

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
(ИЯИ РАН)

УДК 539.1, 539.12, 621.384.6, 61

Рег. № АААА-А16-116022510110-0

Рег. №



УТВЕРЖДАЮ  
Директор ИЯИ РАН,  
чл.-корр. РАН

Л.В. Кравчук

«31» января 2019 г.

ОТЧЕТ  
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

АААА-А16-116022510110-0

МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ, ПРИКЛАДНАЯ ЯДЕРНАЯ  
ФИЗИКА, РАДИОИЗОТОПНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ, ЯДЕРНАЯ  
МЕДИЦИНА, ПРОБЛЕМЫ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ,  
ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ И  
ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКЕ

(промежуточный за 2018 год)

Руководитель НИР,  
Директор ИЯИ РАН, чл.-корр. РАН

Л.В. Кравчук

«31» января 2019 г.

Москва 2019 г.

## СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель НИР, директор  
ИЯИ РАН, чл.-корр. РАН



31.01.2019

подпись, дата

Л.В. Кравчук.  
(введение, заключение)

Исполнители:  
заведующий филиалом  
БНО ИЯИ РАН, д.ф.-м.н.

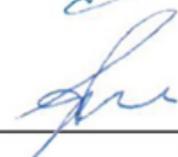


31.01.2019

подпись, дата

В.В. Кузьминов  
(раздел 1)

Зав. лаб., д.ф.-м.н.



31.01.2019

подпись, дата

С.В. Акулиничев  
(раздел 2)

Зав. лаб., д.х.н.



31.01.2019

подпись, дата

С.В. Жуйков  
(раздел 3)

Зав. лаб., к.ф.-м.н.



31.01.2019

подпись, дата

Е.С. Конобеевский  
(раздел 4)

с.н.с., к.ф.-м.н.



31.01.2019

подпись, дата

С.Г. Лебедев  
(раздел 5-7)

## РЕФЕРАТ

Отчёт содержит: 129 с., 83 рис., 4 табл.

Ключевые слова: ВОЗДУШНАЯ ИОННАЯ КАМЕРА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ, РАДОНОВЫЕ МОНИТОРЫ, ПРОТОННАЯ ТЕРАПИЯ, БРАХИТЕРАПИЯ, РАДИОАКТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ, ИТТЕРБИЙ, СРЕДСТВО ИНДИВИДУАЛЬНОЙ ЗАЩИТЫ, РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА, ИСПЫТАТЕЛЬНЫЙ СТЕНД, ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ, ГАММА-ПОГЛОЩЕНИЕ, ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ, КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, НАНОГРАФИТ, ЭЛЕКТРО-МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА, ФОНОННЫЙ РЕЗОНАТОР, НЕЙТРОННЫЕ ДЕТЕКТОРЫ

В отчёте представлены результаты фундаментальных и прикладных работ, проведённых по государственному заданию в соответствии с планом научных исследований ИЯИ РАН на 2018 год.

Выполнялись работы по программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы, пункт 15.

Основные усилия были направлены на решение перечисленных ниже задач.

**1. Задача «Разработка воздушной ионной камеры высокого давления (ИКВД) для измерения содержания  $^{222}\text{Rn}$  в подземных условиях. Лабораторные испытания трёх радоновых мониторов после реконструкции регистрирующей электроники».**

По программе создания постоянного поста наблюдения за скоростью выхода  $^{222}\text{Rn}$  из скальной породы в лаборатории дальнего геофизического комплекса БНО (4000 м от входа в штольню «Вспомогательная») проведена реконструкция одного монитора. Ведётся подготовка вспомогательного оборудования для создания поста наблюдения.

С использованием монитора проведены двухнедельные измерения характеристик «сухого» генератора изотопа  $^{220}\text{Rn}$ . За время исследований монитор продемонстрировал стабильность в работе. В лаборатории KamLAND завершено создание монитора радона на базе одной камеры ЦВИК. Улучшено разрешение с  $\sim 3\%$  до  $2\%$  при энергии  $\alpha$ -частиц 5.5 МэВ. Улучшение достигнуто в результате оптимизации частоты оцифровки в цифровом осциллографе.

**2. Задача «Ядерная медицина. Разработка методик дистанционной лучевой терапии. Проведение сеанса тестирования оборудования канала протонной терапии. Разработка специального стенда на пучках протонов в Комплексе протонной терапии ИЯИ РАН для облучения биологического материала в рамках проведения доклинических испытаний протонной терапевтической установки. Исследование**

**новых образцов иттербиевых источников для разработки технологии брахитерапии с направленным излучением».**

Целью работ в направлении развития дистанционной лучевой терапии в отчетном году было проведение испытательных сеансов на протонной лучевой установке и разработка 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.

Исследования по направлению контактной лучевой терапии были направлены на расчет свойств радиоактивного источника 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 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  $^{169}\text{Yb}$ . Степень внедрения - ведутся работы по получению документов для работы с иттербиевыми источниками.

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

1. 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.
2. Изготовлены иттербиевые источники для брахитерапии и проведены радиобиологические исследования с использованием этих источников и клеточного материала. Исследован отложенные по времени механизм разрушения раковых клеток излучением невысокой интенсивности от иттербиевых источников.

**3. Задача «Радиоизотопные исследования. Проведение работ по усовершенствованию медицинского генератора рубидия-82 для диагностики кардиологических заболеваний с помощью ПЭТ. Разработка, изготовление и тестирование пробной мишени из тория в металлической оболочке для получения медицинского радионуклида актиний-225, используемого для терапии онкологических заболеваний. Изучение возможности создания медицинского генератора актиний-225/висмут-213 на основе неорганического сорбента для терапии онкологических заболеваний».**

Лаборатория радиоизотопного комплекса проводит фундаментальные и прикладные исследования, объектом которых являются процессы образования радионуклидов при взаимодействии протонов средних энергий с различными материалами (мишенями). Исследования проводятся как на установке облучения, входящей в состав Центра коллективного пользования «Ускорительный центр нейтронных исследований структуры вещества и ядерной медицины ИЯИ РАН», так и в сотрудничестве с российскими и зарубежными научными организациями. Целью работ является изучение закономерностей в этих процессах, механизмов ядерных реакций, приводящие к образованию радиоизотопов в особенности, при высокой интенсивности пучка протонов. Проводится разработка эффективных методов получения радионуклидов, в особенности, тех из них, которые могут использоваться в прикладных целях, в первую очередь – для медицинской диагностики и терапии. Разрабатываются методы их радиохимического выделения из облученных мишеней. Совместно с ведущими российскими медицинскими центрами ведутся работы по использованию полученных радионуклидов для радиоизотопной диагностики и терапии различных заболеваний, в частности, с использованием генераторов изотопов.

Получены следующие основные результаты:

1. Совместно с фирмой Zevacor Molecular, США исследованы возможности по организации совместного получения стронция-82 и других медицинских радионуклидов (в частности, германия-68). Разрабатывается новая конструкция мишенного устройства для циклотрона фирмы Zevacor Molecular, позволяющая одновременное облучение мишеней металлического рубидия и металлического галлия интенсивным пучком протонов. В среде программного комплекса ANSYS проведено моделирование процессов, протекающие при облучении мишеней. Внесены изменения в конструкцию мишенного устройства, улучшающие распределение потоков охлаждающей воды и отвод тепла от облучаемых мишеней. Проводятся работы по организации радиохимической переработки рубидиевых мишеней, облучаемых на

ускорителе ИЯИ РАН, в «горячих» камерах Радиевого института им. А.Г. Хлопина в С-Петербурге (площадка в Гатчине) для обеспечения российских, а в дальнейшем – и зарубежных потребностей в выделенном стронции-82. Разработано Техническое задание для изготовления нового российского контейнера для перевозки как рубидиевой, так и ториевой мишеней.

2. В рамках работ по исследованию процессов, протекающих в генераторе стронций-82/рубидий-82, используемого в диагностике кардиологических и нейроонкологических заболеваний методом позитронной эмиссионной томографии ПЭТ, изучено влияние состава радиоактивного сырья на основе хлорида стронция-82 на общий объём РФП из генератора, изготавливаемого по технологии ИЯИ РАН в России – РНЦРХТ (С-Петербург), а также во Франции - ARRONAX GIP/NAOGEN PHARMA (г. Нант). Показано, что для достижения необходимых характеристик генератора (общим объёмом элюата не менее 15 л), следует использовать радиоактивное сырьё с суммарной массой примесных двухзарядных катионов не более 600 мкг. Получена оценка ионной ёмкости сорбента по  $Sr^{2+} \leq 4,5 \cdot 10^{-4}$  мМ/г. Изучен механизм основных химических процессов, протекающих при приготовлении сорбента и эксплуатации генератора рубидия-82. В то же время показано, что ионы тяжёлых металлов, нанесённые на сорбент, не влияют на формировании рН элюата из генератора.

3. Совместно с НПО «Луч» (г. Подольск) и при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Соглашение № 14.621.21.0014 от 28.08.2017) был сооружен, оборудован и испытан производственный участок изготовления ториевых мишеней в оболочке из металлического ниобия с использованием установки диффузионной сварки. Разработана и испытана процедура вскрытия облученной Th мишени в Nb оболочке, состоящая из двух стадий: механического выдавливали из корпуса ниобиевой оболочки с помощью пресса и специального устройства, сконструированного и испытанного в ИЯИ РАН, и химической, где оставшиеся после механического вскрытия Th мишени ниобиевые фольги селективно растворяют в концентрированной плавиковой кислоте с добавкой азотной кислоты при нагревании. Получены количественные данные, характеризующие скорость растворения оболочки ториевой мишени в смеси концентрированной азотной и плавиковой кислот в зависимости от их соотношения.

4. Усовершенствованы методики получения медицинских радионуклидов актиния-225 и протактиния-230, из металлического тория, облученного протонами средних энергий. Оптимизирована хроматографическая процедура выделения выделения Ac-225 из раствора облученного тория после отделения макроколичеств тория. Использованная ранее двухколоночная схема (DGA resin+TRU resin) заменена на более технологичную

трехколоночную (DGA resin+Ln resin+TRU resin), которая, в отличие от предложенной ранее, может быть автоматизирована на основе стандартных, промышленно выпускаемых хроматографических картриджей.

Исследована экстракция и последующая реэкстракция протаكتиния из растворов тория, облученного протонами, из соляной и азотной кислот различных концентраций растворами октанола-1 в тридекане. Полученные результаты были использованы для выделения протаكتиния из раствора облученного тория. Было показано, что предварительная стадия отделения Ra не влияет ни на общий химический выход Ac-225, ни на его радионуклидную чистоту.

5. Совместно с Уральским федеральным университетом им. Б.Н. Ельцина продолжено исследование генератора Ac-225/Bi-213 на основе неорганических сорбентов. Проведено испытание прототипа Ac-225/Bi-213 генератора по «обратной» схеме и на основе неорганического сорбента из расплава оксидов циркония и иттрия с различной массой сорбента (50-300 мг) и ионной силой исходного раствора Ac-225 (0,1-3М NaNO<sub>3</sub>). Сорбцию Bi проводили из 0,1 М раствора HNO<sub>3</sub>, десорбцию – 1 М HCl. Показано влияние примеси Cl<sup>-</sup> в исходном растворе на выход продукта. Выход висмута возрастает с увеличением массы сорбента от 60 до 98%, причем более 90% Bi содержится в первых 0,5 мл элюата. Увеличение ионной силы исходного раствора Ac-225 до 3М позволило достигнуть чистоты продукта до 10<sup>-3</sup>% от активности материнского Ac-225.

6. Изучены возможности получения Bi-213 из прототипа Ac-225/Bi-213 генератора по другой схеме – из последовательно соединенных хроматографических колонок, заполненных сорбентами двух типов. В качестве первого сорбента для удерживания Ac-225 использовали Т-5(100) на основе гидратированного диоксида титана. Вторым сорбентом, использованным для сорбции Fr-221, представлял собой гидроксид циркония, модифицированный ферроцианидом никеля-калия (Т-35). Изучено распределение Ac-225 в колонке с Т-5(100) в зависимости от объема пропущенного через колонку элюента – 1 М раствора NH<sub>4</sub>Cl различной концентрации с рН=6,78±0,04. Общий объем пропущенного раствора составил 6,9 л. Изучена зависимость накопления Bi-213 в сорбенте Т-35 от скорости пропускания элюента и от длины материнской колонки с Т-5(100). Установлено, что выход Bi-213 в сорбенте Т-35 не зависит от длины материнской колонки, значения выхода растут с 42 до 52 % при увеличении скорости потока элюента с 0,53 до 2,7 мл/мин. Изучена эффективность извлечения Bi-213, накопленного в колонке с Т-35, раствором 1 М HCl. В первом миллилитре элюата выходит около половины от накопленного количества, а в 10-ти мл извлекли 96%. Была изучена эффективность вымывания Fr-221 из колонки, содержащей Ac-225. Получены данные по общему количеству извлекаемого Fr-221 в

зависимости от типа сорбента (Т-5(100) и Actinide Resin), скорости пропускания растворов  $\text{NH}_4\text{Cl}$  разных концентраций и длины материнской колонки, заполненной сорбентом Т-5(100). Обнаружено, что из колонки с Т-5(100) можно извлечь около 50% Fr, причем с ростом концентрации  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и скорости потока кривая смыва Fr-221 выходит на плато. Проанализирована форма кривых элюирования Fr-221. Определены значения фактора емкости  $k'$  Fr(I) при сорбции на сорбенте Т-5(100) в зависимости от концентрации раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

7. В рамках договора о научно-техническом сотрудничестве, заключенного между ИЯИ РАН и Национальным медицинским исследовательским центром радиологии» (НМИЦ радиологии, г. Обнинск) Министерства здравоохранения Российской Федерации (№ 01-08-11-2018 от 08.11.2018) проведены предварительные лабораторные и биологические исследования препарата на основе оксиэтилидендифосфоновой кислоты ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{H}_2\text{PO}_3)_2$ ) (КОЭДФ), меченой  $\text{Bi-213}$ . В предварительных экспериментах степень связывания не превышала 60-65%. На основании проведенных биологических исследований можно заключить, что препарат  $^{213}\text{Bi}$ -КОЭДФ накапливается преимущественно в костной ткани, что может говорить о его потенциальной применимости.

В рамках договора о научно-техническом сотрудничестве между ИЯИ РАН и МГУ им. М.В. Ломоносова от 02.04.18г элюат  $\text{Bi-213}$  был использован для получения соединения  $\text{Bi-213}$  с макроциклическим азотсодержащим лигандом L. Обнаружена высокая степень связывания (> 90%) вкупе с быстротой синтеза препарата.

8. На базе лаборатории радиоизотопного комплекса ИЯИ РАН проведены совместные работы с ГЕОХИ РАН по синтезу углеродных наноматериалов, меченых  $\text{Bi-213}$ . Наноматериалы выступали в качестве перспективных носителей для направленной доставки медицинских радионуклидов. Показано, что лучшими адсорбционными характеристиками (скорость заполнения поверхности адсорбента и полнота извлечения радионуклида из раствора) обладают образцы ND- $\text{NH}_2$  и ND- $\text{COOH}$ . За 3 мин. степень извлечения  $^{213}\text{Bi}$  этими образцами наноалмазов составляет  $99,17 \pm 0,10$  и  $98,69 \pm 0,19\%$ , соответственно.

**4. Задача «Совершенствование средств и методов аварийной радиационной защиты для обеспечения пожарной безопасности радиационно-опасных объектов и экологической чистоты ядерной энергетики. Разработка стенда для исследования радиационно-защитных свойств материалов и исследования однородности различных конструкционных материалов с использованием метода гамма-поглощения в широком диапазоне энергий гамма-квантов».**

Цель работы – совершенствование средств и методов аварийной радиационной защиты. В соответствии с направлениями научных исследований ИЯИ РАН: прикладная ядерная физика и проблемы экологической безопасности, проводятся исследования радиационно-защитных свойств композиционных материалов. В процессе исследований создан прототип испытательного стенда для проверки радиационно-защитных свойств материалов при облучении гамма-излучением от радионуклидного источника. Проведены испытание гамма-спектрометрического узла стенда и измерения радиационно-защитных свойств образцов защитного композиционного материала с использованием гамма источника  $^{57}\text{Co}$ . Разработан радиометрический узел стенда для измерения величины ослабления защитным материалом внешнего бета излучения. Проводены тестовые измерения РЗС материалов при гамма и бета излучениях с помощью спектрометрического и радиометрического узлов стенда.

#### **5. Задача «Исследование аномального электромагнетизма в углеродных конденсатах»**

Целью работы является исследование электромагнитных и сверхпроводящих корреляций обнаруженных в нанографитовых углеродных пленках. Оптимизация структуры гранулярных графитоподобных пленок с целью усиления указанных выше эффектов позволит разработать новый чрезвычайно перспективный функциональный материал для создания устройств некриогенной джозефсоновской электроники.

#### **6. Задача «Исследование нанокompозита фононных резонаторов (НФР)»**

Целью работы является изучение возможностей создания нанокристаллов, покрытых 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 фонономодулированные 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.

#### **7. Задача «Разработка перспективных методов детектирования нейтронов»**

Одним из интересных новых методов детектирования нейтронов является газовый радиохимический проточный метод. Целью работы является разработка новых способов детектирования нейтронов, основанных на указанном методе.

## СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ.....	2
РЕФЕРАТ .....	3
СОДЕРЖАНИЕ.....	11
ВВЕДЕНИЕ .....	13
1. Разработка воздушной ионной камеры высокого давления (ИКВД) для измерения содержания $^{222}\text{Rn}$ в подземных условиях. Лабораторные испытания трёх радоновых мониторов после реконструкции регистрирующей электроники. ....	19
2. Ядерная медицина. Разработка методик дистанционной лучевой терапии. Проведение сеанса тестирования оборудования канала протонной терапии. Разработка специального стенда на пучках протонов в Комплексе протонной терапии ИЯИ РАН для облучения биологического материала в рамках проведения доклинических испытаний протонной терапевтической установки. Исследование новых образцов иттербиевых источников для разработки технологии брахитерапии с направленным излучением. ....	21
3. Радиоизотопные исследования. Проведение работ по усовершенствованию медицинского генератора рубидия-82 для диагностики кардиологических заболеваний с помощью ПЭТ. Разработка, изготовление и тестирование пробной мишени из тория в металлической оболочке для получения медицинского радионуклида актиний-225, используемого для терапии онкологических заболеваний. Изучение возможности создания медицинского генератора актиний-225/висмут-213 на основе неорганического сорбента для терапии онкологических заболеваний.....	26
3.1. Изучение процессов получения стронция-82 и других радиоизотопов для медицинской диагностики различных заболеваний.....	26
3.1.1. Изучение возможности одновременного облучения Rb и Ga мишеней на предприятии Zevacor Molecular (США).....	27
3.2. Модернизация Sr/Rb-82 генератора и изучение режимов его эксплуатации.....	39
3.2.1. Расчёт проскока стронция .....	40
3.2.2. Изучение влияния неактивного стронция на проскок радиоактивного стронция .....	44
3.2.3. Химические процессы при формировании элюата из генератора.....	46

3.3. <i>Разработка и совершенствование методов получения и применения <math>\alpha</math>-излучающих радионуклидов для терапии онкологических заболеваний</i> .....	46
3.3.1. Усовершенствование способа наработки и извлечения $^{225}\text{Ac}$ и других альфа-излучающих радионуклидов .....	46
3.3.2. Разработка генераторных схем разделения $^{225}\text{Ac}$ и $^{213}\text{Bi}$ с использованием неорганических сорбентов .....	61
3.3.3. Применение $^{213}\text{Bi}$ для мечения различных соединений.....	95
4. Совершенствование средств и методов аварийной радиационной защиты для обеспечения пожарной безопасности радиационно-опасных объектов и экологической чистоты ядерной энергетики. Разработка стенда для исследования радиационно-защитных свойств материалов и исследования однородности различных конструкционных материалов с использованием метода гамма-поглощения в широком диапазоне энергий гамма-квантов.....	101
5. Исследование аномального электромагнетизма в углеродных конденсатах.....	104
6. Исследование нанокompозита фононных резонаторов (НФР).....	108
7. Разработка перспективных методов детектирования нейтронов.....	113
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	123
ПУБЛИКАЦИИ .....	128

## ВВЕДЕНИЕ

### **1. Задача «Разработка воздушной ионной камеры высокого давления (ИКВД) для измерения содержания $^{222}\text{Rn}$ в подземных условиях. Лабораторные испытания трёх радоновых мониторов после реконструкции регистрирующей электроники»**

В практике проведения низкофоновых экспериментов заметное место занимает проблема выявления и устранения летучей компоненты радиоактивного фона, создаваемого распадами  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{220}\text{Rn}$  и их дочерних продуктов (д.п.р.) в воздушной среде.  $^{222}\text{Rn}$  является промежуточным радиоактивным летучим изотопом радиоактивного ряда  $^{238}\text{U}$ .  $^{220}\text{Rn}$  является промежуточным радиоактивным летучим изотопом радиоактивного ряда  $^{232}\text{Th}$ . Центральным элементом системы контроля фоновых характеристик воздушной среды является детектор активности радона. Оптимальным представляется детектор, использующий воздух в качестве рабочего вещества. Он должен обладать достаточно большим объёмом для обеспечения высокой чувствительности и хорошим энергетическим разрешением для того, чтобы разделить пики  $\alpha$ -частиц от распада  $^{222}\text{Rn}$  и дочерних  $^{218}\text{Po}$ ,  $^{214}\text{Po}$  и других  $\alpha$ -активных изотопов, одновременно присутствующих в пробе.

В БНО ИЯИ РАН разработана конструкция цилиндрической воздушной импульсной ионной ионизационной камеры (ЦВИК), изготовлен детектор и исследованы его характеристики. Рабочий объём камеры составляет  $3220\text{ см}^3$ . При тестировании в лабораторных условиях было достигнуто энергетическое разрешение 1.7% для энергии  $\alpha$ -частиц 5.5 МэВ. Для собственных нужд изготовлены три комплекта мобильного Rn-монитора с ЦВИК. Ведётся их испытание и выпускная наладка. Одновременно проводится подготовительная работа по созданию условий для практического использования мониторов, оснащение подобными приборами партнёрской лаборатории KamLAND, проверена возможность использования ЦВИК для исследований, не предусмотренных первоначальным техническим заданием. Результаты изложены ниже.

### **2. Задача «Ядерная медицина. Разработка методик дистанционной лучевой терапии. Проведение сеанса тестирования оборудования канала протонной терапии. Разработка специального стенда на пучках протонов в Комплексе протонной терапии ИЯИ РАН для облучения биологического материала в рамках проведения доклинических испытаний протонной терапевтической установки. Исследование новых образцов иттербиевых источников для разработки технологии брахитерапии с направленным излучением»**

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 большое количество 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). Пучки протонов ускорителя ИЯИ имеют все основные характеристики с оптимальными для протонной терапии значениями (диапазон энергий, частота и длительность импульсов, эмиттанс). Кроме того, центр лучевой терапии 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.

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 малой мощности дозы источники постоянно размещают в патологический очаг, а при средней и высокой мощностях доз – воздействие кратковременное. 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 ( $^{169}\text{Yb}$ ) ( $T_{1/2} = 32$  суток,  $E_{\text{ср}} = 93$  кэВ). Показана перспективность его использования в высокодозной брахитерапии злокачественных новообразований. Одной из задач 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.

**3. Задача «Радиоизотопные исследования. Проведение работ по усовершенствованию медицинского генератора рубидия-82 для диагностики кардиологических заболеваний с помощью ПЭТ. Разработка, изготовление и тестирование пробной мишени из тория в металлической оболочке для получения медицинского радионуклида актиний-225, используемого для терапии онкологических заболеваний. Изучение возможности создания медицинского генератора актиний-225/висмут-213 на основе неорганического сорбента для терапии онкологических заболеваний**

Основным направлением научной работы в лаборатории радиоизотопного комплекса Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт ядерных исследований РАН (ИЯИ РАН) является получение медицинских изотопов для диагностики и терапии различных заболеваний. Для этого ИЯИ РАН обладает уникальным объектом инфраструктуры мирового уровня - крупнейшим в Европе и Азии линейным ускорителем. Ускоритель имеет возможность получать протоны до сравнительно высоких энергий - до 600 МэВ (в настоящее время – до 209 МэВ). В 1992 году была создана крупнейшая на тот момент в мире установка для производства изотопов на ускорителе (на отводке пучка протонов 160 МэВ), которая впоследствии регулярно модернизировалась, как и сам линейный ускоритель. На установке можно облучать изотопные мишени высокой интенсивностью (током) пучка – до 140 мкА.

На линейном ускорителе разработана и постоянно совершенствуется технология получения важнейшего медицинского радионуклида стронций-82, который используется при изготовлении генераторов рубидия-82 для диагностики с помощью позитронно-

эмиссионной томографии (ПЭТ). Также здесь особо перспективно получать терапевтический альфа-радиоактивный нуклид актиний-225. Этот радионуклид может быть использован при изготовлении генераторов висмута-213 для терапии онкологических заболеваний. Разрабатываются, изучаются и совершенствуются генераторы Sr-82/Rb-82 и Ac-225/Bi-213, при эксплуатации которых получают короткоживущие медицинские радионуклиды. Данные исследования направлены на развитие и улучшение существующих технологий.

ИЯИ РАН сотрудничает со многими ведущими научными и медицинскими организациями России и зарубежья, совместные исследования направлены на разработку радиофармацевтических препаратов на основе полученных и выделенных в ИЯИ РАН радионуклидов, на проведение их лабораторных и клинических испытаний.

#### **4. Задача «Совершенствование средств и методов аварийной радиационной защиты для обеспечения пожарной безопасности радиационно-опасных объектов и экологической чистоты ядерной энергетики. Разработка стенда для исследования радиационно-защитных свойств материалов и исследования однородности различных конструкционных материалов с использованием метода гамма-поглощения в широком диапазоне энергий гамма-квантов»**

Исследования радиационных полей, возникающих при авариях радиационно-опасных объектов, проведённые в ЛАЯ с 1980-х годов ещё до аварии на ЧАЭС, привели к созданию новых средств индивидуальной защиты (СИЗ) – аварийной радиационно-защитной одежды. Главным итогом работы, проведённой ИЯИ в сотрудничестве с НИИ текстильной и галантерейной промышленности, ВНИИ противопожарной обороны и другими организациями, стало создание отрасли промышленности, производящей СИЗ на основе новых радиационно-защитных материалов (РЗМ). В настоящее время в России серийно выпускается СИЗ типа «РЗК» (*ТУ 8570-047-38996367-2004*), которое было введено в нормы снабжения сотрудников МЧС (*приказ Министра по делам ГО и ЧС №779 от 25.12.2006*). Разработанные в ЛАЯ параметры РЗС «РЗК» вошли в нормативные документы Государственной противопожарной службы (*НРБ 162-2002*). Актуальность темы подтверждена на заседании Совета безопасности РФ (30.10.2015), посвящённом обеспечению ядерной, радиационной и химической безопасности РФ. Интерес к тематике РЗМ и СИЗ, имеющих радиационно-защитные свойства (РЗС), проявляется как в России, так и за рубежом. В этих условиях является актуальным проведение экспертиз для проверки эффективности материалов и изделий индивидуальной защиты в аварийных радиационных полях, в частности для защиты от внешних гамма и бета излучений. В связи с этим возникла необходимость создания испытательного стенда для проверки РЗС

материалов и специальной защитной одежды пожарных в соответствии с ГОСТ Р 53264-2009 (Техника пожарная. Специальная защитная одежда пожарного) по согласованию с предприятием АО «ПТС». При создании радиационно-защитной одежды требуется проверка однородности РЗС и состава защитного материала. Это осуществляется с помощью измерений на стенде испытания РЗМ коэффициентов ослабления материалом внешнего гамма и бета излучений от  $^{57}\text{Co}$  и  $\text{Sr}^{90}(\text{Y}^{90})$  источников.

#### **5. Задача «Исследование аномального электромагнетизма в углеродных конденсатах»**

Графитоподобные гранулярные пленки вот уже 40 лет привлекают к себе внимание своими аномальными электромагнитными свойствами, такими как скачок сопротивления [1-3] на несколько порядков величины при критических токах 10 1000 мА, детектирование СВЧ – излучения, осцилляции намагниченности в магнитных полях 1-5 Т, генерацией оптического излучения во временной окрестности скачка сопротивления. Указанные эффекты объясняются существованием в пленках среды джозефсоновских контактов [3], в роли которых могут выступать графитоподобные гранулы, помещенные в матрицу из аморфного углерода [4-5]. Оптимизация структуры гранулярных графитоподобных пленок с целью усиления указанных выше эффектов позволит разработать новый чрезвычайно перспективный функциональный материал для создания устройств некриогенной джозефсоновской электроники. Разработка подобного материала может оказаться настоящим прорывом России в области нанoeлектроники. Работы по исследованию наноструктурированных углеродных пленок, а также графена находятся на переднем крае современной нанoeлектроники во всем мире [6-8]. Однако, внимание исследователей в настоящее время, в значительной мере, отвлекается на изучение фуллеренов и нанотрубок. Тем не менее, работы, особенно теоретические, по графитоподобным гранулярным системам, графену, идут полным ходом. Так, многие авторы серьезно рассматривают возможность высокотемпературной (даже горячей) сверхпроводимости в таких системах [3,9-10]. Органические транзисторы на основе фуллеренов в течение длительного времени разрабатываются в США [11]. Для работы указанных устройств необходимо криогенное охлаждение жидким гелием.

#### **6. Задача «Исследование нанокompозита фононных резонаторов (НФР)»**

Фононные резонаторы представляют собой нанокристаллы, покрытые нанооболочкой, толщиной в несколько атомных слоев из элемента с более высокой атомной массой. Покрытие нанокристалла нанооболочкой 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.

#### **7. Задача «Разработка перспективных методов детектирования нейтронов»**

Одним из интересных новых методов детектирования нейтронов является газовый радиохимический проточный метод. Особенность газового радиохимического проточного метода состоит в использовании свойства свободного выхода атомов инертных радиоактивных газов, образующихся в результате ядерных реакций, из кристаллической решетки некоторых твердых веществ. Образовавшийся в ампуле детектора инертный радиоактивный газ транспортируется газом – носителем в пропорциональный газовый счетчик проточного типа, где производится измерение скорости распадов ядер радиоактивного инертного газа, однозначно связанной с плотностью потока ионизирующего излучения в ампуле детектора. Регистрация потоков ионизирующего излучения осуществляется пропорциональным проточным счетчиком, что позволяет осуществлять измерения в реальном масштабе времени.

# 1. Разработка воздушной ионной камеры высокого давления (ИКВД) для измерения содержания $^{222}\text{Rn}$ в подземных условиях. Лабораторные испытания трёх радоновых мониторов после реконструкции регистрирующей электроники

1. Закончена реконструкция одного монитора. Для оставшихся двух продолжается подготовка оборудования. Рабочий монитор был опробован в качестве детектора в исследованиях характеристик «сухого» генератора  $^{220}\text{Rn}$ . Генератор предполагалось использовать в качестве источника материнских атомов  $^{220}\text{Rn}$  для получения дочерних ионов  $^{212}\text{Pb}$ , осаждаемых на поверхность электродов конденсатора в полости пластмассового сцинтиллятора (ПС). ПС предназначен для использования в составе сцинтилляционного детектора в установке ТАУ-4 для мониторинга величины периода полураспада  $^{212}\text{Po}$  (0.3 мкс), образующегося в цепочке распадов  $^{212}\text{Pb}$ . В измерениях характеристик атомы  $^{220}\text{Rn}$  потоком азота вводились в рабочий объём воздушной ионной камеры высокого давления. Азот являлся рабочим газом. На рис.1 представлены спектр  $\alpha$ -частиц от распада  $^{220}\text{Rn}$  и его дочернего  $^{216}\text{Po}$  [ $^{220}\text{Rn}$  ( $T_{1/2}=55.3$  с,  $\alpha$ ) $\rightarrow$  $^{216}\text{Po}$  ( $T_{1/2}=0.158$  с,  $\alpha$ )]

во время продувки (чёрный), спектр  $^{212}\text{Bi}$  и  $^{212}\text{Po}$  [ $^{212}\text{Bi}$  ( $T_{1/2}=60.5$  мин,  $\beta(64\%) + \alpha(36\%)$ ) $\rightarrow$  $^{212}\text{Po}$  ( $T_{1/2}=2.9\cdot 10^{-7}$  с,  $\alpha$ ) +  $^{208}\text{Tl}$  ( $T_{1/2}=3.05$  мин.,  $\beta$ )] от распада  $^{212}\text{Pb}$  на электродах камеры при выключенной продувке (оранжевый) и спектр  $^{222}\text{Rn}$  в равновесии с его

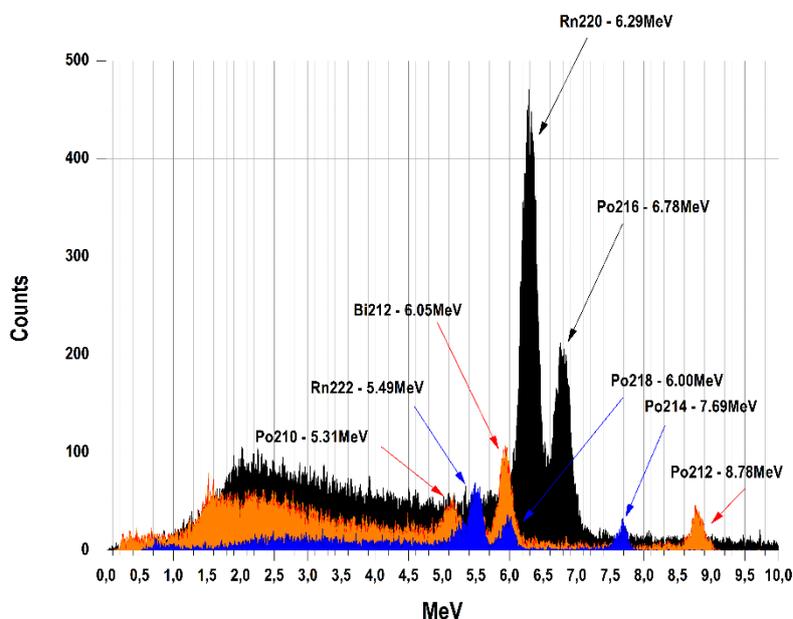


Рисунок 1. Спектр  $\alpha$ -частиц от распада  $^{220}\text{Rn}$  и его дочернего  $^{216}\text{Po}$  (чёрный), спектр  $^{212}\text{Bi}$  и  $^{212}\text{Po}$  (оранжевый) и спектр  $^{222}\text{Rn}$  в равновесии с его дочерними продуктами  $^{218}\text{Po}$  и  $^{214}\text{Po}$  (синий).

дочерними продуктами  $^{218}\text{Po}$  и  $^{214}\text{Po}$  (синий). Последний спектр использовался для калибровки камеры. Разрешение линии 5.49 МэВ составило  $\sim 3\%$ . Анализ полученных результатов показал, что выход  $^{220}\text{Rn}$  в исследованном «сухом» генераторе слишком мал для того, чтобы использовать его в установке ТАУ-4 для обеспечения скорости счёта  $\sim 20 \text{ с}^{-1}$ .

2. На базе ионной камеры высокого давления, изготовленной по заказу коллег из Института физики и математики вселенной (Токио, Япония), при нашем консультативном участии был изготовлен лабораторный монитор содержания радона в воздухе подземной лаборатории. Достигнуто разрешение 2% по линии 5.49 МэВ. Улучшение разрешения достигнуто в результате увеличения частоты оцифровки в цифровом осциллографе. Это привело к уменьшению вклада шумов в амплитуду импульса из-за более качественного усреднения сигнала при проведении процедуры его восстановления.

## **2. Ядерная медицина. Разработка методик дистанционной лучевой терапии. Проведение сеанса тестирования оборудования канала протонной терапии. Разработка специального стенда на пучках протонов в Комплексе протонной терапии ИЯИ РАН для облучения биологического материала в рамках проведения доклинических испытаний протонной терапевтической установки. Исследование новых образцов иттербиевых источников для разработки технологии брахитерапии с направленным излучением**

Работа по развитию методов дистанционной лучевой терапии велась в следующих направлениях.

1. Расчет, изготовление и экспериментальная проверка элементов системы формирования дозовых распределений протонов и их испытание на реальных пучках протонов. Из проведенного сравнения результатов расчетов и экспериментальных данных следует, что предложенный метод расчета и изготовления формирующих устройств 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.

2. 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, например, в сочетании с программой SRNA.

3. 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 PMMA для пучков протонов с энергией 160-209 МэВ.

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 рисунках внизу показаны и сравнены результаты расчетов и экспериментальные данные, полученные в отчетном году.

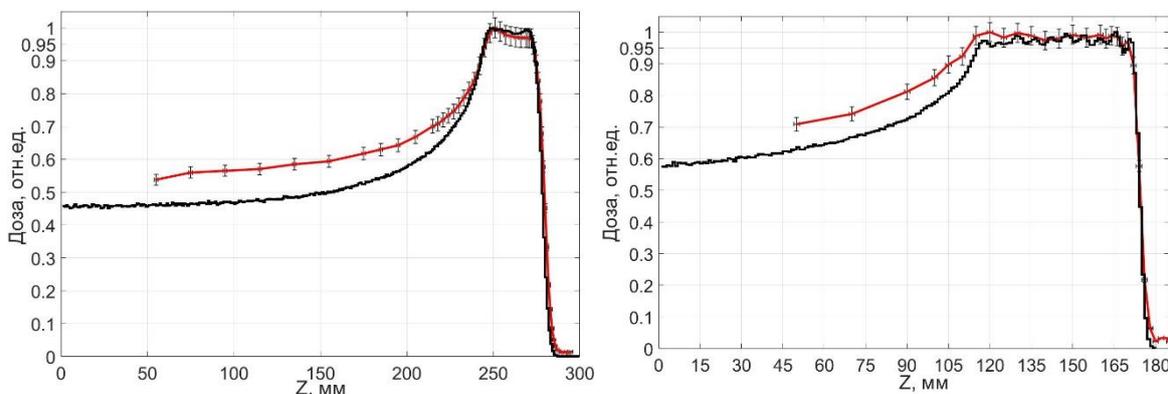


Рисунок 2. Глубинные дозные кривые фильтра для модуляции 25 мм для пучка протонов 209 МэВ (левый график) и для модуляции 50 мм для пучка протонов 160 МэВ (правый график) .

Из приведенных выше результатов следует, что получено хорошее согласие между расчетными и экспериментальными значениями.

Пример разработанной новой конструкции модулятора энергии протонов (комбинированного гребенчатого фильтра) и рассчитанного для него дозового распределения показаны на рисунке внизу.

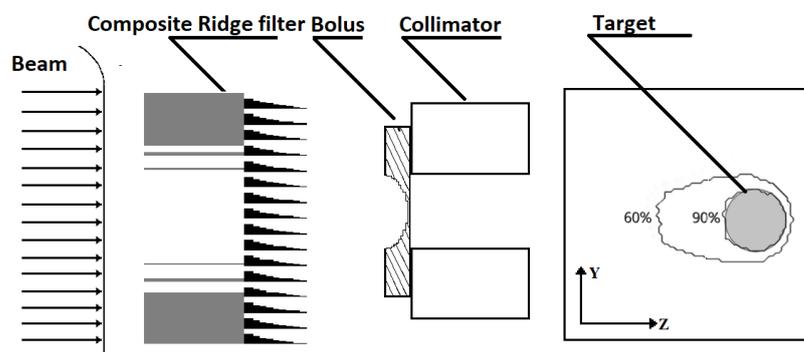


Рисунок 3. Новая конструкция модулятора энергии протонов (комбинированного гребенчатого фильтра), в составе системы формирования дозового распределения за счет пассивного рассеяния протонов.

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. 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 одном из следующих сеансов работы ускорителя протонов ИЯИ РАН на медицинский комплекс предполагается экспериментальная проверка нового метода формирования протонов.

По направлению исследований в области контактной лучевой терапии были проведены следующие исследования. Основное внимание уделялось разработке методики облучения больных, имеющих внутриполостную локализацию опухоли. Такие методики могут быть применимы для лечения рака шейки матки, рака влагалища и некоторых других опухолей. При разработке технологии внутриполостной брахитерапии многие специалисты ставили задачу минимизации лучевого воздействия на наиболее радиочувствительные органы - мочевой пузырь и прямую кишку. Для этих целей использовались аппликаторы с вольфрамовыми экранами, затеняющие излучения источника в направлении защищаемого критического органа. 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 внутриполостных аппликаторах до сих пор не получило широкого применения. Совершенно другая ситуация наблюдается при использовании иттербиевых источников. Как показали наши оценки, 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 влагалища, 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 внутриволостного аппликатора:

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

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. Некоторые результаты этих расчетов представлены на рисунке внизу.

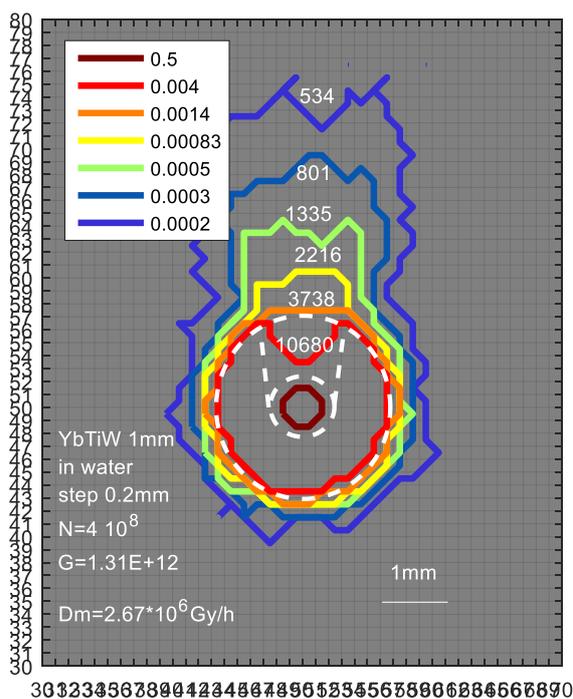


Рисунок 4. Рассчитанные дозовые распределения в воде для источника  $Yb^{169}$  и толщины вольфрамового экрана 1 мм (со щелью вверх, отн.ед.).

Из анализа результатов проведенных расчетов можно сделать следующий вывод:

- При использовании иттербиевых источников даже вольфрамовые экраны толщиной порядка 1 мм позволяют эффективно защитить от излучения критические органы, направив излучение в нужную сторону.;

Общий вывод из данной части работы состоит в том, предложенная конструкция аппликаторов с иттербиевыми источниками позволяет выполнить основные клинические и технические требования к оборудованию для ВДБ и НДБ.

**3. Радиоизотопные исследования. Проведение работ по усовершенствованию медицинского генератора рубидия-82 для диагностики кардиологических заболеваний с помощью ПЭТ. Разработка, изготовление и тестирование пробной мишени из тория в металлической оболочке для получения медицинского радионуклида актиний-225, используемого для терапии онкологических заболеваний. Изучение возможности создания медицинского генератора актиний-225/висмут-213 на основе неорганического сорбента для терапии онкологических заболеваний**

**3.1. Изучение процессов получения стронция-82 и других радиоизотопов для медицинской диагностики различных заболеваний**

Стронций-82 – важнейший медицинский изотоп, который может производиться на ускорителях, как в России, так и США. Его используют для приготовления генераторов рубидия-82 для диагностики кардиологических заболеваний с помощью позитронно-эмиссионной томографии (ПЭТ).

Проведено исследование возможностей и организации совместного получения стронция-82 и других медицинских радионуклидов (в частности, германия-68) совместно с фирмой Zevacor Molecular, США (Соглашение К 12-10-15 от 10 декабря 2015 г. и Дополнение-1 от 25 мая 2018 г.), с поставкой полученных продуктов в медицинские учреждения США и России. Нарботку стронция-82 планируется осуществлять как на недавно запущенном новом ускорителе с энергией протонов 70 МэВ в Индиане, так и на давно работающем линейном ускорителе ИЯИ РАН в России (энергия протонов 158 МэВ). Ранее такая коллаборация осуществлялась с предприятием Министерства энергетики США – Лос-Аламосской национальной лабораторией, но пока эта лаборатория приостановила сотрудничество. Для проведения переработки в Zevacor рубидиевой мишени, облученной в ИЯИ РАН, разработана новая её конструкция с оболочкой из сплава инконель и новым зарядным фитингом.

Параллельно исследована и подтверждена возможность радиохимической переработки рубидиевой мишени, облученной на ускорителе ИЯИ РАН, в «горячих» камерах Радиевого института им. А.Г. Хлопина в С-Петербурге (площадка в Гатчине) для обеспечения российских, а в дальнейшем – и зарубежных потребностей в выделенном стронции-82. Разработано Техническое задание для изготовления нового российского контейнера для перевозки как рубидиевой, так и ториевой мишеней (используемой для получения актиния-225), и с возможностью как вертикальной, так и горизонтальной загрузкой-выгрузкой, что необходимо для перевозки мишеней в Радиевый институт или в Zevacor.

Переработка облученных в ИЯИ РАН мишеней будет осуществляться по технологии, разработанной в ИЯИ РАН и уже успешно опробованной в ГНЦ РФ ФЭИ (Россия) и на предприятии ARRONAX GIP (Франция), и с привлечением коммерческих партнеров. Поставки продукта из Радиевого института будет осуществляться как за рубеж для дополнительной очистки в условиях GMP, так и напрямую отечественному производителю генератора рубидия-82 – РНЦРХТ им. А.М.Гранова Министерства здравоохранения РФ.

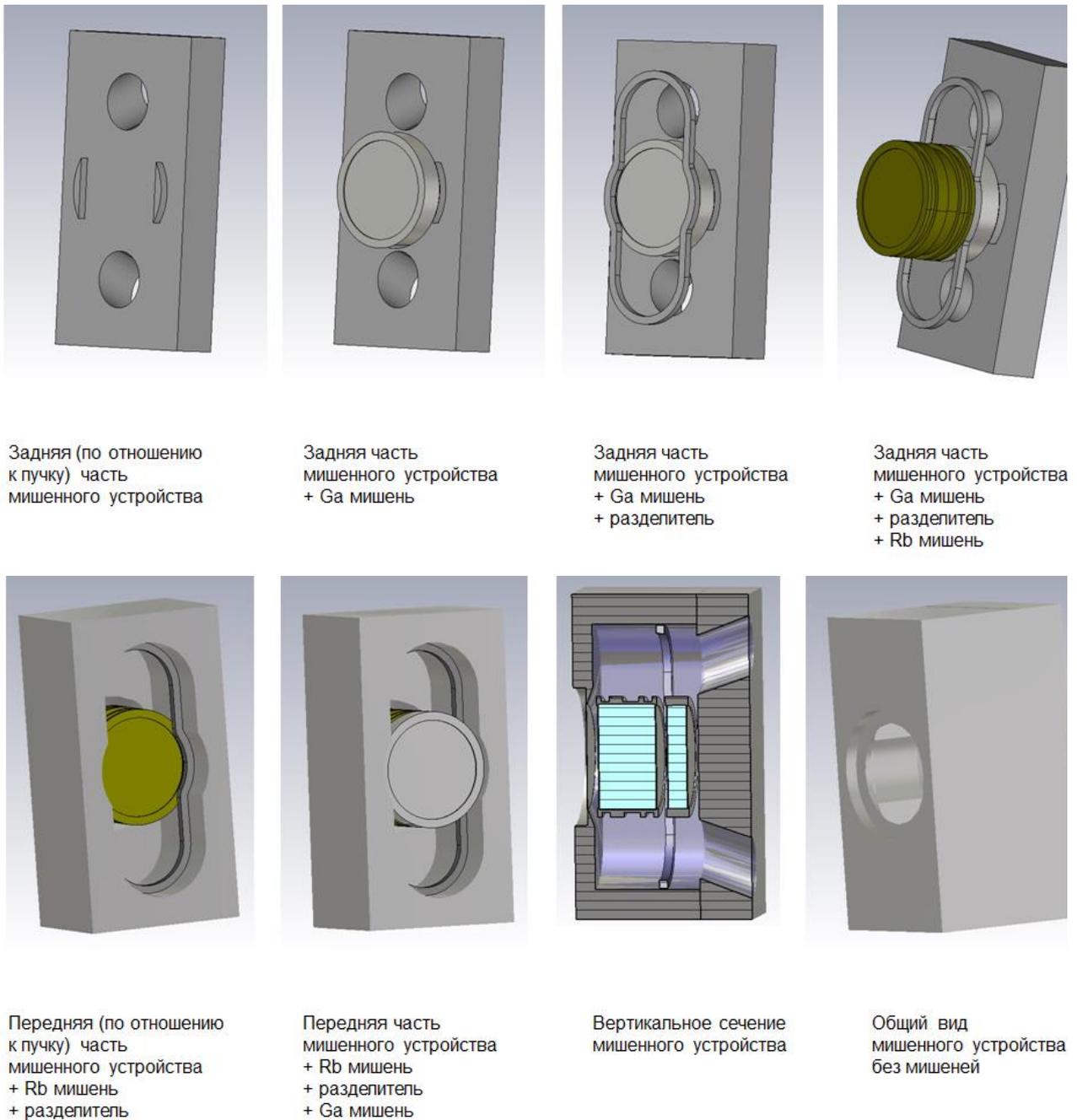
Это позволит обеспечить эффективную кардиодиагностику с помощью ПЭТ в России, а также осуществлять с помощью генератора рубидия-82 ПЭТ-диагностику нейроонкологических заболеваний.

В рамках комитета, образованного Российской академией наук и Американской академией по науке, инженерии и медицине (NASEM) проведено исследование текущего и перспективного производства и потребления важнейшего радионуклида медицинского назначения молибдена-99, а также некоторых других радионуклидов. Комитет организовал несколько представительных совещаний, а также провел большой симпозиум на базе МАГАТЭ в Вене (85 представителей из 17 стран). На основе этого исследования и этих мероприятий подготовлен и опубликован большой доклад, важный для всех российских и зарубежных производителей медицинских радионуклидов.

### ***3.1.1. Изучение возможности одновременного облучения Rb и Ga мишеней на предприятии Zevacor Molecular (США)***

В совместных исследованиях с Zevacor изучена возможность одновременного получения больших количеств медицинских изотопов стронций-82 и германий-68 на ускорителе предприятия Zevacor Molecular в Индиане, США. Предложены два варианта конструкции мишенного устройства, содержащего мишени металлического рубидия и металлического галлия. В среде программного комплекса ANSYS проведены расчеты, моделирующие процессы, протекающие при облучении мишеней.

Схема и детализировка первого варианта конструкции мишенного устройства показана на *рис. 5*.



**Рисунок 5.** Схема первого варианта конструкции мишенного устройства, содержащего мишени металлического рубидия и металлического галлия.

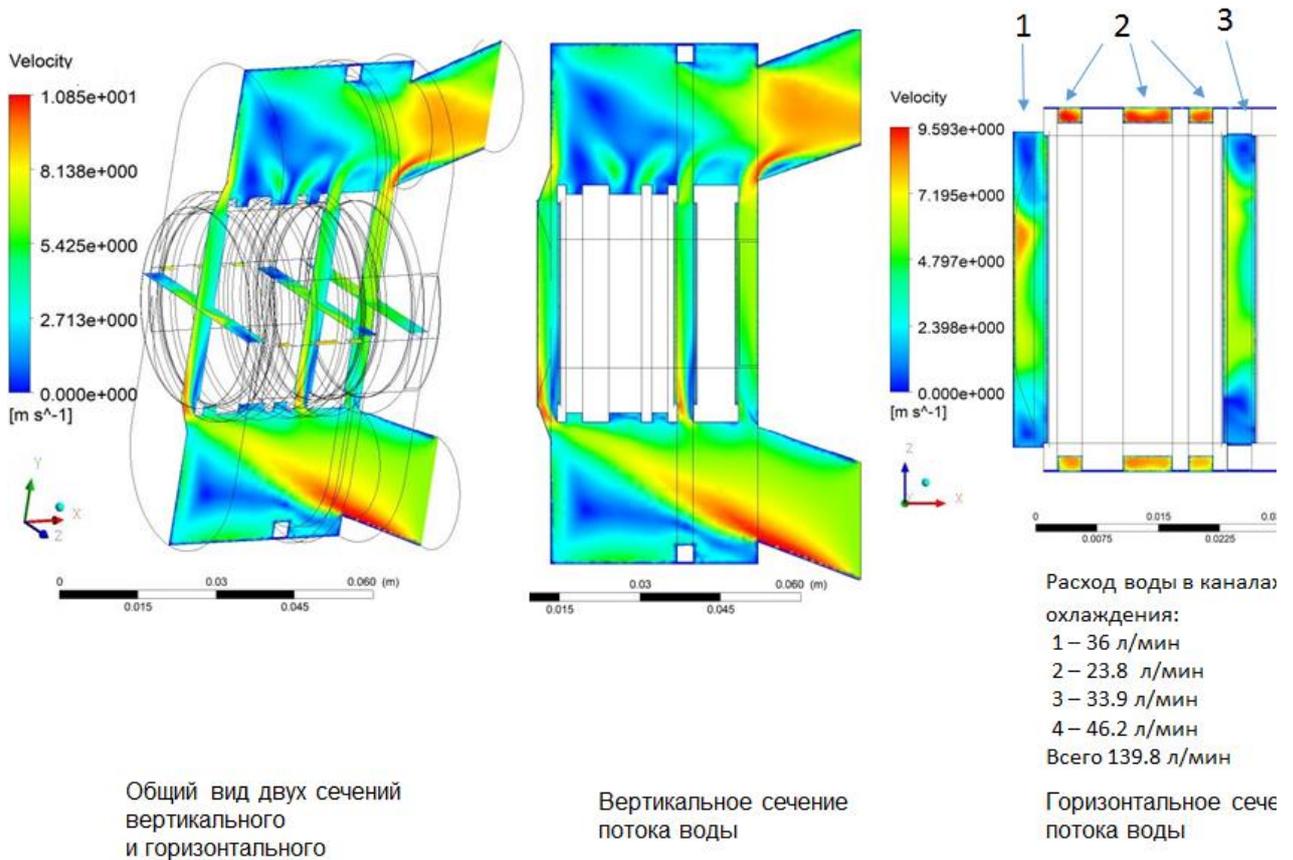
Основные параметры мишеней представлены ниже:

Облучаемый материал	Толщина, мм	Материал оболочки	Внутренний диаметр мишени, мм	Толщина окон, мм
Rb	21	Inconel	39	0.2
Ga	7	Nb	38	0.2

Моделирование в среде ANSYS провели для параметров облучения, являющихся рабочими для ускорителя протонов компании Zevacor (циклотрон Cyclone 70 производства ИВА, Бельгия) и связанной с ним установки облучения:

- энергия протонов 70 МэВ;
- ток 300 мкА;
- ширина пучка (сигма) 4 мм;
- радиус развертки 6 мм;
- поток охлаждающей воды 140 л/мин.

На *рис. 6* представлены результаты расчета потока охлаждающей воды внутри первого варианта мишенного устройства.



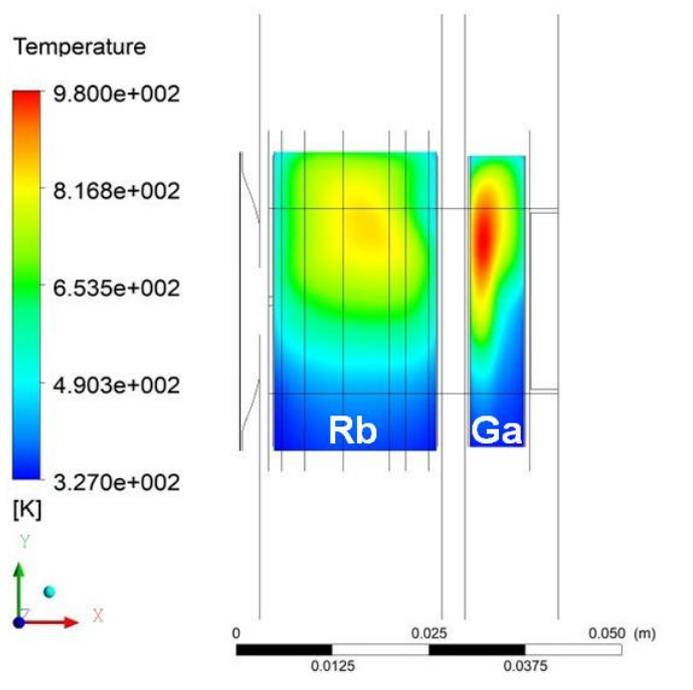
**Рисунок 6.** Поток охлаждающей воды, возникающие внутри мишенного устройства (первый вариант).

Рассчитанное увеличение температуры воды на выходе из мишенного устройства составляет 2,3°C, что близко к экспериментально измеренной величине 2.5°C. Расчет

потоков воды выявляет наличие мертвых зон в полостях сверху и снизу Rb мишени. Можно предположить, что изменение дизайна, позволит избежать образования мертвых зон, и приведет к улучшению охлаждения мишеней.

Проведен расчет температурных полей и полей скоростей конвективного движения Rb и Ga, возникающих при облучении. На *рис. 7* показаны распределения температур в облучаемых материалах. Максимальный прирост температуры в Rb и Ga составил 531°C и 664°C, соответственно, т.е. Ga нагревается заметно сильнее. В то же время пробег протонов в Ga мишени до их полной остановки не превышает 3 мм. Поэтому толщину Ga можно уменьшить с 7 до 3 мм без потери выхода  $^{68}\text{Ge}$ , что должно привести к улучшению охлаждения Ga мишени.

вертикальная плоскость сечения по оси пучка



плоскость сечения перпендикулярна пучку

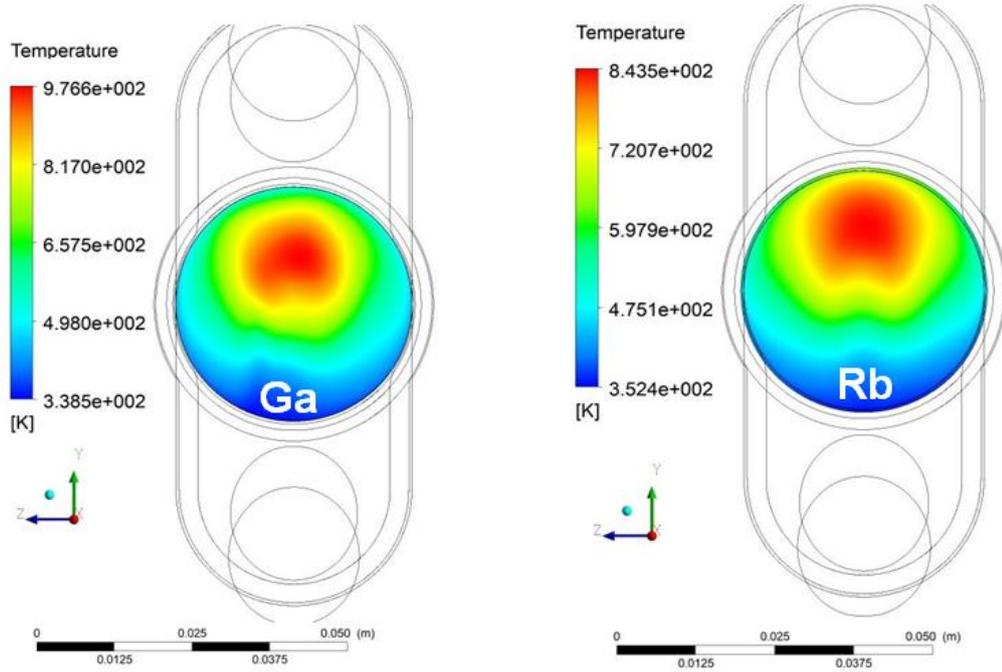
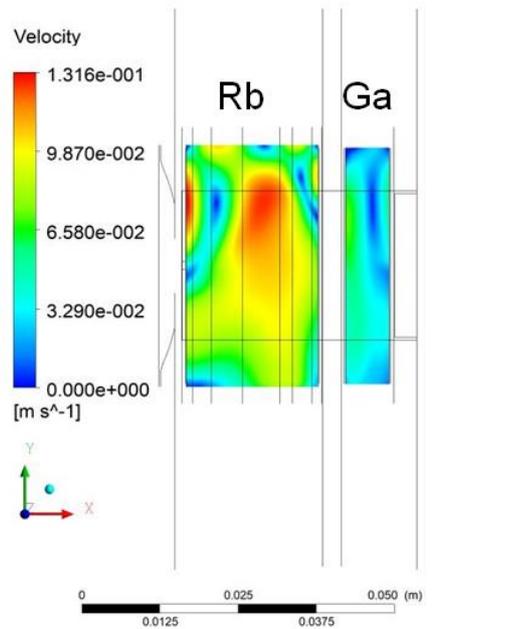


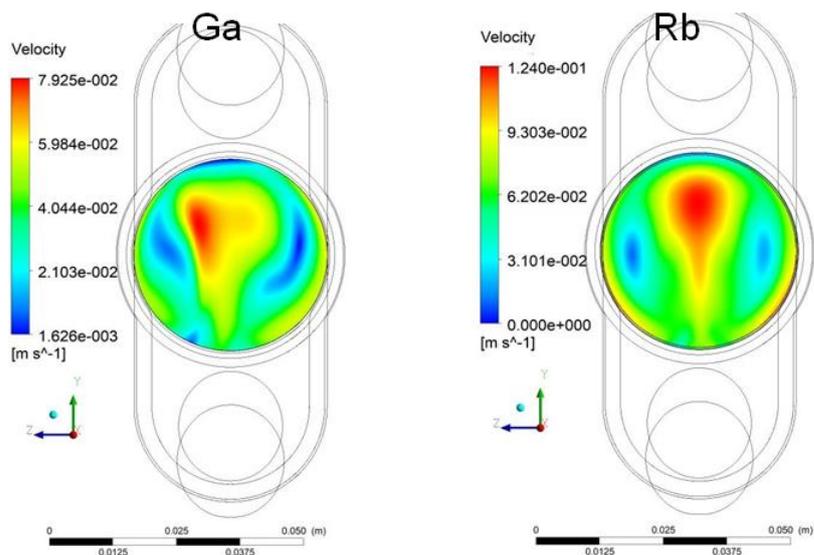
Рисунок 7. Расчет температур, возникающих в Rb и Ga при облучении протонами.

На рис. 8 показаны распределения скоростей конвективного движения Rb и Ga.

Вертикальная плоскость сечения по оси пучка



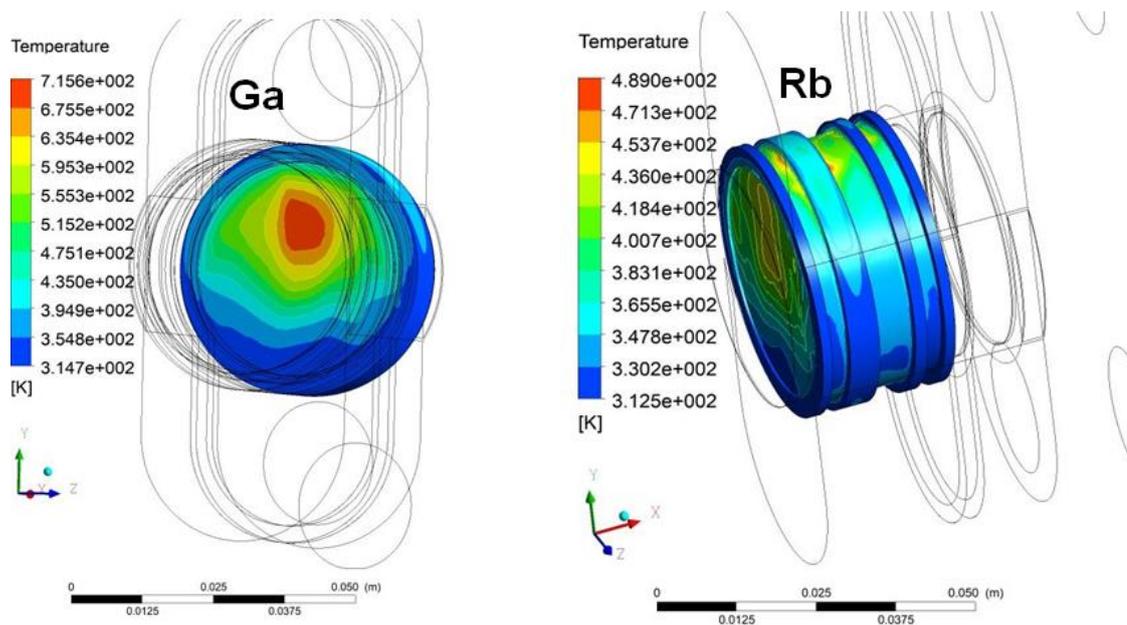
Плоскость сечения перпендикулярна пучку



**Рисунок 8.** Расчет скоростей конвективного движения Rb и Ga, возникающих при облучении.

Из *рис. 8* видно, что скорости конвективного движения Ga внутри мишени существенно ниже, чем скорости Rb, что объясняется в том числе и различием в вязкости этих металлов: Rb - 0.55 мПа·с (при 320 К); Ga – 1.80 мПа·с (при 300 К). Более высокая вязкость Ga также способствует его нагреву до более высоких температур.

На *рис. 9* показаны распределения температур на внешней поверхности оболочек Ga и Rb мишеней.

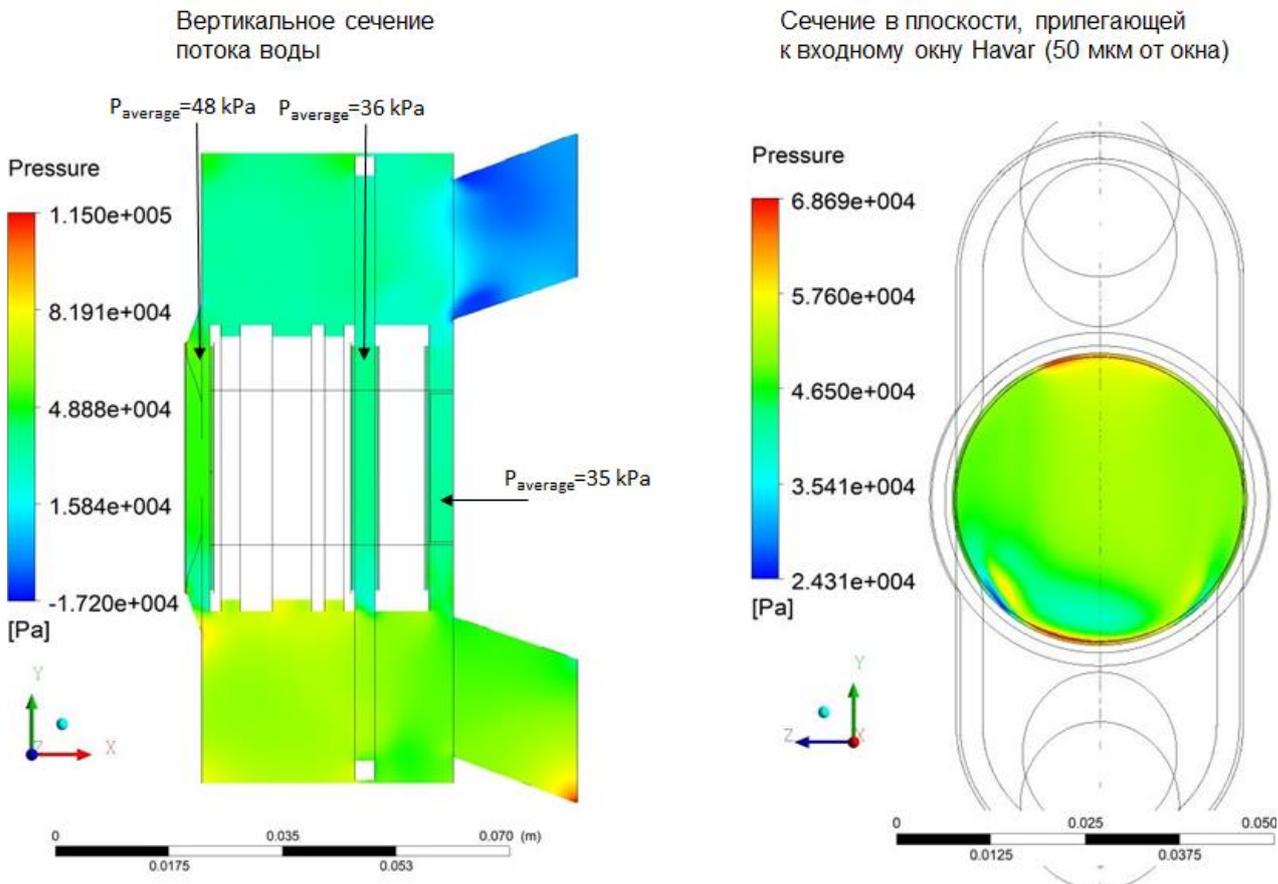


**Рисунок 9.** Расчет температур, возникающих на внешней поверхности оболочек Ga и Rb мишеней.

Наиболее нагретая часть Ga оболочки находится на входном окне в том месте, где оно соприкасается с областью горячего Ga. Нагрев окна в месте контакта с Ga достигает  $433^{\circ}\text{C}$ , а снаружи -  $403^{\circ}\text{C}$ , что говорит о высокой вероятности закипания охлаждающей воды в этой точке.

Область максимального нагрева Rb мишени находится в верхней части оболочки (*рис. 9*), нагрев внутри Rb мишени достигает  $341^{\circ}\text{C}$ , а снаружи -  $176^{\circ}\text{C}$ . Хотя закипание охлаждающей воды маловероятно, нагрев оболочки Rb мишени можно безопасно уменьшить, если ось пучка опустить ниже центра мишени на 1-3 мм.

Входное окно самого мишенного устройства толщиной 60 мкм, изготовленное из сплава хавар, разделяет вакуумную часть ионопровода и камеру облучения, заполненную охлаждающей водой. Нагрев окна мал ( $8\text{-}9^{\circ}\text{C}$ ) вследствие его малой толщины. Критическим является перепад давления на окне, результаты расчета которого представлены на *рис. 10*.



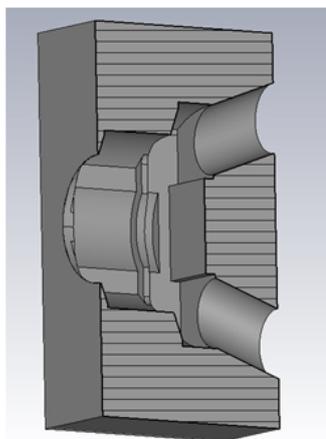
**Рисунок 10.** Расчет давления воды внутри мишенного устройства (первый вариант).

Оценка среднего перепада давления на входном окне мишенного устройства не превышает 0.5 атм, а максимальный перепад – меньше 0.7 атм, что вполне безопасно для длительного (несколько дней) облучения.

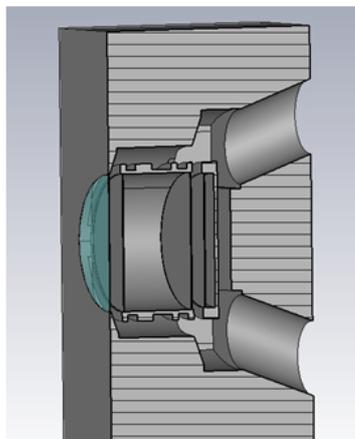
Основным недостатком первого варианта конструкции мишенного устройства является недостаточное охлаждение Ga мишени. В результате максимальная температура в Ga больше, чем в Rb, на  $133^{\circ}\text{C}$ , а на поверхности Ga мишени возможно закипание охлаждающей воды. Для устранения этого недостатка во второй вариант конструкции мишенного устройства внесли два изменения:

- уменьшили размер полостей сверху и снизу Rb мишени;
- уменьшили толщину слоя Ga с 7 до 3 мм, а толщину выходного окна Ga мишени увеличили до 1 мм.

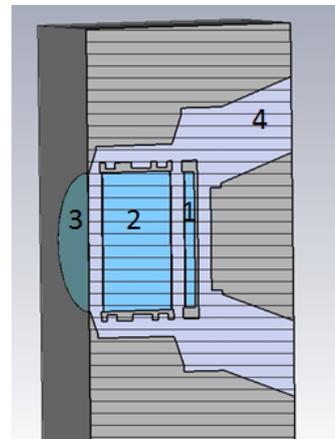
Схема второго варианта конструкции мишенного устройства показана на **рис. 11**.



Оболочка мишенного устройства в разрезе



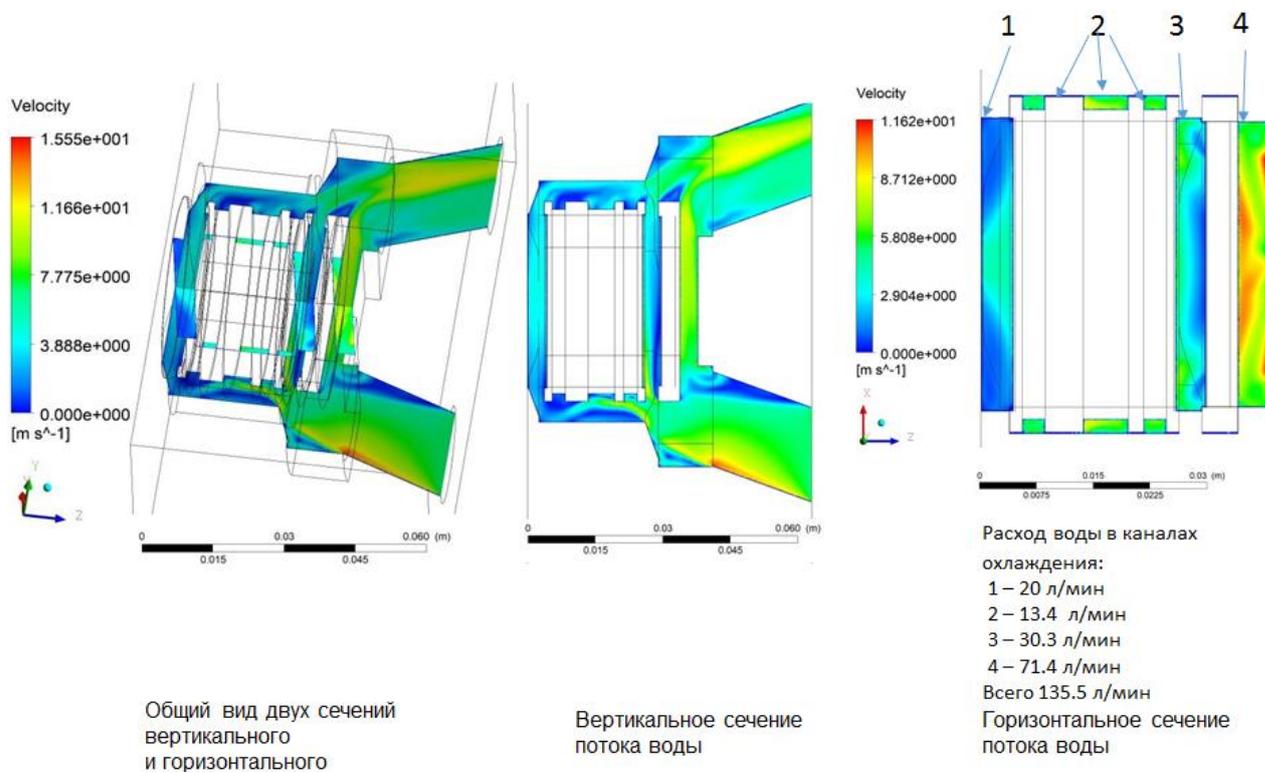
Оболочка мишенного устройства в разрезе + Ga мишень + Rb мишень + входное окно в разрезе



Мишенное устройство  
1 - Ga мишень  
2 - Rb мишень  
3 - входное окно  
4 - охлаждающая вода

**Рисунок 11.** Схема второго варианта конструкции мишенного устройства, содержащего мишени металлического рубидия и металлического галлия.

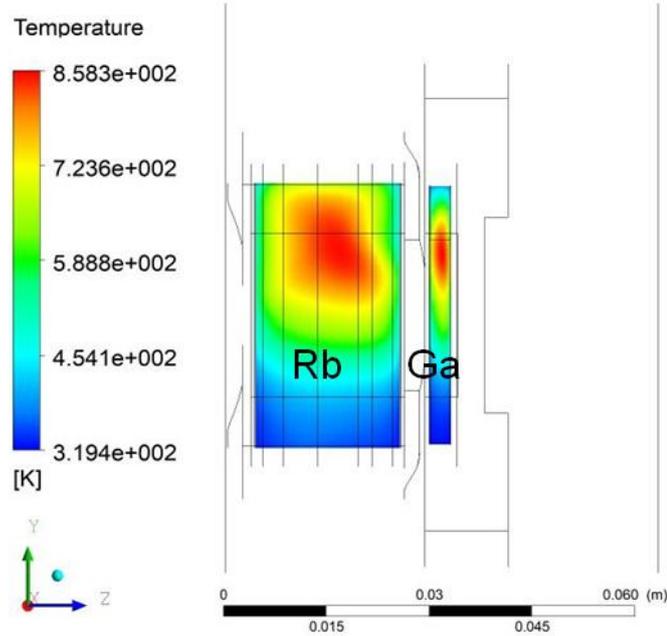
Моделирование проводили с теми же параметрами облучения. На *рис. 12* представлены результаты расчета потока охлаждающей воды внутри второго варианта мишенного устройства.



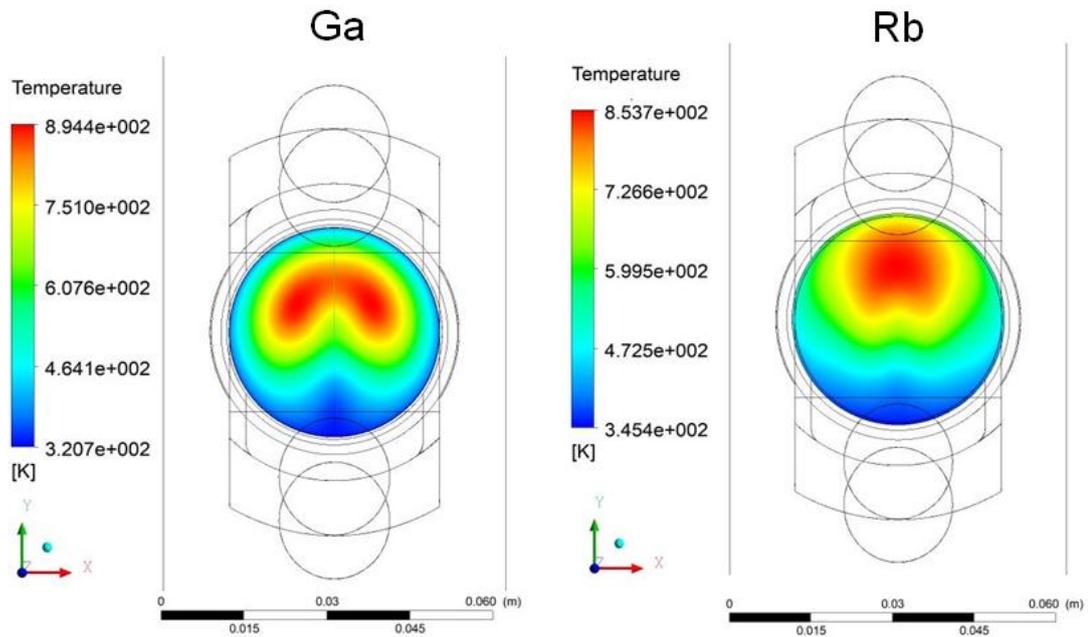
**Рисунок 12.** Расчет потоков охлаждающей воды внутри мишенного устройства (2-й вариант).

Сравнение *рис. 6* и *12* показывает, что расход воды, направленной на охлаждение выходного окна Ga мишени вырос с 46 до 71 л/мин, а расход воды на охлаждение Rb мишени уменьшился. Как следствие, температуры в облучаемых материалах выровнялись (*рис. 13*).

вертикальная плоскость сечения по оси пучка



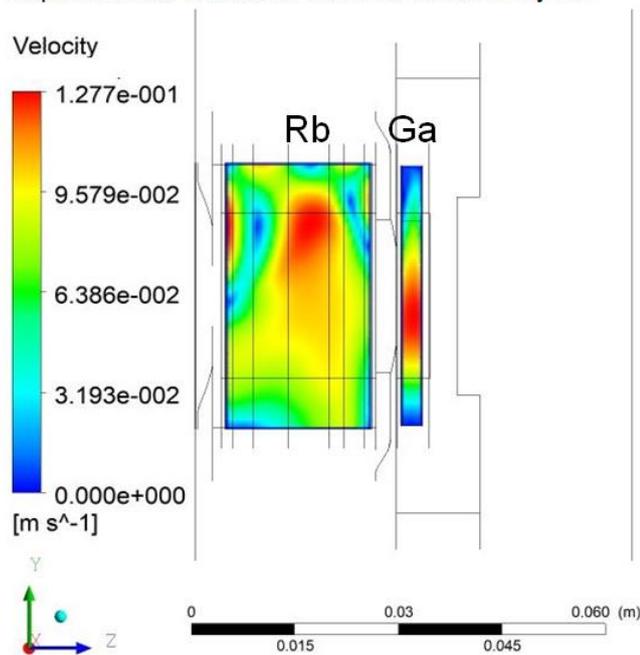
плоскость сечения перпендикулярна пучку



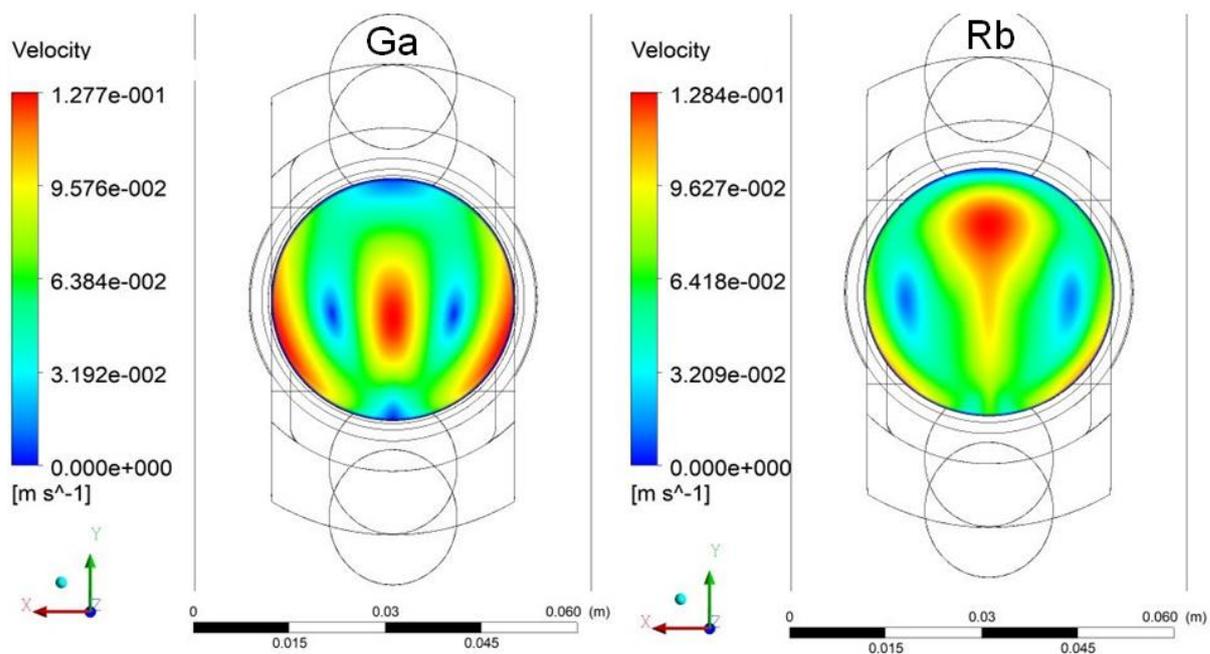
**Рисунок 13.** Расчет температур в Rb и Ga (2-й вариант мишенного устройства).

Максимальный прирост температуры в Ga уменьшился на 83°C и составил 581°C, а в Rb – вырос на 10°C до 541°C. Максимальная скорость конвективного движения Rb внутри мишени осталась такой же, а скорость Ga выросла и сравнялась со скоростью Rb (*рис. 14*).

Вертикальная плоскость сечения по линии пучка

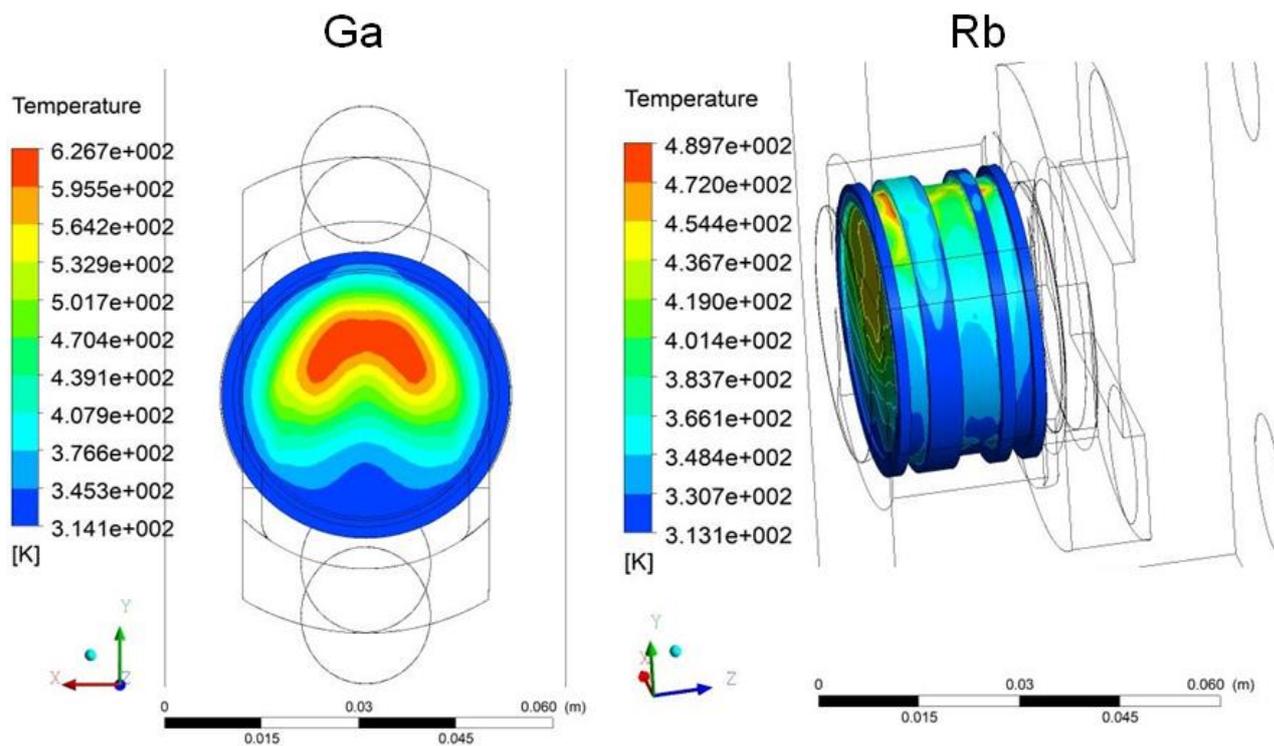


Плоскость сечения перпендикулярна пучку



**Рисунок 14.** Расчет скоростей конвективного движения Rb и Ga, возникающих при облучении (2-й вариант мишенного устройства).

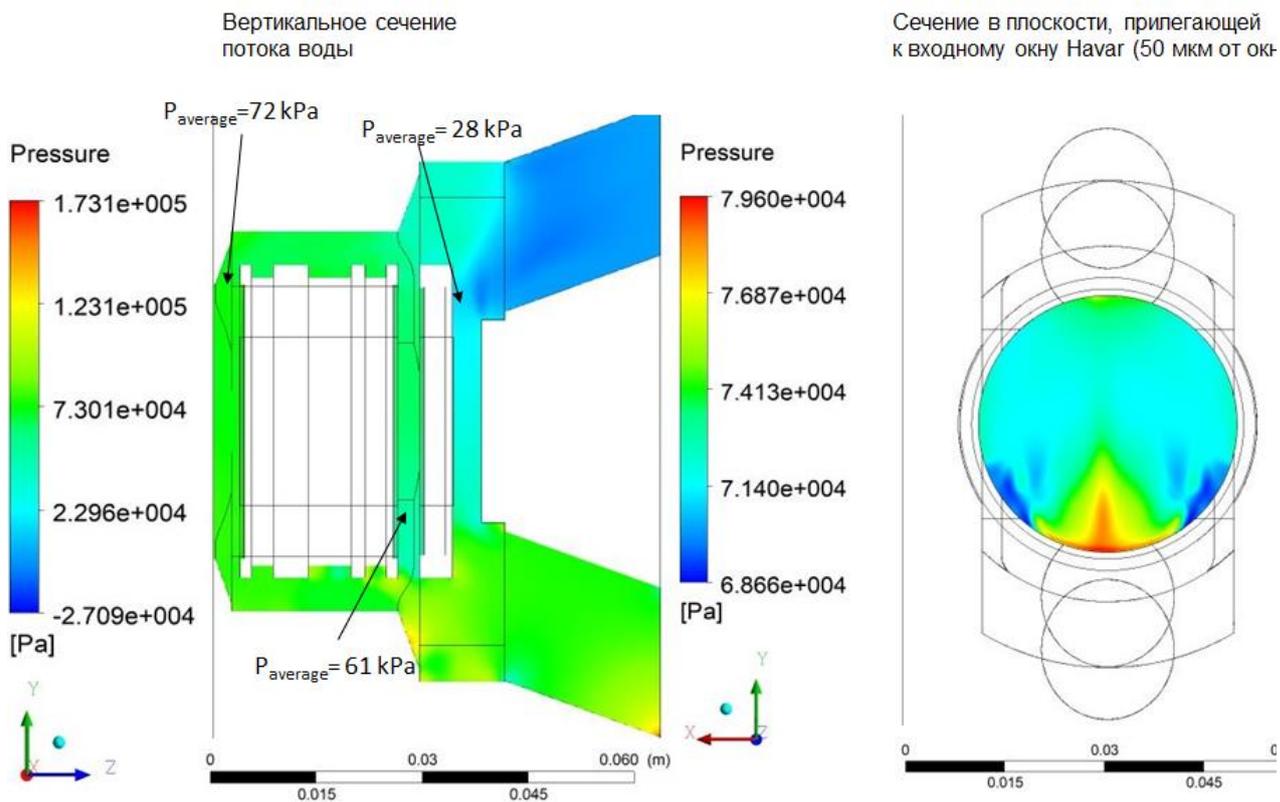
На **рис. 15** показаны распределения температур на внешней поверхности оболочек Ga и Rb мишеней для второго варианта конструкции мишенного устройства.



**Рисунок 15.** Расчет температур, возникающих на внешней поверхности оболочек Ga и Rb мишеней (2-й вариант мишенного устройства).

Сравнение результатов расчета двух вариантов мишенного устройства (*рис. 9* и *15*) показывает, что максимальная температура на входном окне Ga мишени с внутренней стороны снизилась на  $100^{\circ}\text{C}$  до  $335^{\circ}\text{C}$ , соответственно уменьшилась температура снаружи окна до  $314^{\circ}\text{C}$ . При этом температуры оболочки Rb мишени остались практически теми же.

Изменения во втором варианте конструкции мишенного устройства привели к увеличению нагрева входного окна мишенного устройства с  $9^{\circ}\text{C}$  до  $30^{\circ}\text{C}$  и к росту перепада давления на окне (*рис. 16*).



**Рисунок 16.** Расчет давления воды внутри мишенного устройства (2-й вариант).

Изменение конфигурации потоков охлаждающей воды привело к росту среднего перепада давления на входном окне мишенного устройства с 48 до 72 кПа.

Таким образом, при использовании второго варианта мишенного устройства температура оболочки Ga мишени оказывается на 100°C ниже, чем в первом варианте. При этом температуры Rb мишени остаются примерно теми же. Однако во втором варианте в 1.5 раза увеличивается средний перепад давления на входном окне мишенного устройства. Если при проведении испытаний мишенного устройства будет наблюдаться прогиб входного окна, то его толщину следует увеличить до 100 мкм.

### 3.2. Модернизация Sr/Rb-82 генератора 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), и 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 2018 г. проводились работы по изучению факторов, влияющих на рабочие характеристики генератора рубидия-82, в частности, на

общий объём элюата из генератора (радиофармпрепарат, РФП) за время эксплуатации, а также установлению механизма основных процессов при изготовлении генератора рубидия-82 и его эксплуатации. В рамках этих двух задач проводились следующие работы:

- 1) Оценка ионообменной ёмкости сорбента в генераторе рубидия-82;
- 2) Изучение влияния состава радиоактивного сырья на основе хлорида стронция-82 на общий объём РФП из генератора;
- 3) Разработка механизма основных химических процессов при изготовлении сорбента и эксплуатации генератора рубидия-82;

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.) и находящийся с ним в равновесии рубидий-82 (период полураспада 1.3 мин.).

В процессе изготовления генератора основным этапом является получение сорбента с заданными свойствами. При этом основу сорбента обрабатывают тремя различными растворами. При эксплуатации генератора сорбент контактирует с элюентом (изотонический раствор 0,9% NaCl), в результате чего образуется элюат, в который попадает рубидий-82, а стронций-82 остаётся на сорбенте. Для этого pH элюата должна быть 6-7,5.

Одна из важнейших характеристик генератора – общий объём РФП за время эксплуатации генератора. Эта характеристика зависит от многих факторов, основными из которых являются качество (состав) радиоактивного сырья; качество и состав элюента (изотонический раствор 0,9% NaCl); качество основы сорбента для генератора (ГДО). Качество радиоактивного сырья (содержание неактивных примесей) влияет на распределение ионов стронция-82 на сорбенте в генераторной колонке. От качества основы сорбента зависит способность сорбента сорбировать ионы изотопов стронция.

### ***3.2.1. Расчёт проскока стронция***

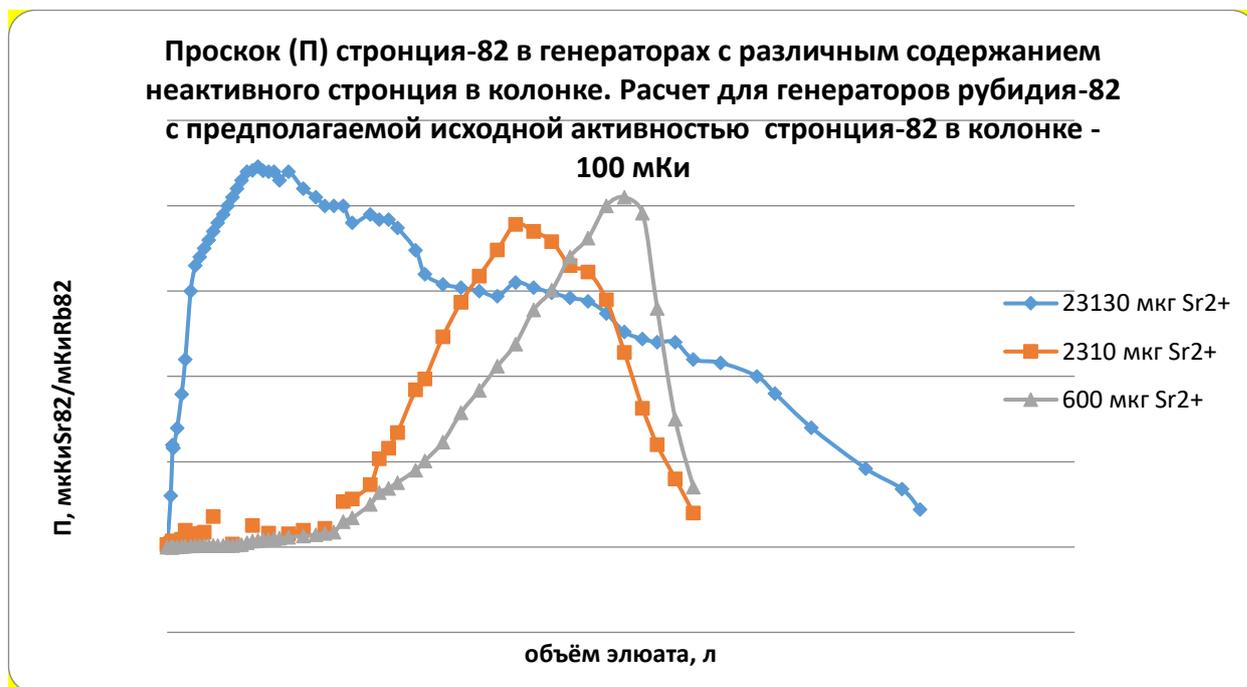
Расчёт проскока стронция проводился по результатам измерений содержания катионов неактивного стронция в элюате из генераторной колонки с различным

количеством катионов стронция на сорбенте в стандартных (объём 1,6 мл) колонках, не содержащих радиоактивные изотопы стронция. Полученные результаты при большом объёме элюента сведены в *Табл. 1* и *рис. 17*.

**Таблица 1.** Расчётные значения проскока катионов стронция-82. Предполагаемая активность в колонке генератора – 100 мКи. Скорость элюирования – 5 мл/мин. Элюент – 0,9% NaCl (pH 5,9)

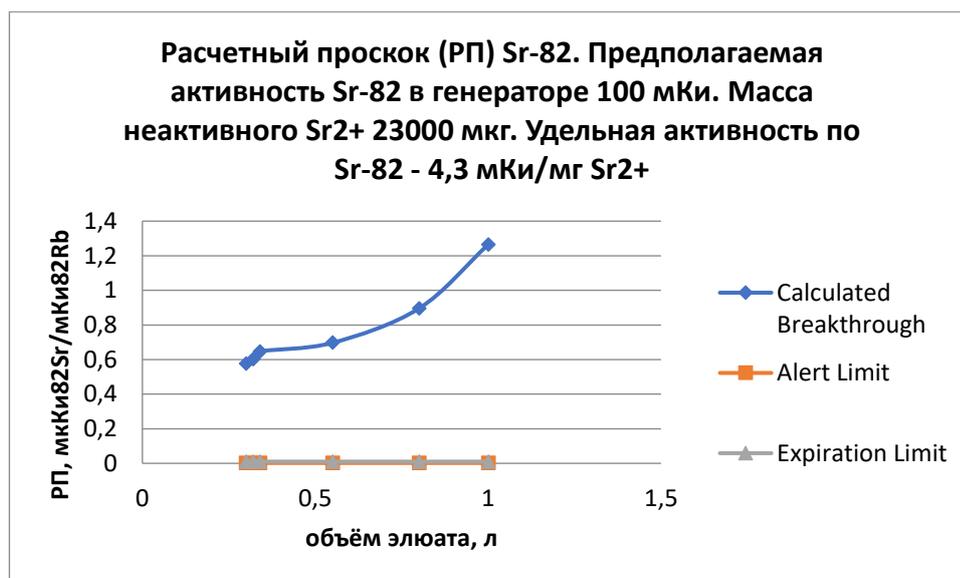
Масса катионов Sr-82 в колонке, мг	Удельная активность, мКи/мг Sr <sup>2+</sup>	Проскок Sr-82 при различных объёмах элюата, мКи <sup>82</sup> Sr/мКи <sup>82</sup> Rb							
		1л	5л	10л	15л	20	25 л	30л	40л
23,13	4,3	1,20	2,60	2,30	1,54	1,52	1,28	1,02	0,35
2,31	43,0	0,02	0,08	0,28	1,23	1,8	1,14	-	-
0,60	167,0	0,0048	0,029	0,24	0,62	1,39	2,05	0,35	-

Установлено, что расчётное значение проскока стронция-82 зависит от содержания нерадиоактивного стронция на сорбенте в колонке.

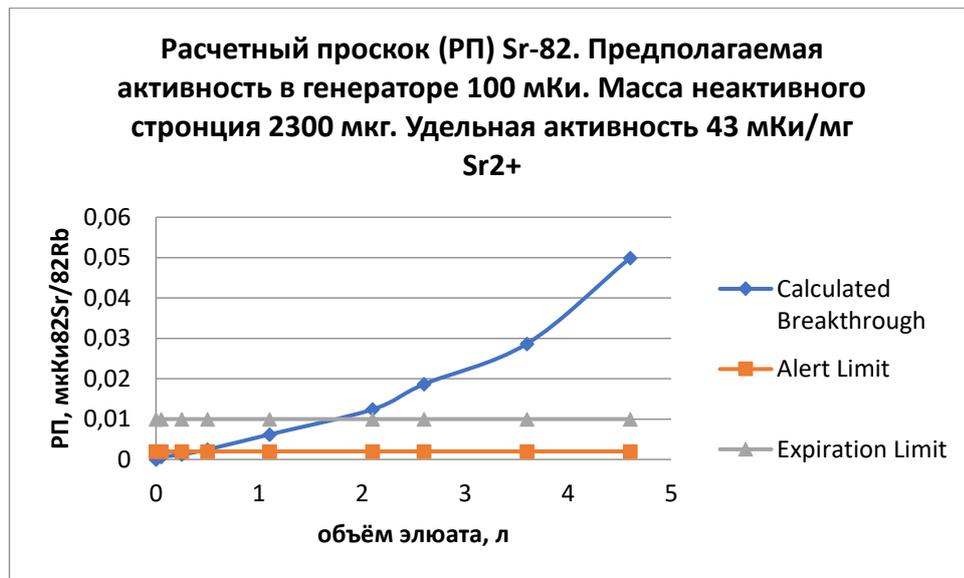


**Рисунок 17.** Проскок стронция-82 в генераторах с различным содержанием неактивного стронция в колонке.

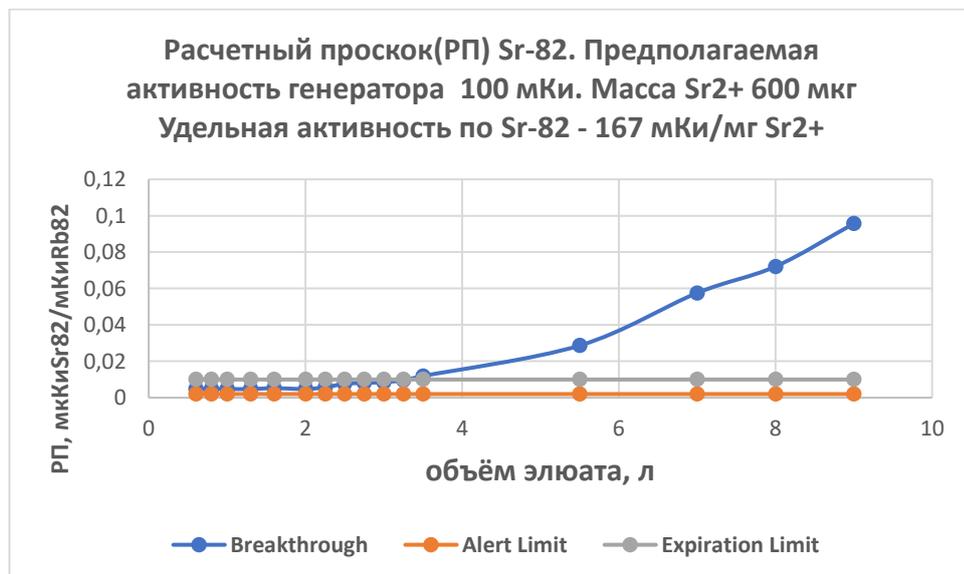
На **рис. 18-19** показаны расчётные значения проскока катионов стронция-82, соотнесённые со значениями Alert Limit (усиление контроля качества элюата) и Expiration Limit (прекращение эксплуатации генератора). Последний используется при определении общего объёма элюата из генератора.



**Рисунок 18.** Расчётный проскок <sup>82</sup>Sr в элюате из генератора с предполагаемой активностью 100 мКи по <sup>82</sup>Sr. Масса неактивного Sr<sup>2+</sup> - 23000 мкг; удельная активность по <sup>82</sup>Sr - 4,3 мКи/мг Sr).



**Рисунок 19.** Расчётный проскок  $^{82}\text{Sr}$  в элюате из генератора с предполагаемой активностью 100 мКи по  $^{82}\text{Sr}$  (масса неактивного Sr 2300 мкг; удельная активность по  $^{82}\text{Sr}$  – 43 мКи/мг Sr).



**Рисунок 20.** Расчётный проскок  $^{82}\text{Sr}$  в элюате из генератора с предполагаемой активностью 100 мКи по  $^{82}\text{Sr}$  (масса неактивного Sr 600 мкг; удельная активность по  $^{82}\text{Sr}$  – 167 мКи/мг  $\text{Sr}^{2+}$ ).

Видно, что наличие на сорбенте в колонке ионов стронция влияет на расчетный проскок радиоактивного стронция-82 в элюате, а также на величину общего объема элюата до достижения Alert Limit: объем элюата увеличивается с уменьшением количества стронция на сорбенте (или с увеличением удельной активности по стронцию) с <0,25 л (23000 мкг; 4,3 мКи/мл) до ~3,5 л (600 мкг; 167 мКи/мл).

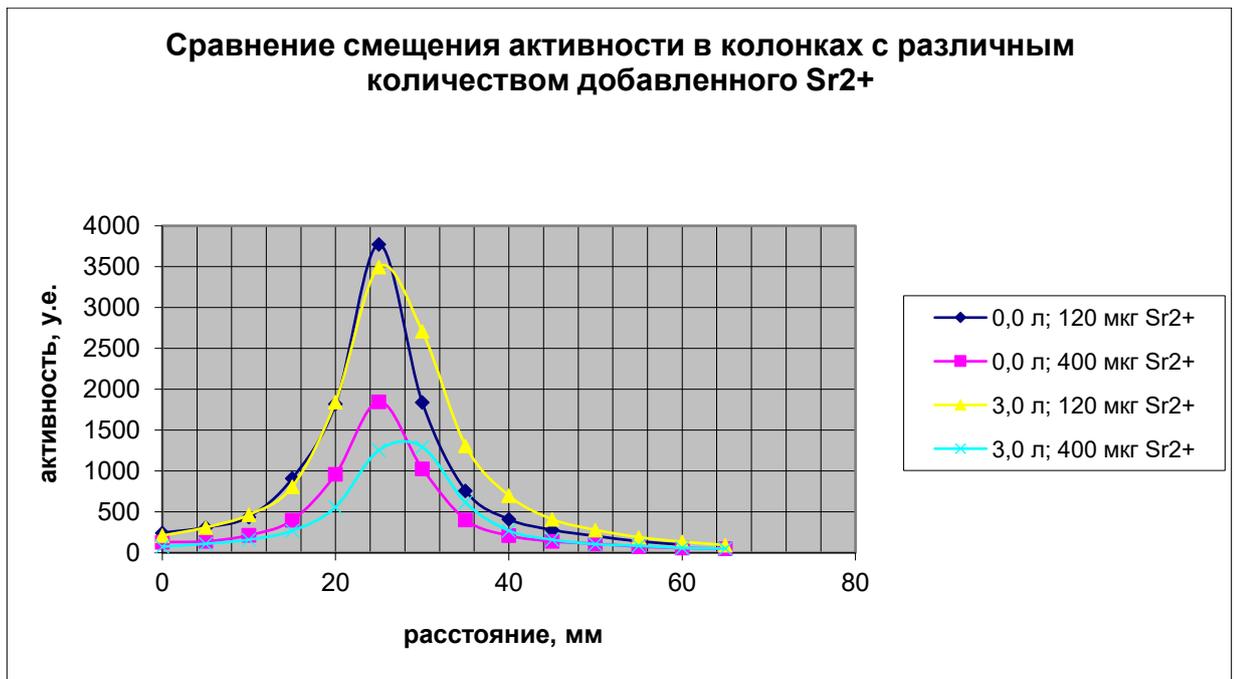
Поскольку многие двухзарядные катионы хорошо сорбируются сорбентом генератора рубидия-82, можно предполагать, что для изготовления генераторов с общим объемом элюата не менее 15 л, следует использовать радиоактивное сырьё с суммарной массой примесных двухзарядных катионов значительно меньше 600 мкг для колонки с объемом 1,6 мл.

Ионная ёмкость сорбента по  $\text{Sr}^{2+}$  составляет  $\leq 4,5 \cdot 10^{-4}$  мМ/г.

### ***3.2.2. Изучение влияния неактивного стронция на проскок радиоактивного стронция***

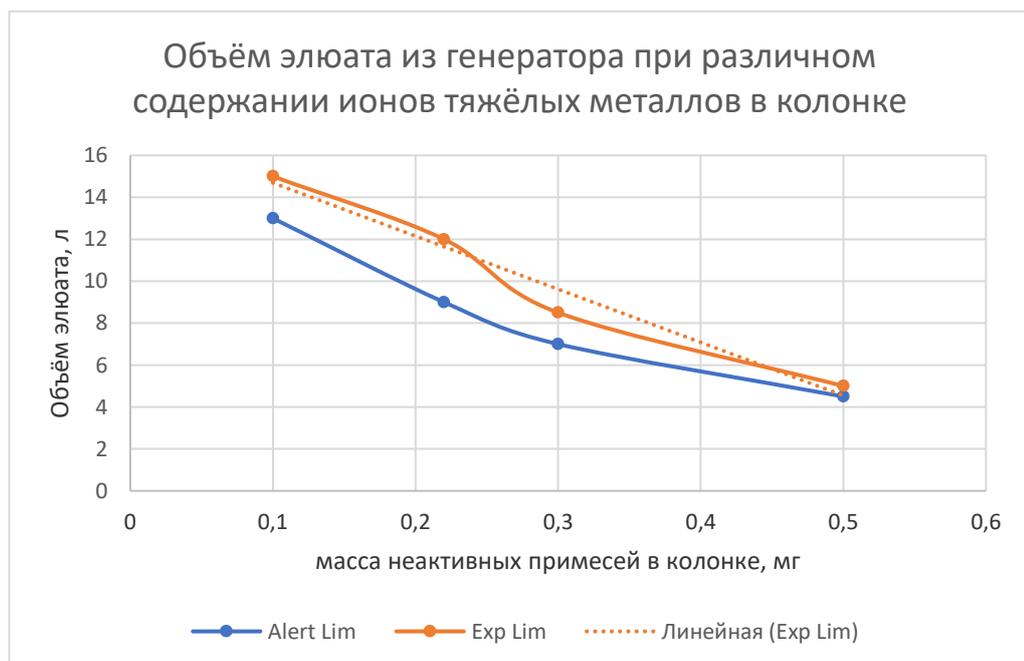
По разработанным в ИЯИ РАН методикам был наработан и выделен радионуклид стронций-82 в виде солянокислого раствора его хлорида, который использовали при изготовлении нескольких стандартных генераторных колонок (активность стронция-82 в каждой колонке ~0,03 мКи каждая; объем колонки 1,6 мл; масса влажного сорбента на основе гидратированного оксида олова ~4 г; длина генераторной колонки 2,7 см). В процессе зарядки генераторных колонок активность (ионы стронция-82) наносилась на сорбент одновременно с носителем (ионы неактивного стронция  $\text{Sr}^{2+}$ ). Масса дополнительно нанесённых на сорбент в колонках ионов неактивного стронция составляла 0,12 мг, 0,2 мг и 0,4 мг.

Для каждой колонки были получены исходные спектры распределения активности в генераторной колонке. Показано, что начальное распределение активности в колонке (положение максимума полосы активности и её полуширина на полувысоте) не зависит от количества носителя на сорбенте в изученном диапазоне их массы, а смещение активности по колонке тем быстрее, чем больше количество катионов стронция на сорбенте в колонке (*Рис. 21*).



**Рисунок 21.** Смещение активности в колонках с различным количеством катионов неактивного стронция на сорбенте в колонке.

Установлено, что общий объём элюата из генератора до наступления проскока радиоактивного стронция тем меньше, чем больше количество катионов неактивного стронция на сорбенте (**Рис. 22**).



**Рисунок 22.** Зависимость общего объёма элюата из генератора от количества катионов неактивного стронция на сорбенте.

### **3.2.3. Химические процессы при формировании элюата из генератора**

Предложена схема химических процессов на границе раздела фаз как в процессе изготовления сорбента (ГДО – 0,1 М NH<sub>4</sub>OH»), так и в процессе элюирования (сорбент – элюент (0,9% NaCl; pH ~6)). Схема удовлетворительно объясняет образование элюата из генератора с требуемым значением pH (6-7,5) при длительном элюировании (общий объём элюента более 45 л). Показано, что ионы тяжёлых металлов, нанесённые на сорбент (масса 0-25 мг) не влияют на формировании pH элюата из генератора. Результаты работы были представлены в виде доклада на конференции. (В.М. Чудаков, Б.Л. Жуйков, «Исследование химических процессов в генераторе Sr-82/Rb-82 на основе гидроксида олова» IX Российская конференция с международным участием «Радиохимия-2018». Сборник тезисов. С. 528).

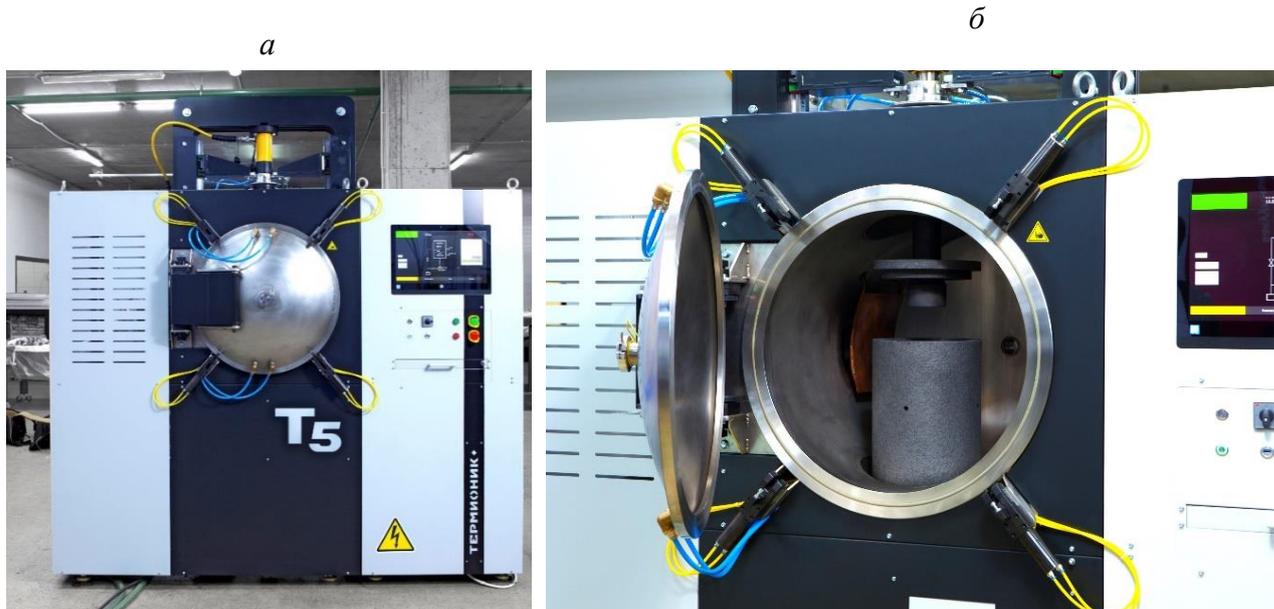
## **3.3. Разработка и совершенствование методов получения и применения $\alpha$ -излучающих радионуклидов для терапии онкологических заболеваний**

### **3.3.1. Усовершенствование способа наработки и извлечения $^{225}\text{Ac}$ и других альфа-излучающих радионуклидов**

#### **3.3.1.1 Изготовление ториевых мишеней в оболочке из металлического ниобия**

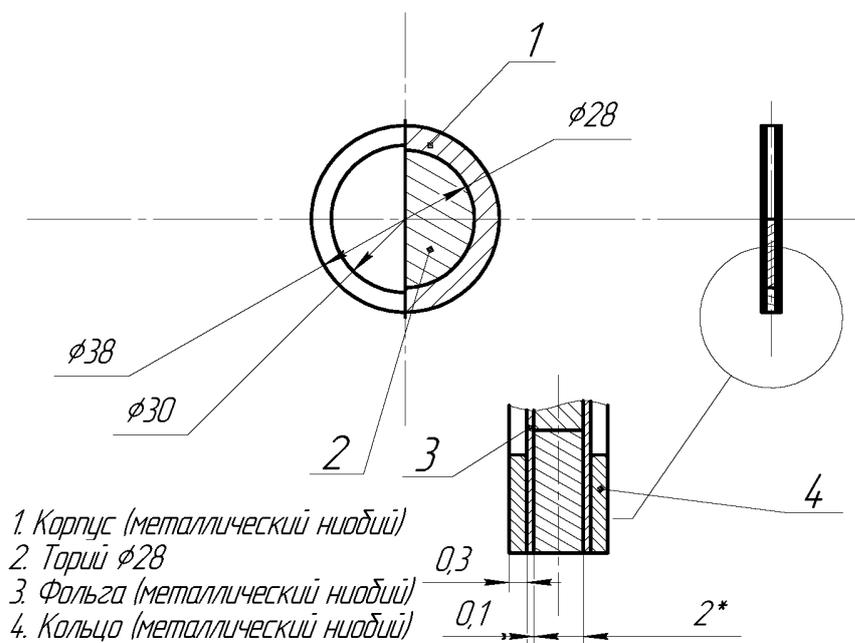
Медицинский альфа-излучающий радионуклид  $^{225}\text{Ac}$  используется для терапии онкологических заболеваний непосредственно или в качестве материнского радионуклида в  $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$  генераторе. Линейный ускоритель ИЯИ РАН обладает возможностями производства  $^{225}\text{Ac}$  в больших количествах, для чего требуются ториевые мишени, выдерживающие ток протонов высокой интенсивности.

Совместно с НПО «Луч» (г. Подольск) и при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Соглашение № 14.621.21.0014 от 28.08.2017) был сооружен, оборудован и испытан производственный участок изготовления ториевых мишеней в оболочке из металлического ниобия с использованием установки диффузионной сварки (*рис. 23*).



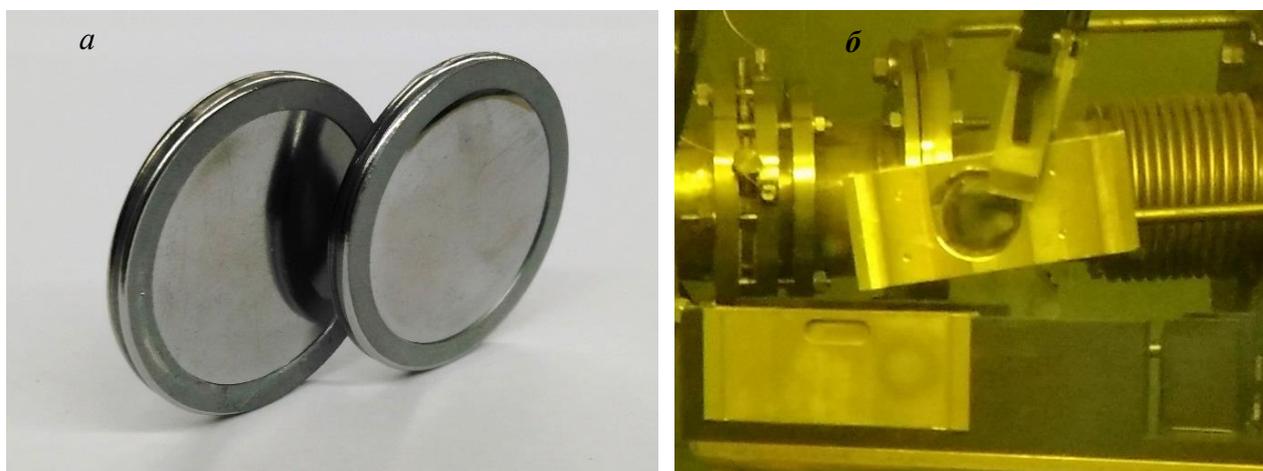
**Рисунок 23.** Установка диффузионной сварки ториевых мишеней: *а* – общий вид; *б* – компрессионный блок.

Ториевая мишень (*рис. 24*) представляет собой диск металлического тория, вставленный в корпус из металлического ниобия. С обеих сторон торий и ниобиевый корпус были экранированы фольгами из металлического ниобия. Для улучшения теплоотвода от мишени при облучении, фольги по всей поверхности герметично приварены с помощью диффузионной сварки. К корпусу мишени с обеих сторон приварены кольца из металлического ниобия для усиления ее механической прочности.



**Рисунок 24.** Ториевая мишень в оболочке из металлического ниобия.

Изготовлены и облучены пробные образцы Th мишеней в Nb оболочке (*рис. 25*).



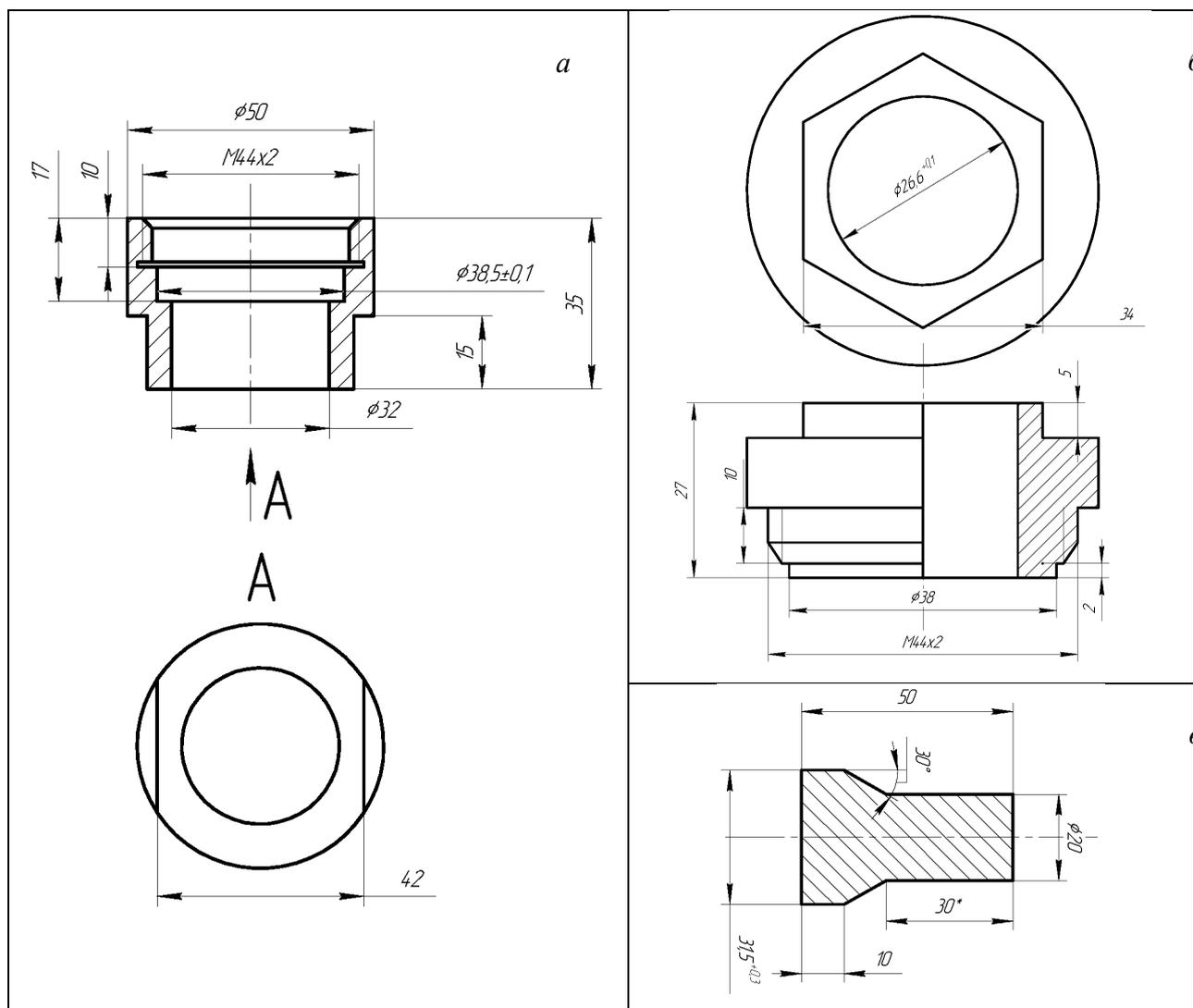
**Рисунок 25.** Пробные образцы Th мишеней в Nb оболочке: *а* – до облучения; *б* – после облучения.

### 3.3.1.2. Процедура вскрытия облученной мишени

Стадия 1: механическое отделение тория от основной части оболочки

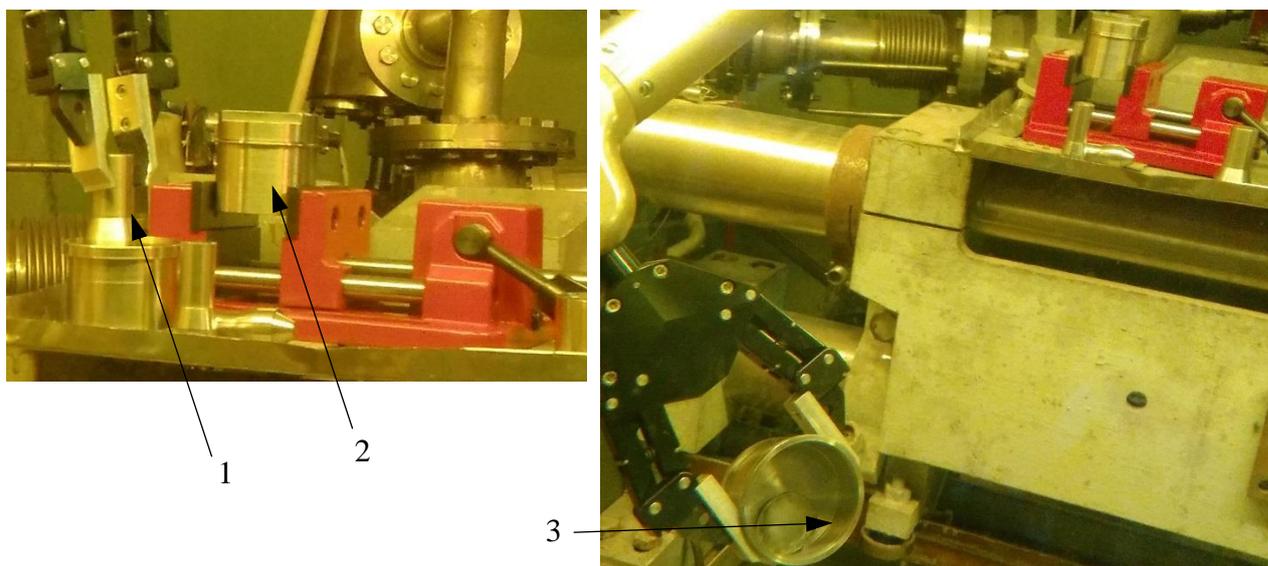
Разработана и испытана процедура вскрытия облученной Th мишени в Nb оболочке, состоящая из двух стадий. На первой стадии диск металлического тория

выдавливали из корпуса ниобиевой оболочки с помощью прессы и специального устройства, состоящего из стакана, крышки, пуансонов диаметром 26.6 и 31.5 мм и кольца (рис. 26), изготовленных из нержавеющей стали 18Х12Н10Т.



**Рисунок 26.** Основные детали устройства для выдавливания Th из Nb оболочки: *a* – стакан; *б* – крышка; *в* – пуансон.

Испытания проводили в «горячей» камере на стенде облучения мишеней ИЯИ РАН. Мишень помещали в стакан, закрепляли его в тисках и закручивали крышку. Затем устанавливали стакан в кювете под прессом и с помощью пуансона выдавливали облученный торий из корпуса оболочки мишени (рис. 27).



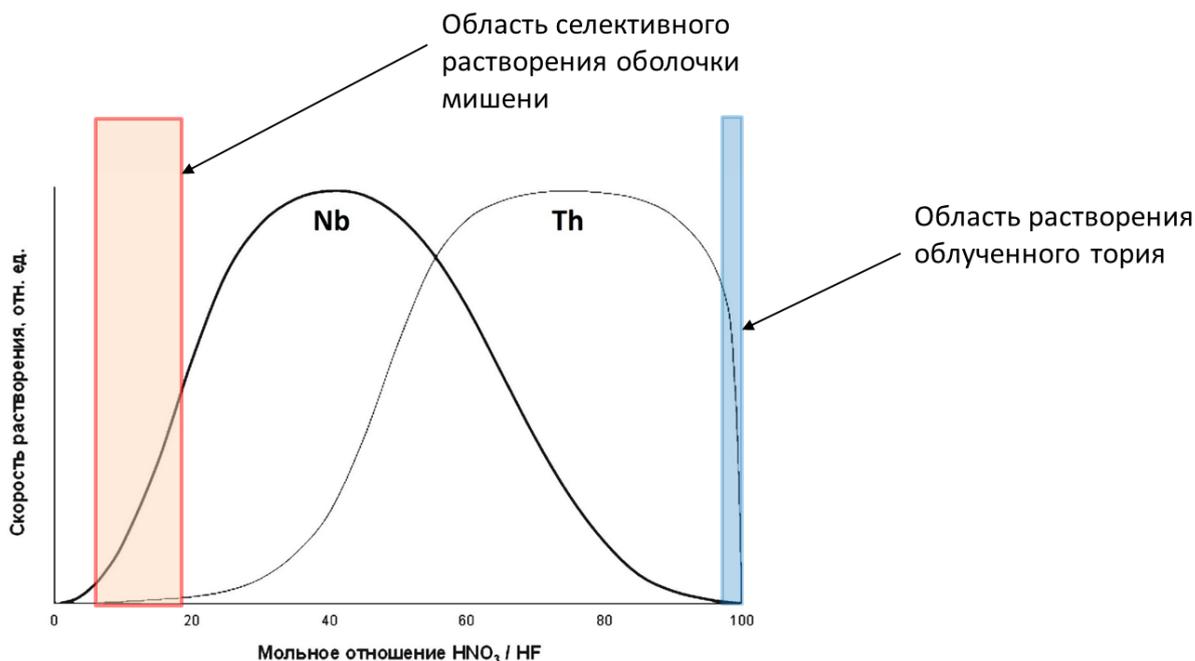
**Рисунок 27.** Стадия механического отделения облученного Th от корпуса Nb оболочки. Слева – Th мишень, помещенная в стакан и подготовленная к выдавливанию; справа – Th, отделенный от корпуса Nb оболочки. 1 – пуансон, 2 – стакан с Th мишенью, 3 – отделенный Th.

При использовании диффузионной сварки в процессе изготовления Th мишени, после механического вскрытия мишени диск тория остается покрыт приваренными к нему тонкими ниобиевыми фольгами (входное и выходное окна), которые необходимо удалить.

### 3.3.1.3. Процедура вскрытия облученной мишени

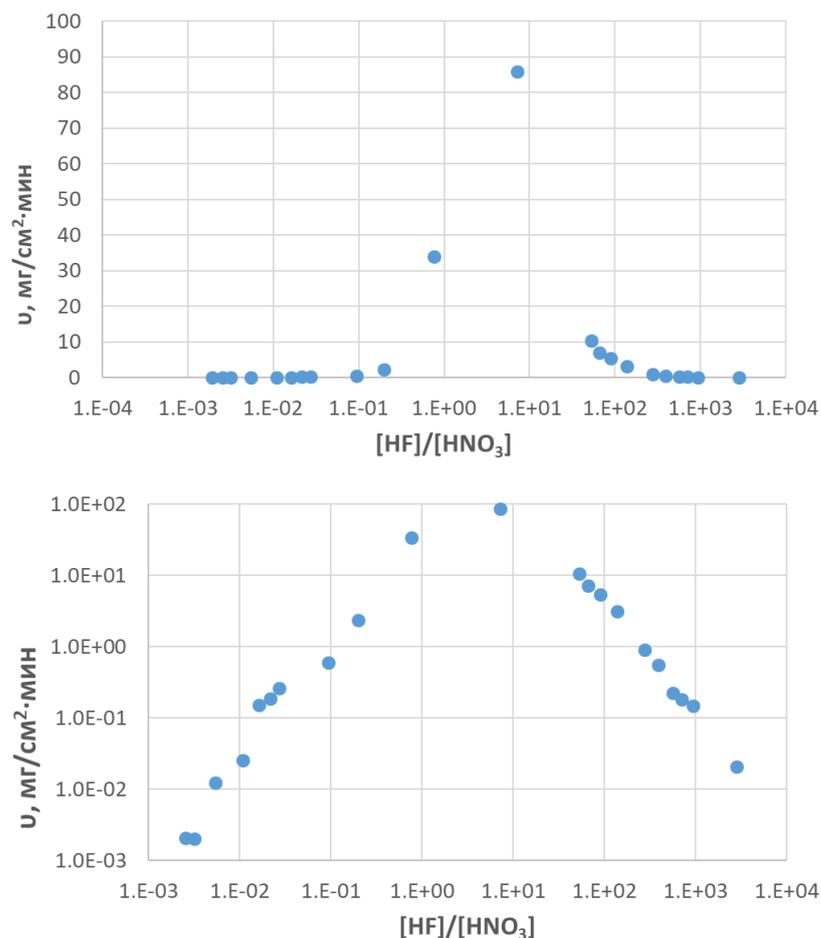
#### Стадия 2: раздельное растворение оставшихся частей Nb оболочки и тория

Разработана методика селективного растворения Th и Nb в смешанных растворах азотной и плавиковой кислот. В результате предварительных экспериментов было установлено (*рис. 28*), что в концентрированной плавиковой кислоте, с добавлением небольших количеств азотной, преимущественно растворяется ниобий, при повышении концентрации азотной кислоты в растворе – оба металла. Для оптимизации условий химической стадии вскрытия мишени была изучена зависимость скорости растворения ниобия от концентраций плавиковой и азотной кислот в растворе.



**Рисунок 28.** Схема зависимости скорости растворения тория (материал мишени) и ниобия (материал оболочки) от концентрации фтороводородной и азотной кислот в их смеси в процессе химического вскрытия облученной мишени.

Эксперименты проводили следующим образом: в различных пропорциях смешивали концентрированные растворы азотной (15,7 М) и плавиковой (28 М), получая раствор объемом 10 мл. В раствор погружали кусочек ниобиевой фольги  $5 \times 5 \times 0,1$  мм<sup>3</sup> и перемешивали при комнатной температуре ( $22 \pm 1$  °С). По истечению времени, за которое изменение массы фольги превышает 10%, но при этом протравливания не происходит, т.е. площадь почти не изменяется, фольгу извлекали, высушивали и взвешивали. Время, необходимое для растворения, определяли эмпирически. Полученные таким образом результаты представлены на *рисунке 29* в виде зависимости скорости растворения ниобия (мг/см<sup>2</sup>·мин) от мольного отношения концентрации плавиковой и азотной кислоты. В двойных логарифмических координатах зависимость может быть аппроксимирована двумя прямыми.



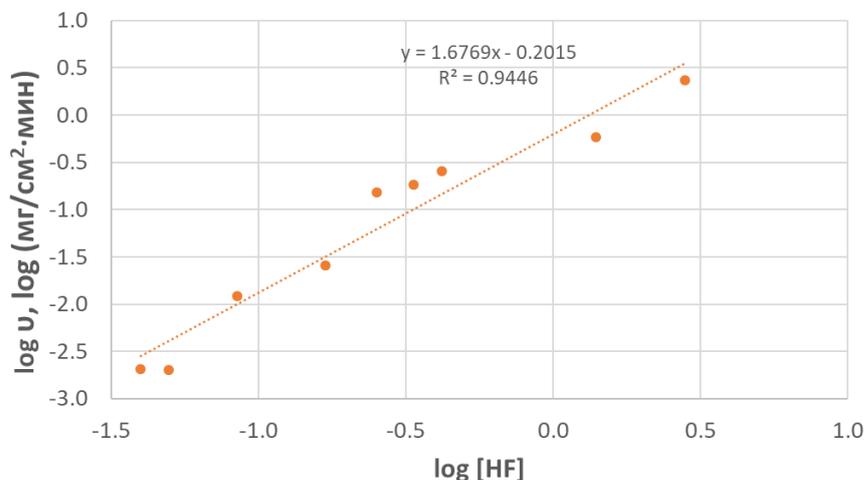
**Рисунок 29.** Зависимость скорости растворения ниобия в смеси фтороводородной и азотной кислот от мольного отношения их концентраций.

При этом левая часть графика, где концентрация плавиковой кислоты мала, а концентрацию азотной можно считать постоянной ( $15,6 \pm 0,1$  М), может быть представлена в виде зависимости логарифма скорости растворения ниобия ( $\text{мг}/\text{см}^2 \cdot \text{мин}$ ) от логарифма концентрации плавиковой кислоты (*рис. 30*). При аппроксимации такой зависимости прямой тангенс угла ее наклона будет равен формальному порядку реакции по плавиковой кислоте (1,68).

Согласно литературным данным, (Aspart A., Antoine C. Z. Study of the chemical behavior of hydrofluoric, nitric and sulfuric acids mixtures applied to niobium polishing //Applied surface science. – 2004. – Т. 227. – №. 1-4. – С. 17-29), азотная кислота окисляет ниобий до степени окисления +5, а в качестве промежуточного продукта образуется оксид ниобия (V), который в присутствии воды медленно переходит в ниобиевые кислоты различного состава (уравнение 1). Образующаяся тонкая пленка оксида-ниобиевых кислот препятствует дальнейшему растворению металла.



(1)



**Рисунок 30.** Зависимость логарифма скорости растворения ниобия в смеси кислот от логарифма концентрации плавиковой кислоты.

В присутствии HF образующийся оксид ниобия быстро переходит в оксофториды и фторниобиевые кислоты в зависимости от концентрации плавиковой кислоты. Так, например, в исследуемых условиях, пользуясь полученным формальным порядком по плавиковой кислоте 1,67 можно записать формальное уравнение 2.

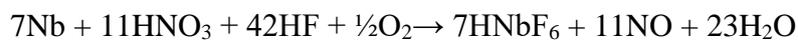


(2)

Без азотной кислоты HF растворяет оксид ниобия, тонкий слой которого всегда присутствует на поверхности ниобия, и реакция замедляется за отсутствием окислителя. На *рисунке 31* представлена правая часть графика (*рис. 29*), где концентрация азотной кислоты мала, а концентрацию плавиковой можно считать постоянной ( $27,6 \pm 0,4$  М), в виде зависимости логарифма скорости растворения ниобия ( $\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{мин}$ ) от логарифма концентрации азотной кислоты. При аппроксимации такой зависимости прямой тангенс угла ее наклона будет равен формальному порядку реакции по азотной кислоте (1,57).

При условии избытка плавиковой кислоты лимитирующей стадией будет окисление ниобия, а продуктами растворения будут фторниобиевые кислоты. Так, например, в исследуемых условиях, пользуясь полученным формальным порядком по азотной кислоте 1,57 можно записать формальное уравнение 3, где помимо азотной

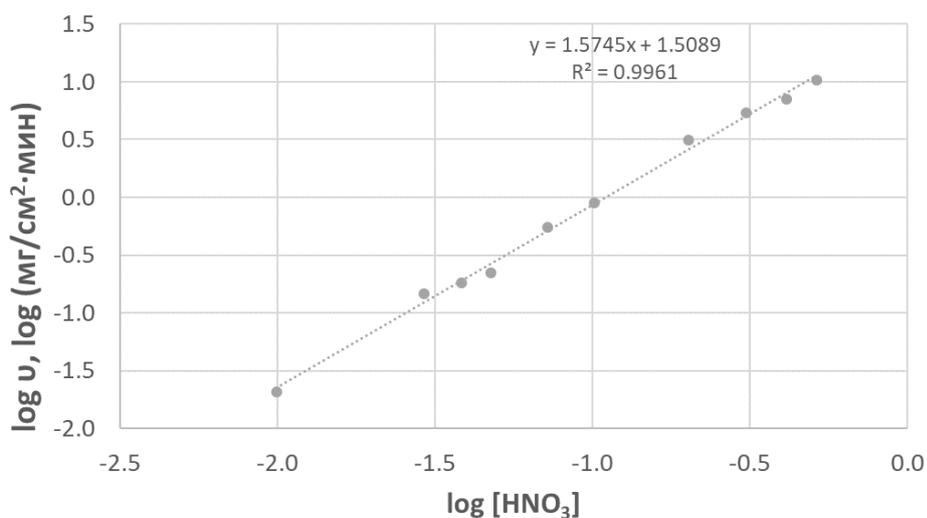
кислоты окислителем выступает кислород воздуха, а образующаяся гексафторниобиевая кислота, в растворе концентрированной HF переходит в гептафторниобиевую кислоту (уравнение 4).



(3)



(4)

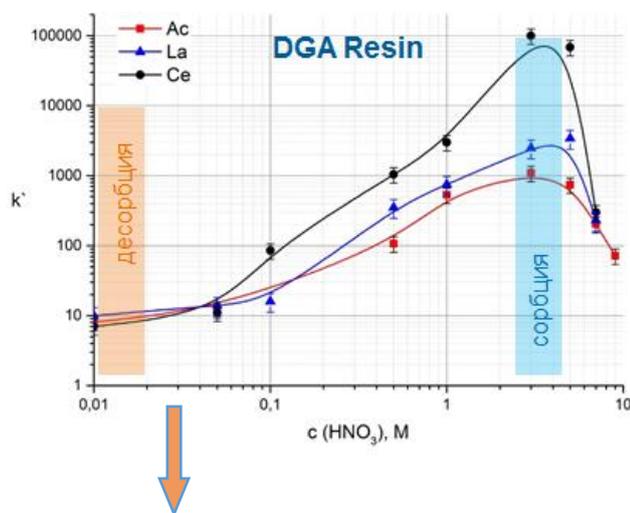


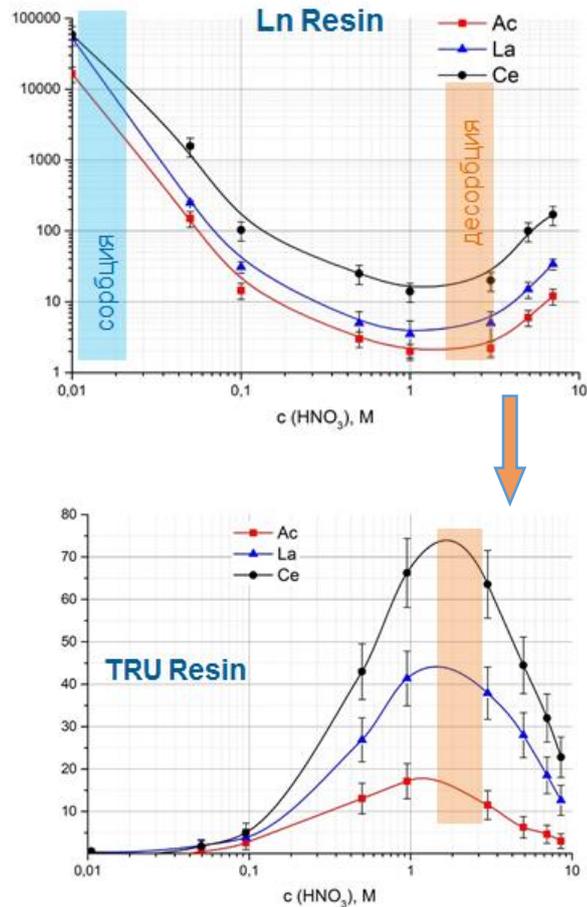
**Рисунок 31.** Зависимость логарифма скорости растворения ниобия в смеси кислот от логарифма концентрации азотной кислоты.

В результате проведенных экспериментов были получены количественные данные, характеризующие скорость растворения оболочки ториевой мишени в смеси концентрированной азотной и плавиковой кислот в зависимости от их соотношения. Таким образом, оставшиеся после механического вскрытия Th мишени Nb фольги селективно растворяли в смеси 20-28 М HF + 0.5-1.5 М HNO<sub>3</sub>, при этом раствор нагревали до 50-110 °С. В этих условиях торий пассивируется, покрываясь слоем нерастворимого фторида ThF<sub>4</sub>, и практически не растворяется. После полного растворения ниобия торий переносили в 6-7 М азотную кислоту и растворяли с добавлением каталитических количеств (4·10<sup>-4</sup> М) плавиковой кислоты.

### 3.3.1.4. Совершенствование стадии хроматографической очистки выделяемого $^{225}\text{Ac}$

Согласно разработанному ранее способу выделения  $^{225}\text{Ac}$  из облученной мишени, растворенный торий экстрагируют раствором ди-2-этилгексилфосфорной кислоты в толуоле.  $^{225}\text{Ac}$ , остающийся в водной фазе, концентрируют вместе с фракцией редкоземельных элементов (РЗЭ) на экстракционно-хроматографической смоле DGA Resin (экстрагент – N,N,N',N'-тетра-н-октилдигликольамид, TrisKem Int.), очищают и десорбируют раствором 0.01 М  $\text{HNO}_3$ . Затем десорбат упаривают, растворяют в 3 М  $\text{HNO}_3$  и проводят финишное разделение  $^{225}\text{Ac}$  и РЗЭ на смоле TRU Resin (экстрагент – раствор октилфенил-N,N-ди-изобутил-карбамоилфосфиноксида в трибутилфосфате, TrisKem Int.). Упаривание десорбата DGA Resin и последующее растворение в небольшом (2-3 мл) объеме раствора 3 М  $\text{HNO}_3$  неудобно для аккуратного выполнения в условиях горячей камеры. Поэтому в схеме «DGA Resin – Выпаривание – TRU Resin» выпаривание заменили дополнительной стадией хроматографической очистки, позволяющей одновременно улучшить радионуклидную чистоту конечного продукта: «DGA Resin – Ln Resin – TRU Resin». При этом был реализован принцип сквозного протекания растворов: раствор, вытекающий из одного сорбента, служил входящим раствором для следующего сорбента (*рис. 32*).

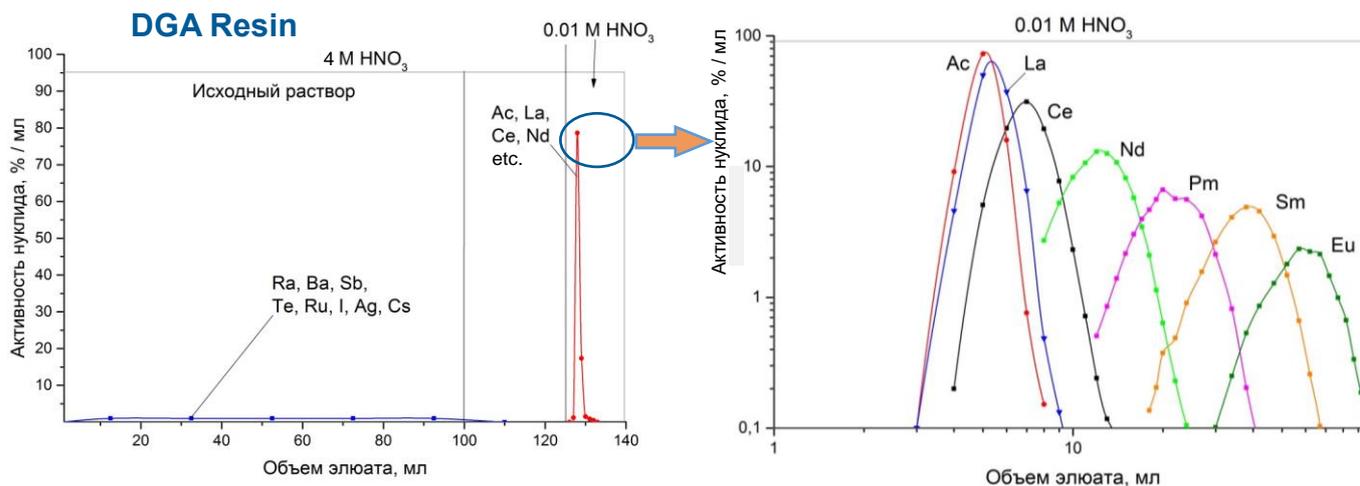




**Рисунок 32.** Иллюстрация принципа сквозной хроматографической очистки на графиках зависимости коэффициента удерживания  $k'$  от концентрации азотной кислоты.

На основе анализа коэффициентов удерживания  $k'$  актиния и двух наиболее близких к нему по свойствам РЗЭ – лантана и церия на смолах DGA Resin, Ln Resin и TRU Resin предложено загружать водную фазу (раствор 4-5 М  $\text{HNO}_3$ ) сразу после экстракции Th на DGA Resin, где происходит сорбция актиния и РЗЭ. После отделения большинства примесных радионуклидов эту фракцию смывают 0.01 М раствором азотной кислоты и элюат тут же загружают на Ln Resin, где при этих концентрациях происходит сорбция этой фракции и более глубокая очистка от радиоактивных примесей. Наконец, раствор 3 М  $\text{HNO}_3$ , десорбирующий фракцию актиния и РЗЭ с Ln Resin, поступает на TRU Resin, где происходит окончательное разделение.

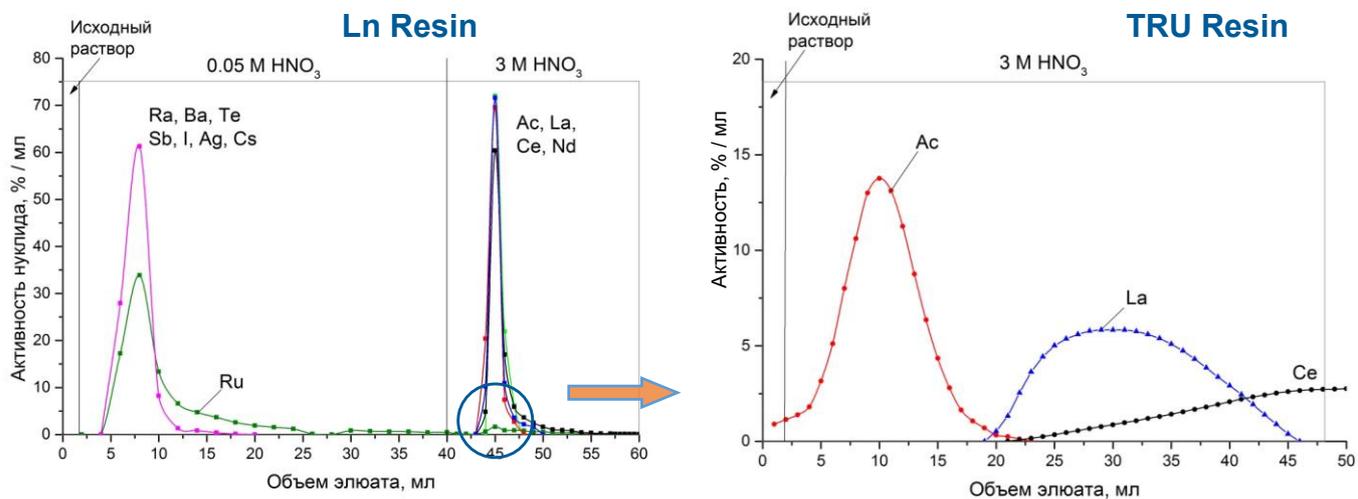
Для испытания усовершенствованной процедуры выделения  $^{225}\text{Ac}$  были изготовлены и облучены на ускорителе ИЯИ РАН две ториевые мишени: 1) ЕОВ 29.03.18, интегральный ток протонов 2.5 мкА·ч; 2) ЕОВ 10.11.18, 5.8 мкА·ч. Результаты реализации "сквозного" принципа при переработке облученных ториевых мишеней представлены на **рисунках 33 и 34.**



**Рисунок 33.** Концентрирование фракции актиния и РЗЭ на смоле DGA Resin.

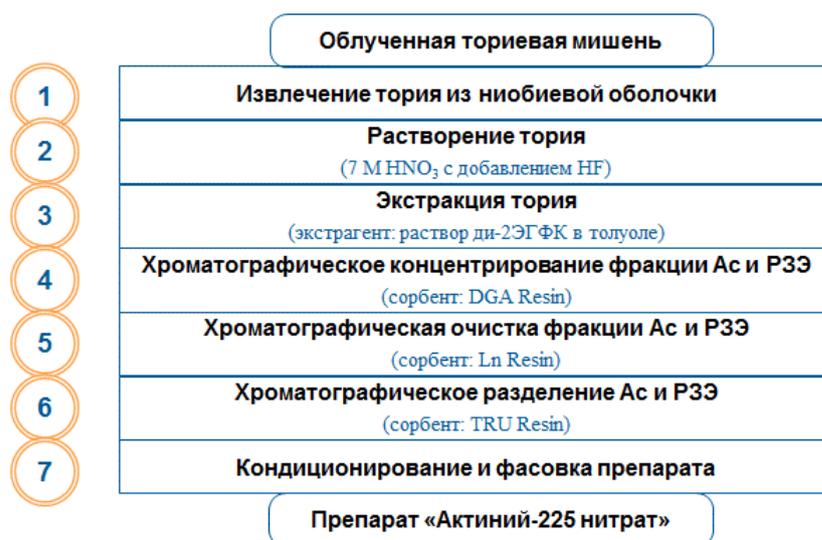
В вытекающем из DGA Resin элюате исходного раствора (4 М HNO<sub>3</sub>), т.е. водной фазы после экстракции Th, содержатся одно- и двухвалентные ионы и большая часть остальных примесных радионуклидов, а актиний и РЗЭ удерживаются. При смене среды на 0.01 М раствор азотной кислоты эта фракция вымывается. Была получена подробная хроматограмма десорбции (правый график *рисунка 33*), на которой видны плохо разделяющиеся пики редкоземельных элементов, выходящих по очереди в соответствии с уменьшением ионного радиуса.

Фракцию десорбата, содержащую радиоизотопы Ac, La, Ce, Nd загружали непосредственно на Ln Resin (*рис. 34*).



**Рисунок 34.** Очистка и разделение актиния и РЗЭ на смолах Ln Resin и TRU Resin.

Во время промывки удерживаемой на Ln Resin фракции актиния и РЗЭ происходит глубокая очистка от остатков примесных химически лабильных радионуклидов Ru, I, Te, Sb и Ag. При смене среды на 3 М HNO<sub>3</sub> узким пиком выходили актиний и оставшиеся РЗЭ, причем вытекающий раствор сразу загружали на TRU Resin (правый график *рисунка 34*) и выделяли чистую актиниевую фракцию. В результате содержание примесей Ru, I, Te, Sb и Ag в конечном продукте было снижено в несколько раз. Радионуклидная чистота продукта <sup>225</sup>Ac, полученного с химическим выходом 87±7%, составила > 99.9%. Усовершенствованная схема (*рис. 35*) может быть автоматизирована на основе стандартных, промышленно выпускаемых хроматографических картриджей, что удобно для реализации процедуры выделения <sup>225</sup>Ac в условиях «горячих» камер.



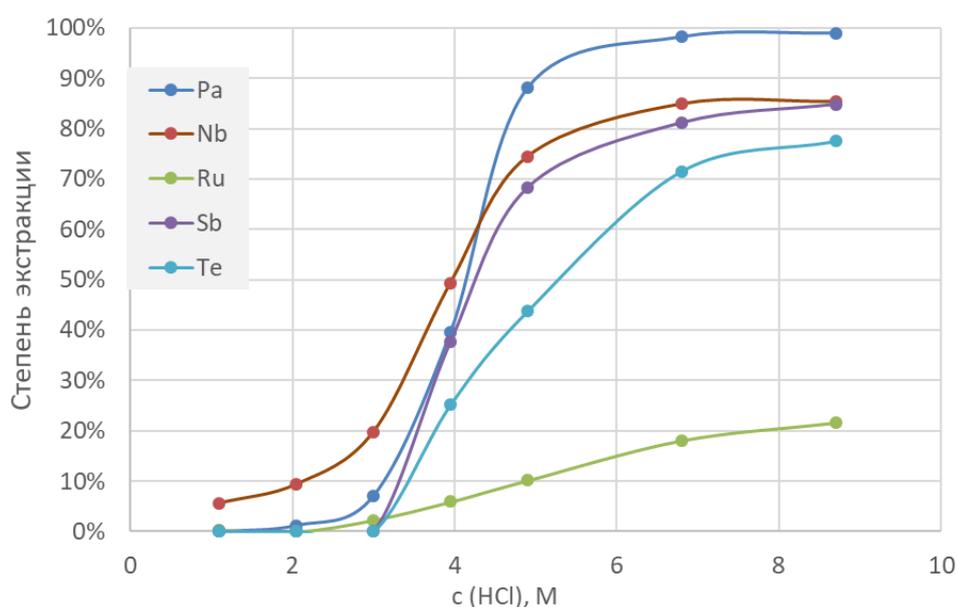
**Рисунок 35.** Усовершенствованная схема извлечения <sup>225</sup>Ac из облученной Th мишени.

### 3.3.1.5. Извлечение <sup>230</sup>Pa и сопутствующих радионуклидов раствором n-октанола из исходного раствора облученного тория

Линейный ускоритель ИЯИ РАН обладает возможностями производства в больших количествах альфа-излучающих радионуклидов, потенциально применимых в ядерной медицине. Наряду с актинием-225 возможна наработка другого радионуклида – протактиния-230 (<sup>230</sup>Pa). Около 8% <sup>230</sup>Pa распадается в изотоп урана <sup>230</sup>U (20,8 дн.), который является материнским радионуклидом в генераторной паре <sup>230</sup>U / <sup>226</sup>Th (31 мин.),

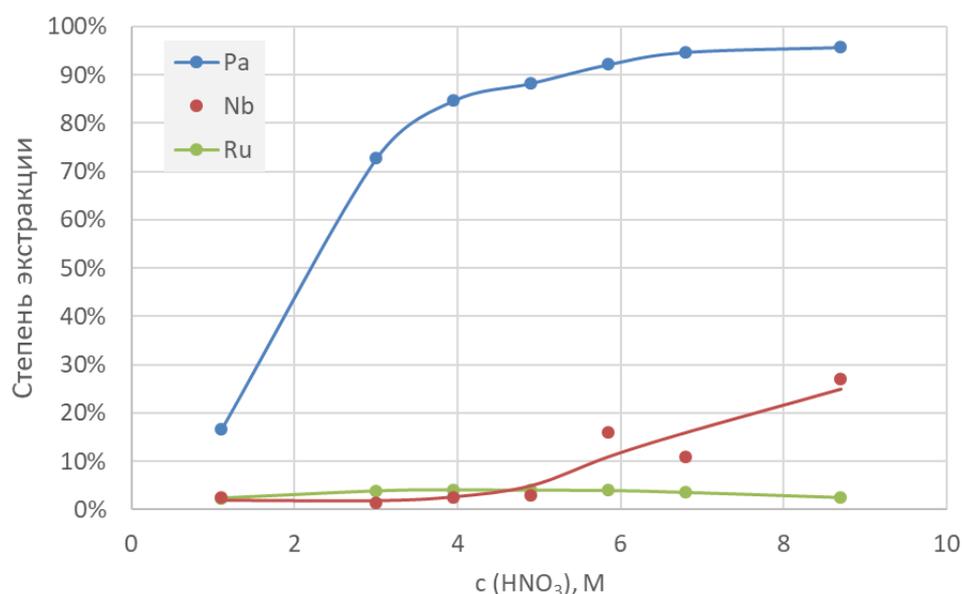
причем последний порождает быструю цепочку распадов с вылетом четырех альфа-частиц.

Изучена экстракция протаكتиния из растворов тория, облученного протонами, из соляной и азотной кислот различных концентраций растворами октанола-1 в тридекане. Экстракцию проводили в течение 30 минут, расслаивание фаз длилось приблизительно 15 мин. В органическую фазу из солянокислых растворов протактиний переходит с высокой эффективностью (> 98 %) при концентрации кислоты более 7 М. В этих условиях помимо Pa экстрагировались Sb, Nb, Te и Ru (*рис. 36*).



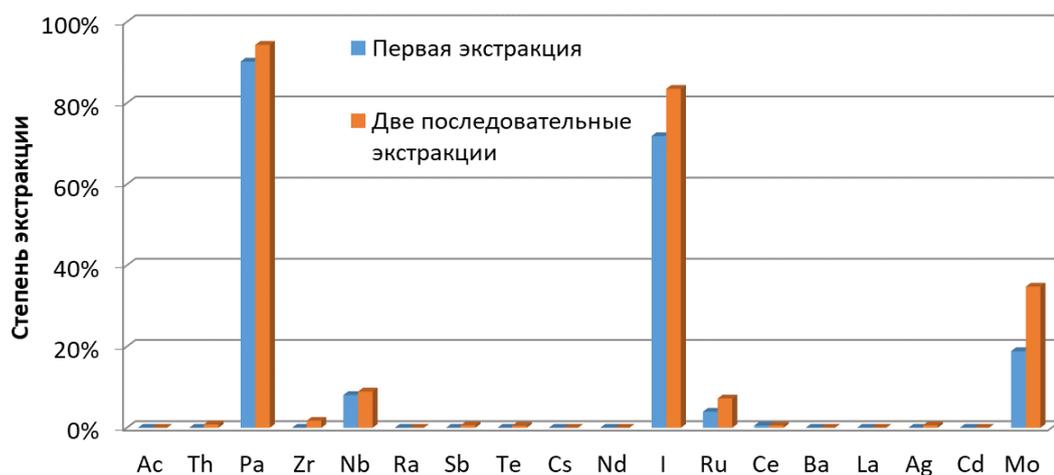
**Рисунок 36.** Зависимость степени экстракции продуктов облучения тория октанолом-1 (1:1 в тридекане) от концентрации соляной кислоты.

Из азотнокислых растворов наблюдается более чистая экстракция Pa, при концентрации кислоты более 6 М в органическую фазу переходит более 90% протактиния. В этих условиях помимо Pa частично экстрагировались лишь Nb и Ru (*рис. 37*).



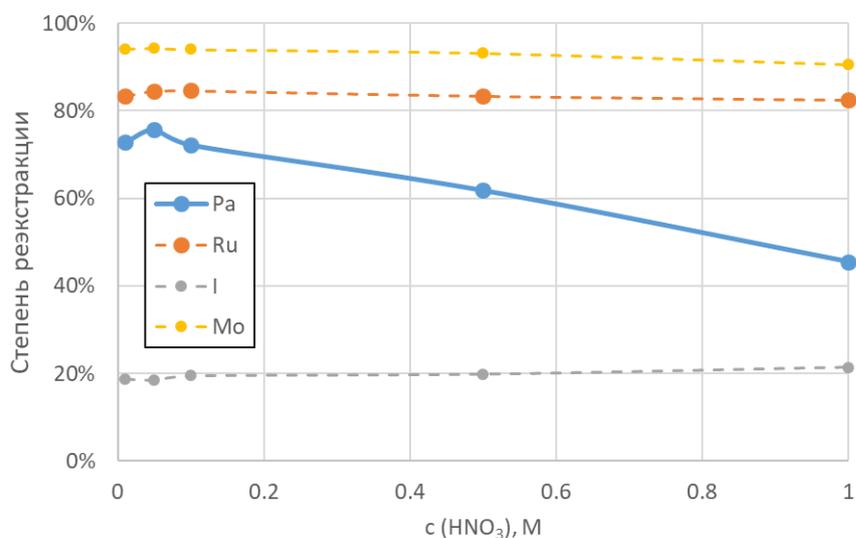
**Рисунок 37.** Зависимость степени экстракции продуктов облучения тория октанолом-1 (1:1 в тридекане) от концентрации азотной кислоты.

Полученные результаты были использованы для выделения протаكتиния из раствора тория (исходная масса Th 7,92г), облученного 10.11.18. Согласно разработанной методике облученный торий растворили в 100 мл 7 М HNO<sub>3</sub> с добавлением HF (0,3 мл 2 М р-ра) при нагревании ниже температуры кипения раствора. Полученный раствор довели до объема 150 мл добавлением 4 М HNO<sub>3</sub>. Для выделения протактиния использовали треть полученного раствора (50 мл). Провели две последовательные экстракции равным объемом раствора октанола-1 в тридекане (1:1 по объему, органику предварительно насыщали равным объемом 8 М HNO<sub>3</sub>). На **рисунке 38** представлена полученная степень экстракции протактиния и прочих продуктов облучения тория протонами. За две последовательные экстракции более 94% Pa переходит в органическую фазу. Также, помимо протактиния, с меньшей эффективностью экстрагируются йод, молибден, рутений, ниобий и следы циркония. Молибден является короткоживущим продуктом облучения и практически полностью распадается за время накопления U-230 из Pa. После двукратной экстракции протактиния из водной фазы, содержащей макроколичества тория, проводили выделение Ac-225 по разработанной ранее процедуре. Было показано, что предварительная стадия отделения Pa не влияет ни на общий химический выход Ac-225, ни на его радионуклидную чистоту.



**Рисунок 38.** Степень экстракции продуктов облучения тория октанолем-1 (1:1 в тридекане) при одной и двух последовательных экстракциях из 6М азотнокислого раствора.

Исследована реэкстракция протактиния из полученных органических растворов (октанол-1 в тридекане) разбавленными растворами азотной кислоты различных концентраций. Реэкстракцию проводили в течение 30 минут, расслаивание фаз длилось приблизительно 15 мин. Реэкстракция протактиния 0,01-0,1 М растворами составляет  $73 \pm 3\%$  и падает с увеличением концентрации азотной кислоты. В этих условиях помимо Pa реэкстрагировались Ru, Mo, I (*рис. 39*), а также практически количественно Nb и Zr (не показаны на графике).



**Рисунок 39.** Зависимость степени реэкстракции продуктов облучения тория азотнокислыми растворами из октанола-1 (1:1 в тридекане) от концентрации азотной кислоты.

Из органической фазы, полученной в результате первой экстракции протактиния из раствора облученной ториевой мишени, провели двукратную реэкстракцию равным объемом 0,05 М азотной кислоты. Степень извлечения Pa составила 73% и 78%, соответственно. За две реэкстракции в водную фазу перешло 94% Pa, а также Ru, Mo, I и Nb.

В полученном растворе после выделения Pa происходит накопление U-230, дочернего продукта его распада. Далее планируется разработка Pa-230/U-230/Th-226 генератора, позволяющего периодически выделять из полученного реэкстракта пригодный для медицинского использования альфа-эмиттер Th-226.

Эти работы в дальнейшем планируется проводить совместно с французским национальным центром ARRONAX в соответствии с новым соглашением с ИЯИ РАН, подписанным 15 мая 2018 г.

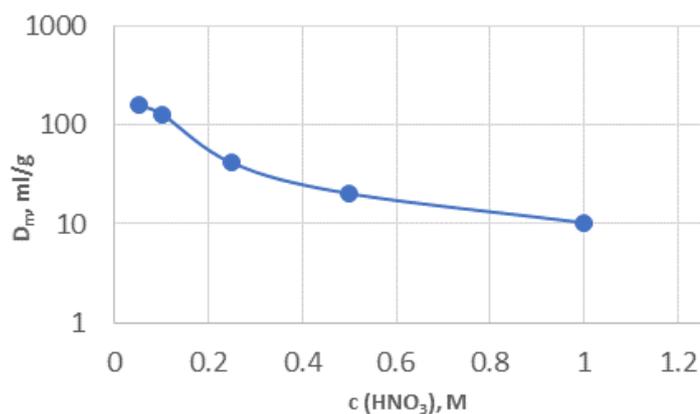
### **3.3.2. Разработка генераторных схем разделения $^{225}\text{Ac}$ и $^{213}\text{Bi}$ с использованием неорганических сорбентов**

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 улучшению разработанных прототипов генераторных схем разделения  $^{225}\text{Ac}$  и  $^{213}\text{Bi}$  на основе неорганических сорбентов.

#### **3.3.2.1. Усовершенствование обратного $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ генератора**

Разделение радионуклидов  $^{225}\text{Ac}$  и  $^{213}\text{Bi}$  по схеме «обратного генератора» было предложено проводить с помощью неорганического сорбента Т-39 (950°C) с размером гранул 63-80 мкм.

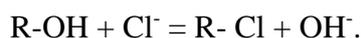
Определены зависимость массовых коэффициентов удерживания  $^{213}\text{Bi}$  на указанном сорбенте от концентрации азотнокислого раствора (*рис. 40*). С увеличением содержания кислоты сорбция висмута уменьшается. Из 0,1 М раствора она превышает  $10^2$  мг/мл.



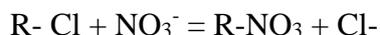
**Рисунок 40.** Сорбция Bi-207 сорбентом марки Т-39 (950) с размером сферических гранул 65-80 мкм в зависимости от концентрации азотной кислоты.  $m_c=0,05$  г,  $V_p=5$  мл.

### 3.3.2.1.1. Обеспечение стабильности эффективности элюирования $^{213}\text{Bi}$

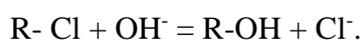
В результате проведенных ранее (Отчет ЛРИК за 2017 г.) экспериментов установлено, что при достаточно высокой первоначальной эффективности генератора (>95%), выход висмута линейно падает с каждым проведенным элюированием. После 25 элюирований эффективность падает примерно в 2 раза. Наиболее вероятной 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 HNO<sub>3</sub> реакция



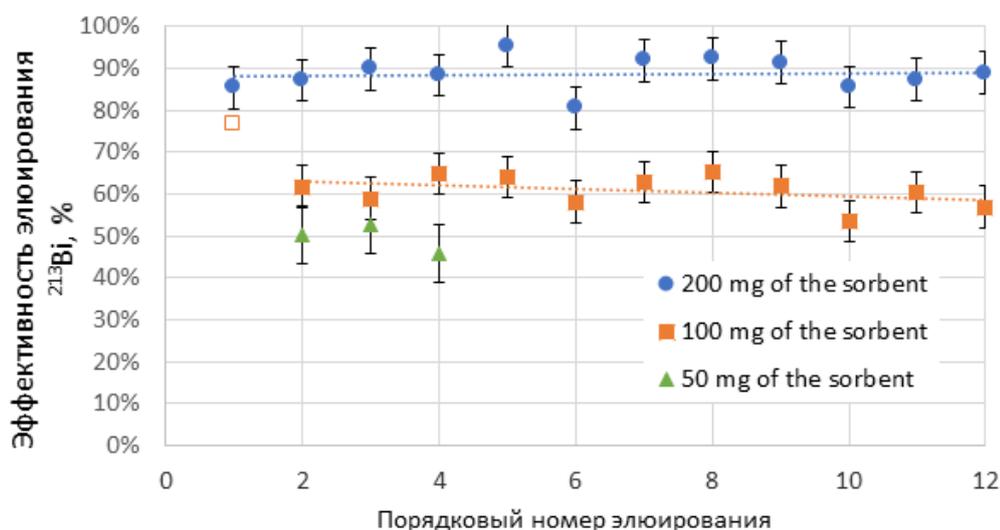
существенно сдвинута влево из-за более высокой прочности связи хлорид-иона с цирконием по сравнению с прочностью связи нитрат-иона. В результате от цикла к циклу в растворе актиния концентрация хлорид-иона постепенно увеличивается, а, следовательно, увеличивается и закомплексованность висмута хлорид-ионами, что и приводит к понижению его выхода в цикле сорбция-десорбция. Для устранения влияния хлорид-ионов введена дополнительная стадия перевода сорбента после десорбции в OH-форму слабым раствором аммиака в соответствии с реакцией



Для тестирования новой схемы Ас-225/Вi-213 генератора провели следующие эксперименты:

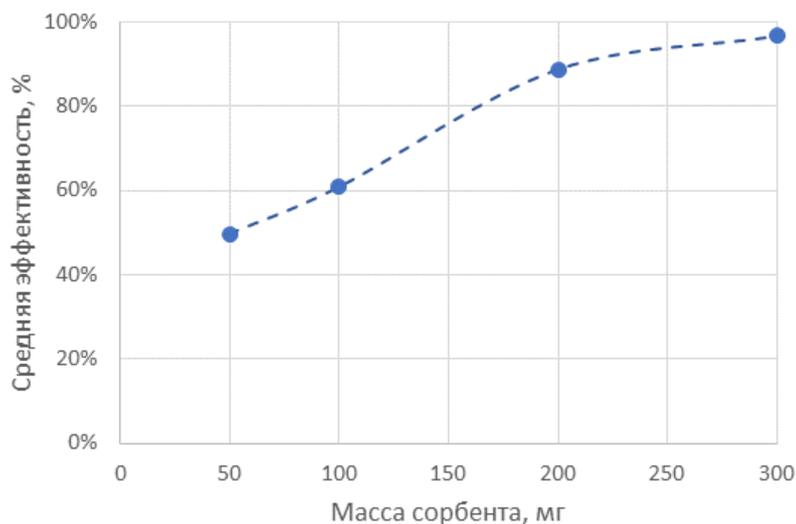
1. Подготовили колонки с различной навеской сорбента Т-39 (50-200 мг). Сорбент помещен в стеклянные колонки (диаметр 3 мм, узкий кончик заполнен кварцевой ватой) так, что сорбент находится в части колонки с постоянным диаметром.
2. Приготовили по 5 мл исходных растворов 0,1 М  $\text{HNO}_3$ , содержащих  $^{225}\text{Ac}$ . Каждый исходный раствор измерили на гамма - спектрометре.
3. Каждый исходный раствор загружали на подготовленную в 0,1 М  $\text{HNO}_3$  колонку, собирали во флакон, этот раствор использовали для следующего получения висмута. Создавали давление с помощью электрического насоса. Колонку промывали 5 мл 0,1 М  $\text{HNO}_3$ .  $^{213}\text{Bi}$  элюировали 5 мл 1 М  $\text{HCl}$ , собирали во флакон на 20 мл (Измерения проводили сразу и через 4-5 часов). Колонку промывали 1 мл воды, 2 мл 0,1 М аммиака, 1 мл воды снова 3 мл 0,1 М  $\text{HNO}_3$ , промывку собирали во флакон на 20 мл (на  $\gamma$ -анализ). С помощью секундомера фиксировали время начала и окончания каждого элюирования.
4. По описанной в п.3 процедуре провели 13 элюирований (по 1-2 элюирования в день, с промежутком не менее 5 часов) с различными навесками сорбента и различным солевым фоном.

Полученные результаты представлены на *рисунке 41*.



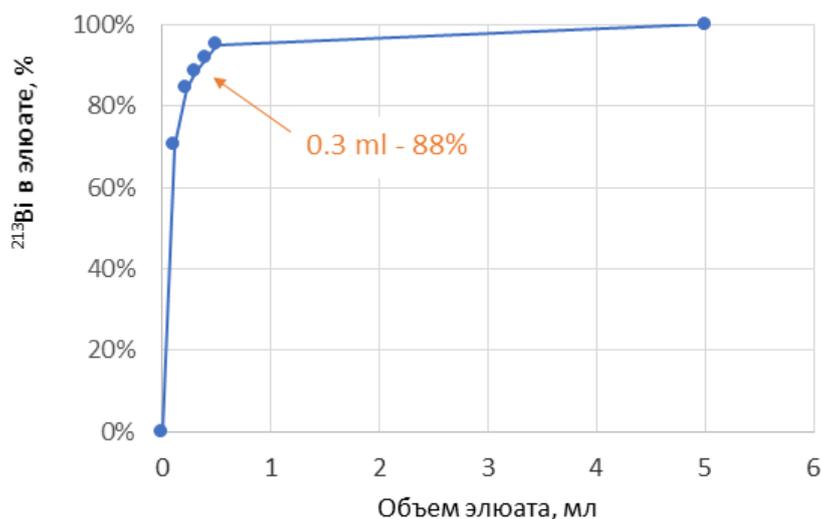
**Рисунок 41.** Эффективность обратной генераторной системы в зависимости от порядкового номера элюирования и массы навески сорбента.

Таким образом, после добавления стадии подготовки сорбента раствором нитрата натрия, с каждым последующим элюированием снижение выхода  $V_i$  не происходит вне зависимости от массы сорбента. На *рисунке 42* представлена полученная зависимость среднего выхода  $^{213}\text{Bi}$  от массы навески сорбента, которая близка к линейной.



**Рисунок 42.** Средняя эффективность обратной генераторной системы в зависимости от массы навески сорбента.

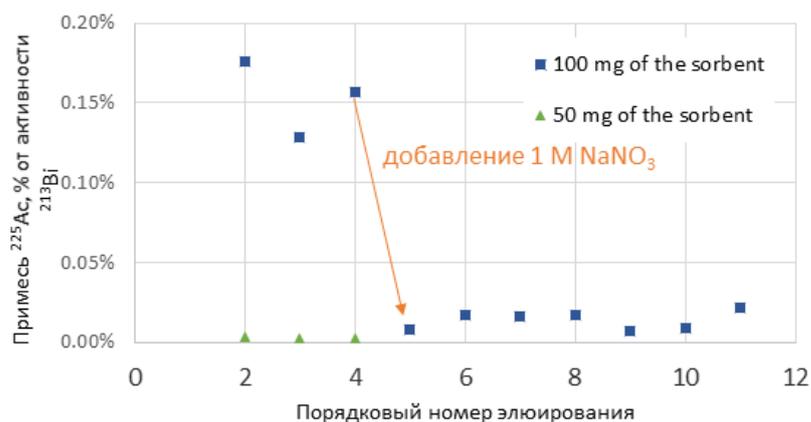
На *рисунке 43* показана интегральная кривая десорбции  $^{213}\text{Bi}$  с 200 мг колонки Т-39. Для ее получения элюат собирался в эппендорфы по 2-3 капли, для каждой порции определялась масса элюата, а затем эппендорфы измерялись на гамма-спектрометре. Как можно видеть, почти 90% от общей активности висмута в элюате десорбируется в первых 0,3 мл элюата.



**Рисунок 43.** Элюирование висмута с колонки Т-39 (200 мг), в процентах от активности в элюате.

### 3.3.2.1.2. Снижение содержания $^{225}\text{Ac}$ в элюате $^{213}\text{Bi}$

Было предложено снизить содержание материнского  $^{225}\text{Ac}$  в элюате  $^{213}\text{Bi}$  за счет увеличения ионной силы исходного раствора  $^{225}\text{Ac}$  и промывных растворов 0,1 м/л  $\text{HNO}_3$  до 1 М  $\text{NaNO}_3$ . На **рисунке 44** показано, что в результате примесь актиния уменьшается примерно на порядок, составляя  $10^{-2}\%$  для колонки со 100 мг сорбента.



**Рисунок 44.** Примесь актиния в элюате  $^{213}\text{Bi}$  в зависимости от порядкового номера элюирования и массы навески сорбента. Для 100 мг после 4-го элюирования в исходный раствор добавлена навеска  $\text{NaNO}_3$  до 1 М.

Таким образом, проведено испытание нового прототипа «обратного»  $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$  генератора на основе неорганического сорбента из расплава оксидов циркония и иттрия с

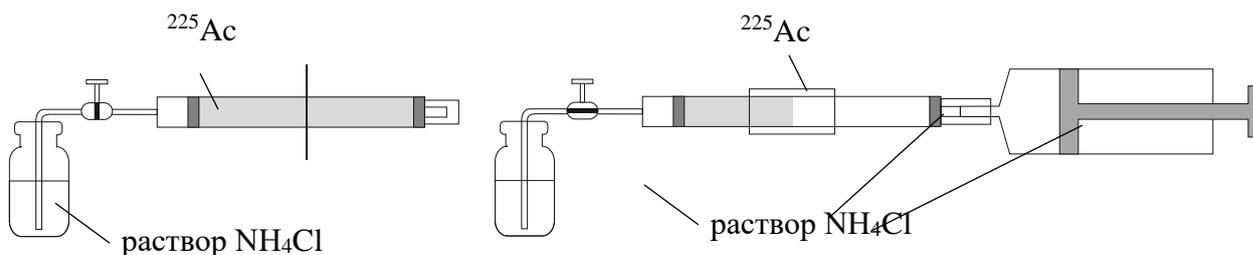
различной массой сорбента (50-300 мг) и ионной силой исходного раствора  $^{225}\text{Ac}$  (0,1-1М  $\text{NaNO}_3$ ). Сорбцию  $\text{Bi}$  проводили из 0,1 М раствора  $\text{HNO}_3$ , десорбцию – 1 М  $\text{HCl}$ . Показано влияние примеси  $\text{Cl}^-$  в исходном растворе на выход продукта. Выход висмута возрастает с увеличением массы сорбента от 60 до 98%, причем более 90%  $\text{Bi}$  содержится в первых 0,5 мл элюата. Увеличение ионной силы исходного раствора  $^{225}\text{Ac}$  до 3М позволило достичь радионуклидной чистоты элюата  $^{213}\text{Bi}$  на уровне  $10^{-2}\%$  от активности материнского  $^{225}\text{Ac}$ .

### 3.3.2.2. Разработка $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ генератора с двумя неорганическими сорбентами

Были изучены возможности получения  $^{213}\text{Bi}$  из прототипа  $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$  генератора, состоящего из последовательно соединенных хроматографических колонок, заполненных сорбентами двух типов. Получение  $^{213}\text{Bi}$  состояло из двух стадий. Сначала из первой колонки, содержащей  $^{225}\text{Ac}$ , вымывали  $^{221}\text{Fr}$ , и адсорбировали его на второй колонке, где происходил распад  $^{221}\text{Fr}$  и накопление  $^{213}\text{Bi}$ . Накопленный  $^{213}\text{Bi}$  впоследствии удалялся со второй колонки.

$^{225}\text{Ac}$  был выделен из металлического тория, облученного протонами на линейном ускорителе ИЯИ РАН, ЕОВ 10.11.18. Затем равные количества  $^{225}\text{Ac}$  были адсорбированы на неорганическом сорбенте Т-5 на основе гидратированного диоксида титана (размер зерен ~ 80 мкм), высушенным при температуре  $100^\circ\text{C}$  (сокращенно Т-5(100)), и на экстракционно-хроматографическим сорбенте Actinide Resin (размер зерен 100-150 мкм).

Сорбентом Т-5(100) заполнили колонку объемом 1 мл и длиной 6 см и пропускали через колонку 1 М раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $\text{pH}=6.78$  до тех пор, пока значения  $\text{pH}$  элюента и элюата не стали одинаковыми. Исходный 0.1 М раствор  $\text{HNO}_3$ , содержащий  $^{225}\text{Ac}$ , нейтрализовали аммиаком, добавили  $\text{NH}_4\text{Cl}$  до концентрации 1 моль/л, довели значение  $\text{pH}$  до 6.78 и пропустили через колонку. После проведения опытов с данной колонкой уменьшили ее длину следующим образом (*Рис. 1*). На пластиковом корпусе колонки, заполненной 1 М раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и герметично закрытой, отмерили слой сорбента с  $^{225}\text{Ac}$  длиной 3.3 см и отрезали скальпелем по отметке. Новый пластиковый корпус, заполненный тем же раствором, соединили с отрезанной частью муфтой из силиконового шланга. С другой стороны, новую колонку соединили со шприцом, заполненным тем же раствором, как показано на *рисунке 45* справа, и втянули сорбент с  $^{225}\text{Ac}$  в новую колонку.



**Рисунок 45.** Уменьшение длины колонки с сорбентом Т-5(100), содержащим  $^{225}\text{Ac}$ . Слева – колонка, приготовленная к отрезанию части без  $^{225}\text{Ac}$ ; справа – схема перемещения сорбента с  $^{225}\text{Ac}$  в корпус новой колонки.

На колонке, заполненной сорбентом Actinide Resin объемом 0.25 мл и длиной 2.5 см, адсорбировали  $^{225}\text{Ac}$  непосредственно из исходного раствора. Для перехода в среду  $\text{NH}_4\text{Cl}$  через колонку пропускали 10-15 мл этого раствора требуемой концентрации.

В качестве сорбента второй колонки для удерживания  $^{221}\text{Fr}$  использовали неорганический сорбент Т-35 (размер зерен ~ 80 мкм), представляющий собой продукт химического модифицирования поверхности частиц гидроксида циркония тонким слоем смешанного ферроцианида никеля-калия. Сорбент выдерживали в 1 М растворе  $\text{NH}_4\text{Cl}$  рН=6.78 и заполняли им колонку объемом 0.25 мл и длиной 2.5 см так же, как и сорбентом Т-5(100).

Для вымывания  $^{221}\text{Fr}$  из первой колонки использовали растворы  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с рН=6.78±0.04 в диапазоне концентраций 0.0025 – 2 моль/л. Накопленный на второй колонке  $^{213}\text{Bi}$  смывали 1 М раствором  $\text{HCl}$ .

Схема прототипа  $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$  генератора показана на *рисунке 46*.



**Рисунок 46.** Схема прототипа  $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$  генератора с двумя сорбентами Т-5(100) и Т-35. 1 – колонка с сорбентом Т-5(100), содержащим  $^{225}\text{Ac}$ ; 2 – две колонки с сорбентом Т-35; 3 – элюат; 4 – перистальтический насос; 5 – раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (элюент).

С помощью перистальтического насоса (4) подавали элюент (5) на колонку (1), заполненную сорбентом Т-5(100) с  $^{225}\text{Ac}$ , и вымывали из нее  $^{221}\text{Fr}$ , который адсорбировали на колонках (2), заполненных сорбентом Т-35.  $^{213}\text{Bi}$  накапливали на колонках (2) до достижения подвижного равновесия с  $^{225}\text{Ac}$  более 3 часов ( $\geq 4 \cdot T_{1/2}$  ( $^{213}\text{Bi}$ )). На **рисунке 46** показана прямоточная схема  $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$  генератора. Кроме того, испытывали циркуляционную схему, в которой элюат (3) определенного объема подавали непосредственно на вход перистальтического насоса. Для элюирования накопленного  $^{213}\text{Bi}$  колонку с Т-35 соединяли с перистальтическим насосом и пропускали 1 М раствор  $\text{HCl}$ .

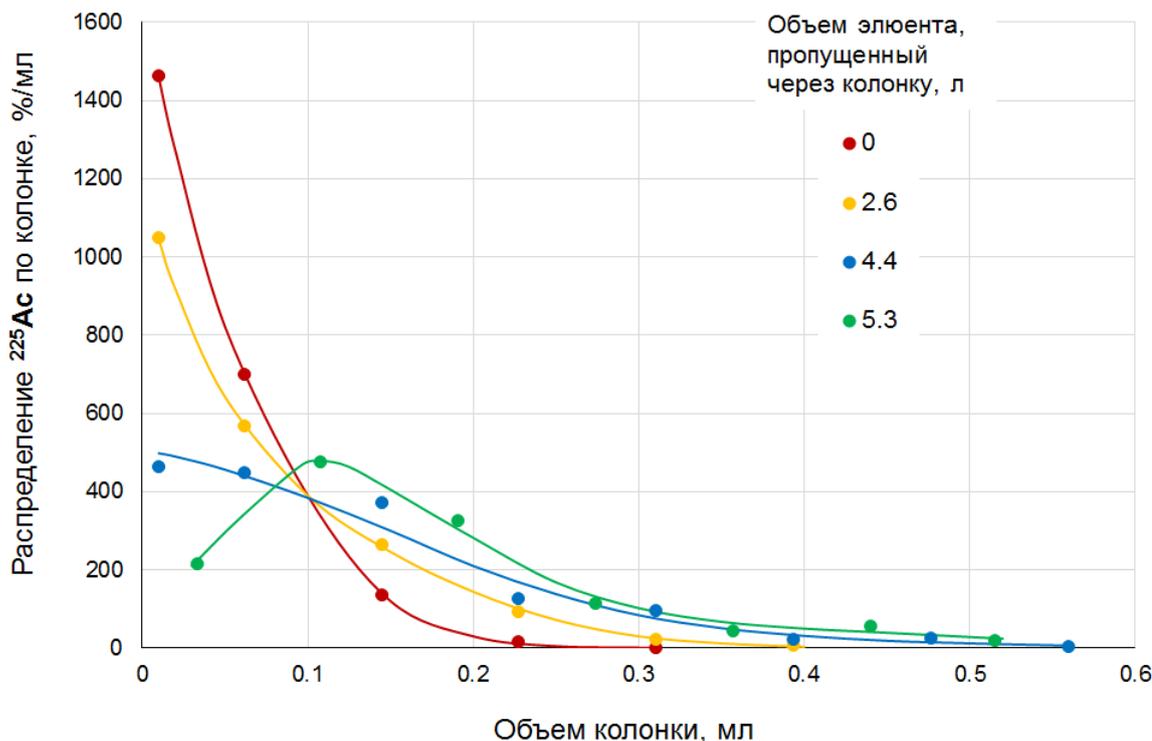
Эффективность вымывания  $^{221}\text{Fr}$  из колонки (1) определяли, отсоединив колонки (2), пропуская с заданной скоростью раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$  различной концентрации и собирая элюат порциями по 0.5-4 мл. В каждой порции сразу после отбора измеряли активность

$^{221}\text{Fr}$ . С помощью секундомера отмечали длительность сбора проб и время между окончанием сбора пробы и началом ее измерения.

Измерения активности проводили на гамма-спектрометре с детектором из особо чистого германия (ORTEC). Значения pH в растворах  $\text{NH}_4\text{Cl}$  определяли с помощью лабораторного pH-метра. Для оценки распределения  $^{225}\text{Ac}$  по объему сорбента Т-5(100), а также  $^{213}\text{Bi}$  по объему Т-35, использовали коллиматор из двух свинцовых кирпичей толщиной 5 см с щелью между ними 0.5 см. С одной стороны щели располагали дозиметр, с другой – колонку. Сканируя, т.е. перемещая колонку относительно щели, измеряли активности ее частей.

### 3.3.2.2.1. Изменение распределения $^{225}\text{Ac}$ в колонке с Т-5(100) в зависимости от объема, пропущенного через колонку раствора

В основном через материнскую колонку с сорбентом Т-5(100) пропускали 1 М раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Сканирование колонки обычно проводили на следующий день после опыта по накоплению  $^{213}\text{Bi}$ . Результаты нескольких сканирований представлены на *рисунке 47*.

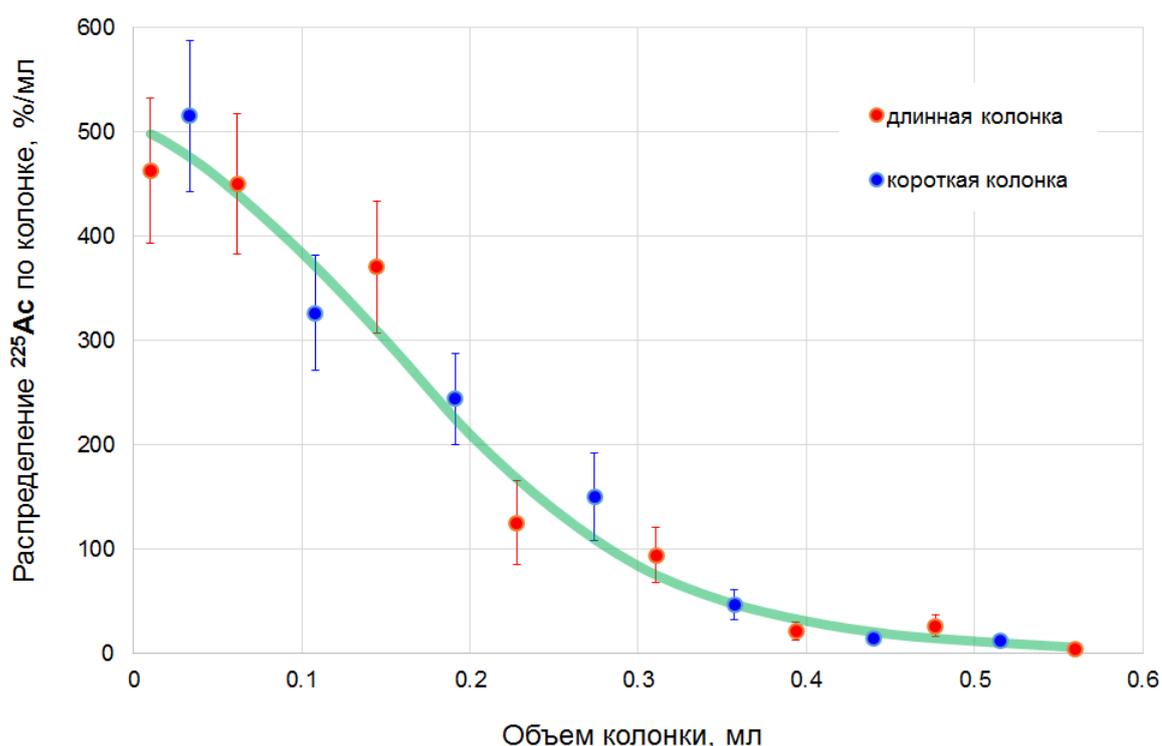


*Рисунок 47.* Распределение  $^{225}\text{Ac}$  в колонке, заполненной сорбентом Т-5(100) в

зависимости от объема, пропущенного через колонку раствора.

Всего через колонку пропустили 6.9 л раствора. На *рисунке 47* последним показано сканирование после 5.3 л раствора. Это связано с тем, что активность  $^{225}\text{Ac}$  к тому моменту снизилась настолько, что стала сравнимой с фоном при сканировании. Надо отметить, что степень удерживания  $^{225}\text{Ac}$  сорбентом Т-5(100) в нейтральной среде растворов  $\text{NH}_4\text{Cl}$  вполне удовлетворяет выбранной схеме получения  $^{213}\text{Bi}$ , требующей длительного пропуска больших количеств раствора для непрерывного вымывания  $^{221}\text{Fr}$ .

После пропуска 4.4 л элюента длину колонки с сорбентом Т-5(100) уменьшили с 6 до 3.3 см (а объем сорбента с 1 до 0.55 мл, соответственно). Провели сканирование колонки перед уменьшением длины, и спустя сутки – сканирование новой короткой колонки, чтобы оценить качество перемещения сорбента с  $^{225}\text{Ac}$  (*рис. 48*).



**Рисунок 48.** Распределение  $^{225}\text{Ac}$  в исходной колонке с сорбентом Т-5(100) перед уменьшением объема сорбента и в новой короткой колонке после перемещения в нее сорбента с  $^{225}\text{Ac}$ .

Из *рисунка 48* видно, что в пределах точности измерения распределение  $^{225}\text{Ac}$  после перемещения сорбента осталось таким же.

### 3.3.2.2.2. Накопление $^{213}\text{Bi}$ и $^{225}\text{Ac}$ на колонках, заполненных сорбентом Т-35

Была изучена зависимость накопления  $^{213}\text{Bi}$  в сорбенте Т-35 от скорости пропускания элюента и от длины материнской колонки с Т-5(100). Использовали две колонки с сорбентом Т-35, как показано на *рисунке 46*, чтобы проследить влияние скорости пропускания на распределение  $^{213}\text{Bi}$  по колонкам, зависящее в первую очередь, по нашему мнению, от скорости движения  $^{221}\text{Fr}$  в этом сорбенте. Концентрация  $\text{NH}_4\text{Cl}$  была одинаковой – 1 моль/л. Результаты, собранные в *таблице 2*, представлены в хронологическом порядке, по мере их получения.

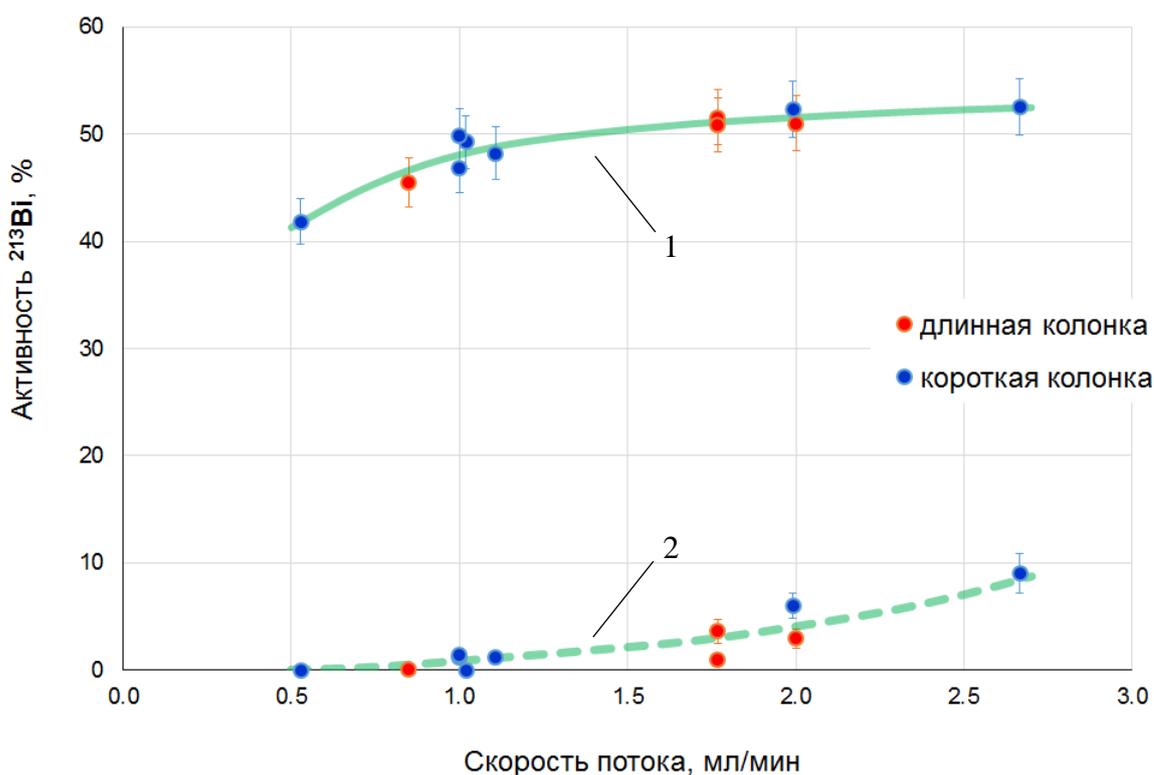
**Таблица 2.** Результаты испытаний прототипа  $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$  генератора с двумя неорганическими сорбентами Т-5(100) и Т-35.

Скорость пропускания элюента, мл/мин	Наличие циркуляции	Длительность, мин	Объем элюата, мл	Содержание $^{213}\text{Bi}$ на колонках с сорбентом Т-35, %		Содержание $^{225}\text{Ac}$ на колонках с сорбентом Т-35, %		
				колонка 1	колонка 2	колонка 1	колонка 2	колонки 1+2
длинная колонка с сорбентом Т-5(100), содержащим $^{225}\text{Ac}$ (исходная)								
2.0	+	185	22.3	48.1	3.0			
1.8	-	283	500	50.6	1.0	0.04	0.02	0.06
0.85	-	304	258	45.4	0.1	0.03	0.02	0.05
1.8	-	272	480	47.3	3.6	0.03	0.03	0.06
короткая колонка с сорбентом Т-5(100), содержащим $^{225}\text{Ac}$								
1.0	-	245	250	49.3	< 0.2			0.02
2.0	-	251	500	46.3	6.0			0.02
1.0	+	240	22.3	48.7	1.1			0.10
2.7	+	240	22.3	43.5	9.0			0.08
0.53	+	240	22.3	41.9	< 0.2	0.05	0.03	0.08
1.1	+	240	7.3	47.1	1.2			0.11
1.0	+	240	1.3	45.4	1.4			

В режиме циркуляции объем элюата складывался из объема оборотного раствора и раствора в шланге перистальтического насоса. Объем элюата равный 1.3 мл (последняя строчка *таблицы 2*) означает, что оборотного раствора не было вовсе, и шланг

перистальтического насоса подсоединили непосредственно к выходу второй колонки с Т-35. Заметили, что режим работы  $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$  генератора – проточный или циркуляционный – не влияет на получение  $^{213}\text{Bi}$ . Содержание  $^{213}\text{Bi}$  (в %) рассчитывали, измеряя его активность в колонках с Т-35, приводя ее на момент окончания элюирования и деля на активность  $^{213}\text{Bi}$  (равновесную), находившуюся в материнской колонке в момент начала элюирования. Определение содержания  $^{225}\text{Ac}$ , вычисляемого подобным образом, требовало сначала выдержки колонок, а затем длительного измерения, поэтому в условиях дефицита приборного времени его не всегда удавалось проводить. Часто измеряли колонки не отдельно, а вместе.

На *рисунке 49* показаны графики зависимости общего накопления  $^{213}\text{Bi}$  на обеих колонках с сорбентом Т-35 (верхняя кривая) и его накопления на второй колонке (нижняя кривая) от скорости пропускания раствора.

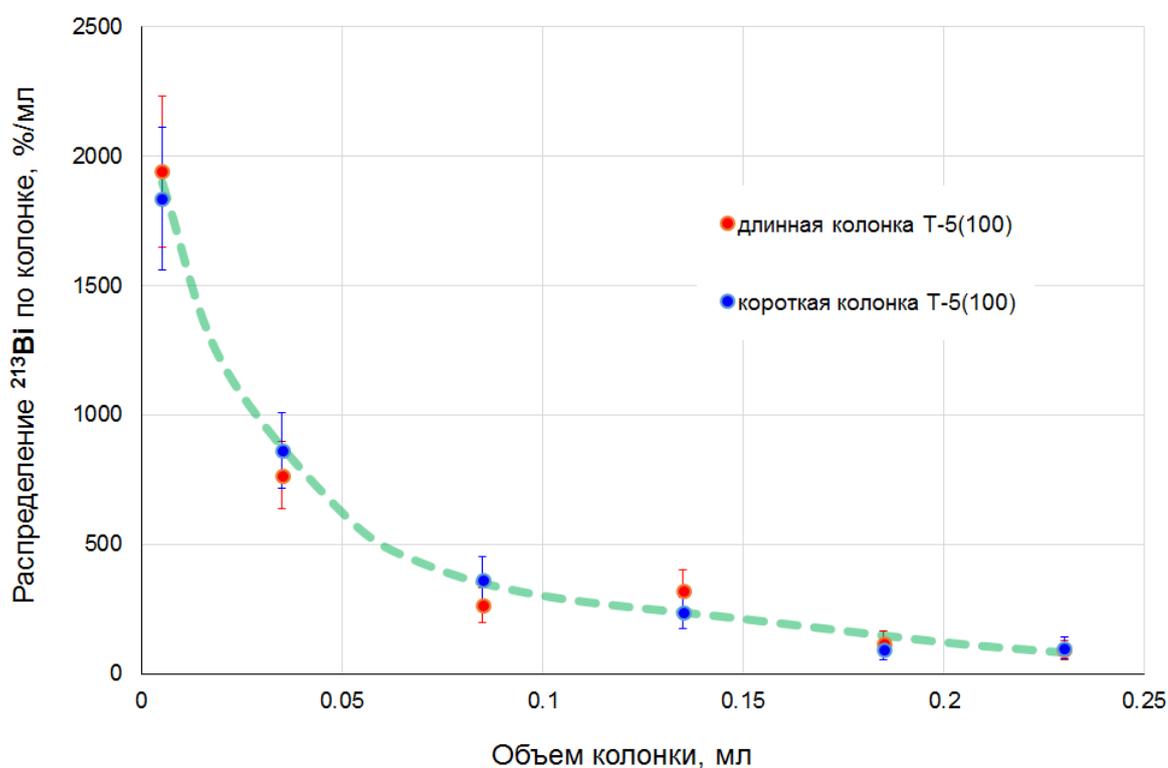


**Рисунок 49.** Зависимость накопления  $^{213}\text{Bi}$  в сорбенте Т-35 от скорости пропускания элюента и от длины материнской колонки с Т-5(100). 1 – накопление  $^{213}\text{Bi}$  на обеих колонках с Т-35; 2 – накопление  $^{213}\text{Bi}$  на второй колонке с Т-35.

Из *рисунка 49* следует, что накопление  $^{213}\text{Bi}$  в сорбенте Т-35 (верхняя кривая) не зависит от длины материнской колонки. Это было бы понятно, если бы выходы  $^{213}\text{Bi}$  превышали

90%, но в данном случае, когда доля  $^{213}\text{Bi}$  на Т-35 около 50%, это кажется странным. Также общее накопление  $^{213}\text{Bi}$  не сильно зависит и от скорости движения раствора.

На второй колонке с Т-35 (нижняя кривая), несмотря на разброс экспериментальных данных, отмечается небольшое увеличение количества  $^{213}\text{Bi}$  с ростом скорости потока. Обе колонки с Т-35 сканировали спустя ~ 30 минут после окончания элюирования (для распада  $^{221}\text{Fr}$ ). Сканирование второй колонки не было информативным, т.е. величина активности  $^{213}\text{Bi}$  была сравнима с фоном. Типичные результаты сканирования первой колонки с Т-35 показаны на *рисунке 50*.



**Рисунок 50.** Распределение  $^{213}\text{Bi}$  в первой колонке с Т-35. Скорости потока: длинная колонка с Т-5(100) – 1.8 мл/мин; короткая колонка с Т-5(100) – 1.0 мл/мин.

В пределах точности измерения распределение  $^{213}\text{Bi}$  в первой колонке с Т-35 не зависит от длины материнской колонки и скорости потока. Оно выглядит достаточно пологим и предполагает попадание некоторого количества  $^{213}\text{Bi}$  на вторую колонку с Т-35.

Были также проведены испытания генераторной схемы "Actinide Resin – Т-35" для сравнения со схемой с двумя неорганическими сорбентами "Т-5(100) – Т-35". Скорость потока поддерживали в диапазоне 1.0-1.1 мл/мин. Результаты приведены в *таблице 3*.

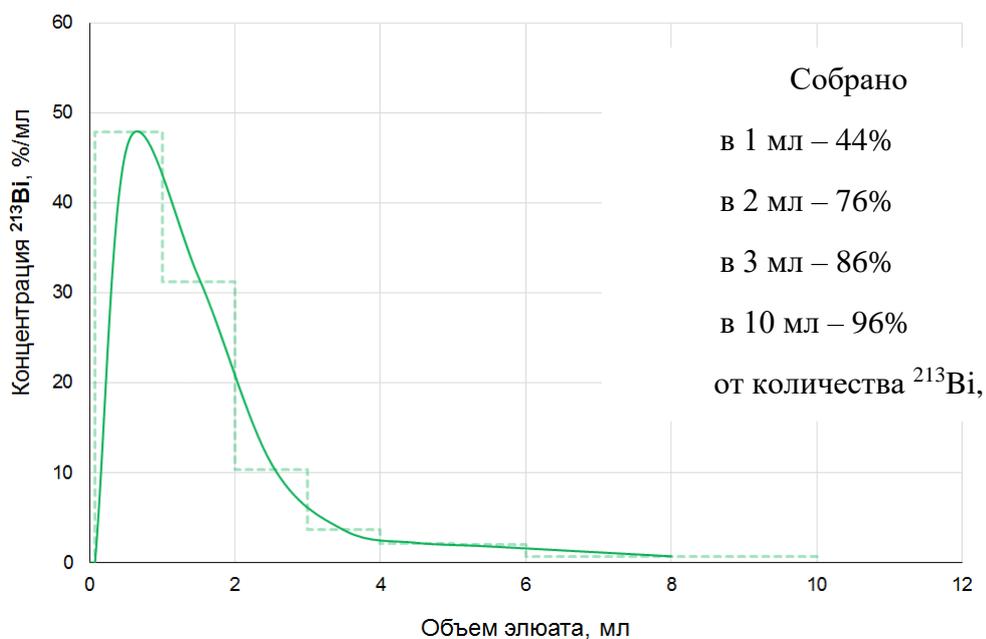
**Таблица 3.** Результаты испытаний прототипа  $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$  генератора с двумя сорбентами: Actinide Resin и T-35.

Концентрация раствора $\text{NH}_4\text{Cl}$ , моль/л	Наличие циркуляции	Длительность, мин	Объем элюата, мл	Содержание $^{213}\text{Bi}$ на колонках с сорбентом T-35, %	
				колонка 1	колонка 2
0.01	+	249	6.3	94.9	< 1.0
0.01	+	241	1.3	92.5	1.6
0.1	+	240	22.3	97.1	< 1.0
0.1	+	240	7.3	96.5	< 1.0
0.5	+	240	22.3	96.5	1.0
0.5	+	240	6.3	97.9	1.4
0.5	+	240	1.3	98.1	1.7
1	-	245	250	97.3	2.6

Сравнение данных в *таблицах 2 и 3* показывает: когда материнской является колонка с Actinide Resin, накопление  $^{213}\text{Bi}$  на колонках с T-35 практически вдвое выше, чем в случае, когда используется материнская колонка с T-5(100).

### 3.3.2.2.3. Извлечение накопленного $^{213}\text{Bi}$ из колонки с T-35

Первую колонку с T-35, содержащую основное количество накопленного  $^{213}\text{Bi}$ , соединяли с перистальтическим насосом, пропускали 1 М раствор  $\text{HCl}$  и собирали элюат порциями по 1 мл. При сборе первой порции наблюдали образование мелких пузырей, что связали со сменой среды с 1 М  $\text{NH}_4\text{Cl}$  на 1 М  $\text{HCl}$ . Определяли значения активности  $^{213}\text{Bi}$  в каждой порции и приводили их на одно время (на начало элюирования  $^{213}\text{Bi}$ ). На *рисунке 51* показана кривая вымывания  $^{213}\text{Bi}$ .



**Рисунок 51.** Кривая элюирования  $^{213}\text{Bi}$ , накопленного на колонке с Т-35.

Штриховой линией на **рисунке 51** обозначена гистограмма, показывающая концентрацию  $^{213}\text{Bi}$ , собранного в каждой порции. Сплошная линия, проведенная на основе гистограммы, иллюстрирует форму кривой элюирования. Таким же способом построены и другие кривые элюирования, приведенные ниже. Вместе с  $^{213}\text{Bi}$  в элюат объемом 10 мл попадало около трех четвертей  $^{225}\text{Ac}$ , содержащего в колонке с Т-35 к началу вымывания  $^{213}\text{Bi}$ .

Заметим, что гистограмма и кривая элюирования начинаются не с нуля, а с объема, обозначающего свободный объем сорбента, равный произведению насыпного объема (0.25 мл) колонки на долю свободного объема  $\varepsilon$  сорбента. Величину  $\varepsilon$  оценивали из следующих соображений. Теоретическая доля свободного объема при плотной упаковке сферических частиц одинакового размера составляет 0.26. С одной стороны, разброс в размерах частиц реального сорбента может уменьшить значение  $\varepsilon$ . С другой стороны, обычно частицы сорбента имеют неправильную форму и обладают собственной пористостью, что увеличивает  $\varepsilon$ . Например, величина  $\varepsilon$  для ионообменной смолы Dowex 50×8 равна 0.38. Для неорганических сорбентов приняли в первом приближении  $\varepsilon = 0.3$ .

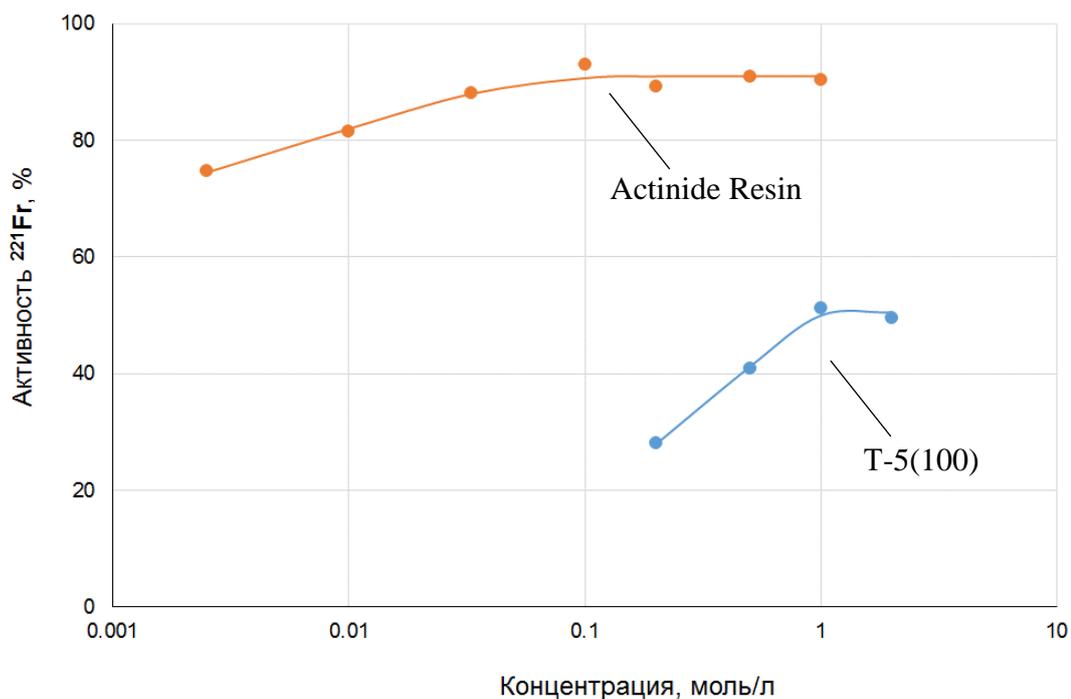
Гистограмма вымывания  $^{213}\text{Bi}$ , построенная с учетом свободного объема сорбента отражает наше понимание, что  $^{213}\text{Bi}$  собран преимущественно в начальной части сорбента, и что в начале элюирования из колонки вытекает "пустой" раствор, находящийся в свободном объеме остального сорбента, не содержащего  $^{213}\text{Bi}$ .

Отметим, что из полученных результатов испытаний  $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$  генератора с двумя неорганическими сорбентами Т-5 и Т-35 самым странным является накопление изотопа  $^{213}\text{Bi}$  в сорбенте Т-35. Уменьшение длины материнской колонки с Т-5 в два раза и увеличение скорости движения раствора в три раза практически не приводит к увеличению выхода изотопа  $^{213}\text{Bi}$ . Он остается на уровне 50%. Поскольку висмут в нейтральных средах хорошо адсорбируется на неорганических сорбентах типа Т-5 и Т-3, можно предположить, что в сорбенте, образовавшись из  $^{221}\text{Fr}$ ,  $^{213}\text{Bi}$  практически не движется – где образовался, там и остался. Тогда объяснение накоплению  $^{213}\text{Bi}$  в сорбенте Т-35 следует искать в поведении  $^{221}\text{Fr}$  в сорбенте Т-5(100), содержащем  $^{225}\text{Ac}$ .

#### 3.3.2.2.4. Изучение вымывания $^{221}\text{Fr}$ из колонки с сорбентом, содержащим $^{225}\text{Ac}$

Для оценки степени вымывания  $^{221}\text{Fr}$ , через колонку с сорбентом, содержащим  $^{225}\text{Ac}$ , пропускали с заданной скоростью раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$  различной концентрации и собирали элюат порциями, в которых сразу после отбора измеряли активность  $^{221}\text{Fr}$ . В первых порциях наблюдали выход в элюат преимущественно  $^{221}\text{Fr}$ , находившегося к началу элюирования в подвижном равновесии с  $^{225}\text{Ac}$  и обычно вымываемого небольшим объемом раствора (болусом). В следующих порциях регистрировали только изотоп  $^{221}\text{Fr}$ , образующийся и смываемый непосредственно в ходе элюирования.

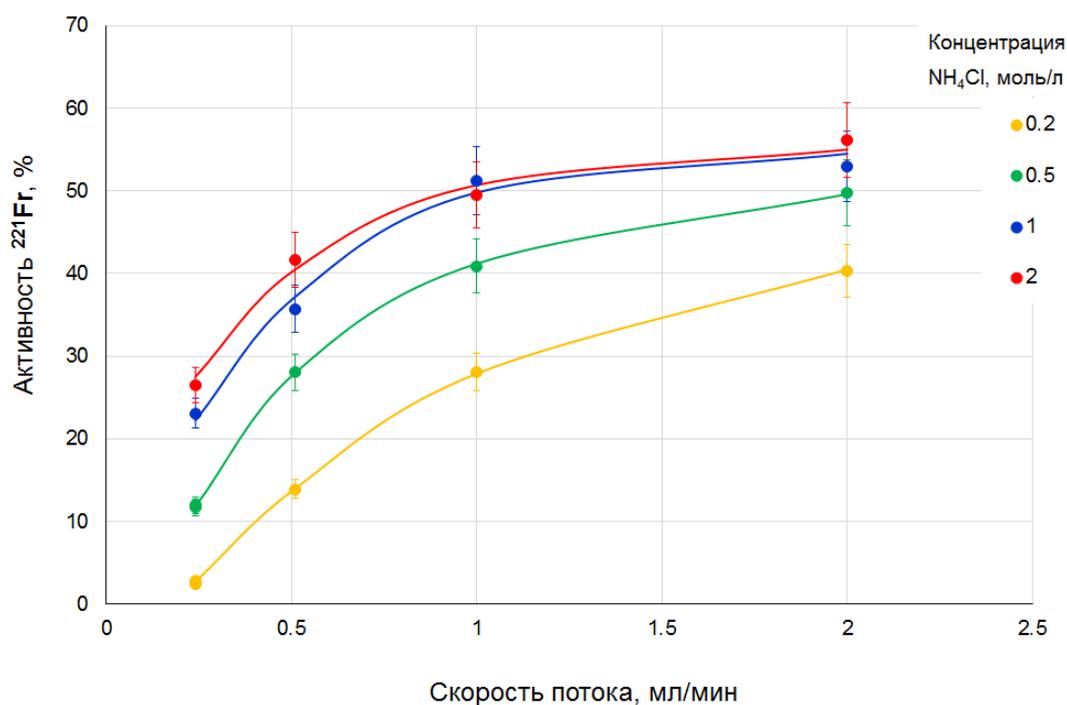
На *рисунке 52* представлены данные по общему количеству изотопа  $^{221}\text{Fr}$ , извлекаемого из колонок с сорбентами Т-5(100) (длинная колонка) и Actinide Resin, при пропускании через них растворов  $\text{NH}_4\text{Cl}$  различной концентрации. Скорость движения раствора составляла 1 мл/мин. Значения активности  $^{221}\text{Fr}$  в порции приводили на момент окончания элюирования  $A_2^i(t_e)$ , суммировали активности всех порций и делили на активность  $^{221}\text{Fr}$  (равновесную)  $A_2^0$ , находившуюся в колонке в момент начала элюирования:  $\frac{\sum A_2^i(t_e)}{A_2^0}$  – эту величину (в %) откладывали по оси ординат.



**Рисунок 52.** Активность  $^{221}\text{Fr}$ , извлекаемого растворами  $\text{NH}_4\text{Cl}$  из колонок с сорбентами T-5(100) (длинная колонка) и Actinide Resin, содержащими  $^{225}\text{Ac}$ .

Графики на **рисунке 52** показывают, что из сорбента Actinide Resin, начиная с концентрации  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.1 моль/л, извлекали более 90%  $^{221}\text{Fr}$ . Из длинной колонки с сорбентом T-5(100) извлекали не более 50%  $^{221}\text{Fr}$ , причем кривая выходит на плато, и увеличение концентрации  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с 1 до 2 моль/л не приводит к возрастанию количества извлекаемого  $^{221}\text{Fr}$ .

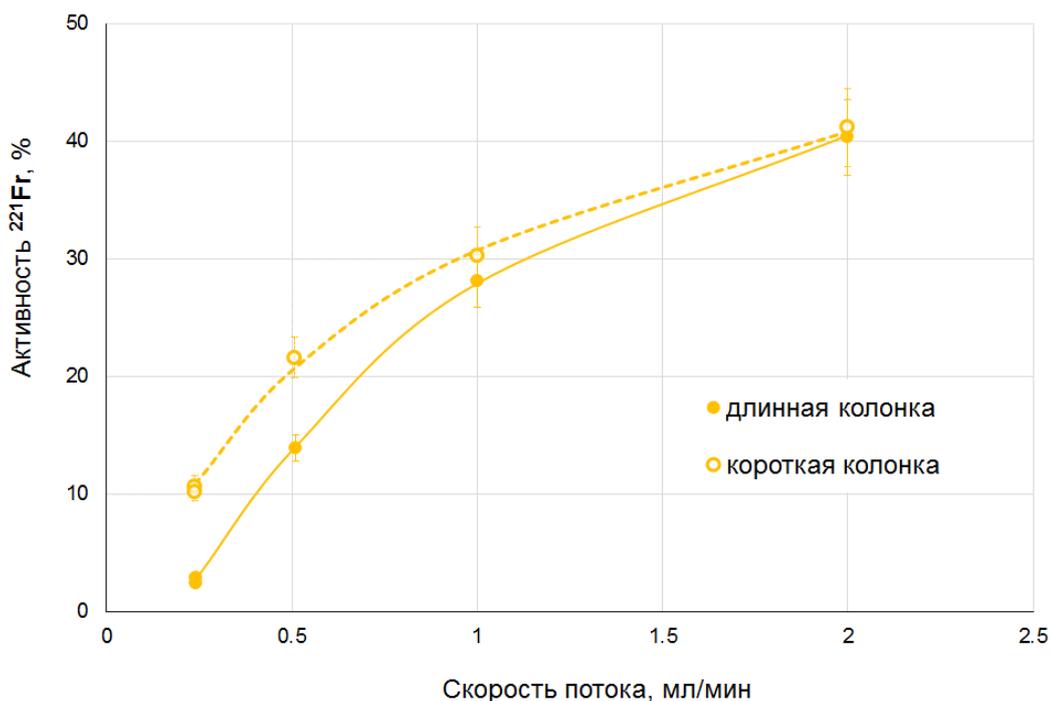
На **рисунке 53** показаны зависимости общего количества  $^{221}\text{Fr}$ , извлекаемого из длинной колонки с сорбентом T-5(100), от скорости движения растворов  $\text{NH}_4\text{Cl}$  разных концентраций.



**Рисунок 53.** Активность <sup>221</sup>Fr, извлекаемого из колонки с сорбентом Т-5(100), в зависимости от скорости движения растворов NH<sub>4</sub>Cl различных концентраций.

Из *рисунка 53* видно, что для растворов NH<sub>4</sub>Cl с концентрациями 1 и 2 моль/л при удвоении скорости элюирования с 1 до 2 мл/мин рост количества извлекаемого изотопа <sup>221</sup>Fr сильно замедляется, едва преодолевая отметку 50%. Тот факт, что мы собираем около половины изотопа <sup>221</sup>Fr, означает, что другая половина не успевает выйти из материнской колонки и распадается в <sup>213</sup>Bi, там же и остающийся.

Интересно сравнить, насколько отличаются количества <sup>221</sup>Fr, извлекаемые из колонок с сорбентом Т-5(100) разной длины (*рис. 54*).



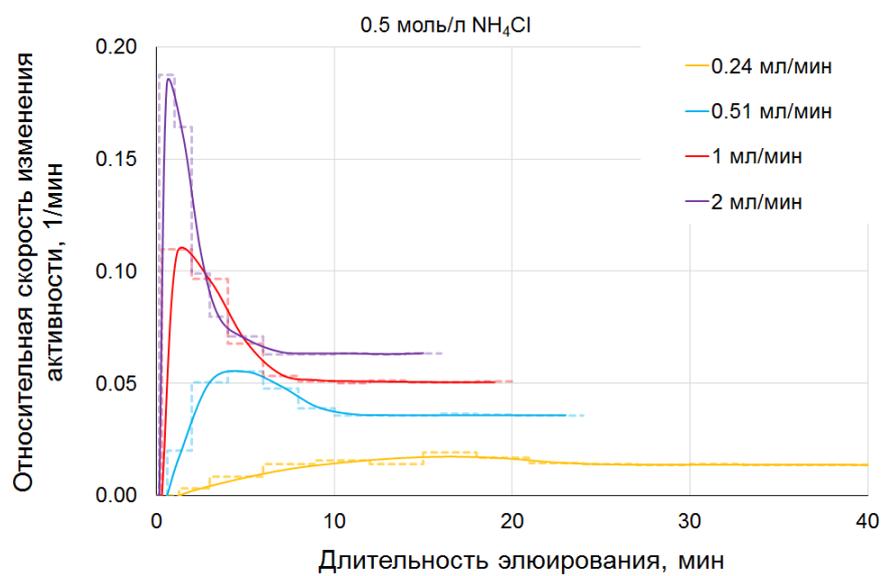
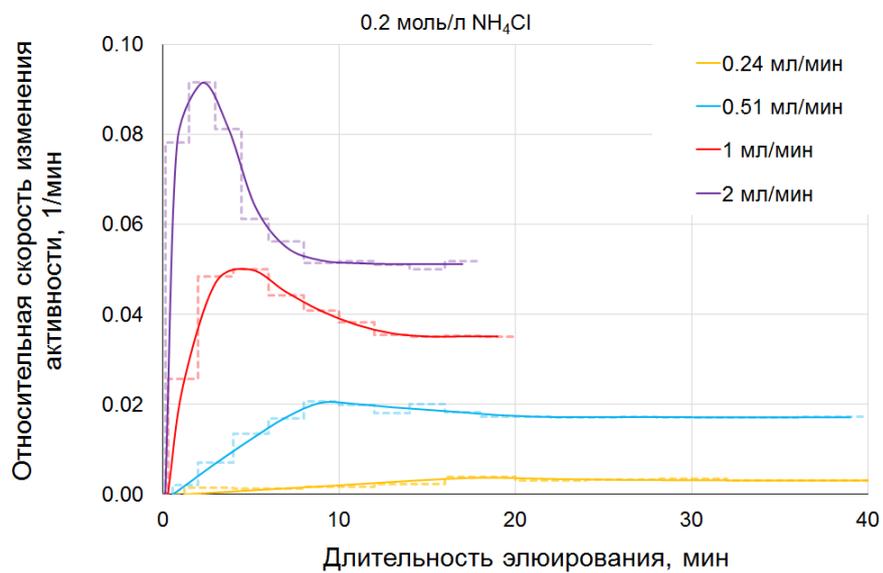
**Рисунок 54.** Активности  $^{221}\text{Fr}$ , извлекаемые из колонок с сорбентом Т-5(100) разной длины. Концентрация раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – 0.2 моль/л.

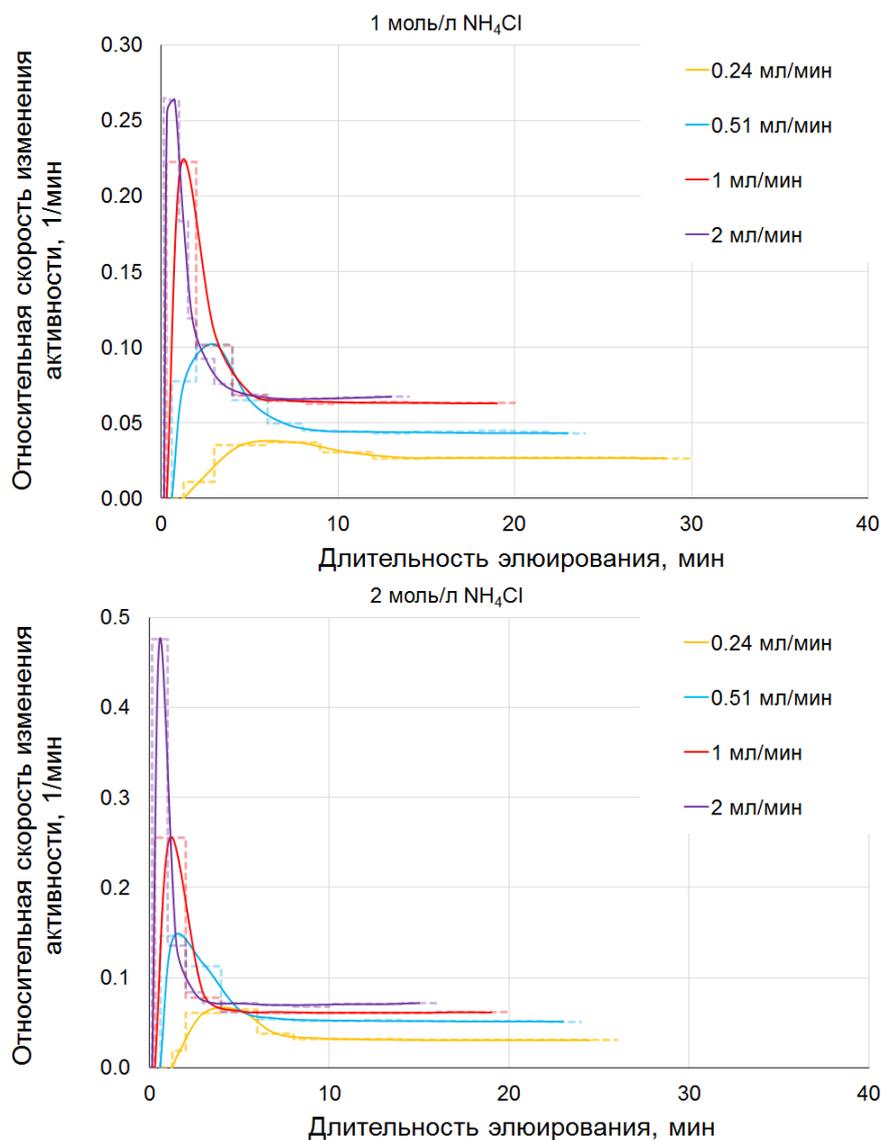
Оказывается, при низких скоростях пропускания раствора, из короткой колонки с Т-5(100) можно собрать заметно больше  $^{221}\text{Fr}$ . Однако с ростом скорости разница в количестве извлекаемого  $^{221}\text{Fr}$  между длинной и короткой колонками сходит на нет.

Узнать больше о поведении  $^{221}\text{Fr}$  в сорбенте Т-5(100) можно из кривых элюирования, анализируя активность  $^{221}\text{Fr}$  в порциях. Нагляднее приводить значения активности  $^{221}\text{Fr}$  в каждой порции на момент окончания ее сбора, а не на конец всего элюирования. Различие в этих двух представлениях описывает следующий пример. Пусть элюат, вытекая из колонки, проходит по трубке через проточный датчик и попадает в сборник, помещенный внутри детектора. Проточный датчик дает информацию об активности небольшого объема элюата (порции), протекающего через датчик, в момент его протекания (другими словами, в момент сбора порции). Детектор же регистрирует общую накопленную в сборнике активность.

Кривые элюирования, "увиденные проточным датчиком", можно представить в двух шкалах – времени и объема. В первом случае (*рис. 55*) активность в порции, приведенную на момент окончания ее сбора  $A_2^i(t_e^i)$ , делили на длительность сбора порции  $(t_e^i - t_e^{i-1})$  и на активность  $^{221}\text{Fr}$  (равновесную)  $A_2^0$ , находившуюся в колонке в момент начала элюирования. Полученную величину  $\frac{A_2^i(t_e^i)}{(t_e^i - t_e^{i-1})A_2^0}$ , названную относительной

скоростью изменения активности, откладывая по оси ординат, а по оси абсцисс – длительность всего элюирования.





**Рисунок 55.** Кривые элюирования  $^{221}\text{Fr}$  из длинной колонки с Т-5(100), представленные в виде зависимостей "Относительная скорость изменения активности – Длительность элюирования", полученные для разных скоростей пропускания растворов  $\text{NH}_4\text{Cl}$  различной концентрации.

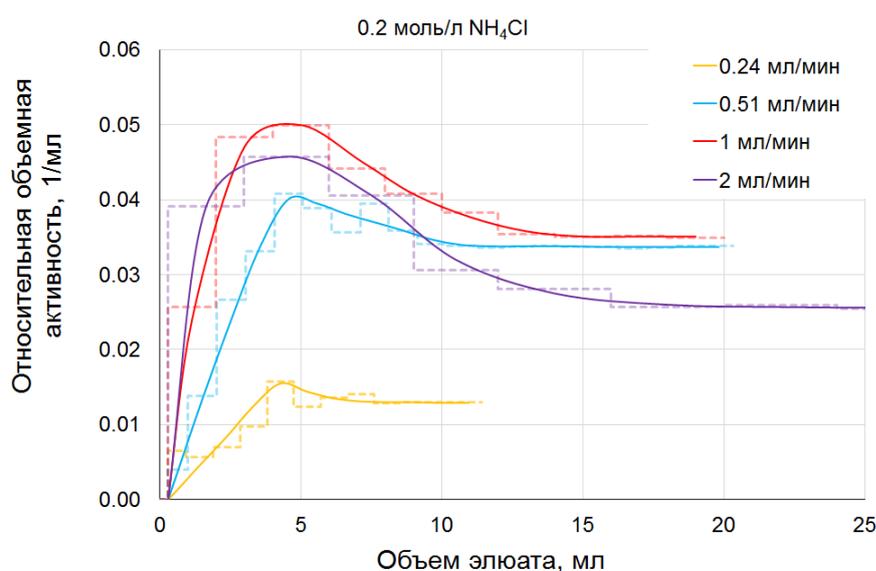
На кривых **рисунка 55** видно вымывание болюса, т.е.  $^{221}\text{Fr}$ , находившегося к началу элюирования в подвижном равновесии с  $^{225}\text{Ac}$ , причем с ростом концентрации раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  вымывание болюса происходит все более острым пиком. По выходу в элюат максимума пика болюса определяли среднее время  $t_c^b$  ( $b$  – bolus) нахождения болюса в колонке с Т-5(100).

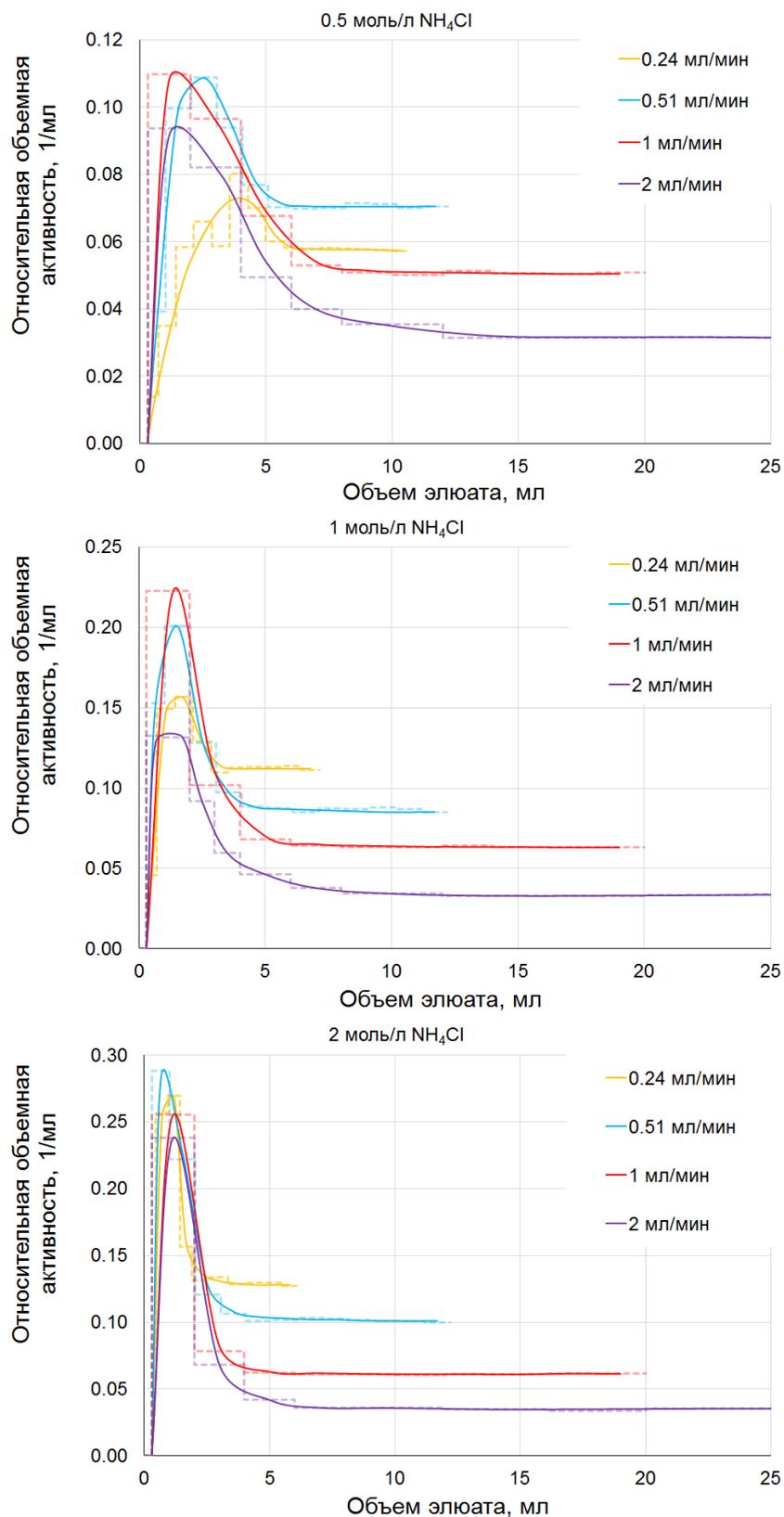
После пика болюса кривая элюирования выходит на плато, обусловленное активностью  $^{221}\text{Fr}$ , образующегося и смываемого непосредственно в ходе элюирования. Предположим, что мы могли бы произвольно уменьшать длительность сбора порции.

Тогда  $\frac{A_2^i(t_e^i)}{(t_e^i - t_e^{i-1})} \rightarrow \frac{dA_2}{dt} = \frac{\lambda_2 dN_2}{dt}$ . Скорость изменения количества  $^{221}\text{Fr}$  складывается из скорости накопления из  $^{225}\text{Ac}$ :  $\lambda_1 N_1$ , и скорости распада уже накопленного  $^{221}\text{Fr}$   $\lambda_2 N_2$ , т.е.  $\frac{dN_2}{dt} = \lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2$ . При непрерывном вымывании  $N_2 = 0$ . Изотоп  $^{221}\text{Fr}$ , образующийся из изотопа  $^{225}\text{Ac}$ , не сразу попадает в элюат. В течение некоторого времени  $t_c^f$  он движется в сорбенте, распадаясь при этом, то можно записать  $\frac{dN_2}{dt} = \lambda_1 N_1 e^{-\lambda_2 t_c^f}$ . Таким образом, активность изотопа  $^{221}\text{Fr}$ , собираемая в порциях, соответствующих плато на кривой элюирования, зависит от времени  $t_c^f$  его нахождения в колонке:  $A_2^i(t_e^i) \sim A_1 e^{-\lambda_2 t_c^f}$ . Ниже процедура определения  $t_c^f$  будет рассмотрена подробно.

Для построения кривых элюирования в шкале объема (*рис. 52*), активность в порции, приведенную на момент окончания ее сбора  $A_2^i(t_e^i)$ , делили на объем порции  $(V_e^i - V_e^{i-1})$  и на активность  $^{221}\text{Fr}$  (равновесную)  $A_2^0$ , находившуюся в колонке в момент начала элюирования. Эту величину  $\frac{A_2^i(t_e^i)}{(V_e^i - V_e^{i-1})A_2^0}$ , названную относительной объемной активностью, откладывали по оси ординат, а по оси абсцисс – объем элюата. Заметим, что скорость изменения активности связана с объемной активностью соотношением:

$$\frac{A_2^i(t_e^i)}{(t_e^i - t_e^{i-1})} = Q \frac{A_2^i(t_e^i)}{(V_e^i - V_e^{i-1})}, \text{ где } Q \text{ – скорость потока.}$$





**Рисунок 56.** Кривые элюирования  $^{221}\text{Fr}$  из длинной колонки с Т-5(100), представленные в виде зависимостей "Относительная объемная активность – Объем элюата", полученные для разных скоростей пропускания растворов  $\text{NH}_4\text{Cl}$  различной концентрации.

Кривые на *рисунке 56* выходят на плато постоянной концентрации изотопа  $^{221}\text{Fr}$ , т.к. объемная активность – это та же концентрация. Она разнонаправленно зависит от скорости  $Q$  элюирования: чем ниже  $Q$ , тем более концентрированным вымывается образующийся  $^{221}\text{Fr}$ , но тем больше времени он находится в сорбенте и к моменту выхода из колонки больше распадается.

Таким образом, на начальном участке кривой элюирования общее количество  $^{221}\text{Fr}$  складывается как из  $^{221}\text{Fr}$ , находившегося к началу элюирования в подвижном равновесии с  $^{225}\text{Ac}$ , так и из  $^{221}\text{Fr}$ , образующегося и смываемого непосредственно в ходе элюирования, или в потоке. Первый из упомянутых обычно вымывается болюсом, и в последующих порциях мы регистрируем только проточную активность  $^{221}\text{Fr}$ . Рассмотрим модель вымывания порциями "проточно" образующегося  $^{221}\text{Fr}$ , что позволит нам: 1) определить время  $t_c^f$  нахождения проточного  $^{221}\text{Fr}$  в колонке; 2) из суммарной кривой элюирования вычлесть активность проточного  $^{221}\text{Fr}$  и получить кривую элюирования болюса, являющуюся по сути приближением к обычной хроматографической кривой вымывания франция как элемента.

Предположим, что  $^{225}\text{Ac}$  адсорбирован в начальной части колонки, и образующемуся  $^{221}\text{Fr}$  необходимо преодолеть свободный объем  $V_c$  сорбента, прежде чем он попадет в элюат. Схема движения  $^{221}\text{Fr}$  показана на *рисунке 57a*. Зеленой линией показан объем элюата, движущийся со скоростью  $Q$ . Заметим, что элюат начинает движение не из нуля (т.е. начальной части колонки), а из точки  $V_c$  (конца колонки), что означает, что к началу элюирования колонка была заполнена раствором. "Проточно" образующийся  $^{221}\text{Fr}$  стартует из нуля (синяя линия) и движется со скоростью  $q_2 < Q$ , его фронт  $V_{e2}$  достигает границы сорбента спустя время  $t_c^f$ . Объем вытекшего к этому моменту "пустого" элюата составляет  $t_c^f \cdot Q$ . Затем  $^{221}\text{Fr}$  движется со скоростью  $Q$  раствора. Рассмотрим дифференциально малое количество  $dN_2$   $^{221}\text{Fr}$ , образующегося и отделяющегося от  $^{225}\text{Ac}$  спустя произвольное время  $t_s$  после начала элюирования (более тонкая синяя линия). Скорость его образования в этот момент равна:  $\left(\frac{dN_2}{dt}\right)_{t_s} = \lambda_1 N_1(t_s) = \lambda_1 N_1^0 e^{-\lambda_1 t_s}$ , а его концентрация:  $\left(\frac{dN_2}{dV}\right)_{t_s} = \frac{\lambda_1}{q_2} N_1^0 e^{-\lambda_1 t_s}$ . Спустя время  $t_c^f$ , т.е. в момент  $t_s + t_c^f$ , он преодолевает свободный объем  $V_c$  сорбента и, двигаясь далее со скоростью  $Q$ , в некоторый момент  $t_{e1}$  оказывается в произвольной точке  $V$ . Поскольку за время пути  $(t_{e1} - t_s)$   $^{221}\text{Fr}$  распадается, его концентрация в точке  $V$  составит:

$$\frac{dN_2}{dV} = \left( \frac{dN_2}{dV} \right)_{t_s} e^{-\lambda_2(t_{e1}-t_s)} = \frac{\lambda_1}{Q} N_1^0 e^{-\lambda_1 t_s} e^{-\lambda_2(t_{e1}-t_s)}$$

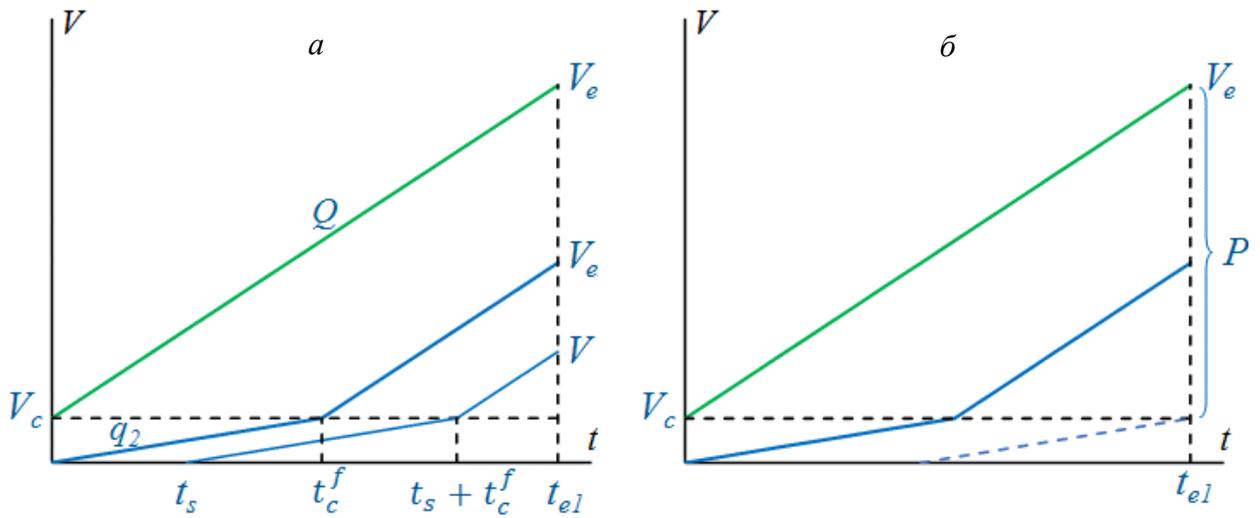
(5)

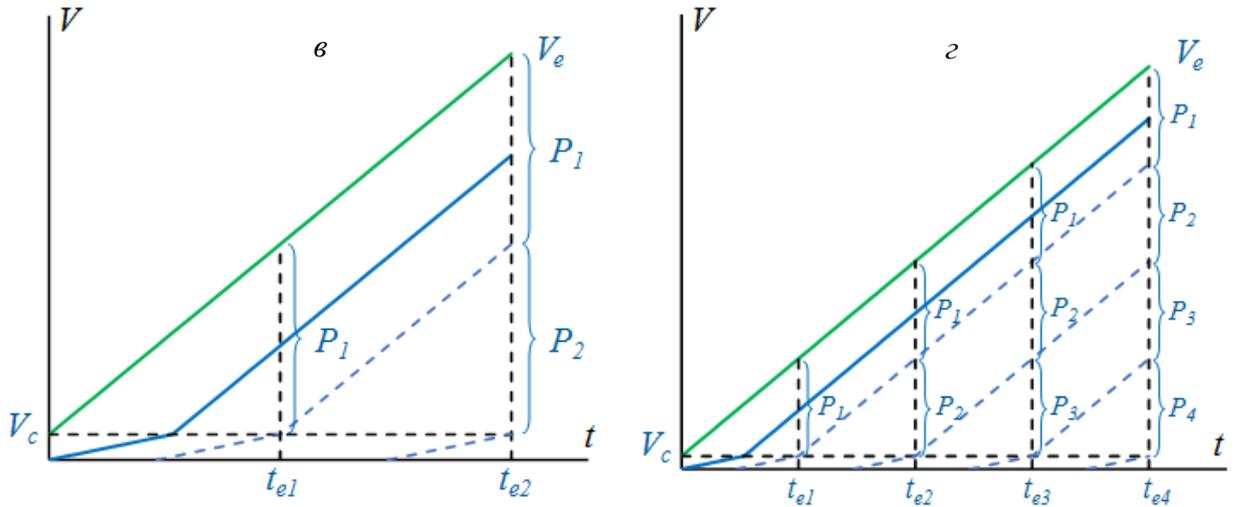
Как видно из схемы (Рис. 13а):  $t_{e1} - t_s = t_c^f + \frac{V-V_c}{Q}$ . Преобразуя уравнение (5), получаем уравнение концентрации  $^{221}\text{Fr}$  в произвольной точке  $V$  объема элюата в момент  $t_{e1}$ :

$$\frac{dN_2}{dV} = \frac{\lambda_1}{Q} N_1^0 e^{-\lambda_1 t_{e1} - (\lambda_2 - \lambda_1) \left( t_c^f + \frac{V-V_c}{Q} \right)}$$

(6)

Заметим, что уравнение (6) не содержит скорость  $q_2$  движения  $^{221}\text{Fr}$  в сорбенте, а содержит только время  $t_c^f$  его пребывания в сорбенте. Т.е. вообще говоря, скорость его движения может быть непостоянной, например, некоторое время сразу после образования из  $^{225}\text{Ac}$  "горячий"  $^{221}\text{Fr}$  движется очень медленно, а затем постепенно ускоряется, в сумме находясь в сорбенте в течение времени  $t_c^f$ .





**Рисунок 57.** Схема порционного вымывания  $^{221}\text{Fr}$ , образующегося и отделяемого от  $^{225}\text{Ac}$  непосредственно в ходе элюирования: *а* – схема движения  $^{221}\text{Fr}$  в сорбенте и элюате; *б* – схема первой порции элюата; *в* – схема элюирования, состоящего из двух порций; *г* – схема элюирования, состоящего из четырех порций.

Допустим, мы решили, что длительность сбора первой порции элюата будет  $t_{e1}$ , соответственно, ее объем –  $P_1$  (рис. 57б). Чтобы найти количество "проточно" образующегося  $^{221}\text{Fr}$  в первой порции на момент окончания ее сбора, проинтегрируем уравнение (6) в пределах  $V_c \div V_{e2}$ :

$$N_2^1 = \frac{\lambda_1}{Q} N_1^0 e^{-\lambda_1 t_{e1} - (\lambda_2 - \lambda_1) t_c^f} \int_{V_c}^{V_{e2}} e^{-(\lambda_2 - \lambda_1) \frac{V - V_c}{Q}} dV = \frac{\lambda_1}{(\lambda_2 - \lambda_1)} N_1^0 e^{-\lambda_1 t_{e1} - (\lambda_2 - \lambda_1) t_c^f} \left( 1 - e^{-(\lambda_2 - \lambda_1) \frac{V_{e2} - V_c}{Q}} \right) = \frac{\lambda_1}{(\lambda_2 - \lambda_1)} N_1^0 e^{-\lambda_1 t_{e1} - (\lambda_2 - \lambda_1) t_c^f} \left( 1 - e^{-(\lambda_2 - \lambda_1) (t_{e1} - t_c^f)} \right) \quad (7-1)$$

Заметим: когда радиоактивный элемент начинает выходить из колонки не в первой, а в одной из следующих порций, рассуждения остаются такими же.

На рисунке 57в показан момент времени  $t_{e2}$ , соответствующий окончанию сбора второй порции элюата, имеющей объем  $P_2$ . Для простоты предположим, что мы собираем порции одинакового объема (в действительности порции не всегда были одинаковыми: часто в начале элюирования порции были поменьше, чтобы точнее определить выход максимума боллуса, а в конце – побольше, чтобы точнее измерить активность проточного

$^{221}\text{Fr}$ ). Найдем количество проточного  $^{221}\text{Fr}$  во второй порции на момент окончания ее сбора, интегрируя уравнение (6) в пределах  $V_c \div V_c + P_2$ :

$$N_2^2 = \frac{\lambda_1}{(\lambda_2 - \lambda_1)} N_1^0 e^{-\lambda_1 t_{e2} - (\lambda_2 - \lambda_1) t_c^f} (1 - e^{-(\lambda_2 - \lambda_1)(t_{e2} - t_{e1})})$$

(7-2)

Рассуждая в том же духе, находим количество проточного  $^{221}\text{Fr}$  в  $i$ -той порции на момент окончания ее сбора:

$$N_2^i = \frac{\lambda_1}{(\lambda_2 - \lambda_1)} N_1^0 e^{-\lambda_1 t_{ei} - (\lambda_2 - \lambda_1) t_c^f} (1 - e^{-(\lambda_2 - \lambda_1)(t_e^i - t_e^{i-1})})$$

(7-i)

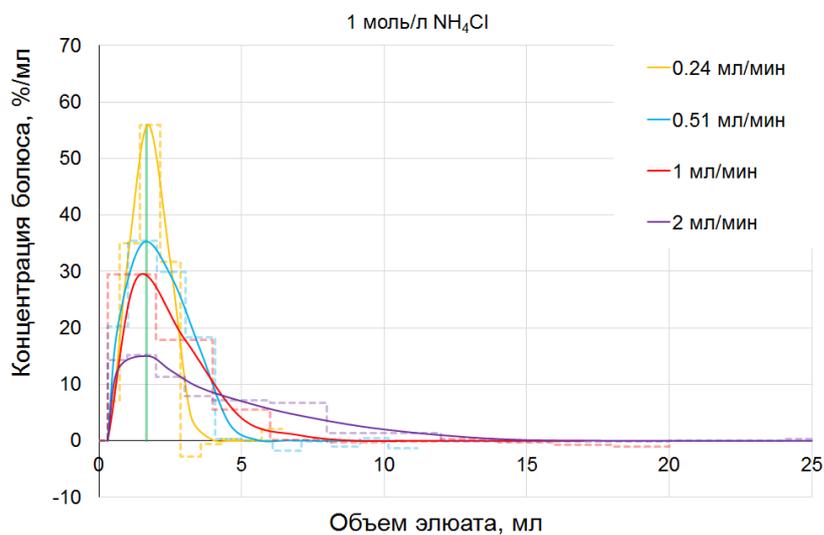
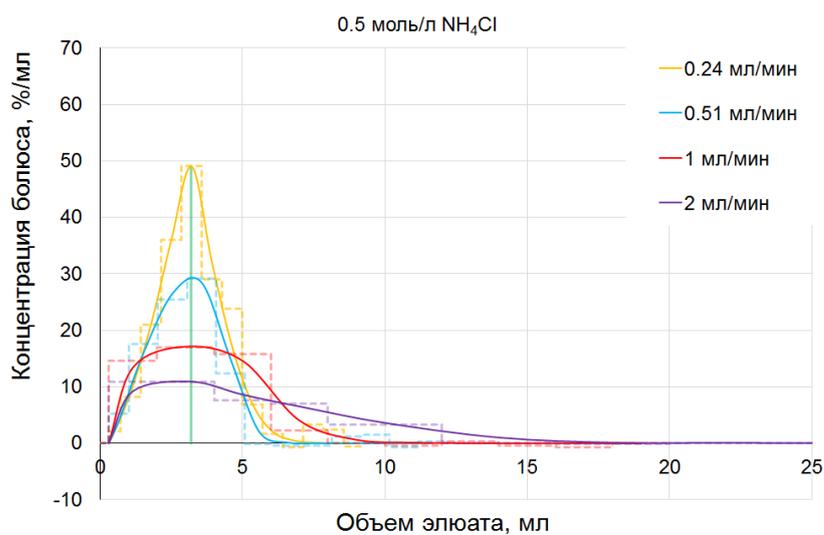
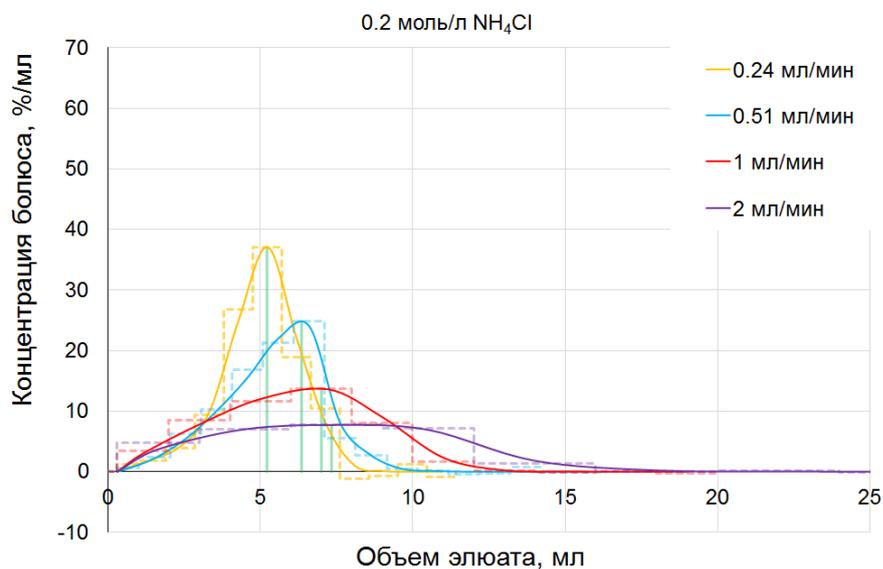
и его активность  $A_2^{fi}(t_e^i) = \lambda_2 N_2^i$ .

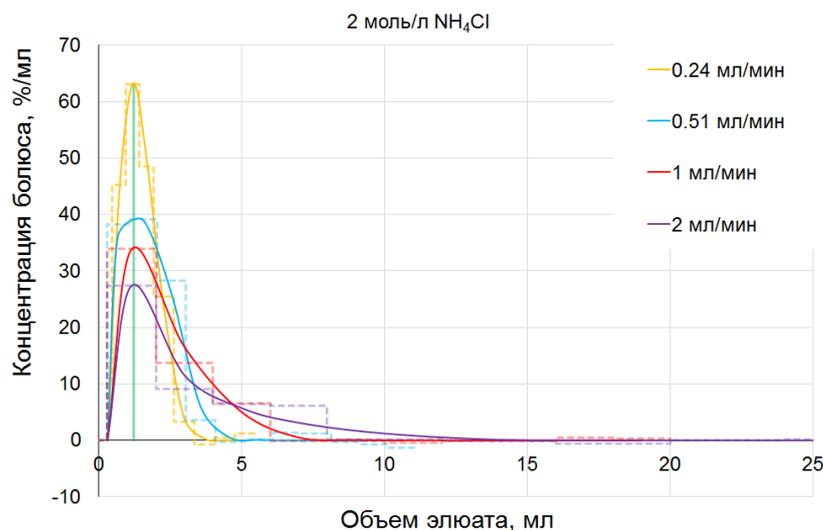
Проанализируем уравнение (7-i). Распадом  $^{225}\text{Ac}$  ( $e^{-\lambda_1 t_{ei}}$ ) за время элюирования можно пренебречь. При одинаковой длительности  $(t_e^i - t_e^{i-1})$  сбора порции выражение в скобках в правой части уравнения является константой. Учитывая, что  $\lambda_2 \gg \lambda_1$ , приходим к соотношению, полученному при рассмотрении *рисунка 55* –  $A_2^i(t_e^i) \sim A_1 e^{-\lambda_2 t_c^f}$ .

Таким образом, измеряя активность  $A_2^{fi}(t_e^i)$  в порциях после выхода кривой элюирования на плато, из уравнений (7-i) мы находим время  $t_c^f$  нахождения  $^{221}\text{Fr}$  в сорбенте. В описанной модели предполагается для простоты, что  $^{225}\text{Ac}$  адсорбирован в начале колонки, точнее – в бесконечно тонком начальном слое сорбента, а величина свободного объема  $V_c$  сорбента постоянна. В действительности  $^{225}\text{Ac}$  распределен по колонке (*рис. 57*), и его распределение становится все более пологим по мере пропускания раствора через колонку. При необходимости это можно учесть, разбивая распределение  $^{225}\text{Ac}$  на слои, каждому из которых соответствует свое значение  $V_c$ .

Для построения кривой элюирования изотопа  $^{221}\text{Fr}$ , находившегося к началу элюирования в подвижном равновесии с  $^{225}\text{Ac}$  (болюса), из экспериментально измеренной активности  $A_2^i(t_e^i)$  вычитали активность  $A_2^{fi}(t_e^i)$  проточного  $^{221}\text{Fr}$ , рассчитанную по уравнениям (7-1) и (7-i), в которых использовали среднее значение  $t_c^f$ , определенное по порциям, соответствующим плато кривой элюирования. Полученное значение активности болюсного  $^{221}\text{Fr}$  в каждой порции приводили к одному времени, например, к началу или окончанию элюирования, и делили на объем порции  $P_i = V_e^i - V_e^{i-1}$  и на равновесную активность  $^{221}\text{Fr}$ , находившуюся в колонке к началу элюирования и приведенную к тому

же времени. Эту величину, названную концентрацией болюса, откладывали (в %/мл) по оси ординат, а по оси абсцисс – объем элюата (*рис. 58*).





**Рисунок 58.** Кривые элюирования  $^{221}\text{Fr}$ , находившегося к началу элюирования в подвижном равновесии с  $^{225}\text{Ac}$  (болюса), из длинной колонки с Т-5(100), представленные в виде зависимостей "Концентрация болюса – Объем элюата", полученные для разных скоростей пропускания растворов  $\text{NH}_4\text{Cl}$  различной концентрации.

Из графиков на **рисунке 58** видно, что при данной концентрации раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ :

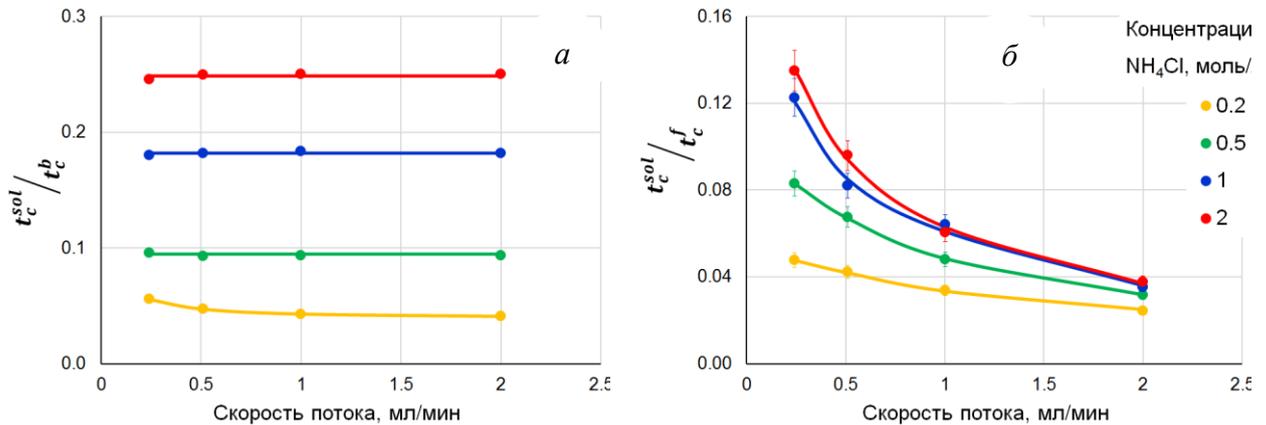
1) с увеличением скорости пропускания раствора  $^{221}\text{Fr}$  вымывается все более размытым пиком;

2) независимо от скорости пропускания раствора (в исследованном диапазоне), на вымывание максимума пика болюса уходит одинаковый объем  $V_{max}$  раствора – он показан вертикальной зеленой линией. Это верно для всех концентраций растворов  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , кроме самой разбавленной 0.2 моль/л, для которой наименьший объем раствора требуется для вымывания максимума пика с наименьшей скоростью, а наибольший объем – для вымывания его с наибольшей скоростью.

Кривые элюирования болюса можно представить в шкале времени, подобно **рисунку 56**, и по выходу в элюат максимума пика определить среднее время  $t_c^b$  нахождения болюса в колонке с сорбентом непосредственно из графика. Чтобы найти  $t_c^b$  из графиков на **рисунке 58**, надо разделить  $V_{max}$  на скорость  $Q$  пропускания раствора:  $t_c^b = V_{max}/Q$ . С другой стороны, время нахождения в сорбенте равно свободному объему  $V_c$  сорбента, деленному на скорость  $q_2^b$  движения болюсного  $^{221}\text{Fr}$  в сорбенте:  $t_c^b = V_c/q_2^b$ . Интересно сравнить, насколько это время  $t_c^b$  отличается от времени  $t_c^{sol} = V_c/Q$  нахождения в сорбенте подвижной фазы, т.е. раствора, или другими словами, насколько

медленнее движется в сорбенте болюсный  $^{221}\text{Fr}$ , чем раствор:  $\frac{t_c^{sol}}{t_c^b} = \frac{q_2^b}{Q} = \frac{V_c}{V_{max}}$ . На *рисунке*

*59a* приведена зависимость отношения  $t_c^{sol}/t_c^b$  от скорости пропускания растворов  $\text{NH}_4\text{Cl}$  различной концентрации через длинную колонку с Т-5(100).



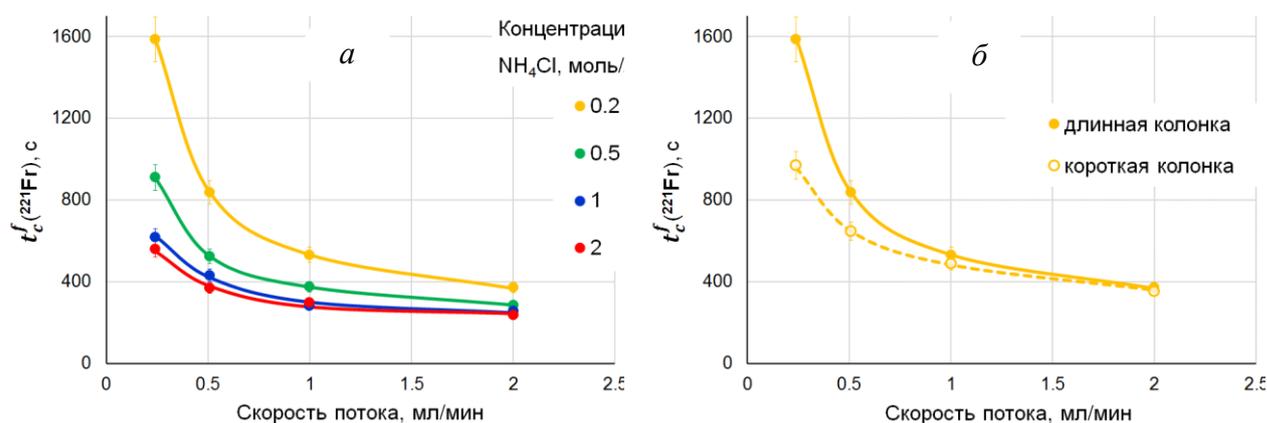
**Рисунок 59.** Отношение времен нахождения в сорбенте Т-5(100) (длинная колонка) раствора и  $^{221}\text{Fr}$  в зависимости от скорости пропускания раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и его концентрации: *a* – болюсный  $^{221}\text{Fr}$ ; *б* – проточный  $^{221}\text{Fr}$ .

Из *рисунка 59a* видно, что для данной концентрации раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  отношение  $\frac{t_c^{sol}}{t_c^b} = \frac{V_c}{V_{max}}$  не зависит от скорости потока (за исключением концентрации 0.2 моль/л), т.е. как мы видели на *рисунке 58*, на вымывание максимума пика болюса уходит одинаковый объем  $V_{max}$  раствора.

Ранее из плато кривых элюирования по уравнениям (7-*i*) мы определили время  $t_c^f$  нахождения проточного  $^{221}\text{Fr}$  в сорбенте. Если таким же способом построить зависимость отношения  $t_c^{sol}/t_c^f$  от скорости потока (*рис. 59б*), то мы обнаруживаем, что:

- 1) это отношение заметно снижается с ростом скорости потока, т.е. для вымывания проточного  $^{221}\text{Fr}$  требуется все больший объем раствора;
- 2)  $\frac{t_c^{sol}}{t_c^f} < \frac{t_c^{sol}}{t_c^b}$ , только для малых скоростей потока и для малых концентраций  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0.5 и 0.2 моль/л) значения  $\frac{t_c^{sol}}{t_c^f}$  приближаются к  $\frac{t_c^{sol}}{t_c^b}$ .

Получается, что с ростом скорости  $Q$  потока средняя скорость  $q_2^f$  движения проточного  $^{221}\text{Fr}$  растет не пропорционально, а с замедлением (на *рис. 57а* и при выводе уравнений движения проточного  $^{221}\text{Fr}$ ,  $q_2^f$  была обозначена просто  $q_2$ ). Другими словами, при большой скорости потока (малом времени нахождения в сорбенте) отношение  $\frac{t_c^{sol}}{t_c^f} = \frac{q_2^f}{Q}$  наименьшее, а при снижении скорости потока оно растет. Такое поведение проточного  $^{221}\text{Fr}$  можно объяснить, предположив, что скорость его движения непостоянна в разных точках по длине колонки. После образования из  $^{225}\text{Ac}$  в начальной части колонки "горячий"  $^{221}\text{Fr}$  некоторое время движется очень медленно, а затем постепенно ускоряется и к выходу из колонки набирает максимальную скорость. Если скорость потока мала, то времени нахождения в сорбенте может оказаться достаточно, чтобы разогнаться до скоростей болюсного  $^{221}\text{Fr}$ , который, как мы помним, к началу элюирования находился в подвижном равновесии с  $^{225}\text{Ac}$  и имел достаточно времени, чтобы "остыть", превратиться из "горячего"  $^{221}\text{Fr}$  во  $\text{Fr(I)}$ . Если же скорость потока растет, то время нахождения  $^{221}\text{Fr}$  в сорбенте уменьшается не обратно пропорционально, а, согласно нашему предположению, стремится к некоторому времени, необходимому для превращения из "горячего"  $^{221}\text{Fr}$ , связанного с поверхностью сорбента, в сольватированный ион. На *рисунке 60а* показана зависимость времени  $t_c^f$  нахождения проточного  $^{221}\text{Fr}$  в сорбенте Т-5(100) от скорости пропускания растворов  $\text{NH}_4\text{Cl}$  различной концентрации через длинную колонку.

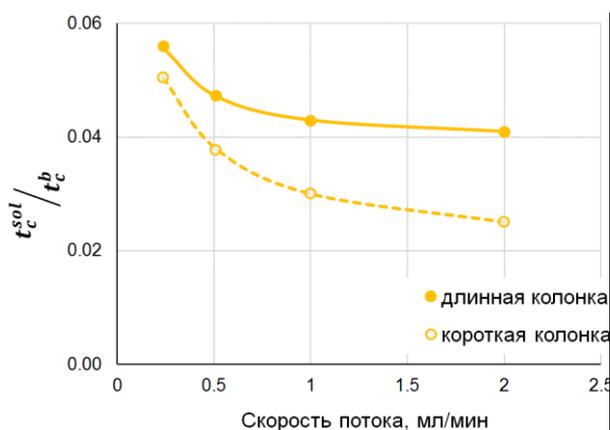


**Рисунок 60.** Зависимость времени нахождения проточного  $^{221}\text{Fr}$  в сорбенте Т-5(100) от скорости пропускания растворов  $\text{NH}_4\text{Cl}$  различной концентрации и длины колонки: *а* – длинная колонка; *б* – 0.2 М раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

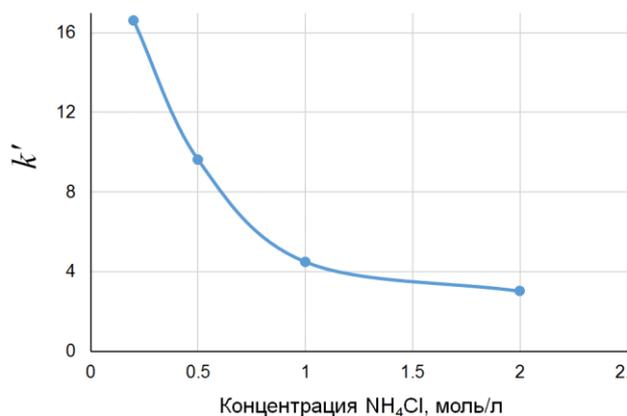
Графики времени  $t_c^f$  на *рисунке 60а* для растворов  $\text{NH}_4\text{Cl}$  концентрацией 1 и 2 моль/л действительно достигают нижнего предела, находящегося в районе 250-260 секунд. Это немногим меньше периода полураспада  $^{221}\text{Fr}$ , что означает, что около половины  $^{221}\text{Fr}$  не успевает выйти из материнской колонки и распадается в  $^{213}\text{Bi}$ , там же и остающийся. Поэтому на втором сорбенте Т-35 нам удастся собрать немногим более 50%  $^{213}\text{Bi}$ .

На *рисунке 60б* изображены зависимости времени  $t_c^f$  от скорости пропускания 0.2 М раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  для колонок разной длины. При малых скоростях потока время  $t_c^f$  нахождения проточного  $^{221}\text{Fr}$  в той колонке, что вдвое короче, почти в два раза меньше. С ростом скорости потока до 2 мл/мин время  $t_c^f$  становится одинаковым для обеих колонок. Эти данные тоже хорошо укладываются в предположение о непостоянной по длине колонки скорости движения "остывающего"  $^{221}\text{Fr}$ .

Вообще говоря, деление  $^{221}\text{Fr}$  на болюсный (равновесный) и проточный условно и было сделано для удобства анализа экспериментальных данных. Равновесный  $^{221}\text{Fr}$  тоже содержит долю "горячих" атомов, но в сравнении с проточным  $^{221}\text{Fr}$  эта доля меньше. Вернемся теперь к *рис. 58* и *59а*, чтобы объяснить, почему при увеличении скорости потока для вымывания максимума пика болюса требуется больший объем 0.2 М раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . По-видимому, время "остывания"  $^{221}\text{Fr}$  зависит от концентрации  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . При малой концентрации это время велико, т.е. в движущемся болюсе велика доля достаточно "горячих" атомов, скорость которых в сорбенте ниже. Они вымываются позже и делают пик болюса более размытым. На *рисунке 61* приведены отношения времен нахождения в сорбенте Т-5(100) 0.2 М раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и болюса для колонок разной длины в зависимости от скорости потока (верхняя кривая взята из *рис. 59а*). Значения отношения  $\frac{t_c^{sol}}{t_c^b} = \frac{q_2^b}{Q}$  растут с уменьшением скорости потока (увеличением времени нахождения в сорбенте), т.е. растет средняя скорость  $q_2^b$  движения болюсного  $^{221}\text{Fr}$  относительно скорости потока, поскольку больше атомов успело "остыть". При одной и той же скорости потока 2 мл/мин величина отношения  $t_c^{sol}/t_c^b$  для короткой колонки заметно ниже, т.е. доля "горячих" атомов выше, чем для длинной колонки. При уменьшении скорости потока величины этого отношения для обеих колонок сближаются, это означает, что времени нахождения и в той, и в другой колонке становится достаточно для "остывания" основного количества  $^{221}\text{Fr}$ .



**Рисунок 61.** Отношение времен нахождения в сорбенте Т-5(100) 0.2 М раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и болюсного  $^{221}\text{Fr}$  в зависимости от скорости пропускания раствора и длины колонки.



**Рисунок 62.** Зависимость фактора емкости  $k' \text{ Fr(I)}$  при сорбции на сорбенте Т-5(100) от концентрации раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Из полученных данных можно оценить величины коэффициента удерживания (фактора емкости)  $k' \text{ Fr(I)}$  при сорбции на сорбенте Т-5(100) в зависимости от концентрации раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , вычисляя их по формуле:  $k' = \frac{1 - q_2^b/Q}{q_2^b/Q}$  (рис. 62). Для 0.2 М раствора использовали максимальное значение отношения  $\frac{t_c^{sol}}{t_c^b} = \frac{q_2^b}{Q}$  (для минимальной скорости потока и длинной колонки), полагая, что в этом случае время нахождения  $^{221}\text{Fr}$  в сорбенте достаточно для превращения во  $\text{Fr(I)}$ .

В результате испытаний прототипа  $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$  генератора, состоящего из последовательно соединенных хроматографических колонок, заполненных неорганическими сорбентами двух типов Т-5(100) и Т-35, было установлено:

- 1) Степень удерживания  $^{225}\text{Ac}$  сорбентом Т-5(100) в нейтральной среде растворов  $\text{NH}_4\text{Cl}$  вполне удовлетворяет выбранной схеме получения  $^{213}\text{Bi}$ , требующей длительного пропускания больших количеств раствора для непрерывного вымывания  $^{221}\text{Fr}$ .
- 2) выход  $^{213}\text{Bi}$  в сорбенте Т-35 не зависит от длины материнской колонки, значения выхода растут с 42 до 52 % при увеличении скорости потока элюента с 0.53 до 2.7 мл/мин. На следующем этапе надо наметить работы по увеличению выхода  $^{213}\text{Bi}$ . Для сравнения со схемой с двумя неорганическими сорбентами "Т-5(100) – Т-35" была рассмотрена генераторная схема "Actinide Resin – Т-35". Оказалось, когда материнской является

колонка с Actinide Resin, накопление  $^{213}\text{Bi}$  на колонках с Т-35 практически вдвое выше, чем в случае, когда используется материнская колонка с Т-5(100).

3) Содержание  $^{225}\text{Ac}$  в элюате  $^{213}\text{Bi}$  не превышало 0.1% от активности  $^{225}\text{Ac}$  на материнской колонке.

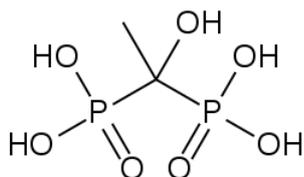
4) Подвижность в сорбенте Т-5(100)  $^{221}\text{Fr}$ , находившегося к началу элюирования в равновесии с  $^{225}\text{Ac}$ , заметно выше, чем "горячего"  $^{221}\text{Fr}$ , т.е. образующегося и смываемого непосредственно в ходе элюирования. Обнаружено, что после образования из  $^{225}\text{Ac}$  в начальной части колонки "горячий"  $^{221}\text{Fr}$  некоторое время движется медленно, а затем постепенно ускоряется и к выходу из колонки набирает максимальную скорость, приближаясь к состоянию иона  $\text{Fr}(\text{I})$ .

### 3.3.3. Применение $^{213}\text{Bi}$ для мечения различных соединений

$^{213}\text{Bi}$  для экспериментов по мечению различных соединений, потенциально применимых в ядерной медицине, получали из разработанного ранее циркулирующего  $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$  генератора, основанного на отделении от  $^{225}\text{Ac}$  промежуточного короткоживущего  $^{221}\text{Fr}$ , который затем распадается в  $^{213}\text{Bi}$  (Отчет ЛРИК за 2017 г.).

#### 3.3.3.1. Получение остеотропного препарата на основе оксиэтилидендифосфоновой кислоты, меченой $^{213}\text{Bi}$ ( $^{213}\text{Bi}$ -КОЭДФ)

В рамках договора о научно-техническом сотрудничестве, заключенного между ИЯИ РАН и Национальным медицинским исследовательским центром радиологии» (НМИЦ радиологии, г. Обнинск) Министерства здравоохранения Российской Федерации (№ 01-08-11-2018 от 08.11.2018) проведены предварительные лабораторные и биологические исследования препарата на основе оксиэтилидендифосфоновой кислоты ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{H}_2\text{PO}_3)_2$ ), меченой  $^{213}\text{Bi}$ .



Структурная формула  
оксиэтилидендифосфоновой кислоты  
(КОЭДФ)

$^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$  генератор, изготовленный в ИЯИ РАН, был собран и эксплуатировался в лаборатории экспериментальной ядерной медицины НМИЦ радиологии. Исходная активность  $^{225}\text{Ac}$  в генераторе составляла 1 МБк. Проведены эксперименты по изучению

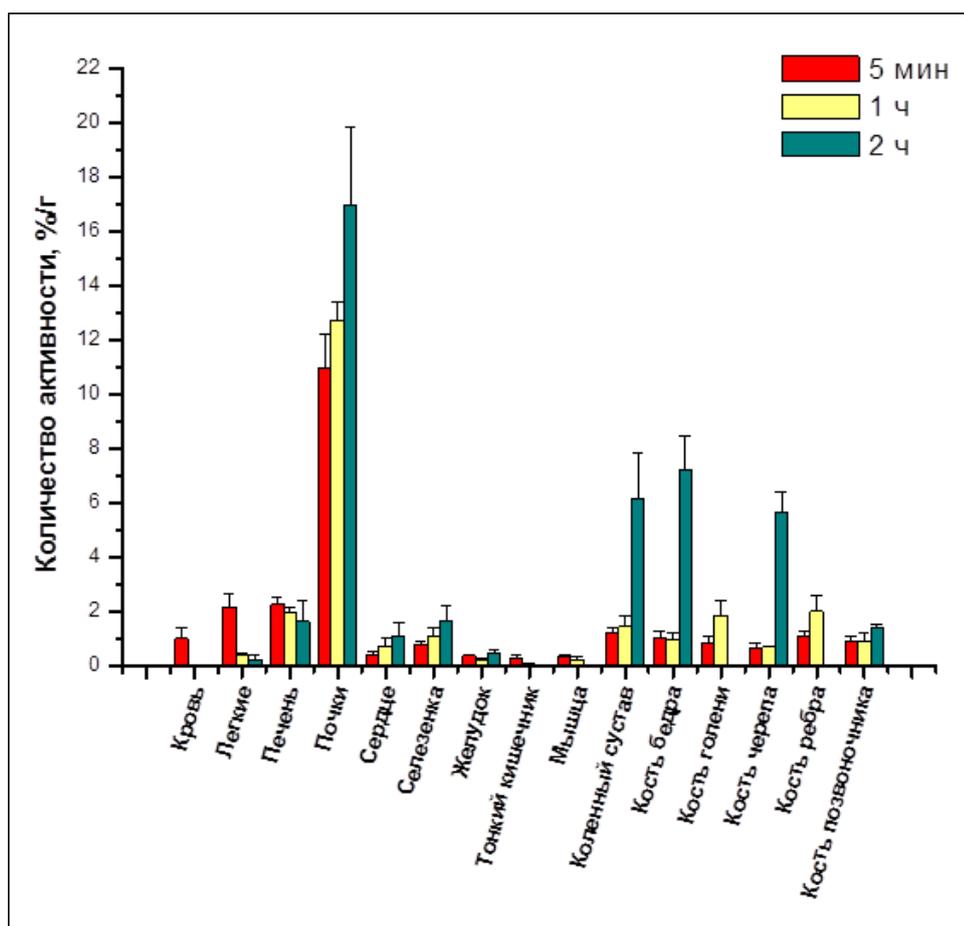
связывания  $^{213}\text{Bi}$  с КОЭДФ в зависимости от кислотности раствора в диапазоне pH 2-6. Степень связывания оценивали с помощью тонкослойной хроматографии, используя в качестве подвижной фазы три жидкости: ацетон, 2М раствор NaCl и 0.05М раствор лимонной кислоты. В предварительных экспериментах степень связывания не превышала 60-65%. В дальнейшем необходимо изучить зависимость степени связывания от температуры, времени реакции, ионной силы раствора и наличия конкурирующих примесей, для чего требуется примерно на два порядка большая активность.

### 3.3.3.2. Биологические исследования препарата $^{213}\text{Bi}$ -КОЭДФ

Исследования проводились на крысах *Wistar* с массой тела 80-120 г. Животным внутривенно в хвостовую вену вводилось по 0,37 МБк  $^{213}\text{Bi}$ -КОЭДФ в объеме 0,1 мл. Через 5 мин, 1 и 2 ч после внутривенного введения  $^{213}\text{Bi}$ -КОЭДФ по 4 животных на каждый срок подвергали эвтаназии путем декапитации, выделяли пробы органов и тканей, помещали их в пластиковые пробирки, взвешивали на электронных весах «Sartorius» (Германия) и проводили радиометрию с помощью автоматического гамма-счетчика «Wizard» версии 2480 фирмы PerkinElmer/Wallac (Финляндия). На момент введения в отдельную пробирку отбирали пробу  $^{213}\text{Bi}$ -КОЭДФ в объеме 0,1 мл для использования в качестве стандарта введенной дозы. По данным радиометрии на каждый срок наблюдения рассчитывали количество радиоактивности на 1 г органа или ткани в % от введенной дозы (%/г), а также общее содержание активности в скелете как произведение активности в бедренной кости в % от введенной дозы на 1 г ткани и массы скелета животного в граммах.

Все исследования по биораспределению проводились в строгом соответствии с национальными законами, касающимися проведения экспериментов на животных. Полученные значения обрабатывали методом оценки с вычислением средней величины и стандартной ошибки средней величины ( $M \pm m$ ).

Результаты биораспределения радиоактивности представлены на *рисунке 63* и в *таблице 4*. Наибольшие уровни активностей отмечены в почках и костной ткани.



**Рисунок 63.** Удельное содержание радиоактивности в органах и тканях крыс Wistar в различные сроки после внутривенного введения  $^{213}\text{Bi}$ -КОЭДФ (в %/г).

**Таблица 4.** Удельное содержание радиоактивности в органах и тканях крыс Wistar в различные сроки после внутривенного введения  $^{213}\text{Bi}$ -КОЭДФ (в % от введенного количества на 1 г ткани)

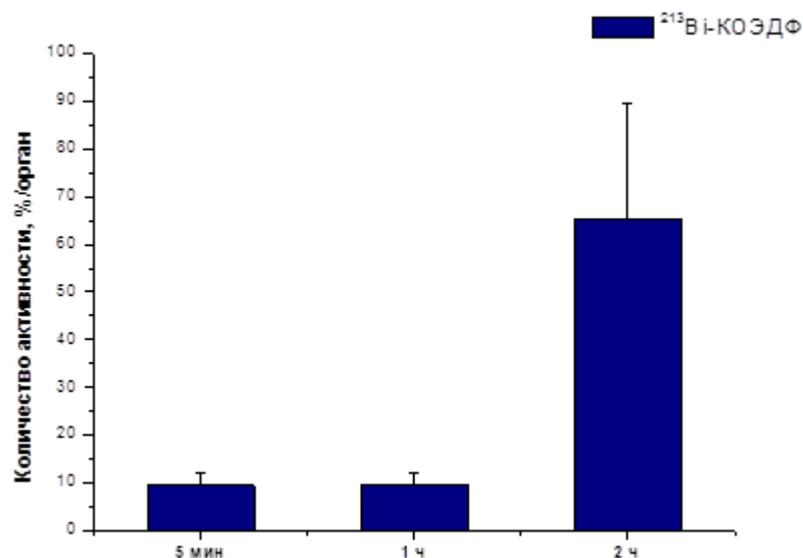
	Наименование органа, ткани	Время после введения препарата		
		5 минут	1 час	2 часа
1	Кровь	1.02±0.37	–	–
2	Легкие	2.19±0.47	0.44±0.06	0.25±0.15
3	Печень	2.28±0.25	1.96±0.18	1.65±0.75
4	Почки	10.94±1.28	12.75±0.68	16.99±2.87
5	Сердце	0.44±0.09	0.75±0.27	1.07±0.56
6	Селезенка	0.78±0.14	1.12±0.33	1.69±0.51
7	Желудок б/сод	0.38±0.05	0.25±0.03	0.46±0.12

8	Кишечник б/сод	0.32±0.11	0.07±0.01	–
9	Мышца	0.34±0.11	0.25±0.09	–
10	Сустав	1.24±0.18	1.47±0.38	6.14±1.73
11	Кость бедра	1.05±0.24	0.97±0.24	7.23±1.23
12	Кость голени	0.85±0.23	1.87±0.52	–
13	Кость черепа	0.67±0.19	0.70±0.03	5.64±0.76
14	Кость ребра	1.11±0.16	2.01±0.59	–
15	Кость позвоночника	0.91±0.18	0.89±0.34	1.38±0.18

В костной ткани после внутривенного введения  $^{213}\text{Bi}$ -КОЭДФ наблюдалось постепенное накопление активности. Так, в бедренной кости в сроки 5 мин и 1 ч после введения количество активности составили  $1,05 \pm 0,24$  %/г и  $0,97 \pm 0,24$  %/г соответственно, возрастая до  $7,23 \pm 1,23$  %/г в срок 2 ч. Схожее распределение активности было выявлено в коленном суставе, костях черепа и позвоночника. Первоначальное количество активности в суставе составило  $1,24 \pm 0,18$  %/г, затем увеличилась до  $1,47 \pm 0,38$  %/г в срок 1 ч и  $6,14 \pm 1,73$  %/г в срок 2 ч после введения. В костях черепа содержание  $^{213}\text{Bi}$ -КОЭДФ составило  $0,67 \pm 0,19$  %/г,  $0,70 \pm 0,03$  %/г и  $5,64 \pm 0,76$  %/г через 5 мин, 1 ч и 2 ч соответственно, в кости позвоночника –  $0,91 \pm 0,18$  %/г,  $0,89 \pm 0,34$  %/г и  $1,38 \pm 0,18$  %/г в сроки 5 мин, 1 ч и 2 ч соответственно.

В костях голени и ребрах активность определялась лишь в сроки 5 мин и 1 ч. В кости голени накопление  $^{213}\text{Bi}$ -КОЭДФ составило  $0,85 \pm 0,23$  %/г и  $1,87 \pm 0,52$  %/г через 5 мин и 1 ч соответственно. Немного выше был уровень активности в костях ребра:  $1,11 \pm 0,16$  %/г и  $2,01 \pm 0,59$  %/г в сроки 5 мин и 1 ч соответственно.

**Оценка распределения в скелете общего количества  $^{213}\text{Bi}$ -КОЭДФ показала, что через 5 мин и 1 ч после внутривенной инъекции накопление  $^{213}\text{Bi}$ -КОЭДФ составило  $9,43 \pm 2,51$  %/орган и  $9,74 \pm 2,25$  %/орган, а пиковая концентрация ( $65,41 \pm 24,06$  %/орган) отмечается через 2 ч (рис. 64).**



**Рисунок 64.** Динамика изменения активности в скелете крыс Wistar в различные сроки после внутривенного введения  $^{213}\text{Bi-KOЭДФ}$  (в %/орган).

Высокий уровень активности в течение всего исследования наблюдается в почках. Так, сразу же после введения  $^{213}\text{Bi-KOЭДФ}$  концентрация активности в почках составила  $10,94 \pm 1,28$  %/г, возрастая впоследствии до  $12,75 \pm 0,68$  %/г и  $16,99 \pm 2,87$  %/г через 1 ч и 2 ч соответственно. Вероятно, это обусловлено выведением  $^{213}\text{Bi-KOЭДФ}$  через мочевыделительную систему, поскольку многие фосфоновые кислоты и их производные экскретируются из организма с мочой (Ширяева В.К., Петриев В.М., и др., 2011, 2012, Lin WY, Lin CP, et al., 1997).

Из внутренних органов повышенная активность отмечалась в печени. Первоначальное содержание  $^{213}\text{Bi-KOЭДФ}$  достигало  $2,28 \pm 0,25$  %/г, снижаясь до  $1,96 \pm 0,18$  %/г в срок 1 ч и  $1,65 \pm 0,75$  %/г в срок 2 ч. В легких начальный уровень радиоактивности был достаточно высоким:  $2,19 \pm 0,47$  %/г, однако уже через 1 ч он снизился почти в 5 раз до  $0,44 \pm 0,06$  %/г, а через 2 ч – до  $0,25 \pm 0,15$  %/г.

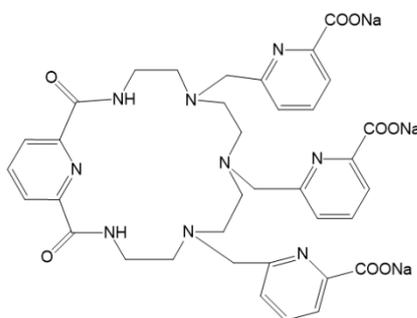
В крови активность регистрировалась лишь в срок 5 мин, составляя  $1,02 \pm 0,37$  %/г. В последующие сроки активность в крови не определялась, распределяясь по всем органам и тканям. Так, постепенное накопление активности после внутривенного введения  $^{213}\text{Bi-KOЭДФ}$  наблюдалось в сердце и селезенке. Первоначальные количества активности в сердце и селезенке составили  $0,44 \pm 0,09$  %/г и  $0,78 \pm 0,14$  %/г соответственно, возрастая за 2 ч более чем в 2 раза до  $1,07 \pm 0,56$  %/г и  $1,69 \pm 0,51$  %/г.

В желудке на протяжении всего исследования содержание  $^{213}\text{Bi}$ -КОЭДФ было невелико и составило 0,25–0,46 %/г. В кишечнике и мышце активность определялась лишь в сроки 5 мин и 1 ч. За 1 ч в кишечнике уровень активности снижался с  $0,32 \pm 0,11$  %/г до  $0,07 \pm 0,01$  %/г, а в мышечной ткани – с  $0,34 \pm 0,11$  %/г до  $0,25 \pm 0,09$  %/г.

На основании проведенных биологических исследований можно заключить, что препарат  $^{213}\text{Bi}$ -КОЭДФ накапливается преимущественно в костной ткани, что может говорить о его потенциальной применимости. Для изучения возможностей терапевтического применения  $^{213}\text{Bi}$ -КОЭДФ требуется проведения исследований с активностью  $^{213}\text{Bi}$  в препарате не ниже нескольких десятков МБк.

### 3.3.3.3. Мечение висмутом-213 макроциклических азотсодержащих лигандов

В рамках договора о научно-техническом сотрудничестве между ИЯИ РАН и МГУ им. М.В. Ломоносова № 1-2018 от 02.04.2018 элюат  $^{213}\text{Bi}$  был использован для получения соединения  $^{213}\text{Bi}$  с макроциклическим азотсодержащим лигандом *L*, структурная формула которого показана ниже:



Элюат  $^{213}\text{Bi}$  активностью 0.2 МБк в растворе 1М HCl объемом 0.5 мл нейтрализовали до  $\text{pH} = 5.0 \pm 0.3$ . Синтез проводили при комнатной температуре в течение ~ 2 минут и исследовали зависимость связывания от концентрации лиганда в диапазоне 0.05 – 0.5 мМ.

Анализ степени связывания проводили методом тонкослойной хроматографии. В качестве подвижной фазы использовали раствор 0.9% NaCl : 10 мМ NaOH, неподвижная фаза – слой целлюлозы на алюминиевой подложке. В этих условиях комплекс  $^{213}\text{Bi}$ -*L* поднимается с фронтом ( $R_f=0,9 \pm 0,1$ ), а несвязанный катион  $\text{Bi}^{3+}$  остаётся на старте ( $R_f=0$ ). После элюирования пластины были высушены и разрезаны пополам. Каждая часть

измерена на гамма-спектрометре: радиоактивность первой половины отвечает свободному катиону, а активность второй половины – комплексу.

Получены следующие результаты:

Концентрация лиганда $c(L)$ , М	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Степень связывания $^{213}\text{Bi-L}$ , %	$77 \pm 7$	$76 \pm 7$	$92 \pm 8$	$83 \pm 8$

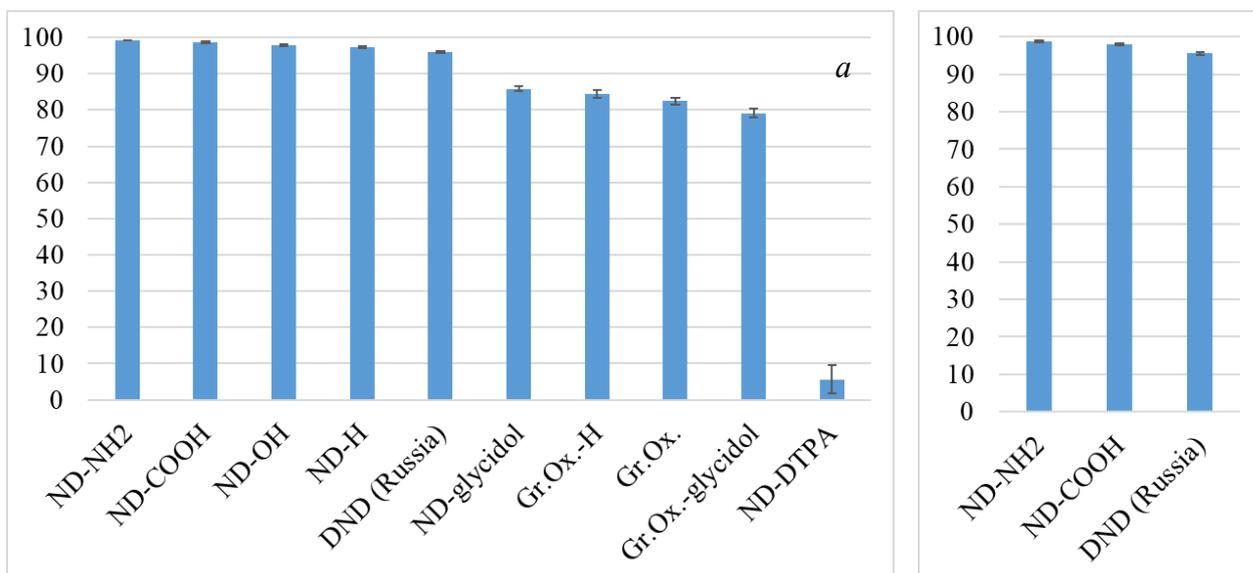
Высокая степень связывания (> 90%) вкупе с быстротой синтеза, проводимого при комнатной температуре, перспективны для продолжения исследований, направленных на использование этого препарата в области таргетной альфа-терапии.

### 3.3.3.4 Мечение висмутом-213 углеродных наноматериалов

На базе лаборатории радиоизотопного комплекса ИЯИ РАН проведены совместные работы с ГЕОХИ РАН по синтезу углеродных наноматериалов, меченых  $^{213}\text{Bi}$ . Одним из перспективных направлений в разработке методов направленной доставки медицинских радионуклидов является использование наночастиц в качестве носителей. К настоящему времени в литературе описано более 400 видов наночастиц, из которых наиболее изученными являются липосомы, полимерные наночастицы, нанокристаллы, частицы металлов, мицеллы, эмульсии, дендримеры, белки, конъюгаты, ДНК и др. Исследования по сорбции радионуклидов на углеродных наноматериалах в целях создания технологий их выделения из растворов сложного состава представлены достаточно широко. Однако, поведение радионуклидов, применяющиеся и перспективных в диагностике и терапии заболеваний, на углеродных наноматериалах, особенно на наноалмазах, изучено мало.

В данной работе исследовали удерживание  $^{213}\text{Bi}$  на углеродных наночастицах с модифицированной поверхностью. Был проведен эксперимент по адсорбции  $^{213}\text{Bi}$ , полученного из генератора  $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ , в воде при  $\text{pH} = 6$  на углеродных наноматериалах: наноалмазах с аминированной (ND-NH<sub>2</sub>), окисленной (ND-COOH), гидроксильной (ND-OH), гидрированной (ND-H) поверхностью; конъюгатах наноалмазов с глицидом (ND-glycidol), ДТПА (ND-DTPA); коммерческих наноалмазах производства РФ с неунифицированной поверхностью (DND (Russia)); коммерческом оксиде графена производства РФ (Gr.Ох.), гидрированном оксиде графена (Gr.Ох.-H), и конъюгате оксида графена с глицидом (Gr.Ох.-glycidol). Результаты приведены на *рисунке 65*. Показана

полнота извлечения  $^{213}\text{Bi}$  из раствора за 20 мин в объеме 1.3 мл при содержании углеродного наноматериала в образце 1 мг.



**Рисунок 65.** (а) Полнота извлечения  $^{213}\text{Bi}$  из раствора (в %) для всех исследованных образцов углеродных наноматериалов за 20 мин. (б) Полнота извлечения  $^{213}\text{Bi}$  из раствора (в %) для образцов с лучшими адсорбционными характеристиками (ND-NH<sub>2</sub> и ND-COOH), а также для коммерческих наноалмазов (DND(Russia)) за 3 мин.

Показано, что лучшими адсорбционными характеристиками (скорость заполнения поверхности адсорбента и полнота извлечения радионуклида из раствора) обладают образцы ND-NH<sub>2</sub> и ND-COOH. За 3 мин. степень извлечения  $^{213}\text{Bi}$  этими образцами наноалмазов составляет  $99,17 \pm 0,10$  и  $98,69 \pm 0,19$  % соответственно.

#### **4. Совершенствование средств и методов аварийной радиационной защиты для обеспечения пожарной безопасности радиационно-опасных объектов и экологической чистоты ядерной энергетики. Разработка стенда для исследования радиационно-защитных свойств материалов и исследования однородности различных конструкционных материалов с использованием метода гамма-поглощения в широком диапазоне энергий гамма-квантов.**

В исследованиях по теме создан испытательный стенд для проверки РЗС свойств композитных материалов для изготовления специальной защитной одежды пожарных изолирующего типа в соответствии с ГОСТ Р 53264-2009. Испытательный стенд состоит из несущей конструкции, систем крепления источника, систем подачи листового защитного материала и измерительных узлов (рис. 1).

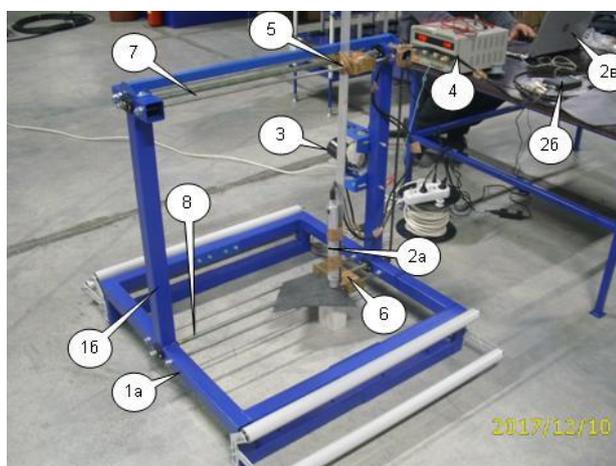


Рисунок 66– Стенд для испытания листовых радиационно-защитных материалов. 1а – основание, 1б – стойка; элементы гамма-спектрометра: 2а – сцинтилляционный блок детектирования (СБД), 2б – процессор, 2в – компьютер; 3 – электродвигатель, 4 – блок питания электродвигателя, 5 – каретка верхняя для перемещения СБД, 6 – каретка нижняя для перемещения гамма-источника, 7 – привод винтовой каретки верхней, 8 – привод винтовой каретки нижней

По теме проведено испытание гамма-спектрометрического узла на основе спектрометрического комплекса СКС-07П-Г41, включающего сцинтилляционный детектор БДЭГ2-38-01, процессор импульсных сигналов SBS-75, компьютер оператора с программой управления «Эмулятор анализатора» (рис. 67).

Гамма-спектрометрический узел испытательного стенда РЗС листовых защитных материалов позволяет проводить измерения величины и однородности ослабления

внешнего облучения гамма-излучением с энергией 122 кэВ от источника  $^{57}\text{Co}$  по большой площади.



Рисунок 67 – Спектрометрического комплекса СКС-07П-Г41 для измерения радиационно-защитных свойств материалов.

Проведены проверка РЗС образцов РЗМ полученных на предприятии АО «ПТС» для изготовления специальной защитной одежды пожарных в соответствии с ГОСТ Р 53264-2009.

Для измерения на испытательном стенде величины ослабления бета излучения от  $\text{Sr}^{90}(\text{Y}^{90})$  источника разработан радиометрический узел на основе радиометра МКС-01Р, детектора бета излучения и микрокомпьютера Raspberry Pi 2 (рис. 68).



Рисунок 68 – Радиометрический узел испытательного стенда на основе радиометра МКС-01Р, детектора бета излучения и микрокомпьютера Raspberry Pi.

Радиометрический узел позволяет в режиме реального времени проводить измерения величины ослабления радиационно-защитным материалом внешнего бета излучения от  $Sr^{90}(Y^{90})$  источника (рис. 69).



Рисунок 69 – Диаграмма потока бета частиц, измеренного с помощью радиометрического узла испытательного стенда.

## 5. Исследование аномального электромагнетизма в углеродных конденсатах

Для изучения природы и особенностей аномального электромагнетизма углеродных конденсатов были предприняты комплексные и дорогостоящие исследования в Лаборатории сверхпроводимости Университета г. Лейпцига (Германия) и Хьюстонском Центре сверхпроводимости (США) с использованием СКВИД – магнитометрии, электронной микроскопии, магнитной силовой микроскопии, измерений температурных зависимостей электросопротивления и джозефсоновских сигналов. Интеллектуальная собственность разработки защищена патентами РФ №№ 2212735 и 2420831. Работа поддерживалась грантами Немецкого Научного Общества в 2001 г. и РФФИ № 05-08-17909-а. По итогам работы была написана научно - популярная статья «Поиски высокотемпературной сверхпроводимости в гранулярных углеродных пленках», вышедшая в число победителей конкурса среди держателей грантов РФФИ. Статья была премирована грантом РФФИ № 06-08-99003-с. По результатам исследований по тематике проекта были опубликованы: статья в журнале «Краткие сообщения по физике ФИАН», две статьи в журнале Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, обзор в журнале “International Review of Physics”, статья в международном сборнике “Superconducting Thin Films: New Research” Editor: Arnold H. Burness, Nova Science Publishing, 2008., две научно-популярных статьи в журналах «Природа» и «Химия и жизнь», монография “Unconventional Electromagnetics in Carbonaceous Materials” Nova Science Publishing, 2010.

Исследование химической структуры нанографитовых пленок производилось методом рамановской спектроскопии на установке Института микроэлектроники РАН. Рамановский спектр является «характеристическим отпечатком» внутренней электронной структуры, определяющим степень ее упорядоченности, а также соотношение углеродных атомов с различной гибридизацией. Рамановский спектр нанографитовой пленки представлен на Рис.70.

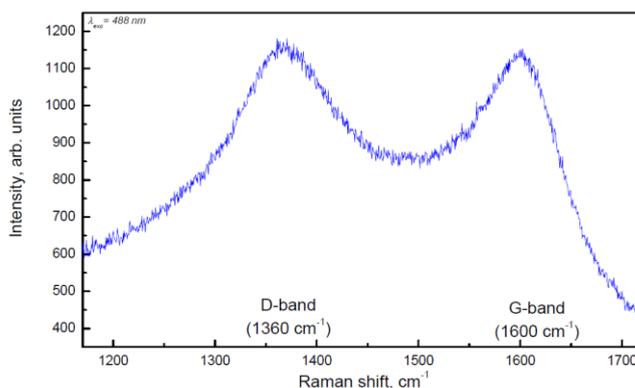


Рисунок.70. Рамановский спектр нанографитовой пленки.

В Рамановском спектре D – пик ( $1360\text{ см}^{-1}$ ) и G – пик ( $1600\text{ см}^{-1}$ ) соответствуют разупорядоченному углероду в  $sp^3$  – координации и микрокристаллическому графиту в  $sp^2$  – координации соответственно. Отношение D и G пиков связано с размером кристаллитов согласно соотношению  $I_D/I_G = 44\text{Å}/L_a$ , где  $L_a$  – размер кристаллита в плоскости  $a$ . Поскольку, как следует из Рис.2,  $I_D/I_G \approx 1$ , то размер кристаллитов в исследуемых пленках составляет 30-50 Å. Таким образом, можно считать, что структура пленок представляет собой нанографитовые гранулы, внедренные в аморфную матрицу.

В результате работы по теме был подтвержден эффект переключения проводимости при токах до 1А. На Рис.71 ясно видно, что переключение происходит именно из-за превышения тока, т.к. сначала падает до нуля ток, и лишь затем – напряжение. Практическое применение переключателей на основе исследованного эффекта осложняется деградацией, уменьшающей кратность переключений. Над преодолением этой проблемы необходимо работать в дальнейшем.



Рисунок. 71. Процесс переключения в нанографитовых пленках. Красным показано изменение напряжения, зеленым – мощности, желтым – изменение тока.

В качестве механизма переключения был предложен сценарий коллапса волновой функции горячих электронов, что ведет к локализации носителей. Это связано с тем, что электронная и ионная подсистемы развязаны по времени, а длина пробега носителей очень чувствительна к мгновенной температуре, вызванной повышением электрического напряжения.

Второй важный результат работы – обнаружение в графитовых пленках обратного эффекта Джозефсона (ОЭД), т.е. наведение постоянного напряжения при воздействии СВЧ. ОЭД является индикатором сверхпроводимости, либо чего-то очень ее напоминающего. До сих пор кандидатов на замещение сверхпроводимости нет. Зависимость от температуры амплитуды наведенного постоянного напряжения часто используется для оценки критической температуры.

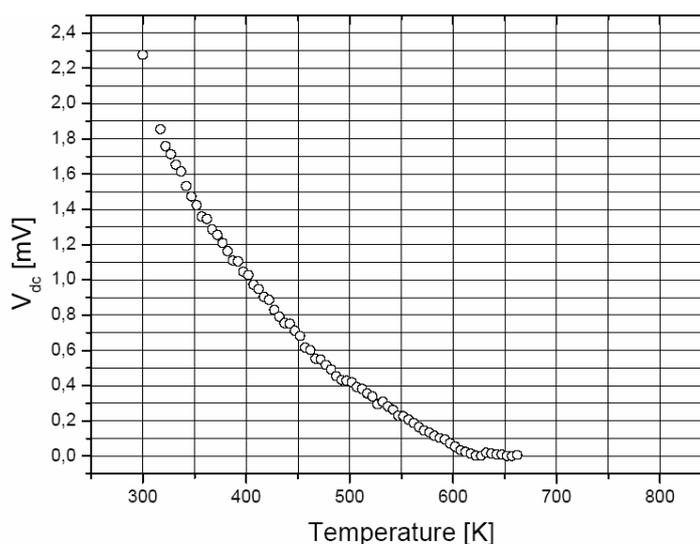


Рисунок.72. Зависимость амплитуды наведенного под действием СВЧ постоянного напряжения от температуры

Вопрос существования сверхпроводимости в графитовых пленках является ключевым и для его прояснения было использовано самое современное оборудование, которого нет в ИЯИ и даже в России. В Лейпцигском университете Германии была исследована топографическая и магнитная микроструктура пленок. Топография представлена на Рис.73 и представляет собой колоновидную структуру. В магнитном силовом микроскопе (МСМ) Рис.74 в некоторых частях пленки наблюдались токовые структуры вокруг топографических колонн, причем токи появлялись при воздействии постоянного магнита, что напоминает по характеру мейсснеровские токи. Области с указанной магнитной структурой отделены довольно протяженными областями без особенностей, либо с особенностями, обусловленными примесями окислов железа. Таким образом, СП области, если они есть, представляют собой редкие вкрапления.

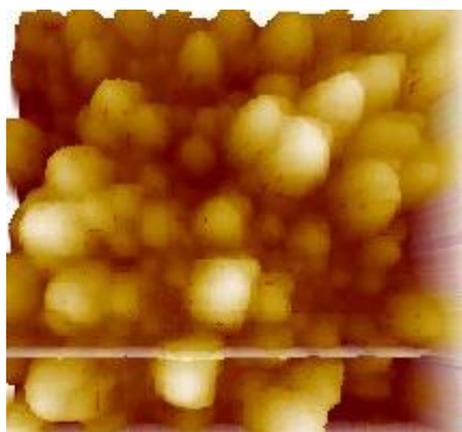


Рисунок.73. Топография нанографитовых пленок в ЭСМ

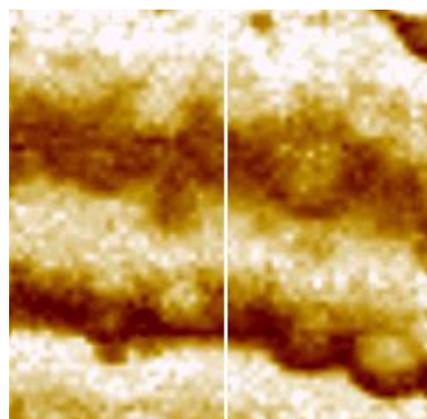


Рисунок.74. Магнитная структура нанографитовых пленок в МСМ

Среди результатов, полученных в ходе реализации проекта, стоит отметить также регистрацию ИК излучения в момент переключения проводимости, проиллюстрированную на Рис. 75.

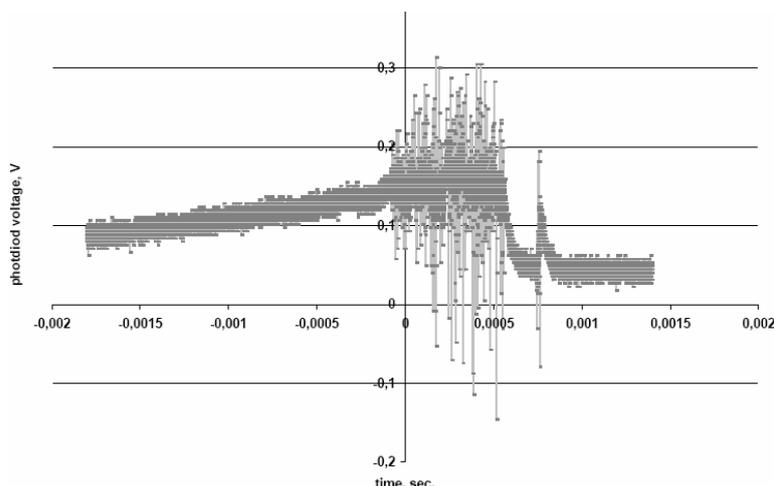


Рисунок.75. ИК – излучение нанографитовой пленки, сопровождающее процесс переключения.

Характерной особенностью спектров излучения, видной при анализе узкого участка спектра, снятого с помощью многопиксельного фотодиода, являются ярко выраженные строго эквидистантные уровни (см. Рис.76). Расстояние между уровнями строго фиксированное (как будто квантованное) и выдерживается с точностью 8 знаков после запятой. Это свидетельствует о сложных электромагнитных процессах, происходящих в нанографитовых пленках в процессе переключения.

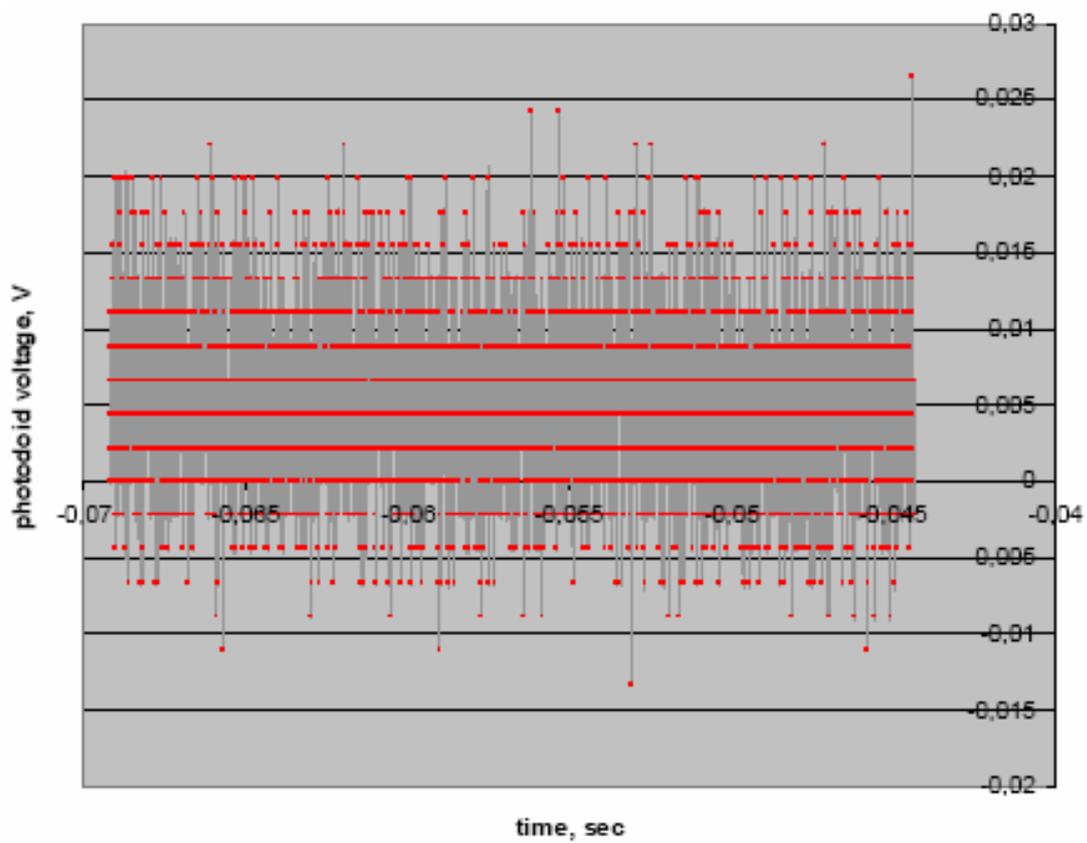


Рисунок.76. Эквидистантные уровни энергии в нанографитовых пленках, образующиеся в процессе переключения проводимости.

## 6. Исследование нанокompозита фононных резонаторов (НФР)

Свойства поликристаллических материалов в значительной степени зависят от размера кристаллитов. Схематическая модель фононных резонаторов и нанокompозита на их основе представлена на Рис.77.

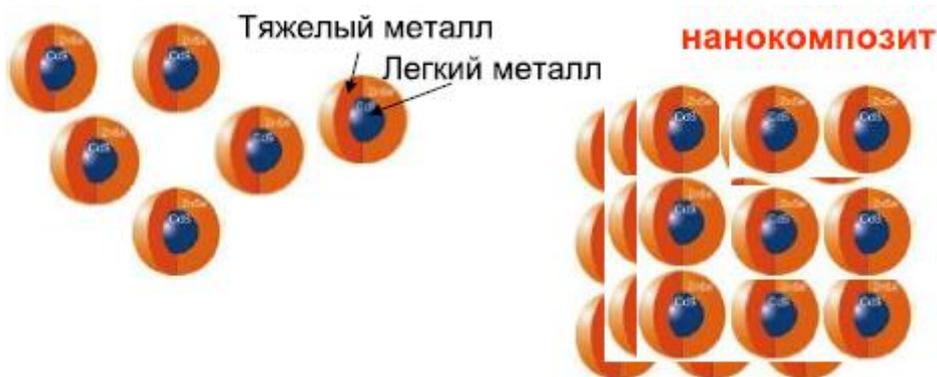


Рисунок.77. Схематическая модель фононных резонаторов и нанокompозита на их основе.

Как показано на Рис.78, с уменьшением размера кристаллитов сверхпроводимость усиливается. Поэтому в нашем проекте нанотехнологическая составляющая проекта – нанокристаллиты и нанопокpытия играют ключевую роль. До сего времени исследователи работали лишь с нанокompозитами, любезно предоставленными им природой, свойства которых, зачастую случайны и не регулируемы. В результате выполнения проекта мы можем получить первый по-настоящему рукотворный нанокompозит с контролируемыми свойствами: размером зерен и толщиной прослоек, которые можно будет менять контролируемым образом с целью оптимизации сверхпроводящих, магнитных и прочностных свойств электрических проводов – продуктов.

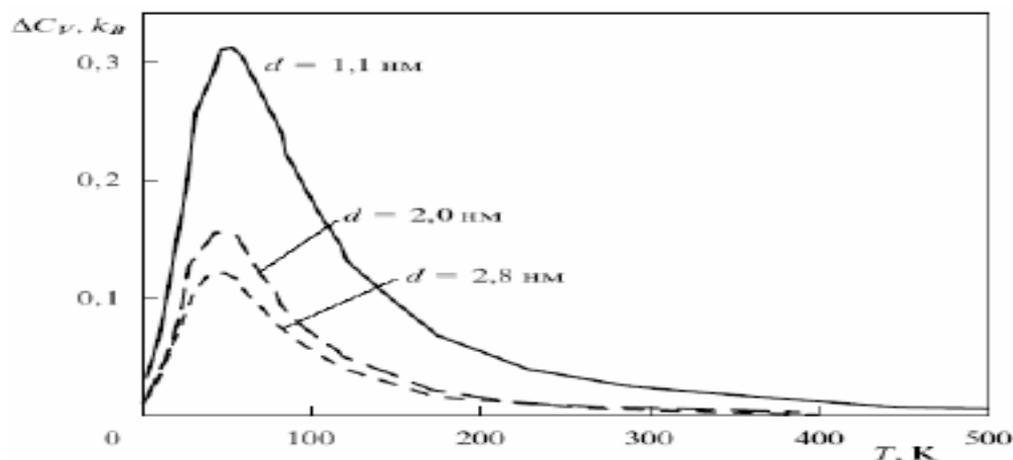


Рисунок. 78. Зависимость избыточной теплоемкости  $\Delta C_V$  от температуры и размера зерна модельного нанокристалла.

Проектом предусматривается разработка технологии получения нанопорошков фоновых резонаторов с заранее заданной структурой, обеспечивающей усиление вполне определенных фоновых мод, ответственных за электрон - фоновое взаимодействие в нанокластерах, что может привести к улучшению их сверхпроводящих, оптических и тепловых свойств. В данном проекте усилия будут сосредоточены на использовании технологических наработок проекта РФФИ № 07-08-13516- офи-ц по получению фоновых резонаторов для управления и оптимизации их электромагнитных, тепловых и оптических свойств. Имеющиеся наработки и know-how защищены патентом РФ № 2425793.

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

Экспериментально удалось освоить производство ультрадисперсных порошков различных металлов, что является важным шагом к экспериментальной реализации прототипа фоновых резонаторов. Распределение по размерам ультрадисперсных частиц меди представлено на Рис.79.

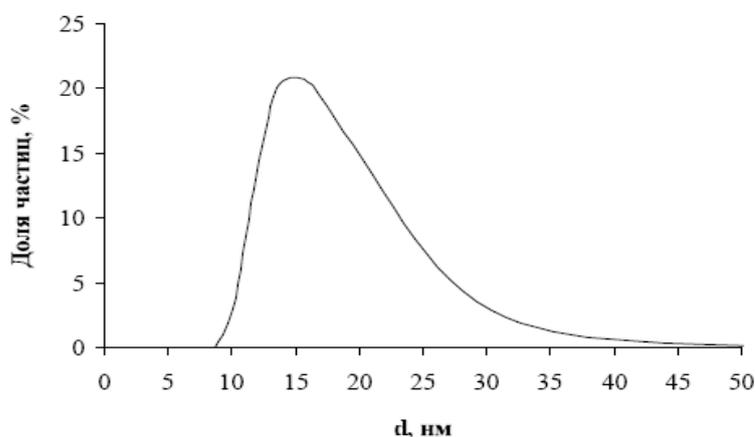


Рисунок.79. Распределение по размерам наночастиц меди в водной среде, полученное методом динамического светорассеяния.

На Рис.80. Представлен снимок в сканирующем электронном микроскопе ультрадисперсного медного порошка со средним размером 50 нм.

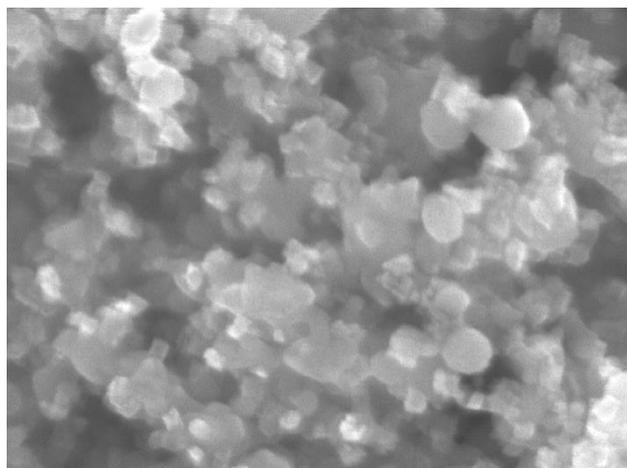


Рисунок. 80. Сканирующая микроскопия (SEM) медного порошка.

Полученный результат оказался весьма позитивным, и следующим этапом должно было стать покрытие мелкодисперсных медных наночастиц нанооболочками других материалов. К сожалению, отсутствие финансирования не позволило сделать второй важный шаг – нанесение нанооболочек.

В дальнейшем в условиях отсутствия финансирования экспериментальных работ упор был сделан на моделирование.

Поиски подходящего материала для оболочки фонованного резонатора можно производить различными способами. Мы решили ограничиться электродинамическим моделированием процессов в фонованном резонаторе, проиллюстрированным на Рис.81. Для этой цели кристалл фонованного резонатора представляют в виде двумерного набора связанных четвертьволновых резонаторов 2, смонтированных на проводящей пластине 1, каждый из которых моделирует поведение атома в кристаллической решетке (см. чертеж). Этот набор резонаторов окружают по периферии проводящими стержнями 3 для предотвращения потерь электромагнитного излучения. Каждый стержень 3 имеет длину, в 1,5 раз большую, чем резонатор 2. На микроуровне эти стержни будут аналогом атомов экрана-оболочки с массой, большей, чем масса атомов нанокристалла. Если используется медный нанокристалл фонованного резонатора, то более дюжины металлов могут быть использованы в качестве оболочки-экрана. Этот список включает как обычные металлы, широко использующиеся в промышленности, такие как: свинец, олово, серебро, золото, платина, вольфрам, индий. Можно также использовать и менее распространенные металлы, такие как: цезий, барий, гафний, тантал, рений, осмий, иридий, таллий, лантан, церий и самарий. При выборе материала экрана следующие факторы могут оказаться важными: технологичность, совместимость процесса формирования экрана-оболочки поверх нанокристаллита с дальнейшими технологическими процессами создания

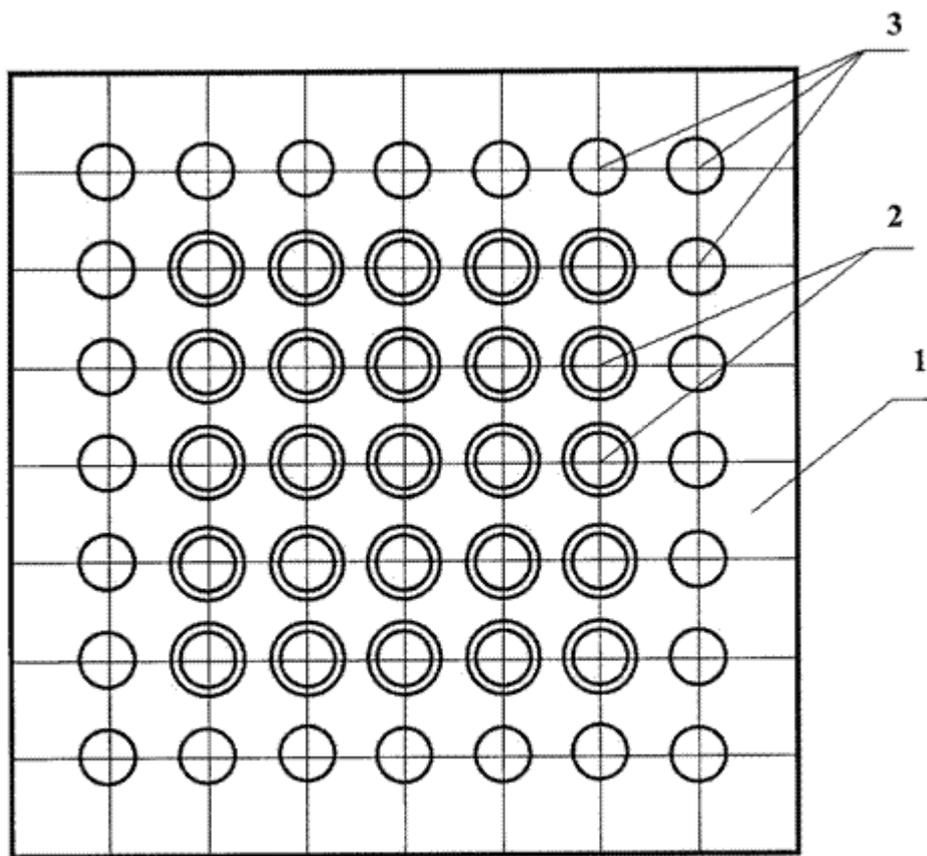
приборов на базе фоновых резонаторов, достижимость требуемой прочности материалов, экологический аспект и др.

Электродинамическое моделирование показало также, что дефекты в форме вакансий (т.е. отсутствие одного или нескольких чередующихся атомов) или смещение атома из узла решетки в междоузельное положение почти не влияют на взаимодействие фоновых мод соседних резонаторов. Это благоприятно для возможных практических применений фоновых резонаторов.

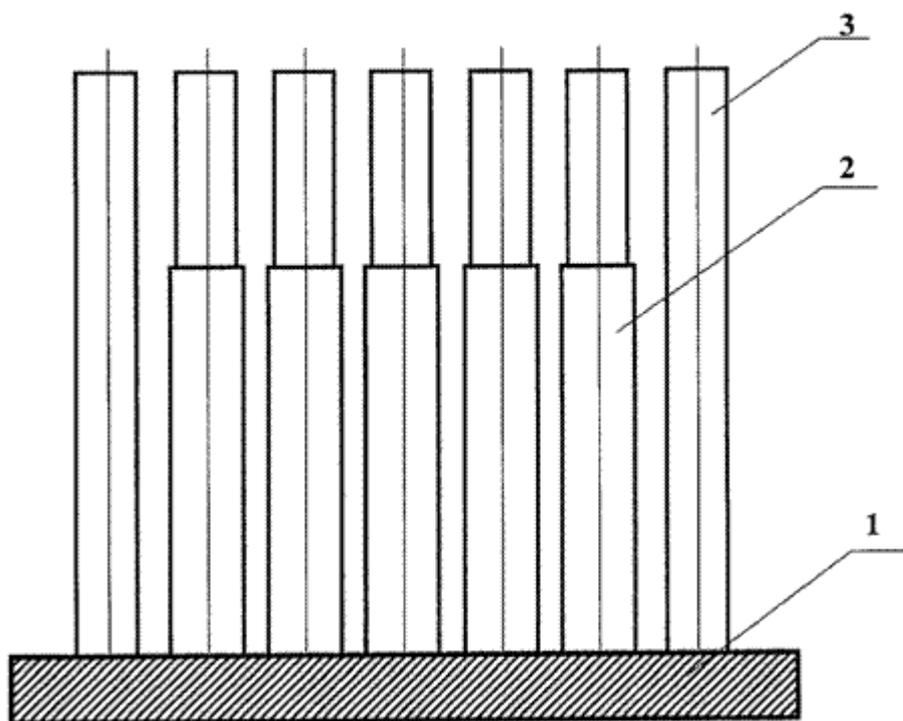
Верхняя граничная частота фонового резонатора определяется массой атомов кристаллической решетки, тогда как нижняя граничная частота зависит от массы атомов экрана-оболочки. Экран является прозрачным для частот в диапазоне между нижней и верхней граничной частотами колебаний атомов экрана. Следовательно, стоячие волны не могут возбуждаться в фоновом резонаторе в этом диапазоне частот. Стоячие волны могут возбуждаться в нанокристаллах в диапазоне частот с шириной, зависящей от отношения атомных масс составляющих атомов кристаллической решетки и экрана.

Верхняя граничная частота  $f_{\max}$  составляет 7,58 ТГц и 2,18 ТГц для меди и свинца соответственно. Приблизительная начальная величина полосы частот будет равна  $\Delta F_0 = f_{\text{Cu max}} - f_{\text{Pb max}} = (7,58 - 2,18) \text{ ТГц} = 5,4 \text{ ТГц}$ .

Электродинамическое моделирование показало, что нанесение свинцового экрана на поверхность медного нанокристаллита вызывает сложное изменение дисперсионных спектров. Например, нижняя граничная частота  $f_l$  превысит  $f_{\text{Pb max}}$ . Разница будет больше в случае более сильного сцепления (т.к. в этом случае атомы на границе раздела взаимно диффундируют) между двумя системами, одна из которых - набор трехмерных медных нанокристаллитов, а другая - трехмерный слой атомов свинца. Верхняя граничная частота  $f_u$  также изменится, но незначительно, и с хорошей точностью можно считать ее равной  $f_{\text{Cu max}}$ .



**a**



**б**

Рисунок.81. Электродинамическое моделирование фоновый резонатора.

Таким образом, полоса частот  $\Delta F_1=f_0-f_1$  будет менее широкой, чем начальная величина  $\Delta F_0$ . На основе результатов электродинамического моделирования полоса частот получается в пределах 4,7-5 ТГц (вместо 5,4 ТГц). Тем не менее, полоса частот будет достаточно широкой и в первом приближении превысит полосу частот бегущей волны фоновой моды в два раза, что подтверждает возможность расширения спектра усиливаемых фононов и достижение заявленного технического результата. Также следует отметить, что фононы внутри полосы частот будут более сильно влиять на свойства металла, чем фононы с частотами ниже нижней граничной частоты, поскольку имеет место резонансное усиление.

Данный пример демонстрирует возможность использования фоновых резонаторов нанометровых размеров для создания на их основе нанокompозита.

Таким образом, использование фоновых резонаторов обеспечивает увеличение эффекта резонансного усиления электрон-фононного взаимодействия, расширение спектра усиливаемых фононов и переход к трехмерной структуре. Переход к трехмерной наноструктуре позволяет получить конечное число гармонических мод колебаний кристаллической решетки, уменьшающееся пропорционально кубу характерного размера. При этом спектр колебаний становится дискретным, а отдельные моды колебаний не взаимодействуют друг с другом, что значительно усиливает все фономодулированные процессы в кристалле. Покрытие нанокристалла наноболочкой материала с более высоким атомным весом позволяет создать фоновый резонатор, все моды которого будут представлять собой стоячие волны и, соответственно, будут резонансным образом усиливаться. Создание композитов из фоновых резонаторов позволяет получить перспективный функциональный материал для электроники с регулируемой структурой и свойствами.

## 7. Разработка перспективных методов детектирования нейтронов

Для регистрации ионизирующего излучения в режиме реального времени (мониторирования) был предложен проточный газовый радиохимический метод. Похожий метод ранее применялся для регистрации распадов с участием нейтрино в хлор - аргоновом детекторе, а также для измерения фона быстрых нейтронов с потоками  $\sim 10^2$  н/см<sup>2</sup>/сутки в галлий - германиевом детекторе. Особенностью указанных измерений являлась экспозиция больших (100-1000 кг.) масс активного вещества в потоках нейтрино и нейтронов с конденсацией наработанного инертного газа при низких температурах. Для определения количества наработанного газа конденсат помещался в пропорциональный стационарный счетчик.

Ранее нами был предложен и испытан в работе радиохимический детектор быстрых нейтронов, основанный на реакции  $^{40}\text{Ca} (n, \alpha)^{37}\text{Ar}$  с эффективным порогом  $E_n = 1.5 \text{ Mev}$ .  $^{37}\text{Ar}$  является инертным радиоактивным газом с периодом полураспада  $T_{1/2} = 35$  дней, не вступающим в какое-либо взаимодействие с конструкционными материалами по пути следования.

Измерение распределения плотности потока быстрых нейтронов (ППБН) по длине тепловыделяющего элемента (ТВЭЛ) в режиме работы реактора на полной мощности позволяет оценить соответствующее распределение степени выгорания топлива. Такого рода информация дает возможность более эффективно использовать ядерное топливо. Однако оперативное измерение ППБН в энергетических реакторах при работе на полной мощности крайне затруднительно, прежде всего, по причине отсутствия адекватных средств измерения ППБН величиной  $F_n \sim 10^{13}$  н/(см<sup>2</sup>сек) в режиме быстрого сканирования по длине ТВЭЛ. В качестве мишенного материала в детекторе использовался обезвоженный порошок оксалата кальция  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , главной особенностью которого является то, что  $^{37}\text{Ar}$ , образованный в реакции  $^{40}\text{Ca} (n, \alpha)^{37}\text{Ar}$ , при комнатной температуре легко выходит из микрочастиц оксалата кальция в межкристаллическое пространство. Порошок оксалата кальция обладает высокой термостойкостью и обнаруживает признаки разложения при температуре  $T > 380^\circ\text{C}$ . Ампула с порошком оксалата кальция помещалась в нейтронный поток и продувалась постоянным током газа-носителя гелия. Образовавшийся  $^{37}\text{Ar}$  выходил из кристалла оксалата кальция в межкристаллитный объем, увлекался током газа-носителя в проточный пропорциональный счетчик, где и производилась регистрация его распадов. Поскольку чистый гелий непригоден для работы счетчика в пропорциональном счетном режиме, в счетчик дополнительно вводилась гасящая добавка  $\text{CH}_4$  или  $\text{CO}_2$  в количестве 5% от объемного расхода гелия.

При стационарных условиях, когда поток нейтронов и расход гелия постоянны, между скоростью распада  $^{37}\text{Ar}$  в счетчике  $I_{count.}$  и плотностью потока нейтронов  $F_n$  существует простая связь:

$$I_{count.} = N_{Ca} F_n \sigma_{n,\alpha} \lambda_{37} V_{count.} / L_{He} , \quad (1)$$

где  $N_{Ca}$  - число атомов  $\text{Ca}$  в мишени,  $\sigma_{n,\alpha}$  - усредненное по спектру сечение реакции  $^{40}\text{Ca}(n, \alpha)^{37}\text{Ar}$ ,  $\lambda_{37}$  - постоянная распада  $^{37}\text{Ar}$ ,  $V_{count.}$  - объем  $\text{He}$  в счетчике при нормальных условиях,  $L_{He}$  - объемный расход гелия при нормальных условиях. Постоянную времени реакции детектора на изменение потока нейтронов можно оценить выражением  $V_{count.} / L_{He}$ .

Детектор, основанный на данном принципе, был использован нами для мониторинга нейтронного потока на установке РАДЭКС Института ядерных исследований РАН. На рис.82 представлена зависимость счета распадов радиоактивного  $^{37}\text{Ar}$  от времени облучения нейтронами в установке РАДЭКС. Описанный “точечный” радиохимический детектор на основе оксалата кальция применялся для измерения локальной плотности потока быстрых нейтронов при величине плотности потока  $F_n = 10^8 \text{ н/см}^2 \text{сек}$ .

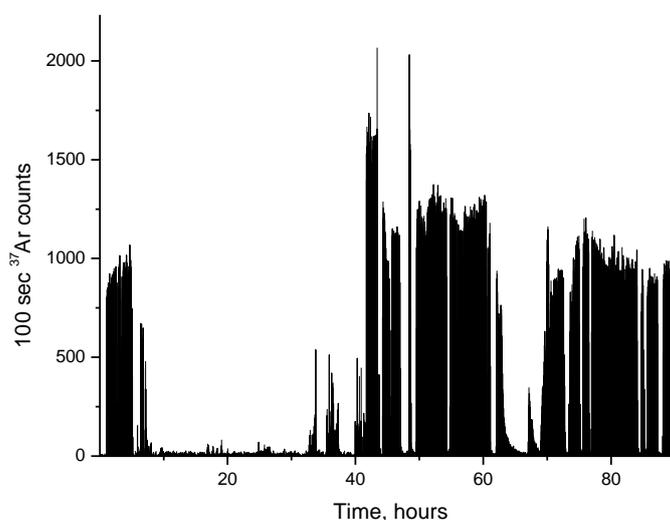


Рисунок.82. Иллюстрация мониторинга нейтронного потока с помощью проточного радиохимического детектора на установке РАДЭКС ИЯИ РАН.

При переходе к  $F_n \geq 10^{11} \text{ н/см}^2 \text{сек}$  появляется возможность применения протяженной мишени в виде хроматографической колонки, помещенной, к примеру, в технологический канал ТВЭЛ ядерного реактора и заполненной гелием. Принципиальная схема предлагаемого устройства представлена на Рис.83. В ампуле 1, выполненной

протяженной в виде колонки и помещенной в нейтронный поток, находится порошкообразное активное вещество, микрокристаллический порошок обезвоженного оксалата кальция  $CaC_2O_4$ . Активное вещество разбито на домены 2, разделенные равными промежутками, в которых размещены протяженные пористые вставки 3 из инертного материала. Вход 4 ампулы подключен к резервуару 6 с газом носителем, а выход 5 – к входу проточного детектора 17 с системой 20 регистрации и обработки сигналов. Газ-носитель из резервуара (баллона) 6 через редуктор 7, регулятор 8 расхода, расходомер 9 и клапан 10 проходит через ампулу 1, увлекая с собой инертный радиоактивный газ  $^{37}Ar$ , образованный в реакции  $^{40}Ca(n, \alpha)^{37}Ar$ , и далее через клапан 11 и геттер 12 проходит в проточный детектор 17. После детектора 17 газ проходит через клапан 18 и расходомер 19 и выходит из системы регистрации. Проточным детектором 17 может служить пропорциональный детектор. Газ-носитель доставляет в счетчик радиоактивный газ  $^{37}Ar$ , атомы которого распадаются в объеме счетчика с испусканием оже-электронов.

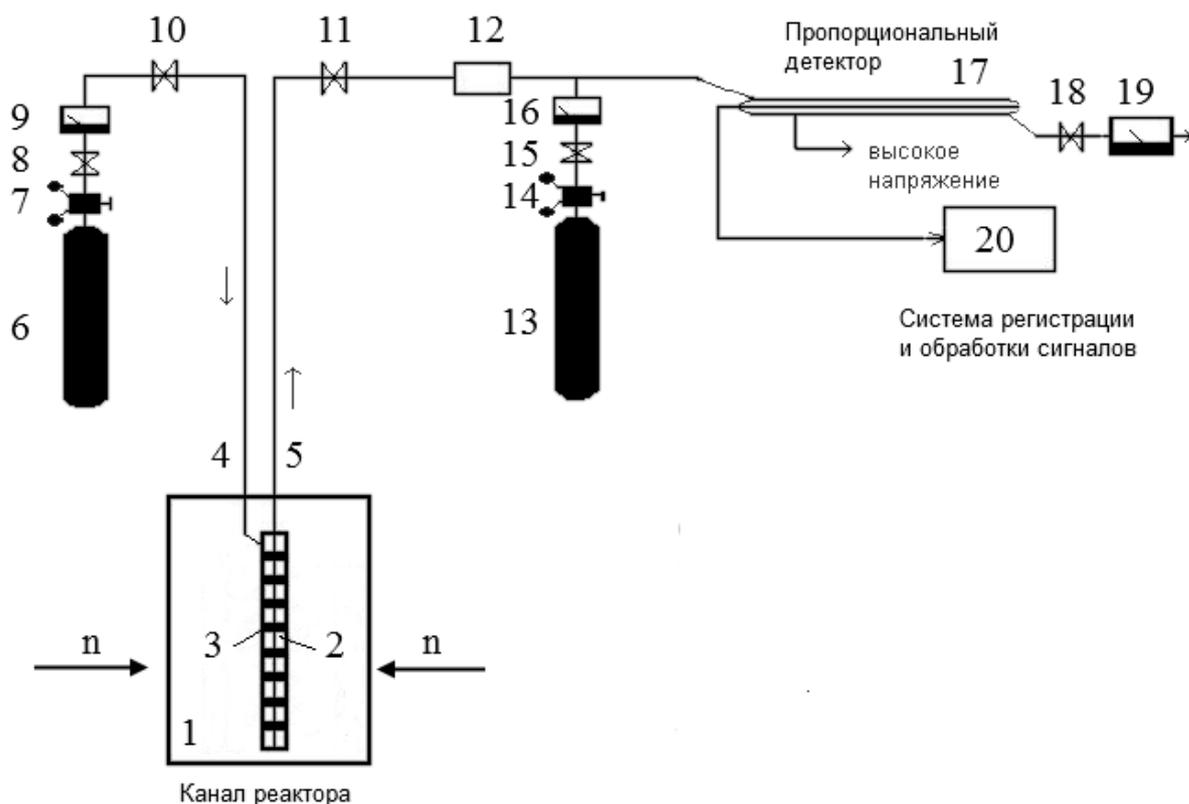


Рисунок.83. Схема радиохимического детектора пространственного распределения плотности потока нейтронов в ядерном реакторе.

Как и в случае “точечного” детектора, при выборе газа-носителя в радиохимическом детекторе плотности потока быстрых нейтронов с газовым проточным

пропорциональным детектором распадов следует учитывать, что газ является рабочей средой пропорционального детектора и не должен активироваться нейтронами. Этим требованиям удовлетворяет, например, водород, однако он пожароопасен. Гелий не активируется нейтронами, однако при его использовании в качестве рабочей среды пропорционального детектора к гелию на входе в детектор примешивают гасящую добавку (например,  $CH_4$ ). В этом случае в газовую систему дополнительно включают резервуар (баллон) 13 с газом, являющимся гасящей добавкой для пропорционального детектора, через редуктор 14, клапан 15 и расходомер 16.

Активность  $^{37}Ar$ , накопленная за время экспозиции  $T_э$ , в домене на данном участке колонки, пропорциональна локальной плотности потока быстрых нейтронов. Во время экспозиции колонка заполнена газом-носителем. Если, после накопления активности, подачей газа-носителя достаточно быстро (за транспортное время  $T_{тр} \ll T_э$ ) и равномерно прогнать газовую фазу колонки через проточный детектор, то продольное координатное распределение активности изотопов аргона вдоль колонки преобразуется во временное распределение скорости счета детектора. Для восстановления однозначного и точного соответствия между координатным и временным распределением, по длине колонки размещены протяженные пористые вставки из инертного материала (например – порошок  $SiO_2$ ) одинаковой длины. По завершении экспозиции газ-носитель, заполняющий эти вставки, будет сильно обеднен активным аргоном и, при прохождении его через проточный детектор, будет наблюдаться резкий спад скорости счета. Такие ритмичные провалы счета могут являться координатными метками своеобразного “штрих-кода”.

Клапаны 10, 11, 15 и 18 обеспечивают правильный цикл расхода газа-носителя в ампуле и гасящей добавки (если используется) в проточном детекторе. Одним из условий правильности цикла является поддержание постоянства состава, и давления газовой смеси в проточном детекторе с целью обеспечения постоянства коэффициента газового усиления (порядка  $10^3$ ). Поэтому клапаны 10, 11, 15 и 18 являются управляемыми с задержкой в цикле срабатывания для обеспечения постоянства состава и давления газовой смеси в детекторе, величина которой определяется эмпирически, на полностью собранной системе.

Из-за сложной пористой структуры  $^{40}Ca(n, \alpha)^{37}Ar$  диффузия  $^{37}Ar$  между вставками сильно затруднена, поэтому перемешивания между соседними доменами не происходит. Поскольку движется лишь газовая фаза, то важной особенностью предложенного метода является его радиационная безопасность. Она обусловлена отсутствием какого-либо механического перемещения активированных конструктивных элементов детектора на крышке реактора во время его работы на полной мощности, что было бы неизбежным при

механическом сканировании по длине канала. За пределы биологической защиты выходит лишь не активируемый гелий, а также радиоактивный  $^{37}\text{Ar}$ , активность которого составляет  $I \sim 10^4 \text{ сек}^{-1}$  в каждом цикле измерений.  $^{37}\text{Ar}$  может быть уловлен на выходе из счетчика фильтром из охлажденного угля. Колонка может быть извлечена из канала ТВЭЛ во время перегрузки и переставлена в другой канал. Ниже мы более детально рассмотрим физические и технические аспекты реализации предложенного метода.

#### **Расчет активности $^{37}\text{Ar}$ в колонке.**

Рассматриваем накопление активности от реакции  $^{40}\text{Ca} (n, \alpha)^{37}\text{Ar}$ . При расчете за основу принимаем следующие величины параметров. Поток нейтронов постоянен по длине колонки и составляет  $F_n = 10^{13} \text{ н/см}^2\text{сек}$ ,  $\lambda_{37} = 2.3 \cdot 10^{-7} \text{ сек}^{-1}$ ,  $\sigma_{n,\alpha} = 2.0 \cdot 10^{-26} \text{ см}^2$ , насыпная плотность  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  в колонке  $\rho_n = 1 \text{ г/см}^3$ , плотность монокристалла оксалата  $\rho_k = 2.2 \text{ г/см}^3$ , молекулярный вес оксалата кальция  $M_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = 128$ , длина колонки  $l = 5$  метров, сечение  $s = 0.1 \text{ см}^2$ , рабочий объем колонки  $V_c = 50 \text{ см}^3$ , полная масса оксалата кальция в колонке составит 50 г, рабочий объем проточного счетчика  $V_{\text{count}} = 1 \text{ см}^3$ . Тогда в одном  $\text{см}^3$  внутреннего объема колонки за время экспозиции  $T_э$  будет образовываться активность  $^{37}\text{Ar}$ , величина которой составляет:

$$I_{37} = \rho_k N_A F_n \sigma_{n,\alpha} \lambda_{37} T_э / M_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = 4.3 \cdot 10^{-11} F_n T_э = 4.3 \cdot 10^2 \cdot T_э . \quad (2)$$

Вся наработанная активность будет растворена в гелии, которым заполнена колонка.

#### **Измерение.**

После экспозиции газовое содержимое колонки потоком гелия за время  $T_{пр}$  прогоняется через проточный счетчик с объемом  $V_{\text{count}} = 1 \text{ см}^3$  и производится запись сигналов от счетчика. Величина объема  $V_{\text{count}}$  выбрана для определенности, выбор оптимального объема счетчика – отдельный вопрос. На выходе счетчика измеряется расход гелия за вычетом гасящей добавки  $L_{\text{He}}$  ( $\text{см}^3/\text{сек}$ ), причем запись расхода синхронизирована с записью сигналов от счетчика, гидравлическое сопротивление на выходе счетчика мало, а давление в счетчике равно атмосферному давлению.

#### **Обработка.**

Выше указывалось, что набивка колонки оксалатом кальция разбита на домены, разделенные промежутками с инертным наполнителем. При прохождении через счетчик газового содержимого этих промежутков в скорости счета будут наблюдаться провалы. Моменты провалов являются  $i$ -ми метками координатных границ доменов. При обработке

записанной информации предварительно должны быть выделены эти метки и установлено соответствие между метками и координатами доменов в колонке. Допустим, что мы имеем файл с записью сигналов от счетчика и расходомера при прохождении через счетчик в течение времени  ${}^i T_{np}$  газовой фазы  $i$ -того домена. Для определения потока  $F_n$  в месте нахождения  $i$ -того домена необходимо проделать следующее. В амплитудном спектре сигналов от счетчика выделяется область  $K$ -пика от распадов  ${}^{37}Ar$ , определяется скорость счета под  $K$ -пиком, вводится поправка на эффективность регистрации под  $K$ -пиком и определяется истинная скорость распадов  ${}^{37}Ar$  в  $i$ -том домене  ${}^i I_{37}(\text{см}^{-3}\text{сек}^{-1})$ . Тогда полная активность, накопленная в  $i$ -том домене за время экспозиции  $T_3$ , составит:

$${}^i A_{37} = {}^i I_{37} {}^i L_{He} {}^i T_{np}. \quad (3)$$

Тогда, учитывая (2), получим выражение для нейтронного потока в  $i$ -том домене:

$${}^i F_n = {}^i A_{37} M_{CaC2O4} N_A F_n \sigma_{n,\alpha} \lambda_{37} T_3 / m_i, \quad (4)$$

где  $m_i$  – масса оксалата кальция в  $i$ -том домене.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### **1. Задача «Разработка воздушной ионной камеры высокого давления (ИКВД) для измерения содержания $^{222}\text{Rn}$ в подземных условиях. Лабораторные испытания трёх радоновых мониторов после реконструкции регистрирующей электроники»**

План работ на 2018 год выполнен полностью.

Основные результаты работы, полученные в 2018 году.

1. По программе создания постоянного поста наблюдения за скоростью выхода  $^{222}\text{Rn}$  из скальной породы в лаборатории дальнего геофизического комплекса БНО (4000 м от входа в штольню «Вспомогательная») проведена подготовка одного Rn-монитора. Ведётся подготовка вспомогательного оборудования для создания поста наблюдения.

С использованием монитора проведены двухнедельные измерения характеристик «сухого» генератора изотопа  $^{220}\text{Rn}$ . За время исследований монитор продемонстрировал стабильность в работе.

2. В лаборатории KamLAND завершено создание монитора радона на базе одной камеры ЦВИК. Улучшено разрешение с  $\sim 3\%$  до  $2\%$  при энергии  $\alpha$ -частиц 5.5 МэВ. Улучшение достигнуто в результате оптимизации частоты оцифровки в цифровом осциллографе.

В 2019 году планируется.

1. Завершение работ по реконструкции регистрирующей электроники трёх радоновых мониторов, проведение лабораторных испытаний.

2. Завершение создания поста наблюдения для размещения радонового монитора в подземной выработке и начало измерений скорости выхода радона из скальных пород.

### **2. Задача «Ядерная медицина. Разработка методик дистанционной лучевой терапии. Проведение сеанса тестирования оборудования канала протонной терапии. Разработка специального стенда на пучках протонов в Комплексе протонной терапии ИЯИ РАН для облучения биологического материала в рамках проведения доклинических испытаний протонной терапевтической установки. Исследование новых образцов иттербиевых источников для разработки технологии брахитерапии с направленным излучением»**

План работ на 2018 год выполнен полностью.

В отчетном году был предложен новый метод и соответствующее программное обеспечение для расчета конструкции модуляторов энергии протонов (гребенчатых фильтров), для индивидуального формирования дозовых распределений. 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. Проведенные испытательные сеансы на протонной лучевой установке показали хорошее согласие между расчетами и экспериментом и подтвердили правильность предложенных методов формирования дозовых распределений.

Основной целью работы по направлению развития методов брахитерапии являлось определение новой конструкции аппликаторов и источников для внутрисполостного облучения новообразований. Была предложена и исследована новая 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 в этом направлении - использование иттербиевых источников и аппликаторов позволяет повысить качество контактной лучевой терапии.

**3. Задача «Радиоизотопные исследования. Проведение работ по усовершенствованию медицинского генератора рубидия-82 для диагностики кардиологических заболеваний с помощью ПЭТ. Разработка, изготовление и тестирование пробной мишени из тория в металлической оболочке для получения медицинского радионуклида актиний-225, используемого для терапии онкологических заболеваний. Изучение возможности создания медицинского генератора актиний-225/висмут-213 на основе неорганического сорбента для терапии онкологических заболеваний**

План работ на 2018 год выполнен полностью.

За отчетный период:

1. Оценена ионная ёмкость сорбента в стандартной генераторной колонке генератора рубидия-82.
2. На основании измерений ионов стронция в элюате из стандартной генераторной колонки рассчитаны значения проскока стронция-82 для генератора с условной

активностью по стронцию-82 100 мКм с массой ионов стронция в колонке от 600 до 23100 мкг.

3. Экспериментально показано, что с ростом количества катионов неактивного стронция на сорбенте в колонке уменьшается общий объем элюата из генератора до проскока стронция.
4. Изучена схема основных процессов на границе раздела фаз в генераторной колонке, протекающих при изготовлении и эксплуатации генератора рубидия-82.
5. На ускорителе ИЯИ РАН и новом циклотроне фирмы Zevacor Molecular, продолжено изучение зависимости выходов стронция-82 и других медицинских радионуклидов, охлаждения мишеней различных конструкций от режима облучения рубидиевых мишеней при высоких токах протонного пучка и при различной форме и смещении пучка.
6. Исследованы характеристики генератора рубидия-82, изготавливаемого на основе стронция-82 в РНЦ РХТ (С-Петербург) и ARRONAX GIP (Франция) с целью совершенствование генератора и инъекционной системы, используемых при диагностике кардиологических и онкологических заболеваний методом позитронной эмиссионной томографии (ПЭТ).
7. Совместно с НПО «Луч» (г. Подольск) был сооружен, оборудован и испытан производственный участок изготовления ториевых мишеней в оболочке из металлического ниобия с использованием установки диффузионной сварки. Разработана и испытана процедура вскрытия облученной Th мишени в Nb оболочке, а также усовершенствована технология производства Ac-225.
8. Продолжены работы по исследованию Ac-225/Bi-213 генераторных схем для получения терапевтического альфа-эмиттера Bi-213.
9. Полученный в ИЯИ РАН В-213 использовали для: лабораторных и биологических исследований препарата на основе оксиэтилидендифосфоновой кислоты ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{H}_2\text{PO}_3)_2$ ) (КОЭДФ) (с филиалом НМИЦ радиологии, г. Обнинск); получения соединения Bi-213 с перспективным макроциклическим азотсодержащим лигандом (с МГУ им. М.В. Ломоносова); совместных работы по синтезу углеродных наноматериалов в качестве носителя радионуклида для терапии (с ГЕОХИ РАН).

**4. Задача «Совершенствование средств и методов аварийной радиационной защиты для обеспечения пожарной безопасности радиационно-опасных объектов и экологической чистоты ядерной энергетики. Разработка стенда для исследования**

## **радиационно-защитных свойств материалов и исследования однородности различных конструкционных материалов с использованием метода гамма-поглощения в широком диапазоне энергий гамма-квантов»**

План работ на 2018 год выполнен полностью.

Анализ состояния ядерной энергетики показывает, что попутно с развитием данной отрасли необходимы совершенствование СИЗ, организация регламентных проверок СИЗ, находящихся в эксплуатации, и экспертных оценок импортных СИЗ и радиационно-защитных материалов. В этой связи необходимо дальнейшее развитие системы контроля радиационно-защитных свойств исходного сырья, полуфабрикатов и готовых изделий. Для решения этих задач создан испытательный стенд для проверки радиационно-защитных свойств материалов. Проведены тестовые измерения РЗС материалов при гамма и бета излучениях с помощью спектрометрического и радиометрического узлов стенда.

Результаты работ доложены на Международной конференции ЯДРО 2018.

### **5. Задача «Исследование аномального электромагнетизма в углеродных конденсатах»**

План работ на 2018 год выполнен полностью.

В результате выполнения проекта получены следующие результаты. Обнаружен эффект переключения проводимости в нанографитовых пленках при токах до 1А.

Обнаружен обратный эффект Джозефсона, предполагающий существование СП фазы.

При проведении измерений с помощью магнитной и сканирующей микроскопии установлено, что если СП фаза есть, то она представляет собой вкрапления в несвехпроводящей матрице.

### **6. Задача «Исследование нанокompозита фононных резонаторов (НФР)»**

План работ на 2018 год выполнен полностью.

При выполнении проекта получены следующие результаты.

Построена электродинамическая модель фононного резонатора, которая обосновала реальность его конструкции и функциональных свойств.

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

### **7. Задача «Разработка перспективных методов детектирования нейтронов»**

План работ на 2018 год выполнен полностью.

В 2018 г. разработано устройство для измерения пространственного распределения плотности потока быстрых нейтронов в ядерном реакторе, основанного на опыте работы проточного газового монитора нейтронного потока. Основным элементом устройства является цилиндрическая трубка, разделенная на домены с порошкообразным активным веществом - оксалатом кальция, в котором происходят ядерные реакции с образованием инертного радиоактивного газа  $^{37}\text{Ar}$ , который транспортируется газом – носителем в пропорциональный счетчик, где производится измерение скорости распадов  $^{37}\text{Ar}$ , однозначно связанной с потоком нейтронов в активной зоне. Указанная конструкция производит модуляцию скорости распадов в пропорциональном счетчике, которые можно рассматривать в качестве координатных меток своеобразного “штрих-кода”. Преимуществами устройства является отсутствие механических элементов, радиационная стойкость и широкий температурный диапазон.

## ПУБЛИКАЦИИ

### **1. Публикации по задаче «Разработка воздушной ионной камеры высокого давления (ИКВД) для измерения содержания $^{222}\text{Rn}$ в подземных условиях. Лабораторные испытания трёх радоновых мониторов после реконструкции регистрирующей электроники».**

1. Kozlov, D. Chernyak, Y. Takemoto, K. Fushimi, K. Imagawa, K. Yasuda, H. Ejiri, R. Hazama, H. Ikeda, K. Inoue, S. Yoshida, R. A. Etezov, Yu. M. Gavriluk, V. V. Kazalov, V. V. Kuzminov and S. I. Panasenko. “The Dark Matter search at KamLAND”
2. The talk at the 4th International Conference on Particle Physics and Astrophysics (ICPPA-2018), Moscow, Russia, 22- 26 October 2018.

### **2. Публикации по задаче «Ядерная медицина. Разработка методик дистанционной лучевой терапии. Проведение сеанса тестирования оборудования канала протонной терапии. Разработка специального стенда на пучках протонов в Комплексе протонной терапии ИЯИ РАН для облучения биологического материала в рамках проведения доклинических испытаний протонной терапевтической установки. Исследование новых образцов иттербиевых источников для разработки технологии брахитерапии с направленным излучением».**

1. 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 т.2 (2018) с.9-12 (Scopus).
2. 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 (2018) том 6, стр. 116-120 (WoS, Scopus).
3. S.V. Akulinichev, V. I.Derzhiev, S.A. Chaushansky, I. A. Yakovlev Application of ytterbium sources for intracavitary brachytherapy with directed emission Sixth international conference on radiation and applications in various fields of research [http://rad2018.radconference.org/pdf/ RAD\\_2018](http://rad2018.radconference.org/pdf/RAD_2018), // Book of Abstracts of RAD 2018 Conference, p.318 .
4. I.Yakovlev, S.Akulinichev Proton therapy: passive scattering technique improvementSixth international conference on radiation and applications in various fields of research [http://rad2018.radconference.org/pdf/ RAD\\_2018](http://rad2018.radconference.org/pdf/RAD_2018), Book of Abstracts of RAD 2018 Conference, p.317.
5. Yakovlev, S. V. Akulinichev, Yu. K. Gavrilov, Proton therapy: ridge filter improvements for sake of the dose conformity XXVI Всероссийская конференция по ускорителям заряженных частиц (RuPAC-2018).

**3. Публикации по задаче «Радиоизотопные исследования. Проведение работ по усовершенствованию медицинского генератора рубидия-82 для диагностики кардиологических заболеваний с помощью ПЭТ. Разработка, изготовление и тестирование пробной мишени из тория в металлической оболочке для получения медицинского радионуклида актиний-225, используемого для терапии онкологических заболеваний. Изучение возможности создания медицинского генератора актиний-225/висмут-213 на основе неорганического сорбента для терапии онкологических заболеваний.**

1. 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. Принято в печать в 2018, ID: BRB3-2018-07-00275. R2.
2. H.Hricak, J.L.Coffey, E.J.Peterson, S.N.Kalmykov, S.V.Yudintsev, B.L.Zhuikov. Opportunities and Approaches for Supplying Molybdenum-99 and Associated Medical Isotopes to Global Markets. The National Academies Press. Washington DC, 2018, 67 p. ISBN-13: 978-0-309-46627-1, ISBN-10: 0-309-46627-X.
3. Б.Л. Жуйков. Производство и потребление медицинских радионуклидов в мире и новые возможности в России. Юбилейная научно-практическая конференция с международным участием, посвященной 100-летию основания первого в мире рентгенорадиологического института ФГБУ «Российский научный центр радиологии и хирургических технологий имени академика А.М. Гранова» Министерства здравоохранения Российской Федерации «Инновационные технологии и мультидисциплинарные подходы в диагностике и лечении социально-значимых заболеваний», Санкт-Петербург, 17-20 октября 2018, Сборник тезисов. С.138.
4. В.М. Чудаков, Б.Л. Жуйков. Исследование химических процессов в генераторе  $\text{Sr-}^{82}/\text{Rb-}^{82}$  основе гидроксида олова. Стендовый доклад. IX Российская конференция с международным участием «Радиохимия 2018». 17-21 сентября 2018 г., Санкт-Петербург. Сборник тезисов. С.528.
5. Б.Л. Жуйков. Производство медицинских изотопов: мировые тенденции и возможности России. IX Российская конференция с международным участием «Радиохимия 2018». 17-21 сентября 2018 г., Санкт-Петербург. Сборник тезисов. С.496.
6. Н.Д. Бетенеков, Е.И. Денисов, С.В. Ермолаев, Е.В. Лапшина, А.Н. Васильев, Б.Л. Жуйков Разработка  $\text{Ac-}^{225}/\text{Bi-}^{213}$  генераторов с использованием неорганических

- сорбентов. IX Российская конференция с международным участием «Радиохимия 2018». 17-21 сентября 2018 г., Санкт-Петербург, Сборник тезисов. С.496.
7. С.В. Ермолаев, Е.В. Лапшина, А.Н. Васильев, В.М. Коханюк, Б.Л. Жуйков, Р.А. Алиев, В.С. Остапенко, С.Н. Калмыков. Получение  $^{225}\text{Ac}$  облучением природного тория протонами средних энергий. IX Российская конференция с международным участием «Радиохимия 2018». 17-21 сентября 2018 г., Санкт-Петербург. Сборник тезисов. С.494.
  8. С.В. Ермолаев, А.Н. Васильев, Е.В. Лапшина, Е.И. Денисов, Н.Д. Бетенеков, Б.Л. Жуйков. Обратный генератор  $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$  на основе неорганических сорбентов. IX Российская конференция с международным участием «Радиохимия 2018». 17-21 сентября 2018 г., Санкт-Петербург. Сборник тезисов. С.493.
  9. Aleksandr Vasiliev, Ermolaev Stanislav, Elena Lapshina, Nicolay Betenekov, Evgeniy Denisov, Boris Zhuikov,  $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$  generator based on inorganic sorbents (Устный). RAD-2018. 6-th international conference on radiation and applications in various fields of research, Охрид, Республика Македония, 18-22 июня 2018.
  10. Elena Lapshina, Stanislav Ermolaev, Boris Zhuikov, Valentina Ostapenko, Aleksandr Vasiliev,  $^{230}\text{Pa}$  isolation from irradiated Th-target and development of a  $^{230}\text{U}/^{226}\text{Th}$  generator (Устный). RAD 2018. 6-th international conference on radiation and applications in various fields of research, Охрид, Республика Македония, 18 июня - 22 июля 2018.
  11. Лапшина Е.В., Васильев А.Н., Ермолаев С.В., Бетенеков Н.Д., Денисов Е.И., Жуйков Б.Л., Разработка  $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$  генератора с использованием гидроксидных неорганических сорбентов. V Всероссийский симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии», 07-13 октября 2018, Туапсе, Россия.
  12. М.А. Orlova, Т.Р. Trofimova, А.Р. Orlov, Ivanov I.A., Severin A.V., Aleshin G.Yu, Belyshev S.S., Vasiliev A.N., Kalmykov S.N. Complex  $^{69}\text{mZnLigCl}_2$  (Lig is N-(5,6-dihydro-4H-1,3-thiazin-2-yl)benzamide) as a potential radiopharmaceutical. // Russian Chemical Bulletin. – 2018. – V. 67. – № 4, p. 774-778.
  13. А.В. Гопин, А.В. Северин, А.Н. Васильев, И.Э. Власова, Е.В. Черных Диффузия и сорбция радия в текстурированном гидроксиапатите (Стендовый). IX Российская конференция с международным участием «Радиохимия 2018», 17–21 сентября 2018г., Санкт-Петербург, г. Санкт-Петербург, Россия, С.486.
  14. А.В. Северин, А.В. Гопин, А.Н. Васильев, И.Э. Власова, М.Э. Пауль, К.И. Еникеев. Нанотекстурированный гидроксиапатит как носитель медицинских радионуклидов: особенности сорбции и диффузии микрокомпонента (Устный). XXV Всероссийская

конференция "Структура и динамика молекулярных систем. Яльчик - 2018" и 16-я Школа молодых ученых "Синтез, структура и динамика молекулярных систем", Республика Марий Эл, Национальный парк Марий Чондра, озеро Яльчик., Россия, 25-29 июня 2018.

15. А.В. Северин, А.В. Гопин, И.Э. Власова, М.А. Орлова, А.Н. Васильев, Е.С. Шаламова, В.К. Долгова. Наногидроксипатит как носитель медицинских радионуклидов. IX Российская конференция с международным участием «Радиохимия 2018», 17–21 сентября 2018г., Санкт-Петербург, г. Санкт-Петербург, Россия.
16. 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, 2018, т. 15, № 3(215), с. 234-251.
17. С.В. Ермолаев, А.К. Скасырская. Изучение движения генетически связанных радионуклидов  $^{221}\text{Fr}$  и  $^{213}\text{Bi}$  в хроматографической среде. Радиохимия, принято к печати в 2019.
18. С.В. Ермолаев, А.К. Скасырская. Разработка циркулирующей схемы получения  $^{213}\text{Bi}$  из  $^{221}\text{Fr}$ , непрерывно отделяемого от  $^{225}\text{Ac}$ . IX Российская конференция по радиохимии «Радиохимия 2018», г. Санкт-Петербург, 17 – 21 сентября 2018 г. Сборник тезисов, с. 495.

**4. Публикации по задаче «Совершенствование средств и методов аварийной радиационной защиты для обеспечения пожарной безопасности радиационно-опасных объектов и экологической чистоты ядерной энергетики. Разработка стенда для исследования радиационно-защитных свойств материалов и исследования однородности различных конструкционных материалов с использованием метода гамма-поглощения в широком диапазоне энергий гамма-квантов».**

*Статьи:*

- 1 Yu.M.Burmistrov, S.V.Zuyev, M.N.Lifanov, and V.M.Skorin. Analyzing Composite Materials by Characteristic Radiation. Physics of Atomic Nuclei, 2018, vol. 81, No. 10, pp. 1-3.

*Доклады на конференциях:*

- 1 Скорин В.М. Методы исследования радиационно-защитных композитов с помощью радионуклидных источников. Четвертый междисциплинарный научный форум «Новые материалы и перспективные технологии», 27 - 29 ноября 2018 г., г.Москва. [http://n-materials.ru/wp-content/uploads/2018/11/Programm\\_NM.pdf](http://n-materials.ru/wp-content/uploads/2018/11/Programm_NM.pdf).

- 2 М.Н. Лифанов, В.М. Скоркин. Стенд для испытания материалов и средств индивидуальной защиты персонала радиационно-опасных объектов. Сборник тезисов 8 Международной конференции «Семипалатинский испытательный полигон», г. Курчатов, Казахстан, 11-13 сентября 2018, стр. 72.
- 3 Б.А. Бенецкий, М.Н. Лифанов. Исследование сочетанных поражений при создании радиационно-защитной одежды для работы в экстремальных ситуациях. Сборник тезисов 8 Международной конференции «Семипалатинский испытательный полигон», г. Курчатов, Казахстан, 11-13 сентября 2018, стр. 72-73.

#### **5. Публикации по задаче «Исследование аномального электромагнетизма в углеродных конденсатах»**

1. Gavrillov, S. A., Latysheva, L. N., Lebedev, S. G., Sobolevsky, N. M., & Feschenko, A. V. (2018). Stand for Studying the Effect of Proton Irradiation on Integrated Circuits: Estimation of Particle Fluxes, Activation, and Dose Rate. *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 12(5), 1041-1046.
2. С.А.Гаврилов, Л.Н.Латышева, С.Г.Лебедев, Н.М.Соболевский, А.В.Фещенко Стенд для изучения воздействия протонного облучения на микросхемы: оценка потоков частиц, активации и мощности дозы. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2018, № 10, стр.102-108.

#### **6. Публикации по задаче «Исследование нанокompозита фононных резонаторов (НФР)»**

1. L.V.Kravchuk, S.G.Lebedev “Layering Nanocomposite - Phonon Resonators for Adjusting the Electron – Phonon Interaction. Oral presentation at International NANOTEK SUMMIT 2018,Sept 21-22 DUBAI, UAE
2. S.G.Lebedev “Nanocomposite of Phonon Resonators for Strengthen of Electron – Phonon Interaction” sends to the *Journal of Applied Physics*
3. S Bragin, A Feschenko, S Gavrillov, O Grekhov, Y Kalinin, Y Kiselev, L Latysheva, S G Lebedev, A Melnikov, V Serov, N Sobolevskiy, A Titov, O Volodkevich, D Arbuznikov, O Podgornaya, E Prokhorov, S Razinkov, P Tsedrik and S Tsibryaev «Development of Proton Irradiation Facility at the INR Linac». To be published in *Journal of Physics Conferences Series*, 2018. Устн. Докл. на IV Международной конференции Лазерные, плазменные исследования и технологии ЛаПлаз — 2018.

## **7. Публикации по задаче «Разработка перспективных методов детектирования нейтронов»**

1. Lebedev S. G., Yants V. E. Radiochemical detector of spatial distribution of neutron flux density in nuclear reactor //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – Volume 916, 2019, Pages 83-86.
2. С.Г.Лебедев, В.Э.Янц, «Радиохимический детектор пространственного распределения плотности потока быстрых нейтронов в ядерном реакторе». Инноватика и экспертиза , вып.3(24), стр. 144-150, 2018.
3. С.Г.Лебедев, В.Э.Янц. СПОСОБ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ИОНОВ В D-T ПЛАЗМЕ Патент РФ № 2 673 783, 2018.