

Федеральное агентство научных организаций
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт ядерных исследований Российской академии наук (ИЯИ РАН)

УТВЕРЖДАЮ
директор член-корр. РАН

Л.В.Кравчук
22 января 2018

УДК 539.1, 539.12, 539.17, 621.384.6, 61

№ государственной регистрации АААА-А16-116022510110-0

Инв.№

ОТЧЁТ О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

Междисциплинарные исследования, прикладная ядерная физика,
радиоизотопные исследования, ядерная медицина, проблемы экологической
безопасности, информационные технологии в экспериментальной и
теоретической физике

(промежуточный за 2017 год)

Научный руководитель темы
заместитель директора по научной работе д.ф.-м.н.

Фещенко А.В.
22 января 2018

Москва 2018

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы

д.ф.-м.н. Фещенко А.В. (введение, заключение)
22 января 2018

Исполнители:

д.ф.-м.н. Акулиничев С.В. (раздел 1)
22 января 2018

д.х.н. Жуйков Б.Л. (раздел 2)
22 января 2018

РЕФЕРАТ

Отчёт содержит: 145 с., 43 рис., 2 табл.

Ключевые слова: ПРОТОННАЯ ТЕРАПИЯ, БРАХИТЕРАПИЯ, РАДИОАКТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ, ИТТЕРБИЙ,

НАНОГРАФИТОВЫЕ ПЛЕНКИ, СКАЧОК СОПРОТИВЛЕНИЯ, ДЕТЕКТИРОВАНИЕ СВЧ, ОСЦИЛЛЯЦИИ НАМАГНИЧЕННОСТИ, СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ, ФОНОННЫЙ РЕЗОНАТОР, ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ, НАНОКОМПОЗИТ, РЕЗОНАНСНЫЕ МОДЫ, СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ.

В отчёте представлены результаты фундаментальных и прикладных работ, проведённых по государственному заданию в соответствии с планом научных исследований ИЯИ РАН на 2017 год. Из полученных результатов можно выделить следующие важнейшие результаты работ.

Объектом исследования по направлению контактной лучевой терапии является новый радиоактивный источник на основе иттербия-169. Цель работы в этом направлении - изучение формирования поглощенной дозы в воздухе и водном фантоме высокодозным микроисточником отечественной разработки на основе иттербия-169. В процессе работы проводились расчеты поглощенной дозы, измерения дозиметрических параметров и поглощенной дозы в воздухе. В результате проведения исследований физико-дозиметрических характеристик микроисточников на основе иттербия-169 (с удельной активностью 185 ГБк) в воздухе и в водном фантоме показано:

- 1) Мощность экспозиционной дозы в воздухе на расстоянии 1 м от источника – 64,1 нА/кг,
- 2) Слой половинного ослабления поглощенной дозы в водяном фантоме – 0,9 см.

Измеренные дозиметрические данные аппроксимируются степенными функциями, хорошо совпадающими с расчетными, полученными на основе спектральных характеристик ^{169}Yb . Степень внедрения - ведутся работы по получению документов для работы с иттербиевыми источниками.

Целью работ в направлении развития протонной терапии в отчетном году было создание новой технологии индивидуального формирования дозового поля повышенной конформности. В отличие от других методов облучения опухолей протонами, в создаваемом нами методе не происходит существенного облучения за пределами облучаемого очага. Это достигается использованием гребенчатых фильтров новой

конструкции из комбинированных материалов. Расчеты показали существенные преимущества нового метода по сравнению с использованными ранее.

В процессе выполнения НИР в отчетном году были получены следующие основные результаты:

- Предложен новый метод конформного облучения в протонной терапии при пассивном формировании дозового поля. Проведенные расчеты по Монте-Карло показали его существенные преимущества по сравнению с другими используемыми методами.

- Изготовлены иттербиевые источники для брахитерапии и проведены радиобиологические исследования с использованием этих источников и клеточного материала. Исследован отложенный по времени механизм разрушения раковых клеток излучением невысокой интенсивности от иттербиевых источников.

В задаче «Исследование аномального электромагнетизма в углеродных конденсатах» целью работы является исследование обнаруженных ранее в графитовых пленках эффектов скачка сопротивления на несколько порядков величины при критических токах до 1 А, детектирования СВЧ – излучения, осцилляции намагниченности в магнитных полях 1-5 Т, генерации оптического излучения во временной окрестности скачка сопротивления. При исследовании указанных эффектов использовались методы СКВИД- магнитометрии, рамановской спектроскопии, оптической, магнитной и сканирующей туннельной микроскопии. Доступ к соответствующему высокотехнологичному оборудованию в России, а также в Германии и США осуществлялся на основе личных контактов. Исследованные эффекты можно объяснить на основе предположения о существовании вкрапления высокотемпературной сверхпроводящей фазы в несверхпроводящей матрице.

Задача «Разработка технологии, получение опытных образцов и исследование особенностей электродинамики нанокристаллических композитов фононных резонаторов (НФР)». Проект направлен на разработку технологии получения опытных образцов и исследование особенностей электродинамики, в особенности, сверхпроводимости, нанокристаллических металлических композитов – фононных резонаторов. Фононные резонаторы (ФР) представляют собой нанокристаллы, покрытые наноболочкой, толщиной в несколько атомных слоев из элемента с более высокой атомной массой. Покрытие нанокристалла наноболочкой материала с более высоким атомным весом будет приводить к отражению звуковых волн от покрытия и их интерференции с падающими волнами. В результате можно создать наноразмерный фононный резонатор, все моды которого будут представлять собой стоячие волны и, соответственно будут резонансным образом

усиливаться. Если полученные резонансные моды совпадают с основными модами электрон - фононного взаимодействия, то в композите, составленном из фононных резонаторов, все фононномодулированные процессы будут также резонансным образом усилены. Интенсификация электрон – фононного взаимодействия в композитах фононных резонаторов может усилить Бозе - конденсацию электронных пар, что может привести к повышению температуры сверхпроводящего перехода, улучшению тепловых и оптических свойств, уменьшению теплового расширения из-за отсутствия взаимодействия между различными модами.

В результате реализации проекта была построена электродинамическая модель фононного резонатора, которая обосновала реальность его конструкции и функциональных свойств.

Экспериментально удалось освоить производство ультрадисперсных порошков различных металлов, что является главным шагом к экспериментальной реализации прототипа фононного резонатора. К сожалению, отсутствие финансирования не позволило сделать второй важный шаг – нанесение нанооболочек.

В задаче «Радиоизотопные исследования» объектом исследования являются радиоизотопные продукты и процессы их образования, которые происходят при взаимодействии протонов средних энергий (в данном случае, энергия 160 МэВ и ниже) с различными материалами (мишенями). Целью работ является изучение закономерностей в этих процессах, в особенности, при высокой интенсивности пучка протонов), разработка эффективных методов получения радионуклидов, в особенности, тех из них, которые могут использоваться в прикладных целях, в первую очередь – для медицинской диагностики и терапии. Общий подход состоит в том, что различные мишени облучают на линейном ускорителе ИЯИ РАН или на циклотроне Zevacog с энергией протонов 70 МэВ, изучаются и оптимизируются режимы облучения и конструкция мишеней. Изучаются механизмы ядерных реакций, приводящие к образованию радиоизотопов. Изучаются полученные радиоизотопные продукты и разрабатываются методы их радиохимического выделения из облученных мишеней. Изучается возможность использования полученных радионуклидов для медицинского применения для радиоизотопной диагностики и терапии различных заболеваний, в частности, с использованием генераторов изотопов.

Получены следующие основные результаты:

1. Совместно с Лос-Аламосской национальной лабораторией (США) продолжено изучение зависимости выходов медицинского изотопа стронция-82 от режима облучения рубидиевых мишеней при высоких токах протонного пучка и при различной

форме и смещении пучка. Внедрены элементы российской технологии получения стронция-82 в фирме ZEVACOR (США), где начинается регулярное производство продукции, которая будет поставляться в фармацевтические и медицинские учреждения США и России. Совместно с фирмой Zevacor Molecular (США) исследованы параметры одновременного облучения Rb и GaNi мишеней на циклотроне, ускоряющем протон до энергии 70 МэВ. Изучено влияние объема и геометрии Rb мишени на температуру Rb в процессе облучения мишени. Установлено, что увеличение диаметра мишени с 40 до 50 мм позволяет повысить ток пучка и, соответственно, производительность наработки ^{82}Sr на 20%. Эти результаты важны также для сооружения в будущем нового циклотрона с энергией протонов 70 МэВ.

2. Исследованы характеристики генератора стронций-82/рубидий-82, изготовляемого по технологии ИЯИ РАН в России – РНЦРХТ (С-Петербург), а также во Франции - ARRONAX GIP/NAOGEN PHARMA (г. Нант), и используемого при диагностике кардиологических и онкологических заболеваний методом позитронной эмиссионной томографии (ПЭТ). Изучены особенности процессов с участием гидратированного диоксида олова в процессе получения сорбента для генератора рубидия-82. Это позволит увеличить производительность генератора рубидия-82 без изменения внешней конструкции, повысит его производительность и надёжность в ПЭТ-диагностике. Изучена зависимость состава раствора из генератора в зависимости состава раствора для достижения наиболее эффективного разделения ионов Sr^{+2} и Rb^{+} .

3. С целью эффективного применения медицинских альфа-излучающих радионуклидов проведены исследования по разработке генераторной схемы, основанной на отделении от ^{225}Ac промежуточного короткоживущего ^{221}Fr , который затем распадается в ^{213}Bi . Разработан и испытан прототип циркулирующего $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ генератора, определены оптимальные режимы его работы. Достигнутые параметры не уступают лучшему на данный момент $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ -генератору (Karlsruhe, Germany), а по качеству элюата ^{213}Bi превосходят его.

4. Совместно с Уральским федеральным университетом им. Б.Н. Ельцина разработаны генераторные схемы разделения ^{225}Ac и ^{213}Bi на основе неорганических сорбентов. Испытаны различные схемы $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ -генераторов, проанализированы возможности и ограничения использования неорганических сорбентов.

5. Совместно с МГУ им. М.В. Ломоносова усовершенствованы методики получения медицинских радионуклидов актиния-225, радия-223, а также протактиния-230, из металлического тория, облученного протонами средних энергий. Изучено

экстракционно-хроматографическое поведение ^{230}Pa на двух новых экстракционно-хроматографических сорбентах.

6. Совместно с Донгукским Университетом (Кёнджу, Корея) и Euro NPC (Кёнджу, Корея) исследованы процессы разделения бета-излучающих радионуклидов из модельных растворов для их эффективного определения. На этой основе разработана методика определения трудноизмеряемых бета-радионуклидов в жидких радиоактивных отходах при низком уровне радиоактивности в смеси.

СОДЕРЖАНИЕ

Реферат	3
Содержание	11
Введение	11
Основные междисциплинарные и прикладные научно-исследовательские работы.	13
1 Контактная лучевая терапия	13
2 Радиоизотопные исследования	11
3. Поиск массы электронного антинейтрино: исследование систематических эффектов	11
4. Поиск редких мюонных процессов в эксперименте «Mu2e»	11
5. Свойства барионов и ядер в топологических и иных солитонных моделях	11
6. Исследование подпорогового рождения лёгких векторных мезонов и заряженных каонов в протон и фотоядерных реакциях	11
7. Осцилляции частиц в поглощающей среде.	11
8. Статистическая модель образования каонов, гиперонов и гиперядер в аннигиляции антипротона на ядрах	11
9. Изучение редких распадов В-мезонов в эксперименте LHCb	11
10. Эксперимент CMS	11
11. Эксперимент NA64	11
Заключение.	140
Публикации	

ВВЕДЕНИЕ

Задача «Контактная лучевая терапия».

Брахитерапия - метод, при котором радиоактивный источник размещается либо в естественные полости тела человека, либо непосредственно в патологически измененные ткани, благодаря чему радиационной нагрузке подвергается очень ограниченная область. Преимущество брахитерапии (контактной лучевой терапии) перед дистанционной лучевой терапией состоит в том, что поглощенная доза сконцентрирована в ограниченной зоне и окружающая нормальная ткань получает более низкую дозу радиации. Брахитерапия может быть реализована с источниками излучения различной мощностью дозы. При маленькой мощности дозы источники постоянно размещают в патологический очаг. При средней и высокой мощностях доз – воздействие кратковременное. В настоящее время за рубежом и в России брахитерапия подвергается качественной модернизации на базе нового арсенала технических средств. Совершенствование аппаратуры для введения источников, производство различных радионуклидов в широких масштабах привели к развитию методов брахитерапии, позволяющих подводить высокие дозы к ограниченному объему ткани за предельно короткое время.

Клинические преимущества применения высокой и средней мощности дозы при контактной аппаратной радиотерапии очевидны: возможность амбулаторного лечения, положение источника с высокой точностью контролируется во время всего сеанса облучения, пациент неподвижен в течение короткого промежутка времени, что уменьшает риск, связанный с развитием глубокого тромбоза вен и эмболии сосудов, которые могут развиваться, если пациент иммобилизован в постели в течение нескольких дней для процедуры. Автоматическое дистанционное управление и защита обеспечивают полную радиационную безопасность обслуживающего персонала и больных. В последнее время значительное число исследований посвящено изучению физико-дозиметрических характеристик микроисточников на основе иттербия-169 (^{169}Yb) ($T_{1/2} = 32$ суток, $E_{\text{ср}} = 93$ кэВ). Показана перспективность его использования в высокодозной брахитерапии злокачественных новообразований. В случае ^{169}Yb и подобных в целевом использовании радиоизотопов, основная часть энергии испускаемого излучения ниже 200 кэВ, что делает необходимым учет ослабления в стенках капсулы, в слоях воздуха или других материалах, расположенных перед объектом облучения, а также изменения коэффициента абсорбции (сечений взаимодействия) с энергией, особенно при разнообразии долевого вклада различных энергий в полную энергию флюенса частиц. Отсюда проистекает необходимость изучения физико-дозиметрических свойств каждого нового типа источника (включая конфигурацию капсулы, содержащей источник, размеры и расположение изотопа в ней).

Задачей настоящей работы являлось физико-дозиметрическое изучение формирования поглощенной дозы в воздухе и водном фантоме высокодозным микроисточником отечественной разработки на основе иттербия-169. Исследования, направленные на развитие новых технологий ядерной медицины и лучевой терапии, являются приоритетной частью плана работ научных центров и университетов развитых стран от ЦЕРНа в Женеве до большинства местных университетов. Вложения средств в исследования по ядерной медицине и лучевой терапии рассматриваются в развитых странах как необходимый вклад в улучшение качества жизни населения. Уникальные характеристики линейного ускорителя протонов Института ядерных исследований РАН в г. Троицке дают возможность вести фундаментальные и прикладные исследования по ядерной и нейтронной физике, производить большинство изотопов медицинского назначения и проводить протонную терапию новообразований любой локализации. В настоящее время ускоритель обеспечивает пучки протонов с энергией от 100 до 220 МэВ (в проекте - до 600 МэВ) со средним током до 100 мкА (в перспективе – до 0,5 мА). В настоящее время это единственный действующий сильноточный ускоритель протонов средней энергии в РФ, имеющий оптимальную для терапии энергию протонов. Кроме того, пучки протонов ускорителя ИЯИ имеют все основные характеристики с оптимальными для протонной терапии значениями (диапазон энергий, частота и длительность импульсов, эммитанс). Кроме того, центр радиотерапии ИЯИ в Троицке позволяет проводить сочетанную лучевую терапию опухолей на ускорителях протонов и электронов в двух соседних процедурных помещениях. Исходя из опыта других ядерных центров и существующих тенденций в современной медицине, а также учитывая возможности имеющегося ускорителя протонов, сформировалась и реализуется программа исследований ИЯИ РАН для медицины. Одними из основных направлений этой программы исследований является протонная терапия, конформная лучевая терапия и внедрение новых источников для брахитерапии, обладающих радиобиологическими и эксплуатационными преимуществами.

Задача «Радиоизотопные исследования». В Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт ядерных исследований РАН (ИЯИ РАН) эксплуатируется крупнейший в Европе и Азии линейный ускоритель. Особенностью этой уникальной установки является то, что имеется возможность ускорять протоны до сравнительно высоких энергий 500 МэВ (в настоящее время – 209 МэВ), при этом ускоритель обеспечивает высокую интенсивность (ток) пучка – реально до 140 мкА (регулярно – 120 мкА). В 1992 году была создана крупнейшая на тот момент в мире установка для производства изотопов на ускорителе (на отводке пучка протонов 160 МэВ), которая

постоянно модернизируется. С участием ИЯИ РАН недавно были запущены аналогичные производства в ARRONAX (г. Нант, Франция) и ZEVACOR (г. Индианаполис, США).

Получение медицинских изотопов на ускорителях для диагностики и терапии различных заболеваний имеет большое научное, технологическое и социальное значение. На линейном ускорителе получают в больших количествах важнейший медицинский радионуклид стронций-82 (используемый при изготовлении генераторов рубидия-82 для диагностики с помощью позитронно-эмиссионной томографии). Также производились другие медицинские изотопы - олово-117м, германий-68, палладий-103, селен-72, а также радионуклиды технологического и научного назначения – натрий-22, кадмий-109, рубидий-83. В настоящее время, пока в небольших количествах, получают чрезвычайно перспективный медицинский радионуклид актиний-225, используемый при изготовлении генераторов висмута-213. Эти радионуклиды используют при терапии онкологических заболеваний. Данные исследования направлены на развитие и улучшение существующих технологий получения стронция-82 и разработке новых технологий получения актиния-225, а также важных побочных продуктов – радия-223 и протактиния-230. Также в данных исследованиях разрабатываются, изучаются и совершенствуются генераторы $^{82}\text{Sr}/^{82}\text{Rb}$ и $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$, с помощью которых получают короткоживущие медицинские радионуклиды, являющиеся продуктом радиоактивного распада долгоживущих.

На установке облучения мишеней проводятся также фундаментальные исследования – изучение механизмов ядерного взаимодействия путем измерения сечения образования радионуклидов в различных мишенях, облученных протонами с энергией ниже 160 МэВ.

ОСНОВНЫЕ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЕ И ПРИКЛАДНЫЕ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЕ РАБОТЫ.

1 КОНТАКТНАЯ ЛУЧЕВАЯ ТЕРАПИЯ

Головное подразделение: Лаборатория медицинской физики.

Руководитель работ: д.ф.-м.н. С.В.Акулиничев.

Список исполнителей:

Асеев Владислав Николаевич (н.с.)

Гаврилов Юрий Краснославович (н.с.)

Гладун Нина Дмитриевна (вед. инженер)

Кузнецов Владимир Григорьевич (гл. инженер установки)

Лазебник Дмитрий Борисович (вед. инженер-электроник)

Симакина Татьяна Сидоровна (аспирант)

Ольховка Сергей Владимирович (ст. инженер)

Печенин Юрий Васильевич (нач. службы)

Скоркин Владимир Михайлович (ст.н.с.)

Чаушанский Сергей Алексеевич (ст.н.с.)

Яковлев Иван Андреевич (стажер-исследователь)

По направлению исследований «Разработка технологии производства нового источника для брахитерапии на основе иттербия» были проведены следующие исследования. Основное внимание уделялось разработке методики облучения больных раком тела или шейки матки после проведения гистерэктомии для профилактики рецидивов новообразования. Также разрабатываемая методика может быть применима и для лечения рака шейки матки, рака влагалища и некоторых других опухолей. При разработке технологии внутриволостной брахитерапии многие специалисты ставили задачу минимизации лучевого воздействия на наиболее радиочувствительные органы - мочевого пузыря и прямую кишку. Для этих целей использовались аппликаторы с вольфрамовыми экранами, затеняющие излучения источника в направлении защищаемого критического органа. Пример такого вагинального аппликатора с вольфрамовым экраном в форме сегмента цилиндра показан на рисунке 1.

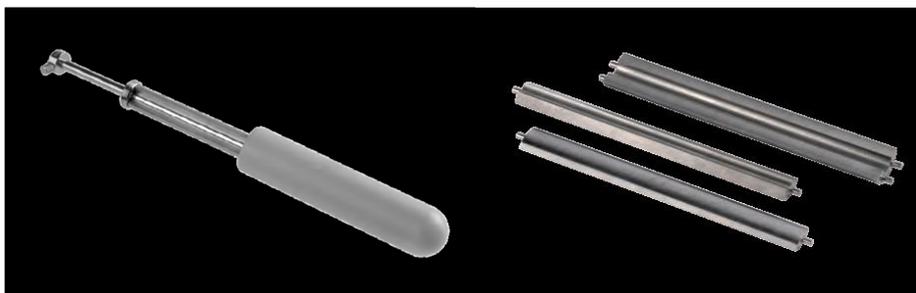


Рисунок 1. Пример использования вольфрамовых экранов (справа) в вагинальных аппликаторах.

Однако с иридиевыми источниками, которые обычно использовались в брахитерапии, эффект от экранирования критических органов незначителен: ослабление дозовой нагрузки на экранируемый орган порядка 15-20 %, а усложнение подготовки и проведения лечения весьма существенное. Поэтому использование экранирования во внутривлагалищных аппликаторах до сих пор не получило широкого применения. Совершенно другая ситуация наблюдается при использовании иттербиевых источников. Как показали наши оценки [2-3], использование вольфрамовых экранов толщиной несколько миллиметров позволяет в разы уменьшить лучевую нагрузку на защищаемый здоровый орган. Поэтому основные клинические требования при разработке новых аппликаторов с иттербиевыми источниками для послеоперационного облучения больных, прошедших операцию гистерэктомии, были следующими:

- разовая очаговая доза (РОД) на облучаемую область, включающую вульву, влагалище, область удаленной матки и область шейки должна быть 3 Гр,
- РОД на область ближайшей к матке стенки мочевого пузыря и ближайшего отдела прямой кишки - не более 1 Гр.

Такая дозовая нагрузка позволяет устранить возможность рецидива опухоли после операции и при этом избежать лучевых повреждений мочевого пузыря и прямой кишки. Дополнительные технические требования к новому аппликатору и источнику к нему определяются габаритами внутривлагалищного аппликатора:

- наружный диаметр аппликатора имеет диапазон размеров 20мм, 25мм, 30мм, 35мм и 40 мм;
- длина аппликатора имеет диапазон размеров 120мм, 125 мм и 130мм.

Вес аппликатора вместе с вольфрамовыми экранами должен быть не более 500г. Точность перемещения источника в аппликаторе - 0,5 мм. Материал наружных частей аппликатора, соприкасающихся с телом пациента, должен удовлетворять гигиеническим требованиям к хирургическому оборудованию и позволять проводить стерилизацию после

каждого применения. Для определения конструкции и основных характеристик новых аппликаторов и источников с иттербием был проведен цикл расчетов по методу Монте-Карло с использованием оригинального пакета программ FOTELP, разработанного с участием исполнителей проекта [4]. Результаты этих расчетов представлены на Рис. 2-6.

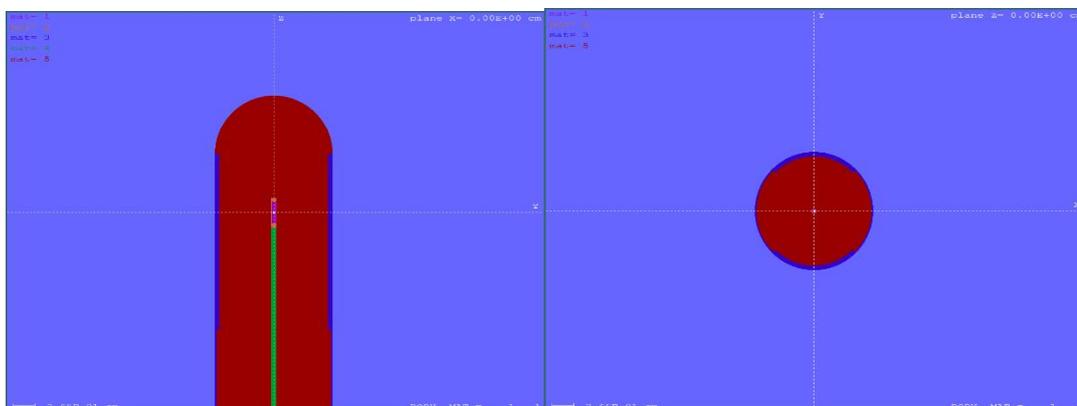


Рисунок 2. Конструкция внутриполостного аппликатора: продольный (сагитальный, слева) и поперечный (аксиальный, справа) разрезы. Темным отмечены экраны из вольфрама толщиной 0,75 мм. Источник перемещается по центральному каналу с шагом перемещения 10 мм. Стенка аппликатора имеет толщину 0,25 мм

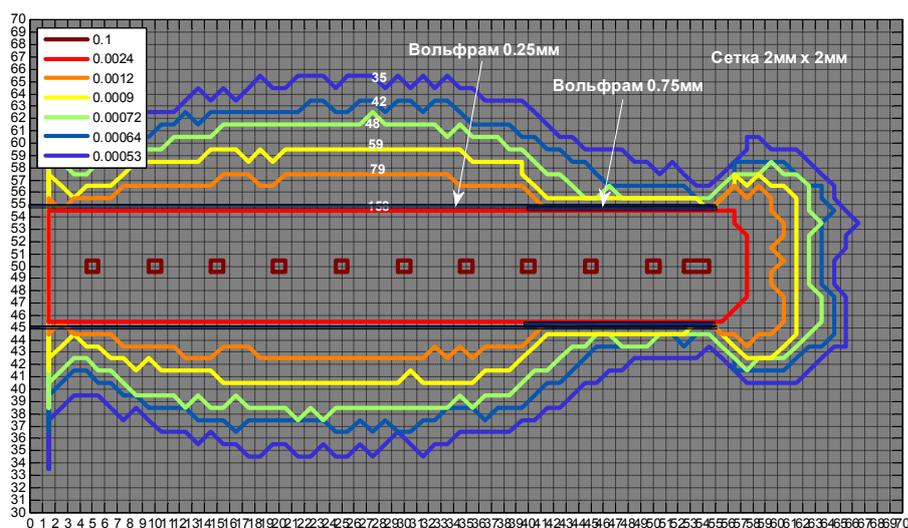


Рисунок 3. Дозовое распределение для аппликатора, показанного на рис.2 в сагитальной плоскости. Активность источника ^{169}Yb составляет 10 Ки.

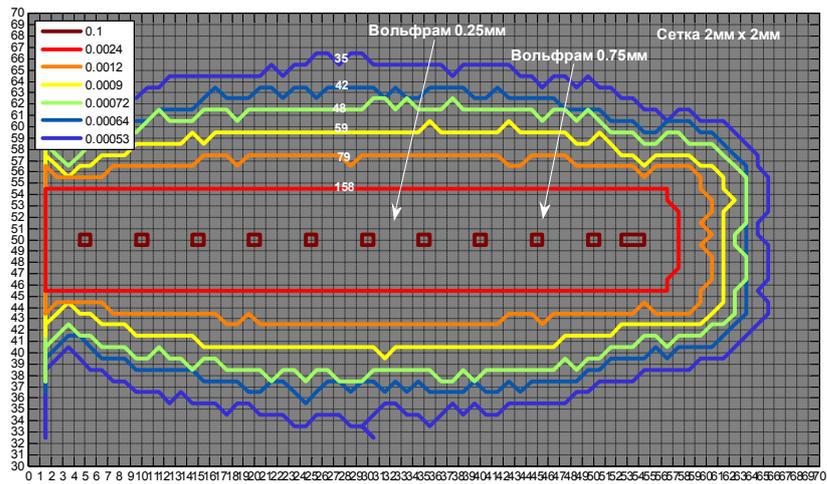


Рисунок 4. То же, что на Рис. 3, но во фронтальной плоскости.

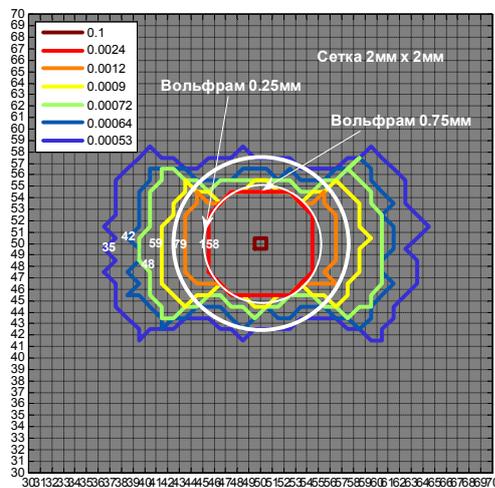


Рисунок 5. То же, что на рис.3-4, но в аксиальной плоскости.

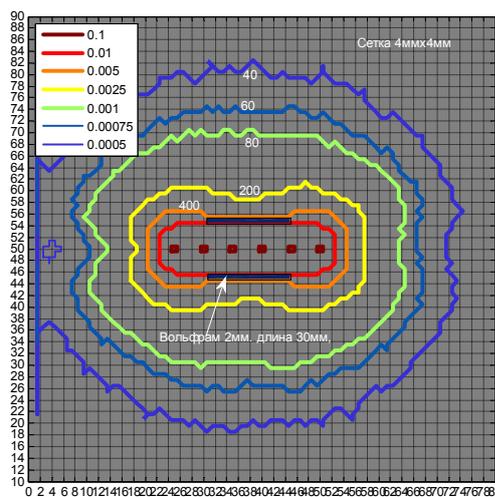


Рисунок 6. Расчет дозового распределения для источника ^{192}Ir с толщиной экранов из вольфрама – 2 мм (сагиттальная плоскость), активность источника 10 Ки.

Из анализа результатов расчетов, представленных на Рис. 2-6 можно сделать следующие выводы:

- Из сравнения рис. 3-4 и 5 следует, что при использовании иттербиевых источников даже вольфрамовые экраны толщиной 0,75 позволяют эффективно защитить от излучения мочевой пузырь и прямую кишку (области провала дозы на рис. 3);

- Из сравнения рис. 3 и 4 следует, что в этом случае экранирование излучения происходит только в сагиттальной плоскости;

- Из сравнения рис. 3 и 4 следует, что только иттербиевые источники обеспечивают надежную защиту от излучения для критических здоровых органов, использование иридиевых источников не позволяет защитить эти органы.

Общий вывод из данной части работы состоит в том, предложенная конструкция аппликаторов с иттербиевыми источниками позволяет выполнить основные клинические и технические требования, сформулированные выше.

Работа по развитию методов протонной терапии велась в следующих направлениях.

- Разработка нового метода расчета модуляторов энергии протонов. Создана оригинальная программа для автоматизации расчета элементов системы формирования пучков протонов. Разработанный метод позволяет автоматизировать и ускорить процесс поиска оптимальной конструкции основного и наиболее сложного элемента системы формирования медицинского пучка протонов - гребенчатого фильтра. Наша программа FilterCalculus должна быть использована в сочетании с какой-либо программой расчета по Монте-Карло прохождения излучения через среду, в данном случае она использовалась в сочетании с программой SRNA.

- Разработка новой конструкции модуляторов энергии протонов при пассивном рассеянии протонов. С использованием разработанного расчетного метода была определена оптимальная конструкция модуляторов энергии. Используя результаты проведенных расчетов, на станках с ЧПУ нами были изготовлены образцы ГФ из материала РММА для пучков протонов с энергией 160-209 МэВ

- Исследование элементов системы формирования дозовых распределений и их испытание на реальных пучках протонов. Из проведенного сравнения результатов расчетов и экспериментальных данных следует, что предложенный метод позволяет получить требуемое глубинное дозовое распределение для реальных параметров пучков и облучаемых мишеней. Без использования предложенной нами технологии, процесс нахождения оптимальной конструкции ГФ по заданным значениям глубины модуляции пика Брэгга становится длительным и не систематизированным поиском.

Предложенная технология позволяет уменьшить лучевые повреждения здоровых тканей при проведении протонной терапии опухолей. Данная технология применима для т.н. пассивного рассеяния при формировании дозового распределения для протонов и ионов, когда дозовое распределение формируется не за счет сканирования узкого пучка протонов или ионов, а за счет облучения мишени целиком широким индивидуально сформированным пучком. Для разработки и численной проверки данного метода была использована авторская программа Монте-Карло SRNA. На рисунке внизу показан пример рассчитанного дозового распределения для облучения мишени, обозначенной черным кругом. Как видно из рисунка, отсутствует обычное для такого вида протонной терапии заметное облучение тканей за пределами мишени, обозначенной черным кругом. При этом обеспечено облучение самой мишени однородной дозой заданной величины.

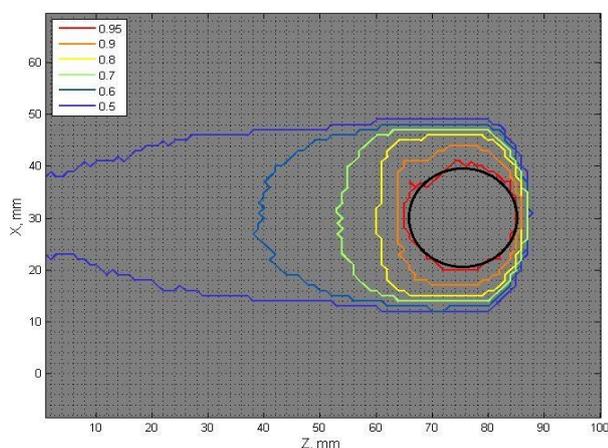


Рисунок 7. Пример рассчитанного дозового распределения.

Следует отметить, что ранее в других центрах не удавалось получить столь высокую конформность облучения (соответствие формы мишени и распределения максимальной дозы) при использовании пассивного формирования дозового распределения. В ближайшем сеансе работы ускорителя протонов ИЯИ РАН на медицинский комплекс предполагается экспериментальная проверка нового метода.

2.1 ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ СТРОНЦИЯ-82 ИЗ МИШЕНЕЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО РУБИДИЯ, ОБЛУЧАЕМОГО ПРОТОНАМИ СРЕДНИХ ЭНЕРГИЙ

Изучение процесса наработки стронция-82 на ускорителе ИЯИ РАН.

В 2017 году проведено облучение 9 рубидиевых мишеней на линейном ускорителе ИЯИ РАН током высокой интенсивности с исходной энергией протонов 143 МэВ. При этом параметры облучения меняли с целью определения зависимости выхода стронция-82 от значения этих параметров – меняли смещение по оси X или по оси Y, а также меняли размеры пучка по X и по Y. Облученные мишени были направлены на радиохимическую переработку в ЛАНЛ, где определялся выход стронция-82 в каждой мишени, а также потери при химической переработке

Разработан, установлен и испытан новый графитовый держатель мишеней, также разработано, изготовлено на п/о «Луч» (Росатом) и установлено новое устройство, включающее входное вакуумное окно (нержавеющая сталь-литий-нержавеющая сталь) и графитовые коллиматоры с температурным контролем.

В результате достигнута оптимизация формы и положения пучка на мишени, и выход наработки стронция-82 на интенсивном пучке порядка 120 мкА был стабильным и максимальным 0,48 мКи/мкА.ч.

Исследование процессов облучения мишеней с целью эффективного получения стронция-82 и германия-68 на предприятии на пучке протонов с энергией 70 МэВ.

В рамках Соглашения с фирмой Zevacor Molecular, США (номер соглашения: К 12-10-15, от 10 декабря 2015 г.) проводились теоретические и экспериментальные исследования по облучению мишеней на пучке протонов 70 МэВ ускорителя ZEVACOR. Подобный ускоритель планируется соорудить в России, поэтому данные исследования носят обоюдовыгодный характер.

Изучение возможности одновременного облучения Rb и GaNi мишеней .

Исследовали возможность одновременного облучения рубидиевой и GaNi мишеней протонами с начальной энергией 70 МэВ. В пробных облучениях использовали Rb мишени толщиной 21 и 25 мм. Энергию протонов, приходящих на GaNi мишень, определяли с помощью Si монитора, в котором измеряли соотношение выходов образующихся радиоизотопов цинка ^{62}Zn и ^{65}Zn . Оказалось, что экспериментально полученная величина энергии ниже расчетной примерно на 5 МэВ. Возможное снижение входной энергии на Si

мишень связано с увеличением толщины слоя воды перед Rb мишенью за счет прогиба входного окна (60 μm) мишенного челнока под давлением охлаждающей воды. Тогда, чтобы обеспечить нужное снижение энергии, слой воды должен увеличиться на ~ 3 мм. Другая вероятная причина снижения энергии связана с распуханием Rb мишени. Поскольку зона горячего Rb занимает небольшое место в мишени и смещена вверх, то большая часть пучка с радиусом вращения 5 мм проходит по относительно холодному Rb. Проведена "оценка сверху" влияния распухания Rb мишени толщиной 25 мм, облучаемой током протонов 180-200 μA , при этом входное окно мишенного челнока прогибается всего на ~ 1 мм. Таким образом, реальный прогиб лежит в пределах 1-3 мм. Рекомендовано увеличить толщину входного окна в 1,5-2 раза, что должно привести к уменьшению прогиба, при этом дополнительная потеря энергии протонов и ухудшение охлаждения не столь существенны.

Согласно данным пробных облучений, подтверждаемым расчетами, выход ^{82}Sr снижается незначительно при уменьшении толщины Rb мишени с 25 до 21 мм. Снижение тем меньше, чем больше толщина слоя воды перед Rb мишенью: для толщины воды 4 мм оно составляет 4.3%, а для 7 мм – 0.5%. В то же время, увеличение толщины слоя воды приводит к значительному снижению выхода ^{68}Ge в GaNi мишени (табл. 1).

Таблица 1. Снижение выхода ^{68}Ge в зависимости от увеличения толщины слоя воды перед Rb мишенью.

Увеличение толщины слоя воды перед Rb мишенью	Снижение выхода ^{68}Ge	
	при Rb мишени 21 мм	при Rb мишени 25 мм
с 4 до 6 мм	в 1.2 раза	в 2.1 раза
с 4 до 7 мм	в 1.3 раза	в 5.7 раза

Проведена оценка оптимальной толщины GaNi мишени при совместном облучении с Rb мишенью толщиной 21 и 25 мм (рис. 8).

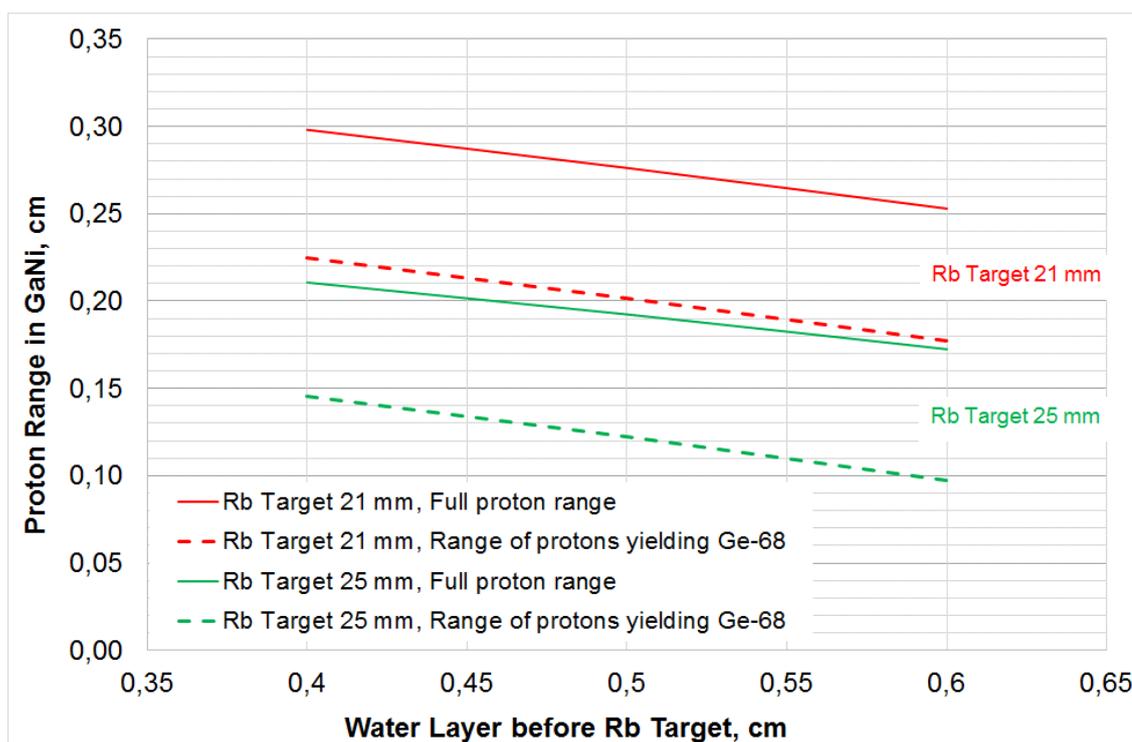


Рисунок 8. Пробег протонов в GaNi мишени в зависимости от толщины слоя воды перед Rb мишенью.

Сплошными линиями на рис. 8 показаны пробеги протонов до остановки, а пунктирными – пробеги протонов до момента, когда их энергия снижается до ~11 МэВ. Ниже этой энергии сечения образования ^{68}Ge равны нулю. В самом благоприятном для наработки ^{68}Ge случае (слой воды 4 мм, Rb мишень 21 мм) пробег «полезных» протонов (с энергией > 11 МэВ) составляет 2.2-2.3 мм – что и является рекомендованной толщиной GaNi мишени.

Влияние объема и геометрии Rb мишени на температуру Rb .

Исследовали влияние объема и геометрии Rb мишени на температуру Rb при облучении. С помощью программного комплекса ANSYS провели тепловой расчет Rb мишеней следующих конфигураций:

- цилиндрическая, диаметр 40 мм, объем 31.4 мл;
- коническая, диаметр входного окна 40 мм, выходного – 50 мм, объем 39.9 мл;
- цилиндрическая, диаметр 45.1 мм, объем 39.9 мл;
- цилиндрическая, диаметр 50 мм, объем 49.1 мл.

На рис. 9 показаны зависимости максимальной температуры Rb в цилиндрических и конической мишенях от интенсивности пучка протонов. В рамках проведенных расчетов,

температура Rb (как максимальная, так и средняя) зависит от объема мишени и не зависит от ее конфигурации, а именно:

- с ростом объема мишени температура Rb снижается;
- температуры Rb в мишенях одинакового объема (конической и цилиндрической радиусом 2.255 см) равны в пределах ошибки расчета (~10 K).

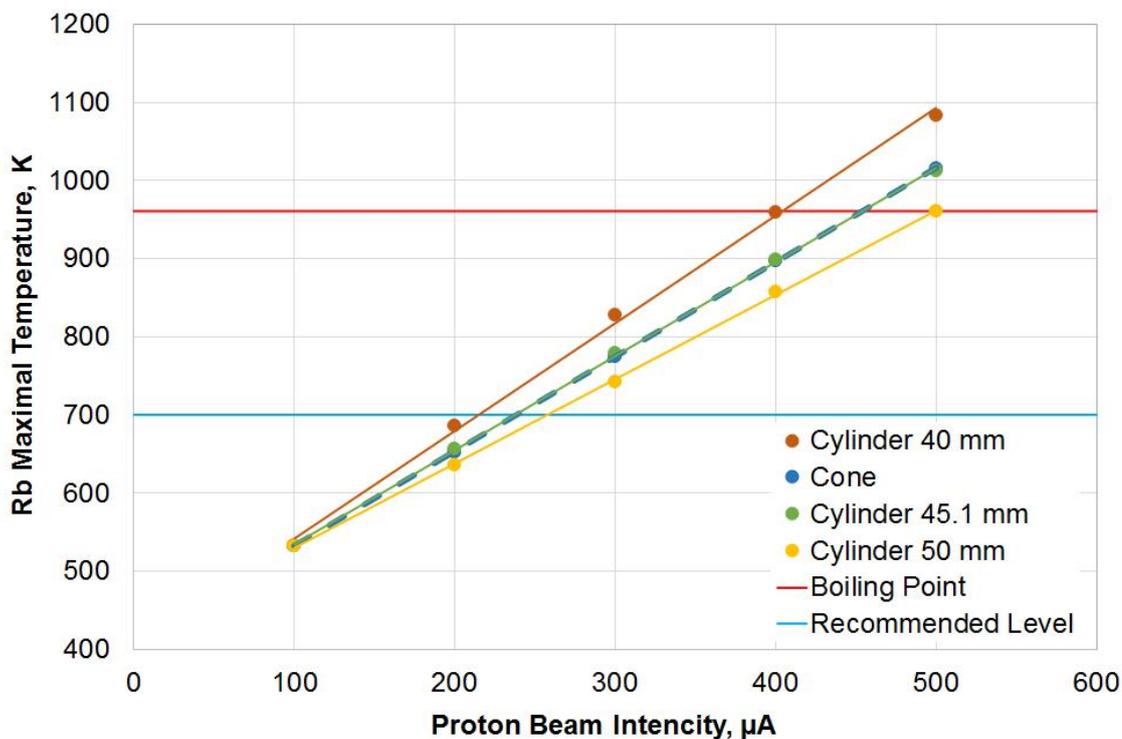


Рисунок 9. Максимальная температура Rb в цилиндрических и конической мишенях в зависимости от интенсивности пучка протонов при радиусе его вращения $R = 5$ мм.

На рис. 10 представлена зависимость рекомендуемого тока протонов (при котором достигается рекомендуемая максимальная температура Rb $T = 700$ K), от объема Rb мишени при различных радиусах вращения пучка.

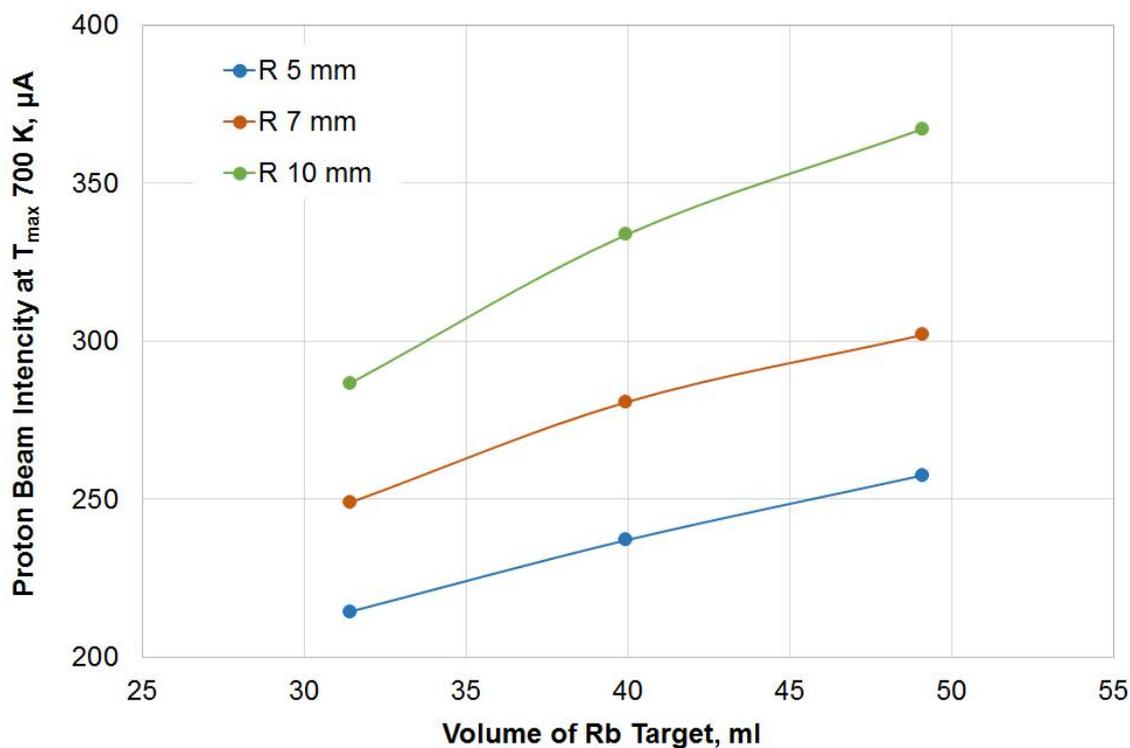


Рисунок 10. Ток протонов, при котором достигается рекомендуемая максимальная температура Rb (700 K), в зависимости от объема Rb мишени при различных радиусах вращения пучка.

Рекомендуемый ток протонов для цилиндрической мишени диаметром 40 мм и радиуса вращения пучка $R = 5$ мм составляет 215 μA , а для цилиндрической мишени диаметром 50 мм и того же радиуса вращения пучка его значение увеличивается до 260 μA . Т.е. увеличение диаметра мишени с 40 до 50 мм позволяет повысить ток и, таким образом, производительность наработки ^{82}Sr на 20%.

Модернизация генератора рубидия-82 и изучение режимов его эксплуатации.

В рамках действующих научных соглашений между ИЯИ РАН и Российским научным центром радиологии и хирургических технологий Министерства здравоохранения Российской Федерации (РНЦРХТ), научно-медицинским центром ARRONAX GIP от 9 февраля 2009 года и Соглашения от 24 мая 2016 года о партнерстве с французской фирмой NAOGEN PHARMA, в 2017 г. были продолжены работы по изучению механизма процессов, протекающих в сорбенте генератора рубидия-82 при клиническом применении, улучшению основных характеристик генератора и внедрению генераторов рубидия-82 (разработка ИЯИ РАН ГР-01 и ГР-02) и их усовершенствованной модификации (совместная разработка ИЯИ РАН, ARRONAX GIP, LEMER PAX и NAOGEN PHARMA) в широкую медицинскую практику. В рамках этих двух задач проводились следующие работы:

Изучение процессов с участием гидратированного оксида олова (IV) при изготовлении генератора и его эксплуатации;

Увеличение рабочего объема генератора рубидия-82;

Изучение зависимости эффективности генератора рубидия-82 от качества (удельной активности) исходного стронция-82, используемого при его изготовлении;

Совмещение генератора рубидия-82 (ГР-01 и ГР-02) с инъекционной системой (французская разработка компаний LEMER PAX и NAGEN PHARMA).

Генератор представляет собой устройство, основной частью которого является ионообменная колонка, содержащее сорбент на основе гидратированного диоксида олова(IV) (ГДО), на который наносится исходный изотоп стронций-82 (период полураспада 25,5 дн.). В процессе эксплуатации генератора с колонки смывают физиологическим раствором короткоживущий продукт распада стронция-82 – рубидий-82 (период полураспада 1,3 мин.) и вводят в организм пациента. Рубидий-82 претерпевает позитронный распад с испусканием гамма-квантов, которые регистрируются в сканере позитронно-эмиссионной томографии (ПЭТ). Метод позволяет проводить раннюю диагностику ряда кардиологических заболеваний и в перспективе – некоторых онкологических и неврологических заболеваний. Он не требует, как это необходимо при других подходах в ПЭТ, наличия специального циклотрона вблизи клиники и имеет также ряд других преимуществ по сравнению с более распространенными методами ядерной медицины. Однако, ввиду недостатка исходного изотопа стронция-82 и несовершенства единственной широко используемой конструкции генератора фирмы BRACCO, этот генератор широко используется только в США. Партнер ИЯИ РАН – РНЦРХТ им. А.М. Гранова (предприятие Минздрава России) впервые в Европе и Азии завершил клинические

испытания генератора как для кардиологических, так и неврологических исследований с помощью ПЭТ, и зарегистрировал его как медицинское изделие. Ведутся совместные работы по массовому внедрению в России и Франции разработанного в ИЯИ РАН генератора.

Взаимодействие сорбента с катионами H^+ и Na^+

Сорбент приготавливают путём обработки исходного сухого ГДО специальными растворами. Цель обработки ГДО состоит в получении сорбента с максимальной рабочей ёмкостью. Рабочая ёмкость сорбента (или генератора рубидия-82) – это общий объём элюата с рН $6,0 \div 7,5$, т.е. радиофармпрепарата, который может быть получен за все время эксплуатации генератора. Эта характеристика зависит от многих факторов, в том числе в значительной мере это определяется способностью сорбента изменять рН контактирующей с ним жидкости (элюент, 0.9% NaCl физиологический раствор с рН $4,5 \div 5,5$) до рН $6,0 \div 7,5$. Это связано с тем, что именно при таких значениях рН ионы стронция-82 и рубидия-82 разделяются максимально эффективно.

Получение такого сорбента из ГДО достигается его обработкой щелочными растворами. В Таблице 2 приведены данные, характеризующие влияние необработанного и обработанного ГДО на рН воды и водных растворов хлорида натрия (жидкая фаза).

Таблица 2. Значения рН воды и водных растворов (жидкая фаза) до и после контакта с необработанным (ГДОнеобр) и обработанным (ГДОобр) гидратированным диоксидом олова (твёрдая фаза). Время контакта 10 часов.

Жидкая фаза	рН жидкой фазы		
	До контакта	После контакта с твёрдой фазой	
		ГДО _{необр}	ГДО _{обр}
H ₂ O	6.7	4,3	10.8
10 ⁻⁴ М HCl	4.0	4,0	10.6
10 ⁻³ М HCl	3.0	3,0	9.9
10 ⁻² М HCl	2.2	2,2	2.25
10 ⁻⁴ М NaCl	6.8	4,3	10.9
10 ⁻⁴ М HCl + 10 ⁻⁴ М NaCl	4.0	4,0	10.6
10 ⁻⁴ М HCl + 0.15 М NaCl	4.15	4,2	6.6
10 ⁻⁴ М HCl + 2.0 М NaCl	4.27	3,9	6.2
(0.045%) 0.0075 М NaCl	5,9	4,2	9,4
(0.09%) 0.015 М NaCl	5,9	4,2	8,7

(0.45%) 0.075 M NaCl	5,9	4,1	
(0.9%) 0.15 M NaCl	6.0	4.1	6.2-6.5
2.0 M NaCl	5,4	3,9	6,5

В результате обработки ГДО щелочными растворами полученный сорбент позволяет получать элюат с различными рН, значение которых зависят от состава элюента. Из Таблицы 2 и рисунков, иллюстрирующих изменение рН элюата при элюировании генераторной колонки с обработанным ГДО (Рис. 11 и 12) различными элюентами видно, что рН элюата зависит от концентрации катионов натрия в элюенте. При этом элюат, который обеспечивает наиболее эффективное разделение катионов рубидия-82 и стронция-82, получается при концентрации катионов натрия в элюенте не менее 0,15 М (изотонический раствор).

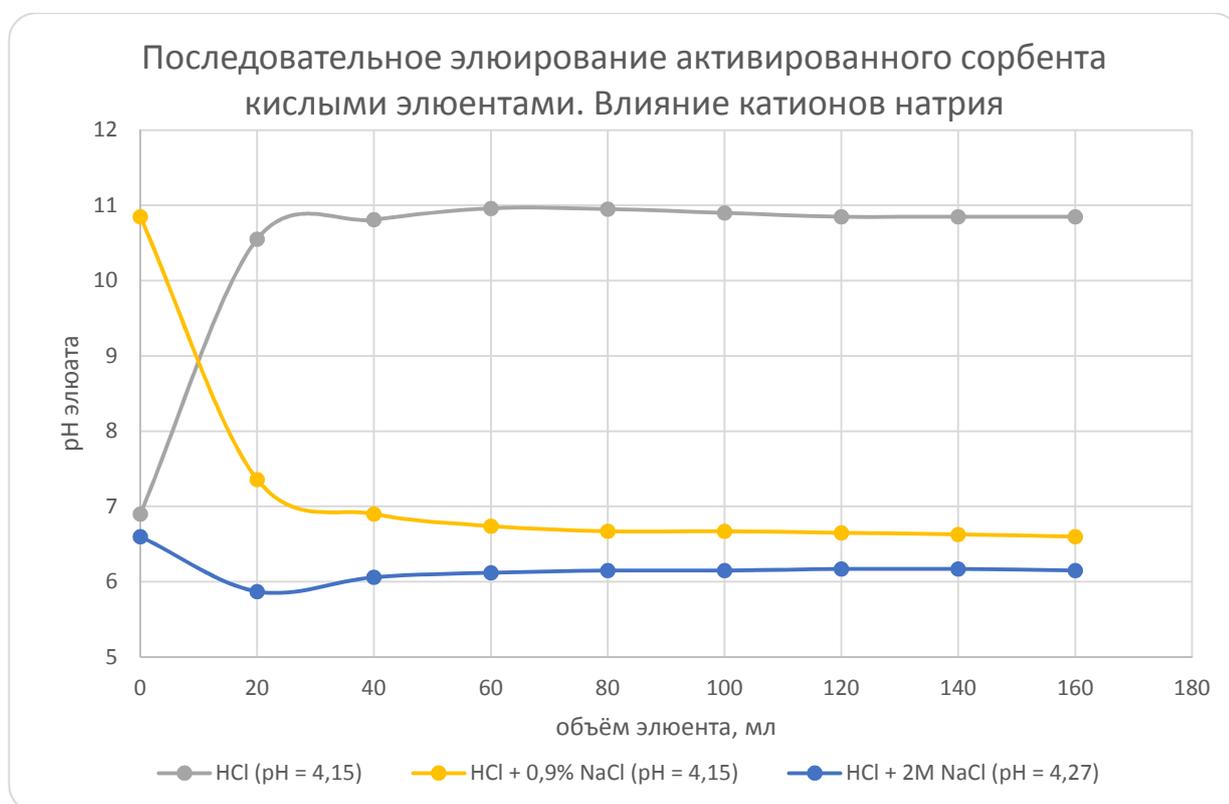


Рисунок 11. Изменение рН элюата при последовательном элюировании кислыми элюентами, содержащими различную концентрацию катионов натрия ($[Na^+] = 0\%$ (0 М), 0,9% (0,15М) и 11,7% (2 М)).

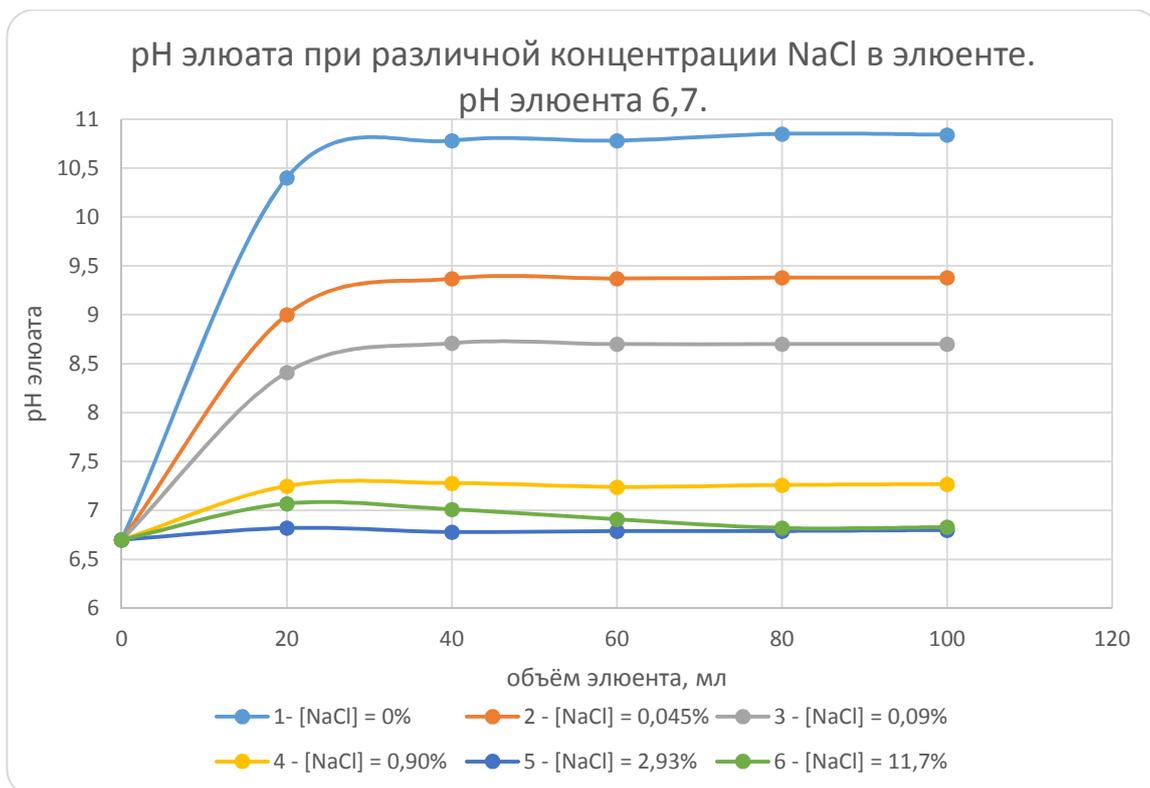


Рисунок 12. рН элюата при различном содержании катионов натрия в элюате.

рН элюата уменьшается с ростом концентрации катионов натрия и достигает минимального значения 6,2-6,5 при концентрации катионов натрия в элюенте 0,15 М и выше. При $[Na^+] = 0,0$ М в элюенте (деионизованная вода с рН = 6,5-6,7 или её слабокислый раствор с рН = 4,0-3,0) образующийся элюат имеет гораздо более высокий рН = 10,0-11,0.

Если в элюенте наряду с H^+ присутствуют однозарядные катионы натрия Na^+ , то рН элюата тем ниже, чем выше концентрация ионов натрия (Рис. 5).

Установлено, что если использовать генераторную колонку с сорбентом, представляющим собой обработанный щелочным раствором ГДО, то можно получить более 30 л элюата с рН = 6,5-6,7 при условии использования изотонического раствора (0,15 М NaCl). В случае использования воды (рН = 6,5-6,7) или солянокислых растворов (рН = 3,0-4,0), можно получить такой же объем элюата с рН = 10,0-11,0.

На основании полученных результатов сделаны следующие выводы:

Сорбент представляет собой смесь по меньшей мере двух веществ, которые, по-разному взаимодействуя с Na^+ и H^+ , формируют рН элюата.

рН элюата элюата из генератора зависит от концентрации катионов натрия в элюенте.

Сорбент, полученный обработкой ГДО щелочными растворами, обеспечивает получение не менее 30 л элюата с рН 6-7.

Увеличение ионообменной ёмкости сорбента (рабочего объёма генератора рубидия-82).

На основании результатов элюирования различных форм гидратированного оксида олова элюентами разного состава получены дополнительные результаты, позволившие уточнить механизм процессов при формировании элюата с нейтральным рН. Сделано предположение о характере соединения, образующегося при обработке ГДО и позволяющее получать элюат с необходимым рН. Выбрано модельное вещество, сходное по элементному составу с используемым в настоящее время в генераторе рубидия-82 сорбентом. Проведены эксперименты с модельным веществом, показавшие, что при его нанесении на гидратированный оксид олова ионообменная ёмкость сорбента значительно увеличивается.

Предложена новая методика приготовления сорбента, позволяющая существенно увеличить рабочий объём генератора без изменения состава как используемого в генераторе сорбента, так и получаемого элюата.

Изучение зависимости рабочего объёма генератора от удельной активности стронция-82.

Одна из важнейших характеристик генератора – рабочий объём генератора, т.е. максимальный объём физиологического раствора (0,9% NaCl), который можно пропустить через генератор до появления в элюате (радиодиагностическом средстве на основе рубидия-82) недопустимого количества стронция-82 или стронция-85 («проскок стронция»). Она зависит от многих факторов, в частности, по-видимому, и от наличия двухзарядных катионов металлов (стронция, кальция и т.п.) в радиоактивном сырье – солянокислом растворе хлорида стронция-82, используемом для изготовления генератора рубидия-82 на стадии его зарядки (нанесения стронция-82 на сорбент в генераторной колонке).

На основании результатов измерения концентрации катионов стронция в элюате в зависимости от их количества в генераторной колонке была определена границы применимости радиоактивного сырья для изготовления генераторов (на примере стронция). Оценка производилась исходя из того, что масса катионов изотопа ^{82}Sr с активностью 100 мКи составляет 1,6 мкг, а максимальная допустимая активность ^{82}Sr в элюате не должна превышать $7,0 \cdot 10^{-4}$ мКи (поскольку соотношение активностей ^{82}Sr и ^{82}Rb в элюате не должно превышать $1,0 \cdot 10^{-5}$ мКи Sr-82/мКи Rb-82, активность стронция-82 в генераторе составляет 100 мКи, а выход образования рубидия-82 - 70% от активности стронция-82 на момент начала элюирования). Это значение активности соответствует массе стронция-82 в

элюате $1,1 \cdot 10^{-5}$ мкг ($1,1 \cdot 10^{-8}$ мг). При объёме элюата 20 мл (стандартная порция элюата при исследованиях) соответствует $[^{82}\text{Sr}^+] = 5,5 \cdot 10^{-7}$ мг/л.

Экспериментально показано, что при изменении количества катионов стронция в колонке в 10 раз (с 23,1 мг до 2,31 мг) концентрация катионов стронция в элюате уменьшается в 400 раз (с 0,8 мг/л до 0,002 мг/л). В случае генератора на 100 мКи по стронцию-82 наличие 23,1 мг неактивного стронция в колонке соответствует удельной активности ~ 4 мКи/мг Sr, а 2,31 мг – ~ 40 мКи/мг Sr. Исходя из того, что в генераторе на 100 мКи по стронцию-82 соотношение масс активного и неактивного стронциев составляет 1:14000 и 1:1400 при удельной активности соответственно ~ 4 мКи/мг Sr и ~ 40 мКи/мг Sr, следует, что концентрация катионов стронция-82 в элюате должна составлять $5,7 \cdot 10^{-5}$ мг/л и $1,4 \cdot 10^{-6}$ мг/л соответственно, что выше предельной допустимой концентрации стронция-82 в элюате ($5,5 \cdot 10^{-7}$ мг/л). Это значит, что для изготовления кондиционных генераторов рубидия-82, следует использовать раствор хлорида стронция-82 с удельной активностью выше 40 мКи/мг.

Для окончательной оценки допустимых значений удельной активности раствора хлорида стронция-82 планируется проведение экспериментов с генераторными колонками с меньшим количеством неактивного стронция в колонке (1,0 мг, 0,5 мг и 0,25 мг). Также будут проведено изучение зависимости рабочего диапазона генератора рубидия-82 на модельных генераторных колонках с радиоактивными изотопами стронция. Результаты этой работы позволят оценивать на основании информации об удельной активности радиоактивного сырья не только его пригодность для зарядки генератора, но и рабочий объём изготовленного генератора.

Совмещение генератора ГР-01 с автоматизированной инъекционной системой (LEMER PAX/NAOGEN PHARMA, Франция).

Совместная работа по адаптиванию генератора ГР-01 к разработанной в LEMER PAX и NAOGEN PHARMA (Франция) инъекционной системе (см. Рис. 6). Цель – использования генератора рубидия-82 в составе диагностического комплекса ПЭТ (генератор + инъекционная система + позитронный эмиссионный томограф (ПЭТ)) для проведения специалистами РНЦРХТ (г. Санкт-Петербург) мастер-класса по использованию генератора рубидия-82 для ПЭТ диагностики кардиологических и онкологических заболеваний, что будет способствовать внедрению в широкую медицинскую практику произведенных в России генераторов рубидия-82 в РФ и на Евразийском континенте.



Рисунок 13. Инжекционная система (Франция) для элюирования из генератора рубидия-82 ГР-01 (ИЯИ РАН, Россия)

Разработка и совершенствование методов получения и применения альфа-излучающих радионуклидов для терапии онкологических заболеваний.

Для разработки перспективных генераторных схем разделения ^{225}Ac и ^{213}Bi и совершенствования метода получения альфа-излучающих радионуклидов из тория, облученного протонами, была изготовлена экспериментальная мишень из металлического тория. Мишень была облучена 04.03.2017 на ускорителе ИЯИ РАН и отправлена на кафедру радиохимии МГУ им. Ломоносова, где в рамках выполнения договора о научно-техническом сотрудничестве (№ 1-2013 от 01.02.2013) были проведены работы по выделению из мишени ^{225}Ac и других альфа-излучающих радионуклидов - ^{223}Ra и ^{230}Pa .

Оптимизация параметров циркулирующего $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ генератора.

Разработанный в ИЯИ РАН способ получения ^{225}Ac облучением природного тория протонами средних энергий позволяет производить более 1 Ки за один 10-дневный сеанс. Недостатком способа является наличие изотопной примеси долгоживущего ^{227}Ac (21,7 лет) (~0,1% на момент окончания облучения). Непосредственное применение ^{225}Ac с примесью ^{227}Ac в синтезе радиофармпрепаратов маловероятно, однако он может быть использован как материнский радионуклид в $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ генераторе при условии обеспечения необходимой чистоты элюата ^{213}Bi по i) примеси изотопов актиния; ii) примеси продуктов распада ^{227}Ac . В настоящее время для $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ генераторов используется ^{225}Ac , получаемый из ^{229}Th (7340 лет) и не содержащий ^{227}Ac . Такие генераторы не предусматривают защиту от попадания в элюат ^{213}Bi примесей долгоживущего ^{227}Ac и продуктов его распада, доля которых увеличивается в течение времени эксплуатации $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ генератора. Кроме того, используемая сейчас в генераторах исходная активность ^{225}Ac (не более 50-100 мКи) ограничивается не только возможностями его производства, но и радиационной устойчивостью применяемых сорбентов. При освоении способа получения ^{225}Ac , разработанного в ИЯИ РАН, появится возможность заряжать в $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ генератор более 100 мКи ^{225}Ac , что приведет к росту радиационных и радиолитических нагрузок на сорбент.

С учетом требований, возникающих при освоении нового способа получения ^{225}Ac , была разработана схема циркулирующего $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ генератора, основанная на отделении от ^{225}Ac промежуточного короткоживущего ^{221}Fr , который затем распадается в ^{213}Bi (рис. 14).

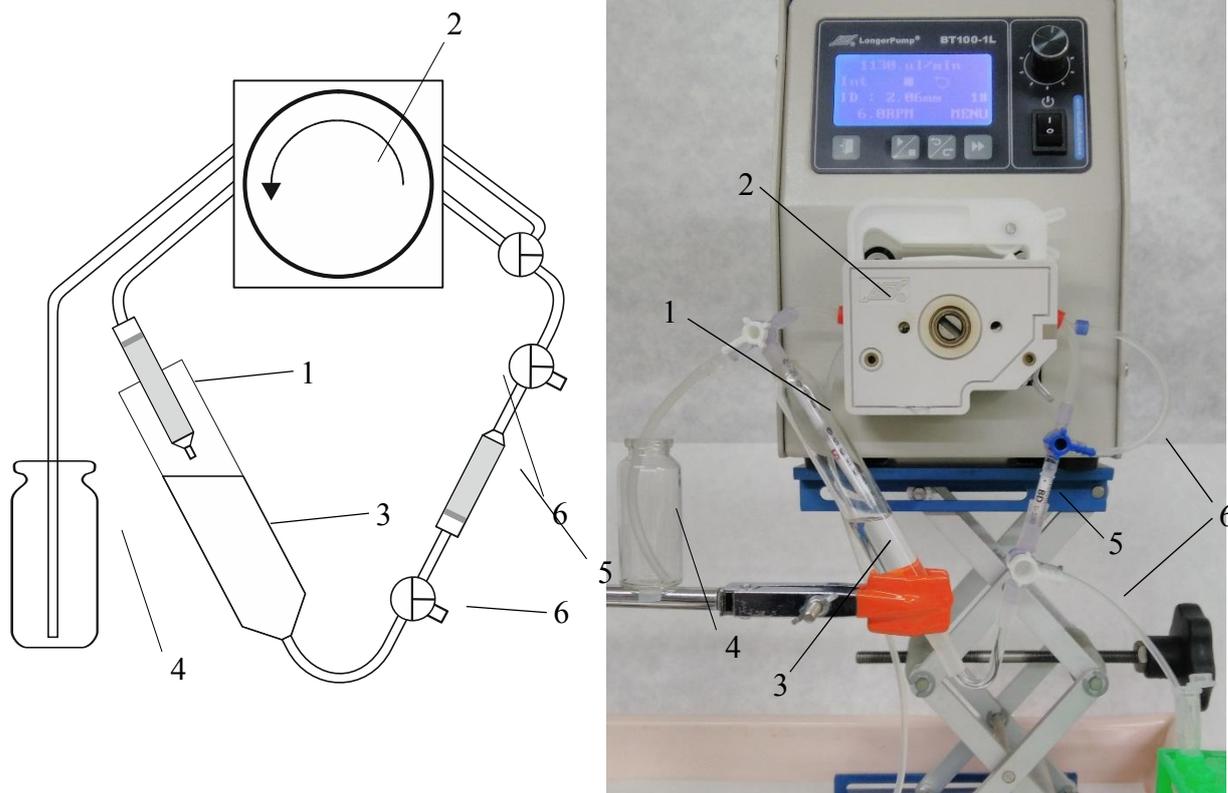


Рисунок 14. Схема (слева) и фото (справа) прототипа циркулирующего $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ генератора.

1 – колонка с ^{225}Ac , 2 – перистальтический насос, 3 – сосуд для распада ^{221}Fr , 4 – флакон, 5 – колонка концентрирования ^{213}Bi , 6 – линия получения элюата ^{213}Bi .

^{225}Ac адсорбировали на колонке (1), заполненной селективным сорбентом Actinide Resin (TrisKem Int., France), содержащим в качестве экстрагента ди (2-этилгексил) метандифосфоновую кислоту. Опираясь на результаты ранее проведенных исследований (Отчет ЛРИК за 2014 г., раздел 3.6.1), ^{221}Fr вымывали из колонки (1) раствором 0.25 М HNO_3 с помощью перистальтического насоса (2). Раствор попадал в промежуточный сосуд (3), где ^{221}Fr распадался в ^{213}Bi и далее на колонку (5), заполненную тем же сорбентом Actinide Resin, для концентрирования ^{213}Bi . Объем Actinide Resin в колонках (1) и (5) составлял 0.5 и 0.3 мл, соответственно. Раствор после колонки (5) направляли на вход колонки (1), образуя замкнутый контур. Первая стадия накопления ^{213}Bi длилась 3.5-4 часа (до достижения динамического равновесия с ^{225}Ac), при этом раствор циркулировал со скоростью Q_1 , оптимальное значение которой определено ниже. На второй стадии проводили финишное прокачивание раствора с повышенной скоростью Q_2 (обычно 5 мл/мин) из сосуда (3) через колонку (5) во флакон (4), минуя материнскую колонку (1). После опорожнения сосуда (3) его ополаскивали раствором 0.5 М HCl и извлекали ^{213}Bi ,

адсорбированный на стенках сосуда. одновременно ^{213}Bi элюировали из колонки (5) раствором 1 М HCl, используя трехходовые краны и линию (6).

3.1.1. Оптимизация скорости пропускания циркулирующего раствора и объема раствора для распада ^{221}Fr

Были экспериментально получены зависимости эффективности извлечения ^{213}Bi от скорости пропускания циркулирующего раствора (рис. 15) и от объема раствора в сосуде для распада ^{221}Fr (рис. 16), в результате чего были определены оптимальные значения этих параметров.

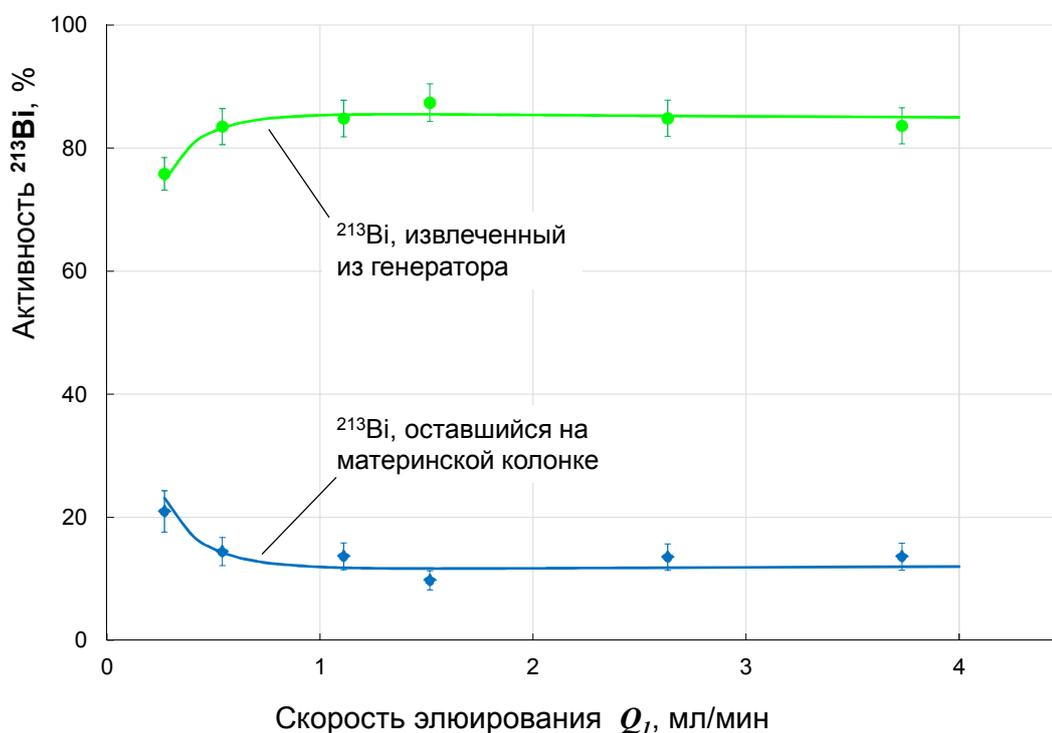


Рисунок 15. Зависимость эффективности извлечения ^{213}Bi от скорости пропускания циркулирующего раствора (скорости элюирования). Объем раствора для распада ^{221}Fr 10 мл. Скорость финишного прокачивания раствора через ^{213}Bi колонку во флакон $Q_2 = 5$ мл/мин.

При небольших скоростях Q_1 время пребывания ^{221}Fr в материнской колонке и, как следствие, доля ^{213}Bi в ней возрастают (рис. 8), поскольку Bi хорошо удерживается смолой Actinide Resin (см. Отчет ЛРИК за 2015 г., раздел 3.6.1). При $Q_1 > 1$ мл/мин доли ^{213}Bi , извлеченного из генератора и оставшегося на материнской колонке выходят на плато, поэтому для получения следующей зависимости (рис. 9) использовали $Q_1 = 1.1-1.5$ мл/мин.

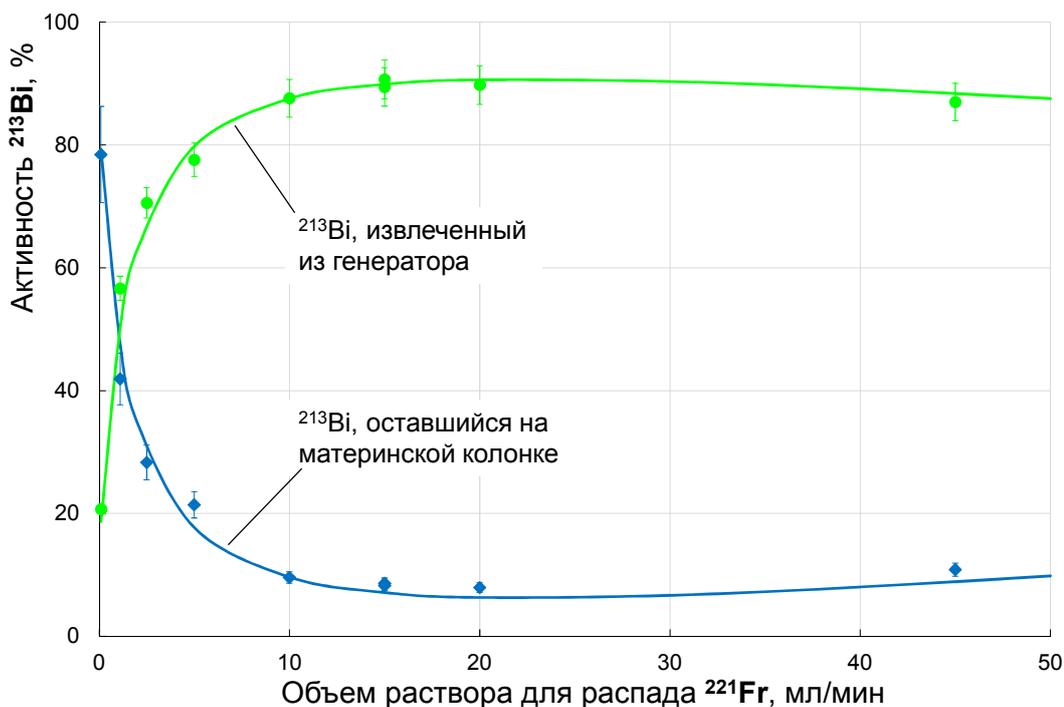


Рисунок 16. Зависимость эффективности извлечения ^{213}Bi от объема раствора для распада ^{221}Fr . Диапазон экспериментальных значений скорости пропускания раствора при накоплении ^{213}Bi $Q_1 = 1.1-1.5$ мл/мин (в расчете использовали $Q_1 = 1.33$ мл/мин). Скорость финишного прокачивания раствора через ^{213}Bi колонку во флакон $Q_2 = 5$ мл/мин.

При отсутствии объема для распада ^{221}Fr основное количество ^{213}Bi остается на материнской колонке (рис. 9). С ростом этого объема доля ^{213}Bi , извлекаемого из генератора, достигает пологого максимума $\sim 90\%$ в диапазоне значений объема раствора для распада ^{221}Fr 10-30 мл. Экспериментальные данные на рис. 8 и 9 хорошо совпадают с расчетом. Таким образом, в последующих экспериментах использовали значения скорости пропускания циркулирующего раствора 1.1-1.5 мл/мин и объема раствора для распада ^{221}Fr 10 мл. Отметим, что общее количество ^{213}Bi , извлекаемого из генератора, складывалось из двух частей: i) ^{213}Bi из колонки накопления; ii) ^{213}Bi , смытый со стенок сосуда для распада ^{221}Fr . Для смыва ^{213}Bi брали 1.5-2 мл 0.5 М HCl и ополаскивали сосуд распада ^{221}Fr после его финишного опорожнения. Затем смыв объединяли с элюатом ^{213}Bi из колонки накопления. Как видно из рис. 17, доля ^{213}Bi , смытого со стенок сосуда, увеличивается с ростом объема раствора в сосуде, или другими словами, с ростом поверхности сосуда, доступной для адсорбции ^{213}Bi .

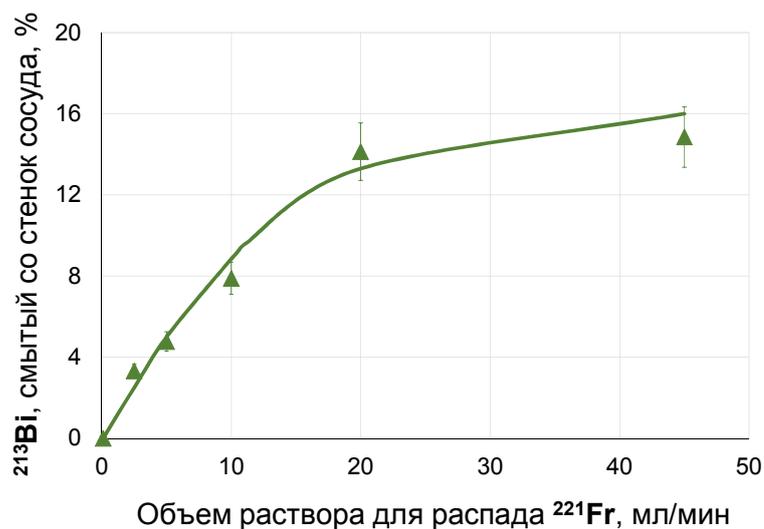


Рисунок 17. Доля ^{213}Bi , смытого со стенок сосуда для распада ^{221}Fr , в зависимости от объема раствора в сосуде.

Уменьшение общего объема элюата ^{213}Bi и сокращение времени его извлечения.

Для того, чтобы избежать необходимости смывать ^{213}Bi со стенок сосуда для распада ^{221}Fr , была изменена стадия финишного прокачивания раствора так, как это показано на рис. 18.

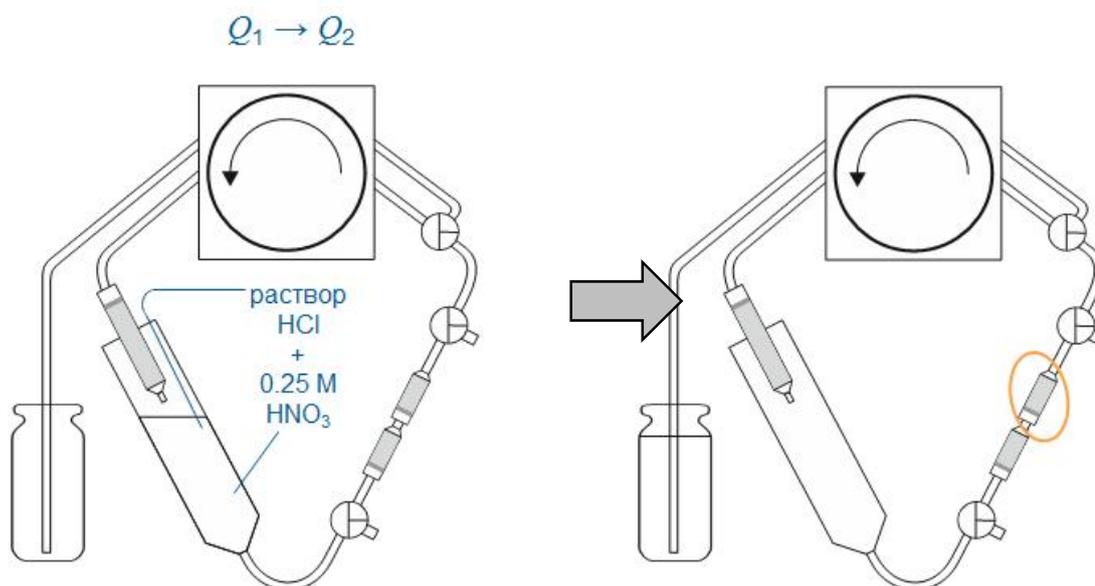


Рисунок 18. Модифицированная стадия финишного прокачивания раствора. Колонка накопления ^{213}Bi разделена на две части (по 0.15 мл Actinide Resin в каждой) для наблюдения за движением ^{213}Bi .

По окончании первой стадии накопления ^{213}Bi непосредственно перед изменением скорости раствора $Q1 \rightarrow Q2$ в сосуд распада ^{221}Fr , содержащий 10 мл 0.25 М HNO_3 , добавляли определенное небольшое количество концентрированной HCl . Полученный раствор смеси кислот прокачивали со скоростью $Q2$ через колонку накопления ^{213}Bi во флакон. Для наблюдения за движением ^{213}Bi по колонке накопления, ее разделили на две части, которые измеряли отдельно. На рис. 19 показано изменение количества ^{213}Bi , смытого со стенок сосуда, и ^{213}Bi , проскочившего на вторую часть колонки накопления ^{213}Bi (обведена оранжевым эллипсом на рис. 18).

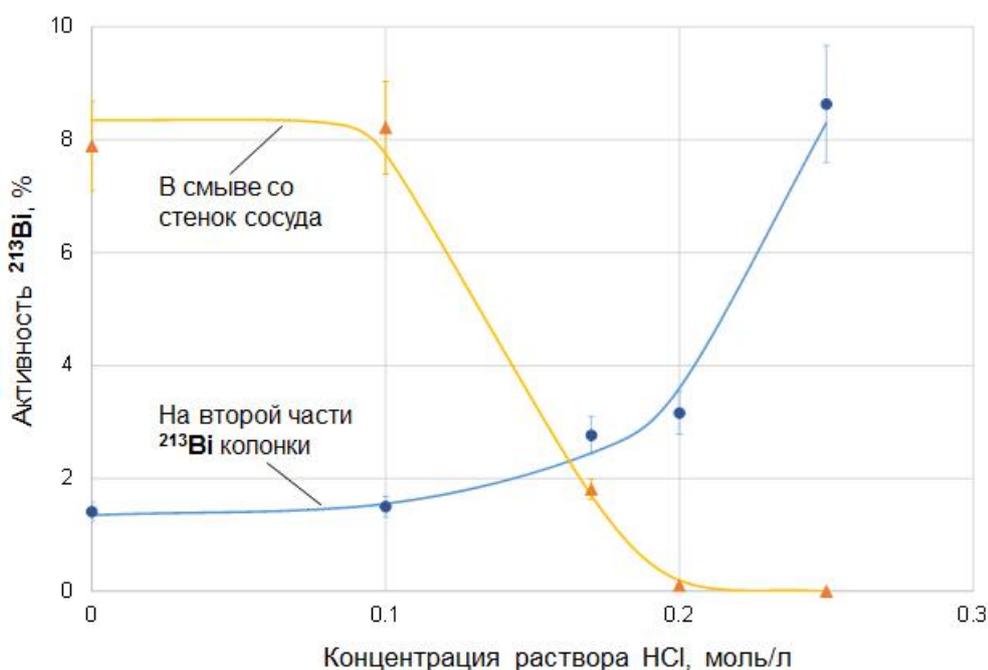


Рисунок 19. Зависимость доли ^{213}Bi в смыве со стенок сосуда распада ^{221}Fr и во второй части колонки накопления от концентрации HCl , созданной в растворе непосредственно перед финишным прокачиванием.

Видно, что с ростом концентрации HCl доля ^{213}Bi , оставшегося на стенках сосуда, уменьшается до нуля, при этом растет доля ^{213}Bi , переместившегося с первой части колонки накопления на вторую. Можно заключить, что оптимальная концентрация HCl равна 0.2 моль/л: количество ^{213}Bi , оставшегося адсорбированным на стенках сосуда минимально, и в то же время движение ^{213}Bi по колонке накопления еще незначительно и не приводит к его вымыванию.

В результате усовершенствования стадии финишного прокачивания максимально возможное количество ^{213}Bi сконцентрировали на колонке накопления, сведя долю ^{213}Bi ,

адсорбированного на стенках сосуда распада ^{221}Fr , практически до нуля. Затем ^{213}Bi элюировали из колонки раствором 1 М HCl , как показано на рис. 20.

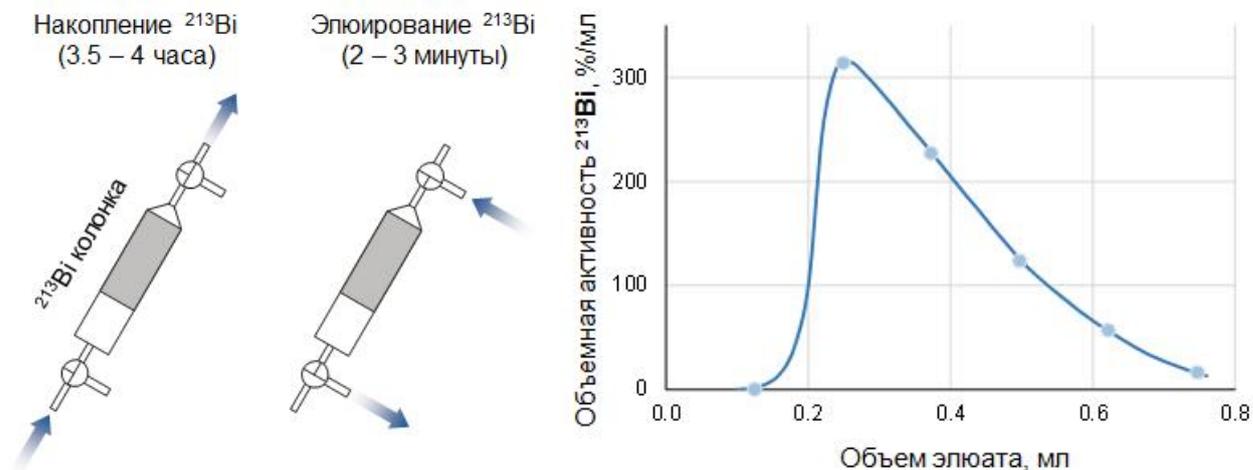


Рисунок 20. Схема получения элюата ^{213}Bi (слева) и кривая элюирования ^{213}Bi (справа).

Исключив стадию смыва ^{213}Bi со стенок сосуда, удалось уменьшить объем элюата ^{213}Bi до 0.5-0.7 мл, при этом время получения элюата сократили до 2-3 минут.

Изучение стабильности работы циркулирующего $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ генератора.

В течение около полутора месяцев было проведено 26 испытаний (циклов получения ^{213}Bi) прототипа $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ генератора. Через колонку с ^{225}Ac было пропущено более 12 л раствора 0.25 М HNO_3 . После каждого цикла сканировали материнскую колонку и контролировали распределение ^{225}Ac по ее объему (рис. 21).

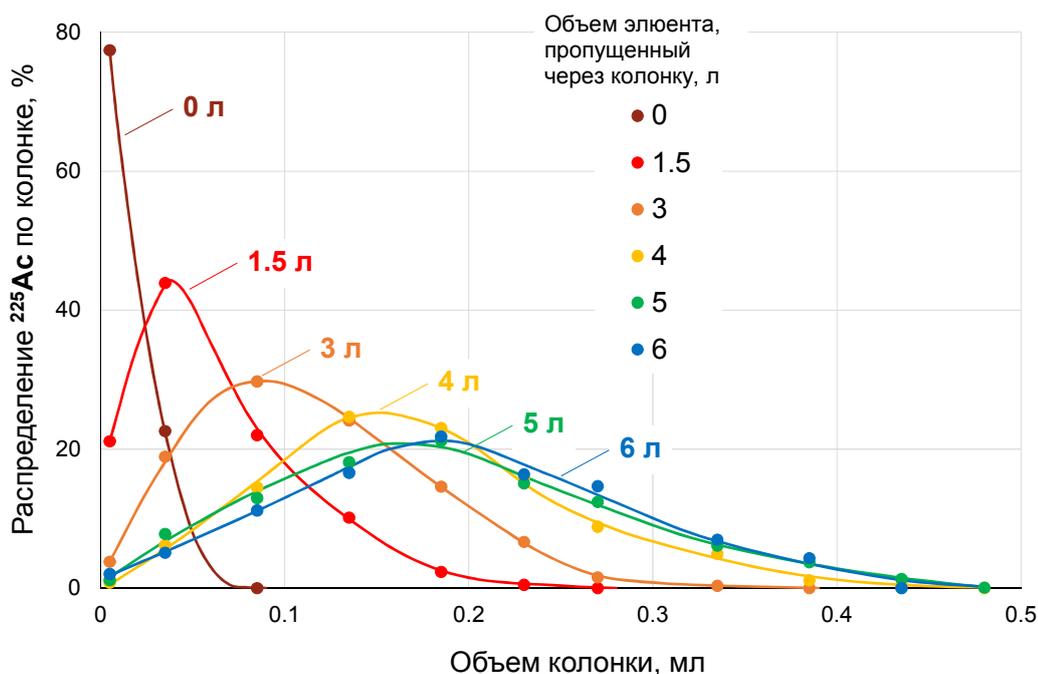


Рисунок 21. Распределение ^{225}Ac по объему материнской колонки в зависимости от объема пропущенного раствора 0.25 M HNO_3 .

Видно, что исходно узкое распределение ^{225}Ac сначала размывалось, а после 5-6 литров пропущенного раствора стабилизировалось. Такое распределение способствует равномерной радиационной нагрузке на сорбент, что в будущем окажется важным при оценке максимально допустимой активности, загружаемой в генератор. Доля ^{225}Ac , смытого с материнской колонки и попавшего на ^{213}Bi колонку, не превысила 0.2%. Примесь ^{225}Ac в элюате ^{213}Bi была ниже $10^{-6}\%$ (предел обнаружения), а расчетная оценка примеси ^{227}Ac – ниже $10^{-8}\%$.

Основные результаты испытаний прототипа циркулирующего $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ генератора приведены в табл. 3.

Таблица 3. Основные характеристики прототипа циркулирующего $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ генератора и получаемого элюата ^{213}Bi .

Режимы работы циркулирующего $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ генератора	
Объем раствора для распада ^{221}Fr	10 мл
Накопление ^{213}Bi , скорость пропускания раствора $Q_1 = 1.1-1.5$ мл/мин	3.5 – 4 часа
Финишное прокачивание раствора со скоростью $Q_2 > 5$ мл/мин	< 2 минут
Получение элюата ^{213}Bi	2 – 3 минуты
Показатели испытаний циркулирующего $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ генератора	

Число испытаний (циклов получения ^{213}Bi)	26
Длительность испытаний	> 1.5 месяцев
Общий объем раствора 0.25 М HNO_3 , пропущенного через ^{225}Ac колонку	> 12 л
Доля ^{225}Ac , попавшего на ^{213}Bi колонку	< 0.2%
Основные показатели элюата ^{213}Bi	
Общая эффективность извлечения ^{213}Bi	> 80%
Объем элюата ^{213}Bi в растворе 1М HCl	0.5 – 0.7 мл
Примесь ^{225}Ac	< 10^{-6} %
Расчетная оценка примеси ^{227}Ac	< 10^{-8} %

Достигнутые параметры не уступают лучшему на данный момент $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ -генератору (Karlsruhe, Germany), а по примеси ^{225}Ac превосходят его более чем на порядок. Планируются работы по дальнейшему совершенствованию циркулирующего $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ генератора, направленные на уменьшение времени элюирования ^{213}Bi , на получение элюата в растворе, наиболее подходящем для последующего мечения, на миниатюризацию и повышение технологичности генератора.

Разработка генераторных схем разделения ^{225}Ac и ^{213}Bi на основе неорганических сорбентов.

В рамках договора, заключенного между ИЯИ РАН и Уральским федеральным университетом им. Б.Н. Ельцина (№ Н 976.210.031/16 от 16.11.2016) проведены исследования по разработке генераторных схем разделения ^{225}Ac и ^{213}Bi на основе неорганических сорбентов.

Использованные в работе неорганические сорбенты, изготовленные компанией «Термоксид» (г. Заречный Свердловской обл.) из гидратированных оксидов титана, циркония и иттрия, обладают меньшей селективностью по сравнению с экстракционно-хроматографическими и другими сорбентами на органической основе. В то же время неорганические сорбенты демонстрируют высокую устойчивость к радиационным и радиолитическим нагрузкам, поэтому их использование для разработки $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ генератора полностью обосновано. Был проведен анализ перспектив создания $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ генератора с использованием подвергнутых термической обработке гидроксидных неорганических сорбентов, отличающихся особенно высокой радиационной

устойчивостью: Термоксид-5 (Т-5) и Термоксид-39 (Т-39), а также для сравнения - сильноосновных анионитов Lewatit MP-500 и Purolite A-460.

Сорбенты марок Термоксид получены золь-гель методом. Для получения мелкодисперсных гранул сорбента Т-39 использовали ультразвуковое диспергирование золя в раствор аммиака. При исследовании сорбционных свойств образцы сорбентов Т-5 отжигали при температурах 100–900оС, Т-39 при 950оС в течение 6 часов.

Основные физико-химические свойства сорбента Т-5(100) и Т-39(950) приведены в табл. 4, здесь и везде далее в скобках указана температура обработки.

Таблица 4. Основные физико-химические свойства сорбентов Т-5(100) и Т-39(950).

Параметр	Т-5(100)	Т-39(950)
химический состав, мол. %:	0,95 TiO ₂ 0,05 ZrO ₂	0,96 ZrO ₂ - 0,04 Y ₂ O ₃
удельная поверхность, м ² /г	270	17
механическая прочность, кг/см ²	300±60	620±120
размер гранул, мм	0,2-0,4 мм	0,063-0,1
фазовый состав	анатаз	флюорит, а=5,12 А

Из табл. 4 видно, что прокаленный образец Т-39 приобрел существенно более высокую механическую прочность по сравнению с Т-5, а, следовательно, и большую радиационную устойчивость, при этом сохранил достаточно высокую удельную поверхность.

Для сорбента Т-5 методом потенциометрического титрования установлено три типа ионогенных групп с различными значениями показателей рКа; для кислотных групп рК1=7,8 ±0,5, рК2 =10,2±0,5, рК3=11,0±0,2, для основных групп рК4= 6,5±0,2, рК5= 4,5±0,2, рК6 =2,7±0,2. Сорбент Т-5 отличается высокими значениями обменной емкости, так, после обработки при 100°С суммарная емкость по всем кислотным и основным группам, равна примерно по 1,0 ммоль/г. При увеличении температуры обработки сорбентов Т-5 до 800°С емкость по кислотным и основным группам уменьшается более чем на порядок, при этом остается только по одной обменной группировке с емкостью по катионам 0,03 и анионам 0,05 ммоль/г.

Аналогичные результаты получены и для сорбента Т-39, который также проявляет катионообменные свойства в щелочной среде и анионообменные в кислой среде. При

температуре обработки сорбентов Т-39 950 оС емкость по катионам составляет 0,02, а по анионам 0,03 ммоль/г.

Эти данные позволяют расчетным методом предсказывать изменение величины рН водных растворов при контакте с навеской сорбента при заданном соотношении массы сорбента (m) и объема раствора (V), что имеет важное технологическое значение.

Изучение влияния форм состояния ^{213}Bi на его адсорбируемость.

С учетом того, что данные неорганические сорбенты проявляют амфотерные свойства, являются слабокислотными катионитами и слабоосновными анионитами, в экспериментах использовали водные растворы в широком диапазоне значений рН, концентрации солевого фона и комплексообразователей.

Все сорбционные эксперименты проведены в стеклянной посуде марки Пирекс. Использовали растворы фонового электролита хлорида или нитрата натрия. Для стабилизации значения рН хлоридных растворов в опытах с сорбентом Т-5 использовали буферные смеси: для рН от 3 до 7 готовили ацетатный буферный раствор, с рН более 7 - боратный буферный раствор.

При приготовлении растворов с различными значениями рН использовали метки: Bi-207 (в 1 моль/л азотной кислоте) для моделирования поведения Bi-213 , $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ (в 0,1 моль/л соляной кислоте) для моделирования ^{225}Ac , соответственно. Радиоактивные препараты $^{90}\text{Sr}-^{90}\text{Y}$ в кюветах по 0,5 мл измеряем на радиометре УМФ-1500 сразу после отбора из экспериментальных растворов и высушивания проб и по прошествии 2-х недель, при наступлении равновесия в генетической паре $^{90}\text{Sr}-^{90}\text{Y}$. Первое измерение при определенных условиях дает информацию о поведении ^{90}Y , второе – о поведении ^{90}Sr . В отдельных экспериментах использовали ^{225}Ac и Ac-228 , выделенный из раствора ^{228}Ra . Для разделения Ac-228 и ^{228}Ra использовали смолу Ln-resin, ^{225}Ac получен облучением природного тория ($m=4,9$ г) протонами с энергией 110 МэВ при токе около 5 мкА (общий интеграл около 20 мкА·ч) и выделен по методике, разработанной ИЯИ РАН совместно с МГУ им Ломоносова.

Определение радионуклидов Bi-207 ($T_{1/2} = 32,9$ лет), Ac-225 ($T_{1/2} = 10$ сут) и Ac-228 ($T_{1/2} = 6,6$ час) проводили по гамма-излучению во всех фазах, участвующих в процессе межфазного распределения: в растворах, непосредственно на стекле колбы, на фильтре и в сорбенте, используя гамма-спектрометр с детектором NaI (Tl) , 63x63. При спектрометрическом определении Bi-207 погрешность единичного измерения составляет 10-20%. При радиометрическом определении Sr-90 погрешность единичного измерения составляет ~20%, для Y-90 ~30%.

Учитывали влияние геометрии на скорость счета, находили коэффициент пересчета (К) для перехода от одной геометрии к другой при одинаковой активности, но при разной скорости счета $K = I_{\text{точка}} / I_{\text{объем}} > 1$, где I - регистрируемая скорость счета в точечной и объемной геометрии.

Идентификацию радионуклидов Bi-207, Ac-228 и Ac-225 осуществляли по энергиям гамма-квантов, приведенным в табл. 5.

Таблица 5. Ядерно-физические характеристики Bi-207, Ac-225 и Ac-228.

Пики в гамма-спектре	Энергия, кэВ (%)
Bi-207 (1)	76,54 (72,7)
Bi-207 (2)	569,698 (97,76)
Bi-207 (3)	1063,656 (74,6)
Ac-228 (1)	338,4 (18)
Ac-228 (2)	968,8 (23)
Ac-225 по Fr-221 (1)	218 (11,6)
Ac-225 по Bi-213 (2)	440 (26,1)

Расчеты степени сорбции S сорбентом, стеклом и доли фракции взвешенных частиц проводили по формулам:

$$S_{\text{сорбент}} = I_{\text{сорбент}} / I_{\text{исх. точка}} ; \quad (1)$$

$$S_{\text{стекло}} = I_{\text{стекло}} * K / I_{\text{исх. точка}} ; \quad (2)$$

$$\alpha = I_{\text{фильтра}} / I_{\text{исх. точка}} ; \quad (3)$$

где I – скорости счета: сорбента, исходной активности в точечной геометрии, стекла вмещающей посуды, бумажного фильтра, имп/сек, K- коэффициент пересчета из точечной геометрии в объемную при одинаковых активностях.

Величину kd рассчитывали по формуле $kd = S \cdot V / (1 - S) \cdot m$, здесь V-объем раствора, мл, m- масса сорбента, г.

Динамику сорбции изучали следующим образом. В большинстве случаев сорбент массой 0,3 г того или иного гранулометрического состава (табл. 4) загружали в стеклянную колонку с внутренним диаметром ~4 мм. Затем под небольшим избыточным давлением через сорбент пропускали раствор с меткой или десорбирующий раствор со скоростью 1 мл/мин. При условиях проведения сорбционных экспериментов значительно отличающихся от приведенных, описание методики приводится дополнительно.

Расчет степени десорбции проводили по формуле:

$$D_{\text{сорбент}} = I_{\text{сорбент после}} / I_{\text{сорбент до}} ; \quad (4)$$

где D – степень десорбции, I – скорость счета сорбента после и до десорбции, имп/сек.

Кинетические зависимости представлены в координатах « $-\ln(1-F) - t$ ». Степень достижения равновесия F определяли по формуле $F = St / S_{\infty}$, где St – степень сорбции в момент времени t , S_{∞} – степень сорбции в равновесных условиях.

Полученные по описанной методике результаты приведены на рис. 22 – 24.

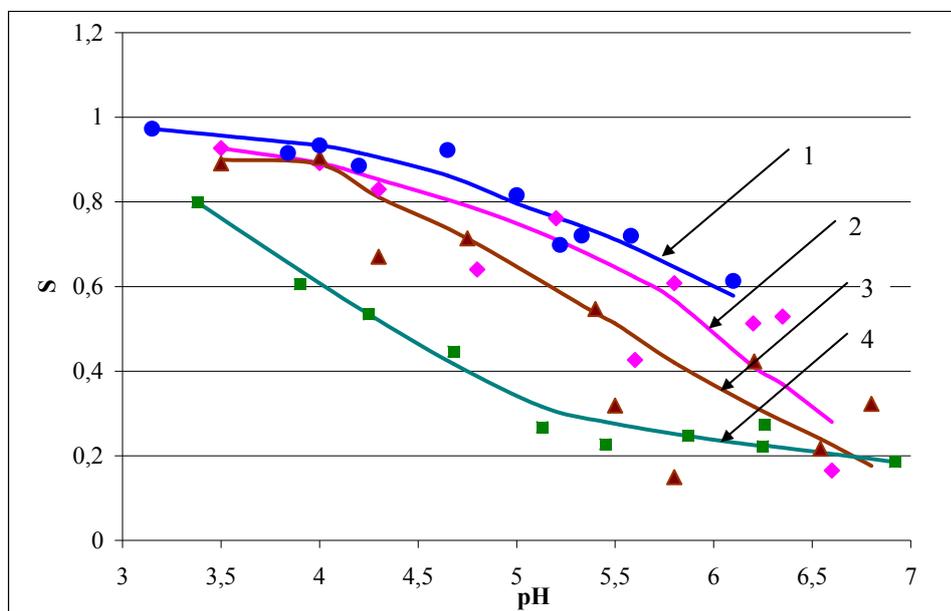


Рисунок 22. Зависимость степени сорбции $^{207}\text{Ві}$ от значения pH для различных сорбентов; 1– А-460, 2–Т-5(450), 3–Т-5(900), 4–МР-500. Объем раствора 20 мл, масса сорбента 0,03 г для Т-5, объем раствора 10 мл, масса сорбента 0,1 г для анионитов. Солевой фон примерно 1 моль/л NH_4Cl в присутствии ацетатного буфера, время контакта фаз 1 неделя.

Как видно из рис. 22 все зависимости степени сорбции $^{207}\text{Ві}$ от pH как неорганическими, так и органическими сорбентами выглядят сходным образом. В слабокислой среде степень сорбции максимальна и приближается к единице, а при увеличении pH уменьшается.

С использованием метода фильтрации через бумажные фильтры изучены формы состояния в водных растворах висмута, а также определена зависимость степени сорбции висмута стеклом посуды в зависимости от pH . Полученные данные представлены на рис. 23, 24.

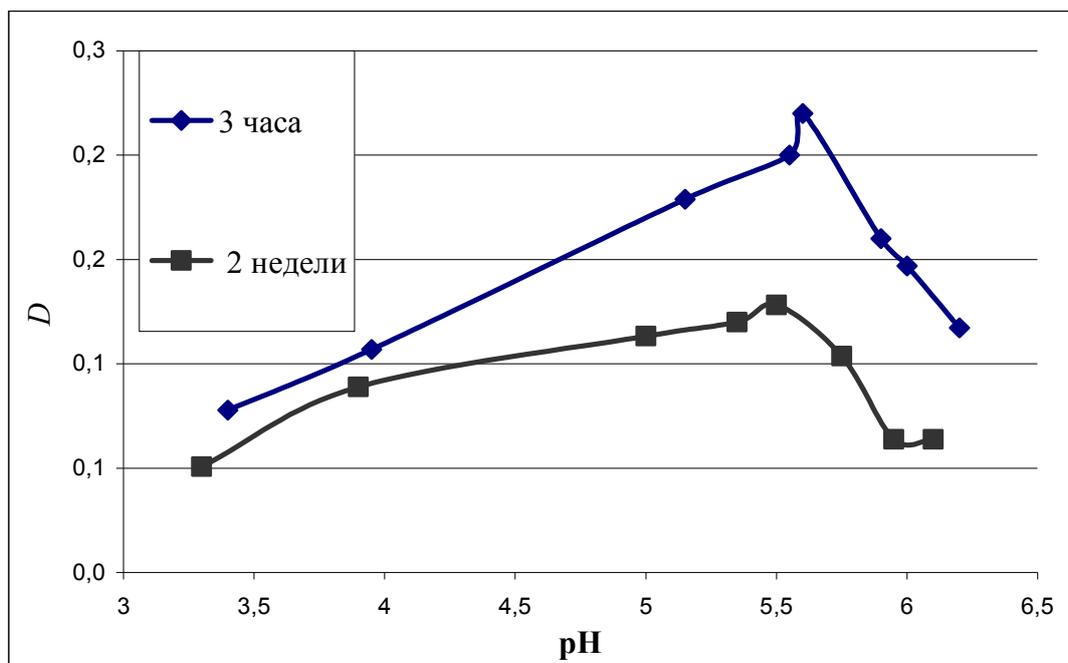


Рисунок 23. Зависимость доли взвесей ^{207}Bi от pH при последовательной фильтрации (2 фильтра синяя лента) одного и того же раствора через 3 часа и 2 недели выдержки. Солевой фон примерно 1 моль/л NH_4Cl в присутствии ацетатного буферного раствора.

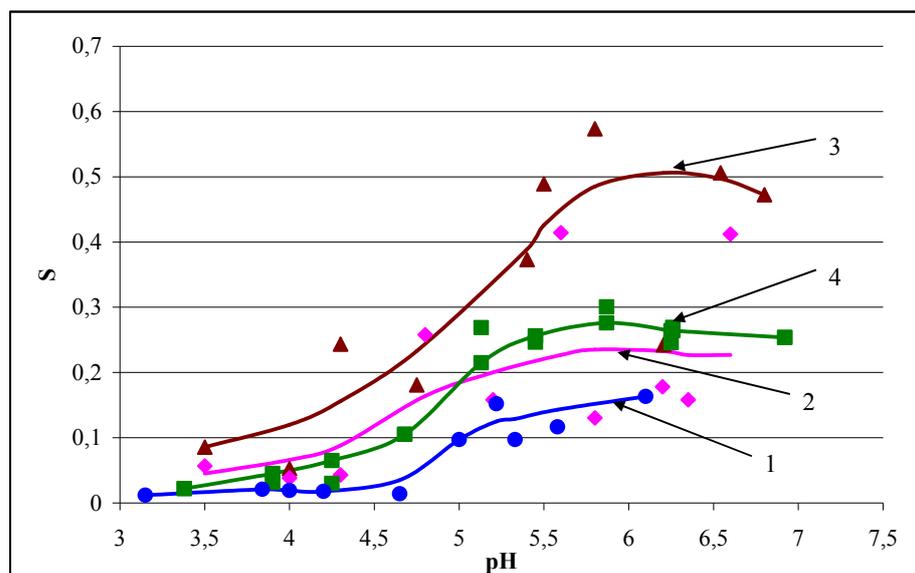


Рисунок 24. Зависимость степени сорбции ^{207}Bi стеклом посуды от pH в присутствии различных сорбентов; 1- А-460, 2-Т-5(450), 3-Т-5(900), 4-МР-500. $V=20$ мл, $m=0,03$ г для Т-5, $V=10$ мл, $m=0,1$ г для анионитов. Солевой фон примерно 1 моль/л NH_4Cl в присутствии ацетатного буферного раствора, время контакта фаз 1 неделя.

Для объяснения полученных закономерностей проведены расчеты форм состояния висмута в хлоридных растворах с различными значениями pH с использованием программы

«MEDUSA» (MEDUSA: Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms / Puigdomenech, I. – 2010), результаты расчетов представлены на *рис. 18*.

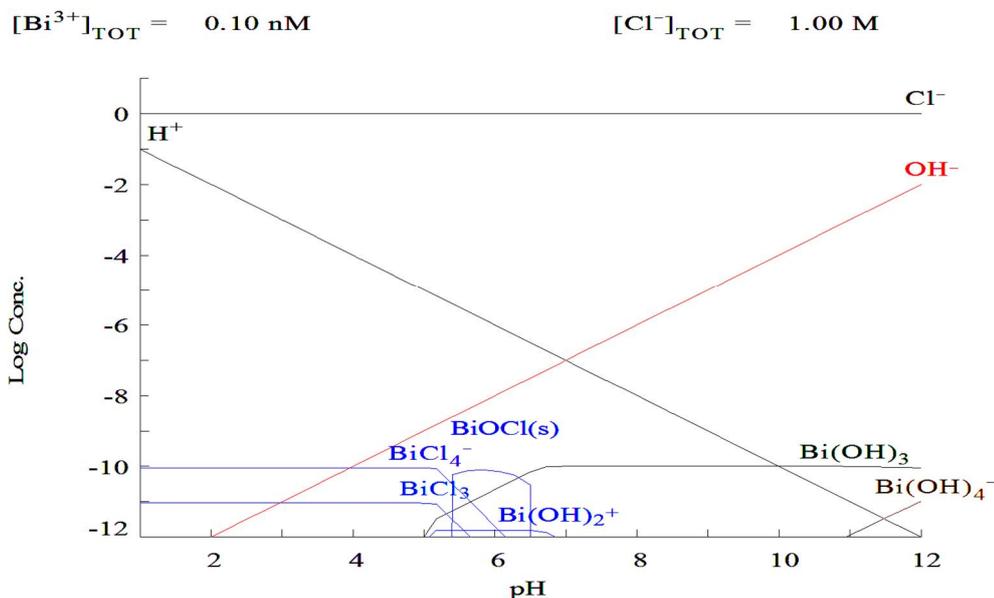


Рисунок 25. Результаты расчета с помощью программы «MEDUSA» форм состояния висмута в хлоридных растворах с различными значениями pH ($CCl=1$ моль/л).

Из рис. 25 следует, что в хлоридных слабокислых растворах с ионной силой 1 моль/л с $pH < 5$ доминируют отрицательно заряженные хлоридные комплексы, что заставляет предполагать одинаковый механизм поглощения висмута, как анионообменными смолами, так и гидроксидными сорбентами. В нейтральных растворах при pH около 6 возможно образование истинных коллоидных частиц оксихлорида висмута, при pH более 6,5 начинают доминировать гидроксокомплексы висмута. Очевидно, что наблюдаемые зависимости (рис. 23, 24) образования висмутом взвешенных форм состояния и сорбции стеклом посуды от величины pH следует, скорее всего, связать с повышенной сорбционной способностью гидроксокомплексов висмута по отношению к любым поверхностям.

На рис. 26 приведены данные кинетических исследований процесса сорбции висмута сорбентом марки Т-5(900) при двух значениях $pH=2,9$ и $5,2$, первое из которых выбрано как соответствующее максимальной величине сорбции всеми сорбентами в условиях отсутствия коллоидообразования и сорбции висмута стенками посуды. Значение $pH=5,2$ соответствует максимуму сорбции стенкой посуды и проявления висмутом коллоидных свойств.

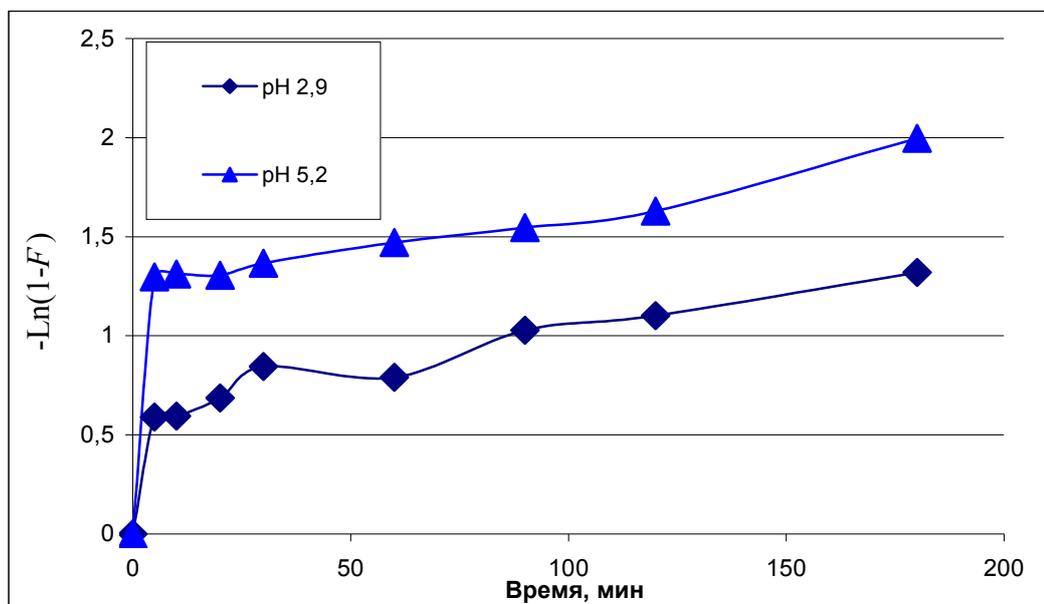


Рисунок 26. Кинетические зависимости сорбции Вi-207 неорганическим сорбентом Т-5(900) при различных значениях pH. Солевой фон примерно 1 моль/л NH₄Cl в присутствии ацетатного буферного раствора.

Полученные данные свидетельствуют, что ход кривых сорбции от pH (рис. 22) и кинетических кривых (рис. 26) типичен для гидроксидных сорбентов и гидролизующегося сорбата. Одинаковый ход кинетических зависимостей при pH=2,9 и 5,3 вероятнее всего связан с медленным превращением хлоридных комплексов в сорбирующиеся гидроксокомплексы висмута при pH=2,9 и с медленным превращением коллоидных и сорбированных стеклом посуды форм в сорбирующиеся гидроксокомплексы висмута при pH=5,3. Иначе говоря, мы имеем дело с внешнекинетическим торможением процесса сорбции висмута гидроксидными сорбентами.

Изучение свойств неорганических сорбентов по отношению к ²²⁵Ac и его аналогам.

Из рис. 27 видно, что сорбция ⁹⁰Y, а, следовательно, и актиния, начинается для сорбентов Т-5(450) и Т-5(900) практически при одном и том же значении pH более 3. Для сорбента Т-5(450) с ростом pH сорбция ⁹⁰Y становится практически количественной при pH больше 5, тогда как при pH больше 7 сорбция ⁹⁰Y начинает уменьшаться. Ход зависимости сорбции ⁹⁰Y от pH для сорбента Т-5(900) более затянут и полное извлечение ⁹⁰Y не достигается.

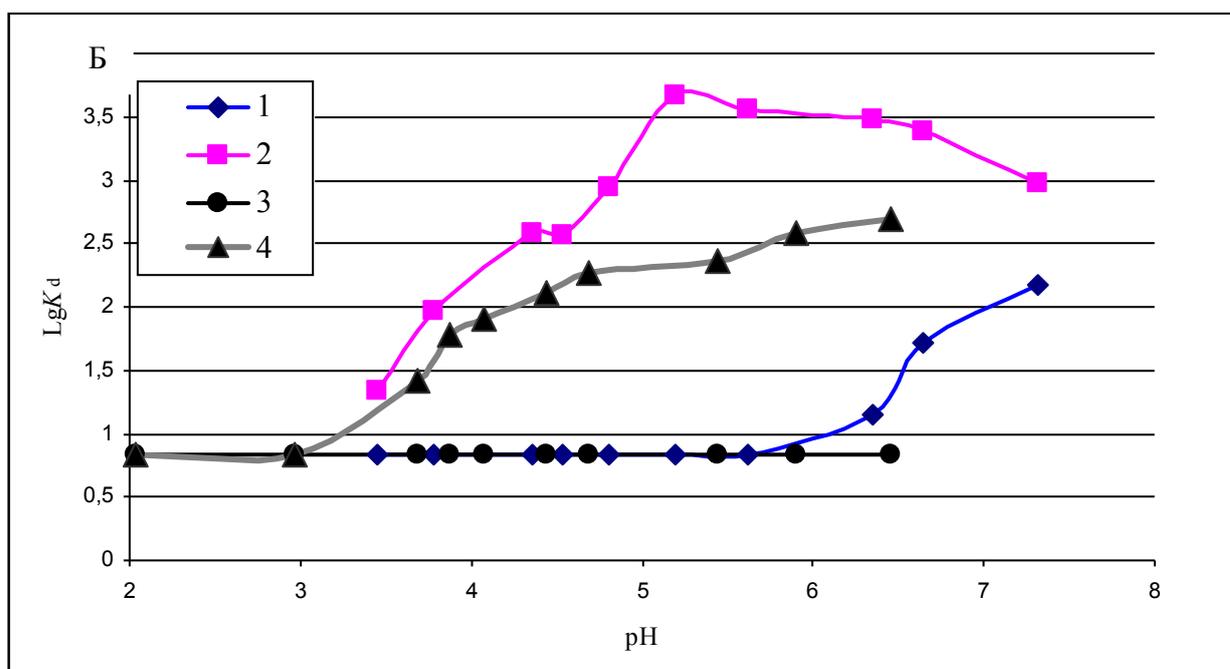
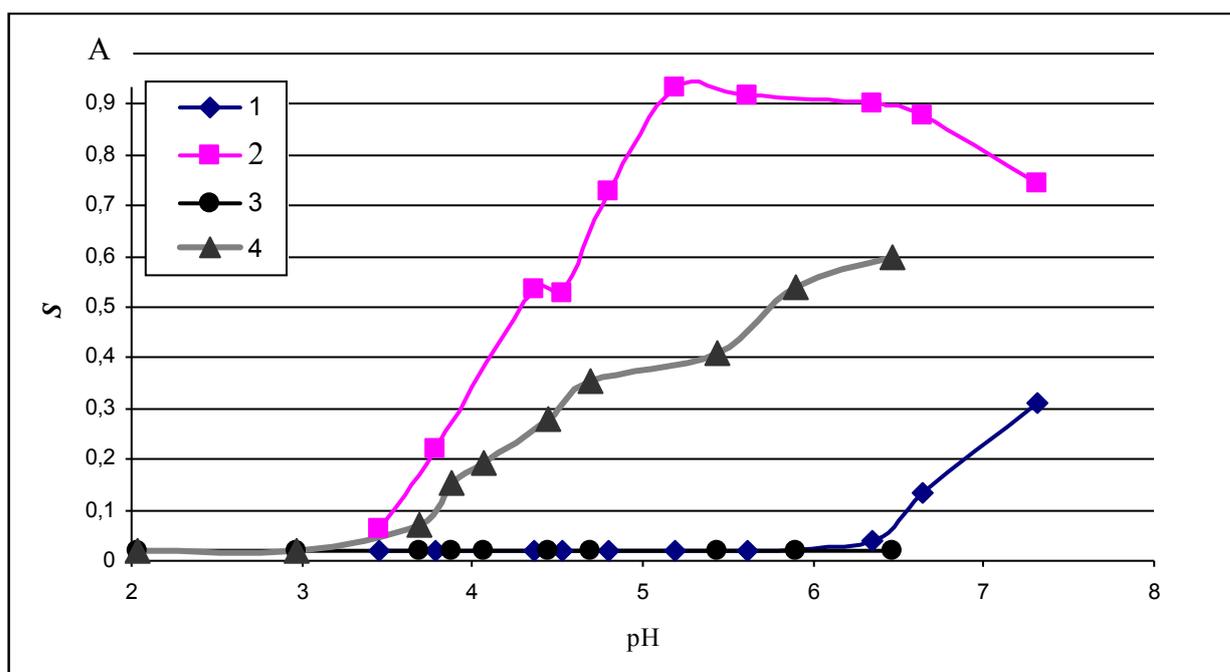


Рисунок 27. Зависимость «S-pH» (а) и «Lg kd - pH» (б) при различной температуре прокалки сорбента Т-5, сорбция; 1– 90Sr Т-5(450), 2– 90Y Т-5(450), 3– 90Sr Т-5(900), 4– 90Y Т-5(900). Объем раствора 10 мл, масса сорбента 0,03 г. Раствор - ацетатный буфер с ионной силой 0,25 моль/л NaCl.

Характер зависимостей сорбции 90Sr от pH существенно иной. В этом случае наблюдается существенный сдвиг pH начала сорбции 90Sr в зависимости от температуры термообработки сорбента.

Величина K_d для ^{90}Y (Ac) в диапазоне рН от 5 до 6,5 существенно выше 103 мл/г, что позволяет проводить в этом диапазоне рН насыщение актинием сорбента Т-5, при этом целесообразно использовать сорбент Т-5 с возможно меньшей температурой прокалки.

Для подтверждения возможности моделировать поведение Ac с использованием ^{90}Y были проведены эксперименты по сорбции Ac-225 в зависимости от рН в области 5,5-7,3 в статических условиях рис. 21. Для установления рН использовали $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ буфер. К 2 мл буферного раствора (1 М NH_4Cl + раствор NH_3) с нужным значением рН (в диапазоне 5,5-7,3) добавляли метку раствора ^{225}Ac (140 мкл) с предварительно установленным значением рН 6,6. Раствор переносили к навеске сорбента 50 мг во флакон на 5 мл и оставляли на шейкере на ночь. После этого отбирали аликвоту раствора без сорбента (1 мл) и измеряли на γ -спектрометре. Измерили рН растворов после сорбции, $\Delta\text{pH} < 0,2$. Рассчитывали массовый коэффициент распределения.

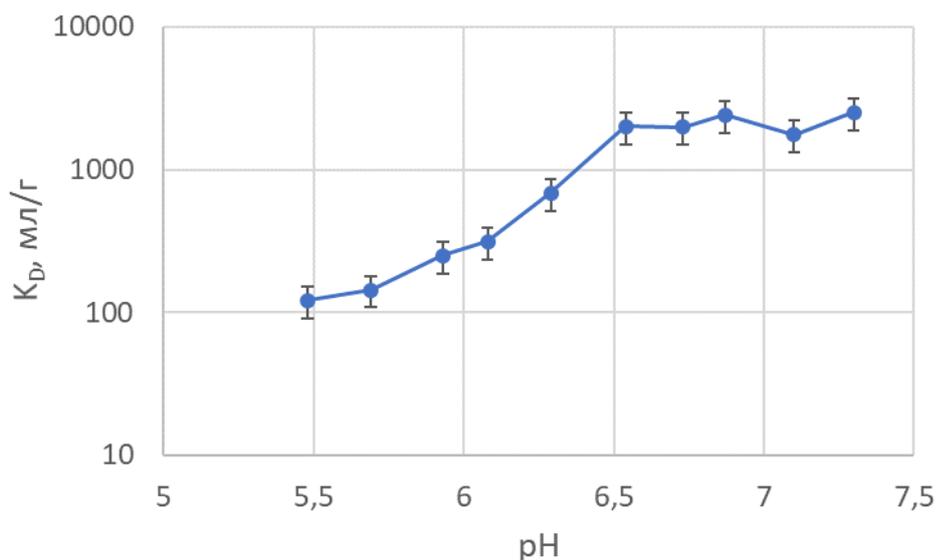


Рисунок 28. Сорбция ^{225}Ac сорбентом марки Т-5 (4500С) в зависимости от рН.

В дополнение к этому исследовали сорбцию ^{207}Bi и ^{228}Ac в статических условиях сорбентом марки Т-5 по несколько иной методике (рис. 29).

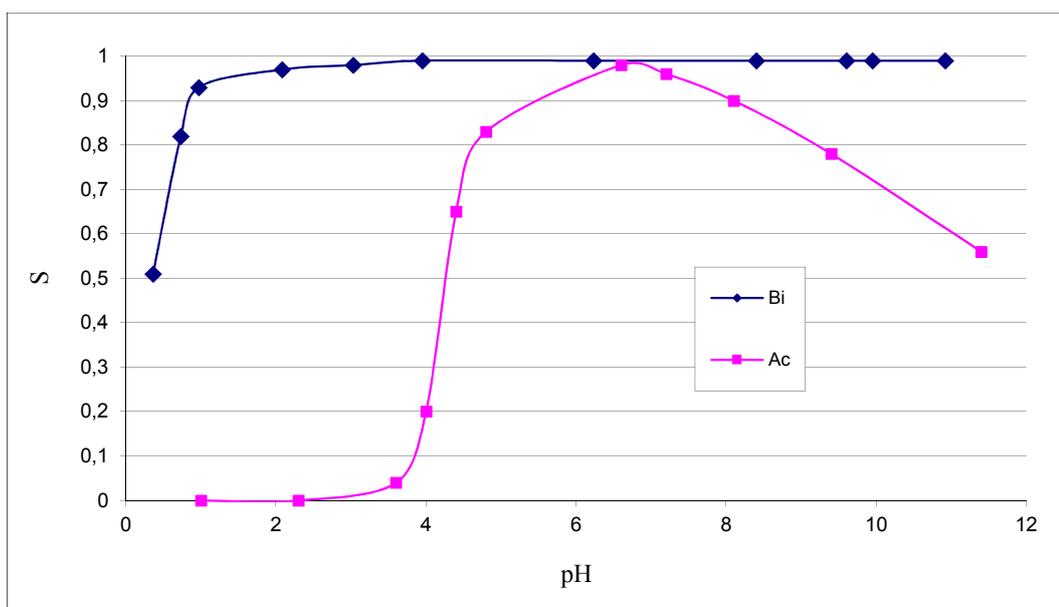


Рисунок 29. Сорбция Bi-207 и Ac-228 сорбентом марки Т-5 (4500С) в зависимости от pH. Ионная сила $I=0,1$ моль/л NaNO_3 , $m_c=1$ г, $V_p=20$ мл.

Отличие методики эксперимента при получении данных рис. 22 состояло в том, в данном случае в качестве исходного раствора использовали меченные Bi-207 и Ac-228 растворы $0,1$ моль/л HNO_3 , значение pH которых пошагово изменяли титрованием кислоты раствором $0,1$ моль/л NaOH . При каждом значении pH 20 мл раствора в течение 20 мин интенсивно перемешивали на встряхивателе для установления сорбционного равновесия с 1 г одного и того же сорбента марки Т-5 (450) и методом гамма-спектрометрии фиксировали значение степени сорбции. Затем раствор отделяли от сорбента декантацией, измеряли равновесное значение pH и снова титровали раствором $0,1$ моль/л NaOH до следующего значения pH и так далее.

Из рис. 29 видно, что сорбция Bi-207 при $\text{pH} = 2$ становится практически количественной и далее не изменяется с ростом pH. Это говорит о том, что прочность связи Bi с сорбентом марки Т-5 очень велика, и как нейтральные, так и щелочные растворы не могут обеспечить десорбцию висмута. Из рис. 29 так же следует, что ход зависимости степени сорбции Ac-228 сорбентом марки Т-5 в зависимости от pH в точности повторяет кривые сорбции ^{90}Y и ^{225}Ac тем же сорбентом в зависимости от pH.

Казалось бы, что полученные данные говорят о возможности создания $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ генератора с использованием сорбента Т-5 по аналогии с генератором, основанном на использовании сильнокислотных катионообменных смол. Такой генератор с закрепленным на подходящем сорбенте ^{225}Ac должен позволять проводить многократную селективную десорбцию ^{213}Bi и назван прямым генератором. Однако, поиск условий селективной

десорбции ^{213}Bi с $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ генератора с использованием сорбента Т-5 не привел к желаемым результатам. Использование растворов 0,2 моль/л ЭДТА и цитрата натрия с $\text{pH}=3$ и 5,3 показало возможность вымывания Bi не более 40–50%. Более полное вымывание Bi удается достичь только при использовании раствора 1 моль/л HCl (рис. 30).

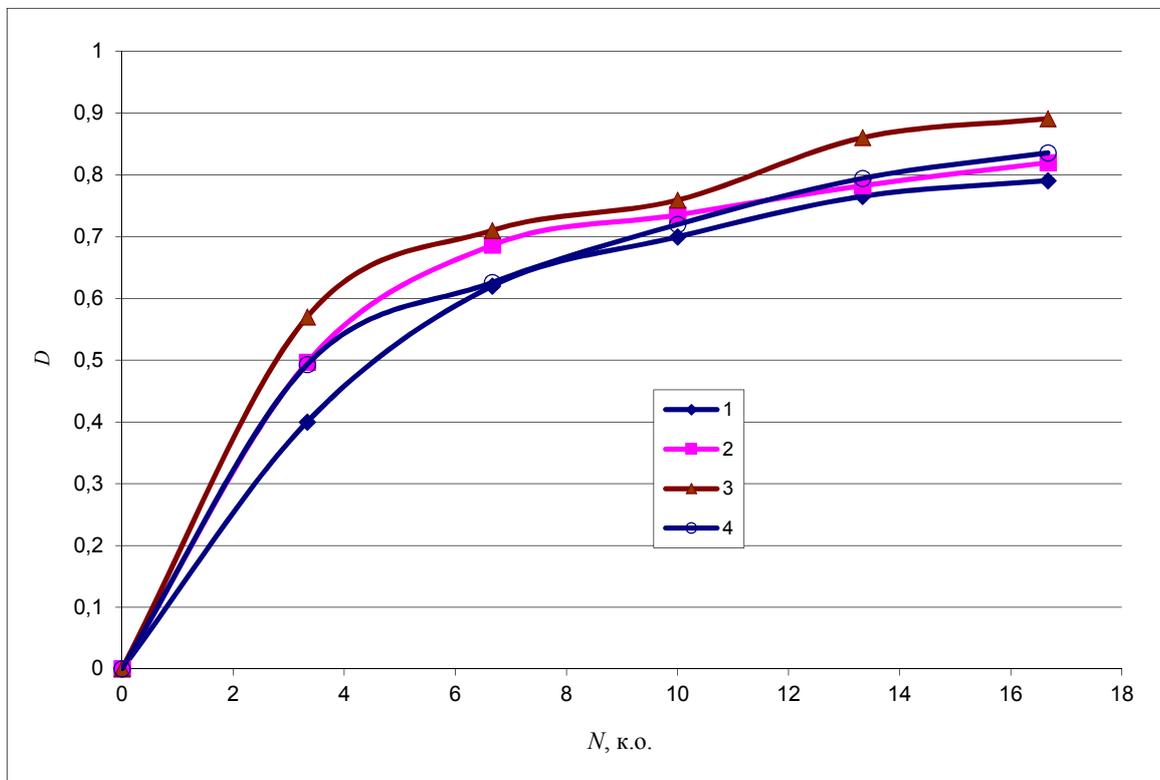


Рисунок 30. Зависимость степени десорбции Bi с сорбента марки Т-5, насыщенного висмутом при различных значениях pH , с различной температурой прокаливания от числа колоночных объемов раствора 1 моль/л HCl ; 1– Т-5(450), $\text{pH}=3,0$, 2– Т-5(450), $\text{pH}=5,2$, 3– Т-5(900), $\text{pH}=3,0$, 4– Т-5(900) $\text{pH}=5,2$.

Как видно из рис. 30, фронт вымывания Bi с Т-5 с различной температурой прокаливания раствором 1 моль/л HCl сильно затянут, за 10 колоночных объемов (к.о.) вымывается только 70-75% Bi , при этом этим же раствором будет неизбежно вымываться и актиний.

Дополнительные доказательства в пользу невозможности создания прямого генератора с использованием слабокислотных гидроксидных сорбентов получены в экспериментах с мелкозернистым сорбентом марки Т-39(950). В отличие от предыдущих экспериментов, данные рис. 31 получены в условиях динамики сорбции.

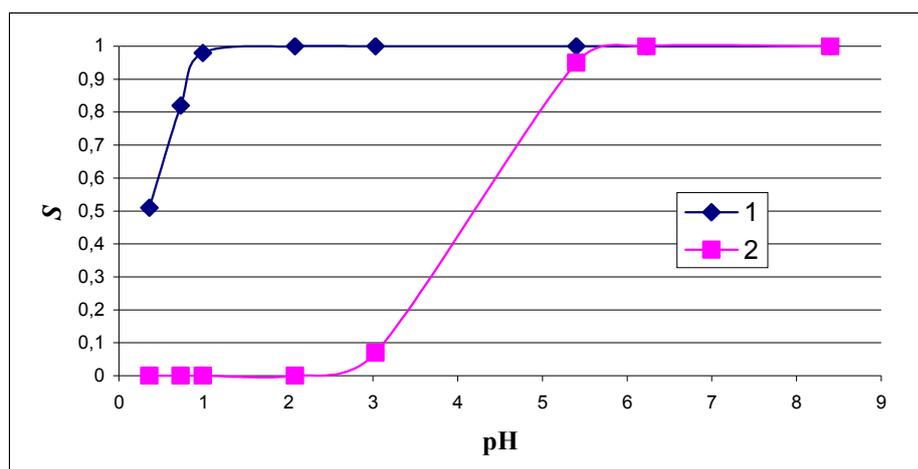


Рисунок 31. Сорбция Bi-207 сорбентом марки Т-39 (950) с размером сферических гранул 65-80 мкм в зависимости от рН. 1– I=0,1 моль/л NaNO₃, 2. – I=0,1 моль/л NaCl+0,1 моль/л KI, mс=0,3 г, Vр=5 мл.

Как видно из рис. 31, при рН более 1 сорбция Bi-207 сорбентом марки Т-39(900) протекает количественно из растворов 0,1 моль/л NaNO₃, тогда как в растворах смеси хлоридов и иодидов в кислой среде сорбция Bi отсутствует, а в нейтральных растворах становится полной. Это, с одной стороны, говорит о перспективности использования кислых растворов хлоридов, или смеси хлоридов и иодидов, для эффективной десорбции Bi с сорбента марки Т-39(900). С другой стороны, эти же данные говорят о невозможности разделения As и Bi в нейтральных растворах с использованием изученных гидроксидных сорбентов.

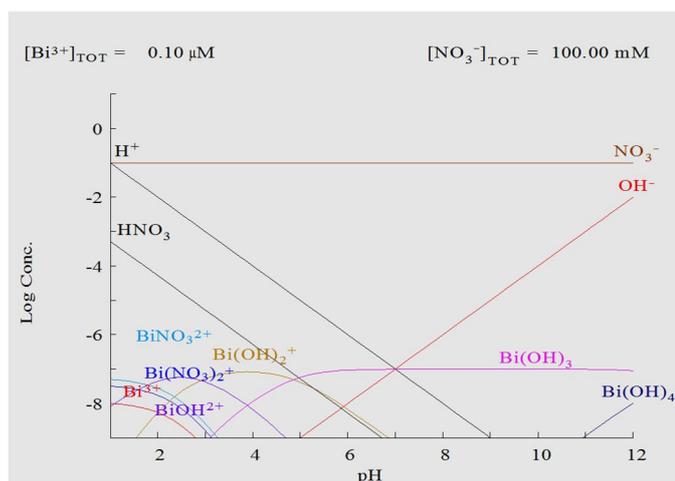


Рисунок 32. Результаты расчета с помощью программы «MEDUSA» форм состояния висмута в нитратных растворах с различными значениями рН (CNO₃=0,1 моль/л).

Селективная сорбция ^{213}Bi гидроксидными сорбентами в кислых нитратных растворах может быть объяснена ранним началом процесса гидролиза ^{213}Bi (см. рис. 32) и особо высокой специфичностью гидроксидных сорбентов к гидролизованым ионам.

Для десорбции ^{213}Bi с сорбента Т-39(900) с примерно одинаковой эффективностью подходят растворы 1 моль/л HCl и 0,1 моль/л $\text{HCl}+0,1$ моль/л HI (рис. 33).

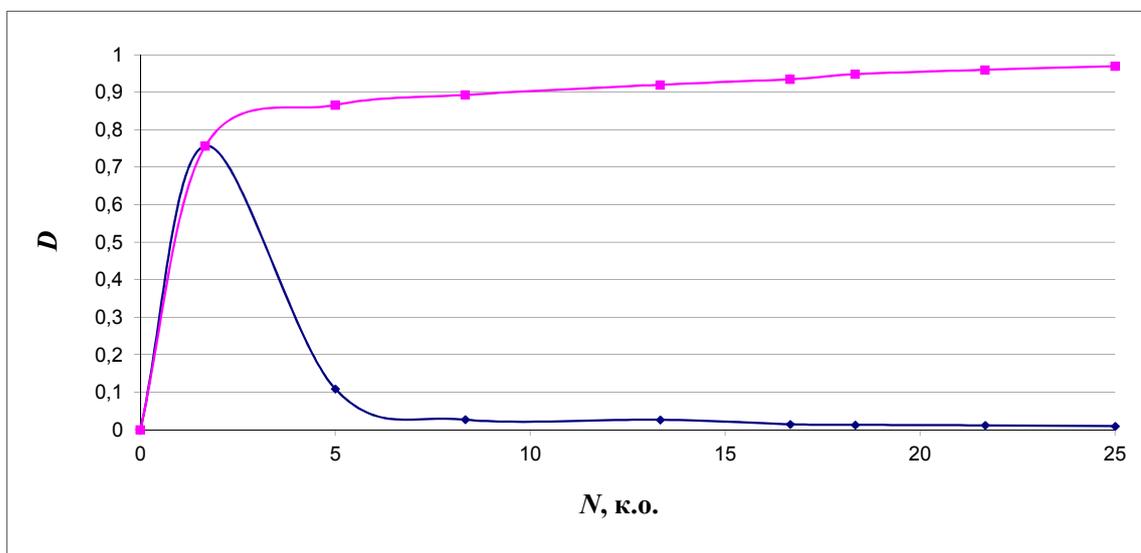


Рисунок 33. Кривые десорбции ^{213}Bi с сорбента марки Т-39 (950) раствором 1 моль/л HCl .

Полученные данные однозначно свидетельствуют о невозможности создания прямого генератора $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ с использованием изученных гидроксидных сорбентов, тогда как в варианте обратного генератора и прямого двух-колоночного генератора их использование обещает быть перспективным.

Проверка химической схемы №1 «обратный генератор».

Разделение радионуклидов ^{225}Ac и ^{213}Bi по схеме «обратного генератора» проводили с помощью неорганического сорбента Т-39 (9500С) с размером гранул 63-80 мкм.

Краткое описание экспериментов:

Взвешено 360 мг сорбента Т-39 и помещено в колонку из пипетки (пипетка общим объемом 3 мл, диаметр 6 мм, узкий кончик заполнен кварцевой ватой, сорбент находится в части колонки с постоянным диаметром). Высота слоя сорбента – 2-3 мм.

Приготовили 5 мл исходного раствора 0,1 М HNO_3 , содержащего ^{225}Ac . Отобрали аликвоту 1 мл в пластиковый флакон типа «эппендорф» и измерили на гамма-спектрометре.

Исходный раствор самотеком загрузжали на подготовленную в 0,1 М HNO_3 колонку, собирали во флакон, этот раствор использовали для следующего получения висмута. Колонку промывали 5 мл 0,1 М HNO_3 , элюат собирали в эппендорфы по 1 мл (на γ -анализ). ^{213}Bi элюировали 5 мл 1 М HCl , собирали во флакон на 5 мл (1 мл на γ -анализ. Измерения проводили сразу и через 4-5 часов). Колонку снова промывали 5 мл 0,1 М HNO_3 , промывку собирали во флакон на 5 мл (1 мл на γ -анализ). С помощью секундомера фиксировали время начала и окончания каждого элюирования.

По описанной в п.3 процедуре провели 17 элюирований (по 1-2 элюирования в день, с промежутком не менее 5 часов). После 17го элюирования исходный раствор актиния объединили с 1-2 мл промывных растворов (0,1 М HNO_3), оставшихся после предыдущих элюирований и содержащих ^{225}Ac , и выпарили на плитке до влажных солей. Остаток растворили в 5 мл 0,25 М HNO_3 .

Подготовили новую стеклянную колонку (высота 30 мм, диаметр 4 мм), в которую поместили 350 мг свежего сорбента Т-39. На новую колонку (рис.3 раздела 3 настоящего отчета) растворы объемом 5 мл подавали непосредственно на верхний слой загрузки сорбента с помощью микропипетки с удлиненным носиком для исключения образования пузырьков воздуха, далее раствор продавливали через загрузку сорбента с постоянной скоростью с помощью компрессора. При этом элюирования 18-22 проводили, используя для промывки 0,25 М HNO_3 (в промывке после сорбции Bi обнаруживали около 5% Bi), а элюирования 23-25 - 0,1 М HNO_3 (Bi в заметной степени не элюируется промывным раствором, около 1%).

В элюировании 24 первый мл раствора после загрузки исходной активности, а также первый мл промывки 0,1 М HNO_3 собирали в эппендорфы по 0,2 мл. К исходному раствору (4 мл) в этом случае были добавлены 0,6 мл из 1-го мл исходного раствора и 0,4 мл из 1-го мл промывки. В элюировании 25 Bi собирали и измеряли порциями по 0,5 мл.

Полученные результаты представлены на рис. 34-37.

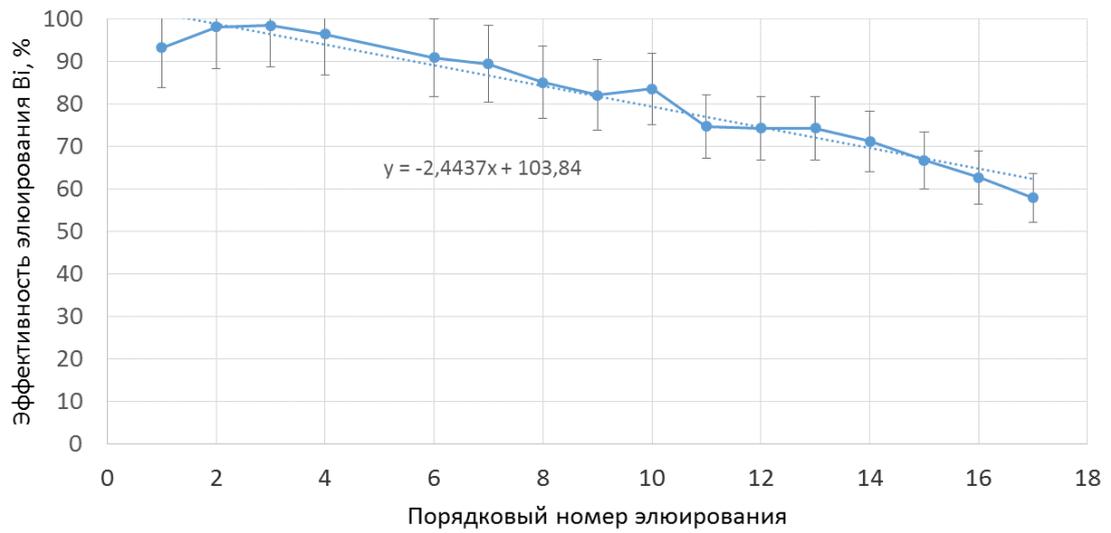
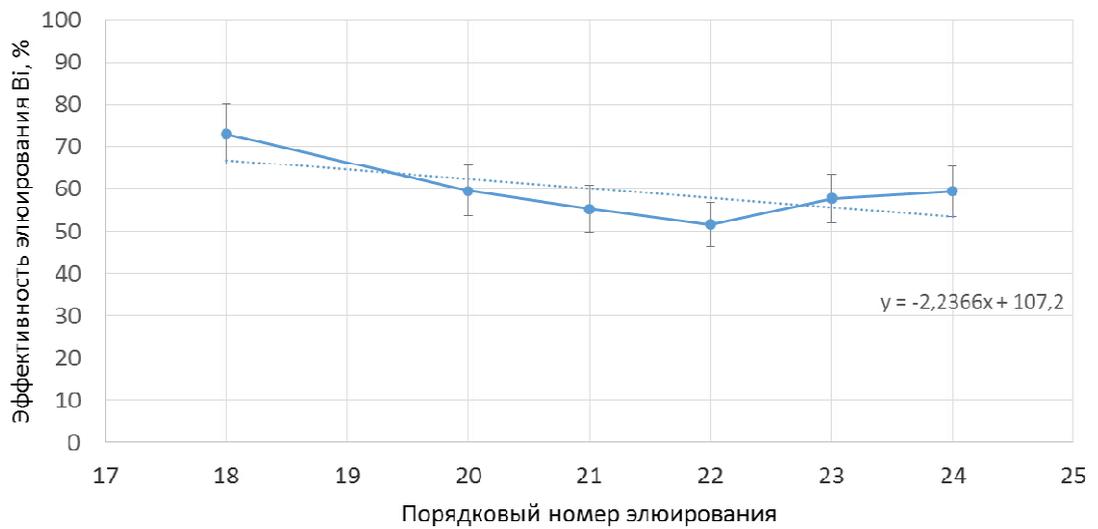
A**B**

Рисунок 34. Эффективность обратной генераторной системы в зависимости от порядкового номера элюирования. Элюирования 1-17 (A) и 18-24 (B) проводились с использованием разных колонок.

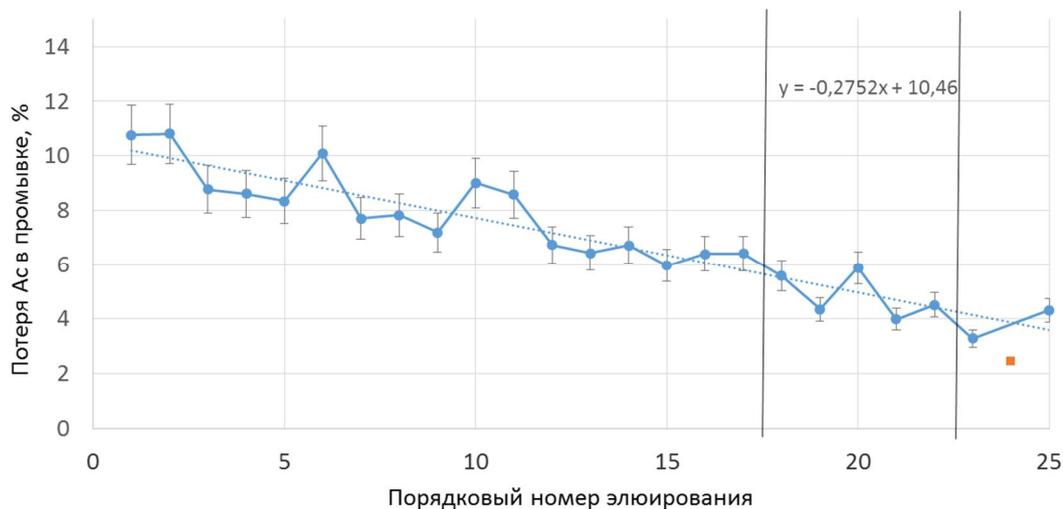


Рисунок 35. Потеря актиния с промывным раствором в зависимости от порядкового номера элюирования. В элюировании 24 (красная точка) сбор актиниевого раствора был смещен на 0,4 мл (см. п. 6). Элюирования 1-17 и 18-24 проводились с использованием разных колонок.

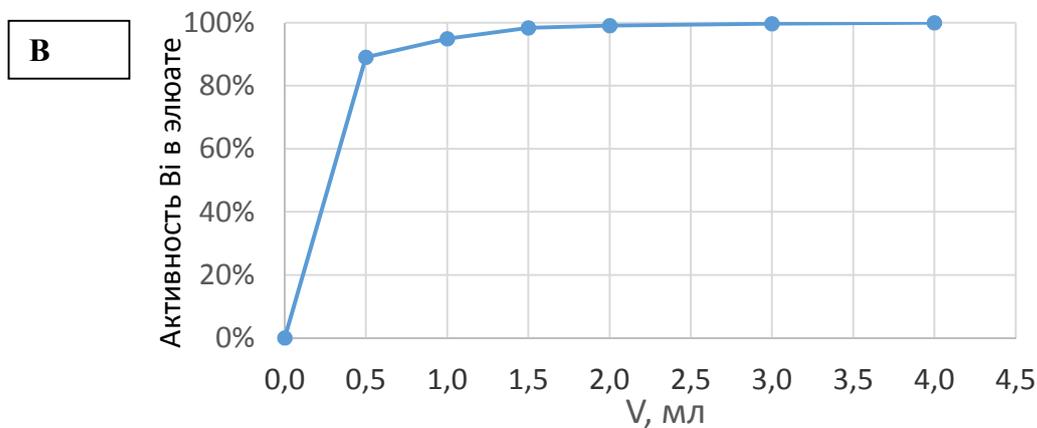
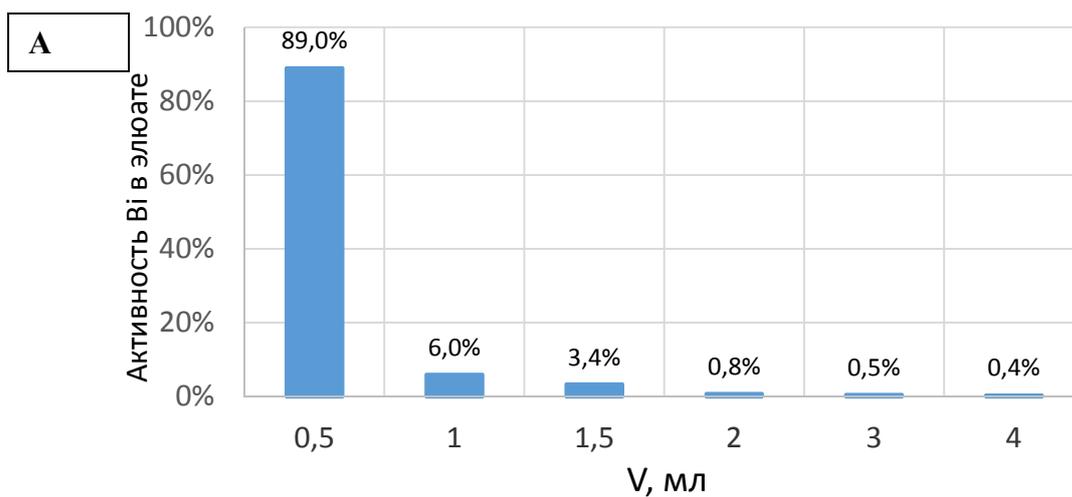


Рисунок 35. Элюирование висмута с колонки Т-39 (элюирование 25), в процентах от активности в элюате. А – дифференциальная кривая, В – интегральная кривая.

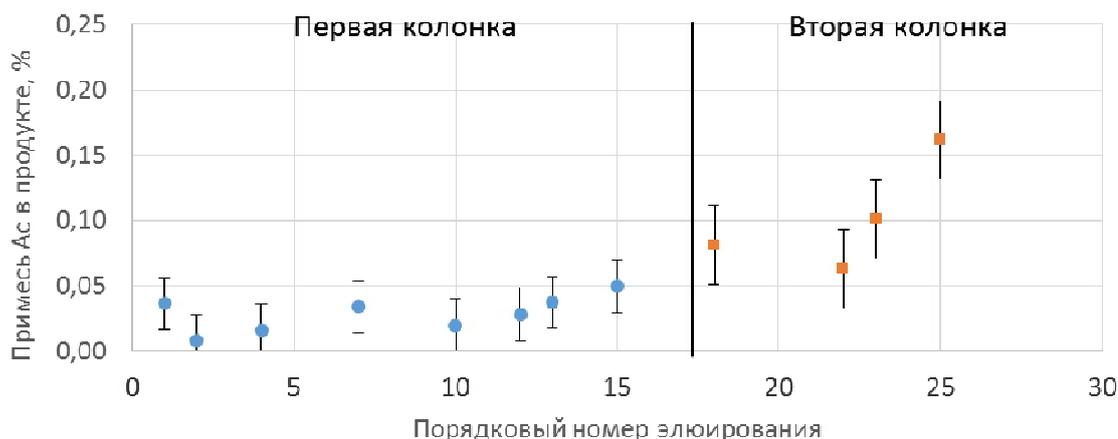


Рисунок 37. Примесь актиния в элюате ^{213}Bi в зависимости от порядкового номера элюирования.

Обнаружено, что при достаточно высокой первоначальной эффективности генератора ($>95\%$), выход висмута линейно падает с каждым проведенным элюированием. После 25 элюирований эффективность падает примерно в 2 раза. Поскольку после перехода на свежеприготовленную колонку после 17-го элюирования эффективность не восстановилась до первоначальных значений, можно предположить, что данное уменьшение эффективности связано с накоплением в исходном растворе с ^{225}Ac продуктов растворения сорбента. Предлагается провести дополнительные эксперименты в статике по растворению сорбента в течение заданного времени (10 мин – сутки) в $0,1\text{ M HNO}_3$ с измерением раствора на ICP-AES. Потеря актиния с промывным раствором также зависит от порядкового номера элюирования и уменьшается от 10% для первого элюирования к 4% для 25-го. Сдвигая сбор фракции исходного актиния (на 0,4 мл в нашем случае), удастся уменьшить потерю актиния примерно в 2 раза. Примесь материнского актиния в полученном растворе висмута составляет $2\text{-}5 \cdot 10^{-2}\%$, что более чем на три порядка превышает требование для генератора ($<10^{-5}\%$).

3.2.4. Проверка химической схемы №2 «прямой двух-колоночный генератор»

Проводили разделение радионуклидов ^{225}Ac и ^{213}Bi в генетически связанной цепочке через короткоживущий ^{221}Fr с помощью неорганических сорбентов Т-5 (TiO_2) и Т-55 ($\text{TiO}_2 + \text{K}_2\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$). При планировании эксперимента использовали ранее полученные данные по сорбции Ас на сорбенте Т-5 в зависимости от рН (рис. 28).

В две колонки из микрошприцов поместили сорбенты Т-5 и Т-55 и промыли дистиллированной водой. Соединили их последовательно и запустили в систему циркулировать с помощью перистальтического насоса 10 мл 1 М NH_4Cl с рН 7,1. Через 5 мин измерили рН = 3,3. Отмывали колонки дистиллированной водой, затем последовательно 0,001 М-0,1 М аммиаком, затем снова водой до рН 7,5.

В систему загрузили раствор Ас – 10,66 мл исходного актиния в 1 М NH_4Cl с рН 7,1 и замкнули раствор. Оставили раствор циркулировать в течение 6 часов. После этого измерили колонки и аликвоту раствора сразу после отключения насоса и на следующий день. Обнаружено следующее распределение ^{225}Ac и ^{213}Bi по двум колонкам:

- 1) ^{225}Ac : 56,6% на Т-5 и 43,4% на Т-55;
- 2) ^{213}Bi : 15,0% на Т-5 и 85,0% на Т-55.

Таким образом, удерживание Ас сорбентом Т-5 недостаточно для использования генератора по предложенной схеме.

Анализ результатов испытаний неорганических сорбентов в варианте обратного $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ генератора.

Обнаружено, что при достаточно высокой первоначальной эффективности генератора (>95%), выход висмута линейно падает с каждым проведенным элюированием. После 25 элюирований эффективность падает примерно в 2 раза. Поскольку после перехода на свежеприготовленную колонку после 17-го элюирования эффективность не восстановилась до первоначальных значений, можно предположить, что данное уменьшение эффективности связано с накоплением в исходном растворе с ^{225}Ac продуктов растворения сорбента. Проведены дополнительные эксперименты в статике по растворению сорбента в течение заданного времени (10 мин – сутки) в 0,1 М HNO_3 с измерением раствора на ICP-AES.

В дополнении к данным о растворимости неорганических сорбентов в растворах кислот провели исследование растворимости сорбентов с использованием метода ICP-AES (табл. 6).

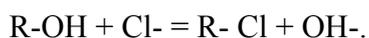
Таблица 6. Растворимость сорбентов Т-5(9000С) и Т-39(8500С) в растворах 1 М НСl и 0,1 М ННО₃ (мкг/л).

Эл	1 м/л НСl	Т-39 -1 м/л НСl	0,1 м/л ННО ₃	Т- 5(900) - 0,1 м/л ННО ₃	Т-39 -0,1 м/л ННО ₃				
					№1-1 сут	№1-3 сут	№2-1 сут	№3-1 сут	№4-1 сут
Li	0,00	5,1	0,1	2,7	2,1	3,2	0,1	0,1	0,1
Na	2989,33	2747,2	1112,4	38463,7	1552,5	2386,9	1238,2	942,0	1155,5
Mg	268,22	349,5	292,0	389,1	824,8	342,5	166,6	185,9	188,4
Al	142,14	805,6	190,4	234,9	431,0	1459,2	583,5	212,1	266,7
K	198,08	583,9	711,6	937,6	224,8	746,5	87,0	79,5	94,4
Ca	1608,83	3374,5	1158,4	1560,6	10285,3	1867,4	770,3	798,9	1012,6
Sc	1,94	6,5	0,3	0,5	0,5	1,2	0,1	0,0	0,1
Ti	6,24	206,7	5,2	259,2	14,3	7,0	8,4	6,8	5,7
V	200,43	206,0	0,6	6,0	0,1	0,3	0,1	0,0	0,0
Cr	1,15	44,7	0,0	2,2	10,4	17,8	2,5	1,5	0,4
Mn	3,21	9,7	10,8	16,6	24,0	32,4	13,8	13,2	13,0
Fe	149,39	325,4	59,5	60,2	270,5	92,6	100,8	95,5	100,7
Co	0,32	0,7	0,0	8,7	0,3	0,2	0,0	0,0	0,0
Ni	0,00	157,9	0,6	10,2	11,0	6,3	5,5	4,8	4,9
Cu	44,81	316,6	59,7	49,8	153,9	135,2	56,9	49,2	30,4
Zn	97,36	249,8	21,4	60,7	878,0	51,7	35,1	31,3	36,1
Br	1591,55	1245,6	0,0	0,8	3,7	0,0	2,6	2,3	5,7
Sr	31,87	34,1	6,4	38,2	58,2	17,2	4,8	4,7	6,1
Y	0,45	79259,9	0,2	0,4	29742,2	37578,9	2796,5	1598,9	942,7
Zr	9,64	10261,9	0,5	10,0	22,4	37,9	24,0	24,6	30,9
Ba	39,58	91,0	2,1	29,6	41,3	30,3	3,6	3,2	3,2
Hf	0,00	172,7	0,0	0,1	0,6	0,9	0,7	0,6	0,9
Pb	32,45	207,7	3,8	24,5	82,6	78,1	6,2	4,2	5,4
U	0,44	2,8	0,2	5,2	1,0	1,1	0,19	0,13	0,11

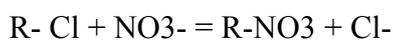
Из табл. 6 видно, что в растворах соляной и азотной кислот имеет место значительное растворение сорбентов Т-5(9000С) и Т-39(8500С), при этом в каждой

последующей порции кислоты растворимость сорбента Т-39 (8500С) значительно уменьшается с величин от десятков мг/л до долей мг/л.

Для проверки влияния продуктов растворения сорбентов на выход висмута метили висмутом-207 непосредственно раствор выщелачивания в 0,1 М HNO₃ с концентрацией иттрия 37,5 мг/л и циркония 30 мкг/л. В пяти повторных экспериментах выход висмута в 300 мг Т-39 оказался близок к 100%. Поэтому наиболее вероятной причиной снижения выхода висмута следует признать неполную отмывку сорбента от хлорид-иона после десорбции висмута 1 М HCl. В процессе десорбции висмута сорбент переходит в хлоридную форму в соответствии с реакцией

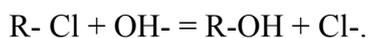


При промывке сорбента раствором 0,1 М HNO₃ реакция



существенно сдвинута влево из-за более высокой прочности связи хлорид-иона с цирконием по сравнению с прочностью связи нитрат-иона. В результате от цикла к циклу в растворе актиния концентрация хлорид-иона постепенно увеличивается, а, следовательно, увеличивается и закомплексованность висмута хлорид-ионами, что и приводит к понижению его выхода в цикле сорбция-десорбция.

Наиболее радикальным способом устранения влияния хлорид-иона на выход висмута может являться дополнительная стадия перевода сорбента после десорбции в OH-форму слабым раствором щелочи в соответствии с реакцией



Далее сорбент промывают раствором 0,1 М HNO₃ до pH=1 и сорбент готов к проведению следующего цикла сорбция – десорбция висмута.

Следует отметить, что предлагаемая дополнительная стадия никак не меняет время выделения висмута.

Другим вариантом снижения влияния хлорид-иона является переход на десорбцию висмута раствором 0,1 М HCl+0,1 М HI. Однако, и в этом случае, дополнительная стадия перевода сорбента после десорбции в OH-форму может оказаться необходимой.

Потеря актиния с промывным раствором также зависит от порядкового номера элюирования и уменьшается от 10% для первого элюирования к 4% для 25-го. Сдвигая сбор фракции исходного актиния (на 0,4 мл в нашем случае), удастся уменьшить потерю актиния примерно в 2 раза.

Следует пропускание раствора актиния через загрузку сорбента завершать полным вытеснением раствора из колонки воздухом (компрессор позволяет это сделать легко), так как в нынешних экспериментах мы сознательно шли на потерю актиния со свободным

объемом колонки. Судя по цифрам свободный объем колонки достигает 0,5 мл (с учетом крана и соединительных трубопроводов) – это и дает 10% потерь от общего объема раствора актиния 5 мл. Далее колонку заполняют раствором кислоты сначала снизу вверх, вытеснив воздух из колонки, затем заполняют колонку 5 мл кислоты и выполняют процедуру промывки.

Примесь материнского актиния-225 в полученном растворе висмута-213 и в случае неорганического сорбента может быть уменьшена за счет ряда мер.

Во-первых, снизить содержание материнского актиния-225 в растворе висмута-213 можно за счет уменьшения навески сорбента Т-39(850-9500С).

Многочисленные эксперименты с колонкой на 50 мг сорбента Т-39(850-9500С) показали, что выход висмута в сорбент по сравнению с колонкой на 300 мг сорбента значительно не изменился и составил 95 ± 5 %. При этом 95 ± 5 % висмута вымывается в 0,5 мл элюэнта раствором 1 м/л HCl.

Во-вторых, снизить содержание материнского актиния-225 в растворе висмута-213 можно за счет увеличения ионной силы исходного раствора актиния-225 и промывных растворов 0,1 м/л HNO₃ до 1 м/л NaNO₃. Действительно, данные для ионной силы 1 М показывают, что угловой коэффициент зависимости $\lg kd - pH$ равен практически единице, т.е. при снижении величины pH на единицу величина kd также уменьшается на порядок. Тогда при pH = 1,5 величина kd снизится на 4 порядка по сравнению с kd=100 при pH=5,5 и составит kd= 0,01. Расчетное значение kd висмута для опыта с 50 мг Т-39 при pH=1 составило kd = 3960 мл/г. Тогда коэффициент разделения актиния и висмута не должен быть менее 105-106.

В-третьих, снизить содержание материнского актиния-225 в растворе висмута-213 можно за счет применения на стадии десорбции висмута-213 раствором 1 м/л HCl подходящей катионообменной смолы (Дауэкс-50, например) с целью доизвлечения актиния-225 и других катионных примесей из раствора элюата.

Все предлагаемые пути снижения содержания материнского актиния-225 в растворе висмута-213 должны быть проверены в дополнительных экспериментах с актинием-225 при уровнях активности в единицы-десятки мКи.

Разработка методики выделения ²³⁰Pa из ториевой мишени, облученной протонами.

Перспективными радионуклидами для целей ядерной медицины являются ²³⁰Pa/²³⁰U. ²³⁰Pa частично (7,8%) распадается в ²³⁰U, который имеет большой потенциал для направленной альфа-терапии, образуя каскад альфа-частиц при радиоактивном распаде.

^{230}U может использоваться самостоятельно или как материнский радионуклид в генераторе $^{230}\text{U}/^{226}\text{Th}$ ($T_{1/2} = 31$ мин).

$^{230}\text{Pa}/^{230}\text{U}$ образуются при облучении природного тория протонами средних энергий (40 – 160 МэВ), одновременно с этим образуется множество продуктов деления и скалывания. Ранее была разработана методика одновременного выделения медицинских альфа-эмиттеров ^{225}Ac и ^{223}Ra из облученной ториевой мишени. Одновременное выделение ^{225}Ac , ^{223}Ra и ^{230}Pa , основанное на использовании современных сорбентов, является актуальной задачей.

Были проведены эксперименты по определению коэффициентов удерживания протактиния на новых экстракционно-хроматографических смолах. Для этой цели протактиний был получен и выделен несколькими методами: из диоксида нептуния-237 и из облученной ториевой мишени.

Выделение ^{233}Pa из $^{237}\text{NpO}_2$.

Образец диоксида нептуния растворяли в концентрированной азотной кислоте и упаривали до влажных солей. Смесь $\text{Np}^{+5,+4}$ окисляли до Np^{+6} с помощью концентрированной хлорной кислоты, затем переводили в пятивалентное состояние небольшим количеством нитрита натрия. Степень окисления нептуния определяли с помощью спектрофотометра.

Для разделения протактиния от нептуния использовали экстракционно-хроматографические сорбенты TEVA Resin (экстрагент – соль четвертичного амина) и ТК-400 (экстрагент – *n*-октанол). Параметры хроматографических колонок: $r=0,4$ см, $h=8,5$ см.

На рис. 38 представлены кривые элюирования для сорбента TEVA Resin. Видно, что в среде концентрированной азотной кислоты происходит сорбция ионов протактиния (за счет образования анионного комплекса, который прочно связывается с положительным четвертичным амином трикаприлметиламмония) и элюирование ионов нептуния. В среде разбавленных растворов кислот происходит разрушение анионных комплексов протактиния с образованием новых – положительно заряженных, при этом наблюдается десорбция ионов протактиния вследствие электростатического отталкивания. Показано, что сочетание 9 М HNO_3 и 0,1 М HCl приводит к выделению протактиния.

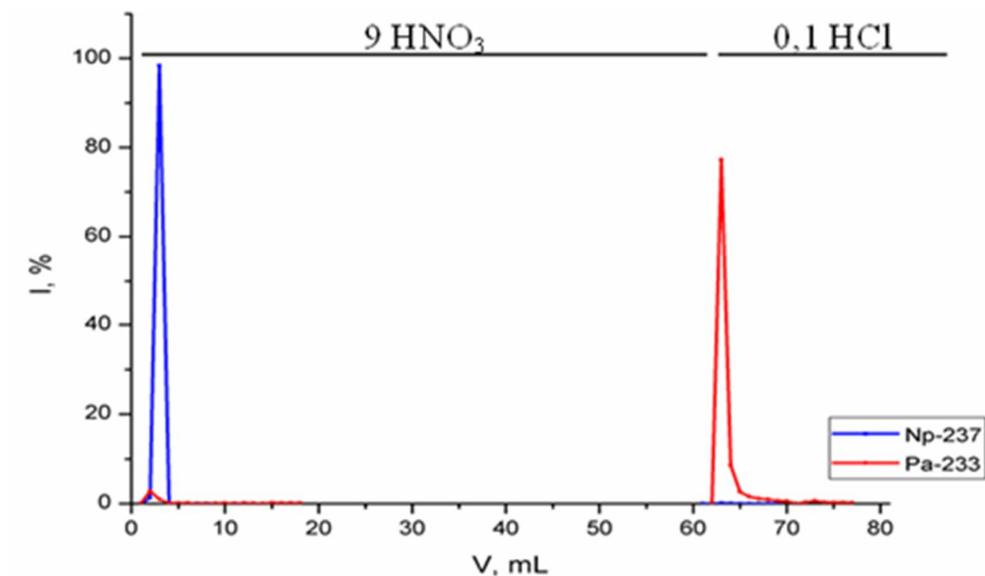


Рисунок 38. Кривые элюирования $^{237}\text{Np}/^{233}\text{Pa}$ на сорбенте TEVA Resin.

Во втором методе выделение протактиния проводилось на новом экстракционно-хроматографическом сорбенте ТК-400. В концентрированных растворах соляной кислоты (9M HCl) происходит элюирование ионов Np(V) , в этих условиях Pa(V) сорбируется на колонке, образуя оксохлорид-ионы. При переходе к концентрации 1M HCl происходит элюирование протактиния из-за образования катионных комплексов (рис. 39).

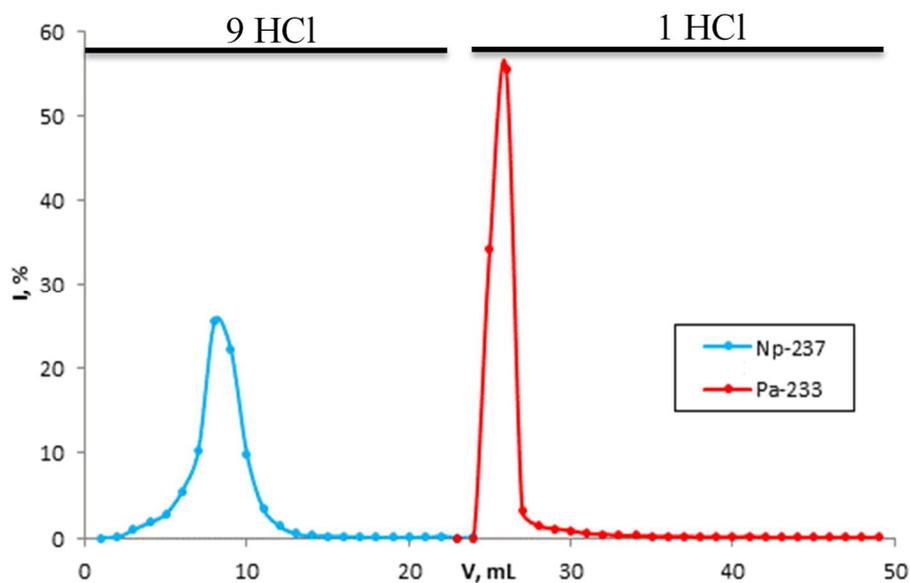


Рисунок 39. Кривые элюирования $^{237}\text{Np}/^{233}\text{Pa}$ на сорбенте ТК-400.

Выделение ^{230}Pa из тория, облученного протонами.

Для получения необходимого количества протактиния отбирали аликвоту исходного раствора облученного тория. Выделение проводили с использованием экстракционно-хроматографического сорбента ТК-400. В среде концентрированной азотной кислоты (7M HNO_3) образуются анионные комплексы, которые прочно сорбируются на октаноле, при этом происходит элюирование остальных продуктов облучения мишени. В разбавленных растворах (1M HNO_3) комплекс протактиния и октанола разрушается, и происходит элюирование ионов протактиния (рис. 40).

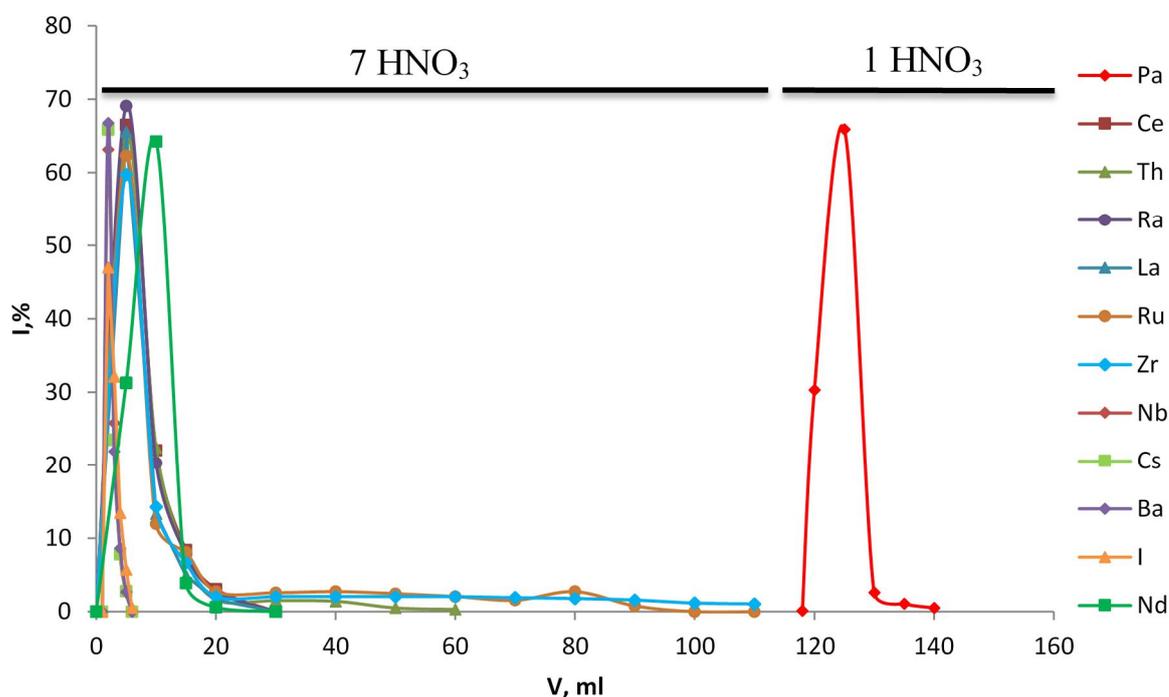


Рисунок 40. Кривые элюирования продуктов деления и скалывания тория, облученного протонами, на сорбенте ТК-400.

Таким образом, варьируя концентрации кислот, можно добиться селективного выделения протактиния. Выделенный протактиний использовался для определения коэффициентов удерживания в статических условиях и для проведения кинетических исследований.

Определение коэффициентов удерживания протактиния.

Расчет коэффициентов распределения с учетом отношения массы сорбента и объема раствора проводился по следующей формуле:

$$D_m = \frac{(A_0 - A_s) \cdot V}{A_s \cdot m} \quad (5)$$

где A_0 – активность раствора до прибавления сорбента (ср);

A_s – активность раствора после проведения сорбции, установления равновесия и отделения сорбента (ср);

V – объем раствора, из которого проводилась сорбция (мл);

g – масса добавленного сорбента (г).

Формула (6) позволяет перейти от массового коэффициента распределения D_m к объемному D_w :

$$D_m = D_w \cdot \frac{d_{ext}}{w_{ext}} \quad (6)$$

где d_{ext} – плотность экстрагента (г/мл);

w_{ext} – массовая доля экстрагента - отношение массы экстрагента к массе сорбента.

Чаще в экстракционной хроматографии вместо коэффициента распределения D_w используют коэффициент удерживания k' :

$$k' = D_w \cdot \frac{v_s}{v_m} \quad (7)$$

где k' – число свободных объемов колонки, необходимое для достижения насыщения;

v_s и v_m – объемы закрепленной и подвижной фаз соответственно (мл/мл).

Были проведены эксперименты на новых экстракционно-хроматографических сорбентах – ТК-400 и ТК-201 (экстрагент – триоктиламин), полученные значения коэффициентов удерживания $P_a(V)$ в растворах HCl и HNO_3 представлены на рис. 34-35, соответственно. Умеренный рост значений k' для сорбента ТК-400 в разбавленных растворах HCl можно объяснить связыванием гидроксидных комплексов $P_a(V)$ с гидроксильной группой октанола, в то время как высокие значения k'_{max} для ТК- 400 в концентрированных растворах HCl соответствуют эффективному взаимодействию по хелатирующему механизму.

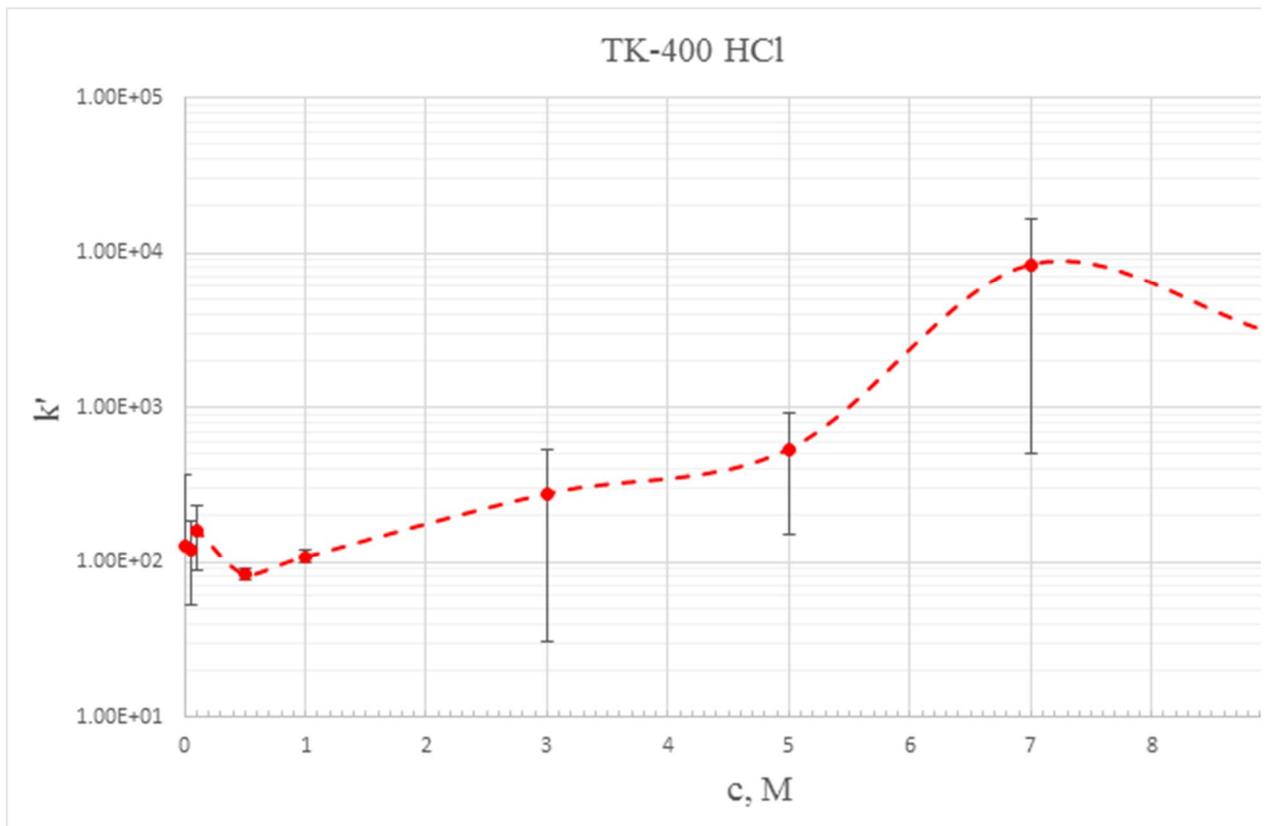


Рисунок 41. Коэффициенты удерживания Pa на сорбенте ТК-400 в среде HCl.

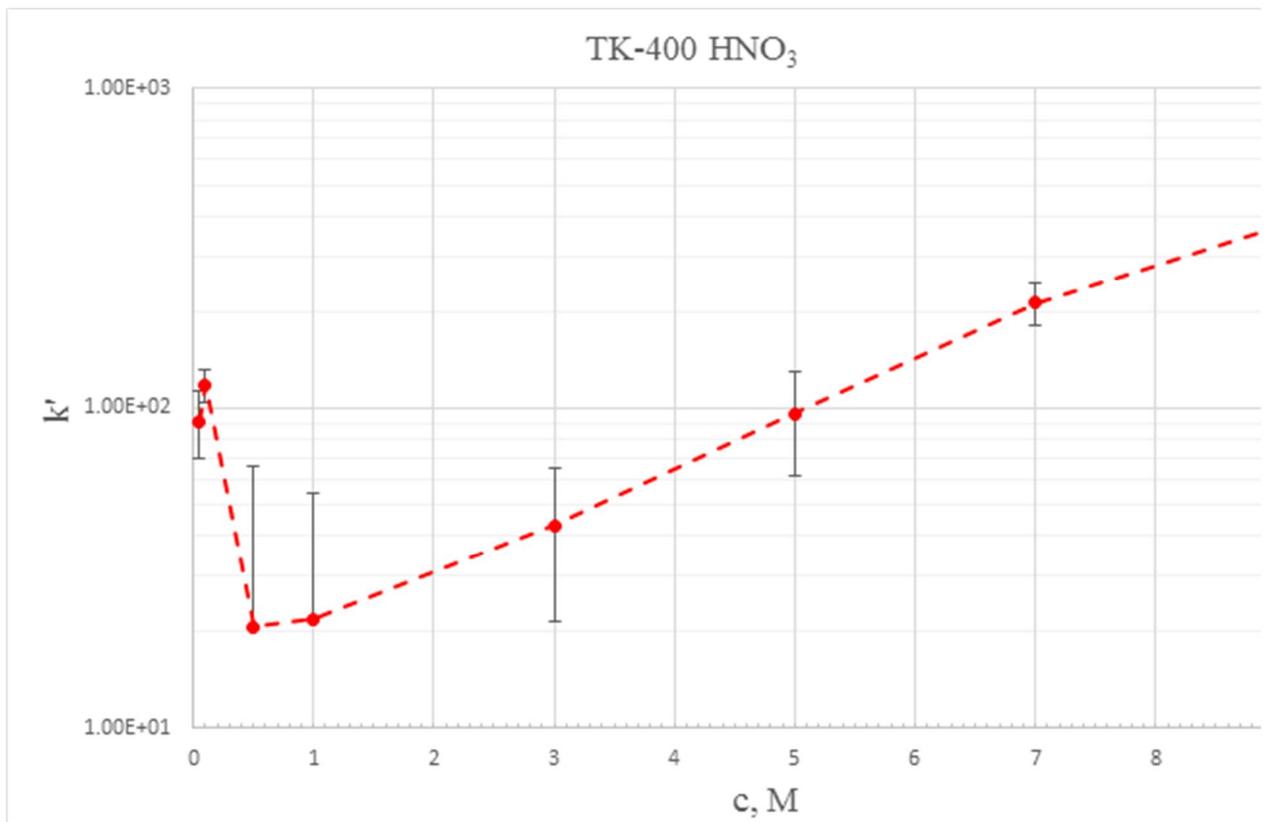


Рисунок 42. Коэффициенты удерживания Pa на сорбенте ТК-400 в среде HNO₃.

Для сорбента ТК-201 наблюдается противоположная зависимость (рис. 36-37) – с увеличением концентраций кислот происходит уменьшение значений коэффициентов удерживания $K_a(V)$. Это можно объяснить существованием протактиния в разбавленных растворах кислот в виде катионных комплексов, которые не вступают во взаимодействия с положительно заряженными группами триоктиламина. Так, в разбавленных растворах максимальные значения коэффициента ≈ 600 при концентрациях кислот 0,05М, своего минимума $k' \approx 45$ они достигают при концентрациях 1М, затем происходит небольшое увеличение значений коэффициентов с увеличением концентраций HCl и HNO₃, что можно объяснить образованием анионных комплексов протактиния в концентрированных растворах минеральных кислот, которые будут сорбироваться триоктиламином.

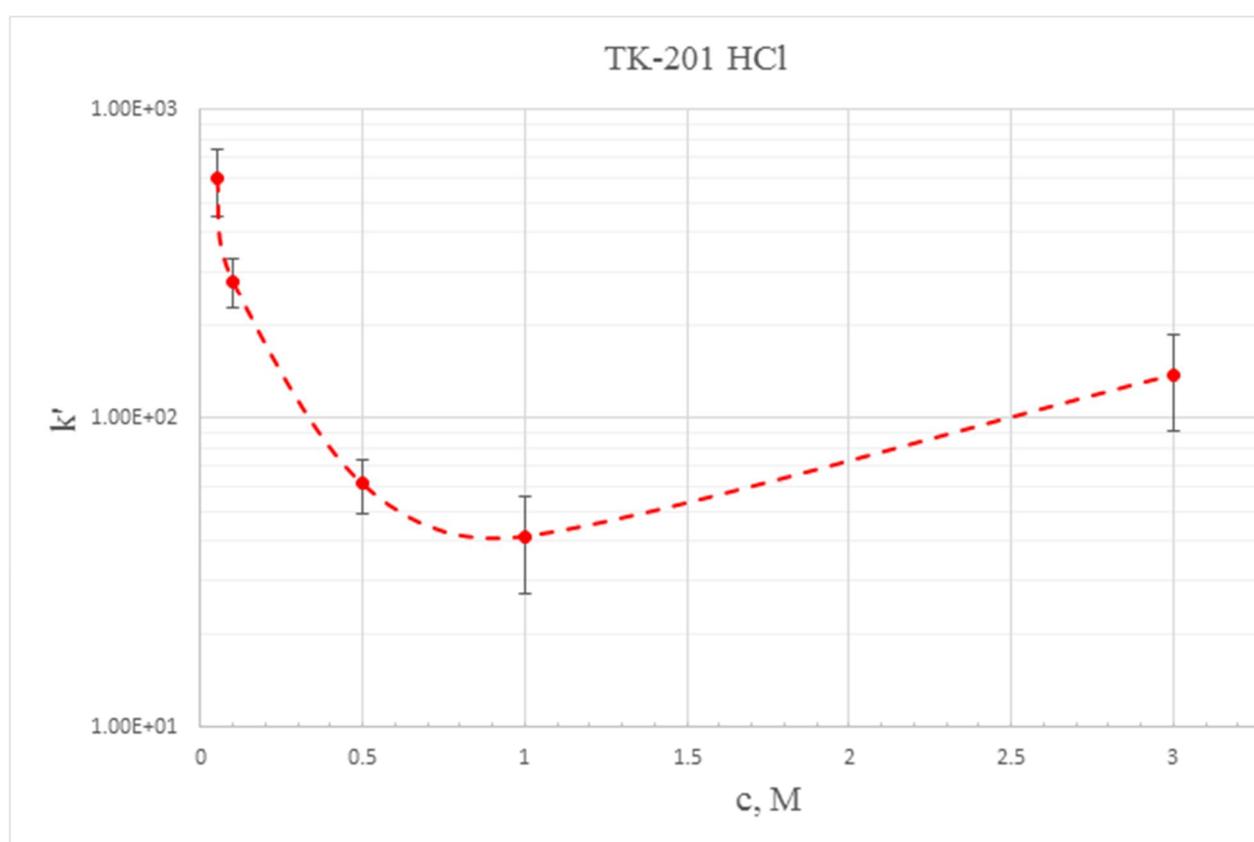


Рисунок 43. Коэффициенты удерживания K_a на сорбенте ТК-201 в среде HCl.

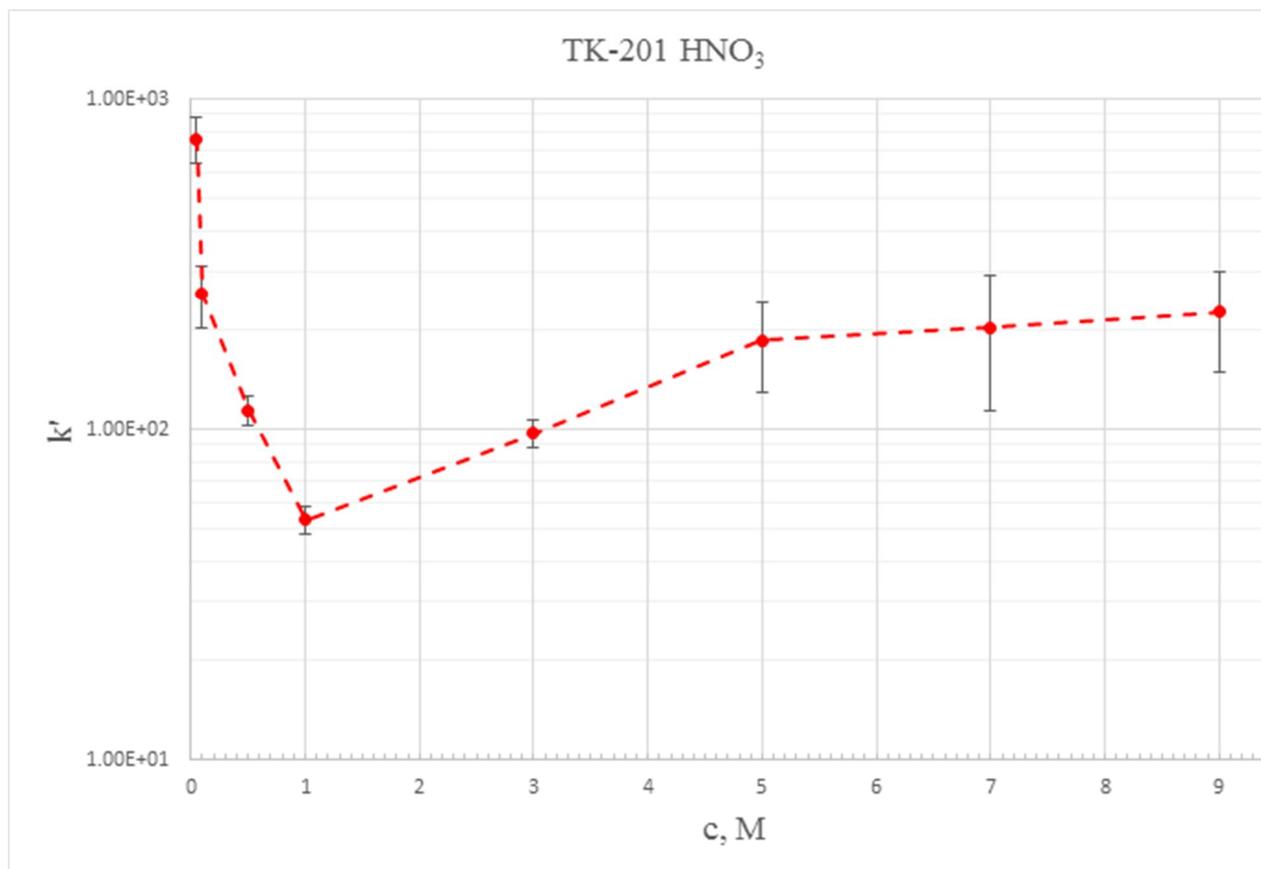


Рисунок 44. Коэффициенты удерживания Pa на сорбенте ТК-201 в среде HNO₃.

Изучение кинетики сорбции протактиния на сорбенте ТК-201.

Были проведены опыты по изучению кинетики сорбции протактиния на сорбенте ТК-201 в 0,1М растворе HCl, а именно, определяли зависимость сорбции ионов Pa(V) от времени взаимодействия с сорбентом. Было построено 8 точек в зависимости от времени перемешивания раствора с сорбентом: 1 мин., 5 мин., 15 мин., 30 мин., 60 мин., 90 мин., 120 мин., и сутки. Полученная зависимость представлена на рис. 45.

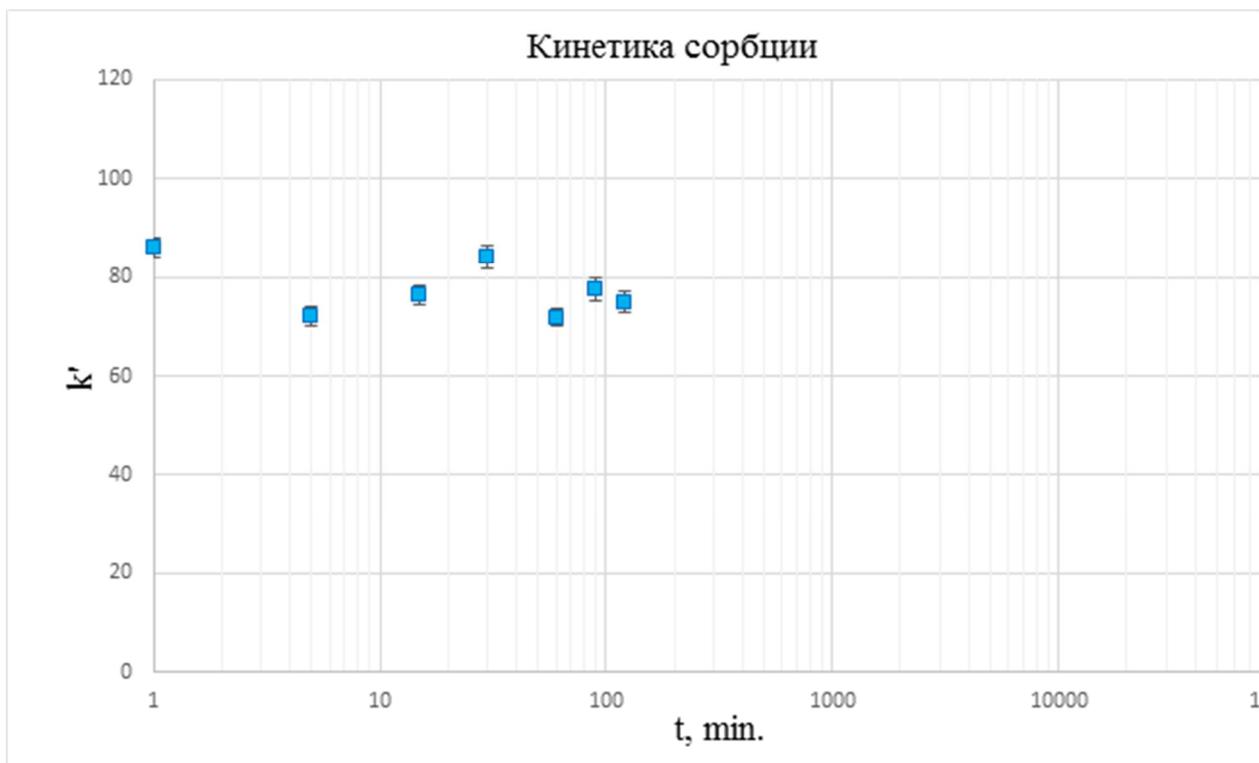


Рисунок 45. Кинетика сорбции ионов Pa(V) на сорбенте ТК-201.

В рамках данного исследования первый отбор аликвоты проводился через 1 минуту перемешивания сорбента с раствором. Из представленных данных видно, что установление равновесия в системе происходит менее, чем за минуту.

Разделение и определение бета-излучающих радионуклидов из модельных жидких радиоактивных отходов.

В рамках договора, заключенного между ИЯИ РАН, Донгукским Университетом (Кёнджу, Корея) и Euro NPC (Кёнджу, Корея) 08.09.2017, были проведены совместные работы по последовательному определению трудноизмеряемых бета-радионуклидов (H-3, C-14, Tc-99, Nb-94, Fe-55, Ni-63 and Sr-90) в жидких радиоактивных отходах.

Результаты проведенной работы следующие:

Разработана методика последовательного определения H-3, C-14, Tc-99, Nb-94, Fe-55, Ni-63 and Sr-90 в пробе жидких радиоактивных отходов. Модельные эксперименты проводили с использованием стандартных растворов: H-3, C-14, Sr-90/Y-90, Sr-85, Ni-63, Fe-55, Fe-59, Tc-99, а также использовался генератор Mo-99m/Tc-99m.

Требуется первоначальное отделение трития и C-14 от других радионуклидов и от гасителей. После перегонки дистиллят содержит тритий, а аликвоту дистиллята, таким образом, смешивали с сцинтилляционным коктейлем, и активность измеряли с помощью ЖС. Также по известной методике определяли C-14, отгоняя его в виде $^{14}\text{CO}_2$ в CarboSorb. Далее определение проводили согласно (рис. 46-47).

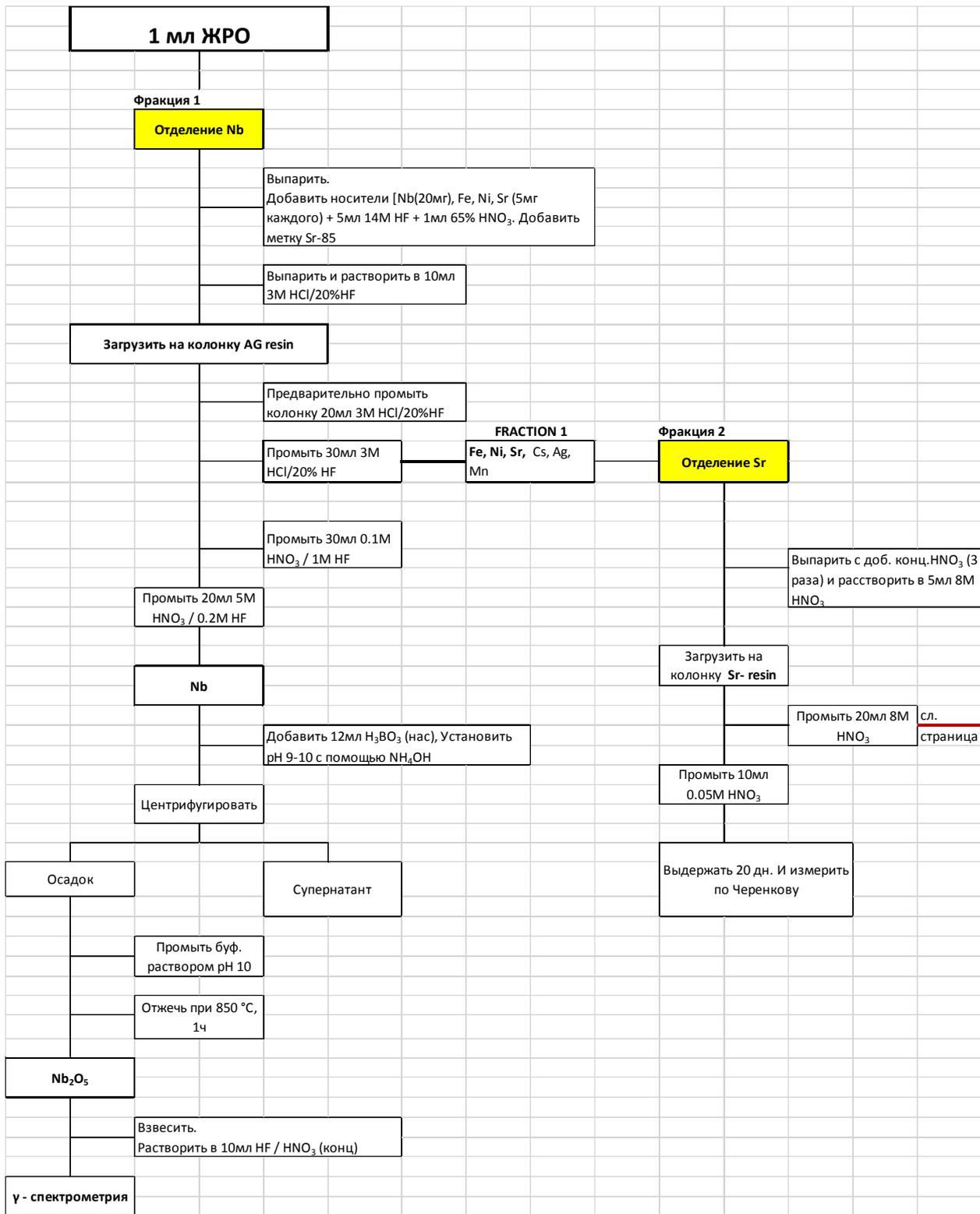


Рисунок 46. Схемы выделения и определения Nb-94 и Sr-90 в ЖРО (Часть I).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основной целью работы по направлению развития методов брахитерапии являлось определение новой конструкции аппликаторов и источников для внутривлагалищного облучения области влагалища-матки после операции гистерэктомии, а также в случае лечения рака шейки матки. Была предложена и исследована конструкция аппликатора с иттербиевыми источниками и вольфрамовыми экранами и показано, что предложенная конструкция аппликаторов обеспечивает выполнение клинических требований. Показано, что выполнение этих требований с иридиевыми источниками невозможно ввиду различия ядерных свойств иттербия и иридия, приводящего к относительно слабому экранированию излучения иридия. Основным выводом работы - нами предложена новая конструкция аппликатора для внутривлагалищной брахитерапии, позволяющая повысить качество контактной лучевой терапии.

В отчетном году был предложен новый метод и соответствующее программное обеспечение для расчета конструкции модуляторов энергии протонов (гребенчатых фильтров), соответствующих заданным геометрическим параметрам облучаемых мишеней. Этот метод позволяет существенно ускорить поиск оптимальной конструкции фильтров, отвечающих требованиям качества лучевой терапии. Было проведено сравнение результатов расчетов и экспериментальных данных, полученных на линейном ускорителе протонов ИЯИ РАН при энергии протонов 160 и 209 МэВ. Проведенное сравнение и последующий анализ экспериментальных данных и результатов расчетов показали, что предложенный метод расчета модуляторов энергии позволяет достаточно быстро рассчитывать конструкцию модуляторов при выполнении медицинских требований к точности результирующих дозовых распределений. Эти научные результаты оригинальны и не имеют аналогов.

В задаче «Радиоизотопные исследования» в результате проведенных исследований и разработок получены следующие результаты:

Совместно с Лос-Аламосской национальной лабораторией (США) изучена зависимости выходов медицинского изотопа стронция-82 от режима облучения рубидиевых мишеней при высоких токах протонного пучка линейного ускорителя ИЯИ РАН (исходная энергия протонов 143 МэВ) и при различной форме и различном смещении пучка. В результате достигнут наиболее высокий в мире и стабильный выход стронция-82 в расчете на поток протонов (0,48 мКи/мкА.ч).

Изучено влияние объема и геометрии рубидия мишени на температуру рубидия в ходе облучения мишени на предприятии на ускорителе протонов с энергией 70 МэВ

(Zevacor Molecular, США). Установлено, что температура рубидия (как максимальная, так и средняя) зависит от объема мишени, и в определенных пределах практически не зависит от ее конфигурации. Увеличение диаметра мишени с 40 до 50 мм позволяет повысить интенсивность пучка и, таким образом, производительность наработки ^{82}Sr на 20%.

Исследованы характеристики генератора стронций-82/рубидий-82, изготавливаемого по технологии ИЯИ РАН в России – РИЦПХТ (С-Петербург), а также во Франции - ARRONAX GIP/NAOGEN PHARMA (г. Нант), и используемого при диагностике кардиологических и онкологических заболеваний методом позитронной эмиссионной томографии (ПЭТ). Изучены особенности процессов с участием гидратированного диоксида олова в процессе получения сорбента для генератора рубидия-82. Это позволит увеличить производительность генератора рубидия-82 без изменения внешней конструкции, повысит его производительность и надёжность в ПЭТ-диагностике. Изучена зависимость состава раствора из генератора в зависимости состава раствора для достижения наиболее эффективного разделения ионов Sr^{+2} и Rb^{+} .

Разработан и испытан прототип циркулирующего $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ генератора, основанный на получении ^{213}Bi за счет отделения и распада короткоживущего ^{221}Fr . Определены оптимальные режимы функционирования генератора, который показал стабильную работу в течение более 1.5 месяцев. Общая эффективность извлечения ^{213}Bi превышала 80%, а примесь ^{225}Ac была ниже 10⁻⁶ %.

Разработаны генераторные схемы разделения ^{225}Ac и ^{213}Bi на основе неорганических сорбентов. Испытаны схемы разделения в вариантах: i) обратного генератора; ii) прямого двух колоночного генератора с использованием во второй колонке для накопления ^{213}Bi сорбента, содержащего $\text{K}_2\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Разработана методика выделения ^{230}Pa из ториевой мишени, облученной протонами. Получены коэффициенты распределения протактиния на двух новых экстракционно-хроматографических сорбентах. На примере экспериментов с aliquотами исходного раствора облученного тория продемонстрирована возможность селективного выделения ^{230}Pa с помощью сорбента ТК-400 (экстрагент – n-октанол).

Изучены возможности разделения и измерения бета-излучающих радионуклидов из модельных растворов, на основе которых разработана методика определения трудноизмеряемых бета-радионуклидов (H-3 , C-14 , Tc-99 , Nb-94 , Fe-55 , Ni-63 and Sr-90) в жидких радиоактивных отходах при низком уровне радиоактивности в смеси. Полученные результаты хорошо согласуются с эталонными значениями.

ПУБЛИКАЦИИ

1 СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ЗАДАЧЕ «КОНТАКТНАЯ ЛУЧЕВАЯ ТЕРАПИЯ»

1. Н.Я. Гильяно, Е.В. Журишкина, Л.В. Коневега, С.И. Степанов, С.В. Акулиничев, В.И. Держиев, С.А. Чаушанский, И.А. Яковлев. Эффективность летального и цитогенетического действия иттербия-169 при облучении клеток человека в культуре. // Рад. биология. Радиоэкология. т. 57 №5 (2017) с. 453-461. (DOI: [10.7868/S0869803117050010](https://doi.org/10.7868/S0869803117050010)) (WOS, SCOPUS).
2. С.В.Акулиничев, А.А. Антанович, В.И.Держиев, И.П.Зибров, Т.С.Семакина, В.П.Филоненко, С.А.Чаушанский. Получение иттербиевой керамики для медицинских радиоактивных источников// Стекло и керамика (принято в печать в 2017 г.). (WOS, SCOPUS).
3. S.V.Akulinichev, V.I.Derzhiev, S.A.Chaushansky, I.A.Yakovlev. Ytterbium sources for brachytherapy // International Conference RAD-2017 (Montenegro, 2017), invited talk, book of abstracts p.433.
4. I.A.Yakovlev, S.V.Akulinichev, Yu.K.Gavrilov, R.D.Plich. The way to improve conformity of proton and ion therapy with passive scattering // International Conference RAD-2017 (Montenegro, 2017), book of abstracts p.436.
5. С.В.Акулиничев, В.И.Держиев, Д.А.Коконцев, Т.С.Семакина, С.А.Чаушанский, И.А.Яковлев. Новые радионуклиды для брахитерапии// Юбилейная конференция ФМБА «Ядерная медицина и лучевая терапия» (Москва 2017 г.) приглашенный пленарный доклад (материалы конференции).
6. С. В. Акулиничев, Ю. К. Гаврилов, Д. А. Коконцев, И. А. Яковлев. Расчет и экспериментальная проверка устройств формирования терапевтических пучков протонов// Приборы и техника эксперимента (направлено в журнал в 2017 г.) (WOS, SCOPUS).

2 СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ЗАДАЧЕ «РАДИОИЗОТОПНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ»

1. V. Ostapenko, I. Sinenko, E. Arefyeva, E. Lapshina, S. Ermolaev, B. Zhuikov, S. Kalmykov. Evaluation of Pa(V) sorption on extraction chromatographic resins from nitric and hydrochloric solutions. J. Radioanal. Nucl. Chem., 2017, v. 311, N. 2, p. 1545-1550.

2. A.N. Vasiliev, A.V. Severin, E.V. Lapshina, E. Chernykh, S.V. Ermolaev, S.N. Kalmykov. Hydroxyapatite particles as carriers for ^{223}Ra . J. Radioanal Nucl Chem., 2017, v. 311, N. 2, p. 1503-1509.
3. О.Н. Либанова, Е.С. Голубева, С.В. Ермолаев, В.Л. Матушко, А.С. Ботвина. Экспериментальные сечения образования продуктов деления тория-232 при облучении протонами средних энергий. Письма в журнал Физика элементарных частиц и атомного ядра, 2017, принято к печати.
4. N.A. Kostenikov, B.L. Zhuikov, V.M. Chudakov, Yu.R. Piuschenko, S.V. Shatik, V.V. Zaitsev, D.S. Sysoev, A.A. Stanzhevskiy. Application of $^{82}\text{Sr}/^{82}\text{Rb}$ Generator in Neurooncology. Brain and Behavior, 2017, принято к печати, ID BRB3-2017-12-0439.
5. Н.А. Костеников, Л.А. Тютин, Б.Л. Жуйков, В.М. Чудаков, С.В. Шатик, В.В. Зайцев, Д.С. Сысоев, А.Ф. Панфиленко, Ю.Р. Илющенко, А.А.Станжевский. $^{82}\text{Sr}/^{82}\text{Rb}$ -генератор и перспективы его применения в нейро-онкологии. Лучевая диагностика и терапия. 2017, 3(8), с. 5-13.
6. С.В. Ермолаев, А.К. Скасырская. Изучение движения генетически связанных радионуклидов ^{221}Fr и ^{213}Bi в хромато-графической среде. Радиохимия, 2017, принято к печати.
7. С.Н. Калмыков, Р.А. Алиев, А.Н. Васильев, В.С. Остапенко, С.В. Ермолаев, Е.В. Лапшина, Б.В. Егорова, А.Д. Зубенко, Ю.В. Фёдоров, О.А. Федорова. Перспективы использования альфа-эмиттеров для ядерной медицины. II Международная научно-практическая конференция «РАДИОФАРМА-2017», г. Москва, Россия, 27-29 июня 2017, с. 14.
8. M. Kiselev, B. Lambert, V. Richards, W. Skarupa, M. Wardach, J. Zehner, S. Ermolaev, B. Zhuikov. New facility for production of medical isotopes. II Международная научно-практическая конференция «РАДИОФАРМА-2017», г. Москва, Россия, 27-29 июня 2017, с. 45.
9. Остапенко В.С., Ермолаев С.В., Лапшина Е.В., Калмыков С.Н. Выделение протактиния-230 из природного тория, облученного протонами. Научно-технический семинар «Производство альфа-эмиттеров в РФ и перспективы создания РФП на их основе», г. Обнинск, Россия, 28 сентября 2017, с. 27.
10. С.В. Ермолаев, Е.В. Лапшина, А.Н. Васильев, А.К. Скасырская, В.М. Коханюк, Б.Л. Жуйков, Р.А. Алиев, В.С. Остапенко, С.Н. Калмыков. Получение ^{225}Ac облучением природного тория протонами средних энергий и разработка $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ генератора. III Международная конференция «Актуальные проблемы радиохимии и радиозекологии», Екатеринбург, Россия, 15-17 ноября 2017, с. 108.

11. А.Н.Васильев, А.В.Северин, Е.В.Лапшина, С.В.Ермолаев, И.Э.Власова, С.Н.Калмыков Гидроксипатит как носитель ^{223}Ra для альфа-терапии. III Международная конференция «Актуальные проблемы радиохимии и радиоэкологии», Екатеринбург, Россия, 15-17 ноября 2017, с. 110.

12. Н.Д. Бетенеков, Е.И. Денисов, С.В. Ермолаев, Е.В. Лапшина, А.Н. Васильев, Б.Л. Жуйков. Перспективы создания Ac-225/Bi-213 генератора с использованием неорганических сорбентов. III Международная конференция «Актуальные проблемы радиохимии и радиоэкологии», Екатеринбург, Россия, 15-17 ноября 2017, с. 111.

13. M. Kiselev, B. Lambert, V. Richards, W. Skarupa, M. Wardach, J. Zehner, S. Ermolaev, B. Zhuikov. Production of medical isotopes using 70 MeV cyclotron from IBA. 9th International Conference on Isotopes, Doha, Qatar, November 12 – 16, 2017. Abstracts. P.5.

14. B. Zhuikov. Production of medical radioisotopes in Russia: prospects for global collaboration. 9th International Conference on Isotopes, Doha, Qatar, November 12 – 16, 2017. Abstracts. P.2.

15. Б.Л.Жуйков. Производство медицинских радионуклидов в России. Радиофарма-2017. II Межд. научно-практическая конф. М. 2017. Сборник тезисов. С.34.

16. Н.А. Костеников, Б.Л. Жуйков, Д.В. Рыжкова, М.С. Тлостанова, М.М. Ходжибекова, С.В. Шатик, В.М. Чудаков, В.В. Зайцев, Д.С. Сысоев, А.Ф. Панфиленко. Стронций-рубидиевый генератор и перспективы его клинического применения. Радиофарма-2017. II Межд. научно-практическая конф. М. 2017. Сборник тезисов. С. 40.