиц в ячейке, можно ориентировочно оценить прирост объема элементарной ячейки при переходе от бариевого к радиевому соединению. Вычисленный прирост составляет 12,5 Å. Экспериментальный прирост для полученной нами фазы составляет 15,7 Å. В то же время этот прирост для  $\text{RaCrO}_4$  (00-027-0488) по данным PDF-2 составляет 24,6 Å, что выглядит несколько завышенным.

Все образцы для исследования взаимодействия солей радия с металлическими Fe, Ni, Ti, Cr были растворены в 4 М  $\text{HNO}_3$  и согласно экспериментальным данным, радий количественно переходит в раствор.

При выборе материала оболочки мишени предпочтение было отдано нержавеющей стали. Несмотря на тот факт, что соли радия реагируют с оболочкой с образованием смешанных оксидов, тем не менее, экспериментально было доказано, что эти соединения легко переходят в раствор действием растворов азотной кислоты и не произойдет потерь как самого радия, так и целевых актиния и тория.

## Выводы

1. Разработан комплексный подход вторичного использования Ra из отработавших выдержанных источников, включающий извлечение Ra из источников, его очистку, изготовление мишеней, их облучение в реакторе, последующее растворение и получение  $^{227}\text{Ac}$  и  $^{228,229}\text{Th}$ .

-Для источников, не содержащих  $\text{RaSO}_4$ , проводят сначала растворение в смеси азотной и хлороводородной кислот, затем соосаждение нитратов радия и свинца из 16 М  $\text{HNO}_3$  и последующую катионообменную очистку радия на сорбенте BioRad AG50x8 в присутствии  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$ .

-Для источников, содержащих  $\text{RaSO}_4$ , разработан способ перевода  $\text{RaSO}_4$  в карбонат, заключающийся в его растворении в растворе ЭДТА, содержащем  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , с последующим вытеснением Ra из комплекса с ЭДТА  $\text{Pb}^{2+}$  в виде  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Установлены оптимальные условия работы методики:  $0,1 < [\text{Na}_2\text{CO}_3] < 0,6$  М,  $0,002 \text{ М} < [\text{RaSO}_4] < [\text{ЭДТА}] < [\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$ .

2. Разработан способ очистки радия на сорбенте BioRad AG50x8 в присутствии  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$ . Определены Kd бария и радия в зависимости от pH раствора, от концентрации буферного раствора, от концентрации  $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$  в статических условиях. Выбраны оптимальные условия для сорбции: pH 4,5,  $C_{\text{буф. р-ра}} - 1$  М,  $C(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА} - 0,02$  М; и для элюирования: pH 8,0,  $C_{\text{буф. р-ра}} - 0,05$  М. Химический выход Ra составил 85-95%.

3. Разработана методика изготовления и радиохимической переработки облученной радиевой мишени, а также конструкция оболочки из нержавеющей стали, позволяющая избежать образования радиоактивных аэрозолей при изготовлении стартового материала. Получены опытные партии тория с химическим выходом более 95%, удельная активность  $^{228}\text{Th}$  составила 670-738 Ки/г, содержание гамма примесей не превышало 0,11%, альфа примесей  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{227}\text{Ac}$  - 0,7%. Получены опытные партии  $^{227}\text{Ac}$ , химический выход составлял 65-95%, содержание гамма-примесей в партиях  $^{227}\text{Ac}$  не превышало 6,4%, альфа- примесей - 1%.

4. Определены экспериментальные выходы  $^{227}\text{Ac}$ ,  $^{228,229}\text{Th}$  при облучении  $^{226}\text{Ra}$  в высокопоточном реакторе СМ. Выход  $^{227}\text{Ac}$  при облучении радия в течение 1 кампании составляет 0,02-0,03 г, выход  $^{228}\text{Th}$  - 0,036-0,05 г, выход  $^{229}\text{Th}$  - 0,004-0,007 г на 1 г  $^{226}\text{Ra}$  соответственно. Доля выгоревшего радия - 10-16%.



5. Установлен факт образования значимых количеств  $^{228}\text{Ra}$  при облучении  $^{226}\text{Ra}$ . С использованием программы Chain Solver определено сечение захвата нейтронов  $^{227}\text{Ra}$ , которое составило  $\sigma_{\text{эфф}}(^{227}\text{Ra}) \approx 1500$  барн.

6. Получены и охарактеризованы методом рентгенофазового анализа новые соединения радия:  $\text{RaPbO}_3$ ,  $\text{RaNiO}_3$ ,  $\text{RaFeO}_{3-x}$ . Для  $\text{RaPbO}_3$  определены значения межплоскостных расстояний, параметр кристаллической решетки ( $a=4,306 \text{ \AA}$ ) и кристаллографическая плотность ( $\rho=10,004 \text{ г/см}^3$ ). Проведено уточнение параметров кристаллической решетки хромата радия  $\text{RaCrO}_4$  ( $a= 9,260\pm 0,001 \text{ \AA}$ ,  $b=5,5870\pm 0,0003$  и  $c=7,4644\pm 0,0007 \text{ \AA}$ ).

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

Схемы распада природных радиоактивных семейств

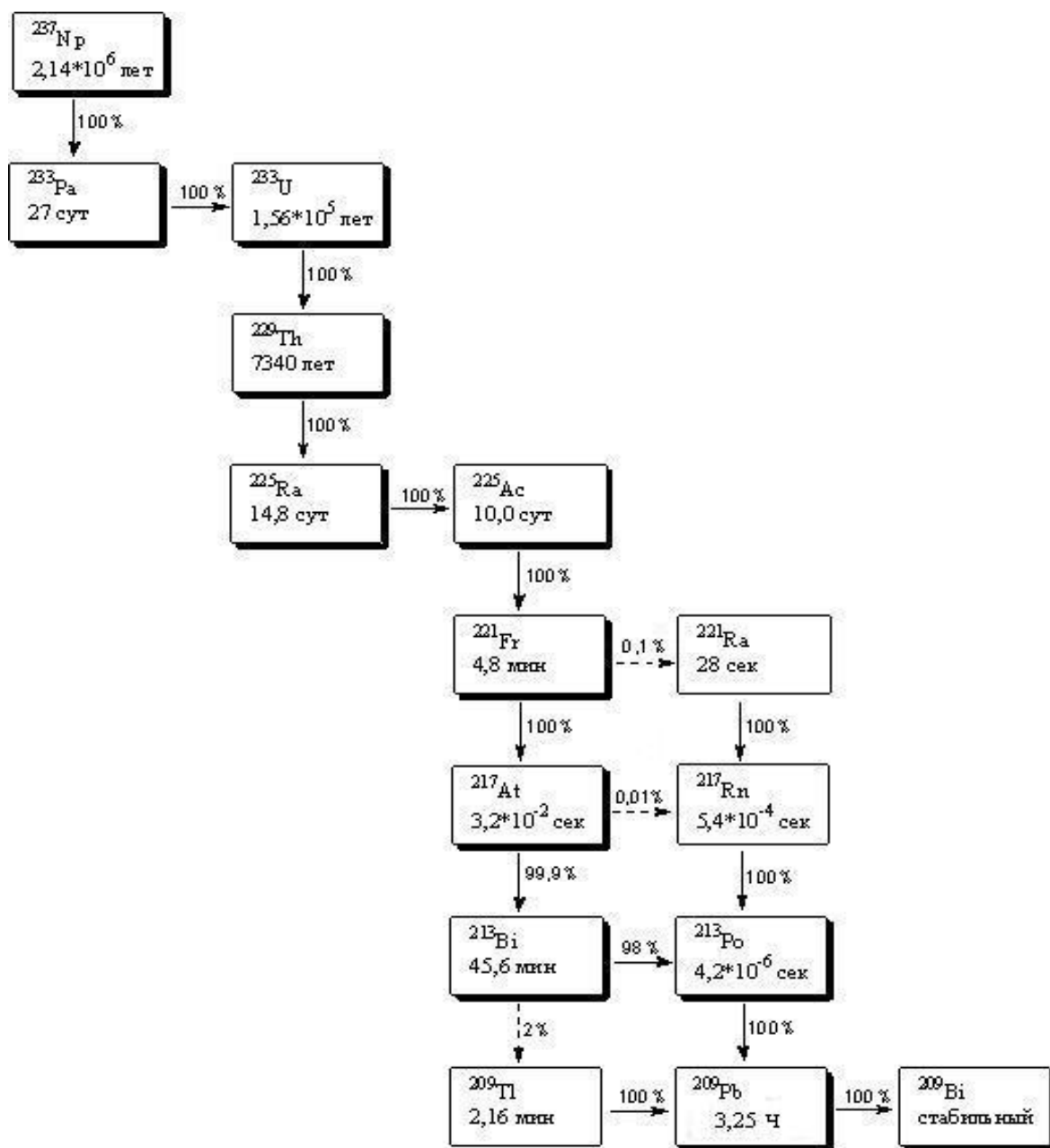


Рис.А.1. - Схема распада  $^{233}\text{U}$ .

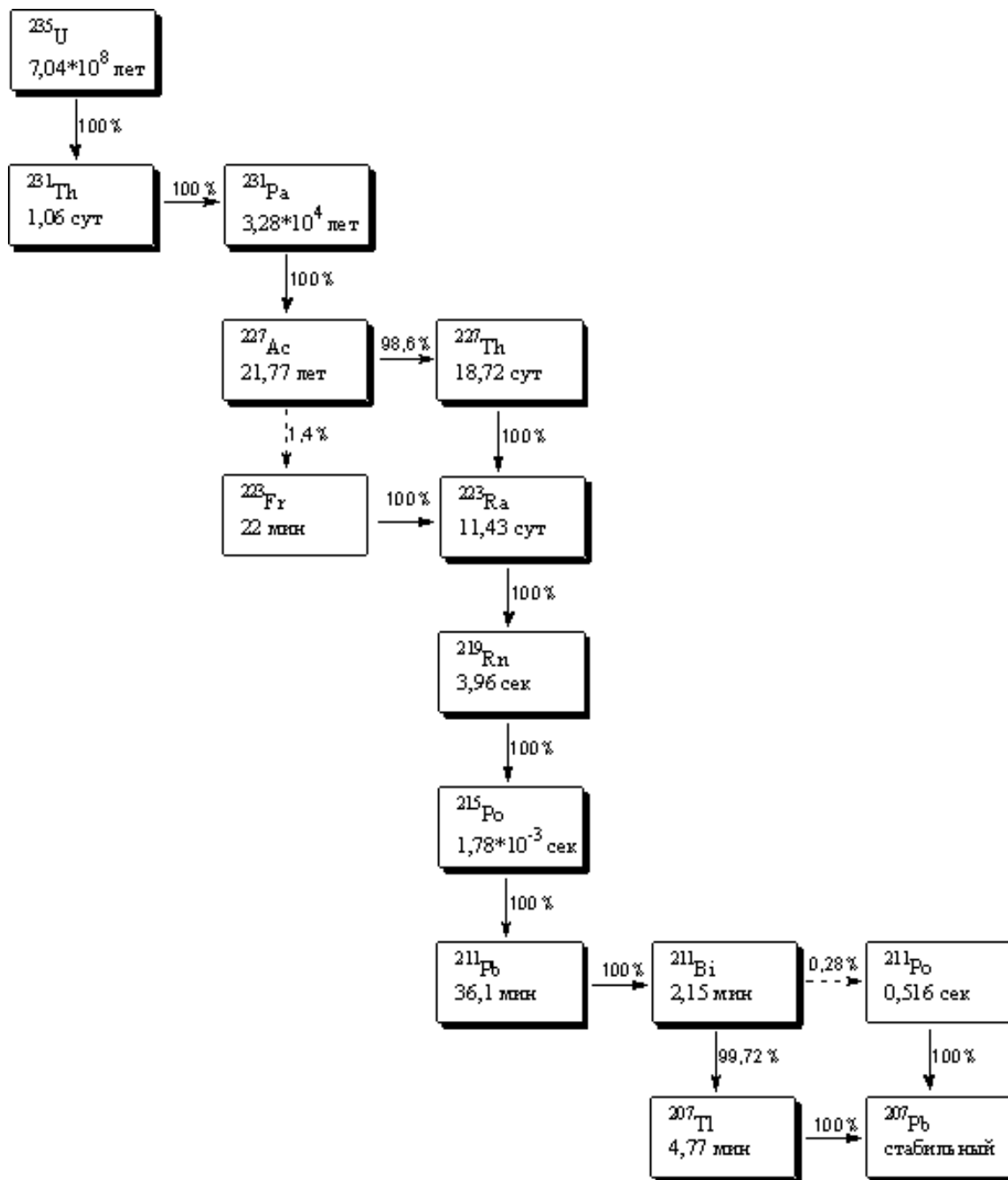


Рис. А.2 - Схема распада  $^{235}\text{U}$ .

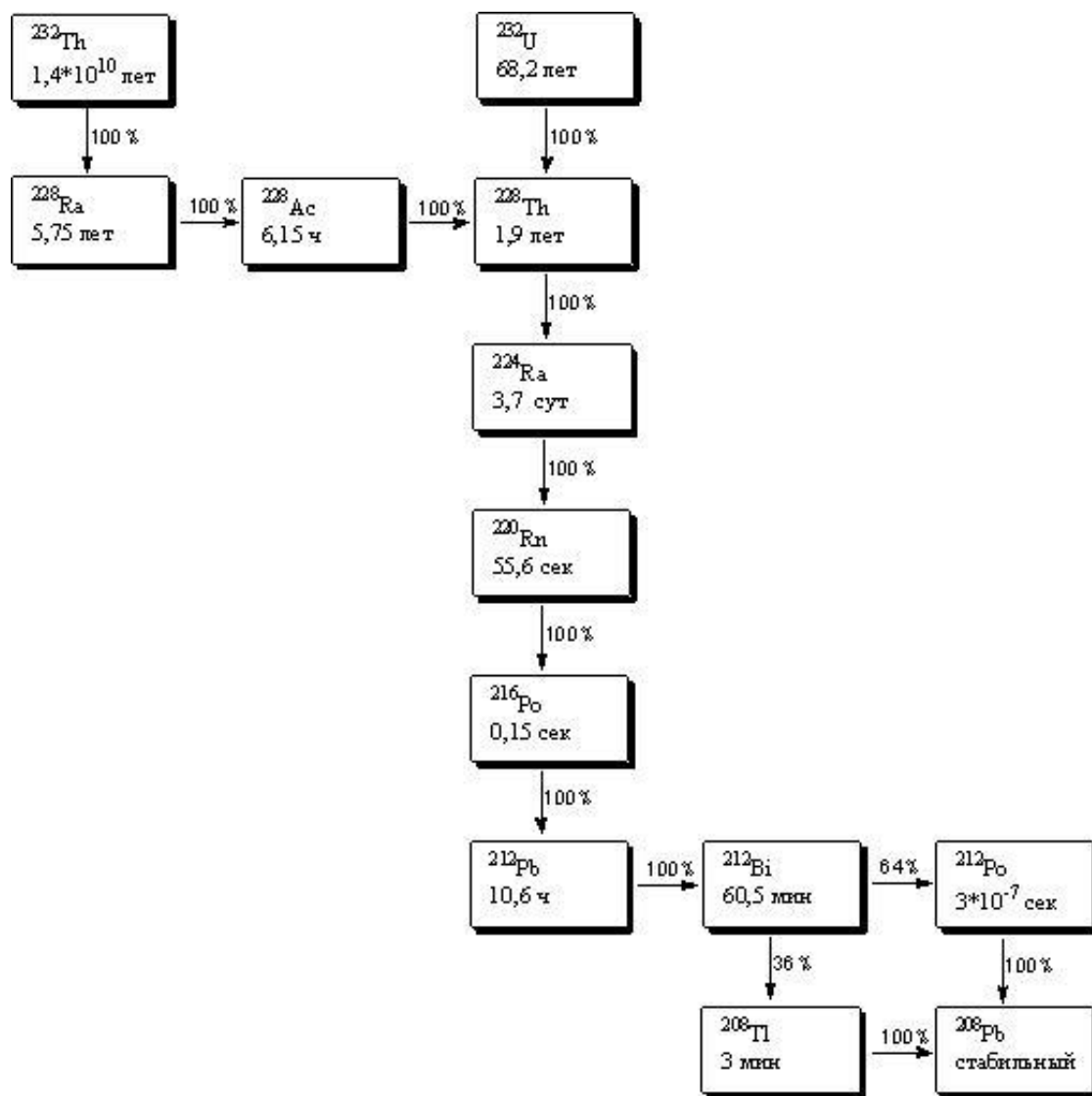


Рис. А.3 - Схема распада  $^{232}\text{U}$ .

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Экспериментальные данные по исследованию равномерности распределения радия по объему мишени с использованием имитатора радия – бария.

Таблица Б.1- Исследование образцов смеси  $BaCO_3/PbCO_3$

Т прокаливания образца, °С	Кратность увеличения	$\omega(Pb)$ , %	$\omega(Ba)$ , %
100	8000	88.97± 6.29	3.72± 0.36
	8000	88.11± 1.13	4.56± 0.08
	8000	88.00±1.36	4.66± 0.10
	14000	87.44±3.36	5,20± 0,27
	14000	88.91±2.42	3.78± 0.14
	1000	87.29±3.88	5.35± 0.33
500	14000	86.88± 0.89	5.74± 0.08
	14000	85.72± 0.69	4.60± 0.05
	14000	87.31± 1.24	5.33± 0.10
	8000	85.27± 0.55	7.30± 0.06
	8000	89.27± 4.46	3,43± 0,24
	8000	87.78± 1.13	4.88± 0.09
	1000	87.24± 1.07	5.39± 0.09
600	8000	88.57± 0.45	4.11± 0.03
	8000	88.19± 0.60	4.48± 0.04

	5000	87.28± 0.50	5.36± 0.04
	5000	89.09± 0.40	3.61± 0.02
	1000	87.41± 0.53	5.23± 0.04
800	1500	92.83	<0.1
	1500	79.88± 0.46	12.50± 0.10
	6000	74.70± 0.46	17.49± 0.14
	6000	92.83± 0.45	<0.1
	6000	73.54± 0.68	18.62± 0.22
	1000	84.07± 0,50	8.45± 0,07

Таблица Б.2 – Исследование образцов смеси Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Т прокаливания образца, °С	Кратность увеличения	ω(Pb), %	ω(Ba), %
150	2000	96.3±0.15	3.7±0.05
	2000	96.7±0.15	3.3±0.05
	2000	96.7±0.15	3.3±0.05
	2000	94.7±0.15	5.3±0.05
	2000	95.3±0.15	4.7±0.05
500	6000	96.7±0.15	3.3±0.05
	6000	96.2±0.15	3.8±0.05
	6000	100±0.15	0±0.05
	6000	88.5±0.15	11.5±0.05

	6000	95.5±0.15	4.5±0.05
600	6000	97.5±0.15	2.5±0.05
	6000	100±0.15	0±0.05
	6000	92.6±0.15	7.4±0.05
	6000	100±0.15	0±0.05
	6000	100±0.15	0±0.05
700	6000	99.1±0.15	0.9±0.05
	6000	86.5±0.15	13.5±0.05
	6000	100±0.15	0±0.05
	6000	97.2±0.15	2.8±0.05
	6000	100±0.15	0±0.05
800	2000	100±0.15	0±0.05
	2000	81±0.15	19±0.05
	2000	94.6±0.15	5.4±0.05
	2000	97.3±0.15	2.7±0.05
	2000	93±0.15	7±0.05

Таблица Б.3 - Результаты элементного анализа образцов-имитаторов радиевой мишени методом РЭМ на площади образца.

Состав имитатора мишени, температура прокаливания	Размер исследуемой площади, мкм	$\omega$ (массовая доля Pb), %	$\omega$ (массовая доля Ba), %

образца, °C			
BaCO <sub>3</sub> /PbCO <sub>3</sub> 150°C	120*90	94.03 ±4.4	5.97 ±0.36
BaCO <sub>3</sub> /PbCO <sub>3</sub> 500 °C	120*90	93.98 ±1.2	6.02 ±0.08
BaCO <sub>3</sub> /PbCO <sub>3</sub> 600 °C	120*90	94.16 ±0.58	5.84 ±0.04
BaCO <sub>3</sub> /PbCO <sub>3</sub> 700 °C	120*90	93.20±0.58	6.80±0.04
BaCO <sub>3</sub> /PbCO <sub>3</sub> 800 °C	120*90	90.57 ±0.55	9.43 ±0.08
BaCO <sub>3</sub> /PbCO <sub>3</sub> 800 °C	15*10	100 ±1.51	0
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 150 °C	15*10	95.27 ±0.55	5.72±0.04
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 500 °C	15*10	94.96±0.55	6.04±0.04
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 600 °C	50*40	94.50±0.55	5.50±0.04
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 700 °C	40*30	93.05±0.55	6.95±0.04



Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 800 °C	55*40	78.52 ±0.35	21.48 ±0.11
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 800 °C	30*20	76.7 ±0.35	23.3 ±0.13
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 800 °C	15*12.5	100 ±1.51	0

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

Дифрактограммы препаратов, полученных прокаливанием солей  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{RaCO}_3$ ,  $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$  на металлических подложках

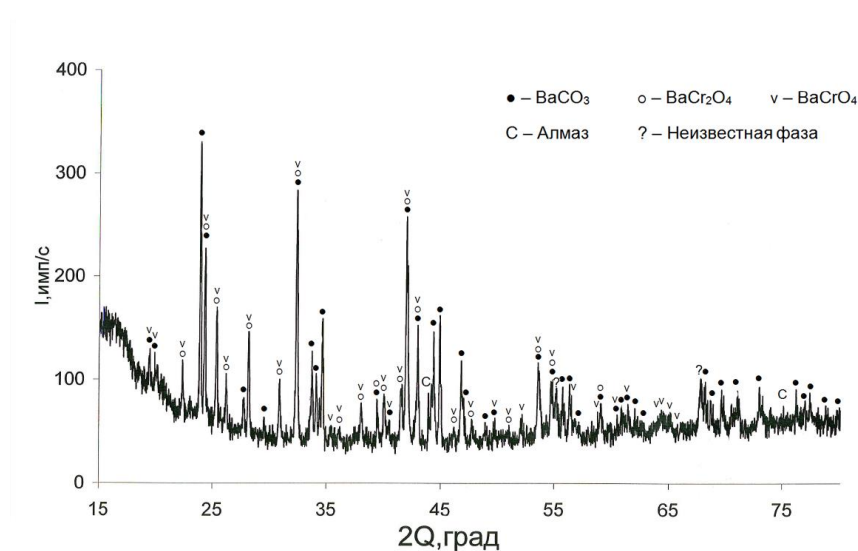


Рис.В.1 – Дифрактограмма препарата, полученного прокаливанием  $\text{BaCO}_3$  на подложке из металлического хрома.

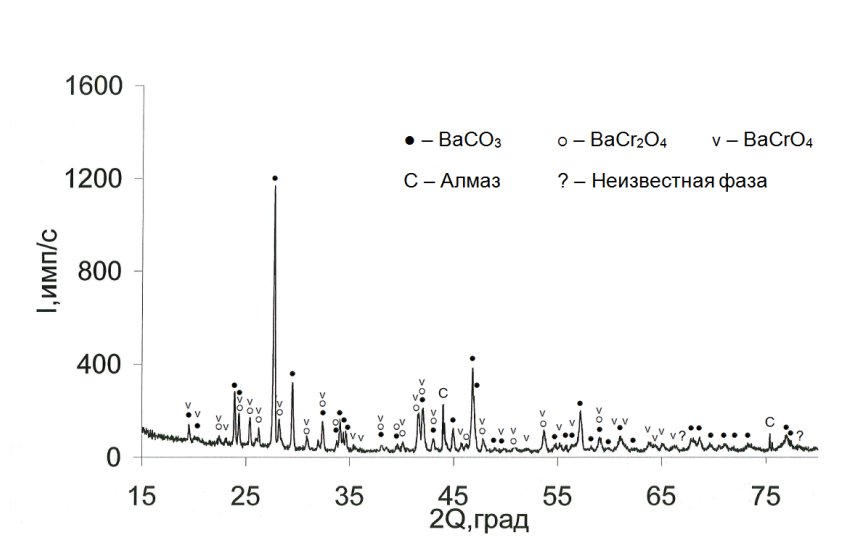


Рис.В.2 – Дифрактограмма препарата, полученного прокаливанием  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  на подложке из металлического хрома.

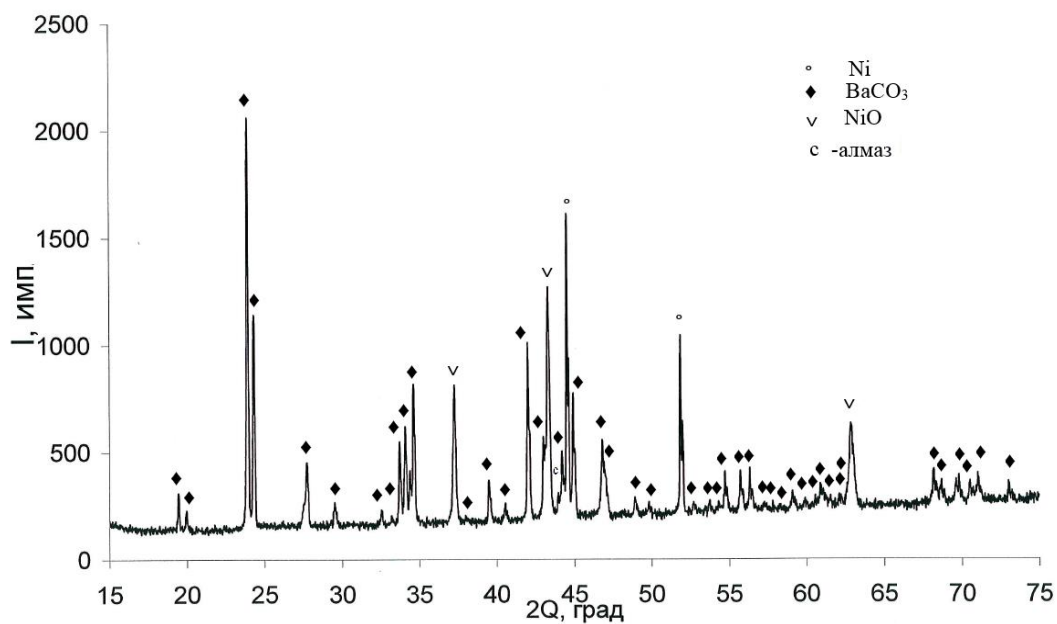


Рис.В.3 – Дифрактограмма препарата, полученного прокаливанием  $\text{BaCO}_3$  на подложке из металлического никеля.

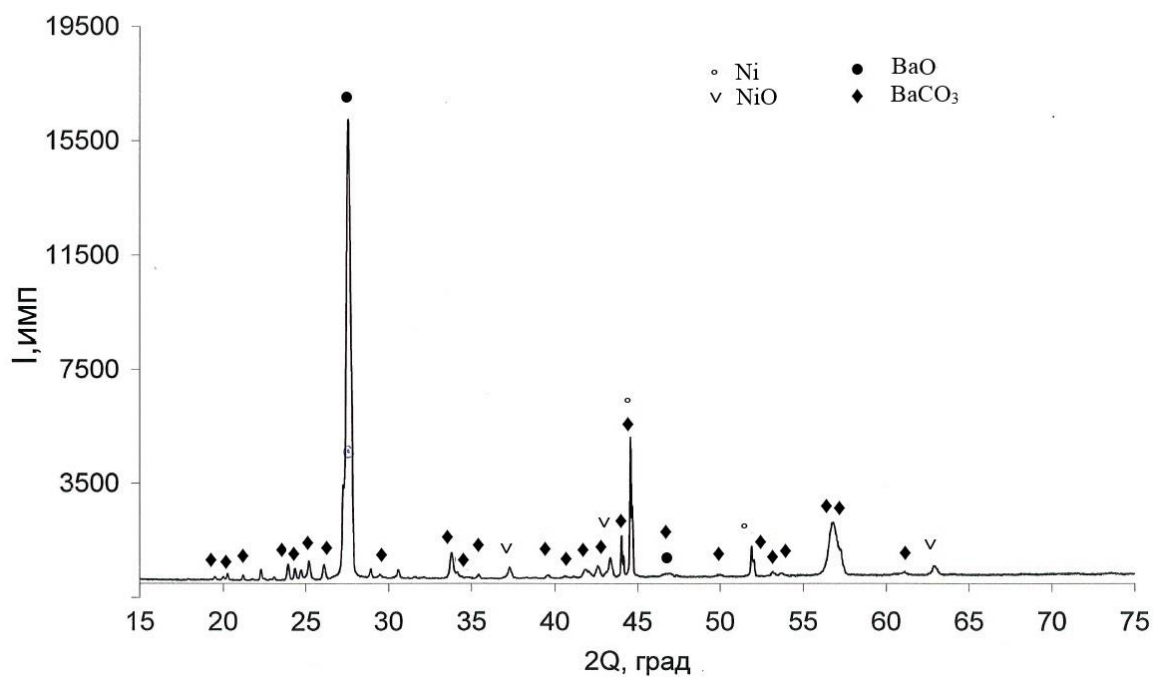


Рис.В.4 – Дифрактограмма препарата, полученного прокаливанием  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  на подложке из металлического никеля.

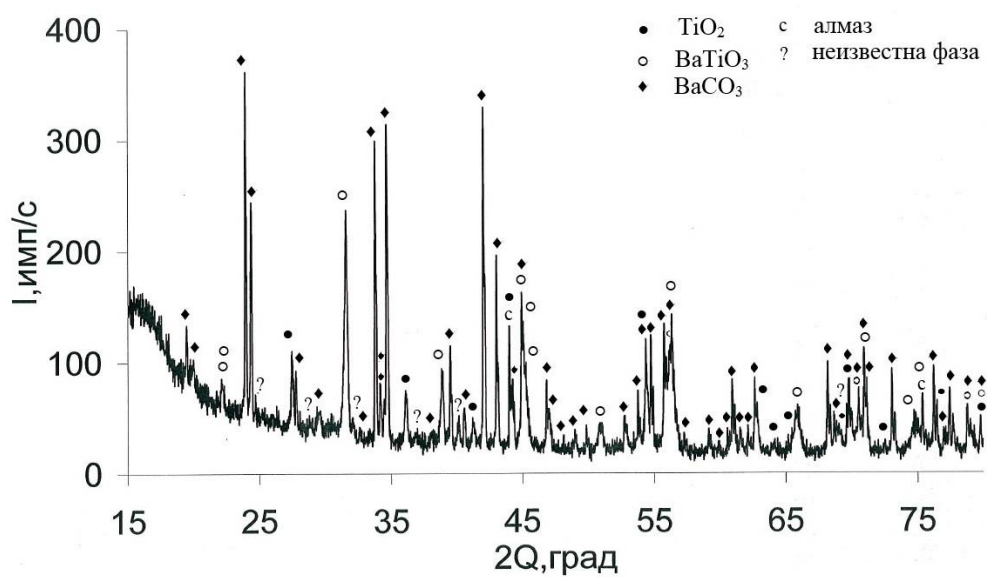


Рис.В.5 – Дифрактограмма препарата, полученного прокаливанием  $\text{BaCO}_3$  на подложке из металлического титана.

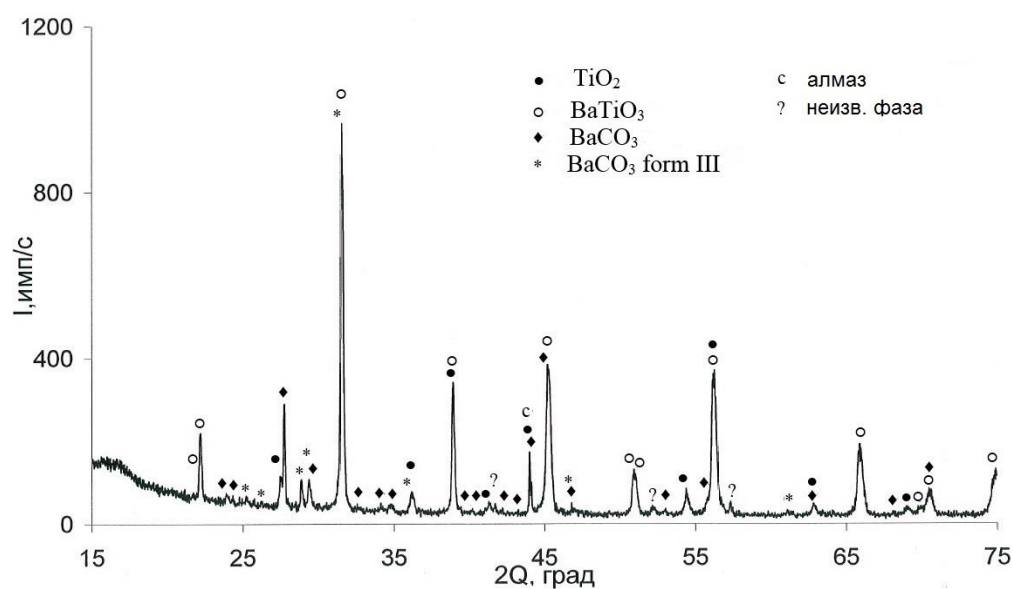


Рис.В.6 – Дифрактограмма препарата, полученного прокаливанием  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  на подложке из металлического титана.

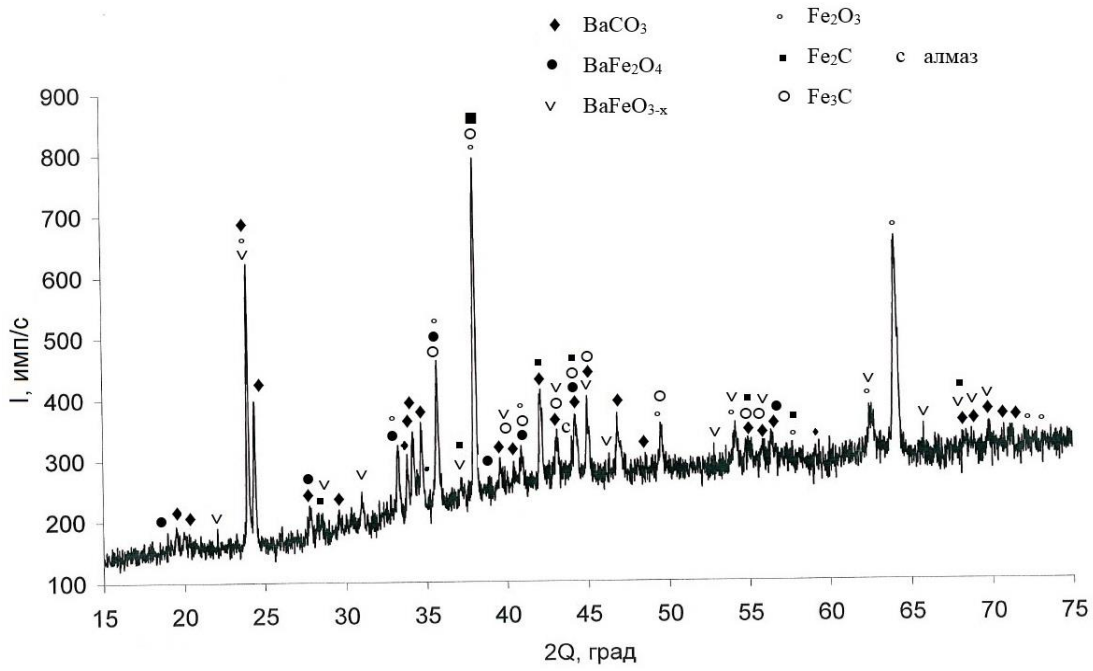


Рис.В.7 – Дифрактограмма препарата, полученного прокаливанием BaCO<sub>3</sub> на подложке из металлического железа.

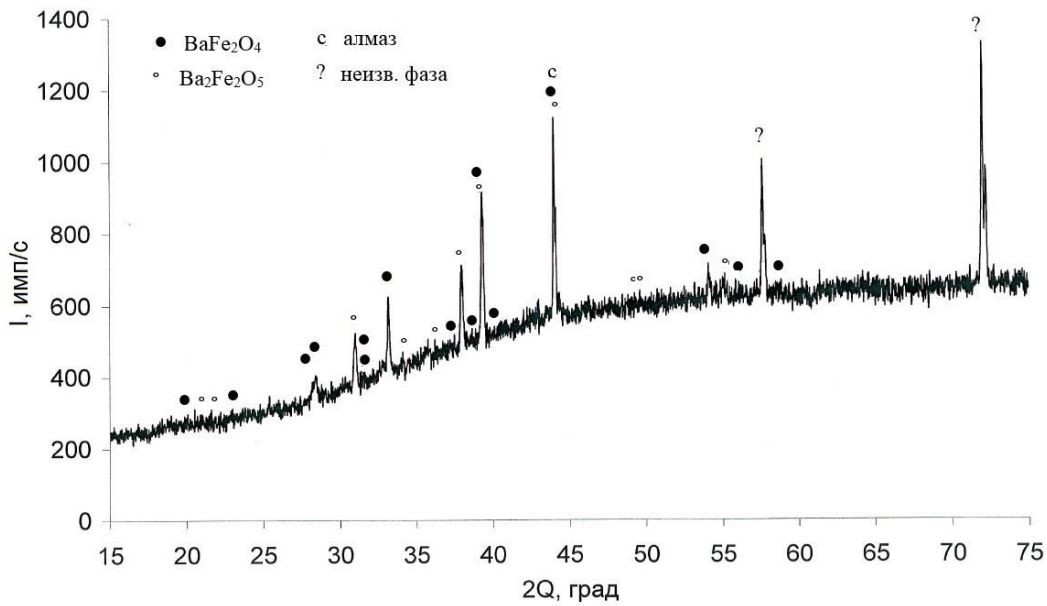


Рис.В.8 – Дифрактограмма препарата, полученного прокаливанием Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> на подложке из металлического железа.

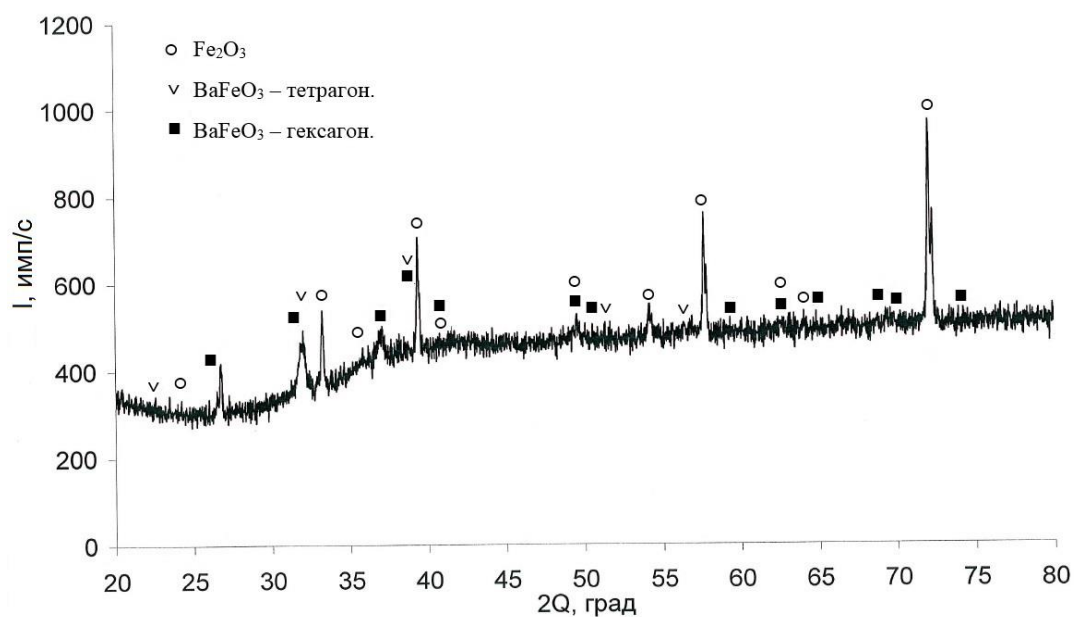


Рис.В.9. - Дифрактограмма препарата, полученного прокаливанием  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  на подложке из металлического железа.

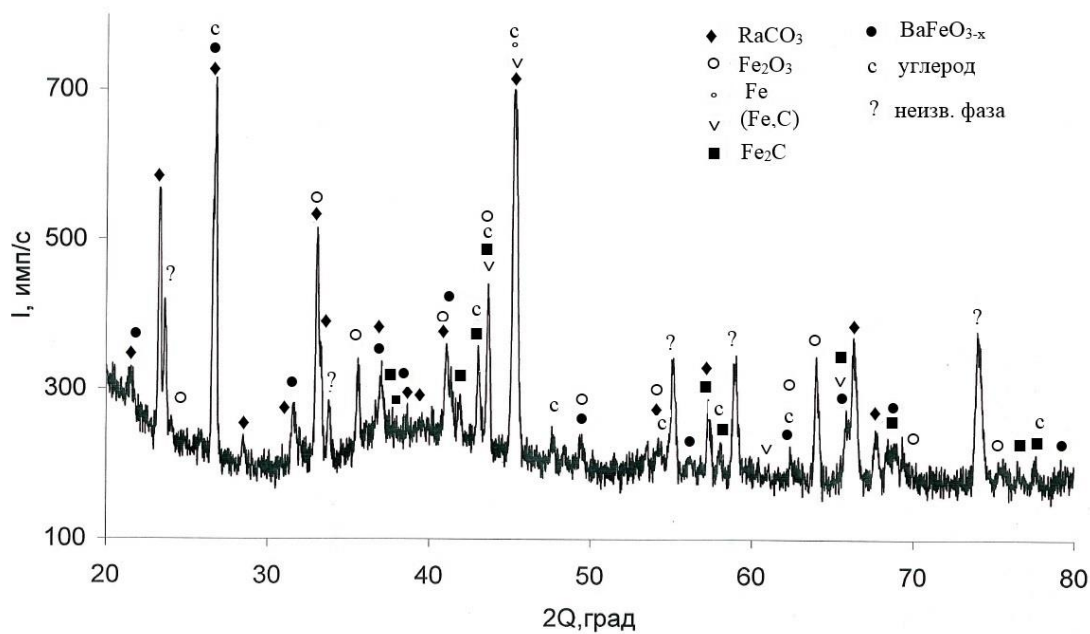


Рис.В.10 - Дифрактограмма препарата, полученного прокаливанием  $\text{BaCO}_3$  на подложке из металлического железа.

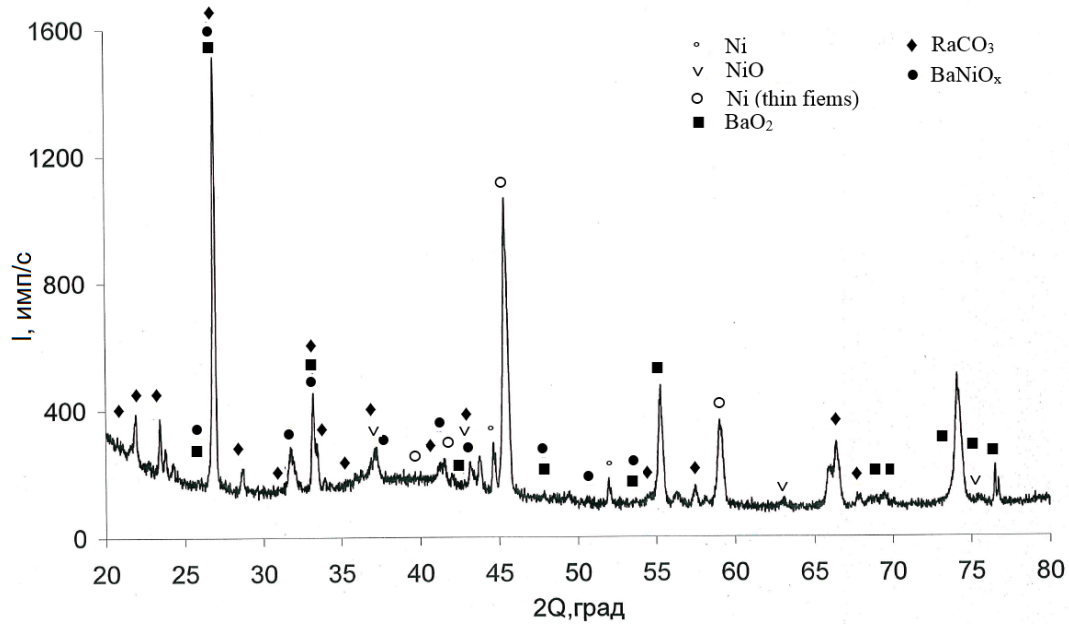


Рис.В.11. - Дифрактограмма препарата, полученного прокаливанием  $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$  на подложке из металлического никеля.

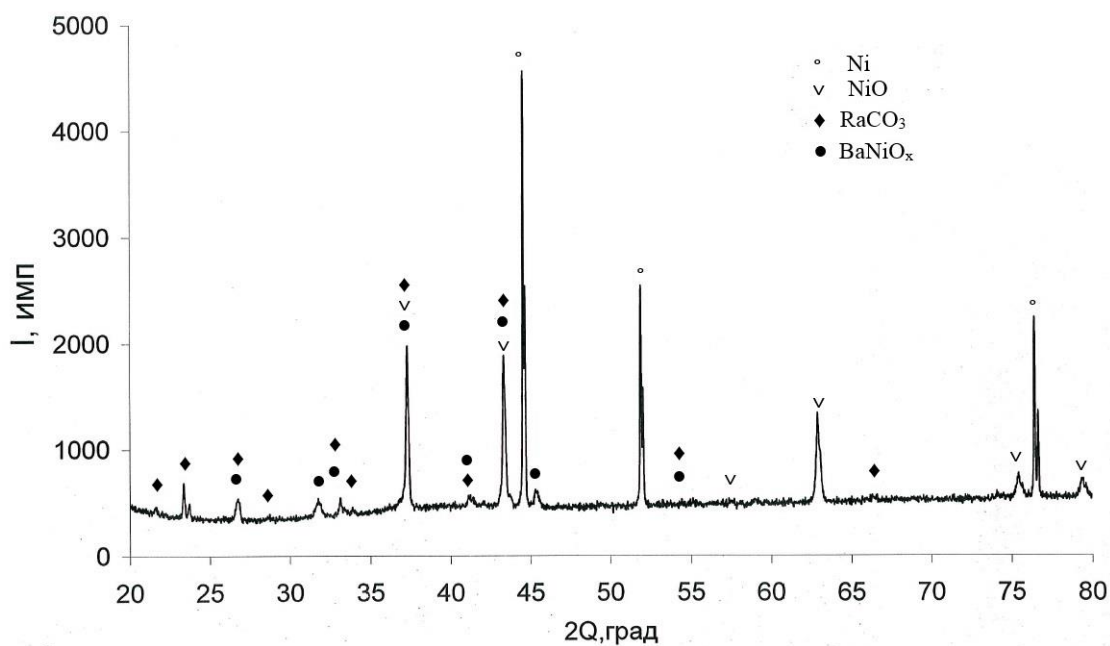


Рис.В.12. - Дифрактограмма препарата, полученного прокаливанием  $\text{RaCO}_3$  на подложке из металлического никеля.

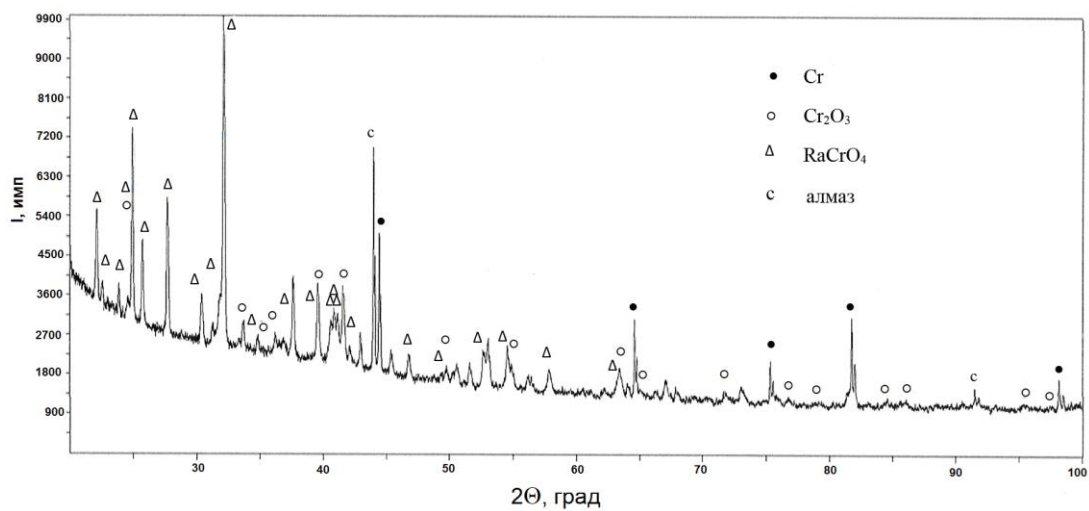


Рис.В.13. - Дифрактограмма препарата, полученного прокаливанием  $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$  на подложке из металлического хрома



## Список литературы

1. Каралова З.К., Иванов Р.Н., Мясоедов Б.Ф. Получение изотопов  $^{227}\text{Ac}$  и  $^{228}\text{Th}$  при облучении радия в реакторе СМ-2. // Атомная энергия. 1972. Т.32. №2. С. 119-121.
2. McDevitt M.R., Sgouros G., Finn R.D., Humm J.L., Jurcic J.G., Larson S.M., Scheinberg D.A. Radio-immuno therapy with alpha-emitting nuclides. // European Journal of Nuclear Medicine. 1998. V. 25. I 9. P. 1341–1351
3. Dawicki W., Dadachova E., Allen K. Highly effective treatment of CD38 positive experimental lymphoma with  $^{225}\text{Ac}$ -daratumumab //Journal of Medical Imaging and Radiation Sciences. 2019. V. 50. I. 1. S. 2-3.
4. Hasegawa S., Keiko H. Alpha-radioimmunotherapy against liver metastasis of HER2-positive gastric cancer in a mouse model //Journal of Medical Imaging and Radiation Sciences. 2019. V. 50. I. 1. S. 2-3.
5. Woo S., Kim W. Image-based approach for absorbed dose estimation of  $^{64}\text{Cu}/^{225}\text{Ac}$ -DOTA-trastuzumab using Monte Carlo simulation //Journal of Medical Imaging and Radiation Sciences. 2019. V. 50. I. 1. S. 6.
6. Rathmann S., Janzen N., Valliant J. A versatile immune-stimulatory actinium-225 complex for combination radiotherapy and antibody recruiting therapy //Journal of Medical Imaging and Radiation Sciences. 2019. V. 50. I. 1. S. 32.
7. He B., Frey E. Development and validation of methods for quantitative in vivo SPECT of Pb-212 // Journal of Medical Imaging and Radiation Sciences. 2019. V. 50. I. 1. S. 33.
8. Li Y., Chyan M., Hamlin D. K. Investigation of monocarbon marboranes as pendant groups for labeling small molecules with Astatine-211 //Journal of Medical Imaging and Radiation Sciences. 2019. V. 50. I. 1. S. 4.
9. Ooe K., Watabe T., Kaneda-Nakashima K. Increased uptake of At-211 in thyroid gland by the preparation with ascorbic acid for targeted alpha therapy of

---

thyroid cancer //Journal of Medical Imaging and Radiation Sciences. 2019. V. 50. I. 1. S. 8.

10 Miederer M., Scheinberg D.A., McDevitt M.R. Realizing the potential of the Actinium-225 radionuclide generator in targeted alpha particle therapy applications. // Advanced drug de-livery reviews. 2008. V. 60. № 12. P. 1371-1382.

11 Kennel S.J., Chappell L.L., Dadachova K. et al., Evaluation of <sup>225</sup>Ac for vascular targeted radioimmunotherapy of lung tumors.// Cancer Biotherapy and Radiopharmaceuticals. 2000. V. 15. № 3. P. 235-244.

12 McDevitt M.R., Ma D., Lai L., Simon J. Tumor therapy with targeted atomic nanogenerators // Science. 2001. V. 294. № 5546. P. 1537-1540.

13 De Kruijff R.M., Wang G., Rol A., Morgenstern A. Recoil retention of recoiling <sup>225</sup>Ac daughters in polymersomes. // 9-th Symposium on Targeted Alpha Therapy. Warsaw. Poland. 2015. P.72.

14. Cortez A., Nedrow J., Josefsson A. Evaluation of <sup>225</sup>Ac-anti-VLA-4 for targeted  $\alpha$ -therapy for treatment of metastatic melanoma // Journal of Medical Imaging and Radiation Sciences. 2019. V. 50. I. 1. S. 15.

15. Сайт сети интернет <http://clinicaltrials.gov/ct2/show/study/NCT00672165>

16. Сайт сети интернет <http://www.actiniumpharmaceuticals.com/index.htm>

17. Knorr K., Beheshti A. Safety and efficacy of Ac-225-PSMA-617 in mCRPC after failure of Lu-177-PSMA // Journal of Medical Imaging and Radiation Sciences. 2019. V. 50. I. 1. S. 90.

18 Kratochwil C., Bruchertseifer F., Rathke H., Hohenfellner M., Giesel F., Haberkorn U., et al. Targeted alpha-therapy of metastatic castration-resistant prostate cancer with <sup>225</sup>Ac-PSMA-617: Swimmer-plot analysis suggests efficacy regarding duration of tumor control.// Journal of Nuclear Medicine. 2018. V. 59. P. 795–802

---

19 Khreish F., Ebert N., Ries M., Maus S., Rosar F.  $^{225}\text{Ac}$ -PSMA-617/ $^{177}\text{Lu}$ -PSMA-617 tandem therapy of metastatic castration-resistant prostate cancer: pilot experience// *European Journal of Nuclear Medicine and Molecular Imaging*. 2020. V. 47 I.3. P. 721-728.

20 Yadav M., Ballal S., Sahoo R., Tripathi M., Seth A., Bal C. Efficacy and safety of  $^{225}\text{Ac}$ -PSMA-617 targeted alpha therapy in metastatic castration-resistant Prostate Cancer patients // *Theranostics* 2020. V. 10. I. 20. P. 9364-9377

21. Kratochwil C., Bruchertseifer F., Giesel F.L., Weis M.  $^{225}\text{Ac}$ -PSMA-617 for PSMA targeting alpha-radiation therapy of patients with metastatic castration-resistant prostate cancer// *Journal of Nuclear Medicine*. 2016. V. 57. I. 12. P. 1941-1944.

22. Devitt M.R., Barendswaard E., Ma D., Lai L. An  $\alpha$ -particle emitting antibody ( $^{213}\text{Bi}$ ]J591) for radioimmunotherapy of prostate cancer // *Cancer Research*. 2000. V. 60. I 11. P. 6095–6100.

23. Ballangrud A.M., Yang W.H., Charlton D.E. Response of LNCaP spheroids after treatment with an  $\alpha$ -particle emitter ( $^{213}\text{Bi}$ )- labeled anti-prostate-specific membrane antigen antibody (J591) // *Cancer Research*. 2001. V. 61. I. 5. P. 2008–2014.

24. Li Y., Tian Z., Rizvi S. In vitro and preclinical targeted alpha therapy of human prostate cancer with Bi-213 labeled J591 antibody against the prostate specific membrane antigen // *Prostate Cancer and Prostatic Diseases*. 2002. V. 5. P. 36–46.

25. Jurcic J. G., Larson S. M., Sgouros G. Targeted  $\alpha$ -particle immunotherapy for myeloid leukemia // *Blood*. 2002. V. 100. I. 4. P. 1233-1239.

26. Rosenblat T.L, McDevitt M.R, Mulford D.A., Pandit-Taskar N., Divgi C.R. Sequential cytarabine and alpha-particle immunotherapy with bismuth-213-

---

lintuzumab (HuM195) for acute myeloid leukemia // *Clinical Cancer Research*. 2010. V. 16. I. 21. P. 5303-5311.

27. Raja C., Graham P., Rizvi S., Song E. Interim analysis of toxicity and response in phase 1 trial of systemic targeted alpha therapy for metastatic melanoma. // *Cancer Biology and Therapy*. 2007. V. 6. I. 6. P.846-852.

28. Cordier D., Forrer F., Bruchertseifer F., Morgenstern A., Apostolidis C. Targeted alpha-radionuclide therapy of functionally critically located gliomas with  $^{213}\text{Bi}$ -DOTA-[Thi8, Met(O2)11]-substance P: a pilot trial.// *European Journal of Nuclear Medicine and Molecular Imaging*. 2010. V. 37 I. 7. P. 1335-1344.

29. Boll A., Malkemus D., Mirzadeh S. Production of actinium-225 for alpha particlemediated radioimmunotherapy// *Applied Radiation and Isotopes*. 2005 V. 62. P. 667–679.

30. Apostolidisa C., Molineta R., Ginleya J. Mc, Abbasb K., Morgenstern A. Cyclotron production of Ac-225 for targeted alpha therapy // *Applied Radiation and Isotopes*. 2005. V. 62 P. 383–387.

31. Melvillen G., Melville P. A theoretical model for the production of Ac-225 for cancer therapy by neutron capture transmutation of Ra-226.// *Applied Radiation and Isotopes*. 2013. V. 72 P. 152–157.

32. Melville G., Meriarty H., Metcalfe P. Production of  $^{225}\text{Ac}$  for cancer therapy by photon-induced transmutation of  $^{226}\text{Ra}$ // *Applied Radiation and Isotopes*. 2007. V. 65. P. 1014–1022

33. Weidner J.W., Mashnik S.G., John K.D., Ballard B., Birnbaum E.R., Bitteker L.J.  $^{225}\text{Ac}$  and  $^{223}\text{Ra}$  production via 800 MeV proton irradiation of natural thorium targets // LANL Report LA-UR-11-07090, Los Alamos. 2011.

34. Griswold J.R., Jost C.U., Stracener D.W. Production of  $^{229}\text{Th}$  for medical applications: Excitation functions of low-energy protons on  $^{232}\text{Th}$  targets // *Physical Review C*. 2018. V.98. I.4. P. 1-10

---

35. Жуйков Б.Л., Калмыков С.Н., Ермолаев С.В. Получение  $^{225}\text{Ac}$  и  $^{223}\text{Ra}$  облучением Th ускоренными протонами. // Радиохимия. 2011. Т 53. №1. С. 66-72.

36. Ermolaev S.V., Zhuikov B.L., Kokhanyuk V.M., Matushko V.L., Kalmykov S.N., Aliev R.A., Tananaev I.G., Myasoedov B.F. Production of actinium, thorium and radium isotopes from natural thorium irradiated with protons up to 141 MeV // Radiochim. Acta. 2012. V.100. P.223–229.

37. Aliev R.A., Ermolaev S.V., Vasiliev A.N. Isolation of medicine-applicable actinium-225 from thorium targets irradiated by medium-energy protons. // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2014. V. 32. P. 468–477.

38. Weidner J.W., Mashnik S.G., John K.D., Hemez F. Proton-induced cross sections relevant to production of  $^{225}\text{Ac}$  and  $^{223}\text{Ra}$  in natural thorium targets below 200MeV// Applied Radiation and Isotopes. 2012. V. 70. I. 11. P. 2602–2607.

39. Radchenko V., Engle J.W., Wilson J.J., Maassen J.R., Nortier F.M. Application of ion exchange and extraction chromatography to the separation of actinium from proton-irradiated thorium metal for analytical purposes // Journal of Chromatography A. 2015. V.80. P.55-63.

40. Filosofova D.V., Rakhimov A.V., Bozhikova G.A., Karaivanova D.V., Lebedeva N.A., Norseeva Yu.V., Sadikov I.I. Isolation of radionuclides from thorium targets irradiated with 300-MeV protons //Radiochemistry. 2013. V. 55. I. 4. P. 410–417.

41. Tara Mastren, Valery Radchenko, Allison Owens, Roy Copping, Rose Boll, Justin R. Griswold<sup>2</sup>, Saed Mirzadeh<sup>2</sup>, Lance E. Wyant<sup>2</sup>, Mark Brugh<sup>1</sup>, Jonathan W. Engle<sup>1,4</sup>, Francois M. Nortier<sup>1</sup>, Eva R. Birnbaum<sup>1</sup>, Kevin D. John<sup>1</sup> & Michael E. Fassbender Simultaneous Separation of Actinium and Radium Isotopes from a Proton Irradiated Thorium Matrix// Nature Scientific REPORTS | 7: 8216. Pp 1-7

---

42. Meredith R., Torgue J., Shen S. Dose escalation and dosimetry of first in human alpha radioimmunotherapy with (212)Pb-TCMC-trastuzumab // *The Journal of Nuclear Medicine*. 2014. V. 55. I. 10. P. 1636-1642.

43. Baidoo K.E., Milenic D.E., Brechbiel M.W. Methodology for labeling proteins and peptides with lead-212 (<sup>212</sup>Pb) // *Nuclear Medicine and Biology*. V. 40. I. 5. 2013. P. 592-599.

44. Zhanga X., Gallazzib F., Deutschera S. Pb-212-labeled $\alpha$ -MSH analogue modified with a nuclear localization sequence for melanoma targeting // *Nuclear Medicine and Biology*. 2010. V.37 P. 677–726.

45. Lia M., Zhangb X., Quinnb T.P. Automated cassette-based production of high specific activity [203/212Pb] peptide-based theranostic radiopharmaceuticals for image-guided radionuclide therapy for cancer // *Applied Radiation and Isotopes*. 2017. V. 127 P. 52–60.

46. Kratochwil C., Santos J., Lehnert W., Bruchertseifer F., Morgenstern A. Development and dosimetry of Pb-203/Pb-212 labeled PSMA ligands – Bringing “the Lead” into PSMA-Targeting Alpha Therapy? // *Nuclear medicine* 2019. V.58. I.2. P. 146.

47. Kozak R.W., Atcher R.W., Gansow O.A. Bismuth-212-labeled anti-Tac monoclonal antibody:  $\alpha$ -particle emitting radionuclides as modalities for radioimmunotherapy // *Proceedings National Academy Science. USA*. 1986. V.83. № 1. P. 474-478.

48. Simonson B., Ultee M.E., Hauler J.A. Cancer xenografts with site-specifically modified <sup>212</sup>Bi-labeled antibody // *Cancer Research*. 1990. V. 50. P. 985-988.

49. Hartmann F., Horak E.M., Garmestani K. Radioimmunotherapy of nude mice bearing a human interleukin 2 receptor an expressing lymphoma utilizing the  $\alpha$ -

---

emitting radionuclideconjugated monoclonal antibody  $^{212}\text{Bi}$ -anti-Tac// Cancer Research. 1994. V. 54. P. 4362-4370.

50. Kozak R.W., Atcher R.W., Otto A. Bismuth-212-labeled anti-tac monoclonal antibody: a-particle emitting radionuclides as modalities for radioimmunotherapy // Medical Sciences. 1986. V. 83. P. 474-478.

51. Huneke R.B., Pippin C.G, Squire R.A. Effective a-particle-mediated radioimmunotherapy of murine leukemia // Cancer Research. 1992. V. 52. P. 5818-5820.

52. Hassfjell S.P., Bruland S., Hoff P.  $^{212}\text{Bi}$ -DOTMP: An alpha particle emitting bone-seeking agent for targeted radiotherapy // Nuclear Medicine and Biology. 1997. V. 24. I. 3. P. 231-237.

53. Hassfiell S.A.  $^{212}\text{Pb}$  generator based on a  $^{228}\text{Th}$  source.// Applied Radiation and Isotopes. 2001. V. 55. P. 433–439.

54. Guseva L.I. A  $^{228}\text{Ra}$ – $^{212}\text{Pb}$  tandem generator for potential application in biomedical studies // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2007. V. 272. I. 1 P. 153–159.

55 Daniel R., Alister M., Horwitz E.P. Chromatographic generator systems for the actinides and natural decay series elements // Radiochimica Acta. 2011. V. 99. I. 3. P. 151-159.

56 Atcher R.W., Friedman A.M, Hines J.J. An improved generator for the production of  $^{212}\text{Pb}$  and  $^{212}\text{Bi}$  from  $^{224}\text{Ra}$  // International Journal of Radiation Applications and Instrumentation Part A. 1988. V. 39. I.4. P. 283-286.

57 Болдырев П.П., Борташ А.И., Загрядский В.А., Захаров А.С., Николаев В.И., Прошин М.А., Чувиллин Д.Ю., Шатров А.В. Генератор  $^{212}\text{Pb}/^{212}\text{Bi}$  для ядерной медицины // Атомная энергия. 2011. Т. 111, Вып. 6. С. 347-352.

---

58. Parker C., Nilsson S., Heinrich D., Helle S.I., Sullivan O., Fosså J.M. Alpha emitter radium-223 and survival in metastatic prostate cancer. // The New England Journal of Medicine. 2013. V. 369. P. 213–223.

59. Hobbs R., Song H., Watchman C., Bolch W., Aksnes. A bone marrow toxicity model for  $^{223}\text{Ra}$  alpha-emitter radiopharmaceutical therapy. // Physics in Medicine and Biology. 2013. V. 57. P. 3207–3222.

60. Bayer Int.: electronic source // URL: <http://www.bayer.no/>. (Date of appl.: 14.05.2017).

61. Кодина Г.Е., Малышева А.О., Клементьева О.Е. Остеотропные радиофармацевтические препараты в технологиях российской ядерной медицины // Известия Академии наук. Серия химическая. 2016. № 2. С. 350-355.

62. Матвеев В.Б., Маркова А.С. Радий-223 в лечении кастрационно-резистентного рака предстательной железы с метастазами в кости // Онкоурология. 2017. Т.13. С. 140-147.

63. Study of Radium-223 Dichloride Versus Placebo and Treatment With Exemestane / Everolimus in Subjects With Bone Predominant HER2 (Human Epidermal Growth Factor Receptor 2) Negative Hormone Receptor Positive Metastatic Breast Cancer. Available online: <https://trialbulletin.com/lib/entry/ct-02258451>.

64. Gawęda W. Barium ferrite magnetic nanoparticles labeled with  $^{223}\text{Ra}$ : a new potential radiobioconjugate for targeted alpha therapy and magnetic hyperthermia // Journal of Medical Imaging and Radiation Sciences. 2019. V. 50. I. 1. S. 3.

65. Henriksen G., Hoff P., Larsen R.H. Extraction generator of  $^{223}\text{Ra}$  for nuclear medicine // Radiochimica Acta. 2001. V. 89. P. 661–666.



- 
66. Guseva L.I., Tikhomirov, G.S., Dogadkin N.N.  $^{227}\text{Ac}$ - $^{211}\text{Pb}$  generator for test experiments of solution chemistry of element 114. // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2004. V. 260. I. 1. P. 167–172.
67. Soderquist C.Z., McNamara, B.K. Fisher D.R. Production of high-purity radium-223 from legacy actinium-beryllium neutron sources. // *Current Radiopharmaceuticals*. 2012. V. 5. I. 3. P. 244 – 252.
68. Abou D.S., Pickett J., Mattson J.E., Thorek D.L. Radium-223 micro generator from cyclotron-produced trace Actinium-227// *Applied Radiation and Isotopes*. 2017. V. 119. P. 36-42.
69. McAlister D.R., Horwitz E.P. Chromatographic generator systems for the actinides and natural decay series elements // *Radiochimica Acta*. 2011. V.99. P. 151–159.
70. Вахетов Ф.З. Топоров Ю.Г. Расчетные оценки возможности накопления  $^{229}\text{Th}/^{225}\text{Ac}$  путем облучения  $^{226}\text{Ra}$  в ядерном реакторе. // *Сборник трудов НИИАР*. 2004. Вып.1. С. 29-38.
71. Seaborg G., Katz J.J., Manning W.M. *The Transuranium Elements* // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. Div. IV. McGraw-Hill. 1949. New York. V. 14B. P. 1393.
72. Hagemann F. The Isolation of Actinium // *Journal of the American Chemical Society*. 1950. V.72. I. 2. P. 768–771.
73. Bowles B.J., Beckett N. Ratio of symmetric to asymmetric fission in the proton bombardment of  $^{226}\text{Ra}$  // *Physical Review*. 1966. V.147. I.3 P.852 – 857.
74. Ruiz C.P., Rider B.F., Gerhart J. M. Radioisotope processing. Patent US №3459634. 1966.

---

75. Каралова З.К., Иванов Р.Н., Мясоедов Б.Ф. Получение изотопов  $^{227}\text{Ac}$  и  $^{228}\text{Th}$  при облучении радия в реакторе СМ-2. // Атомная энергия. 1972. Т.32. №2. С. 119-121.

76. Маслов О.Д., Сабельников А.В. Дмитриев С.Н. Получение  $^{225}\text{Ac}$  в фотоядерной реакции  $^{226}\text{Ra}(\gamma, n)$  на ускорителе электронов – микротроне МТ-25 // Радиохимия. 2006. Т. 48. №2. С. 176-178.

77. Beatsle L.H., Dejonghe P., Demildt A.C. Separation and purification of large quantities of actinium-227 // Industrie Chimique Belge. 1967. V.32. P.56-70.

78. Топоров Ю.Г., Вахетов Ф.З., Кузнецов Р.А. Получение  $^{229}\text{Th}$  –  $^{225}\text{Ac}$  облучением  $^{226}\text{Ra}$  в ядерном реакторе. // Сборник тезисов Всероссийской научно-технической конференции “Современные проблемы ядерной медицины и радиофармацевтики” г. Обнинск. 20-24 октября. 2002. С. 21-23.

79. Hogle S., Boll R., Murphy K. Reactor Production of Thorium-229. // Applied Radiation and Isotopes. 2016. V. 114. P. 19-27.

80. Clever S., Boll D., Benny P. Thorium-229 Generator Production of Actinium-225 at Oak Ridge National Laboratory // Journal of Medical Imaging and Radiation Sciences. 2019. V. 50. I. 1. S. 11-12.

81. Vasiliev A.N., Ostapenko V.S., Lapshina E.V., Ermolaev S.V., Danilov S.S., Zhuikov B.L., Kalmykov S.N. Recovery of Ra-223 from natural thorium irradiated by protons // Radiochimica Acta 2016. V. 104. I. 8. P. 154-159.

82. Filosofov D.V., Lebedev N.A., Radchenko V., Rakhimov A.V., Happel S., Roesch F. Behavior of actinium, alkaline, and rare earth elements in Sr-Resin/mineral acid systems. // Solvent Extraction and Ion Exchange 2015. V.33. I.5. P. 496–509.

83. Horwitz P., Chiarizia R., Dietz M., Solvent Extraction and Ion Exchange. // 10 (2),pp. 310 (1992); Eichrom Referenz HP292.

---

84. McAlister D.R., Horwitz E.P. Chromatographic generator systems for the actinides and natural decay series elements // *Radiochimica Acta*. 2011. V. 99. P.151–159.

85. Ласкорин Б.М., Ульянов В.С., Свиридова Р.А., Аржаткин А.М. Сорбционные методы разделения радия и бария, алюминия и галлия, циркония и гафния // *Атомная энергия*. 1959. том 7. вып.2. С. 110-116.

86. Nixon A., Keller D., Corsini A. The recovery of radium and EDTA from radium leach solutions. // *Hydrometallurgy*. 1983. V. 11. P. 33-45.

87. Yonghou X., Weifan Y., Shuanggui Y., Yanbing X., Janjun H. Separation of radium in the reaction of 60 MeV  $^{18}\text{O}$  with  $\text{ThO}_2$  // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2002. V. 251. I. 2. P. 303–306.

88. Nelson F. Ion exchange procedures separation of barium and radium // *Journal of chromatography*. 1964. V. 16. P. 403-406.

89. Power W.H., Kirby H.W., Nelson G.D. Separation of Radium and Barium by Ion Exchange Elution// *Analytical Chemistry*. 1959. V. 31. I. 6. P. 1077-1079.

90. AEC Research and development report. Mound laboratory. Monsanto chemical company. Muamisburg OHIO // Report for general research December 11, 1950 to April 2, 1951.

91. Mourão R. Management of disused radium sources in Latin America and the Caribbean // *Proceeding of WM'03 Conference*. February 23-27. 2003. Tucson. USA.

92. Parks D.L., Thiel E.C. Radium disposal options for the department of energy. // *Proceeding of WM'02 Conference*. February 24–28. 2002. Tucson. USA.

93. Punnachaiya M., Sawangsri T., Wanabongse P., Pruantonsai P. Conditioning of the 4 Curies Radium-226 Sealed Radiation Source in Thailand // *Proceeding of WM'06 Conference*. February 26–March 2. 2006. Tucson. USA.

---

94. Dogaru Gh., Dragolici F., Rotarescu Gh., Nicu M. Romanian Experience in The Conditioning of Radium Sources – 8311// Proceeding of WM'08 Conference, February 24 – 28. 2008. Phoenix. USA.

95. Rule K. Packaging and disposal of a radium-beryllium source using depleted uranium polyethylene composite shielding// Proceeding of WM'03 Conference. February 23-27. 2003. Tucson. USA.

96. Conditions and interim storage of spent radium sources. IAEA, VIENNA, 1996

97. Rozenfeld M.L., Mason E.W. Medical uses of radium and radium substitutes. // Public Health Service Publications. 1965 V.105. I. 3. P. 1-59.

99. Спектрометрическая система Genie-2000. Версия 2.1. Руководство пользователя. Canberra Industries, Copyright 2002.

100. Isotopic compositions of the elements// IUPAC 1997.

101. Вахетов Ф.З., Романов Е.Г., Тарасов В.А. Комплекс программ для расчета трансмутаций нуклидов // Сборник трудов ГНЦ НИИАР. Димитровград: ГНЦ НИИАР. 2003. Вып.3. С. 53-57.

102. База данных свойств радионуклидов. Сайт сети интернет <http://www.nea.fr/abs/html/iaea1384.html>

103. Программа CurveExpert. Сайт сети интернет <http://www.curveexpert.net/download/>

104. Алямовский А.А. SolidWorks/COSMOSWorks. Инженерный анализ методом конечных элементов. Издательство: ДМК Пресс. 2004. 240 С.

105. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии в двух томах. Москва «Высшая школа». 2004 г. Т.1. С. 38.

106. Проценко П. И., Разумовская О. Н., Брыкова Н. А. Справочник по растворимости нитритных и нитратных солевых систем. Л.: Химия, 1971. 272 с.

---

107. Greene C.H. Solubility of barium nitrate in concentrated nitric acid. //J. Am. Chem. Soc. 1937. V. 56. P. 1186-1189.

108. Мишина Н.Е., Зильберман Б.Я., Кольцова Т.И. и др. Состав осадков нитратов бария и стронция при кристаллизации из растворов азотной кислоты. //Радиохимия. 2014. Т. 56. № 3. Сс. 214-222.

109. Пузиков Е.А., Мишина Н.Е., Зильберман Б.Я. Математическая модель осаждения нитратов бария и стронция из растворов азотной кислоты и их взаимное влияние. //Радиохимия. 2016. Т. 58. № 5. С. 409-414.

110. Erbacher O. Löslichkeits-Bestimmungen einiger Radiumsalze. //Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series). 1930. V. 63. № 1. P. 141–156.

111. Бараш Л. Ю. Испарение и динамика лежащей на подложке капли. Диссертация на соискание научной степени кандидата физико-математических наук. Москва. 2009. 74 С.

112 <https://www.bio-rad.com/>

113. Cotton F.A., Wilkinson G. Advanced Inorganic Chemistry. 5th Ed. New York. Interscience publishers. 1988. 1455p.

114. MCNPTM-A General Monte Carlo N-Particle Code. Version 4B. Editor Judith F. Briesmeister, Report LA-12625-M, 1997

115. RSICC Newsletters, No.491, January 2006, Radiation Safety Information Computational Center, ORNL, P.1.

116. Cormen T.H., Leiserson C.E., Rivest R.L. Introduction to Algorithms, 1990. – MIT Press, Cambridge, MA – 960 p.

117. Petzold L.R. Automatic Selection of Methods for Solving Stiff and Nonstiff Systems of Ordinary Differential Equations, SIAM (Society for Industrial and Applied Mathematics) J. Sci. Stat. Somput. 1983. – n.4 – p.136-148.

---

118. Brown P.N., Byrne G.D., Hindmarsh A.C. VODE: A Variable Coefficient ODE Solver // Society of Industrial and Applied Mathematics Journal Sci. Stat. Comput., 1989. – Vol.10, n. 5 – P.1038-1051.

119. Hairer E., Wanner G., Solving Ordinary Differential Equations II: Stiff and Differential-Algebraic Problems, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Springer Series in Computational Mathematics, Vol. 14, 1991. – 614 p.

120. Cash J.R., Considine S. An MEBDF Code for Stiff Initial Value Problems //Association for Computing Machinery Trans. Math. Software, 1992. – Vol.18, n.2 – P.142-158.