

**Акционерное общество «Государственный научный центр - Научно-исследовательский
институт атомных реакторов»
(АО «ГНЦ НИИАР»)**

На правах рукописи

Буткалюк Павел Сергеевич

**Выделение и очистка радионуклидов тория-228 и актиния-227 из облученных радиевых
мишеней с применением смесей уксусной и азотной кислот**

Специальность 1.4.13 Радиохимия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Ротманов Константин Владиславович

Дмитровград 2026

Оглавление

Введение.....	3
1. Обзор литературы	8
1.1 Текущее состояние исследований в области медицинского получения и применения альфа-излучающих радионуклидов в медицине	8
1.2. Реакторное получение ^{227}Ac , ^{228}Th и ^{229}Th из облученного радия	23
1.3. Хроматографические методы выделения и очистки радия, актиния и тория.....	31
1.4 Растворимость и сокристаллизация нитратов радия, бария и свинца в растворах $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{CH}_3\text{COOH-H}_2\text{O}$	39
2. Экспериментальная часть.....	51
2.1 Материалы и методы исследования.....	51
2.2 Поведение примесей Fe,Cr,Ni,Co в условиях очистки ^{227}Ac на сорбенте Ln Resin.....	57
2.3 Растворимость и соосаждение нитратов радия, бария и свинца в растворах $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CH}_3\text{COOH/HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$	58
2.4 Анионообменное разделение радия, актиния и тория.....	63
2.5 Апробация методики с использованием облученного радия.....	64
Обсуждение результатов.....	66
3 Поведение примесей Fe,Cr,Ni,Co в условиях очистки ^{227}Ac на сорбенте Ln Resin	66
3.1 Концентрация примесей в растворах облученного радия.....	66
3.2 Исследование влияния солей Cr, Fe, Co, Ni, Pb на экстракцию Ac раствором Д2ЭГФК в декане	67
3.3 Исследование влияния солей Cr, Fe, Co, Ni, Pb на сорбцию Ac сорбентом Ln Resin	68
4 Растворимость и соосаждение нитратов радия, бария и свинца в системе $\text{CH}_3\text{COOH/HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$	70
4.1 Определение растворимости нитратов радия, бария и свинца в системе $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$	70
4.2 Определение растворимости нитратов радия, бария и свинца в системе $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{COOH}$	72
4.3 Соосаждение нитрата радия с нитратом свинца в растворах $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{COOH}$	80
4.4 Поведение нитратов Ac, Th, Cr, Fe, Co, Ni при осаждении нитрата свинца	84
5 Анионообменное разделение радия, актиния и тория	88
5.1 Анионообменное разделение радия, актиния и тория в системе $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$	88
5.2 Анионообменное разделение радия, актиния и тория в системе $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{COOH}$	94
6 Апробация методики с использованием облученного радия	102
Заключение.....	104
Выводы	105
Список обозначений и сокращений.....	106
Список литературы.....	107

Введение

Актуальность исследования

Препараты на основе короткоживущих альфа-эмиттеров активно внедряются в клиническую практику, в том числе и в России. В 2024 году был зарегистрирован препарат "Ракурс", являющийся аналогом препарата Xofigo® [1] и предназначенный для паллиативной терапии костных метастазов рака предстательной железы. Клинические исследования, проведенные в ФГБУ ФНКЦРиО ФМБА России (г. Димитровград), показали его эффективность [2, 3, 4, 5, 6]. На стадии клинических исследований находятся радиофармпрепараты, меченные радионуклидом ^{225}Ac , для таргетной терапии различных онкологических заболеваний. Проводятся доклинические исследования отечественных препаратов [7] на основе ^{227}Th для терапии рака предстательной железы и костных метастазов. Ведется разработка препаратов на основе ^{212}Pb [8] и ^{224}Ra [9]. Аналогичные препараты за рубежом уже находятся на завершающих стадиях клинических исследований [10, 11].

В 2022-2023 годах в АО «ГНЦ НИИАР» были созданы участки для производства радионуклидов ^{223}Ra , ^{227}Th и ^{225}Ac медицинского назначения. Кроме того, проводятся эксперименты по получению опытных партий ^{224}Ra . Наиболее удобным способом получения указанных выше радионуклидов является их периодическое отделение от долгоживущих материнских изотопов ^{227}Ac (для ^{223}Ra и ^{227}Th), ^{228}Th (для ^{212}Pb и ^{224}Ra) и ^{229}Th (для ^{225}Ac). Актуальной задачей является расширение запаса этих долгоживущих изотопов для увеличения объема поставок. В АО «ГНЦ НИИАР» ранее был разработан технологический процесс получения ^{227}Ac и смеси изотопов $^{228,229}\text{Th}$ из мишеней, содержащих ^{226}Ra , облученных в экспериментальных каналах реактора СМ с большой плотностью потока нейтронов. Для удобства работы с миллиграммовыми количествами радия и повышения выхода целевых продуктов было предложено разбавлять радий соединениями свинца [12]. Масса ^{226}Ra в одной мишени составляет 50-100 мг, при этом он разбавлен оксидом свинца с массой порядка 1 г. Природные изотопы свинца имеют низкие сечения захвата нейтронов и не образуют радиоактивных примесей. При совместном прокаливании смеси нитратов либо смеси карбонатов радия и свинца образуется термически устойчивое соединение RaPbO_3 [13], относящееся к классу смешанных оксидов и удобное для использования в качестве стартового материала при облучении радия. Была разработана специальная конструкция мишени [14], в которой стартовая композиция упакована в двойную оболочку из нержавеющей стали, где внутренняя оболочка служит одновременно и фильтром на стадии получения смешанных кристаллов радия-свинца и тиглем при их прокаливании. Конструкция данной мишени позволяет выполнять операции по ее сборке в условиях радиационно-защитного оборудования и безопасно проводить ее облучение и последующую переработку. Облученный материал не растворим в азотной кислоте, для его растворения используется 50 % муравьиная кислота.

Накопленный опыт обращения с такими мишенями показал, что растворы облученного материала кроме целевых продуктов ($^{228+229}\text{Th}$ и ^{227}Ac) и невыгоревших стартовых материалов

(радий и свинец) содержат значительные концентрации примесей, являющихся продуктами коррозии стальных оболочек мишени (соли железа, хрома, никеля и кобальта). Указанные примеси мешают проведению одной из ключевых стадий процесса – очистки ^{227}Ac на сорбенте Ln Resin. В рамках данной работы было предложено изменить схему выделения целевых компонентов из раствора облученных мишеней, проводя разделение радия, актиния и тория методом анионообменной хроматографии в присутствии уксусной кислоты. Разработка и внедрение такого метода потребовала решения ряда прикладных научных задач. В частности, в литературе крайне мало данных об ионообменном поведении тория, радия, актиния, свинца и примесей в растворах $\text{HNO}_3\text{-CH}_3\text{COOH-H}_2\text{O}$. Также мало данных о растворимости нитратов радия и свинца и возможности их сокристаллизации в указанных растворах.

Цели и задачи работы

Целью данной работы являлась разработка метода выделения ^{226}Ra , ^{227}Ac и ^{228}Th из раствора облученных радиевых мишеней.

Для достижения указанной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Изучение состава примесей в растворе облученного радия и их влияния на извлечение актиния сорбентом Ln Resin;
2. Определение растворимости нитратов радия, бария, свинца и коэффициентов сокристаллизации нитрата радия с нитратом свинца в растворах $\text{HNO}_3\text{-CH}_3\text{COOH-H}_2\text{O}$;
3. Определение коэффициентов распределения компонентов облученных радиевых мишеней между сильноосновным анионитом и растворами $\text{HNO}_3\text{-CH}_3\text{COOH-H}_2\text{O}$;
4. Разработка методики очистки актиния методом анионообменной хроматографии в среде $\text{HNO}_3\text{-CH}_3\text{COOH-H}_2\text{O}$;
5. Выбор и апробация технологической схемы, позволяющей проводить разделение радия, актиния и тория и их очистку от основных примесей, содержащихся в облученных радиевых мишенях.

Научная новизна работы:

1. Показано, что растворимые соли Fe(III) , Cr(III) , Pb(II) снижают коэффициенты распределения актиния между водными растворами и Д2ЭГФК как при экстракции актиния, так и при сорбции его на Ln-Resin. Наиболее сильный эффект наблюдается при наличии в растворе солей Fe(III) .
2. Впервые измерена растворимость нитратов Ra, Ba и Pb в растворах $\text{CH}_3\text{COOH-H}_2\text{O-HNO}_3$.
3. Определены коэффициенты сокристаллизации $\text{Ra(NO}_3)_2$ с $\text{Pb(NO}_3)_2$ в растворах $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{CH}_3\text{COOH-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$. Предложена методика получения крупнокристаллических осадков нитратов Ra-Pb.
4. Впервые предложено использовать в качестве метода очистки актиния его сорбцию на анионообменной смоле из смеси уксусной и азотной кислот. Определены коэффициенты

распределения Ra, Ac, Th и Pb между сильноосновным анионитом BioRad AG 1x8 и растворами $\text{CH}_3\text{COOH-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$.

5. Впервые предложено проводить элюирование Th с сильноосновной анионообменной смолы ацетатно-аммиачным буферным раствором. Определена зависимость полноты элюирования от концентрации буферного раствора и pH.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные данные о растворимости нитратов радия, бария и свинца в растворах уксусной и азотной кислот, а также их смесях имеют прикладное научное значение и могут быть использованы в качестве справочных данных.

Практическая значимость работы состоит в том, что полученные данные были использованы при создании новых участков производства альфа-эмиттеров медицинского назначения в АО «ГНЦ НИИАР». В настоящее время созданы временные участки производства препаратов ^{227}Ac , $^{228,229}\text{Th}$, ^{223}Ra , ^{227}Th и ^{225}Ac . Кроме того, идет проектирование нового обособленного участка, который позволит многократно увеличить объем производства указанных радионуклидов.

Данные о растворимости и сокристаллизации нитратов радия и свинца в растворах $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{CH}_3\text{COOH-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$, а также разработанный метод очистки актиния от радия, тория и продуктов коррозии нержавеющей стали, были использованы при создании технологического процесса получения препаратов $^{227}\text{Ac}(\text{NO}_3)_3$ и $^{228,229}\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ из облученного радия.

Режим элюирования нитрата тория с анионообменной смолы ацетатно-аммиачными буферными растворами применяется при производстве $^{225}\text{AcCl}_3$ из $^{228,229}\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, а также при контроле качества коммерческих партий препаратов $^{225}\text{AcCl}_3$ и экспериментальных партий препарата $^{224}\text{RaCl}_2$.

Экспериментальные партии препарата $^{227}\text{Ac}(\text{NO}_3)_3$, очищенного в рамках данной работы, используются в АО "ГНЦ НИИАР" для регулярного производства коммерческих партий ^{227}Th и ^{223}Ra медицинского назначения.

Экспериментальные партии препарата $^{228}\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, очищенного в рамках данной работы, были направлены заказчиком для проведения исследований в области получения короткоживущих альфа-эмиттеров медицинского назначения ^{224}Ra и ^{212}Pb .

Положения, выносимые на защиту:

1. Катионы Fe(III), Cr(III), Pb(II) снижают коэффициенты распределения актиния между водными растворами и Д2ЭГФК как при экстракции актиния, так и при сорбции его на Ln Resin. Наиболее сильный эффект наблюдается при наличии в растворе солей Fe^{3+} .

2. Растворимости нитратов Ra(II), Ba(II) и Pb(II) в смесях $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{CH}_3\text{COOH-H}_2\text{O}$ монотонно убывают при увеличении массовой доли азотной или уксусной кислоты. При этом растворимости указанных солей в смесях $\text{CH}_3\text{COOH-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ проходят через минимум в диапазоне от 96 до 99 масс.% CH_3COOH .

3. При соосаждении Ra(II) с нитратом Pb(II) из растворов $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{CH}_3\text{COOH-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ значения коэффициентов сокристаллизации радия убывают с увеличением концентрации азотной и уксусной кислот.

4. Нитрат Ac(III) извлекается сильноосновной анионообменной смолой BioRad AG 1x8 из растворов $\text{CH}_3\text{COOH-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при объемной доле уксусной кислоты более 70 %. При этом коэффициенты распределения Ac(III) не зависят от концентрации азотной кислоты (в диапазоне 2-14 М). Нитраты Ra(II), Ba(II), Cr(III), Fe(III) и Co(II) в этих условиях анионообменной смолой не удерживаются.

5. При разделении Ra(II), Ac(III) и Th(IV) методом анионообменной хроматографии для элюирования актиния можно использовать 8 М HNO_3 , а для элюирования тория – смесь ацетата аммония и уксусной кислоты. По эффективности элюирования Th(IV) данная смесь не уступает растворам соляной кислоты.

Методология и методы исследования

В работе использовали следующие инструментальные методы исследования: гамма-спектрометрия, альфа-спектрометрия, гравиметрия, кислотно-основное титрование, спектрофотометрия, атомно-эмиссионный анализ с индуктивно связанной плазмой и атомно-эмиссионный анализ с дуговым возбуждением спектров, сканирующая (растровая) электронная микроскопия, колоночная ионообменная хроматография.

Соответствие паспорту научной специальности

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.13 "Радиохимия" по следующим областям исследований: Соединения радиоактивных элементов. Свойства. Состояние и распределение радионуклидов в различных фазах. Методы выделения, разделения и очистки радиоактивных элементов и изотопов. Экстракционные, сорбционные, электрохимические, хроматографические процессы разделения в радиохимии.

Личный вклад автора

Критический обзор литературы по теме работы, планирование, проведение всех основных экспериментов и анализ их результатов были осуществлены соискателем лично. Гамма- и альфа-спектрометрические, атомно-эмиссионные анализы были проведены совместно с сотрудниками аналитических лабораторий АО «ГНЦ НИИАР». Эксперименты в исследовательских горячих камерах были проведены совместно с сотрудниками Отдела Радиохимических установок АО «ГНЦ НИИАР» под непосредственным руководством соискателя. Личный вклад автора в совместных публикациях основополагающий.

Апробация результатов: Основные результаты работы были представлены на:

IX российской конференции "Радиохимия-2025" (Красноярск 2025); X российской конференции с международным участием "Радиохимия-2022" (Санкт-Петербург 2022); 11th International Symposium on Targeted-Alpha-Therapy (TAT11), (Ottawa 2019); «Научно-техническом семинаре «Производство альфа-эмиттеров в РФ и перспективы создания РФП на их основе» (Обнинск, 2018); X всероссийской конференции с международным участием «Радиохимия 2018»

(Санкт-Петербург 2018); 9th International Conference on Isotopes & Expo (Doha Qatar 2017); всероссийской молодежной конференции, посвященной 60-летию «ГНЦ НИИАР» «Научные исследования и технологические разработки в обеспечение развития ядерных технологий нового поколения» (Дмитровград 2016); VII российской молодежной школе по радиохимии и ядерным технологиям (Озерск 2016); VIII всероссийской конференции по радиохимии «Радиохимия-2015» (Железногорск 2015); I международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы разработки, производства и применения радиофармацевтических препаратов Радиофарма-2015» (Москва 2015); первой российской конференции по медицинской химии (Москва 2013); I Всероссийской школе-семинаре по ядерным технологиям для студентов, аспирантов, молодых ученых и специалистов «Черемшанские чтения» (Дмитровград 2012); VII всероссийской конференции по радиохимии «Радиохимия-2012» (Дмитровград 2012).

По результатам исследования были получены 2 патента РФ.

Публикации. Основные результаты, положения и выводы изложены в 5-ти статьях общим объемом 2,1 п.л. в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в МГУ имени М.В. Ломоносова по специальности и отрасли науки.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертационная работа изложена на 133 страницах печатного текста и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, разделённого на три главы, заключения, выводов и списка цитируемой литературы. Список цитируемой литературы содержит 385 наименований. Работа содержит 15 таблиц, 52 рисунка.

1. Обзор литературы

1.1 Текущее состояние исследований в области медицинского получения и применения альфа-излучающих радионуклидов в медицине

Радионуклидная терапия с использованием альфа-излучающих радионуклидов - один из перспективных методов лечения рассеянных и метастазирующих онкологических заболеваний. К преимуществам такой терапии можно отнести следующее:

- во-первых, благодаря высоким значениям линейной передачи энергии альфа-излучение наносит существенное повреждение клеткам, а при прохождении даже одной альфа-частицы через ядро клетки ее гибель неминуема из-за обрыва обеих нитей ДНК (невосстанавливаемый дефект);

- во-вторых, благодаря небольшому пробегу альфа-частиц облучение здоровых тканей сводится к минимуму.

Считается, что альфа-излучающие радионуклиды для ядерной медицины должны удовлетворять ряду требований, из которых главными являются: небольшой период полураспада (порядка нескольких часов или суток) как самого изотопа, так и его дочерних продуктов распада (ДПР), высокий выход альфа- и небольшой выход бета- и гамма-излучения. В идеальном случае изотоп распадается с образованием короткоживущих ДПР, которые также являются альфа-эмиттерами. В таком случае на один подведенный к опухоли атом испускается 4-5 альфа-частиц, что повышает вероятность поражения ядра опухолевой клетки. В той или иной степени этим критериям соответствуют радионуклиды, приведенные в таблице 1.1. В связи с большим количеством публикаций по данной тематике, в работе рассматриваются только те альфа-излучатели, которые являются дочерними продуктами распада ^{227}Ac , ^{228}Th или ^{229}Th и, следовательно, могут быть получены из облученного ^{226}Ra .

Таблица 1.1 – Перспективные альфа-эмиттеры медицинского назначения. Полужирным шрифтом выделены радионуклиды, которые можно получить из ^{226}Ra , облученного в высокопоточных реакторах

Радионуклид	$T_{1/2}$	Кол-во α -распадов в цепочке	Конечный продукт распада	Литература
^{212}Bi	60,55 мин	1	^{208}Pb	[15]
$^{212}\text{Pb}^*$	10,64 ч	1	^{208}Pb	[16]
^{213}Bi	45,65 мин	1	^{209}Bi	[17]
^{223}Ra	11,43 сут	3	^{207}Pb	[18,19]
^{224}Ra	3,66 сут	4	^{208}Pb	[20]
^{225}Ac	10,0 сут	4	^{209}Bi	[21]
^{227}Th	18,72 сут	4	^{207}Pb	[22,23]
^{211}At	7,21 ч	1	^{207}Pb	[24]
^{226}Th	30,57 мин	4	$^{210}\text{Pb}^{**}$	[25]
^{149}Tb	4,13 ч	0,167	$^{149}\text{Eu}^{**}$, $^{145}\text{Pm}^{**}$	[26]
<i>*^{212}Pb включен в список, несмотря на то, что не является альфа-излучателем, так как может служить in vivo генератором ^{212}Bi. ** Изотопы ^{210}Pb, ^{149}Eu, ^{145}Pm являются долгоживущими, их периоды полураспада (22,3, 93,1 и 17,7 лет соответственно)</i>				

1.1.1 Радий-223

Радий-223 представляет собой относительно короткоживущий альфа-излучатель с периодом полураспада 11,43 сут. При распаде ^{223}Ra образуется ряд короткоживущих альфа- и бета-излучателей, которые приходят с ним в равновесие примерно за пять часов. С учетом того, что за свое короткое время жизни они не успевают далеко мигрировать в организме, их распределение по органам и тканям пациента мало отличается от распределения ^{223}Ra . Данные исследований показывают, что активность дочерних продуктов распада радия вне области локализации материнского радионуклида в теле пациента составляет $\sim 2\%$ через 6 ч и менее 1% через 3 сут [27]. Таким образом, введение пациенту 1 Бк ^{223}Ra эквивалентно введению ~ 4 Бк альфа-излучающих радионуклидов.

Наиболее активно доклиническими [28] и клиническими [29] исследованиями препарата Альфарадин (Alpharadin) на основе ^{223}Ra занималась норвежская компания Алгета (Algeta). Они работали сразу по ряду направлений, из которых основным была паллиативная терапия костных метастазов кастрационно-резистентного рака предстательной железы. После успешного завершения исследований в 2013 г [30], компания была выкуплена фирмой Байер (Bayer), а препарат переименован в Ксофиго (Xofigo) [31]. С 2014 года препарат имеет лицензию FDA (Управление по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов США), что дает возможность поставлять Ксофиго на американский рынок [32]. С 2016 года Ксофиго официально зарегистрирован в Российской Федерации, а в 2024 году был зарегистрирован отечественный аналог – препарат "Ракурс, ^{223}Ra " [33].

Радий-223 прочнее связывается с костной тканью, чем ^{89}Sr и более эффективно уничтожает опухолевые клетки. Результаты исследований показали, что применение ^{223}Ra оказывает не только паллиативное воздействие, тем самым улучшая качество жизни пациентов, но и увеличивает ожидаемую продолжительность жизни [34]. Предполагается, что ^{223}Ra может применяться для лечения костных метастазов и от других видов злокачественных заболеваний, например, рака молочной железы у женщин. В настоящее время проводятся соответствующие клинические исследования [35, 36, 37, 38].

Применение ^{223}Ra для терапии других видов рака (не костной локализации) ограничивается невозможностью связать радий в достаточно прочные комплексы. Несмотря на то, что работы по поиску лигандов, подходящих для связывания радия продолжаются [39, 40, 41], существуют обоснованные сомнения в том, что в ближайшее время будут синтезированы радиоиммуноконъюгаты с ^{223}Ra , устойчивые в условиях организма. В основном поиск ведется среди макроциклических соединений, таких как каликсарены и их производных [41].

Другим направлением работ является поиск нерастворимых соединений, которые должны содержать радий в виде микрочастиц (чтобы не препятствовать выходу альфа-излучения). В качестве таких соединений используются неорганические соли, например, карбонат кальция CaCO_3 [42, 43], гидроксипатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ [44], фосфат лантана LaPO_4 [45], Fe_3O_4 [46], наночастицы цеолитов [47]. Есть примеры использования органических соединений, например,

дакарбазина [48]. Радийсодержащие микрочастицы могут использоваться непосредственно или в виде радиоиммуноконъюгатов [47]. Кроме того, существует идея использования липосом как контейнеров селективной доставки и удержания радия [49].

Наиболее распространенные на сегодняшний день способы получения ^{223}Ra основаны на его периодическом отделении от долгоживущего материнского изотопа ^{227}Ac . Радионуклид ^{223}Ra образует с ^{227}Ac генераторную пару, т.е. их активность приходит к вековому равновесию. Но получение ^{223}Ra из ^{227}Ac осложняется промежуточным образованием ^{227}Th ($T_{1/2} = 18,7$ сут). Присутствие ^{227}Th в готовом радиофармпрепарате на основе радия не допускается и его необходимо также отделять от ^{223}Ra . В таблице 1.2 представлены основные генераторные системы ^{223}Ra на основе ^{227}Ac .

Таблица 1.2 – Основные генераторные системы ^{223}Ra на основе ^{227}Ac

Сорбент	Условия	Источник
Dipex-2	Элюирование ^{223}Ra 1 М HNO_3 . Дополнительная очистка ^{223}Ra на BioRad AG-50W-x12. Сорбция радия и удаление примесей 1 М HNO_3 , элюирование радия 8 М HNO_3 .	[50, 51]
Bio-Rex 70	Сорбция радия из раствора 0,01 М ДТПА (pH=4), элюирование радия 2 М HCl с последующей сорбцией примесей ^{227}Ac сорбентом Dipex-2 (P,P' – ди-(2-этилгексил)-метандифосфорная кислота нанесенная на поверхность Amberchrom CG-71)	[52]
Dowex-1x8	Сорбция ^{227}Ac и ^{227}Th из 1 М HNO_3 + 90 % CH_3OH . Элюирование радия 0,5-0,7 М HNO_3 + 80-90 % CH_3OH	[53,54, 55]
UTEVA + DGA	Сорбция ^{227}Th на колонке с сорбентом UTEVA из 4М HNO_3 , элюирование 0,5М HCl . Сорбция ^{227}Ac на колонке с сорбентом DGA из 4М HNO_3 , элюирование 0,1М HCl . Радий сорбентами не удерживается	[56,57]

Первая группа методов разделения радия, актиния и тория основана на экстракционной хроматографии с фосфоросодержащими экстрагентами на инертном носителе. При этом актиний и торий прочно удерживаются сорбентом, а ^{223}Ra элюируют разбавленной азотной кислотой. Генераторы указанного типа могут использоваться в двух режимах:

- Хранение ^{227}Ac в адсорбированном виде с периодическим элюированием ^{223}Ra .
- Хранение ^{227}Ac в растворе отдельно от сорбента, периодическая сорбция ^{227}Ac + ^{227}Th в условиях, когда ^{223}Ra беспрепятственно проходит через колонку.

В первом случае генераторная система легко поддается автоматизации и в определенном отношении напоминает классические сорбционные генераторы $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ и $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$. Но в связи с интенсивным радиолизом срок годности подобных генераторов намного меньше теоретического. При этом в процессе эксплуатации заметно снижается производительность подобного генератора. Кроме того, возникают большие проблемы при попытке регенерации материнского ^{227}Ac [58], который является дорогостоящим и сложным в получении радионуклидом.

В случае отдельного хранения ^{227}Ac и периодической сорбции его и ^{227}Th дозовая нагрузка на сорбент минимальна, что позволяет эксплуатировать генератор в течение более

длительного времени. Стоит отметить два основных момента, осложняющих эксплуатацию генераторов данного типа. Во-первых, во фракции ^{227}Ac накапливаются фосфорсодержащие продукты деструкции сорбента, присутствие которых потенциально может мешать отделению радия от актиния и тория. Во-вторых, торий имеет крайне высокие коэффициенты распределения на фосфорсодержащих сорбентах и реагенты, пригодные для его элюирования, вызывают деструкцию сорбента. Если не проводить элюирование тория, а возвращать в цикл только ^{227}Ac , то ^{227}Th , оставшись на сорбенте, подвергает его облучению, сокращая срок эксплуатации генератора. Кроме того, увеличивается время до выхода активности ^{223}Ra на равновесный уровень.

Другой тип генератора основан на способности актиния и тория образовывать прочные комплексы с хелатообразующими комплексонами (ЭДТА, ДТПА, ДОТА и т.п.). При низких значениях pH соответствующие комплексы радия неустойчивы, что позволяет проводить его отделение от актиния и тория на сильноокислых катионообменных смолах. Недостаток подобных генераторных систем заключается в том, что комплексоны, оставаясь в растворе вместе с ^{227}Ac , подвергаются радиолизу, продукты которого необходимо периодически удалять, проводя регенерацию/дополнительную очистку материнского ^{227}Ac .

Третий тип генераторов ^{223}Ra основан на способности актиния и тория образовывать нитратные комплексы в азотнокислых средах. Даная способность усиливается при переходе от водных к водно-спиртовым средам, что позволяет использовать анионообменные смолы для генерирования ^{223}Ra без разделения ^{227}Ac и ^{227}Th [54].

Существуют и более сложные методы генерирования ^{223}Ra . В работе [58] описан генератор ^{223}Ra на основе трехколоночной схемы. Раствор ^{227}Ac в равновесии с ^{227}Th и ^{223}Ra в 4 М HNO_3 пропускают через три последовательно соединенные колонки: сорбентами UTEVA, DGA и Prefilter. На первой колонке происходит сорбция тория, на второй - актиния, а третья задерживает органические продукты радиолиза из первых двух колонок. ^{223}Ra проходит через все три колонки не задерживаясь. После этого ^{227}Th элюируют 0,5 М HCl , а ^{227}Ac - 0,1 М HCl . Несомненным плюсом данной схемы является возможность получения ^{227}Th в чистом виде.

Довольно необычный метод генерирования ^{223}Ra из ^{227}Ac предложен в работе [59]. Смесь ^{227}Ac , ^{227}Th и ^{223}Ra наносится на поверхность платины при упаривании раствора актиния в HF , HNO_3 или NH_4NO_3 . Радий может быть количественно десорбирован разбавленными минеральными кислотами или солями аммония. Наилучшие результаты по разделению достигаются при элюировании радия 0,01 М HF . Элюирование радия можно повторять многократно, но вследствие эффекта отдачи со временем около половины образующегося ^{223}Ra становится недоступной для элюирования.

Одна из недавних работ в этой области посвящена созданию экстракционного генератора ^{223}Ra [60]. В отличие от большинства экстракционных схем разделения радия, актиния и тория данная схема построена не на экстракции актиния и тория, а на извлечении радия в органическую фазу. Раствор ^{227}Ac и ДПР в 0,1 М HNO_3 , встряхивают с раствором хлорпроизводного

дикарболлида кобальта (0,001 М) и п-нонилфенилноаэтиленгликоля (0,2 г/л) в смеси о-хлорнитробензола и четыреххлористого углерода (1:1). При этом происходит извлечение радия в органическую фазу, а ^{227}Ac и ^{227}Th остаются в водной фазе. Резэкстракцию радия проводят встряхиванием с раствором соляной кислоты (или хлорида натрия) с концентрацией 0,1 М после добавления к органической фазе трибутилфосфата до концентрации 10 об. %.

Недавние исследования по получению ^{225}Ac путем облучения ^{232}Th показали, что этот же способ позволяет получать значительные количества ^{223}Ra . Радий может быть выделен из облученных ториевых мишеней методом термохроматографии на титановой колонке при температуре 600-1100°C [61]. В недавней работе, посвященной данной теме [62], для выделения радия использовали ионообменную хроматографию с катионитом DOWEX 50x8 200-400 mesh из цитратных растворов. На первой стадии данным методом отделяли фракцию Ra, Ba, Ac от основной массы тория. На второй стадии отделяли Ac сорбцией на смоле DGA. Далее проводили катионообменное разделение, увеличив pH цитратного раствора с 2 до 5,5. При этом происходила очистка радия от всех примесей, в т.ч. от радиоактивных изотопов бария.

Главный недостаток этого метода в том, что образующийся ^{223}Ra загрязнен ^{225}Ra и ^{224}Ra (~16 %) [63]. По оценкам авторов работы [61] образование ^{223}Ra происходит в основном за счет распада ^{227}Th . Вклад реакций, приводящих непосредственно к образованию ^{223}Ra из ^{232}Th пренебрежимо мал (<1 %). В связи с этим более чистый препарат ^{223}Ra можно получить после сброса изначального "грязного" радия и накопления новых порций ^{223}Ra из тория. Но так как торий после облучения представляет собой смесь изотопов, в т.ч. ^{228}Th , образующийся ^{223}Ra все равно будет частично загрязнен ^{224}Ra . Другим недостатком данного способа получения ^{223}Ra является то, что он требует ускорителей заряженных частиц с высокой энергией пучка и большими значениями тока, которых в мире ограниченное количество [64].

1.1.2 Торий-227

Торий-227 – альфа-излучатель с периодом полураспада 18,72 сут является дочерним продуктом распада ^{227}Ac и одновременно материнским изотопом для ^{223}Ra (формально ^{223}Ra дополнительно образуется из ^{223}Fr , но в связи с малым выходом франция, этим путем образования ^{223}Ra , как правило, пренебрегают). Считается, что ^{227}Th , как и ^{223}Ra имеет большие перспективы применения в радионуклидной терапии.

Сам по себе торий не является остеотропным элементом, т.е. при введении в организм в виде простых неорганических солей не проявляет склонности к концентрированию в костной ткани. Более того, соли тория склонны к гидролизу, особенно в условиях, соответствующих составу крови. Для паллиативной терапии костных метастазов считаются перспективными комплексы тория с фосфорсодержащими комплексонами EDTMP, DTMP и DOTMP [65, 66].

При распаде ^{227}Th образуется ^{223}Ra , который также концентрируется вблизи костных метастаз и вносит существенный вклад в суммарную терапевтическую дозу [67]. Мощность дозы гамма-излучения от препаратов на основе ^{227}Th несколько больше, чем от препаратов на основе ^{223}Ra , что теоретически должно компенсироваться более низкой дозировкой препарата вследствие

большого периода полураспада. Но так как клинические исследования ^{227}Th еще не проведены, то рекомендуемая дозировка ^{227}Th неизвестна.

Существует мнение некоторых специалистов, что ^{227}Th благодаря своей способности образовывать устойчивые комплексы с большинством многофункциональных лигандов, применяемых для мечения моноклональных антител, можно рассматривать не как замену или дополнение к ^{223}Ra для терапии костных метастазов, а как замену ^{225}Ac для использования в радиоиммунотерапии.

В одной из первых работ, посвященных медицинскому применению радиоиммуноконъюгатов на основе ^{227}Th , исследовали распределение препарата ^{227}Th -DOTA-p-benzyl-rituximab на безимунных мышах с привитой человеческой лимфомой [68]. В результате было показано, что препарат хорошо подавляет рост клеток *in vitro*. При введении в организм подопытных мышей полученные радиоиммуноконъюгаты показали очень хорошую стабильность. Также доклиническим исследованиям радиоиммуноконъюгатов на основе ^{227}Th к различными видам рака посвящен ряд статей [69, 70, 71, 72, 73, 74].

При применении ^{227}Th в виде комплексов с МКАТ главной проблемой считается накопление ^{223}Ra . В отличие от применения ^{227}Th для паллиативной терапии костных метастазов, где образующийся радий усиливает полезный эффект от тория, в случае радиоиммунотерапии образование ^{223}Ra считается серьезным недостатком препаратов на основе ^{227}Th . Активность ^{223}Ra достигает максимального значения через ~ 3 недели после начала накопления и составляет в максимуме $\sim 46\%$ от начальной активности ^{227}Th . Мощность дозы гамма-излучения при этом повышается незначительно и не играет большой роли для применения препарата. Но как так как ^{223}Ra быстро приходит в равновесие со своими дочерними продуктами распада (^{219}Rn , ^{215}Po , ^{211}Pb , ^{211}Bi , ^{211}Po и ^{207}Tl), уменьшается доля ^{227}Th в суммарной альфа-активности. Следовательно, величины дозы, поглощенной различными органами, определяются не распределением ^{227}Th , а распределением ^{223}Ra . Для борьбы с этим эффектом можно использовать подход, предложенный Френвиком [75, 76]. Он заключается в очистке ^{227}Th от дочерних продуктов распада непосредственно перед синтезом РФП [75] или перед его введением в организм [76, 77], например, путем сорбции ^{223}Ra из ацетатных или цитратных буферных растворов с $\text{pH}=4-5,5$ в присутствии ЭДТА.

Кроме того, для применения ^{227}Th можно использовать носители, надежно удерживающие дочерние продукты распада, например, липосомы или наночастицы. Подобный подход был применен в работе [45] на паре $^{225}\text{Ra}/^{225}\text{Ac}$, наночастицы LaPO_4 , окруженные тонким слоем золота, надежно удерживали ^{225}Ra и его дочерний продукт распада ^{225}Ac . Учитывая близость периодов полураспада ^{225}Ra к ^{227}Th и ^{223}Ra к ^{225}Ac , есть основания полагать, что такой подход сработает и для пары $^{227}\text{Th}/^{223}\text{Ra}$.

В настоящее время проводятся клинические исследования радиоиммуноконъюгатов на основе тория ^{227}Th для терапии рака предстательной железы [78], неходжкинской лимфомы [10],

мезотелиомы и рака яичников [79]. Спонсором всех трех клинических исследований является компания Байер.

Все методы получения ^{227}Th основаны только на его генерировании из материнского ^{227}Ac . Существуют пороговые реакции, приводящие к образованию ^{227}Th [63, 80], но они приводят к неразделяемой смеси изотопов, которая не может применяться непосредственно в медицинских целях.

При этом из огромного количества возможных методов разделения актиния и тория, методы генерирования ^{227}Th из ^{227}Ac , не отличаются большим разнообразием. Как правило, в их основе лежит выделение комплексов тория с нитрат-ионами путем сорбции на сильноосновных анионообменных смолах из 7-11 М HNO_3 [68, 65, 81, 82]. После сорбции тория колонку промывают азотной кислотой той же концентрации для удаления следов ^{227}Ac . Для элюирования можно использовать растворы соляной кислоты или азотную кислоту, разбавленную до 0,5-1 М.

1.1.3 Висмут-212 и свинец - 212

Висмут-212 является короткоживущим радионуклид с периодом полураспада чуть более часа. В схеме его распада присутствует "развилка": 64 % атомов распадается с испусканием бета-частиц и образованием короткоживущего альфа-излучателя ^{212}Po ($T_{1/2} \sim 3 \cdot 10^{-7}$ с), а 36 % приводит к образованию ^{208}Tl ($T_{1/2} \sim 3$ мин). Интенсивное гамма-излучение ^{208}Tl с энергией 2,6 Мэв и выходом 99,8 % представляет собой огромную проблему для применения ^{212}Bi в ядерной медицине. В сочетании с малым периодом полураспада приводит к тому, что терапевтические дозы ^{212}Bi создают значительную радиационную нагрузку на медицинский персонал.

С 1980х по начало 2000х проводился ряд доклинических исследований препаратов на основе комплексов ^{212}Bi и МКАТ для терапии лейкемии [83,84], лимфомы [83,15], рака толстого кишечника [85], а также для предотвращения отторжения аллотрансплантантов [86]. Существуют исследования, направленные на изучение возможности применения комплексов ^{212}Bi с DOTMP для терапии костных метастаз [87]. К сожалению, ни один из исследованных препаратов не достиг стадии клинических исследований, поэтому появление в ближайшее десятилетие РФП на основе ^{212}Bi крайне маловероятно.

Основные способы получения ^{212}Bi - это генерирование из ^{212}Pb [88, 89, 83] или ^{224}Ra [52]. Для отделения ^{212}Bi от ^{212}Pb можно использовать сорбцию ^{212}Pb на сильно кислых катионитах с последующим элюированием ^{212}Bi азотной кислотой в присутствии органических растворителей (CH_3OH , CH_3COCH_3 , CH_3CN) [90]. Также для получения ^{212}Bi используется сорбция ^{212}Pb на селективных к ионам Pb^{2+} сорбентах, содержащих алифатические производные дициклогексан-18-краун-6 [91, 92].

Несмотря на то, что ^{212}Pb формально является чистым бета-излучателем, его также относят к категории альфа-излучателей медицинского назначения, так как он имеет широкие перспективы использования в качестве *in vivo* генератора ^{212}Bi . При этом вклад излучения самого ^{212}Pb в общую дозу незначителен. Использование ^{212}Pb позволяет значительно уменьшить вводимую пациенту активность, при этом снижается мощность дозы от препарата, которая обусловлена ^{208}Tl .

Кроме того, увеличение периода полураспада дает больше возможностей для синтеза радиоиммуноконъюгантов на основе ^{212}Pb , чем в случае ^{212}Bi , но также и повышает требования к их устойчивости *in vivo*.

Комплексы ^{212}Pb с классическими хелатирующими агентами, такими как ДОТА, являются довольно лабильными в условиях *in vivo*. Появление несвязанных ионов ^{212}Pb приводит к высокой токсичности данных препаратов для костного мозга [93]. Поэтому для ^{212}Pb в качестве хелатирующих агентов предпочтительнее использовать производные дитиолов [94]. Энергии отдачи при бета распаде ^{212}Pb не хватает для разрушения комплекса, но вследствие внутренней конверсии (~30 %) могут образовываться атомы ^{213}Bi , обладающие достаточной энергией для разрушения комплексов [95]. Для решения данной проблемы в настоящее время предложено использовать контейнеры для доставки $^{212}\text{Pb}/^{212}\text{Bi}$ на основе липосом [96].

Ряд исследований посвящен изучению возможности применения ^{212}Pb в виде неорганических соединений, например, адсорбированного на коллоидных частицах серы [97], гидроксида железа (III) [98] или гидроксипатаита [99]. Комплексы ^{212}Pb с 1.4.7.10-тетраазаациклододекан-1,4,7,10-тетрафосфоновой кислотой [87] обладают привлекательными свойствами для терапии остеосаркомы и костных метастаз, рака груди, простаты и рака легких. Препараты на основе меченного ^{212}Pb пептида $\text{Re}(\text{Arg11})\text{CCMSH}$ перспективны для лечения меланомы [100].

Но основным направлением исследований является применение радиоиммуноконъюгантов ^{212}Pb с моноклональными антителами для лечения рака яичников [101], лейкемии [93], злокачественных образований пищеварительной системы [102, 103]. В настоящее время компания AlphaMedix проводит клинические исследования препарата ^{212}Pb -DOTAMTATE для терапии нейтроэндокринных опухолей [104]. В России разработкой РФП препаратов на основе ^{212}Pb занимаются в Курчатовском Институте [105, 106].

Основными методами получения ^{212}Pb являются генерирование из ^{224}Ra , ^{228}Th [107] и ^{228}Ra [108], хотя возможно прямое получение индикаторных количеств ^{212}Pb из природного ^{232}Th [109]. Методы получения ^{212}Pb из ^{224}Ra основаны на селективном элюировании свинца из сильноокислых катионитов растворами галогенводородных кислот [110, 102] или комплексообразователями.

Генерирование ^{212}Pb из ^{228}Ra описано Гусевой Л. И. в работе [108] по созданию “тандем-генератора”, состоящего из последовательно соединенных колонок с катионитом Dowex 50x8 и анионитом Dowex 1x8. ^{228}Ra сорбируют на катионите из раствора 0,2 М HNO_3 , накопленный ^{212}Pb (и ^{212}Bi) элюируют 0,5 М HBr в 90 % CH_3OH и задерживают второй колонкой в виде анионных комплексов. Элюирование со второй колонки проводят 0,01 М ДТПА (с $\text{pH}=4,5$), также можно использовать 0,05 М ЭДТА или 4 М NaCl .

Для выделения ^{212}Pb из препаратов, содержащих ^{224}Ra , могут использоваться селективные сорбенты на основе замещенных производных дициклогексил-18-краун-6, такие как Pb-resin

[111]. Как упоминалось ранее, свинец, адсорбированный на таком сорбенте, может выполнять роль генератора ^{212}Bi [91, 92].

Довольно интересная группа методов получения ^{212}Pb основана на отгонке ^{220}Rn из препаратов, содержащих ^{228}Th [112, 107, 113, 114], с улавливанием ДПР на охлажденных поверхностях или на гранулах замороженных органических растворителей. Отделение радона может производиться не только в виде газа, но и в виде водного раствора. Так в работе [115] генерирование ^{212}Pb производилось пропусканием дист. воды через колонку с Na_2TiO_3 с адсорбированным ^{228}Th . При этом происходит извлечение ^{220}Rn , дочерние продукты распада которого далее извлекались на колонке с катионитом Biorad D-50. Элюирование ^{212}Pb и ^{212}Bi проводили 2 М HCl с последующей сорбцией на анионите BioRad AG-1 и элюировании дист. водой.

1.1.4 Радий – 224

Радий-224 - альфа-излучатель с периодом полураспада 3,7 сут, являющийся материнским изотопом для ^{212}Pb , но в тоже время, имеющий большую историю применения в ядерной медицине. В середине прошлого века при использовании препаратов, содержащих ^{224}Ra были достигнуты определенные клинические успехи при лечении некоторых тяжелых заболеваний костей и суставов, в том числе анкилозирующего спондилита [116, 117]. Для этого пациентам вводили раствор $^{224}\text{RaCl}_2$ по 10 инъекций (раз в неделю) активностью 1 МБк. Поглощенная доза на поверхности костной ткани составляла 4,4 Гр, а суммарная эффективная доза, накопленная пациентом за курс лечения – 2,5 Зв. По данным [116] эффективность такого лечения составляла 91 %, в то время как лечение нестероидными противовоспалительными препаратами того времени показывало эффективность ~80 % (при этом, с частотой около 30 %, возникали побочные эффекты, связанные с воздействием на пищеварительную систему). Впоследствии, согласно данным работы [116], из 1471 наблюдаемых пациентов, подвергшихся лечению $^{224}\text{RaCl}_2$, 13 заболело лейкемией. Также имеются сведения о небольшом увеличении частоты других онкологических заболеваний.

Кроме того, ^{224}Ra с 1940 по 1956 применялся для лечения костных форм туберкулеза [118]. После того, как было обнаружено заметное возрастание частоты возникновения онкологических и других заболеваний, являющихся отдаленными последствиями применения ^{224}Ra , он перестал использоваться для терапии. Хотя существует мнение, что практику лечения анкилозирующего спондилита следует возродить [119].

Кроме того, появляются работы [120], посвященные исследованию применимости ^{224}Ra для терапии онкологических заболеваний. Как и в случае ^{223}Ra сфера применения ^{224}Ra ограничивается возможностями прочного связывания радия с векторами доставки. В настоящее время норвежская компания Oncoinvent AS разрабатывает препарат Радсферин (Radspherin) представляющий собой микрочастицы карбоната кальция с адсорбированным ^{224}Ra . Препарат успешно прошел первую стадию для терапии метастаз брюшной полости от рака кишечника [121].

Необычный подход под названием alpha-DaRT (Diffusing α -emitter radiation therapy), похожий на комбинацию таргетной и брахитерапии предложила израильская компания Alpha-Tau [122]. Микроисточники представляют собой иглы из нержавеющей стали или титана, содержащие ^{224}Ra , закрепленный на источниках за счет диффузии на глубину 1-20 нм в процессе прокаливания в атмосфере азота при 500°C . При имплантировании в опухоль за счет энергии отдачи ^{220}Rn может диффундировать в объем опухоли. Альфа-распад ^{220}Rn и его короткоживущих дочерних продуктов распада оказывает терапевтическое воздействие на опухоли. Как показали эксперименты на мышах, если источники дополнительно покрыть слоем полиметилметакрилата, то диффузия радона прекращается и терапевтический эффект почти не наблюдается [123]. В настоящее время микроисточники проходят клинические исследования для терапии плоскоклеточной карциномы кожи (головы, затылка, лица, шеи, ушей, носа) и полости рта [20,124].

Для изготовления источников с ^{224}Ra компания Alpha-Tau использует способ его генерирования [125] из ^{228}Th , основанный на эффекте отдачи. На подложку из гидрофилизированного кремния наносят 1 каплю раствора $^{228}\text{ThCl}_4$ в 1М HCl (370 кБк) и прокаливают в вакууме при 800°C . Микроисточник размещают вертикально над пластинкой. По оценкам авторов вероятность ^{224}Ra покинуть поверхность подложки составляет 20-30 %. Катионы радия термализуются при столкновениях с молекулами воздуха и оседают на поверхности микроисточника, имеющего отрицательный потенциал относительно подложки с торием.

Более распространенным методом генерирования ^{224}Ra из ^{228}Th является селективная сорбция тория на анионообменных смолах в виде комплексов с нитрат или оксалат ионами. Например, в работе [126] приводится сразу две методики генерирования ^{224}Ra из ^{228}Th . В первой из них ^{228}Th из 0,15 М HNO_3 адсорбировали на колонке с анионитом IRA-410 в $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ форме. Радий элюировали 0,15 М $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Во второй методике раствор ^{228}Th в 1 М HNO_3 , содержащий 80 % (по объему) метанола, пропускали через сильноосновной анионит АВ-17 в NO_3^- форме. Торий в этих условиях сорбируется в виде нитратных комплексов, а радий проходит без задержки.

Авторами работы [127] в качестве генератора ^{224}Ra была предложена модель установки, в которой отделение ^{224}Ra от ^{228}Th проводилось при помощи двух колонок с анионитом AG 1x8 в NO_3^- форме. ^{228}Th задерживается на смоле, в то время как ^{224}Ra проходит, затем ^{228}Th с первой колонки десорбируют последовательным промыванием конц. HCl и дист. водой. Практически во всех генераторах данного типа в промежутках между отделениями радия ^{228}Th хранят вне колонки в 8 М HNO_3 во избежание радиолиза ионообменных смол.

Другой тип генераторов ^{224}Ra из ^{228}Th основан на экстракционной хроматографии. Например, в работе [128] препарат ^{228}Th сорбируют на гидрофобизированном кизельгуре с нанесенной Д2ЭГФК. Элюирование радия проводят 0,1 М HCl. Кроме того, существуют генераторы ^{224}Ra , основанные на разной растворимости соединений тория и радия, например, гидроксидов [129 и 130].

Сам ^{228}Th можно получать из ^{232}U , образующегося как побочный продукт при облучении ^{232}Th [131], облучением ^{226}Ra [238] и ^{227}Ac [132] нейтронами, или выделением из природного ^{228}Ra [133], в свою очередь получаемого из ^{232}Th [134, 135].

1.1.5 Висмут-213 и актиний-225

Висмут-213 является короткоживущим радионуклидом с периодом полураспада 45,6 мин. Его конечным продуктом распада является ^{209}Bi . При распаде ^{213}Bi кроме альфа-частиц образуется мягкое гамма-излучение с энергией 440 кэВ. Химические свойства висмута позволяют образовывать устойчивые комплексы с хелатирующими лигандами (ЭДТА, ДТПА, ДОТА и т.п.). Считается, что ^{213}Bi обладает почти идеальной комбинацией свойств для радиоиммунотерапии. Поэтому ^{213}Bi стал первым альфа-эмиттером, препараты на основе которого были допущены до клинических исследований для терапии онкологических заболеваний.

Проводились исследования возможности применения радиофармпрепаратов на основе ^{213}Bi для терапии злокачественных заболеваний простаты [136, 137, 138], желудка [139] поджелудочной железы [140], острой миелоидной лейкемии [141], рака легких [142] и легочных метастаз [143], а даже для терапии вируса иммунодефицита человека [144].

В настоящее время проводятся клинические исследования препаратов против лейкемии [145], лимфомы [146], меланомы [147, 148, 149], рака мочевого пузыря [150], глиомы [151, 152] и нейроэндокринных опухолей [153].

При этом ^{213}Bi имеет ярко выраженные недостатки: его период полураспада считается слишком мал и неудобен для работы. Кроме того, дефицит его материнского изотопа ^{225}Ac определяет высокие цены на генераторы $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$.

Основным способом получения ^{213}Bi является генерирование из ^{225}Ac . Подавляющее большинство генераторов ^{213}Bi являются хроматографическими системами, в которых материнский изотоп ^{225}Ac прочно удерживается ионообменной смолой, а ^{213}Bi периодически элюируют галогенводородными кислотами или комплексоном. В таблице 1.3 представлены существующие на данный момент генераторные системы ^{213}Bi на основе ^{225}Ac .

Таблица 1.3 – Генераторные системы ^{213}Bi на основе ^{225}Ac

Сорбент	Элюент	Источник
Ac-Resin	1 М HCl с последующей сорбцией на MP-50 и элюированием 0,1 М HI	[154]
AGMP-50	0,1 М HCl/0,1 М NaI	[155,156]
BioRad AG 50WX4	0,15 М HI	[143, 157]
Dowex-50W-X8	2 М HCl	[158]
Dowex-50W-X8	0,01 М ДТПА (pH=3,0÷3,2), 0,01 М ЭДТА (pH=3,2÷3,5), 0,5÷0,75 М HCl и 0,8÷1,0 М HBr.	[159]
Dowex-50W-X8	0,5 -1 М HNO ₃ в 90 % (CH ₃) ₂ CO	[160]

Альтернативным решением являются так называемые "генераторы с инвертированной селективностью" [91]. В генераторах данного типа хранение ^{225}Ac между циклами генерирования ^{213}Bi производится отдельно от ионообменных смол с целью снижения их радиолитического разрушения [161]. Примером генераторов такого типа является двухколоночная система, предложенная в работе [162]. Раствор, содержащий $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ в 0,1 М HCl, пропускают через колонку содержащую

сорбент UTEVA для извлечения ^{213}Bi . Колонку промывают 0,1 М HCl и элюируют висмут 0,75 М NaCl в 0,5 М ацетатном буферном растворе.

Учитывая крайне малую концентрацию ^{213}Bi в растворе для его извлечения достаточно небольшого объема сорбентов. Например, в работах [163, 164] раствор ^{225}Ac в 0,5 М HCl пропускают через сильноосновной анионообменник Апех, выполненный в виде тонкой мембраны для сорбции хлоридных комплексов висмута. Мембрану промывают 0,005 М HCl для удаления примесей актиния и элюируют ^{213}Bi раствором ацетатного буферного раствора с $\text{pH}=4,5\div 5,5$.

Химические свойства висмута позволяют легко получать из него устойчивые соединения с хелатообразующими агентами (ЭДТА, ДПТА, ДОТА), которые и используются в большинстве случаев для введения ^{213}Bi в состав различных биологически активных молекул, используемых для терапии.

^{225}Ac может применяться не только как источник ^{213}Bi , но и непосредственно для синтеза радиофармпрепаратов. При его полном распаде выделяется 4 альфа-частицы. За счет этого и более длительного периода полураспада (10 сут) значительно снижается вводимая пациенту активность. Сравнительно большой период полураспада ^{225}Ac не только удобен для синтеза и применения РФП, но и для его перевозки от места получения к месту использования. В то же время большой период полураспада сильно повышает требования к стабильности используемых РФП, для предотвращения бесконтрольной миграции актиния-225 по организму пациента. Так как актиний образует с большинством комплексонов менее устойчивые по сравнению с висмутом комплексы, поиск соединений, способных образовывать прочные и устойчивые в течение длительного времени в условиях организма комплексы с актинием, является актуальной задачей [165]. В качестве возможных лигандов для ^{225}Ac рассматриваются макроциклические комплексоны [165] или производные каликсаренов [166]. В качестве альтернативных средств адресной доставки ^{225}Ac рассматриваются, в том числе, липосомы [167] и наночастицы различного состава [168, 169, 170].

Радиофармпрепараты на основе ^{225}Ac проходят клинические исследования для терапии лейкемии [171, 172, 173, 174], глиомы [175], нейроэндокринных опухолей [176] и рака предстательной железы [177, 178, 179, 180, 181]. Хорошие результаты дает комбинированная терапия смесью ^{225}Ac и ^{177}Lu метастаз рака предстательной железы [182]. Препараты для терапии рака яичников [183, 184], рака груди [185, 186, 187] находятся на стадии доклинических исследований. Также рассматривается применение ^{225}Ac в составе пары с ^{111}In для тераностики [188, 189].

Существенным минусом препаратов на основе ^{225}Ac является поражение слюнных (ксеростомия) и слезных желез [190, 191]. Эти побочные эффекты серьезным образом ограничивают вводимую активность ^{225}Ac и количество инъекций. Из-за этого терапевтический потенциал ^{225}Ac раскрывается не полностью.

На сегодняшний день основным способом получения коммерческих партий ^{225}Ac является его генерирование из ^{229}Th . Генераторы на основе ^{229}Th , как правило, являются

двухстадийными. На первой стадии происходит отделение тория путем сорбции его нитратных комплексов из азотнокислых растворов на анионообменных смолах, например, MP1 [192] или Dowex 1x8 [193]. На второй стадии проводят отделение ^{225}Ac от ^{225}Ra и ^{224}Ra , обычно присутствующего как продукт распада примеси ^{228}Th . Для этого могут применяться сорбенты Re-resin [193], BioRad AG-50x4 [192] или La-спес [194]. Полученный ^{225}Ra ($T_{1/2} = 14,9$ сут) можно использовать для получения дополнительных порций ^{225}Ac . Для периодического отделения актиния от радия можно использовать не только органические ионообменники, но и неорганические сорбенты, обладающие повышенной радиационной стойкостью. В работе [195] описывается способ генерирования ^{225}Ac из ^{225}Ra , адсорбированного на поверхности криptomелана ($\text{K}_x\text{Mn}_8\text{O}_{16} \cdot \text{H}_2\text{O}$ $x \leq 1$). Криptomелан обладает структурой, селективной к катионам с размером 0,13-0,15 нм, и прочно удерживает радий.

Несколько менее распространены одностадийные генераторы, основанные на отделении ^{225}Ac одновременно от ^{229}Th и ^{225}Ra на сильнокислых катионообменных смолах в присутствии комплексообразователей. Пример такого генератора представлен в работе [196], где разделение проводили на катионите Aminex-MS, используя 0,25 М цитрат аммония. Компоненты сорбировали на колонке при $\text{pH} = 0,5$, элюирование тория проводили при $\text{pH} = 2,2$, элюирование актиния при $\text{pH} = 4,2$, ^{225}Ra элюировали 5 мл 4 М HNO_3 .

Существуют отдельные попытки [197] использовать энергию отдачи альфа-распада для селективного выделения ^{225}Ac из $^{229}\text{ThO}_2$, электролитически нанесенного тонким слоем на металлическую подложку.

Препараты ^{229}Th в настоящее время получают выделением из выдержанного ^{233}U [198]. Труднодоступность ^{233}U ограничивает возможность получения больших количеств ^{229}Th и, соответственно, ^{225}Ac . Предпринимаются многочисленные попытки разработать альтернативные способы получения ^{225}Ac (таблица 1.4). Особенно активно в последнее время развиваются способы получения ^{225}Ac с использованием ускоренных заряженных частиц или получаемого с их помощью тормозного излучения и нейтронов больших энергий.

Таблица 1.4 – Альтернативные способы получения ^{225}Ac и ^{229}Th

Мишеный материал	Реакция	Литература
Получение ^{225}Ac		
^{226}Ra	$^{226}\text{Ra}(n,2n)^{225}\text{Ra} \rightarrow ^{225}\text{Ac}$	[199]
	$^{226}\text{Ra}(p,2n)^{225}\text{Ac}$	[200, 201]
	$^{226}\text{Ra}(d,3n)$	[200]
	$^{226}\text{Ra}(\gamma,n)$	[202, 203]
	$^{226}\text{Ra}(\mu^-,nv)^{225}\text{Fr} \rightarrow ^{225}\text{Ra} \rightarrow ^{225}\text{Ac}$	[204]
^{232}Th	$^{232}\text{Th}(p,X)^{225}\text{Ac}$	[61]
	$^{232}\text{Th}(p,X)^{225}\text{Ra} \rightarrow ^{225}\text{Ac}$	[205]
^{238}U	$^{238}\text{U}(p,X)^{225}\text{Ra} \rightarrow ^{225}\text{Ac}$	[206]
Получение ^{229}Th		
^{232}Th	$^{232}\text{Th}(p,4n)^{229}\text{Pa} \rightarrow ^{229}\text{Th}$	[63]
	$^{232}\text{Th}(p,p3n) \rightarrow ^{229}\text{Th}$	[207]
	$^{232}\text{Th}(\gamma,p2p)^{229}\text{Ac} \rightarrow ^{229}\text{Th}$	[208]
^{230}Th	$^{230}\text{Th}(\gamma,n)^{229}\text{Th}$	[209]

	$^{230}\text{Th}(\text{d,t})\ ^{229}\text{Th}$	[210]
	$^{230}\text{Th}(\text{n},2\text{n})\ ^{229}\text{Th}$	[211]
^{226}Ra	$^{226}\text{Ra}(3\text{n},2\beta)\ ^{229}\text{Th}$	[212]
^{226}Ra	$^{226}\text{Ra}(\alpha,\text{n})\ ^{229}\text{Th},\ ^{226}\text{Ra}(\ ^3\text{He},\gamma)\ ^{229}\text{Th}$	[213]
^{228}Ra	$^{228}\text{Ra}(\text{n},\gamma)\ ^{229}\text{Ra} \rightarrow ^{229}\text{Ac} \rightarrow ^{229}\text{Th}$	[214]

В настоящее время активно ведутся исследования возможности получения ^{225}Ac при облучении ^{232}Th протонами [61, 63, 80, 205, 215]. Образование ^{225}Ac происходит как в ходе непосредственно реакции скалывания, так и через промежуточное образование ^{225}Ra , ^{225}Th или ^{229}Ra . Суммарное сечение образования ^{225}Ac составляет ~15 мБарн при энергии протонов 140 МэВ, что позволяет достигнуть выхода ~до 1Бк/мкА*ч (расчетные данные для облучения длительностью 10 сут и 10 дневной выдержки) [63].

Основным минусом данного способа является образование примесного ^{227}Ac , активность которого составляет ~0,15 % [205] от активности ^{225}Ac . Актиний-227 крайне медленно выводится из организма и приводит к хроническому облучению. Вначале, будучи очищенным от дочерних продуктов распада он практически не вносит вклад в дозовую нагрузку, впоследствии доза от ^{227}Ac возрастает. Доза, полученная от 0,5 % примеси ^{227}Ac в ^{225}Ac сравнивается с дозой от ^{225}Ac примерно через 3 года после введения препарата [216]. Но так как пациенты, после терапии ^{225}Ac , как правило, столько не проживают, эта доза не является критическим фактором при принятии решения о возможности использования препаратов. Наиболее критичным фактором является то, что медицинские отходы, содержавшие ^{227}Ac , не могут после выдержки быть захоронены как нерадиоактивные и клиника должна нести дополнительные издержки на обращение с ними. Поэтому принято считать, что данная смесь изотопов может использоваться только для генераторов ^{213}Bi , но не подходит для непосредственного получения РФП на основе ^{225}Ac [217, 218].

При этом существует схема, позволяющая получить из облученного природного тория "чистый препарат ^{225}Ac ", основанная на промежуточном выделении ^{225}Ra [205]. Но выход ^{225}Ra на порядок ниже, чем ^{225}Ac , и он должен быть очень тщательно очищен от следов ^{227}Ac перед генерированием из него ^{225}Ac .

Существует аналогичный способ получения ^{225}Ac из облученного протонами ^{228}U . В работе [206] образец U_3O_8 массой 27 г был облучен протонами с энергией 650 МэВ в течение 22 ч при потоке $1,5 \div 2$ мкА. Через 3 дня мишень растворили в 5 М HNO_3 и отделили уран от продуктов реакции сорбцией на анионите Dowex 1x8. После этого провели соосаждение сульфата радия с 110 мг бария. По данным гамма-спектрометрии большая часть ^{225}Ac (95 % или 3 МБк) и РЗЭ была захвачена осадком. Осадок сульфата перевели в карбонат, который затем растворили в 4 мл 1 М HCl . Из полученного раствора РЗЭ и актиний соосадили с 3 мг лютеция в виде $\text{Lu}(\text{OH})_3$. Полученный осадок растворили в 0,1 М HCl . Тонкую очистку актиния проводили с использованием катионита Aminex A5(3x70 мм) и α -гидрокси-изомасляной кислоты в качестве элюента. При этом актиний элюируется после всех РЗЭ. Через 3 недели выделение ^{225}Ac из радия повторили, очищая его по той же схеме от ^{140}La , образовавшегося из ^{140}Ba .

Кроме того, ^{225}Ac и ^{225}Ra образуются из природных изотопов урана и тория при облучении ускоренными многозарядными ионами (^{20}Ne , ^{22}Ne , ^{14}N и др.) [219, 220, 221]. Этот метод не получил дальнейшего развития.

Другая группа методов получения ^{225}Ac основана на использовании ^{226}Ra . Несмотря на то, что максимум сечения реакции $^{226}\text{Ra}(n,2n)^{225}\text{Ra}$ соответствует энергии нейтронов 15-20 МэВ [199], известны работы, где накопление ^{225}Ra для последующего получения ^{225}Ac предполагается проводить облучением ^{226}Ra в ядерных реакторах [199, 222]. При этом накапливается значительное количество ^{227}Ac из-за захвата тепловых и резонансных нейтронов атомами ^{226}Ra , облучение радия скорее рассматривается как способ получения ^{227}Ac , ^{228}Th и ^{229}Th (подробно об этом в следующей главе).

Облучение радия протонами средних энергий приводит к образованию ^{225}Ac по реакции $(p,2n)$. В работе [200] облучали серию мишеней $^{226}\text{RaCl}_2$ в течение 7 ч протонами с энергией $8,8 \div 24,8$ МэВ при токе 10 мкА. Облученные мишени через 3 дня растворили в 0,01 М HCl и анализировали методами альфа- и гамма-спектрометрии. На основе полученных данных была построена зависимость сечения реакции образования ^{225}Ac от энергии протонов. Максимальное сечение равно 0,7 Барн и соответствует энергии 15 МэВ. Выделение ^{225}Ac проводили сорбцией на колонке с Ln-Spec, колонку промыли 0,1 М HCl и элюировали актиний 2 М HCl. Элюат очищали от следов радия пропусканием через колонку с Sr-Spec.

^{225}Ac также можно получить по реакции $^{226}\text{Ra}(d,3n)^{225}\text{Ac}$, при этом сечение образования ^{225}Ac возрастает по сравнению с облучением протонами и становится равным 0,9 Барн при энергии 19 МэВ [201].

В указанных выше реакциях образуется в основном ^{225}Ac , и есть риск загрязнения его следами ^{227}Ac , образующегося при облучении ^{226}Ra . При облучении ^{226}Ra высокоэнергичными фотонами, например тормозным излучением, происходит фотоядерная реакция $^{226}\text{Ra}(\gamma,n)^{225}\text{Ra}$. При выделении и очистке полученного ^{225}Ra от примеси ^{227}Ac можно получить изотопно-чистый ^{225}Ac . В работе [202] две радиевые мишени (по 20 мг ^{226}Ra каждая) были облучены тормозным излучением, возникающим в вольфрамовой мишени при облучении ускоренными электронами ($E=18$ МэВ). Выход ^{225}Ra был определен с помощью гамма-спектрометрии и составил 64 мкКи (0,16 %) при поглощенной дозе 2800 Гр [202]. В работе [203] те же авторы определили, что максимальное сечение реакции $^{226}\text{Ra}(\gamma,n)^{225}\text{Ra}$ равно 530 мБарн и соответствует энергии фотонов 14 МэВ. Также сообщается о получении ^{225}Ra по реакции $^{226}\text{Ra}(\gamma,n)^{225}\text{Ra}$ на компактном электронном ускорителе - микротроне МТ-25 (ОИЯИ, Дубна) [223]. Сейчас над проектами создания производства ^{225}Ac из радия, облученного фотонами работают в АО «ГНЦ РФ – ФЭИ» (Обнинск) и в SCK CEN (Бельгия, проект PanTera).

Перечисленные выше методы получения ^{225}Ac из тория и радия имеют общий недостаток, заключающийся в том, что приходится проводить регулярные облучения и выделения ^{225}Ra (^{225}Ac) из высокоактивных мишеней. Существует ряд попыток получить долгоживущий ^{229}Th облучением ^{230}Th или ^{232}Th . Например, в докладе [207] обсуждается получение ^{229}Th облучением

природного тория протонами низких энергий (<40 МэВ). Торий-229 образуется по реакциям $^{232}\text{Th}(p,4n)^{229}\text{Pa} \rightarrow ^{229}\text{Th}$ и $^{232}\text{Th}(p,p3n) \rightarrow ^{229}\text{Th}$. Первая позволяет получать изотопно-обогащенный ^{229}Th , но требует очень частых радиохимических переработок, в каждой из которых будет выделено сравнительно немного ^{229}Th . Вторая дает ^{229}Th с низкой удельной активностью. По оценкам авторов, суммарно по обеим реакциям при непрерывной работе ускорителя они могут получать до 30 мКи ^{229}Th ежегодно.

В работе [208] ^{230}Th (30мкг 95 % ^{230}Th) облучали тормозным излучением, генерируемым электронами с энергией 22 и 30 МэВ (3 мкс импульсами с частотой 300Гц при пиковом токе в 100мА) в платиновом преобразователе. Облучение проводили в течение 10 ч при водяном охлаждении мишени. Далее ториевую мишень растворяли в 8 М HNO_3 и пропускали раствор через колонку с анионитом Dowex 1x8 (70*8 Мм, 200-400 меш) и промывали 20 КО 8 М HNO_3 для очистки тория от осколков деления и продуктов (γ, pxn) реакций. Торий элюировали 15 мл 2 М HCl . Из элюата торий соосаждали с SmF_3 (100мкг Sm), осадок отделяли фильтрованием через тефлоновый мембранный фильтр с диаметром пор 0,1 мкм, активность различных изотопов тория определяли методом α -спектрометрии. В полученных α -спектрах были обнаружены пики ^{228}Th (реакция ($\gamma, 2n$)), ^{229}Th и $^{229\text{m}}\text{Th}$ ($T_{1/2} \approx 13,9 \pm 3$ ч). Также в работе сделано предположение, что ^{229}Th и $^{229\text{m}}\text{Th}$ можно получать облучением тормозным излучением ^{232}Th . В этом случае промежуточное образование ^{229}Ac ($T_{1/2} \approx 62,7$ мин) позволит выделить его из смеси изотопов тория: $^{230}\text{Th}(\gamma, p2p)^{229}\text{Ac} \rightarrow ^{229\text{m}}\text{Th}$

^{229}Th может быть получен облучением мишени из ^{230}Th быстрыми нейтронами по реакции $^{230}\text{Th}(n, 2n)^{229}\text{Th}$ [211]. Максимальное сечение образования ^{229}Th соответствует энергии нейтронов 12 МэВ [224]. Есть информация [210] об образовании ^{229}Th при облучении ^{230}Th дейтронами по реакции $^{230}\text{Th}(d, t)^{229}\text{Th}$. Существуют работы, в которых предлагается получать ^{229}Th , облучая ^{226}Ra ядрами гелия-4 или гелия-3 на ускорителях [213].

1.2. Реакторное получение ^{227}Ac , ^{228}Th и ^{229}Th из облученного радия

1.2.1 Исторический опыт облучения радия

Считается, что первый эксперимент по получению актиния путем реакции $^{226}\text{Ra}(n, \gamma)^{227}\text{Ra} \rightarrow ^{227}\text{Ac}$ был сделан С. Петерсоном в Аргоннской национальной лаборатории [225] в 1945. Впервые облучение граммовых количеств радия было произведено в той же лаборатории и описывается в работе Ф. Т. Хагмана [226]. Облучению подвергался препарат, содержащий 1 г ^{226}Ra в виде безводного бромида, упакованный в платиновую капсулу, которая находилась внутри алюминиевой ампулы с двойными стенками. Крышка платиновой ампулы удерживалась на своем месте стальной пружиной. После облучения бромид радия был растворен в 35 мл воды. После установления pH раствора равным 6, проводилось выделение ^{227}Ac и ^{228}Th путем экстракции равными объемами 0,25 М ТТА в бензоле. Резэкстракция актиния проводилась 25 мл 6 М HCl . Цикл экстракции-резэкстракции был повторен дважды. Отделение примеси тория от резэкстракта проводилось путем экстракции 0,25 М ТТА в бензоле из 0,1 М HCl . После этого цикл экстракции

актиния был повторен. Полученный продукт содержал 6 мг актиния, но был сильно загрязнен соединениями свинца, кремния, железа, алюминия, кальция и магния. Для очистки актиния было проведено еще 2 цикла экстракции-реэкстракции и соосаждение примесей (главным образом ^{210}Pb , ^{210}Bi , ^{210}Po) с сульфидом свинца. Очищенный актиний был выделен в виде осадка $\text{Ac}(\text{OH})_3$ при пропускании газообразного аммиака через раствор [226].

В начале 50х годов в рамках военных программ США в Маундской национальной лаборатории г. Миамсбург, штат Огайо было налажено производство граммовых количеств актиния из радия [227]. Это производство включало в себя выделение ^{226}Ra из концентрата К-65 и отделение его от сопутствующих примесей, облучение радиевых мишеней, выделение $^{227}\text{Ac}/^{228}\text{Th}$ и рецикл ^{226}Ra .

Исходным сырьем для работы был радиевый концентрат К-65, полученный нейтрализацией содовым раствором остатка после извлечения урана из урановой смолки. Основными компонентами этого концентрата были SiO_2 (35 %), PbO (19 %), BaSO_4 (7 %). Растворимые компоненты К-65 удалялись выщелачиванием горячей водой, соединения кремния обработкой смесью конц. $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HF}$, соединения свинца обработкой NaOH . После перевода сульфата бария в карбонат выделение и очистка радия осуществлялись путем дробной кристаллизации хроматов и катионообменной хроматографией [228], хотя одновременно разрабатывались и другие методы [229, 230]. Облучение радия проводили порциями, предположительно содержащими по 5 г [231] радия в виде бромида, в промышленном реакторе в Хэнфорде [227].

Облученный материал растворяли в воде и экстрагировали актиний при помощи ТТА. При работе с высокоактивными препаратами было обнаружено, что ТТА подвергается полимеризации и становится вязким вследствие радиолиза, поэтому он был заменен на бензоилацетон. Позже методика была изменена на следующую: облученную мишень растворяли в 90 % азотной кислоте, осадок нитрата радия после переосаждения растворяли в воде и осаждали карбонат радия для повторного облучения. Из фильтрата осаждали торий в виде иодата. Раствор актиния обрабатывали диметилосалатом для осаждения малорастворимого оксалата актиния [232], который прокаливали до оксида. Оксид растворяли в азотной кислоте и осаждали AcF_3 с целью выделения металлического актиния восстановлением литием [227].

Для переработки облученных радиевых мишеней было построено и в 1952 г пущено в эксплуатацию отдельное здание (SW Building [233]). Наиболее активно работы по переработке облученных радиевых мишеней проводились в 1954 году. За этот год было переработано ~48 г облученного радия, получено 14,9 Ки ^{227}Ac и 24,6 Ки ^{228}Th , кроме того, 47,5 г радия было регенерировано для повторного использования. К концу 50х годов работы по облучению радия и выделению ^{227}Ac и ^{228}Th были свернуты.

Один из вариантов схемы переработки облученных радиевых мишеней подробно описан в патенте [234]. Радий в виде бромида облучается в кварцевых капсулах диаметром 6,35 мм. Для снижения эффектов, связанных с самоэкранированием радия, использовалось соотношение

площади мишени к ее массе не менее $>1,0 \text{ см}^2/\text{г}$. Облученный радий растворяли в 2 М HNO_3 . Отгонку радона проводили пропусканием тока гелия. Разделение тория, актиния и радия проводили экстракцией 0,25 М раствором ТТА в толуоле. Торий экстрагируется при $\text{pH}=2$, актиний при $\text{pH}=6$, а радий в данных условиях остается в растворе. После экстракции актиния и тория, радий осаждают в виде сульфата, переводят в карбонат нагреванием в автоклаве с раствором Na_2CO_3 . Карбонат переводят в бромид и используют для повторного облучения. Торий после реэкстракции 8 М HNO_3 подвергается дополнительной очистке путем сорбции на анионите Dowex 1x8 с последующим элюированием 0,5 М HNO_3 . Дополнительная очистка актиния осуществляется методом экстракционной хроматографии с использованием сорбентов, содержащих Д2ЭГФК на инертном полимерном носителе. Сорбция актиния осуществляется из 0,05 М HCl , а элюирование 0,1 М HCl . При этом актиний, полученный данным методом, содержит относительно большое количество фосфатов, образующихся при деструкции сорбента. Дополнительная очистка актиния возможна путем осаждения фторида из смеси $\text{HNO}_3 + \text{HF}$.

Известно, что работы по облучению радия также проводили в Бельгии и СССР. Бельгийская исследовательская программа стартовала в 1963 [235]. В 1965 было облучено 5 г радия с последующим выделением и очисткой ^{227}Ac . На основании полученных данных в 1967 г было принято решение о создании многограммового производства ^{227}Ac . По оценкам авторов отчета [235] облучательных и радиохимических мощностей, задействованных в программе, хватало для обеспечения максимальной производительности до 10 г ^{227}Ac в год. Наиболее интенсивные работы по данному проекту проводили в 1970-1974 гг. По данным, упомянутым в докладе [236], за все время в реакторе BR-2 было облучено около 600 г радия.

Для облучения радия использовали исследовательский реактор BR-2 с плотностью потока $3 \div 4 \cdot 10^{14}$ нейтрон/($\text{см}^2 \cdot \text{с}$). Радий облучали в капсулах, содержащих $30 \div 50 \text{ г } ^{226}\text{Ra}$ в форме RaCO_3 . В каждой мишени к концу облучения накапливалось $26 \div 43 \text{ Ки } ^{227}\text{Ac}$ и $70 \div 160 \text{ Ки } ^{228}\text{Th}$ [235]. Облученные мишени растворяли в разбавленной азотной кислоте в присутствии уксусной кислоты. Из полученного раствора проводили осаждение нитрата радия действием 80 % HNO_3 . По мнению авторов отчета – это самый подходящий метод выделения радия из облученных мишеней, который дает очистку от всех компонентов, кроме бария. При этом особо отмечена необходимость использования именно танталового оборудования, но причины этого не описаны [235]. Для выделения тория использовали осаждение его оксалата из 2 М HNO_3 . Степень осаждения тория оставила ~80 %. Оставшийся торий из раствора выделяли путем сорбции на ионообменной смоле Dowex 1x8 из 5 М HNO_3 . Элюирование тория проводили 0,1 М HNO_3 . Элюат, содержащий ^{228}Th , присоединяли к основной фракции тория. Из полученного раствора переосаждали оксалат тория и прокаливали его до ThO_2 . Выделенный ^{228}Th был упакован в специальные капсулы, сконструированные таким образом, чтобы безопасно выдерживать длительный нагрев и внутреннее давление [237].

Вследствие интенсивного радиолиза анионообменной смолы, активность ^{228}Th на стадии ионообменного разделения была ограничена значением 100 Ки. Изначально для разделения тория

и актиния планировали использовать радиационно-стойкие неорганические ионообменники на основе фосфата титана, которые показали хорошие результаты в предварительных экспериментах. Но в ходе работ оказалось, что присутствующие в растворе продукты коррозии нержавеющей стали (Fe, Ni, Cr) делают невозможным использование данного сорбента. Кроме того, были обнаружены потери актиния предположительно за счет образования $\text{As}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ на поверхности используемой посуды. Актиний, полученный после анионообменного выделения тория, подвергали дополнительной очистке, заключавшейся в сорбции хлоридных комплексов примесных элементов, в частности, свинца и платины, на колонке с анионитом Dowex 1x8 из 2,5 М HCl [235]. Осадок нитрата радия, полученный в начале процесса, содержал примесь нитрата актиния. Осадок растворяли и осаждали карбонат радия в присутствии избытка $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Так как радий в данных условиях осаждался не полностью, из фильтрата проводили дополнительное осаждение радия в виде RaCrO_4 [235, 276].

Один из экспериментов по облучению радия был проведен в 70е годы в НИИАР [238]. Радиевую мишень (15,44 мг) в виде прокаленного при 700°C RaCO_3 облучали до флюенса $(9,8 \pm 0,2) \cdot 10^{21}$ нейтрон/см² в реакторе СМ-2 (НИИАР, Димитровград). Накопление ^{227}Ac и ^{228}Th составляло 2,15 и 4,72 % соответственно. Через 6,5 месяцев облученный препарат растворяли при нагревании в HNO_3 , осаждали $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$ добавлением конц. HNO_3 (потери Ac и $\text{Th} \leq 1\%$, раствор (15-20 мл) пропускали через колонку с радиационно-стойким анионитом АВ-23М в NO_3^- форме (100*8 мм, зерно 0,25-0,5 мм, 0,5 мл/мин). Фильтрат и промывные воды упаривали, остаток растворяли в 8 М HNO_3 и повторяли цикл очистки на анионите для количественного отделения тория (и полония). Торий элюировали с анионита 50 мл 0,1 М HNO_3 . Фильтрат, содержащий Ac , Pb , Bi , Ra упаривали, остаток обрабатывали дважды конц. HNO_3 при нагревании и растворяли в 5 мл 1 М NH_4NO_3 с рН 2,6. Экстракцию актиния проводили 5 мин 5 мл 0,25 М раствора 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолона-5 (ФМБП) в смеси бензола и октилового спирта. Экстракт промывали 5 мл 3 М NH_4Cl (для отделения от Pb), реэкстрагировали актиний 5 мл 1 М HNO_3 и промывали его бензолом. При реэкстракции происходит отделение Ac от Bi и следов Th . Для предотвращения потерь актиния (~5 %) экстракцию проводят повторно. Четырехкратная экстракция ФМБП позволяет получить практически чистый ^{227}Ac с выходом 91 %.

Теоретические кривые накопления ^{227}Ac и ^{228}Th при облучении радия в хенфордском реакторе представлены в работе [239]. При средней плотности потока $5 \cdot 10^{14}$ нейтрон/см² за 1 год облучения можно получить ~115 Ки ^{228}Th и 1,77 Ки ^{227}Ac с 1 г радия. Расчетные оценки, приведенные в отчете, в настоящее время большого интереса не представляют, так как сечения ядерных реакций значительно отличаются от принятых на сегодняшний день и при расчетах не учитывалось выгорание ^{228}Th по реакции $^{228}\text{Th}(n, \gamma)^{229}\text{Th}$. Более точные расчеты сделаны позднее [240], с использованием системы сечений, которая несколько ближе к современной и с учетом процессов образования ^{229}Th , деления изотопов тория и поглощения нейтронов дочерними продуктами распада. Данные расчеты показали, что максимальный выход актиния мало зависит от плотности потока нейтронов и составляет ~2,1 % от массы облучаемого радия. При этом

увеличение потока приводит к более быстрому достижению этого значения. Дальнейшее увеличение продолжительности облучения приводит только к превращению ^{227}Ac в изотопы тория. При этом выход ^{229}Th очень сильно зависит от плотности потока нейтронов и времени облучения. Используя табличные данные, приведенные в приложении к отчету, можно построить график накопления ^{229}Th и зависимости соотношения $^{228}\text{Th}:^{229}\text{Th}$ от времени облучения при различных потоках (рисунок 1.1).

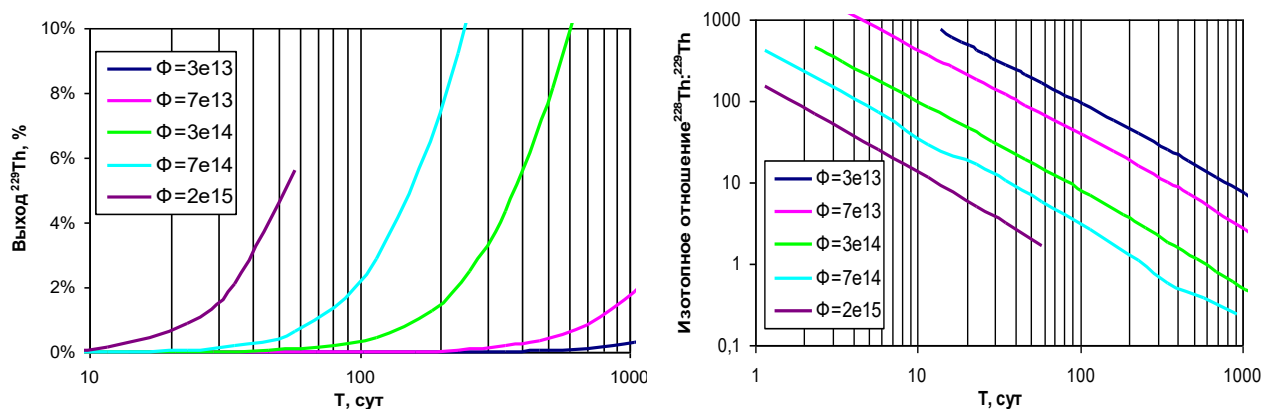


Рисунок 1.1 – Зависимость соотношения выхода ^{229}Th и изотопного отношения $^{228}\text{Th}:^{229}\text{Th}$ от времени облучения при различных потоках [240]

В работах 50х-60х годов XX полезными продуктами активации радия считали только ^{227}Ac и ^{228}Th . Образование же ^{229}Th или совсем не принимали во внимание [239] или считали нежелательной примесью. Так в патенте [234] отмечено, что образование ^{229}Th приводит к снижению удельной активности ^{228}Th , поэтому рекомендуется ограничивать время облучения радиевых мишеней для того, чтобы избежать выгорания ^{228}Th по реакции $^{228}\text{Th}(n,\gamma)^{229}\text{Th}$.

Изотопы ^{228}Th и ^{229}Th можно получать не только при облучении ^{226}Ra , но и при облучении ^{227}Ac . Но так как единственный экономически целесообразный способ получения ^{227}Ac – облучение ^{226}Ra , то данный способ представляет по сути двухстадийное облучение радия с выделением ^{227}Ac как промежуточного продукта. В работе [232] представлены данные о двухстадийном облучении радия с целью установления сечения реакции $^{227}\text{Ac}(n,\gamma)$. На первой стадии образец радия облучали в реакторе для накопления актиния. Раствор облученного материала пропускали через катионообменную смолу Dowex-50. Элюирование радия проводили 2 М HNO_3 , элюирование актиния – 4 М HNO_3 . Для удаления тория использовали кипячение ионообменной смолы с конц. HNO_3 . Из полученной ториевой фракции удаляли примесь радия соосаждением с $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Содержание актиния в ториевой фракции находили по кривым распада-накопления ДПР. Выгорание радия определяли калориметрически, а полученные данные сравнивали с весом выделенного радия. Выделенный на первой стадии актиний очищали двукратным переосаждением оксалата методом гомогенного осаждения [232]. Оксалат актиния прокалили до оксида и взвесили. Оксид актиния растворили в азотной кислоте, поместили в кварцевую пробирку с переменным диаметром и переосадили оксалат, осадок сконцентрировали в нижней части пробирки центрифугированием, высушили, прокалили для образования Ac_2O_3 в течение 1 ч при 900°C и загерметизировали. Полученную капсулу поместили внутрь герметичной

ампулы из висмута и облучили в реакторе. Сечение было определено путем сравнения поглощения нейтронов образцом актиния и модельными мишенями той же конструкции, содержащими навески золота. Выделение тория из облученных мишеней проводили хроматографическим методом. К сожалению, условия данного процесса, в работе не указаны.

В отчете [241] приведены данные об облучении микрограммовых количеств актиния для уточнения сечения реакции $^{227}\text{Ac}(n, \gamma)$. Исходный актиний пред облучением был очищен от ^{227}Th и ^{223}Ra экстракцией 0,25 М ТТА в бензоле и резэкстракцией 0,1 М HCl . Аликвоты, содержащие ^{227}Ac , были выпарены в кварцевых трубках досуха и загерметизированы. Часть образцов были экранированы кадмиевой фольгой для определения сечения захвата в резонансной области. Облучение проводили в Арагонском тяжеловодном реакторе СР-3 при потоке нейтронов $3,8 \div 4 \cdot 10^{12}$ нейтрон/см². В качестве монитора нейтронного потока использовали ^{237}Np . Облученные препараты растворяли в 0,1 М HCl и проводили экстракцию смеси изотопов тория 0,25 М ТТА в бензоле. Сечение, определенное по соотношению активностей ^{227}Th и ^{228}Th , составило 516 ± 50 барн, а вклад резонансных нейтронов в суммарную скорость образования ^{228}Th - 1,6 %.

Облучение актиния с целью измерения выходов продуктов его активации также описано в работе [242]. Исходный актиний, полученный облучением радия, был отделен от примесей соосаждением с гидроксидом железа (III) с последующим отделением хлоридных комплексов железа на колонке с анионитом. Очистку актиния от радия и ДПР осуществляли методом катионообменной хроматографии. Небольшие аликовоты (~50 мкл) полученного азотнокислого раствора нитрата актиния помещали в кварцевые ампулы, которые впоследствии герметизировали. Каждая ампула содержала $\sim 3 \cdot 10^{-9}$ г ^{227}Ac . Образцы актиния облучали в реакторе в течение 1,5 ч. Часть ампул была окружена кадмиевыми оболочками для поглощения тепловых нейтронов. Облученные образцы с продуктами активации актиния были растворены в 5 мл 2 М HCl . Полученные растворы пропускали через колонки с катионитом Dowex-50, содержащие 1,0 г смолы. Растворы были предварительно нагреты до 80°C, а колонки и шланги до 60°C. Примеси висмута, свинца и франция элюировали дополнительными 5 мл 2 М HCl , радий элюировали 20 мл 3 М HNO_3 , актиний 25 мл 6 М HNO_3 . Изотопы тория при этом остаются на колонке. К фракциям актиния добавляли раствор нитрата железа (III). Действием раствора NH_3 соосаждали гидроксид актиния с гидроксидом железа. Осадок растворяли в соляной кислоте и переосаждали гидроксиды еще 2 раза. Осадок растворяли в 1 мл конц. HCl и отделяли хлоридные комплексы железа сорбцией на анионообменной смоле. Полученный хлорид актиния переводили в нитрат и измеряли активности ^{227}Ac и ^{228}Ac .

В отличие от облучения радия, которое проводили с целью получения полезных продуктов активации, все найденные работы по облучению актиния были проведены с целью определения сечений ядерных реакций. Т.е. облучение актиния не использовали для получения граммовых количеств $^{228,229}\text{Th}$.

1.2.2 Облучение радия для получения медицинских изотопов

После 70х годов наблюдался длительный период отсутствия интереса к облучению ^{226}Ra . В дальнейшем появился интерес к альфа-эмиттерам медицинского назначения, являющимися ДПР ^{227}Ac , ^{228}Th и ^{229}Th . В 90х годах начинается активный поиск путей получения как ^{225}Ac , так и ^{229}Th для создания радиоизотопных генераторов $^{225}\text{Ac}(^{213}\text{Bi})$. Одним из возможных методов получения ^{229}Th является реакторное облучение ^{226}Ra .

В 1994 г был выдан патент [243] на метод получения смеси изотопов $^{228,229}\text{Th}$ путем облучения радиевых мишеней. Облучение предполагается проводить в течение 3 лет при среднем потоке тепловых нейтронов $4,7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. По данным расчетных оценок авторов патента максимальный выход тория составит ~ 70 мг с каждого грамма радия (рис 1.2 Б). В самом же тексте патента говорится об облучении килограммовых количеств радия. При этом приведенная в заявке на изобретение схема (рисунок 1.2А) облучения радия включает в себя не только рецикл радия для повторного облучения, но и присоединение к нему ^{227}Ac , который в данной схеме облучается совместно с радием.

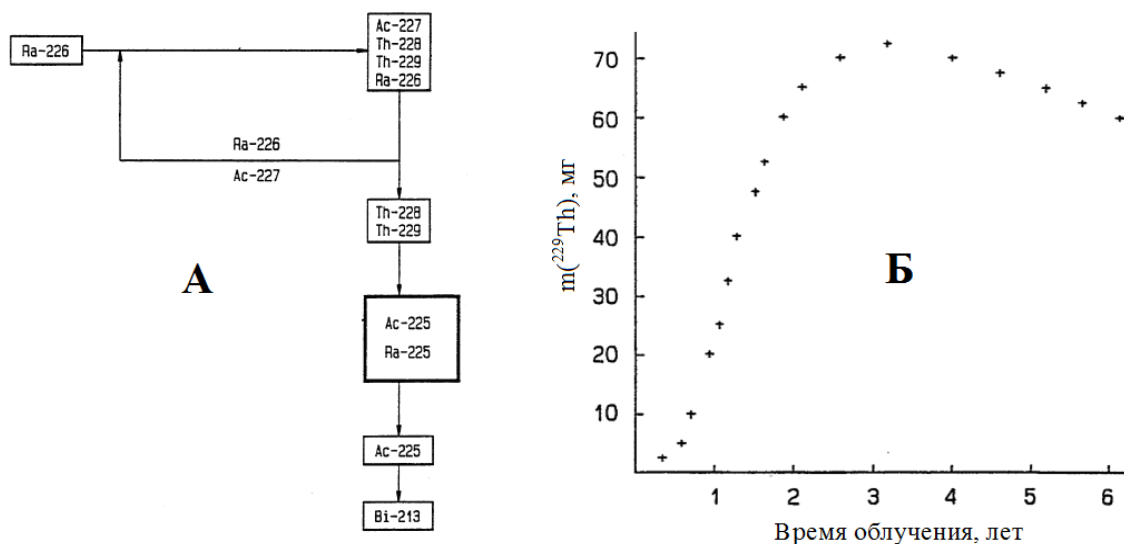


Рисунок 1.2 – Схема получения $^{225}\text{Ac}(^{213}\text{Bi})$ (А), накопление ^{229}Th при облучении 1 г радия тепловыми нейтронами $\Phi = 4,7 \cdot 10^{14}$ (Б) по данным патента [243]

Аналогичные оценки были проведены для высокопоточного реактора HFIR в Окридже [244] и реактора СМ-3 в Димитровграде [245]. Во втором случае предполагалось облучение спрессованных таблеток оксида радия плотностью $\sim 2,5 \text{ г/см}^3$ в цилиндрических мишенях диаметром 10 мм. Суммарная загрузка одной мишени ~ 50 грамм в пересчете на ^{226}Ra . Согласно расчетам, выход ^{227}Ac достигает максимума уже через 30 суток и составляет примерно 40 мг/г стартового ^{226}Ra . Выделенный из радиевых мишеней ^{227}Ac предполагалось дооблучить для получения смеси изотопов тория, обогащенной по ^{229}Th . Расчетный выход ^{229}Th через 180 суток облучения актиниевых мишеней составляет 100 мг/г ^{226}Ra что соответствует 23 мКи/г ^{226}Ra . При этом авторы отмечают, что тепловыделение в облучаемых мишенях будет достигать величин 35 кВт (для 50 г радия после 130 суток облучения) и 22 кВт (для 10 г ^{227}Ac в начале облучения).

Позже Топоровым Ю.Г. и Вахетовым Ф.З. был опубликован несколько видоизмененный вариант двухстадийной схемы получения ^{229}Th [212] в которой на первой стадии проводится облучение ^{226}Ra в течение 40 сут. для накопления ^{227}Ac , ^{228}Th и ^{229}Th , а на второй стадии облучают выделенную смесь актиния и тория в течение 40 сут для накопления ^{229}Th (рисунки 1.3-1.4). Расчеты сделаны для средней плотности потока тепловых нейтронов $1,4 \cdot 10^{15}$ нейтрон/(см 2 ·с) и жесткости спектра 0,1. Сравнение одно- и двухстадийной схем получения ^{229}Th приведено в таблице 1.4.

К недостаткам всех способов получения ^{229}Th из ^{226}Ra можно отнести то, что в полученной смеси изотопов будет преобладать ^{228}Th , активность которого будет в тысячи раз превышать активность ^{229}Th [246]. Как уже было сказано выше, наличие ^{228}Th не является критическим для генерирования ^{225}Ac из ^{229}Th , так как среди его ДПР отсутствуют изотопы актиния. Но большая суммарная альфа-активность ^{228}Th и его ДПР приводит к большому тепло- и газовыделению, что в свою очередь может как затруднить последующее использование полученной смеси изотопов тория [247], так и сделать небезопасным длительное облучение многограммовых количеств радия в реакторе с высокой плотностью нейтронов [248].

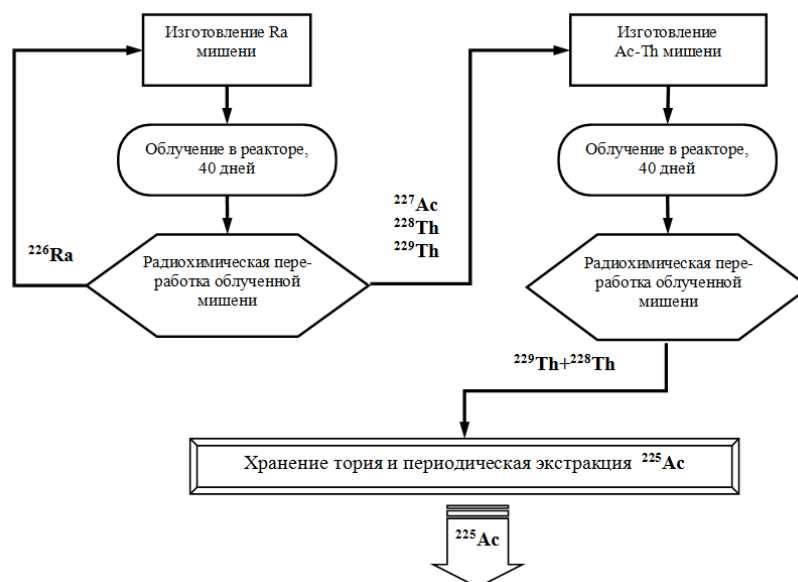


Рисунок 1.3 – Двухстадийная схема получения ^{229}Th [212].

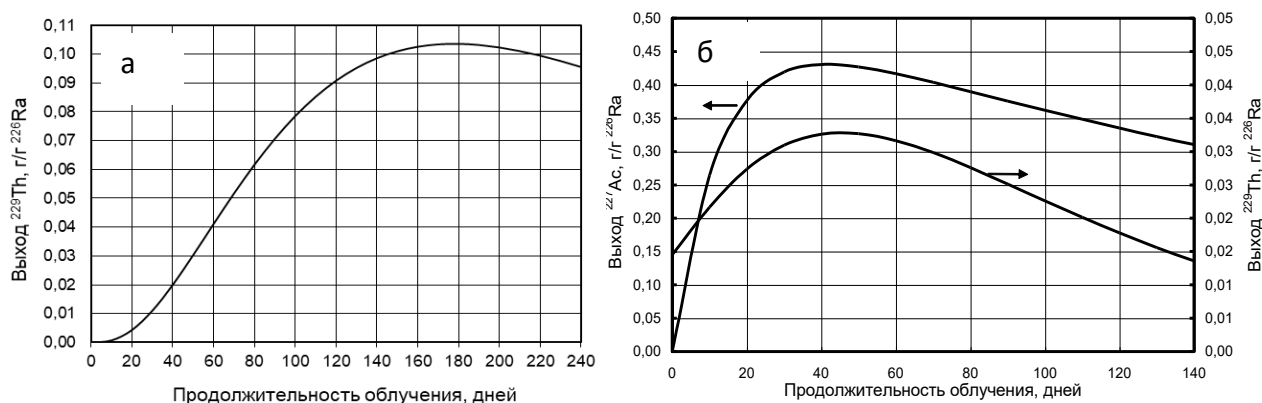


Рисунок 1.4 – Накопление ^{229}Th при облучении ^{226}Ra (а), накопление ^{227}Ac при облучении ^{226}Ra и выход ^{229}Th при облучении Ac-Th смеси (б). [212].

Таблица 1.4 – Сравнение одно- и двухстадийной схем получения ^{229}Th при облучении ^{226}Ra [212]

Показатель	Одностадийная схема	Двухстадийная схема
Выход ^{229}Th , на 1 г ^{226}Ra за 1 цикл	0,104 г	0,045 г
Расход ^{226}Ra на получение 1 г ^{229}Th	4,83 г	3,56 г
Время облучения	180 сут	80 сут

В 2008-2015 г при непосредственном участии автора настоящей работы, был проведен цикл расчетно-экспериментальных исследований, в рамках которых были изготовлены и облучены радиевые мишени, содержащие от 2,5 до 50 мг Ra [249, 250, 251]. В мишенях радий находился в виде смеси RaCO_3 или RaPbO_3 с PbO [12], который играет две роли:

- уменьшает масштаб эффекта резонансного самоэкранирования;
- облегчает процесс изготовления мишени.

Одним из интересных результатов проведенных экспериментов стало установление факта того, что в облученном радии в значимых количествах накапливается ^{228}Ra , что делает его непригодным для других целей кроме повторного облучения и делает необходимым организацию облучения в циклическом режиме.

В 2016 году вышла статья [214], в которой приведены результаты облучения микрограммовых количеств ^{226}Ra в высокопоточном реакторе ORNL. В работе использовали ^{226}Ra из отработавших ресурс медицинских источников (иглы из Pt/Ir-сплава). Соли радия растворяли в царской водке и очищали методом катионообменной хроматографии. Очищенный раствор нитрата радия упаривали в кварцевых ампулах с последующей герметизацией. Всего было изготовлено 13 мишеней, содержащих от 27,4 до 54 мкг ^{226}Ra , которые облучали от 3 до 36 суток. Облученный радий растворяли в азотной кислоте и выделяли торий сорбцией на колонке, содержащей 0,4 см³ анионита МР-1, из 8 М HNO_3 с последующим элюированием 0,1 М HNO_3 . Раствор нитрата тория упаривали досуха, остаток от упаривания растворяли в 10 М HCl и пропускали через дополнительную колонку с 0,4 см³ анионита МР-1 для сорбции следов урана, висмута и продуктов деления. Затем повторяли еще раз цикл очистки тория на колонке с 0,4 см³ анионита МР-1 из 8 М HNO_3 . По оценкам авторов статьи, химический выход тория составлял ~85 %.

Помимо облучения ^{226}Ra авторы еще привели результаты облучения трех мишеней с ^{227}Ac и одной мишени с ^{228}Ra . Источником ^{228}Ra служил выдержанный препарат $^{232}\text{Th}(\text{NO}_3)_4$. При облучении ^{228}Ra нейтронами образуется ^{229}Ra , который распадается в ^{229}Ac , а тот в свою очередь в ^{229}Th [252]. Но изотоп ^{228}Ra в связи с небольшим периодом полураспада является намного менее доступным для коммерческой наработки ^{229}Th , чем ^{226}Ra .

1.3. Хроматографические методы выделения и очистки радия, актиния и тория

Данная глава не ставит перед собой задачу полного обзора всевозможных методов выделения актиния и тория, поэтому внимание будет сосредоточено на методах, выбранных для переработки облученных радиевых мишеней, а именно анионообменного выделения тория из

азотнокислых растворов и последующей очистке актиния методом экстракционной хроматографии с использованием сорбентов на основе Ди2ЭГФК.

1.3.1 Анионообменная хроматография

Распространенным методом отделения тория от примесей считается анионообменная хроматография в азотнокислой среде [253]. Торий образует с нитрат-анионами комплексы, содержащие от 1 до 6 ионов NO_3^- (таблица 1.5). В этих комплексах нитрат выступает в виде бидентантного иона связываясь с ионом Th^{4+} через 2 атома кислорода [254].

Таблица 1.5 – логарифмы констант устойчивости тория с нитрат-анионами

Реакция	$\lg\beta$
$\text{Th}^{4+} + \text{NO}_3^- = \text{ThNO}_3^{3+}$	0,78 (I=2 M) [255] 0,94 (I=0 M) [256] 1,53 (условия не указаны) [254]
$\text{Th}^{4+} + 2\text{NO}_3^- = \text{Th}(\text{NO}_3)_2^{2+}$	1,11 (I=2 M) [255] 1,97 (I=0 M) [256] 2,79 (условия не указаны) [254]
$\text{Th}^{4+} + 3\text{NO}_3^- = \text{Th}(\text{NO}_3)_3^+$	1,0 (I=2 M) [255] 3,51 (условия не указаны) [254]
$\text{Th}^{4+} + 4\text{NO}_3^- = \text{Th}(\text{NO}_3)_4$	0,71 (I=2 M) [255]
$\text{Th}^{4+} + 5\text{NO}_3^- = \text{Th}(\text{NO}_3)_5^-$	Нет данных
$\text{Th}^{4+} + 6\text{NO}_3^- = \text{Th}(\text{NO}_3)_6^{2-}$	Нет данных

В недавно опубликованной работе [257] измеренное микроколлометрическим методом значение $\lg\beta_1$ составило $-0,66 \pm 0,30$, что намного ниже указанных в таблице 1.5 значений. Авторы работы считают, что термодинамические значения констант устойчивости тория с нитрат-анионами малы, а все наблюдаемые на практике эффекты связаны со значительным изменением коэффициентов активности ионов в концентрированных растворах.

Коэффициент распределения тория между водной фазой и сильноосновным анионитом Dowex-2x8 (NO_3^-) 200-400 меш достигает максимального значения ~ 132 при $C(\text{HNO}_3) = 8 \text{ M}$ [258] (данные получены оцифровкой графика). По другим данным $K_d(\text{Th})$ для Dowex-1x8 (NO_3^-) 200-400 меш в этих же условиях составляет 303 [259]. Несколько большие значения получаются при оцифровке графиков из работы [260] – $K_d(\text{Th})$ для Dowex-1x8 (NO_3^-) 100-200 меш составляет ~ 450 при $C(\text{HNO}_3) = 8 \text{ M}$. Необходимо отметить, что максимальная концентрация нитрат-аниона в растворах азотной кислоты достигается при $C(\text{HNO}_3) = 9 \text{ M}$ и снижается при дальнейшем увеличении концентрации HNO_3 . [261, 262]. Коэффициент распределения тория зависит от его концентрации в растворе. Так в работе [263] наблюдали уменьшение коэффициента распределения тория между 6 M HNO_3 и анионитом Dowex 1x8 100-200 меш при увеличении концентрации тория от 0,002 до 0,015 M.

Актиний тоже образует комплексы с нитрат-анионом [264], но их константы образования намного меньше, чем у соответствующих комплексов тория.



Про образование нитратных комплексов радия в водных растворах ничего не известно, но известно что радий, как и актиний практически не сорбируется анионитами из водных растворов азотной кислоты. Это активно используется при выделении тория из облученных радиевых мишеней [238, 235, 234, 214] или для препаративного получения ^{225}Ac [193], ^{227}Th [265, 266, 265] и ^{224}Ra [127, 267]. Сорбцией на анионообменных смолах из азотнокислых растворов торий может быть отделен практически от всех элементов, кроме нептуния(IV), плутония (IV) и таллия (III) [268].

Коэффициент распределения тория значительно повышается в присутствии растворимых нитратов. Например, при увеличении концентрации LiNO_3 с 1,5 М до 8,4 М коэффициент распределения тория на Dowex-1x8 увеличивается с 13 до $2 \cdot 10^4$ [269]. В работе [270] было показано, что при одинаковой концентрации нитрат-анионов коэффициент распределения тория на анионите Deacidite FF (сильноосновный анионит на основе сополимера стирола с 7-9 % дивинилбензола) увеличивается в ряду $\text{H} < \text{Ca} < \text{Li} < \text{Al}$. Для раствора, содержащего всего 0,4 М $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, коэффициент распределения составлял $\sim 10^2$. Коэффициент распределения актиния также возрастает в присутствии нитратов, в частности, нитрата лития [271]. Хотя эффект не настолько сильно выражен, как в случае тория и даже меньше, чем для лантана, что позволяет их разделять анионообменной хроматографией в присутствии 4,4 М LiNO_3 .

В рассмотренной научной литературе не было найдено упоминаний о влиянии высоких концентраций нитрата свинца на сорбцию тория или актиния анионообменными смолами. Между тем высокая растворимость нитрата свинца в воде и разбавленной азотной кислоте [272] позволяет создавать концентрацию нитрат-ионов до 3,2 М.

Для элюирования тория можно использовать разбавленные растворы серной, соляной, азотной кислот и хлорной кислот, а также некоторые из их солей. Их элюирующая способность убывает в ряду $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{HNO}_3 > (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 > \text{NH}_4\text{NO}_3 > \text{H}_2\text{O} > \text{HClO}_4$ [273]. В работе [274] авторы сравнивают эффективность 0,1, 0,5, 1,0 М HNO_3 и 1 М HCl в качестве элюентов при получении ^{227}Th без носителя и приходят к выводу, что наилучшие результаты показывает 1 М HCl , а наихудшие – 1 М HNO_3 .

Для серной и соляной кислот скорость элюирования увеличивается с ростом концентрации, а для азотной – снижается [273, 275]. При использовании в качестве элюента дистиллированной воды наблюдается неполное элюирование тория. Процесс прекращается в тот момент, когда из мертвого объема колонки вытесняется азотная кислота. Также скорость элюирования падает с ростом степени сшивки матрицы и увеличивается с ростом температуры [273]. Для более полного элюирования тория можно использовать ^{232}Th как изотопный носитель. В работе [276] при выделении ^{228}Th для аналитических целей из растворов облученного радия сорбцию проводили на колонках Dowex 1x8 200-400 меш из 7М HNO_3 , а элюировали торий раствором содержащим 100 мкг ^{232}Th в 0,05 М HNO_3 .

Также стоит упомянуть использование ацетата аммония для элюирования тория с сильноосновного анионита Dowex-21К в малонатной форме. Несмотря на то, что авторами [275]

использование 1 М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ было признано неэффективным по сравнению с разбавленными неорганическими кислотами (HCl , HNO_3 , H_2SO_4), возможно это связано с особенностями сорбции тория именно в виде малонатных комплексов, так как для обычных неорганических кислот авторы приводят альтернативный порядок изменения элюирующей силы: $\text{HNO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl}$.

Типичная методика предполагает сорбцию тория из раствора 7-8 М HNO_3 на сильноосновном анионите со степенью сшивки 8 %, промывание колонки от следов примесей и дочерних продуктов распада и элюирование тория 0,1-0,5 М HNO_3 либо соляной кислотой. Примеры таких методик приведены в работах [127, 208, 277, 278, 265].

Торий способен сорбироваться на анионообменных смолах в присутствии азотной кислоты из водно-органических сред, таких как метанол [279], этанол [280,281], изопропанол [281], этиленгликоль [281], ацетон [282], уксусная кислота [283], пропионовая кислота [284] диэтиловый эфир [285] и диоксан [285]. Несколько хуже торий способен сорбироваться из смеси ТГФ – HNO_3 [282].

Барий тоже способен сорбироваться из смесей азотной кислоты с органическими растворителями. Коэффициенты распределения в смеси 2М HNO_3 + 75 % органического растворителя увеличиваются в следующем ряду метанол < диоксан < ацетон < этанол < изопропанол и для последнего достигают 74 [286]. Это может использоваться в практических целях, например для отделения бария от натрия и цезия. Среди щелочноземельных элементов коэффициенты распределения между Dowex 1x8 и 90 % CH_3OH + 10 % 1 М HNO_3 возрастают в ряду $\text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ra}$. В указанных условиях $K_d(\text{Ra})$ составляет $\sim 10^2$ [287], что может быть использовано для очистки радия от других щелочноземельных элементов и солей урана. При этом коэффициент распределения для радия во всем диапазоне ниже чем для тория, что можно использовать для их разделения. В работе [126] проводили сорбцию ^{228}Th из раствора, содержащего 1 М HNO_3 + 80 об. % метанола, на сильноосновном анионите АВ-17, в то время как ^{224}Ra количественно проходил через колонку.

В системе $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$ с высоким содержанием метанола актиний сорбируется на анионите совместно с торием. Это используется как в генераторах ^{223}Ra [53, 54, 55], так и для очистки ^{227}Ac . В работе [288] смесь радия, актиния и тория сорбируют на анионите AG1x8 из 80 % CH_3OH -2М HNO_3 , радий элюируется при пропускании 70 % CH_3OH -1 М HNO_3 (с 3 по 10 колоночный объем), актиний - 8 М HNO_3 , торий - 0,5 М HCl .

Использование спиртовых растворов азотной кислоты подвергается критике [58] в связи с тем, что их последующее упаривание может привести к возгоранию или даже взрыву [289, 290]. В контексте данной работы указанный метод очистки актиния хорошо стыковался бы с предварительным осаждением нитратов свинца и радия из водно-спиртовых сред, но в целях безопасности было принято решение не использовать водно-спиртовые растворы в сочетании с азотной кислотой. Из альтернативных водно-органических сред интерес вызывает система $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}$. Уксусная кислота не токсичная, не реагирует с азотной кислотой даже при нагревании, упаривается без образования сухого остатка.

Сорбцию тория из растворов уксусной кислоты на анионите можно использовать для его отделения от редкоземельных элементов, урана и протактиния [284]. Коэффициент распределения тория в 90 % уксусной кислоте превышает 10^5 и слабо зависит от концентрации азотной кислоты. При снижении концентрации уксусной кислоты ниже 60 % на графике зависимости K_d от концентрации азотной кислоты (рисунок 1.5) появляется максимум соответствующий ~ 8 М [291]. В растворах уксусной кислоты без добавления HNO_3 коэффициент распределения тория вначале снижается с 200 для 0,01 М CH_3COOH до 3 для 1М CH_3COOH , потом незначительно увеличивается и составляет ~ 7,3 для 17 М CH_3COOH [292].

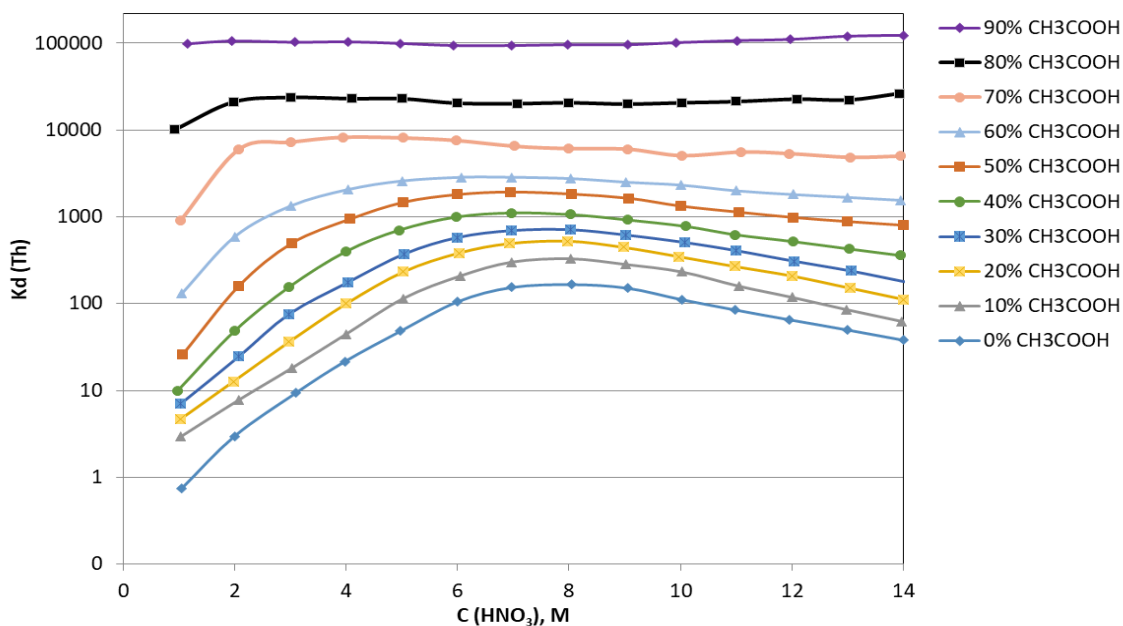


Рисунок 1.5 – Коэффициенты распределения тория между анионообменной смолой Dowex 1x8 и растворами $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ [291]

Торий способен сорбироваться на сильноосновном анионите даже из смесей уксусной и соляной кислот [293] но при этом коэффициент распределения для 90 об. % CH_3COOH составляет от 20 до 37 и слабо зависит от концентрации азотной кислоты. При более низкой объемной доле уксусной кислоты коэффициент распределения растет с ростом концентрации HNO_3 . Соли бария и РЗЭ практически не сорбируются на анионите из 90 об. % $\text{CH}_3\text{COOH} + 12 \text{ М HCl}$ [293].

Крайне мало экспериментальных данных о поведении актиния на анионитах из уксуснокислых растворов. Известно, что коэффициент распределения актиния между раствором уксусной кислоты (не содержащей HNO_3) с концентрацией от 1 до 15 М и анионитом Dowex-1x8 в CH_3COO^- форме составляет ~ 1, а в 17 М CH_3COOH – 7,7 [292], что почти не отличается от коэффициента распределения тория, измеренного в той же работе.

Ближайший аналог актиния - лантан имеет крайне низкие коэффициенты распределения между анионитом АВ-17x4 и водными растворами уксусной кислоты [294]. Для смесей азотной кислоты и 90 % уксусной известно, что коэффициент распределения нитрата церия (III) превышает 10^3 в широком диапазоне концентраций азотной кислоты [283]. Это позволяет надеяться на возможность сорбции актиния в аналогичных условиях. Также есть сведения об

успешном разделении америция и кюрия на хроматографической колонке с анионитом Dowex-1x8 при элюировании 0,75 М HNO_3 -80 % CH_3COOH .

В статье [295] приводится информация, что коэффициенты распределения элементов между анионитом и уксуснокислыми растворами падают в ряду $\text{Am} > \text{Cm} > \text{Cf} > \text{Eu}$. Заметная сорбция указанных элементов на анионите наблюдается уже в растворах 1 М HNO_3 , содержащих 60 об. % CH_3COOH , и возрастает при дальнейшем увеличении объемной доли CH_3COOH . Такое поведение указанных элементов может быть обусловлено как увеличением устойчивости нитратных комплексов в растворах с более низкой диэлектрической проницаемостью, так и эффектом дегидратации и высаливанием катионов в органическую фазу ионообменника. При этом коэффициенты распределения солей нитратов Co(II) , Cr(III) , Mn(II) , Ni(II) и Fe(III) между 90 % уксусной кислотой и сильноосновным анионитом < 4 вне зависимости от концентрации азотной кислоты [283], что позволит очистить актиний от указанных примесей.

Коэффициенты распределения ацетата радия и бария между анионитом Dowex-1 и раствором уксусной кислоты не превышают 1 в широком диапазоне концентраций CH_3COOH [292]. Аналогичные данные для нитратов радия или бария и смеси $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{HNO}_3$ отсутствуют.

Есть сведения, что Pb(II) может сорбироваться на сильноосновных анионитах из концентрированной уксусной кислоты [294] и смеси уксусной и азотной кислот [284]. В последнем случае логарифм коэффициента распределения между Dowex 1x8 и раствором с 90 % объемной долей уксусной кислоты составляет $\sim 2,5$ и практически не зависит от концентрации HNO_3 .

1.3.2 Экстракционная хроматография

Метод экстракционной хроматографии широко используется при разделении близких по свойствам элементов, в т.ч. соседних лантаноидов. Разделение происходит за счет различия в распределении элементов между двумя несмешивающимися растворителями, один из которых подвижен, а другой фиксирован на инертном носителе (фторопласт [296], политрифторхлорэтилен, хромосорб [297], силикагель [298], полиметилакрилат [299], сополимеры стирола с дивинилбензолом [300], окисленный графит [301] и другие). В данной работе основное внимание уделено сорбентам на основе Д2ЭГФК [302]. Основное преимущество Д2ЭГФК состоит в унификации технологических процессов, так как сорбенты на его основе уже широко используются в АО "ГНЦ НИИАР", например, для очистки ^{252}Cf , ^{249}Bk , ^{244}Cm , ^{153}Gd , ^{90}Y , и для контроля качества ^{89}Sr и в других процессах. Сорбенты на основе Д2ЭГФК можно эффективно использовать для отделения актиния даже от близких по свойствам соединений РЗЭ (рисунок 1.6). Данный класс смол хорошо зарекомендовал себя для выделения и очистки актиния от близких к нему по свойствам элементов.

При переработке облученных радиевых мишеней в Бельгии [276] сорбенты, содержащие Д2ЭГФК на кизельгуре, использовали для оперативного анализа содержания изотопов актиния в растворе облученного материала и продуктах его фракционирования. Раствор радия, актиния и тория в 0,05 М HNO_3 пропускали через колонки 10x0,5 см, смесь $^{225}\text{Ac} + ^{227}\text{Ac}$ элюировали 10 мл 2

М HNO_3 . Изотопы тория не элюировали с колонок. Авторы упоминают, что радиоллиз оказывает более существенный эффект на данный сорбент, чем на анионит Dowex-1x8 200-400, использованный в той же работе для выделения следов ^{228}Th , но влияние продуктов радиоллиза, в частности фосфатов, на качество альфа-спектров было незначительным и не мешало определению изотопов актиния.

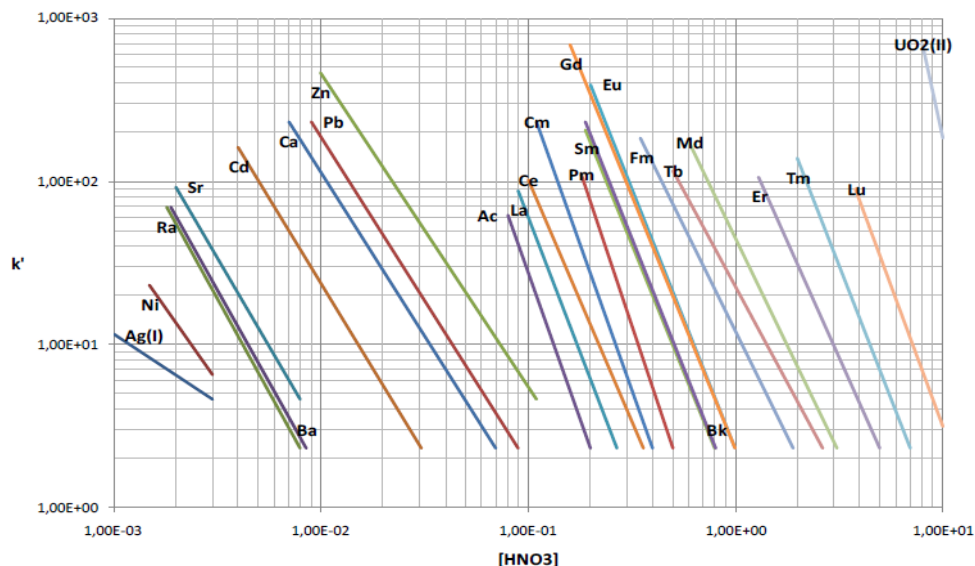


Рисунок 1.6 – Коэффициенты распределения различных элементов между азотнокислыми растворами и Д2ЭГФК на кизельгуре [303]

В работе [304] для получения тяжелых изотопов $^{229-232}\text{Ac}$ из облученных ториевых мишеней использовали колонки, содержащие по 2 г сорбента Д2ЭГФК на Voltalef 300 LD-PL (политрифторхлорэтилен). Сорбцию проводили из 1 М раствора альфа-гидроксиизобутирата аммония. Колонку промывали 50 мл 0,05 М HCl с добавлением 100 мг Ba^{2+} для более эффективного удаления радиоактивных изотопов щелочноземельных элементов. Проскок актиния составлял до 2 %. Элюирование актиния проводили 20 мл 4 М HCl . Торий при этом количественно удерживался сорбентом.

Наиболее популярным сорбентом, изготавливаемым на основе Д2ЭГФК, является Ln Resin, которая в настоящее время производится фирмами Triskem [305] (Франция) и Eichrom [306] (США). Сорбент представляет собой гранулы полиметилметакрилата (сорбент Amberlite XAD-7) с нанесенным на него раствором Д2ЭГФК. Сорбент способен извлекать актиний из разбавленных растворов соляной и азотной кислот (0,01-0,1 М). В этих условиях радий и другие двухвалентные элементы не мешают сорбции. Так, например, в работе [307] сорбент Ln Resin применялся для определения содержания ^{228}Ra в природных объектах. Раствор нитратов ^{228}Ra (с солями бария в качестве носителя) в 10 мл 0,095 М HNO_3 пропускали через колонку с 0,65 г Ln Resin для сорбции ^{228}Ac . Колонку промывали 15 мл 0,095 М HNO_3 и элюировали ^{228}Ac 10 мл 0,35 М HNO_3 .

В другой работе [308] сорбент Ln Resin использовали для выделения ^{229}Ac из облученного протонами тория. Раствор, содержащий актиний и примеси (^{92}Sr , ^{139}Ba , ^{115}Cd , ^{117}Cd , ^{113}Ag , ^{142}La , ^{143}Ce и др.) в 1 мл 0,05 М HCl , пропускали через колонку с 1,2 см³ Ln Resin. Колонку промывали 6 мл 0,05 М HCl и последовательно элюировали актиний 10 мл 0,1 М HCl .

Максимальный выход актиния наблюдался во фракциях с 4 по 5 мл (73 % от введенного актиния). Но использование Д2ЭГФК делает затруднительным элюирование тория из колонки, также вследствие радиолитического распада могут образовываться труднорастворимые фосфаты радия, актиния и тория [276].

В работе [200] Ln Resin использовали для выделения ^{225}Ac из облученных протонами радиевых мишеней. Сорбцию актиния проводили из 0,01 М HCl. Колонку промывали 0,1 М HCl от следов радия и элюировали актиний 2М HCl. Полученный раствор дополнительно очищали от следов $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$ на колонке с сорбентом Sr-Resin.

Известно, что ионы Fe(III) тоже извлекаются сорбентом Ln Resin [309], поэтому возможно снижение эффективности очистки актиния из растворов, содержащих соли железа. Для актиния таких данных найдено не было, но известно, что присутствие солей железа негативно влияет на полноту экстракции РЗЭ растворами Д2ЭГФК [310].

Как Ra(II), так и Ac(III) способны извлекаться сорбентами на основе производных 18-краун-6 в присутствии хлорной кислоты. Максимальное значение $K_d(\text{Ra})$ для сорбента Sr-Resin достигается при $C(\text{HClO}_4) = 2,7$ М и составляет 990, в этих условиях Ac(III) практически не извлекается сорбентом. И наоборот, при $C(\text{HClO}_4) = 9$ М, $K_d(\text{Ac}) = 200$, а $K_d(\text{Ra})$ снижается до 8 [311], что позволяет разделять их в данных условиях. В работе [312] разделение радия и актиния проводили на сорбенте Pb-Resin, который отличается от Sr-Resin только заменой октанола на изодеканол. Сорбцию радия проводили из раствора, содержащего краситель бенгальский розовый с $\text{pH}=10,88$, в этих условиях актиний не сорбируется на колонке. Для элюирования радия использовали 0,01М HCl. Также для разделения Ra/Ac можно использовать сорбент на основе дибензо-21-краун-7 [313]. Необходимо отметить, что существуют и другие сорбенты, применяемые для очистки актиния от примесей, например TRU Resin [299, 314], DGA Resin [315, 299, 316], Ac-Resin [50, 317, 318].

Сорбент TRU Resin в качестве экстрагента содержит октилфенил-N,N-диизобутилкарбамоилфосфин оксид в виде раствора в ТБФ. Максимальный коэффициент распределения для $\text{Ac}(\text{NO}_3)_3$ наблюдается при использовании раствора в 1 М HNO_3 и составляет ~16 [299]. Сорбент может применяться для очистки актиния от примесей трехвалентных лантаноидов, которые в указанных условиях удерживаются лучше. Радий и барий практически не удерживаются сорбентом TRU Resin. Известно, что присутствие солей железа значительно ухудшает сорбцию трехвалентных лантаноидов [319] на TRU Resin.

Сорбент DGA Resin содержит в качестве экстрагента - N,N,N',N'-тетра-н-октилдигликольамид (ТОДГА). Также как и TRU Resin, сорбент более селективен к лантаноидам, но при этом коэффициент распределения актиния достигает $\sim 10^3$ (из 3 М HNO_3). Это позволяет использовать его для концентрирования актиния из кислых растворов.

Для элюирования актиния из сорбентов TRU Resin и DGA Resin можно использовать разбавленную азотную кислоту такой концентрации, при которой возможна сорбция на Ln Resin. И наоборот, можно элюировать актиний с сорбента Ln Resin азотной кислотой с концентрацией,

соответствующей идеальным условиям его сорбции на TRU Resin или DGA Resin. Это позволяет использовать данные смолы в комбинации с Ln Resin для очистки актиния [320].

1.4 Растворимость и сокристаллизация нитратов радия, бария и свинца в растворах HNO_3 - H_2O и $\text{CH}_3\text{COOH-H}_2\text{O}$

В этом разделе рассмотрены свойства нитратов радия и свинца и их возможность соосаждения друг с другом. Учитывая скудность литературных данных относительно солей радия одновременно с ним рассмотрен его ближайший аналог – барий.

Нитраты радия, бария и свинца являются изоморфными между собой. Все они кристаллизуются в кубической сингонии, пространственная группа $T_h^6 - Pa3$ (нитробарит) [321]. Ионы M^{2+} образуют ГЦК решетку и связаны с 12 ближайшими атомами кислорода нитрат-анионов [322]. Параметры кристаллической решетки практически линейно зависят от ионного радиуса катиона. Такой же тип решетки имеют нитраты стронция, кальция, магния и кобальта (II) [321]. В таблице 1.6 представлены параметры кристаллических решеток и термодинамические произведения растворимостей нитратов радия, бария и свинца.

Таблица 1.6 – Параметры кристаллических решеток и термодинамические произведения растворимостей нитратов радия, бария и свинца

Соединение	R (M^{2+}), нм [323] (для КЧ=12)	ПКР, нм [321]	K_s^0 , моль ³ /л ³ [255]
$\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$	0,170	0,8284+/-0,0007	~0,01
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	0,161	0,81184+/-0,00002	$4,60 \cdot 10^{-3}$
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0,149	0,78561+/-0,00004	$2,24 \cdot 10^{-2}$

Все перечисленные нитраты хорошо растворимы в воде. Их растворимость повышается при нагревании и падает в присутствии концентрированной азотной кислоты, растворимых нитратов, а также в водно-спиртовых средах. Растворимость нитрата свинца в воде при 25 °С составляет 596,8 г/кг растворителя и увеличивается с увеличением температуры. Зависимость растворимости в дистиллированной воде от температуры хорошо описывается [324] уравнением

$$\ln(m) = 11,70238 - 22,552308/T - 3,2579 \cdot \ln(0,01T) \quad (1.1)$$

где m – растворимость нитрата свинца, моль/кг растворителя;

T – температура раствора, К.

Растворимость нитрата свинца снижается в присутствии азотной кислоты (рисунок 1.7). В водно-спиртовых растворах (вода-метанол и вода-этанол) растворимость нитрата свинца падает при увеличении содержания спирта (рисунок 1.8). Нитрат свинца хорошо растворим в пиридине за счет образования комплексов $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ и $3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ [325].

Данные о растворимости нитрата свинца в уксусной кислоте и ее смесях с водой отсутствуют, но можно ожидать, что растворимость будет снижаться при увеличении концентрации уксусной кислоты по аналогии с водно-спиртовыми растворами.

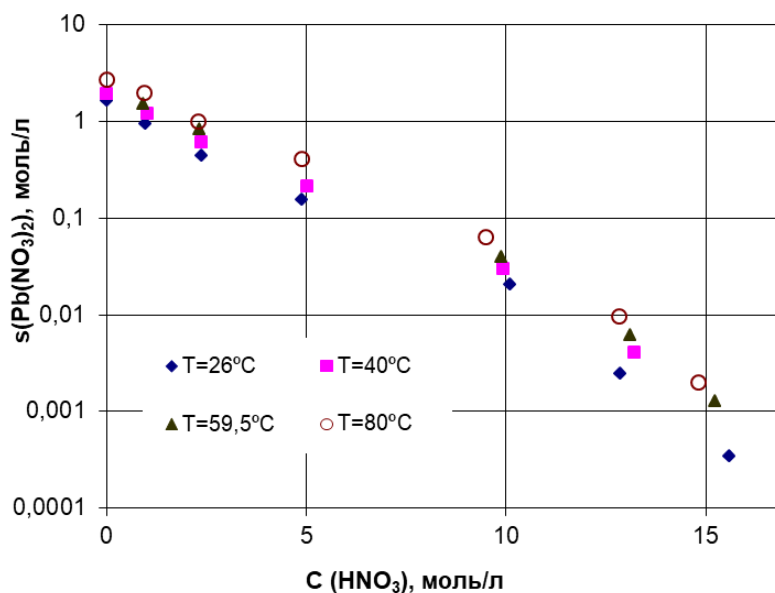


Рисунок 1.7 – Растворимость $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в водных растворах азотной кислоты [272]

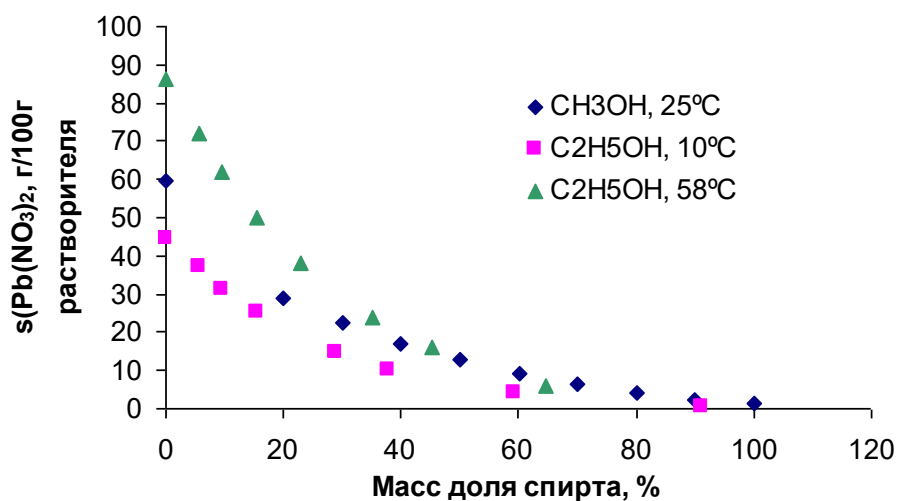


Рисунок 1.8 – Растворимость нитрата свинца в водно-спиртовых растворах [326]

Известно, что растворимость нитрата свинца понижается в присутствии нитратов натрия [327, 328], цинка [329], железа [330] и других металлов. Сильно понижается растворимость в присутствии $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ (рисунок 1.9а). Например, при концентрации нитрата тория 1 М, растворимость нитрата свинца в 10 М HNO_3 снижается на порядок [331]. Из представленных данных можно вычислить зависимость растворимости нитрата свинца от суммарной концентрации NO_3^- ионов в растворе. Полученный результат показывает, что логарифм растворимости нитрата свинца линейно зависит от концентрации нитрат-ионов в растворе (рисунок 1.9б).

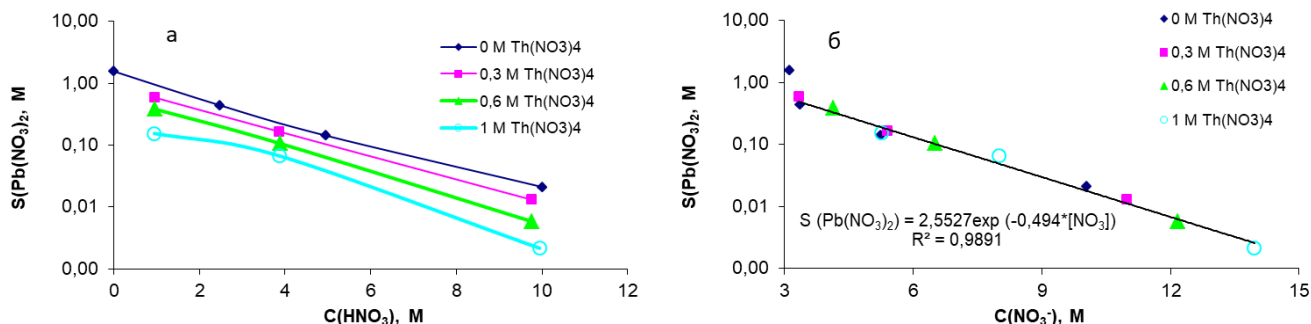


Рисунок 1.9 – Растворимость $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в растворах HNO_3 в присутствии $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ при 25°C : а – данные работы [331]; б – зависимость растворимости от суммарной концентрации NO_3^-

Растворимость самого нитрата тория в азотной кислоте также зависит от суммарной концентрации NO_3^- , но при этом остается на порядки больше растворимости нитрата свинца. Надежные данные о влиянии концентрации нитратов и азотной кислоты на растворимость нитрата актиния отсутствуют. Исходя из растворимости его ближайшего аналога – нитрата лантана, можно предположить, что растворимость нитрата актиния в азотной кислоте с концентрацией 10-16 М будет достаточной для его отделения от нитратов радия и свинца при фракционировании облученных радиевых мишеней. Данные о растворимости нитратов тория и лантана в азотнокислых растворах представлены на рисунке 1.10. Также известно, что нитраты лантана и тория хорошо растворимы в водно-спиртовых растворах [332,333].

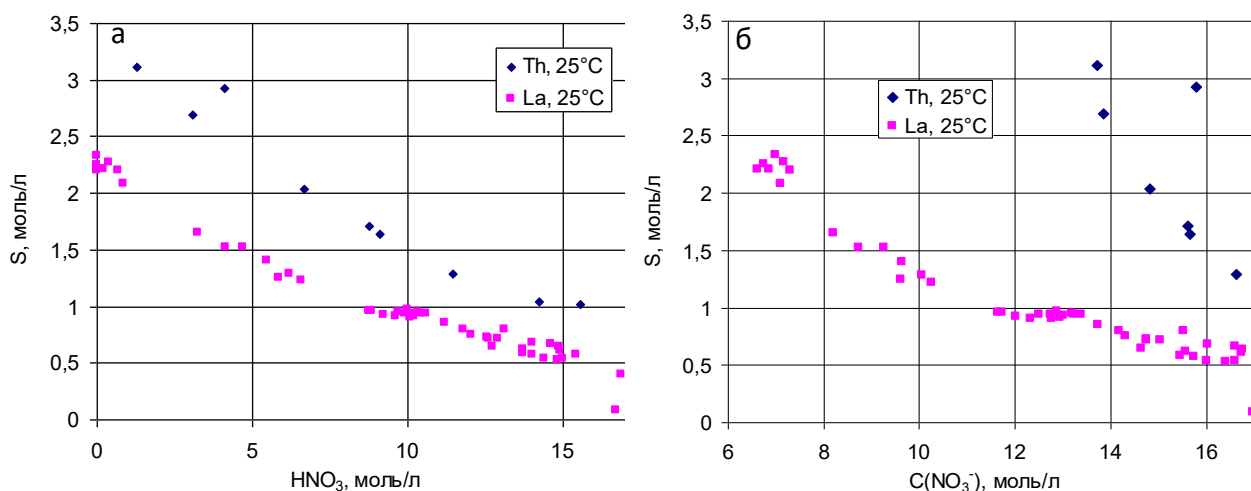
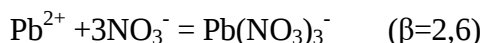
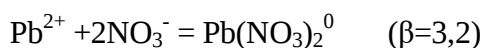
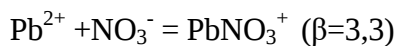


Рисунок 1.10 – Зависимость растворимости $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ от концентрации: а – HNO_3 ; б – суммарной концентрации NO_3^- ; Графики получены с использованием данных из справочника [334]

Повышение суммарной концентрации нитратов не всегда понижает растворимость нитрата свинца. В присутствии нитратов калия или аммония растворимость нитрата свинца значительно повышается (рисунок 1.11) [327,328], что связано с образованием нитратных комплексов [324].



Комплексообразование нитрата свинца с нитратами лития, натрия, калия и аммония подробно исследовано в серии работ [335-342], где показано, что нитрат свинца образует с KNO_3 и NH_4NO_3 соединения состава $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{MNO}_3$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{MNO}_3$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{MNO}_3$ и практически не образует никаких соединений с нитратами натрия и лития. Поэтому в присутствии нитратов натрия и лития растворимость нитрата свинца понижается, а в присутствии нитратов калия и аммония – повышается.

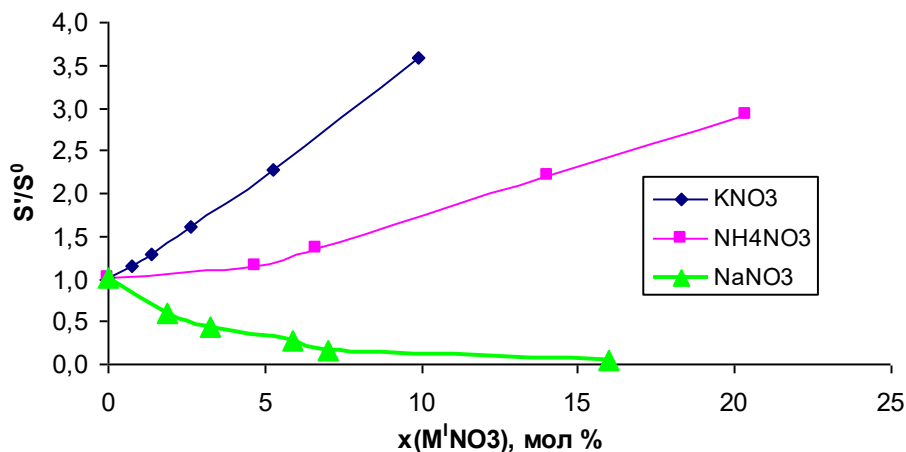
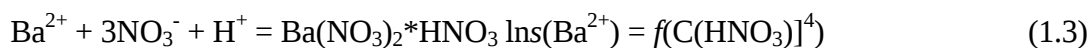
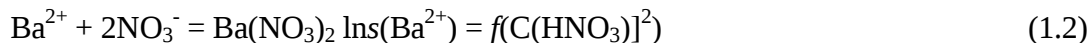


Рисунок 1.11 – Зависимость растворимости нитрата свинца от концентрации нитратов одновалентных катионов [327]

Поведение нитрата бария в целом во многом похоже на поведение нитрата свинца. Растворимость нитрата бария в воде несколько ниже, чем у нитрата свинца и увеличивается при нагревании, быстро уменьшается с ростом концентрации азотной кислоты [334]. Данные о зависимости растворимости нитрата бария от концентрации азотной кислоты при различных температурах обобщены на графике, представленном на рисунке 1.12.

Исследования, проведенные Мишиной Н.Е. [343] процесса осаждения нитрата бария концентрированной азотной кислотой показали, что в состав осадков нитрата бария входит азотная кислота в количестве, превышающем то, которое может объясняться окклюзией раствора осадком. Сами авторы считают, что этот факт говорит об образовании аддуктов вида $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{HNO}_3$. Это косвенно подтверждается изменением вида зависимости растворимости от суммарной концентрации NO_3^- и H^+ ионов. До концентрации 10 М по HNO_3 зависимость соответствует уравнению второй степени, а при больших концентрация - уравнению четвертой степени от концентрации азотной кислоты.



Полученные аддукты, по мнению авторов, неустойчивы и при высушивании выпавших кристаллов они переходят в обычный нитрат бария.

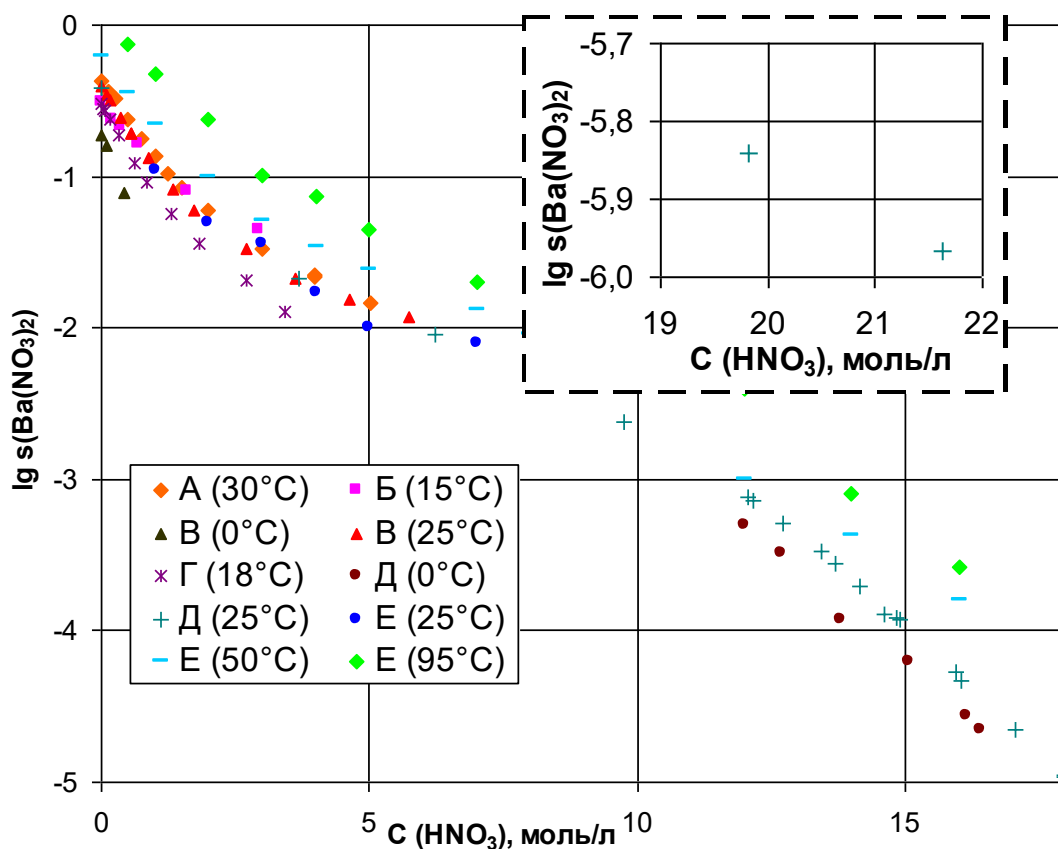


Рисунок 1.12 – Растворимость $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ в водных растворах азотной кислоты: А – J.Masson // J.Chem. Soc. 1911. V.99. P.1132; Б – W.Chlopin // Z. anorg. Chem. 1925. V.143, P.1081; В – П.И. Толмачев // ДАН СССР. 1930. P.689; Г - R.Frike, F.Brummer, // Z. anorg. Chem. 1933. V.213. P.319; Д - С.Н.Gereene [344]; Е - Н.Е. Мишина [345]. Источники А-Д, цитируются по справочнику растворимости [334]

Также как и нитрат свинца, нитрат бария малорастворим в водно-спиртовых растворах [346] (таблица 1.7). Согласно данным [347] растворимость нитрата бария в ледяной уксусной кислоте при 30 °С составляет $\sim 0,0005$ мольных % (что соответствует $\omega = 0,00218$ % или $C = 8,37 \cdot 10^{-5}$ М). В водных растворах растворимость нитрата бария снижается при увеличении концентрации уксусной кислоты, но не так сильно, как в растворах этанола тех же концентраций [348] (таблица 1.8). Есть основания полагать, что растворимость нитратов свинца и радия в растворах $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}$ будет также снижаться при увеличении концентрации уксусной кислоты.

Присутствие значительных концентраций растворимых нитратов, например, лития [349], калия [345], натрия, кальция, алюминия [350], лантана, церия и уранила [345] понижает растворимость нитрата бария, как в воде, так и в растворах азотной кислоты. В растворах NH_4NO_3 растворимость нитрата бария проходит через минимум, соответствующий суммарной концентрации нитрат ионов 4,8-5,0 М [345]. Повышение растворимости в концентрированном растворе NH_4NO_3 можно объяснить образованием двойных солей. При изучении системы $\text{KNO}_3 - \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 - \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ было отмечено образование осадков двойных солей $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{KNO}_3$ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{KNO}_3$ [351].

Таблица 1.7 – Растворимость $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ в смеси этилового спирта и воды при 25°C [346]

$\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ в растворителе, масс. %	0	10	20	30	50	70	90	100
$s(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2)$, М	0,405	0,247	0,1585	0,139	0,044	0,0105	0,00076	0,00035

Таблица 1.8 – Растворимость $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ в смеси уксусной кислоты и воды при 25°C [348]

$\omega(\text{CH}_3\text{COOH})$ в растворителе, масс. %	0	5,1	10,59	20,9	26	31	51	65
$\omega(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2)$, %	9,55	9,09	7,80	6,13	5,28	4,6	2,08	0,079
$s(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2)$, М*	0,394	0,375	0,321	0,251	0,216	0,188	0,085	0,00325
* вычислено по данным приведенным в статье								

Растворимость нитрата радия в воде при 20°C составляет 12,2 масс.% или 13,9 г/100 г воды [352], что несколько выше растворимости нитрата бария. Надежные количественные данные о растворимости нитрата радия в растворах азотной кислоты, водно-органических растворителях или в присутствии других нитратов отсутствуют. Основываясь на близости ионных радиусов радия и бария, а также изоструктурности их нитратов можно предположить, что общие закономерности в зависимостях растворимости нитрата радия от внешних условий будут аналогичны нитрату бария.

Известно, что все три соединения $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ способны изоморфно соосаждаться друг с другом. В таблице 1.9 собраны литературные данные о коэффициентах сокристаллизации в системах $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2 - \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2 - \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 - \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Таблица 1.9 – Коэффициенты сокристаллизации в системах $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2 - \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2 - \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 - \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

Система (макрокомпонент + микрокомпонент)	Условия	$D_{\text{равн}}$	Источник
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ra}(\text{NO}_3)_2$	T=0 °C	2,31	[353]
	T=25 °C	1,49	
	T=101,8 °C	0,65	
	Расплав KNO_3 330°C	0,4	[354]
	T=25 °C	1,6	[355]
	0,423 М HNO_3 T=0 °C	2,12	[353]
	0,586 М HNO_3 T=25 °C	1,32	[353]
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	T=0 °C	2,06	[353]
	T=25 °C	2,47	
	T=100 °C	2,83	
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ra}(\text{NO}_3)_2$	T=0 °C	2,85	[353]
	T=25 °C	2,18	
	Расплав NaNO_3 295 °C	1,0	[354]
	T=25 °C	1,9	[355]
	T=25 °C 1,09 М HNO_3	2,88	[353]

В отличие от коэффициента сокристаллизации бария с нитратом свинца, который повышается с ростом температуры, коэффициент кристаллизации радия с нитратом свинца с ростом температуры значительно падает. Разный вид зависимости величины $D_{\text{равн}}$ от температуры может свидетельствовать о неодинаковом влиянии температуры на растворимость нитратов радия и бария или на коэффициенты активности ионов Ra^{2+} и Ba^{2+} . В самой же системе $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 - \text{Ra}(\text{NO}_3)_2$ при увеличении температуры происходит переход от $D > 1$ к $D < 1$, т.е. при низких температурах осадок обогащается радием, а при высоких – барием.

При образовании осадков смешанных нитратов бария и свинца радий способен изоморфно соосаждаться с ними при любых соотношениях $\text{Ba}:\text{Pb}$. Согласно данным, полученным Хлопиным В.Г. [356], коэффициент распределения радия (отношение содержаний в осадке и растворе) плавно увеличивается при увеличении доли бария в исходном растворе (рисунок 1.13).

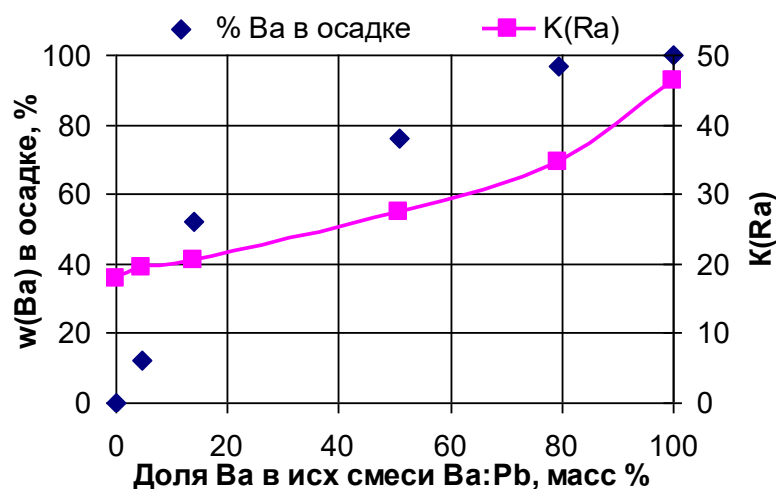


Рисунок 1.13 – Изменение константы распределения радия между раствором и твердой фазой при кристаллизации смеси $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ при $T=25^\circ\text{C}$ [356]

Довольно подробно изучена система $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Известно, что при соосаждении нитратов бария и свинца полученные смешанные кристаллы теряют кубическую симметрию. В работе [357] показано, что кристаллы смешанных нитратов $(\text{Pb},\text{Ba})(\text{NO}_3)_2$ относятся к пространственной группе $R3$. На рисунке 1.14 представлены данные о сокристаллизации нитрата бария с нитратом свинца. Когда и барий и свинец являются макрокомпонентами, наблюдается большой разброс в данных, полученных разными авторами. В литературе упоминается, что при совместной кристаллизации нитратов бария и свинца из водных растворов возникают значительные флуктуации соотношения $\text{Ba}:\text{Pb}$ на растущей поверхности. Это приводит к ярко выраженной зависимости состава от размера кристалла [358, 359, 360] и к образованию зональных кристаллов [361]. При быстрой кристаллизации значительной массы раствора фракции самых малых и самых больших по размеру кристаллов оказываются обогащенными менее растворимым компонентом – барием. Фракции промежуточных размеров оказываются обогащенными нитратом свинца [362]. Существует вероятность того, что при сокристаллизации нитрата радия с нитратом свинца будут наблюдаться те же эффекты, которые приведут к неравномерному распределению радия в осадке.

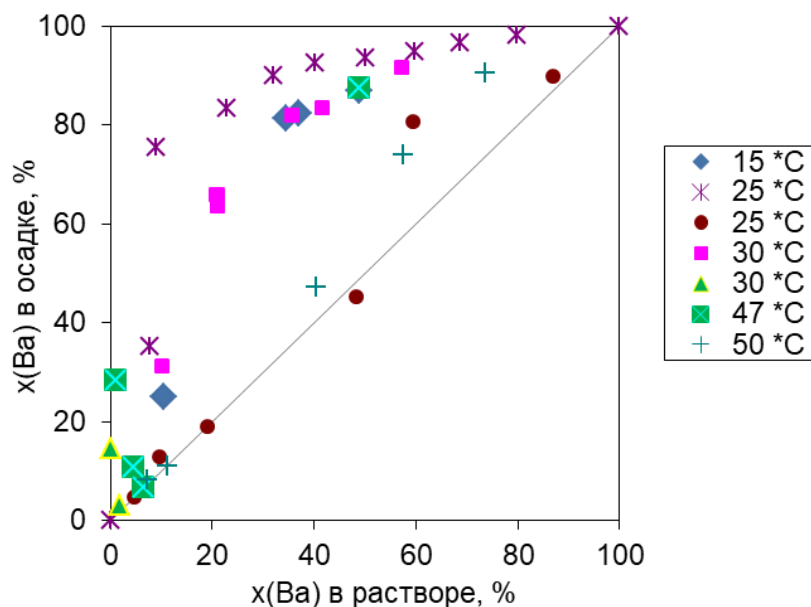


Рисунок 1.14 – Данные о сокристаллизации $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Графики получены путем обобщения данных из справочника [334]

В работе [363] при контролируемой разнице температур выращивали плоские кристаллы нитрата бария, содержащие 1-2,5 % $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, варьируя степень переохлаждения раствора. При этом были получены данные, представленные на рисунке 1.15, иллюстрирующие, что коэффициент распределения свинца в кристаллах $(\text{Pb},\text{Ba})(\text{NO}_3)_2$ сильно зависит от скорости роста кристаллов. В условиях, близких к равновесным, образующиеся кристаллы содержат меньшее количество свинца, чем в случае более быстрого роста. Из графика видно, что при увеличении скорости роста коэффициент распределения свинца возрастает от 0,08 до 0,25. Таким образом, при низкой скорости роста растущие кристаллы обогащены нитратом бария, а при высокой – свинцом. Если допустить, что поведение радия и бария в этих системах подобно, тогда для лучшего извлечения радия из раствора необходимо, чтобы скорость роста кристаллов $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ была как можно ниже.

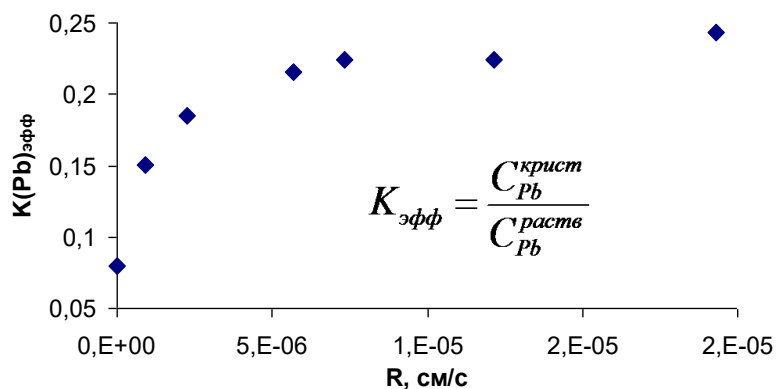


Рисунок 1.15 – Зависимость коэффициента распределения Pb^{2+} между водной фазой и осадком $(\text{Pb},\text{Ba})(\text{NO}_3)_2$ от скорости роста кристаллов смешанных нитратов

При осаждении нитратов радия, а также смешанных кристаллов $(\text{Ba},\text{Ra})(\text{NO}_3)_2$ или $(\text{Pb},\text{Ra})(\text{NO}_3)_2$, образующийся осадок может захватывать из раствора различные примеси. При применении данной операции для выделения и очистки радия необходимо подобрать условия,

чтобы количество примесей было минимально при сохранении степени осаждения радия не ниже 95 %. Ниже рассмотрены литературные данные относительно захвата неизоморфных примесей выпадающими осадками нитратов бария, радия и свинца, а также примеры применения операции осаждения нитратов для очистки от примесей.

Нитрат радия может быть осажден без носителя из концентрированной азотной кислоты. Этот метод был использован в работе [238] для разделения компонентов облученной радиевой мишени. Осаждали ~14,4 мг радия. Степень осаждения составляла более 70 %. Захват нитратов актиния и тория осадком не превышал 1 %. К сожалению, точные условия осаждения (объем, конц. HNO_3 и температура) не известны. Из данных, имеющих в самой статье следует, что суммарный объем фильтрата и промывки составлял 15-20 мл, а итоговая концентрация азотной кислоты ~8 М. Хотя рассчитанная в таком случае растворимость нитрата радия получилась бы ~0,9-1,3 мМ, что заметно ниже растворимости нитрата бария в этих условиях 2-3 мМ. Такое расхождение невозможно объяснить заявленным содержанием примеси бария (4,75 % от стартового количества радия).

Осаждение смеси нитратов радия и свинца может применяться в промышленности. Авторы работы [364] перерабатывали Мадагаскарские уран-ториевые руды, характеризующиеся большим содержанием урана и тория (до 80 % по сумме). В таком случае выщелачивание урана проводили раствором азотной кислоты. Полученный раствор упаривали примерно до 1/3 от исходного объема. Концентрация азотной кислоты при этом увеличивалась до 11 М. Раствор охлаждали при перемешивании в течение 12 ч. При этом кристаллизуется большая часть нитратов свинца и радия в виде практически чистых кристаллов $(\text{Pb,Ra})(\text{NO}_3)_2$. Суспензию кристаллов отделяли фильтрованием. Кристаллы промывали концентрированной азотной кислотой и растворяли в кипящей воде.

В работе [365] соосаждение с нитратами свинца и бария использовали для выделения ^{228}Ra из раствора, полученного после осаждения пероксида выдержанного ^{232}Th . Для этого раствор, содержащий ^{228}Ra , выпаривали досуха, остатки от упаривания растворяли в 10 мл этанола. В раствор добавляли 1 каплю конц. HNO_3 и 2-3 капли насыщенного водного раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. При однократном осаждении выход радия в осадке составляет 62-75 % в случае нитрата бария и 77-83 % в случае осаждения нитрата свинца. При этом двукратное осаждение позволяет сконцентрировать 95-98 % радия в осадке. При этом количество захваченного нитрата тория составляет 4 мг [365]. В таблице 1.10 представлены экспериментальные данные по соосаждению ^{228}Ra с нитратами бария и свинца из водно-спиртовой среды.

Таблица 1.10 – Соосаждение ^{228}Ra с $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ из водно-спиртовой среды [365]

Содержание ^{228}Ra в исходном растворе, кБк	Состав осадка	Выход ^{228}Ra , %
981	$(\text{Ba,Ra})(\text{NO}_3)_2$	62
681	$(\text{Ba,Ra})(\text{NO}_3)_2$	75
884	$(\text{Pb,Ra})(\text{NO}_3)_2$	83
914	$(\text{Pb,Ra})(\text{NO}_3)_2$	77

В отчете [366] описано применение соосаждения нитратов радия и бария для получения ^{228}Ac из природного тория. Навеску $^{232}\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ массой 1 г растворяли в 1,5 мл воды в центрифужной пробирке объемом 10 мл. К полученному раствору добавляли 10 мг бария в виде раствора с концентрацией 50 мг/мл (при этом наблюдается выпадение небольшого количества осадка нитрата бария). К полученной смеси добавили 7 мл холодной конц. азотной кислоты, при этом образуется плотный гранулированный белый осадок смешанных нитратов. Осадок отделили центрифугированием, растворили в 1 мл воды и дважды переосадили по такой же схеме. Полученный осадок использовали для периодического отделения ^{228}Ac по следующей схеме. Смесь нитратов растворили в воде, добавили раствор $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ и $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ в 1 М HNO_3 и упарили досуха. Сухой остаток от упаривания обработали абсолютным этиловым спиртом. При этом происходит растворение нитратов лантана, тория и актиния. Отделение ^{228}Th проводили осаждением пиридином, отделение ^{212}Pb и ^{212}Bi путем осаждения малорастворимых сульфидов с соответствующими изотопными носителями. Нерастворимые в спирте нитраты радия и бария использовали для повторного накопления ^{228}Ac [366].

В работе [134] ^{228}Ra выделяли из насыщенного водно-спиртового (1:1,25) раствора $^{232}\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ добавлением при перемешивании раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, насыщенного при 50 °С. При этом $^{228}\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$ соосаждался с $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Осадок промывали этанолом и растворяли в 0,01 М HNO_3 . Затем проводили осаждение аммиаком тория, который мог захватиться $\text{Ba}(\text{NO}_3)_3$ в виде $\text{Th}(\text{OH})_4$. Выход ^{228}Ra по данной методике составил 90 %. Количественных данных о содержании примеси тория в осадке в работе не представлено.

Авторы работы [367] получали ^{228}Ra похожим способом. Растворили 5 г нитрата тория, находящегося в равновесии в ДПР, в 60-70 % азотной кислоте. Добавили 1 мл 0,5 % нитрата бария. При сильном перемешивании выпарили азотную кислоту до начала осаждения $\text{Ba}(\text{Ra})(\text{NO}_3)_2$. Затем охладили раствор на ледяной бане. Осадок отделили центрифугированием, растворили его в малом количестве воды и оставили для накопления ДПР. Далее из полученного раствора ^{228}Th извлекли встряхиванием с 3 мл 5 % водного раствора купферона и 5 мл хлороформа [367]. Из текста статьи следует, что выпадающая смесь нитратов бария и радия захватывает из раствора примесь ^{232}Th , но количественных данных не приводится.

Соосаждение нитратов бария и стронция с нитратом свинца использовали для выделения ^{140}Ba и $^{89,90}\text{Sr}$ из облученных урановых мишеней в ORNL [368]. Выделение проводили из раствора 5 г облученного (4 недели в потоке $2 \cdot 10^{14}$ нейтрон/см²·с) ^{235}U после экстракции U и Pu. К раствору осколков деления в 5-6 М HNO_3 добавили 200 мг свинца в виде $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, затем дымящую азотную кислоту до концентрации 65 %. Объем раствора составил 2 л. Раствор от осадка отделяли фильтрованием через пористый стеклянный фильтр. Осадок промыли дымящей азотной кислотой и растворили в 50 мл воды. Данный способ позволяет очистить барий и стронций от большинства осколков деления урана.

Исследования, проведенные в работе [369], показали, что при кристаллизации нитрата свинца при нагревании с 65 % HNO_3 не происходит значимого захвата нитратов Ag, Al, Bi, Cd,

Co, Cu, Fe, Ga, In, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pd, Ti и Zn. Возможно, происходит захват из раствора небольших количеств нитрата ртути. В целом, в плане очистки от примесей метод осаждения нитрата свинца из концентрированной азотной кислоты выгодно отличается от осаждения сульфата свинца и хлорида свинца.

Захват примесей выпадающим осадком $(Pb,Ba)(NO_3)_2$ сильно зависит от скорости перемешивания раствора [370]. При увеличении интенсивности перемешивания содержание неизоморфных примесей значительно снижается относительно исходного значения. Содержание Ba в твердой фазе увеличивается, что хорошо согласуется с тем, что образуется больше кристаллов малого размера, которые как было сказано выше, обогащены барием. В то же время перемешивание может приводить к разламыванию агломератов кристаллов, что способствует снижению роли окклюзии раствора вместе с неизоморфными примесями. В таблице 1.11 представлены экспериментальные данные зависимости содержания бария в осадке от скорости перемешивания раствора. В приведенной таблице авторы работы рассматривали хлорид-ионы как неизоморфную примесь, содержание которой в выпадающем осадке зависит от скорости перемешивания.

Таблица 1.11 – Влияние перемешивания на состав осадка $(Pb,Ba)(NO_3)_2$ [370]

Скорость перемешивания, Рад/с	$\omega(Ba)$, %	$\omega(Cl)$, %
0	1,95	0,050
0,063	2,23	0,030
0,63	2,29	0,030
6,3	2,50	0,015
11,5	2,52	0,015
18,9	2,94	следы

Как снижение содержания примесей, так и повышение содержания радия при кристаллизации нитрата свинца крайне желательны для разрабатываемой технологии. Поэтому в дальнейшем, при разработке технологического оборудования будет учтена возможность интенсивного перемешивания на стадии кристаллизации смешанных нитратов.

Известно, что добавки некоторых веществ, например, метиленового синего или тионина голубого, могут значительно увеличивать размеры кристаллов нитрата свинца [371], тем самым влияя на захват неизоморфных примесей. О влиянии данных добавок на коэффициенты сокристаллизации радия с нитратом свинца ничего не известно.

Выводы из обзора литературы и постановка задачи

Для взаимного разделения радия, актиния и тория методом анионообменной хроматографии применяют разделение в смеси метилового спирта и азотной кислоты. Данные смеси значительно повышают коэффициент распределения актиния и тория между анионитом и раствором. По ряду причин указанные смеси в настоящее время не могут быть рекомендованы к использованию в АО "ГНЦ НИИАР" для радиохимической переработки облученных радиевых мишеней. Литературные данные свидетельствуют о том, что аналогичное увеличение коэффициента распределения тория и лантаноидов происходит и в растворах, содержащих уксусную кислоту. Это говорит о возможности создания методики очистки актиния от радия,

тория и других примесей методом анионообменной хроматографии в смеси уксусной и азотной кислоты.

При выборе условий будущей методики необходимо учитывать, что в растворе облученного материала в макроконцентрациях присутствуют нитраты радия, свинца и некоторых примесей (Ni, Fe, Cr). Для технологического процесса важно избежать возможности образования осадков внутри хроматографических колонок, при необходимости проведя заранее отделение осадков малорастворимых компонентов. Известно, что растворимость солей радия и свинца заметно снижается при увеличении концентрации азотной кислоты или добавлении спирта. Растворимости в смесях уксусной и азотной кислот в литературе не были найдены. Для их ближайшего аналога – нитрата бария есть данные, что снижение растворимости происходит и в уксуснокислых растворах. При этом отсутствуют данные о совместном влиянии азотной и уксусной кислот на растворимость.

2. Экспериментальная часть

2.1 Материалы и методы исследования

2.1.1 Реактивы и ионообменные смолы

В работе использовали концентрированную HNO_3 квалификации о.с.ч. 27-5, соляную кислоту квалификации о.с.ч. 20-4, раствор NH_4OH квалификации о.с.ч. 23-5, ледяную уксусную кислоту о.с.ч. 14-3, гидроксид натрия, нитраты бария, свинца и лантана квалификации х.ч., остальные химические реактивы (дымящая азотная кислота, этилендиаминтетрауксусная кислота, нитраты никеля, железа, хрома и т.п.) были квалификации не ниже ч.д.а. Для экспериментов по определению растворимости нитраты бария и свинца высушивали до постоянной массы в эксикаторе над силикагелем.

Для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду, полученную перегонкой дистиллированной воды в дистилляторе из нержавеющей стали. В ряде экспериментов использовали деионизованную воду, полученную с использованием системы очистки воды Simplicity UV (Merk).

Массовую долю раствора NH_4OH определяли потенциометрическим титрованием стандартным раствором HCl . Массовую долю азотной, соляной и уксусной кислот определяли потенциометрическим титрованием раствором NaOH или $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, предварительно стандартизованными титрованием стандартных растворов HCl . Конечную точку титрования определяли по максимуму первой производной зависимости pH от объема титранта в программе "Титрование v1.02" (НПП "Семико"). Пересчет массовой доли в объемную концентрацию проводился по известной зависимости плотности от температуры.

Ацетатно-аммиачные буферные растворы готовили смешением рассчитанных объемов растворов NH_4OH и ледяной CH_3COOH с последующей корректировкой значения pH внесением по каплям концентрированных растворов NH_4OH или CH_3COOH . Концентрацией буферного раствора считали сумму концентраций CH_3COOH и $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ в полученном растворе. При приготовлении растворов этилендиаминтетрауксусной кислоты в буферном растворе проводили повторную корректировку pH .

В работе использовали следующие сорбенты и ионообменные смолы:

BioRad AG 50W-X8, 100–200 меш и 200-400 меш. Сильнокислый катионит на основе сополимера стирола и дивинилбензола, обработанного серной кислотой. Функциональной группой на AG 50 является $-\text{SO}_3\text{H}$, которая обменивается ионами H^+ на катионы металлов. Степень сшивки 8 %.

BioRad AG 1x8, 100–200 меш и 200-400 меш. Сильноосновной монофункциональный анионит на основе сополимера стирола и дивинилбензола, где основной функциональной группой является $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$. Степень сшивки 8 %.

Ln Resin (производства Triskem). Смола представляет собой Д2ЭГФК, нанесенную на полимерный материал Amberchrome CG-71 (полиметилметакрилат). Размер частиц 100-150 мкм.

Sr Resin Resin (производства Triskem). Смола представляет собой 4'(5')-ди-[трет-бутил-циклогексил]-18-краун-6, нанесенный на полимерный материал Amberchrome CG-71 (полиметилметакрилат). Размер частиц 100-150 мкм.

TrisKem Prefilter (производства Triskem). Гидрофильная макропористая смола, представляющий собой полимер акрилового эфира (полиметилметакрилат) с развитой поверхностью и высокой емкостью к различным органическим соединениям. Размер частиц 100-150 мкм.

Перед использованием ионообменные смолы и сорбенты замачивались в дист. воде на 3 сут, при этом раз в сутки производилась замена воды декантацией. Полученными суспензиями смол заполнялись хроматографические колонки. Для перевода анионитов в NO_3^- форму использовали 8 М HNO_3 , а для перевода катионитов в NH_4^+ форму - 1 М ацетатно-аммиачный буферный раствор с $\text{pH}=4,5$. Во избежание искажения получаемых результатов все сорбенты и ионообменные смолы в данной работе использовали однократно без последующей регенерации.

2.1.2 Радиоактивные препараты

Препараты ^{226}Ra для экспериментов были получены из отработавших свой ресурс радиевых источников гамма-излучения. Очистка ^{226}Ra от примесей и накопленных долгоживущих продуктов распада проводилась непосредственно перед экспериментами методом катионообменной хроматографии в присутствии ЭДТА [372, 373]. Сорбцию радия на первой колонке, содержащей 2 см³ катионита BioRad AG 50W-X8 (100-200 меш), проводили из 20÷40 мл раствора 0,02 М $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{ЭДТА}$ в ацетатно-аммиачном буферном растворе с $\text{pH}=4,5$. Колонку промывали 20 мл аналогичного раствора для удаления примесей Fe, Cr, Ni, Pb, Mn, Al и т.п. Далее последовательно элюировали барий и радий раствором $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{ЭДТА}$ с $\text{pH} = 8,0\div 8,0$. Для более точного разделения фракций радия и бария использовали радиоизотопную метку ^{133}Ba . Фракции, содержащие ^{226}Ra , подкисляли уксусной кислотой до $\text{pH}\leq 5$ и пропускали через вторую колонку с 1 см³ катионита BioRad AG 50W-X8 (100-200 меш). Колонку промывали 20 мл 0,02 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{ЭДТА}$ в ацетатно-аммиачном буферном растворе с $\text{pH}=4,5$, 10 мл дист. воды и 60 мл 0,5 М HNO_3 . Для элюирования радия через колонку пропускали 40 мл 8 М HNO_3 .

Препарат ^{133}Ba был получен разбавлением аликвот, отобранных от коммерческих партий препарата "Барий-133", получаемых в отделении радионуклидных источников и препаратов АО "ГНЦ НИИАР", облучением ^{132}Ba нейтронами. Удельная активность используемого препарата находилась в диапазоне 10-20 Ки/г, радионуклидная чистота превышала 99 %.

Смесь, содержащая ^{60}Co , ^{59}Fe , ^{51}Cr , была получена травлением фрагмента ампулы из нержавеющей стали, облученной в реакторе СМ, раствором HCOOH .

Радионуклид ^{227}Ac и смесь изотопов ^{228}Th и ^{229}Th были ранее выделены из облученных в реакторе СМ радиевых мишеней [251].

Радионуклид ^{227}Th был получен из очищенного ^{227}Ac методом анионообменной хроматографии по следующей методике. Раствор ^{227}Ac в 5 мл 8 М HNO_3 в полном или частичном равновесии с ^{227}Th и ^{223}Ra пропускали через колонку, содержащую 1 см³ анионита BioRad AG 1x8

(100-200 меш) в NO_3^- форме. Колонку промывали 15 мл 8 М HNO_3 и элюировали торий 20 мл 1 М HCl либо 0,1 М HNO_3 в зависимости от необходимости использовать ^{227}Th в форме хлорида или нитрата. Раствор упаривали и проводили второй цикл очистки ^{227}Th в аналогичных условиях. Перед использованием в экспериментах анализировали полученный препарат на содержание ^{227}Ac по методике, изложенной в работе [374].

Радионуклид ^{223}Ra был получен из очищенного ^{227}Th по следующей методике. Выдержанный в течение 7 - 28 сут препарат ^{227}Th упаривали до солей, которые растворяли в 5 мл азотной кислоты и пропускали через колонку, содержащую 1 cm^3 анионита BioRad AG 1x8 (100-200 меш) в NO_3^- форме. Колонку промывали 10 мл 8 М HNO_3 . Сорбат и промывной раствор упаривали до солей, которые растворяли в 5 мл 0,02 М $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{ЭДТА}$ в ацетатно-аммиачном буферном растворе с $\text{pH}=4,5$. Раствор пропускали через колонку с 0,5 cm^3 катионита BioRad AG 50W-X8 (100-200 меш) в H^+ форме. Колонку промывали 20 мл 0,02 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{ЭДТА}$ в ацетатно-аммиачном буферном растворе с $\text{pH}=4,5$, 10 мл дист. воды и 60 мл 0,5 М HNO_3 . Для элюирования радия через колонку пропускали 40 мл 8 М HNO_3 либо 8 М HCl в зависимости от необходимости использовать ^{223}Ra в форме хлорида или нитрата. Перед использованием в экспериментах анализировали полученный препарат на содержание ^{227}Ac и ^{227}Th по методике, изложенной в [374].

Радионуклид ^{224}Ra был получен из смеси изотопов ^{228}Th и ^{229}Th по методике аналогичной методике получения ^{223}Ra из ^{227}Th . Перед использованием в экспериментах анализировали полученный препарат на содержание $^{228,229}\text{Th}$ по методике, аналогичной [374].

Радионуклид ^{212}Pb был получен из очищенного ^{224}Ra по следующей методике. Раствор нитрата ^{224}Ra в 8 М HNO_3 пропускали через колонку, содержащую 0,25 cm^3 сорбента Sr-Resin. Колонку промывали 4 мл 8 М HNO_3 и 3 мл 0,1 М HNO_3 . Для элюирования ^{212}Pb через колонку пропускали 5 мл 0,5 М раствора цитрата аммония. Полученный раствор разбавляли в 2 раза 0,5 М HNO_3 и пропускали через колонку с 0,5 cm^3 катионита BioRad AG 50W-X8 (100-200 меш) в H^+ форме. Колонку промывали 10 мл 0,5 М HNO_3 для удаления солей аммоний и элюировали ^{212}Pb 7 мл 8 М HNO_3 .

Радионуклид ^{225}Ac был получен из смеси изотопов ^{228}Th и ^{229}Th по следующей методике. Раствор нитрата тория в 10 мл 8 М HNO_3 пропускали через колонку, содержащую 2,5 cm^3 анионита BioRad AG 1x8 (100-200 меш) в NO_3^- форме. Колонку промывали 10 мл 8 М HNO_3 . Сорбат и промывной раствор упаривали до солей, которые растворяли 5 мл 8 М HNO_3 и повторяли очистку от следов ^{228}Th и ^{229}Th в аналогичных условиях на колонке объемом 1 cm^3 . После повторного упаривания смесь ^{225}Ac , ^{224}Ra и ^{225}Ra растворяли в 5 мл 0,5 М HNO_3 и пропускали раствор через колонку с 3 cm^3 катионита BioRad AG 50W-X8 (100-200 меш) в H^+ форме. Колонку промывали 90 мл 1,5 М HNO_3 и элюировали актиний 40 мл 8 М HNO_3 . Для удаления следов тория и радия, раствор упаривали до солей, которые растворяли в 1 мл 0,015 М HCl и пропускали через колонку, содержащую 0,5 cm^3 сорбента Ln Resin и 0,1 мл сорбента

Prefilter. Колонку промывали 5 мл 0,015 М HCl и элюировали ^{225}Ac 10 мл 0,5 М HCl или 0,5 М HNO_3 в зависимости от необходимости использовать ^{225}Ac в форме хлорида или нитрата.

Радионуклид ^{228}Ac был получен из смеси $^{226}\text{Ra} + ^{228}\text{Ra}$, полученной после облучения ^{226}Ra в реакторе СМ по следующей методике. Раствор хлорида радия в 0,015 М HCl пропускали через колонку, содержащую 1 см³ сорбента Ln Resin и 0,25 см³ сорбента Prefilter. Колонку промывали 30 мл 0,015 М HCl и элюировали ^{228}Ac 10 мл 0,5 М HCl или 0,5 М HNO_3 в зависимости от необходимости использовать ^{228}Ac в форме хлорида или нитрата.

2.1.3 Особенности экспериментов с радиоактивными препаратами

Работа с радиоактивными препаратами, содержащими более 20 мКи ^{226}Ra , или более 10 мКи ^{228}Th , или более 50 мКи ^{227}Ac проводилась в радиационно-защитных камерах, оборудованных биологической защитой из тяжелого бетона толщиной ~1 м. Радиационно-защитные камеры позволяют работать с радиоактивными вещества активностью до 100 000 Ки. Управление процессом производится при помощи копирующих манипуляторов с набором сменных захватов. Работы в радиационно-защитных камерах проводились оперативным персоналом радиохимических установок ОРИП, по регламенту эксперимента, разработанному автором.

Остальные работы с радиоактивными веществами (большая часть экспериментов) проводились в радиационно-защитном перчаточном боксе с защитной из стали толщиной 25 мм. Для снижения дозовой нагрузки были использованы дополнительные экраны из свинца и дистанционные захваты. Камеры и бокс оборудованы вытяжной вентиляцией с многоступенчатой системой фильтрации воздуха и автоматической системой контроля выбросов.

Отдельные эксперименты с индикаторными количествами радионуклидов проводили в вытяжном шкафу. Дозиметрический контроль проводился при помощи индивидуальных термолуминесцентных дозиметров, а периодическая оценка дозиметрической обстановки на рабочем месте - при помощи дозиметра-радиометра МКС-АТ1117М

2.1.4 Оборудование и методы измерения

Хроматографию проводили с использованием стеклянных или кварцевых колонок (содержание SiO_2 не менее 99 %) с рабочим объемом от 1,0 до 50 см³. Также использовали колонки из полиэтилена с рабочим объемом от 0,25 до 2,0 см³. Во избежание попадания сорбентов в целевые фракции использовали фильтрующие диски из пористого полиэтилена.

Подачу раствора проводили при помощи одноканального перистальтического насоса ISMATEC REGLO Digital MS-2/8. Точность регулирования скорости составляла $\pm 5\%$. В условиях защитного оборудования пропускание растворов через колонку проводили путем вакуумирования емкости-приемника с использованием вакуумной линии. Скорость подачи элюентов измеряли ведя подсчет количества капель и регулировали изменением разряжения в емкостях-приемниках элюата. В данном случае точность регулирования скорости составляла $\pm 15\%$. В ряде экспериментов пропускание растворов проводили в самотечном режиме, в этом случае скорость потока регулировали на стадии заполнения колонки, используя дополнительный фильтрующий

слой из фторопластовой ваты. В этом случае точность регулирования скорости составляла $\pm 30\%$. Сбор фракций для получения кривых элюирования осуществляли вручную с использованием стеклянных пробирок, стеклянных или полипропиленовых флаконов и стеклянных колб соответствующего объема.

Взвешивание навесок реактивов проводили на аналитических весах 1 класса Sartorius (цена деления $\pm 0,0001$ г). Измерение объемов растворов проводили с использованием мерной посуды. Заводская тарировка на посуде была проверена весовым методом с использованием дистиллированной воды. Конические и плоскодонные колбы, используемые для сбора элюатов, в защитном оборудовании были тарированы вручную. Обор аликвот проводили с использованием автоматических пипеток переменного объема, которые были предварительно проверены весовым методом. Растворы с большой плотностью отбирали стеклянными пипетками с целью снижения погрешности. При работе в условиях радиационно-защитной камеры полиэтиленовой пипеткой Пастера отбирали аликвоты заведомо большего объема, из которых переотбирали аликвоты автоматическими пипетками в боксе или в вытяжном шкафу. В отдельных экспериментах аликвоты отбирали весовым методом. Для этого взвешивали на аналитических весах целевой раствор и отобранные из него аликвоты.

Перемешивание растворов проводилось на Шейкере-инкубаторе ES-60C Miulab, позволяющем термостатировать перемешиваемые образцы при температурах от $+4^\circ\text{C}$ до $+60^\circ\text{C}$.

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

Концентрации кислот (HCl , HNO_3 , CH_3COOH и HCOOH) определяли методом потенциометрического титрования $1,0$ и $0,1$ М растворами NaOH , предварительно стандартизованными по стандарт-титрам HCl . Для снижения ошибки за счет примеси карбоната натрия, растворы NaOH готовили непосредственно перед экспериментом из 50% раствора NaOH . Рутинные измерения проводились с помощью автоматического титратора АТП-02. Кривые титрования обрабатывали с помощью встроенного программного обеспечения (Titrate-5.0). Измерение концентрации кислот в высокоактивных растворах проводилось методом потенциометрического титрования раствором $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ с ручным добавлением реагентов из микробюреток объемом $2\div 5$ мл. В этом случае обработку результатов проводили с использованием программы НПП «СЕМИКО» [375].

Для одновременного определения концентраций широкого набора элементов в растворах был использован метод атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой с использованием спектрометра OPTIMA 2100 DV. Атомно-эмиссионный анализ высокоактивных препаратов проводился с использованием установки, включающей радиационно-защитный бокс с искровым источником возбуждения спектров ИВС-28 и спектрограф ИСП-1, связанный с боксом при помощи оптического выхода. Исследуемый раствор наносили на угольные графитизированные электроды марки «осч» 7-3 диаметром 6 мм. Растворы образцов сравнения и проб наносили на

торцы электродов и упаривали до сухого остатка под лампой. Спектры возбуждали в электрической дуге переменного тока 10 А и на регистрировали при помощи фотоэлектрического анализатора FEK_MORS.

Для получения изображений осадков был использован метод растровой электронной микроскопии с использованием сканирующего электронного микроскопа Phenom XL G2.

2.1.5 Измерение активности радионуклидов

В экспериментах, в которых использовали только ^{133}Ba или ^{223}Ra , их активность определяли на многозадачном радиометре Triathler (с сцинтилляционным детектором гамма-излучения на основе NaI). Измерения проводили в пробирках с растворами объемом 1 мл. В случае ^{223}Ra пробирку с раствором предварительно выдерживали не менее 6 ч для установления равновесия с короткоживущими дочерними продуктами распада. Для снижения систематической погрешности все расчеты проводили относительно исходного раствора. При суммарной скорости счета более 1000 имп/с препарат разбавляли. Измерение проводили до набора статистики $\geq 60\,000$ имп. Активность других радионуклидов, а также их смесей определяли методами альфа- и гамма-спектрометрии.

Для гамма-спектрометрического определения активности радионуклидов использовали две спектрометрические установки. Первая из них включала блок детектирования на основе детектора из особо чистого германия типа БДЕР-7К и регистрировала излучение гамма-квантов в диапазоне от 3 кэВ до 1 МэВ с энергетическим разрешением 0,9 кэВ по линии 121 кэВ. Вторая установка, содержащая блок детектирования на основе полупроводникового Ge-Li детектора типа ДГДК-В150, использовалась для регистрации гамма-квантов в диапазоне от 100 кэВ до 2,5 МэВ с энергетическим разрешением 3,0 кэВ по линии 1,3 МэВ. Обе установки включали в себя также предусилители ПУ-Г-1К2, платы SBS-50. Измерения проводили в пробирках с растворами объемом 1 мл. Для градуировки спектрометра использовали образцовые радиоактивные растворы (ОРР) идентичной геометрии. Набор спектров проводили с приемлемой загрузкой (10^2 - 10^3 имп/с) измерительного тракта для аппаратуры SBS. Расшифровку гамма-спектров проводили в полуавтоматическом режиме при помощи стандартного программного обеспечения фирмы "ГринСтар" с алгоритмом для анализа сложных мультиплетов [376]. При измерении активности ^{225}Ac пробирки предварительно выдерживали не менее 6 ч для наступления равновесия с ^{213}Bi .

Для измерения альфа-активности был использован альфа-спектрометр АСПЕКТ с PIPS детектором (фирмы «СНИИП-ПЛЮС») с полупроводниковым детектором на основе ионоимплантированного монокристалла Si, покрытого светонепроницаемым слоем алюминия. Источники для измерения готовили нанесением 10,0-20,0 мкл анализируемого раствора на поверхность "зеркальной" подложки из нержавеющей стали с последующим упариванием и прокалкой при 600 °С. Для солянокислых растворов использовали подложки из титана. Для снижения погрешности отбора аликвот, приготовление источников для альфа-спектрометрии проводили весовым методом. При этом вводили поправку на испарение раствора с поверхности источника за время взвешивания путем построения градировочного графика массы от времени и

экстраполирования его на время нанесения раствора на источник. Измерения активности проводили в вакууме (0,1 мм рт ст) при загрузке не более 100 имп/с. При определении суммарной альфа-активности в качестве образца сравнения брали эталон ^{238}Pu из комплекта ОСАИ. Для обработки спектров было использовано программное обеспечение "Грин Стар".

Работы по измерению и расшифровке альфа-, гамма-, атомно-эмиссионных спектров были выполнены совместно с сотрудниками аналитического отдела Отделения радионуклидных источников и препаратов АО "ГНЦ НИИАР".

2.1.6 Расчет погрешности измерения

При вычислении массовой доли нитратов учитывали следующие погрешности измерений: погрешность отбора аликвот из исходного и разбавленного растворов ($\sim 0,3-0,8\%$), погрешность разбавления ($0,08-0,2\%$), погрешность эталона ^{226}Ra (^{133}Ba , ^{212}Pb) ($\sim 3,2\%$), погрешность обработки альфа-спектра ($1-2\%$). Для снижения случайной погрешности, возникающей за счет статистической природы альфа-распада, набор спектра проводили до получения статистики в 10^5-10^6 импульсов. Для снижения погрешности отбора аликвот, приготовление источников для альфа-спектрометрии проводили весовым методом. При этом вводили поправку на испарение раствора с поверхности источника за время взвешивания путем построения градуировочного графика соотношения массы и времени и экстраполирования на время нанесения раствора на источник.

При вычислении массовой доли азотной или уксусной кислоты учитывали погрешности отбора аликвоты ($0,2-0,7\%$), погрешность определения концентрации ($0,5\%$) и объема титранта ($0,9-1,8\%$). Случайную компоненту погрешности оценивали, проводя 3-4 параллельных титрования для каждой точки. С учетом небольшого числа параллельных титрований, вклад случайной компоненты в суммарную погрешность определения массовой доли азотной кислоты был наибольший.

Иные потенциальные погрешности (связанные с сорбцией радионуклида на стенках посуды, поверхности наконечников пипеток, испарением азотной кислоты во время переноса раствора из пробирок в колбы) принимались пренебрежимо малыми и в суммарную погрешность определения не включались. Суммирование погрешностей отдельных величин проводили по закону сложения ошибок [377].

2.2 Поведение примесей Fe, Cr, Ni, Co в условиях очистки ^{227}Ac на сорбенте Ln Resin

2.2.2 Исследование влияния солей Cr, Fe, Pb на экстракцию Ac раствором Д2ЭГФК в декане.

В пробирках смешивали заданные объемы бидистиллированной воды, $0,5\text{ M HCl}$ (или $0,5\text{ M HNO}_3$ в экспериментах с нитратом свинца), растворов CrCl_3 , FeCl_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, затем растворы радиоактивных индикаторов: ^{228}Ac или смесь ^{51}Cr , ^{59}Fe , ^{60}Co . Суммарный объем водной фазы составлял 3,0 мл. К полученному раствору добавляли 3,0 мл $1,24\text{ M}$ раствора Д2ЭГФК в декане. Пробирки закрывали и перемешивали в течение 3 ч (имеются данные, что в данной системе

равновесие наступает за ~ 1 ч [378]). От органической и водной фаз отобрали аликвоты объемом 1 мл для определения объемной активности радионуклидов методом гамма-спектрометрии.

Для эксперимента с солями свинца использовали раствор нитрата свинца (II) в азотной кислоте в связи с малой растворимостью хлорида.

2.2.3 Исследование влияния солей Cr, Fe, Ni, Pb на сорбцию Ac сорбентом Ln Resin

В пробирки помещали навески сорбента Ln Resin массой $0,250 \pm 0,002$ г. В пробирки добавляли требуемые объемы бидистиллированной воды, соляной кислоты и растворов CrCl_3 , NiCl_2 , FeCl_3 , PbCl_2 и $^{228}\text{AcCl}_3$. В экспериментах с $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ вместо соляной кислоты использовали азотную кислоту аналогичной концентрации. Пробирки закрывали и содержимое перемешивали при термостатировании ($T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$) в течение 3 ч. Осадки отделяли от растворов центрифугированием в течение 10 мин с последующим фильтрованием супернатанта через бумажный фильтр «зеленая лента». От фильтратов отобрали аликвоты объемом 1 мл для определения объемной активности ^{228}Ac методом гамма-спектрометрии.

2.3 Растворимость и соосаждение нитратов радия, бария и свинца в растворах $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$

2.3.1 Определение растворимости нитратов бария и радия в системе $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$

Для определения времени достижения равновесия между осадком нитрата бария и раствором была определена скорость изменения концентрации бария в растворе. Эксперименты проводили как при достижении равновесия "сверху", т.е. в условиях, когда растворимость снижалась добавлением более концентрированной азотной кислоты и "снизу", т.е. в условиях, когда растворимость увеличивалась при разбавлении раствора.

В четыре стеклянные пробирки внесли по 0,50 мл раствора, содержащего 4,95 мг $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, меченного радионуклидом ^{133}Ba . Затем в первые две пробирки добавили 1,5749 и 1,5747 г деионизованной воды и 4,9440 и 4,9580 г дымящей азотной кислоты. В третью и четвертую пробирки добавили 7,6089 и 7,6145 г 99,65 % дымящей азотной кислоты. Во всех четырех пробирках выпал осадок. Растворы с осадками в третьей и четвертой пробирках выдержали в течение 6 суток, от растворов отобрали аликвоты массой 0,9053 и 1,1487 г, затем в пробирки добавили 2,4008 и 2,3205 г деионизованной воды соответственно. Эксперименты проводили при температуре $24,6 \pm 0,9^\circ\text{C}$.

От полученных растворов через заданные промежутки времени отбирали аликвоты для определения содержания бария (по ^{133}Ba). Перед отбором каждой аликвоты содержимое пробирок центрифугировали в течение 10 мин с ускорением $\sim 1500g$.

Остальные эксперименты по определению растворимости нитрата бария при достижении равновесия «снизу» выполняли по следующей методике. В две пробирки внесли раствор, содержащий 19 мг $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, меченный радионуклидом ^{133}Ba , добавили 6,2255 г и 6,2247 г дымящей HNO_3 с массовой долей 99,65 % соответственно. Растворы перемешали и оставили для кристаллизации на 24 ч. После центрифугирования отобрали от растворов аликвоты объемом

0,100 мл и добавили в каждую пробирку по 0,200 мл деионизованной воды. Содержимое пробирок перемешали и выдержали при термостатировании при 25 ± 1 °C в течение 4 часов. Затем процедуру отбора пробы повторили. Содержание бария в растворе определяли по активности ^{133}Ba методом гамма-спектрометрического анализа, концентрацию азотной кислоты определяли методом потенциометрического титрования раствором NaOH. Всего было отобрано 10 проб, что соответствовало изменению концентрации азотной кислоты от 93 до 62 %. Данный дизайн эксперимента был предложен для того, чтобы провести несколько измерений растворимости с использованием минимальной массы высокоактивного препарата, что актуально в связи с требованиями радиационной безопасности при работе с ^{226}Ra .

Для определения растворимости нитрата радия были сделаны две серии экспериментов: при наступлении равновесия "снизу" и "сверху". В первом случае в тарированные стеклянные пробирки, содержащие 6,8062 и 6,8901 г 99,65 % HNO_3 соответственно, внесли по 0,200 мл раствора, содержащего 2,4 мг ^{226}Ra . Растворы перемешали и оставили для кристаллизации на 1 сут. Далее от растворов над осадками нитрата радия отбирали аликвоты объемом 0,200 мл в пробирки, которые центрифугировали в течение 10 мин с ускорением ~ 1500 g. От этих растворов отбирали по 5 аликвот массой 40-60 мкг каждая. Одну аликвоту использовали для определения объемной активности ^{226}Ra методом альфа-спектрометрического анализа, остальные использовали для определения концентрации азотной кислоты методом потенциометрического титрования раствором $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Далее в пробирки с нитратом радия вносили по 0,200 мл деионизованной воды и осторожно перемешивали содержимое пробирок (покачиванием) в течение 1 минуты. Повторный отбор проб производили через 1-3 сут. Эксперименты проводили при температуре 25 ± 3 °C. Термостатирование в более узком диапазоне температур в условиях радиационно-защитного бокса в течение длительного (более двух недель) времени было технически невозможно. Всего было проведено тринадцать последовательных измерений при изменении концентрации азотной кислоты от 94 до 62 %.

В серии экспериментов с установлением равновесия "сверху" в 10 стеклянных пробирок последовательно внесли навески 99,65 % азотной кислоты, воды и раствора нитрата радия в азотной кислоте с концентрацией 1 М и объемной активностью $^{226}\text{Ra} \sim 2,5$ мКи/мл. Состав исходных растворов приведен в таблице 2.1.

Пробирки выдержали в течение 24 ч при температуре $19,2 \pm 0,5$ °C, поддерживаемой с помощью водяной бани. Далее, от каждого раствора отбирали аликвоту объемом 0,20 мл в центрифужную пробирку. Аликвоты подвергали центрифугированию в течение 10 мин с ускорением ~ 1500 g для удаления следов твердой фазы. От растворов в центрифужных пробирках отбирали по 5 аликвот массой 40-60 мкг каждая. Одну аликвоту из каждой центрифужной пробирки разбавляли весовым методом и использовали для определения объемной активности ^{226}Ra методом альфа-спектрометрического анализа, остальные использовали для определения концентрации азотной кислоты методом потенциометрического титрования раствором NaOH.

Таблица 2.1 – Составы исходных растворов для эксперимента по определению растворимости нитрата радия в азотной кислоте

Номер пробирки	m (HNO ₃ 99,65 %), г	V(H ₂ O), мл	V(²²⁶ Ra(NO ₃) ₂), мл
1	4,5620	0	0,100
2	4,1207	0,120	0,100
3	3,9404	0,250	0,100
4	3,6313	0,250	0,200
5	3,3204	0,350	0,200
6	3,1817	0,450	0,200
7	3,1837	0,600	0,200
8	2,9976	0,750	0,200
9	2,8646	0,700	0,400
10	2,7256	0,800	0,400

2.3.2 Осаждение нитратов при добавлении HNO₃

2.3.2.1 Соосаждение нитрата радия с нитратом свинца при добавлении HNO₃

Смесь нитратов ²²³Ra (²²⁶Ra) и ²¹²Pb упаривали до солей. К остатку от упаривания добавляли заданный объем 0,8 М Pb(NO₃)₂ в 1 М HNO₃ и определяли объёмные активности компонентов на момент начала эксперимента. В полипропиленовых центрифужных пробирках смешивали заданные объёмы полученного раствора, бидистиллированной воды, 16 М HNO₃, так чтобы суммарный объем в каждом эксперименте был 10,0 мл. Растворы герметично закрывали крышками, перемешивали в термостатируемом шейкере в течение 16-22 ч при температуре 25 °С. Осадки отделяли фильтрованием через бумажный фильтр "синяя лента", а от растворов отбирали аликвоты для измерения активности радионуклидов методом гамма-спектрометрии. При определении активностей ²¹²Pb и ²²³Ra вводили поправку на распад, в т.ч. за время измерения. В первой серии экспериментов с нитратом радия использовали ²²³Ra без носителя, а во второй - ²²⁶Ra.

2.3.2.1 Захват примесей Ac, Th, Cr, Fe, Co, Ni выпадающим осадком нитрата свинца

В пробирки вносили по 4,00 мл рабочих растворов, содержащих 25 г/л Pb, 2,5 г/л Fe, 1,75 г/л Cr, 2,5 г/л Ni, 0,1 г/л Th, 0,1 г/л La, 0,625 г/л Ba в виде нитратов в 4 М HNO₃ и радиоизотопные метки ⁶⁰Co/⁵⁹Fe/⁵¹Cr (первая серия экспериментов) или ²²⁵Ac/²²⁷Th (вторая серия экспериментов). К растворам добавляли рассчитанные объёмы дист. воды и 16,088 М HNO₃ для того чтобы суммарный объем смеси равнялся 10 мл, а концентрация азотной кислоты попадала в диапазон 11-13 М. Растворы выдерживали в течение 12 ч для кристаллизации осадка. Маточные растворы отделили фильтрованием через бумажный фильтр «синяя лента». Осадки промыли на фильтрах тремя порциями по 1 мл 16,088 М HNO₃ и растворили в 10 мл 1 М HNO₃. В полученных растворах определяли активность радионуклидов методом гамма-спектрометрии. Содержание никеля в осадках определяли методом атомно-эмиссионного анализа.

2.3.3 Включение нитратов бария и радия в состав заранее сформировавшегося осадка нитрата свинца

В три пробирки, содержащие по 50 мл раствора ^{227}Th , ^{226}Ra и ^{133}Ba в 13 М HNO_3 , внесли навески кристаллического нитрата свинца (II) массами 0,4478, 0,9250 и 1,4835 г. Растворы с навесками перемешивали в течение 4 суток на орбитальном шейкере, периодически отбирая аликвоты объемом 0,5 мл. Аликвоты отделяли от осадка центрифугированием в течение 10 мин с ускорением $\sim 1500\text{ g}$ для удаления следов твердой фазы. В аликвотах определяли активность радионуклидов методом гамма-спектрометрии.

2.3.4 Соосаждение нитратов бария и радия с нитратом свинца в циклическом процессе упаривания – добавления конц. азотной кислоты

В стакан поместили 1,0 г нитрата свинца (II), а также радиоизотопные метки ^{133}Ba , ^{226}Ra и ^{227}Th . Полученную смесь разбавили до 150 мл 8 М HNO_3 . Осаждение проводили в циклическом режиме, упаривая раствор до 100 мл и добавляя 50 мл 16,088 М HNO_3 к горячему раствору. Каждый цикл (перед добавлением HNO_3) от раствора отбирали аликвоту для определения объемной активности компонентов методом гамма-спектрометрии и концентрации азотной кислоты методом потенциометрического титрования. Эксперимент также был повторен с использованием радиоизотопных меток ^{51}Cr , ^{59}Fe , ^{60}Co и ^{225}Ac .

Для определения содержания примесей в осадках их выдерживали в течение 8 ч после окончания нагрева, затем отделяли фильтрацией через обратную фильтрующую воронку (ВФОТ-32 - пор 100 по 25336-82). Осадки промывали двумя порциями 16 М HNO_3 объемом 25 мл каждая и растворяли в 100 мл 0,1 М HNO_3 .

2.3.5 Определение растворимости нитратов бария и свинца в системе $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{COOH}$

Как и в п. 2.3.1 эксперименты проводили в двух режимах: для наступления равновесия "снизу" и "сверху". В первом случае в полипропиленовые пробирки помещали навески нитратов бария и свинца массой от 1 до 5 г. К навескам добавляли расчетные объемы титрованной азотной кислоты (или бидистиллированной воды), раствор перемешивали на лабораторном шейкере и добавляли расчетный объем ледяной уксусной кислоты. Во втором случае вначале к навескам добавляли ледяную уксусную кислоту, затем расчетные объемы азотной кислоты (или бидистиллированной воды). Пробирки закрыли завинчивающимися пробками и перемешивали заданное время при термостатировании ($T=25\pm 1^\circ\text{C}$). Раствор отделяли от осадка фильтрованием через бумажные фильтры "синяя лента". От фильтрата отбирали аликвоты для определения концентраций уксусной и азотной кислот потенциометрическим титрованием раствором NaOH . Для определения концентрации нитратов бария/свинца аликвоту раствора (от 5 до 45 мл) упаривали в стеклянном стакане. К сухому остатку добавляли 1 мл 16 М HNO_3 и упаривали повторно, после чего остаток от упаривания высушивали в муфельной печи при 120°C до постоянной массы.

2.3.6 Определение растворимости нитрата радия в системе $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{COOH}$

Аликвоты очищенного $^{226}\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$ в 1 М HNO_3 с концентрацией ~ 15 мг $\text{Ra}/\text{мл}$ объемом 0,10 мл внесли в 5 пробирок типа Эппендорф, содержащих по 0,90 мл титрованных растворов с заданными концентрациями уксусной и азотной кислот. В полученных после смешивания растворах объемная доля уксусной кислоты составляла $\sim 80-90\%$. Пробирки закрыли пробками и перемешивали заданное время при термостатировании ($T=25\pm 1^\circ\text{C}$). Раствор отделяли от осадка центрифугированием. От раствора отбирали по 2 аликвоты объемом 50 мкл для определения активности ^{226}Ra методами альфа- и гамма-спектрометрии. Все разбавления проводили весовым методом.

2.3.7 Соосаждение нитрата радия с нитратом свинца в системе $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{COOH}$

Смесь нитратов ^{223}Ra (^{226}Ra) и ^{212}Pb упаривали до солей. К остатку от упаривания добавляли заданный объем 0,8 М $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в 1 М HNO_3 и определяли объемные активности компонентов на момент начала эксперимента. В пробирках смешивали заданные объемы ледяной уксусной кислоты, 16,088 М HNO_3 , бидистиллированной воды и упомянутого выше рабочего раствора. Растворы герметично закрывали крышками, перемешивали в термостатируемом шейкере в течение 16-22 ч при температуре 25°C . Осадки отделяли фильтрованием через бумажный фильтр "синяя лента", а от растворов отбирали аликвоты для измерения активности радионуклидов методом гамма-спектрометрии. При определении активностей ^{212}Pb и ^{223}Ra вводили поправку на распад, в т.ч. за время измерения. В первой серии экспериментов с нитратом радия использовали ^{223}Ra без носителя, а во второй - ^{226}Ra .

2.3.8 Поведение нитратов *Ac, Th, Cr, Fe, Co, Ni* при осаждении нитрата свинца в системе $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{COOH}$

На первом этапе к навескам солей $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (имитатор нитрата актиния), $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ массой 1 г добавляли 5 мл CH_3COOH (серия 1) и 5 мл смеси 90 % CH_3COOH -16М HNO_3 и перемешивали 4 ч на орбитальном шейкере в герметично закрытых стеклянных флаконах. В образцах, где не наблюдалось полного растворения, осадок отделяли фильтрацией, от раствора отбирали аликвоты для определения содержания уксусной кислоты и растворенных солей. Концентрацию солей определяли упариванием с последующим прокаливанием сухого остатка в фарфоровых тиглях при температуре 800°C в муфельной печи.

На втором этапе в пробирки вносили по 4,00 мл рабочих растворов, содержащих 25 г/л Pb , 2,5 г/л Fe , 1,75 г/л Cr , 2,5 г/л Ni , 0,1 г/л Th , 0,1 г/л La , 0,625 г/л Ba в виде нитратов в 4 М HNO_3 и радиоизотопные метки $^{60}\text{Co}/^{59}\text{Fe}/^{51}\text{Cr}$ (первая серия экспериментов) или $^{225}\text{Ac}/^{227}\text{Th}$ (вторая серия экспериментов). К растворам добавляли рассчитанные объемы уксусной кислоты, чтобы объемная доля попала в диапазон 70-90 %. Растворы оставили на 12 ч для кристаллизации осадка. Маточные растворы отделили фильтрованием через бумажный фильтр «синяя лента». Осадки промыли на фильтрах тремя порциями по 1 мл ледяной уксусной кислоты и растворили в 10 мл 1

М HNO_3 . В полученных растворах определяли активность радионуклидов методом гамма-спектрометрии. Содержание никеля в осадках определяли методом атомно-эмиссионного анализа.

2.4 Анионообменное разделение радия, актиния и тория

2.4.1 Анионообменное разделение радия, актиния и тория в системе $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$

2.4.1.1 Коэффициенты распределения компонентов между анионообменной смолой и растворами $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ в статическом режиме

В пробирки помещали навески анионообменной смолы BioRad AG 1x8 100-200 меш в Cl^- форме исходя из плотности набухшей смолы $0,638 \text{ г/см}^3$ г (было измерено в предварительных экспериментах). Замачивали образцы не менее чем на 1 сут в дист. воды. Затем переводили смолу в NO_3^- форму трехкратной обработкой 4М HNO_3 . Каждый раз смолу отделяли от раствора центрифугированием с последующей декантацией. Затем в пробирки добавляли требуемые объемы 16 М HNO_3 , бидистиллированной воды и целевые компоненты (^{227}Th , ^{223}Ra , ^{225}Ac , ^{212}Pb и т.п.) так, чтобы суммарный объем раствора в каждой пробирке составлял 6,0 мл (с учетом сорбента – 6,5 мл). Пробирки закрыли завинчивающимися крышками и перемешивали заданное время при термостатировании ($T=25\pm 1^\circ\text{C}$). Ионообменную смолу отделяли от растворов центрифугированием. От каждого раствора отбирали аликвоты объемом от 0,100 до 1,00 мл для определения объемной активности радионуклидов методом гамма-спектрометрии. Концентрацию кислоты определяли потенциометрическим титрованием.

2.4.1.2 Анионообменное разделение радия, актиния и тория в системе $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ в динамическом режиме

Для экспериментов использовали стеклянные колонки с рабочим объемом $1,0 \text{ см}^3$ (внутренний диаметр 5,0 мм и высота слоя смолы $\sim 50 \text{ мм}$). Навески анионообменной смолы BioRad AG[®] 1-X8 100-200 меш Cl^- форме выдерживали в течение 1-2 сут под слоем бидистиллированной воды. В колонки помещали пористые полиэтиленовые фильтры и заполняли их суспензией смолы. Сверху для предотвращения всплытия смолы помещали слой фторопластовой ваты толщиной 2-3 мм. После этого кондиционировали колонки пропусканием 10 колоночных объемов 8 М HNO_3 и 10 колоночных объемов раствора, из которого планировалась сорбция, если указанный раствор отличался по составу от 8 М HNO_3 . Аликвоты, содержащие целевые компоненты (^{227}Th , ^{223}Ra , ^{225}Ac , ^{212}Pb и т.п.), упаривали досуха в стеклянном стакане объемом 10 мл. Остаток от упаривания растворяли в заданном объеме азотной кислоты и подавали на колонку при помощи перистальтического насоса. Через колонку последовательно пропускали растворы азотной кислоты, ацетатно-аммиачного буфера и соляной кислоты согласно регламенту эксперимента. Растворы собирали фракциями объемом от 1 до 20 мл. От каждой фракции после перемешивания отбирали аликвоту для определения объемной активности радионуклидов. Скорость подачи растворов составляла $0,20\pm 0,02 \text{ мл/мл}$. После окончания процесса смолу извлекали из колонки и помещали в пробирку для гамма-спектрометрии, далее проводили измерение активности компонентов, не элюированных из колонки за время процесса.

2.4.2 Анионообменное разделение радия, актиния и тория в системе $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{COOH}$

2.4.2.1 Коэффициенты распределения компонентов между анионообменной смолой и растворами $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{COOH}$ в статическом режиме

В пробирки помещали навески анионообменной смолы BioRad AG 1x8 100-200 меш в Cl-форме массой $0,638 \pm 0,002$ г. Подготовка сорбента проводилась аналогично п.2.4.1.1.

Затем в пробирки были добавлены требуемые объемы ледяной уксусной кислоты, 16 М HNO_3 , бидистиллированной воды и целевые компоненты (^{227}Th , ^{223}Ra , ^{133}Ba , ^{225}Ac , ^{212}Pb и т.п.) так чтобы суммарный объем раствора в каждой пробирке составлял 12,0 мл (с учетом сорбента – 13,0 мл). Пробирки закрыли завинчивающимися крышками и перемешивали заданное время в термостатируемом шейкере при $T=25 \pm 1^\circ\text{C}$. Ионообменную смолу отделяли от растворов фильтрованием через бумажный фильтр "синяя лента". От каждого раствора отбирали аликвоты объемом от 0,100 до 1,00 мл для определения объемной активности радионуклидов методом гамма-спектрометрии. Концентрацию азотной и уксусной кислот определяли потенциометрическим титрованием. Эксперименты проводили 4 мя сериями – по отдельности для ^{225}Ac , ^{227}Th , ^{212}Pb и ^{223}Ra . Для предотвращения сорбции радионуклидов на стенках посуды эксперименты проводились с использованием изотопного ($^{232}\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) и неизотопных ($\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) носителей с концентрацией 0,025 мкг/мл. В эксперименте с ^{223}Ra к раствору был добавлен радионуклид ^{133}Ba .

2.4.2.2 Анионообменное отделение актиния от радия, тория, свинца и продуктов коррозии нержавеющей в системе $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{COOH}$ в динамическом режиме

Для экспериментов использовали стеклянные колонки с рабочим объемом $3,0 \text{ см}^3$ с анионом BioRad AG1x8.(внутренний диаметр 5,0 мм и высота слоя смолы ~150 мм). Подготовку сорбента проводили аналогично п. 2.4.1.2. Аликвоты, содержащие целевые компоненты (^{227}Th , ^{223}Ra , ^{225}Ac , ^{212}Pb , ^{51}Cr , ^{59}Fe , ^{60}Co и т.п.) упаривали досуха. Остаток от упаривания растворяли в заданном объеме смеси азотной и уксусной кислот и подавали на колонку при помощи перистальтического насоса. Через колонку последовательно пропускали растворы согласно регламенту эксперимента. Растворы собирали фракциями объемом от 1 до 20 мл. Скорость подачи растворов составляла $0,20 \pm 0,02$ мл/мл. От каждой фракции после перемешивания отбирали аликвоту для определения объемной активности радионуклидов. После окончания процесса смолу извлекали из колонки и перемешивали. Образец смолы объемом $1,0 \text{ см}^3$ помещали в пробирку для гамма-спектрометрии, далее проводили измерение активности компонентов не элюированных из колонки за время процесса.

2.5 Апробация методики с использованием облученного радия

2.5.1 Осаждение нитратов радия-свинца

Для апробации методики использовался раствор облученного радия объемом 550 мл, содержащий 56,7 мг ^{226}Ra , 2,3 г Pb, 0,3 г Fe (III), 0,045 г Cr(III), 0,08 г Ni, 246 мКи ^{228}Th и 116 мКи ^{227}Ac в 8 М HNO_3 . Осаждение нитратов радия-свинца проводилось в циклическом режиме:

упаривание до 150 мл и разбавление до 200 мл 16 М HNO_3 (5 циклов). После охлаждения раствора, осадок нитратов был отделен фильтрованием через пористый стеклянный фильтр, промыт тремя порциями 16 М HNO_3 объемом 50 мл каждая и растворен в 250 мл 0,1 М HNO_3 .

2.5.2 Анионообменное отделение нитрата тория

После осаждения нитратов радия и свинца фильтрат содержал ^{227}Ac , ^{228}Th , следы радия и свинца, а также продукты коррозии нержавеющей стали. Для отделения основной массы тория, раствор был разбавлен в два раза (концентрация азотной кислоты составила 8 М) и пропущен через колонку, содержащую 20 см³ анионита BioRad AG-1x8 (100-200 меш) в NO_3^- форме. После промывания колонки 250 мл 8 М HNO_3 от следов радия, актиния и примесей, торий был элюирован 400 мл 0,1 М HNO_3 . Контрольное элюирование тория проводилось 400 мл ацетатно-аммиачного буферного раствора с pH=4,5.

2.5.3 Анионообменное отделение актиния от примесей

Фракция, содержащая актиний и примеси, была упарена, а остаток от упаривания растворен в 30 см³ 1 М HNO_3 . Полученный раствор был разбавлен уксусной кислотой до 200 мл и пропущен через колонку, содержащую 10 см³ анионита BioRad AG-1x8 100-200 меш в NO_3^- форме. Следы радия и продукты коррозии были удалены из колонки промыванием смесью 85 % CH_3COOH -15 % 1 М HNO_3 . ^{227}Ac был элюирован из колонки 120 мл 8 М HNO_3 , а торий - 100 мл 1 М ацетатно-аммиачного буферного раствора с pH=4,5.

2.5.4 Дополнительная очистка актиния методом катионообменной хроматографии.

Для дополнительной очистки ^{227}Ac был использован метод катионообменной хроматографии на колонке, содержащей 3 см³ катионита BioRad AG-50x8 100-200 меш в H^+ форме. Сорбцию актиния проводили из 20 мл 0,5 М HNO_3 , элюирование радия - 90 мл 1,5 М HNO_3 , а элюирование актиния - 40 мл 8 М HNO_3 .

Обсуждение результатов

3 Поведение примесей Fe, Cr, Ni, Co в условиях очистки ^{227}Ac на сорбенте Lp Resin

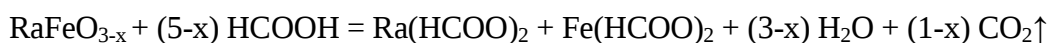
3.1 Концентрация примесей в растворах облученного радия

При переработке облученных радиевых мишеней в растворе после растворения облученного материала были обнаружены значительные количества солей железа, хрома, никеля, кобальта, являющихся продуктами коррозии стальной оболочки мишени. Для определения их концентрации от растворов облученного материала были отобраны аликвоты, в которых анализировали содержание продуктов коррозии нержавеющей стали методом атомно-эмиссионной и гамма-спектрометрии. Результаты измерений приведены в таблице 3.1. В связи с высоким содержанием ^{228}Th и его дочерних продуктов распада в растворе облученного материала активности ^{51}Cr и ^{59}Fe были измерены только для мишеней, выдержка которых после облучения не превышала 1 года. Также расчетным путем было показано, что в растворе облученного материала должен присутствовать ^{63}Ni с активностью $\sim 3 \cdot 10^8$ Бк, но для экспериментального измерения его содержания потребовалось бы провести его выделение и глубокую очистку от других бета-излучателей, что не входило в цели и задачи данной работы.

Таблица 3.1 – Содержание примесей в растворах облученного радия

Номер мишени	Содержание примесей, мг					Активность примесей*, Бк		
	Fe	Cr	Ni	Mn	Ti	^{51}Cr	^{59}Fe	^{60}Co
3	60	27,5	37,5	н/а	н/а	$4,9 \cdot 10^{10}$	$1,4 \cdot 10^9$	$6,8 \cdot 10^8$
4	280	70	100	н/а	н/а	$1,3 \cdot 10^{11}$	$3,9 \cdot 10^9$	$2,2 \cdot 10^9$
5	н/а	н/а	н/а	н/а	н/а	$1,1 \cdot 10^{11}$	$3,5 \cdot 10^9$	$1,7 \cdot 10^9$
6	290	68	100	6	2,5	н/а	н/а	$2,3 \cdot 10^9$
7	200	30	50	1,2	2	н/а	н/а	н/а
8	100	15	30	0,7	1	н/а	н/а	$2,5 \cdot 10^9$
Среднее	186	42,1	63,5	3,6	1,8	$9,60 \cdot 10^{10}$	$2,90 \cdot 10^9$	$1,90 \cdot 10^9$
* - на дату окончания облучения								

Из полученных данных следует, что во всех растворах облученного материала присутствуют продукты коррозии нержавеющей стали, преимущественно соли Fe, Cr и Ni суммарной массой до 0,5 г, что соответствует концентрации от 1 до 5 г/л в зависимости от конкретной стадии технологического процесса. Такие высокие концентрации продуктов коррозии нержавеющей стали, по всей видимости, связаны с растворением смешанных оксидов RaFeO_{3-x} , RaCrO_4 и RaNiO_3 , образующихся при взаимодействии компонентов стали с солями радия [373, 379]



Также в растворе каждой из облученных мишеней присутствовало $\sim 1,4$ г нитрата свинца, так как оксид свинца (II) используется как разбавитель для радия при изготовлении мишеней. Такие значительные концентрации примесей могут повлиять на поведение основных целевых

компонентов (радий, актиний, торий) в условиях их разделения и очистки, что необходимо учитывать при выборе методики радиохимической переработки облученного материала.

3.2 Исследование влияния солей Cr, Fe, Co, Ni, Pb на экстракцию Ac раствором Д2ЭГФК в декане

Для понимания как указанные выше компоненты раствора облученного материала могут влиять на поведение актиния при очистке методом экстракционно-распределительной хроматографии на сорбенте Lp Resin, был проведен эксперимент в более простой системе: водный раствор хлороводородной кислоты - раствор Д2ЭГФК в декане.

Исходя из объемных активностей компонентов в водной и органической фазах были вычислены коэффициенты распределения актиния и некоторых примесей между солянокислым раствором 1,24 М Д2ГЭФК в декане и 0,015 М HCl. В связи с низкой растворимостью PbCl₂ в отдельных экспериментах с солями свинца использовался раствор Pb(NO₃)₂ в HNO₃.

$$Kd = \frac{A_{орг}^{об}}{A_{водн}^{об}} \quad (3.1)$$

где $A_{орг}$ – объемная активность компонента в органической фазе, Бк/мл (с поправкой на распад);
 $A_{водн}$ – объемная активность компонента в водной фазе, Бк/мл (с поправкой на распад).

Полученные данные приведены на рисунках 3.1 и 3.2. Для актиния полученные данные сравнивались с коэффициентом распределения между раствором 1,24 М Д2ГЭФК в декане и 0,015 М HCl.

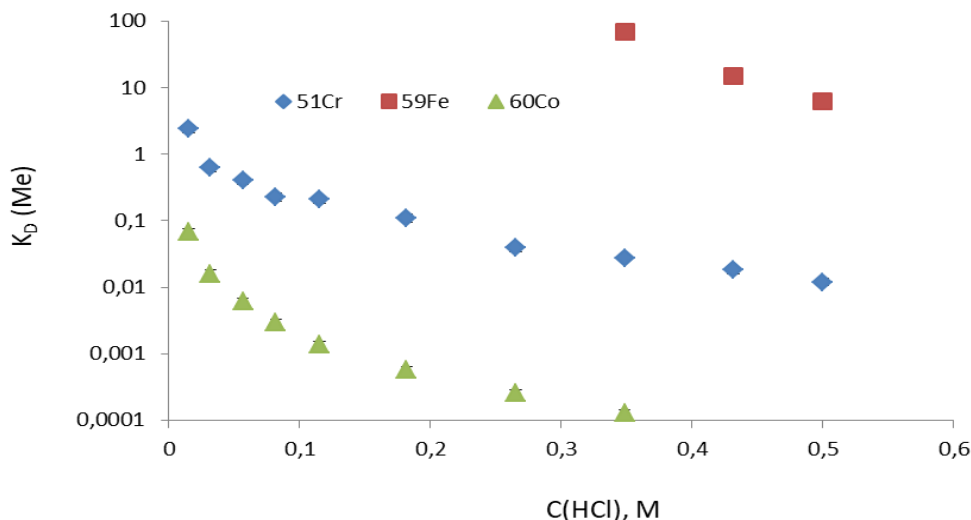


Рисунок 3.1 – Зависимость коэффициентов распределения Cr(III), Fe(III), Co(II) в системе (1,24 М Д2ЭГФК в декане)/HCl от концентрации HCl

Из полученных данных видно, что коэффициенты распределения Cr(III), Fe(III) и Co(II) в системе (Д2ЭГФК в декане)/HCl возрастают в следующем порядке $D(\text{Co}) < D(\text{Cr}) < D(\text{Fe})$. Так как эксперимент проводили со смесью радионуклидов, коэффициент распределения железа в области низких концентраций соляной кислоты не удалось измерить ($K_d > 100$) из-за его высокого предела обнаружения ^{59}Fe в водной фазе в присутствии ^{60}Co и ^{51}Cr . Коэффициенты распределения Cr(III) и

Co(II) крайне малы и монотонно уменьшаются с увеличением концентрации HCl в исследованном диапазоне.

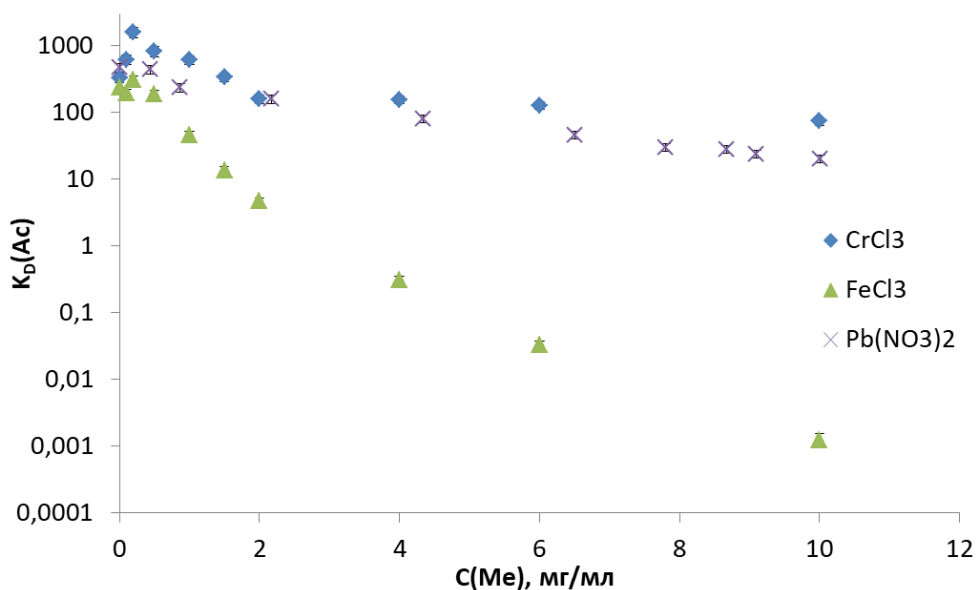


Рисунок 3.2 – Влияние концентрации солей хрома (♦), железа (▲), никеля (■) и свинца (×) на коэффициент распределения ^{228}As между водным раствором и 1,24 М Д2ЭГФК в декане

Коэффициент распределения ^{228}As в растворах 0,015 М HCl и 0,015 М HNO₃, не содержащих посторонних примесей, составляет $\sim (2\div 3) \cdot 10^2$ и достаточно быстро убывает при увеличении концентрации солей железа. Это может быть связано с конкуренцией ионов Fe^{3+} и As^{3+} за молекулы экстрагента (Д2ЭГФК). Например, при концентрации железа в исходном растворе 10 мг/мл, приблизительно 72 % всех молекул Д2ЭГФК должны быть связаны с ионами железа (если принять стехиометрию реакции железа с Д2ЭГФК такой же, как для актиния). На практике такая зависимость коэффициента распределения от концентрации солей железа не позволяет использовать экстракцию Д2ЭГФК как метод очистки актиния при $C(\text{Fe}) > 2$ мг/мл.

Высокие концентрации солей хрома и свинца также уменьшают коэффициент распределения актиния, но эффект гораздо менее выражен, что может быть связано с меньшим сродством молекул Д2ЭГФК к катионам Cr^{3+} и Pb^{2+} в этих условиях по сравнению с железом.

3.3 Исследование влияния солей Cr, Fe, Co, Ni, Pb на сорбцию As сорбентом Ln Resin

Исходя из объемной активности растворов после контакта с навесками Ln Resin были вычислены коэффициенты распределения актиния

$$Kd = \frac{A_{\Sigma} - A_{\epsilon}}{A_{\epsilon}} \times \frac{m_{\epsilon}}{m_{\text{сорб}}} \quad (3.2),$$

где A_{Σ} – исходная активность ^{228}As в растворе, Бк (с поправкой на распад);

A_{ϵ} – активность ^{228}As в растворе после проведения сорбции и отделения сорбента, Бк (с поправкой на распад);

m_{ϵ} , $m_{\text{сорб}}$ – масса раствора и сорбента, г;

Установлено, что хлорид никеля (II) в концентрации до 10 мг/мл практически не влияет на коэффициент распределения актиния между сорбентом Ln Resin и 0,015 М HCl (рисунок 3.3).

Хлорид железа (III), напротив, подавляет сорбцию актиния на сорбенте Ln Resin. При концентрации Fe^{3+} более 1 мг/мл коэффициент распределения актиния составляет менее 0,25, что не позволяет проводить его сорбцию из таких растворов. Коэффициент распределения актиния также уменьшается с увеличением концентрации солей хрома (III) и свинца (II), но не так сильно, как в случае с солями железа (III).

Растворы облученного радия содержат до 300 мг солей железа (III), которые вместе с солями хрома и никеля концентрируются (до 1,5 г/л) во фракции актиния и затрудняют его очистку от радия и тория с использованием Ln Resin. Следовательно, необходимо изменение схемы очистки актиния.

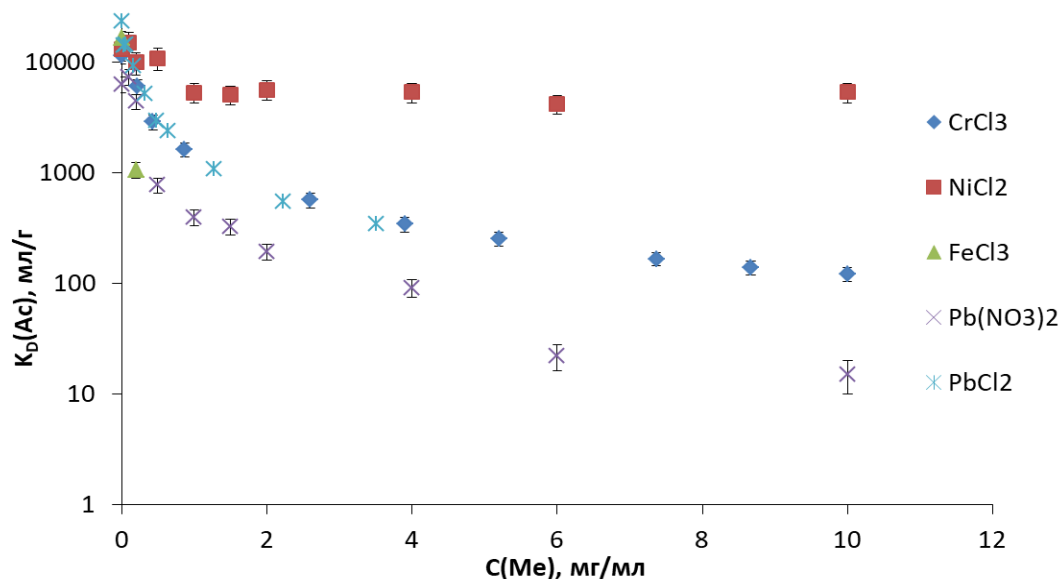


Рисунок 3.3 – Зависимость коэффициента распределения ^{228}Ac между смолой Ln Resin и водными растворами солей Cr(III), Ni(II), Fe(III), Pb(II)

В данной работе был предложен способ очистки актиния от радия, тория и продуктов коррозии нержавеющей стали методом анионообменной хроматографии в среде азотная-уксусная кислота. Облученная мишень содержит миллиграммовые количества радия и граммовые количества свинца (свинец как разбавитель). В связи с этим, необходимо учитывать возможность образования осадков соответствующих нитратов. Литературные данные о растворимости нитратов радия и свинца в уксусной кислоте и ее смесях с азотной кислотой отсутствуют, но известно, что растворимость нитрата бария (ближайший аналог радия) значительно снижается при увеличении концентрации уксусной, а также азотной кислоты в растворе. Поэтому сначала необходимо было определить растворимости нитратов бария, радия и свинца в системе $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$.

4 Растворимость и соосаждение нитратов радия, бария и свинца в системе $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$

4.1 Определение растворимости нитратов радия, бария и свинца в системе $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$

Для нитрата радия в литературе отсутствуют не только данные о растворимости в уксусной кислоте, но и данные о растворимости в растворах азотной кислоты. Между тем эти данные важны для разрабатываемой технологии. Перед экспериментами с нитратом радия методика была проверена на нитрате бария, как ближайшем аналоге нитрата радия.

Массовую долю нитрата бария в растворах рассчитывали по формуле:

$$\omega(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) = \frac{A_{\text{изм}}}{m_{\text{алик}}} \times \frac{m_{\Sigma}}{A_{\Sigma}} \times 100\% \quad (4.1),$$

где $A_{\text{изм}}$ – активность ^{133}Ba в аликвоте раствора, Бк;

$m_{\text{алик}}$ – масса аликвоты раствора, г;

m_{Σ} – масса исходного препарата $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, г;

A_{Σ} – активность ^{133}Ba в исходном препарате $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, Бк.

Массовую долю нитрата радия в растворах рассчитывали по формуле:

$$\omega(\text{Ra}(\text{NO}_3)_2) = 350,035 \cdot \frac{A(^{226}\text{Ra})}{226,025 \cdot 3,7 \cdot 10^{10}} \cdot \frac{m_{\text{разб}}}{m_{\alpha} \cdot m_{\text{аликв}}} \cdot 100\% \quad (4.2),$$

где $A(^{226}\text{Ra})$ – активность ^{226}Ra в источнике, Бк;

$m_{\text{разб}}$ – масса раствора после разбавления, г;

$m_{\text{аликв}}$ – масса аликвоты до разбавления, г;

m_{α} – масса препарата, нанесенного на источник для альфа-спектрометрии из разбавленного раствора, г.

Массовую долю азотной кислоты рассчитывали по формуле:

$$\omega(\text{HNO}_3) = 60,013 \cdot \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{NaOH}}}{m_T} \cdot 100\%, \quad (4.3),$$

где V_{NaOH} – объем NaOH пошедший на титрование аликвоты раствора, л.

C_{NaOH} – концентрация раствора NaOH, М;

m_T – масса аликвоты использованной для титрования, г.

Для вычисления молярной концентрации азотной кислоты и нитрата радия использовали табличные данные по зависимости плотности растворов HNO_3 от массовой доли и температуры [380, таблица 2-66]. Так как при массовой доле азотной кислоты более 50 % растворимости нитратов радия и бария малы, отличие плотности насыщенного раствора нитратов радия и бария от плотности азотной кислоты считали пренебрежимо малым и при вычислении молярной концентрации не учитывали.

На рисунке 4.1 представлен график изменения концентрации нитрата бария в растворе после добавления дымящей азотной кислоты и после разбавления полученного насыщенного раствора дистиллированной водой.

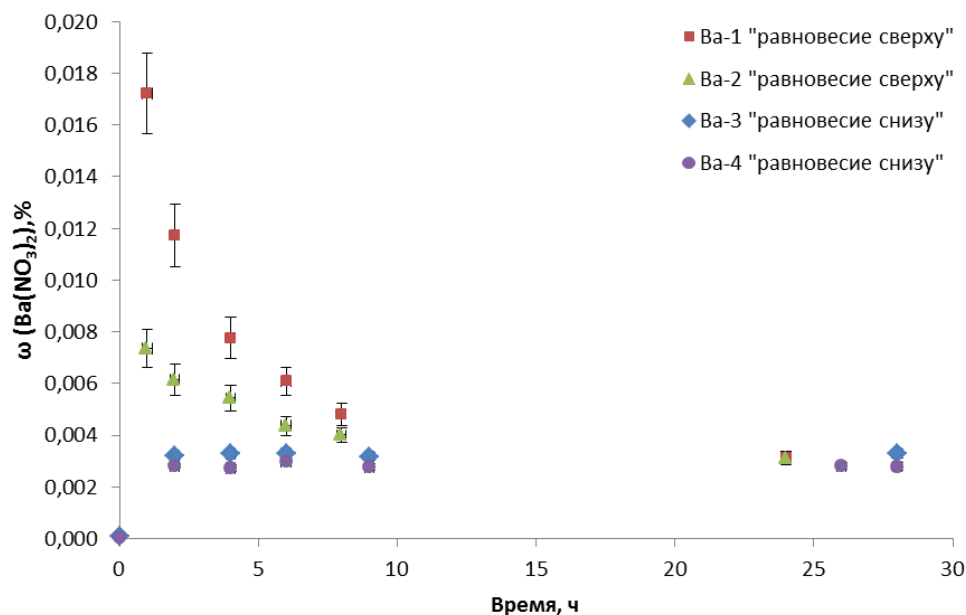


Рисунок 4.1 – Скорость изменения концентрации нитрата бария в растворе при достижении равновесия "сверху" (увеличение концентрации HNO_3 от 0 до 15,75 М) и "снизу" (разбавление HNO_3 от 22,09 до 16,25 М)

Из полученных экспериментальных данных видно, что при осаждении нитрата бария дымящей азотной кислотой концентрация бария выходит на постоянный уровень через 24-30 ч. При разбавлении раствора (частичное растворение осадка) равновесие устанавливается менее чем через 2 ч.

На рисунке 4.2 представлена зависимость растворимости нитратов бария и радия от концентрации азотной кислоты. Полученные экспериментальные данные о растворимости бария (рисунок 4.2, серии $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -1 и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -2) сравнивали с данными работы [344]. В области высоких концентраций азотной кислоты логарифм растворимости нитрата бария убывает почти линейно от массовой доли HNO_3 . Результаты измерений, полученные в данной работе, хорошо согласуются с литературными данными до концентрации азотной кислоты 18 М (79 масс.%). При более высоких концентрациях наблюдается отклонение от литературных данных в большую сторону, нарастающее с увеличением концентрации азотной кислоты.

Аналогичная зависимость наблюдалась и для нитрата радия. В начале логарифм растворимости нитрата радия уменьшается почти линейно с ростом концентрации азотной кислоты, но при концентрациях более 90 % наблюдается уменьшение угла наклона кривой. Причина этого пока не выяснена, возможно, значимую роль играет уменьшение размеров кристаллов и различные эффекты, связанные с радиолизом. Также необходимо отметить, что в экспериментах, в которых использовалась дымящая азотная кислота, при смешении реагентов наблюдалось значительное тепловыделение, приводящее к испарению части раствора, что в свою

очередь требовало проводить титрование насыщенного раствора нитратов бария и радия для установления массовой доли HNO_3 . Погрешность такого титрования определялась объемом аликвот, доступных для анализа. Для более разбавленных растворов $\omega(\text{HNO}_3)$ была вычислена исходя из массы исходных растворов.

Результаты выполненных экспериментов показали, что растворимость нитрата радия уменьшается от $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ до $\sim 2 \cdot 10^{-5}$ М при увеличении концентраций азотной кислоты от 13,5 до 22 М. Данные, полученные при достижении равновесия «сверху» и «снизу», удовлетворительно (в пределах погрешности определения) согласуются между собой. Растворимость нитрата радия (М) в исследованном диапазоне концентраций HNO_3 в 3÷6 раз больше растворимости нитрата бария в аналогичных условиях.

Для определения растворимости нитрата свинца в азотной кислоте был использован гравиметрический метод, заключающийся в упаривании аликвот насыщенного раствора до солей и взвешивании кристаллов $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Полученные данные хорошо согласуются с литературными [272] (рисунок 4.2). Нужно отметить, что литературные данные известны только для температуры 26 °С, а эксперимент проводился при 25 °С.

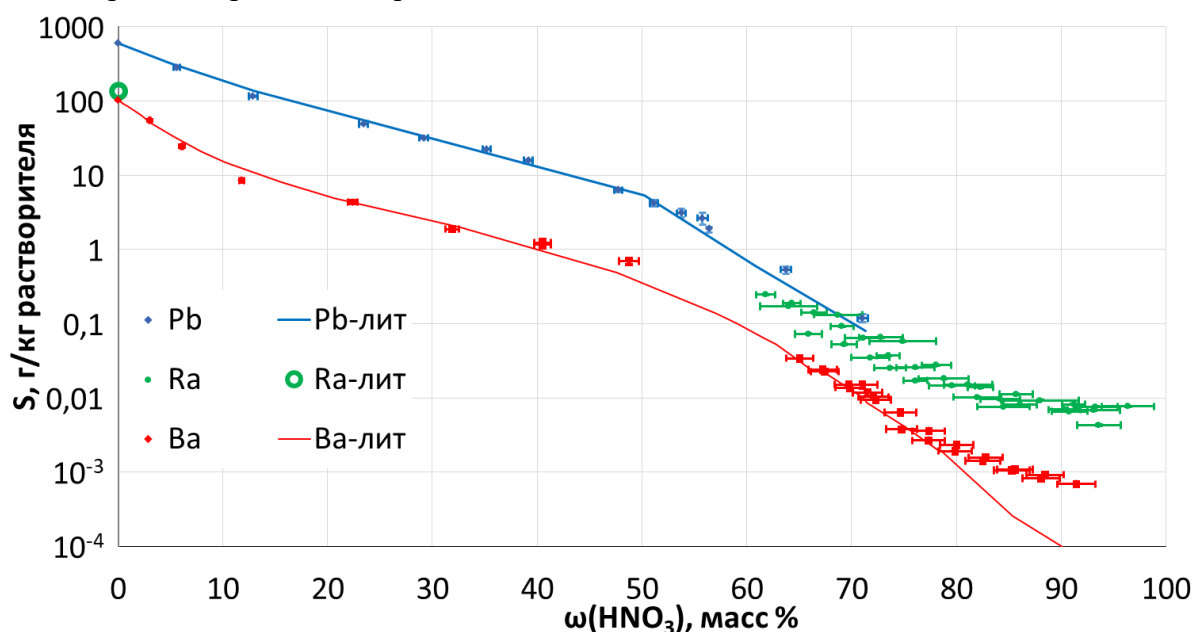


Рисунок 4.2 – Зависимость растворимости нитратов бария, радия и свинца от концентрации HNO_3 литературные данные взяты из работ [344], [352] и [272].

4.2 Определение растворимости нитратов радия, бария и свинца в системе $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{COOH}$

При изготовлении радиевых мишеней оксид свинца используется в качестве разбавителя для радия, поэтому в растворе облученного материала концентрация нитрата свинца составляет от 2 до 4 г/л. Во избежание выпадения осадка на стадии анионообменной хроматографии необходимо знать растворимость нитрата свинца в смесях $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{COOH}$. Так как нитрат бария является ближайшим аналогом нитрата радия, то было проведено определение растворимости нитрата бария в аналогичных условиях для понимания общих закономерностей поведения нитрата радия.

Также как в п. 4.1. перед началом основной серии экспериментов отдельно определяли время, необходимое для установления равновесия между осадками нитратов и растворами уксусной кислоты "снизу" и "сверху". Результаты приведены на рисунках 4.3-4.4. В отсутствие азотной кислоты равновесие "сверху" (добавление уксусной кислоты к водным растворам) устанавливается настолько быстро, что в условиях эксперимента не было возможности определить кинетику данного процесса. При обратном порядке смешивания в случае нитрата свинца, равновесие устанавливается приблизительно за 4 ч. В случае нитрата бария - примерного за 1 сутки. При этом если вместо воды использовать растворы азотной кислоты, тогда время установления равновесия "сверху" тоже возрастает до ~ 1 суток. Это учитывали во всех последующих экспериментах.

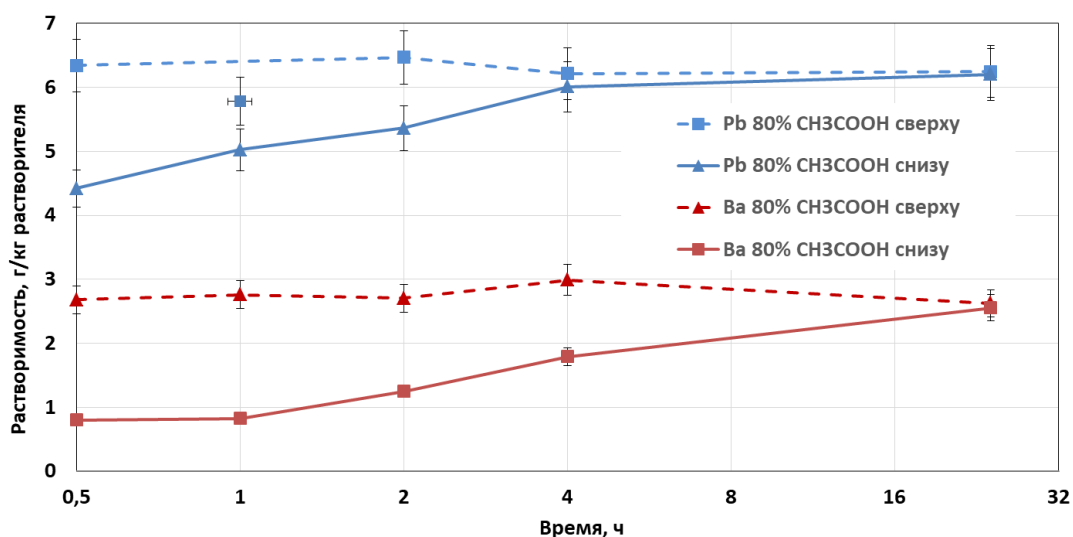


Рисунок 4.3 – Скорость изменения концентрации нитратов бария и свинца в растворе при достижении равновесия "сверху" (увеличение концентрации CH_3COOH от 0 до 80 об. %) и "снизу" (разбавление CH_3COOH до 80 об. %).

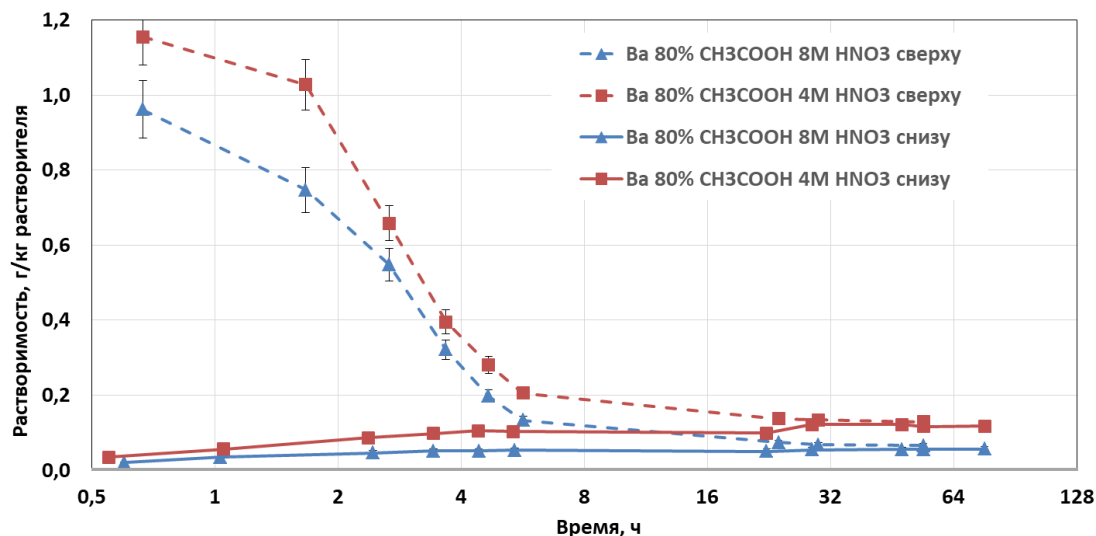


Рисунок 4.4 — Скорость изменения концентрации нитрата бария в растворе при достижении равновесия "сверху" (увеличение концентрации CH_3COOH от 0 до 80 об. %) и "снизу" (разбавление CH_3COOH до 80 об. %)

Для нитрата радия не изучали скорость установления равновесия, считая ее такой же, как для нитрата бария. Все последующие эксперименты проводились в режиме установления равновесия "сверху", т.е. вначале добавлялась азотная кислота (или бидистиллированная вода), а затем уксусная. Этот метод невозможно использовать для измерения растворимости нитратов в ледяной уксусной кислоте. В этом случае после добавления уксусной кислоты к сухим солям нитратов проводили перемешивание смеси в течение не менее 3 сут.

Для определения растворимости нитратов бария и свинца в растворах $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{COOH}$ были проведены две серии экспериментов, результаты которых представлены на рисунках 4.5-4.6. Полученные для нитрата бария результаты хорошо согласуются как с литературными данными о растворимости в воде [255] и [334], так и в растворах уксусной кислоты [348], кроме последней точки. При этом авторы статьи [348] отдельно упоминают, что для этой точки была очень высокая погрешность, поэтому следует считать полученные данные более точными.

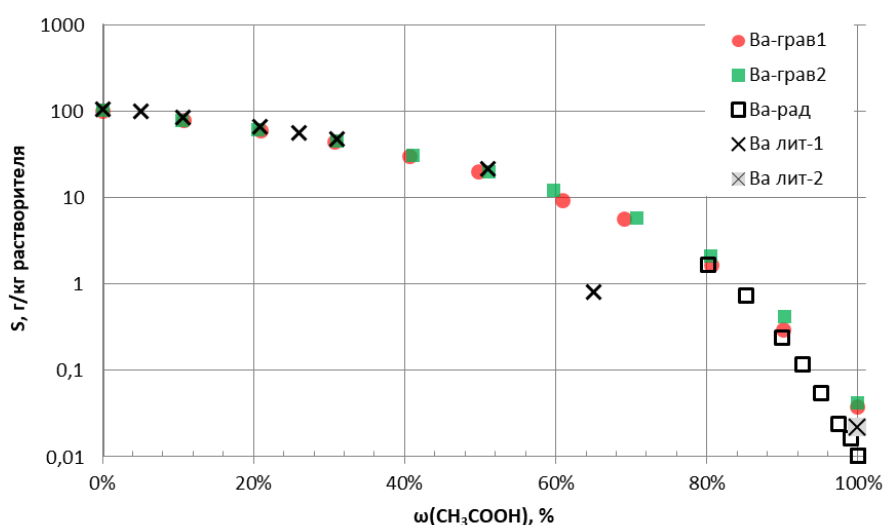


Рисунок 4.5 – Зависимость растворимости нитрата бария от концентрации уксусной кислоты. Лит 1 - данные работы [348]; Лит 2 – данные работы [347].

Для нитрата свинца единственная точка, которую можно сравнить со справочными данными – это растворимость нитрата свинца в воде. Согласно [324] она составляет 596,8 г/кг при 25 °С, а экспериментальные значения составили 597,2 и 587,3 г/кг, что свидетельствует в пользу корректности и остальных полученных экспериментальных значений растворимости нитрата свинца. Данные, полученные гравиметрическим и радиометрическим методом, хорошо согласуются для смесей, содержащих не более 90 % CH_3COOH , но существенно различаются для ледяной уксусной кислоты. Например, средняя растворимость нитрата бария, полученная гравиметрическим методом, составляет 0,039 г/кг растворителя, а радиометрическим – 0,010 г/кг растворителя. Данное расхождение лишь частично объясняется наличием примесей в уксусной кислоте. В холостом эксперименте с упариванием 200 мл ледяной уксусной кислоты из данной партии в аналогичной посуде показали, что масса сухого остатка не превышает 0,0004 г, что соответствует 0,0019 г/кг растворителя. Остальное различие может объясняться следовыми количествами примесей, содержащимися в нитрате бария. Этим же может объясняться отличие полученных в эксперименте данных от работы [347], где значение растворимости ~0,022 (в

оригинале 0,00008 моль/кг растворителя) было получено взвешиванием сульфата бария. При такой методике снижается влияние случайных примесей (кроме стронция и свинца). Но при этом измерения проводились при 30 °С. Кроме того, авторы говорят о высокой погрешности данного значения в связи с низкими значениями массы полученного осадка.

Аналогичная ситуация наблюдается в случае нитрата свинца, для которого средние результаты гравиметрических и радиометрических измерений составили 0,126 и 0,069 г/кг растворителя. Стоит отметить, что в этом случае относительные отличия (в %) несколько меньше, чем для нитрата бария, что связано с его большей растворимостью.

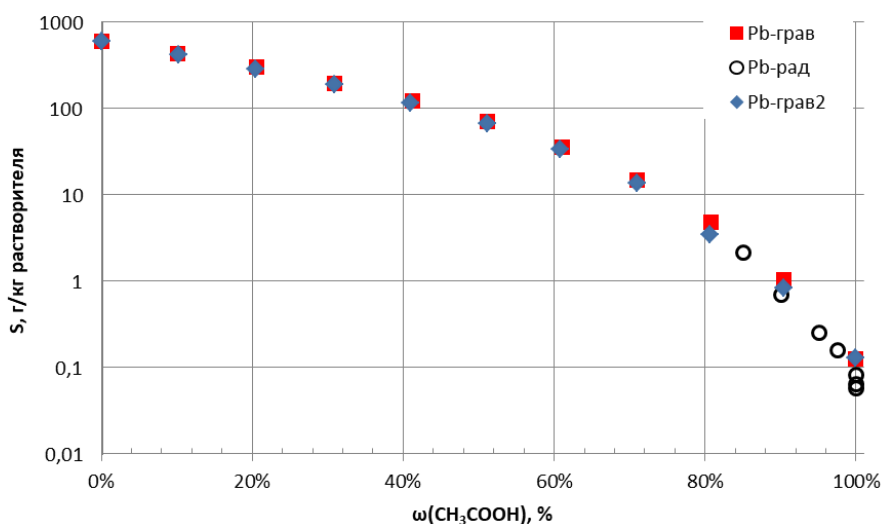
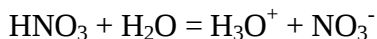


Рисунок 4.6 – Зависимость растворимости нитрата свинца от концентрации уксусной кислоты

Далее был проведен ряд экспериментов, в которых определяли растворимости нитрата бария в растворах, содержащих смесь уксусной (от 0 до 100 масс.%) и азотной кислот (от 0,5 до 10 М). Для свинца в связи с более высокой растворимостью эксперименты проводили в диапазоне концентраций азотной кислоты от 0,5 до 16 М. Эксперименты показали хорошее совпадение результатов, получаемых методами радиометрии и гравиметрии, до концентрации уксусной кислоты 80 масс.%. При более высокой концентрации уксусной кислоты данные, получаемые гравиметрическим методом, заметно отличаются в большую сторону. Поэтому при обобщении экспериментальных данных от 0 до 80 масс.% CH_3COOH использовались данные гравиметрических, а от 80 до 100 масс.% - данные радиометрических измерений (рисунки 4.7-4.8). Для сравнения на графики нанесены данные по растворимости в водных растворах CH_3COOH .

Полученные данные свидетельствуют о том, что растворимость указанных соединений монотонно снижается при увеличении концентрации азотной кислоты. Между тем зависимость растворимости от массовой доли CH_3COOH проходит через минимум, соответствующий 96 - 99 масс.% CH_3COOH .

Вероятная причина такой зависимости – уменьшение концентрации нитрат-ионов как вследствие разбавления азотной кислоты, так и вследствие уменьшения степени ее диссоциации при снижении концентрации воды увеличивает растворимость нитратов радия, бария и свинца.



Положение минимума несколько смещается в область более концентрированных растворов уксусной кислоты при уменьшении концентрации азотной кислоты.

Из данных о растворимости нитрата свинца видно, что при его концентрации в растворе облученного материала (до 4 г/кг) и концентрации уксусной кислоты более 80 % осадок нитрата свинца будет образовываться для всех концентраций азотной кислоты. Следовательно, необходимо проводить его предварительное отделение для предотвращения попадания осадка внутрь хроматографической колонки.

По соображениям радиационной безопасности для нитрата радия было сделано меньшее количество экспериментов, чем для нитратов бария и свинца, причем в основном изучалась область низкой растворимости нитрата радия (от 80 до 100 масс.% CH_3COOH). Тем не менее, все закономерности, найденные для нитратов бария и свинца, наблюдаются и в случае нитрата радия (рисунок 4.9).

Растворимость нитрата радия во всем исследованном диапазоне ниже растворимости $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ в тех же условиях. Его растворимость снижается при увеличении массовой доли уксусной кислоты с 0,243 г/кг растворителя при 87,5 масс.% CH_3COOH до 0,0027 г/кг растворителя в ледяной уксусной кислоте. Растворимость в смесях, содержащих азотную кислоту, уменьшается с ростом концентрации HNO_3 при одинаковой массовой доле CH_3COOH . Также как и для бария и свинца, зависимость растворимости нитрата радия в смесях CH_3COOH - HNO_3 - H_2O проходят через минимум, соответствующий 96-99 масс.% CH_3COOH . В связи с небольшим количеством экспериментальных точек, точное положение минимума определить сложно, но общий вид графиков свидетельствует в пользу того, что минимум также смещается влево при увеличении концентрации азотной кислоты.

Для 16 М HNO_3 низкая растворимость нитрата радия позволила получить данные в диапазоне от 0 до 100 масс.% CH_3COOH , что позволило сравнить их с нитратом радия в водных растворах азотной кислоты. Полученные в данном эксперименте значения растворимости $0,082 \pm 0,005$ г/кг растворителя в $16 \pm 0,1$ М HNO_3 , несколько выше значения растворимости $0,064 \pm 0,004$ г/кг для $15,9 \pm 0,5$ М HNO_3 , полученного в п.4.1.

Концентрация радия в растворе облученного материала составляет $\sim 0,1$ - $0,2$ г/л. Следовательно, осадок нитрата радия не будет образовываться при концентрации уксусной кислоты менее 90 масс.%. Но при этом радий может образовывать смешанные кристаллы с нитратом свинца, растворимость которого может быть превышена. Поэтому далее будет рассмотрен процесс соосаждения нитратов радия и свинца.

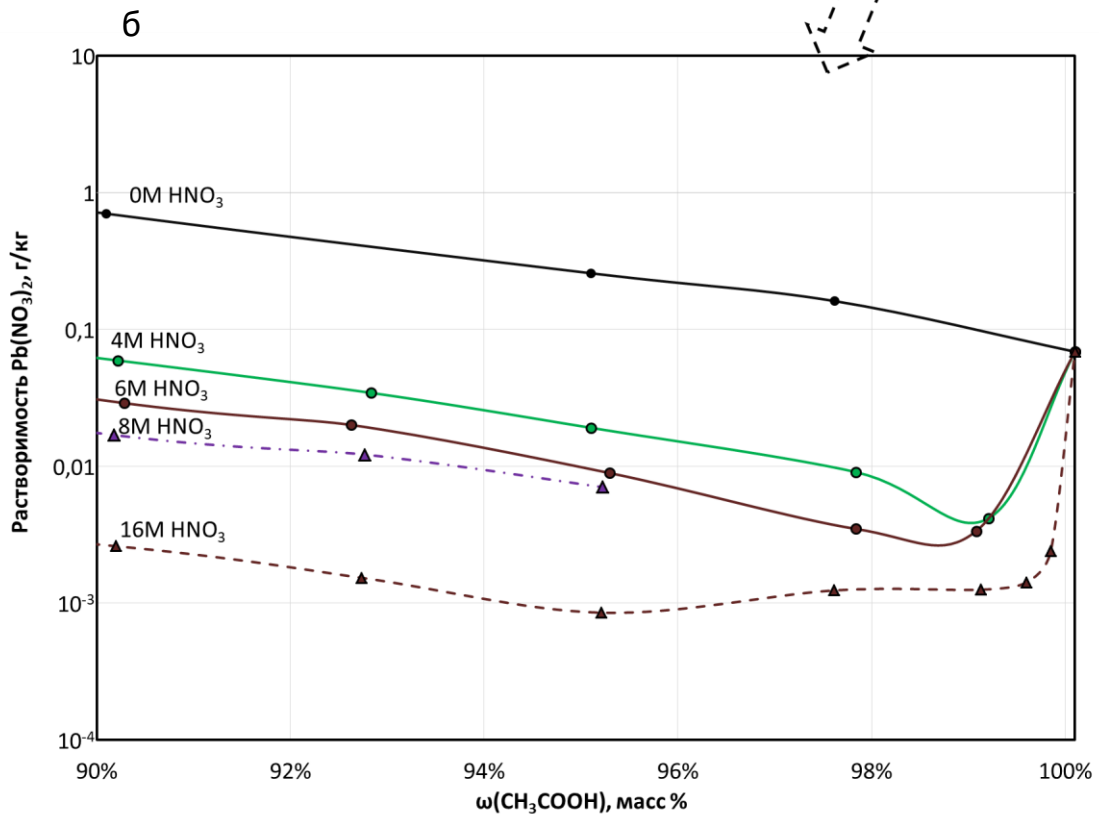
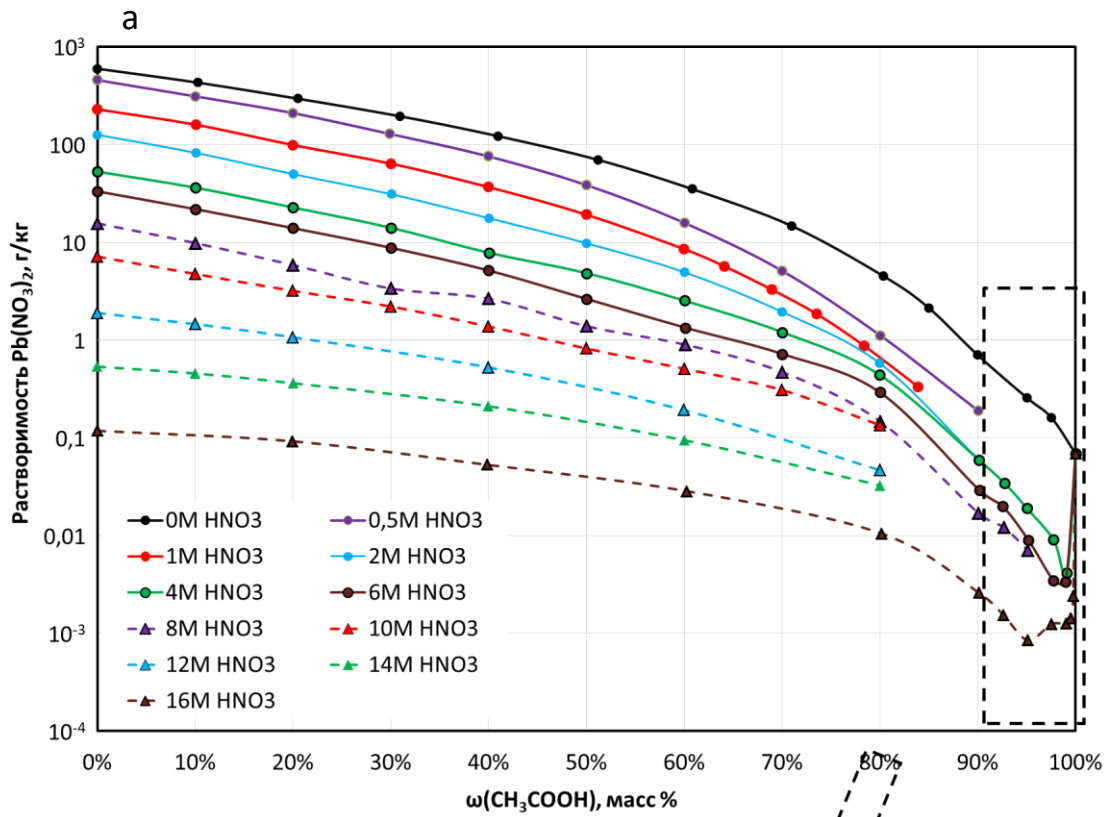


Рисунок 4.7 – Растворимость нитрата свинца в смесях $HNO_3/H_2O/CH_3COOH$: а – общий вид графика; б – увеличенный фрагмент графика

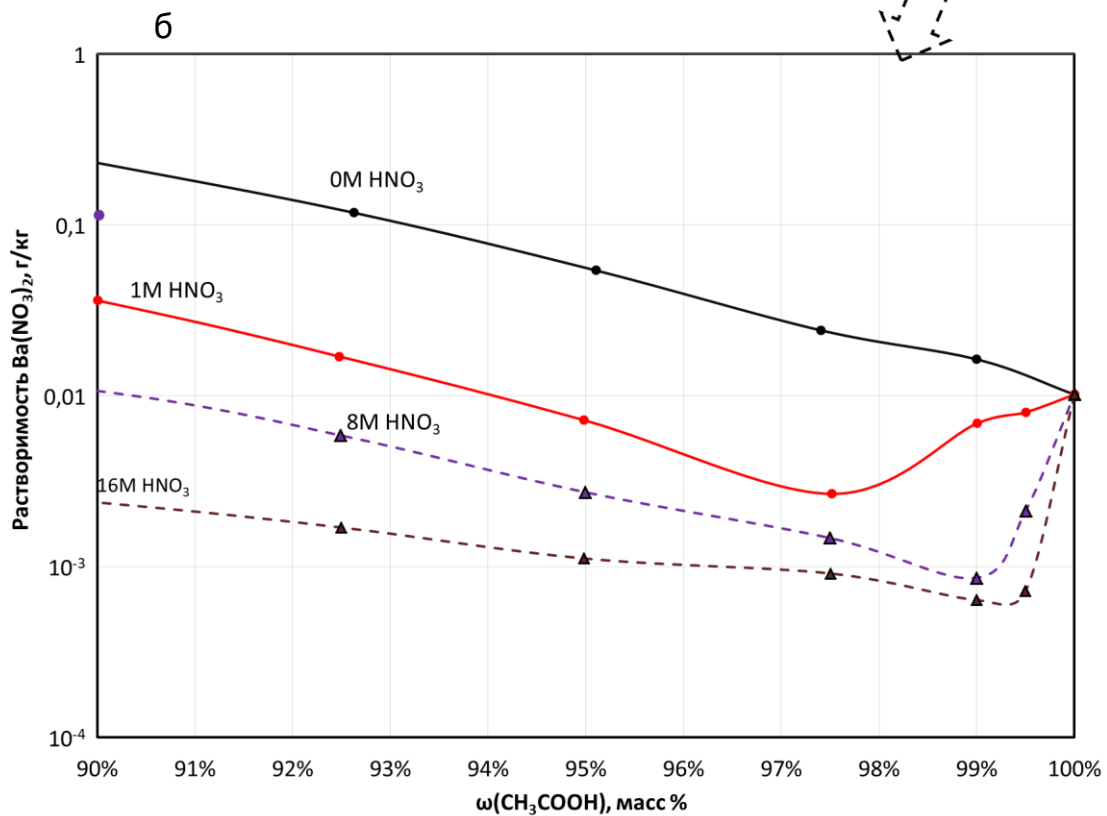
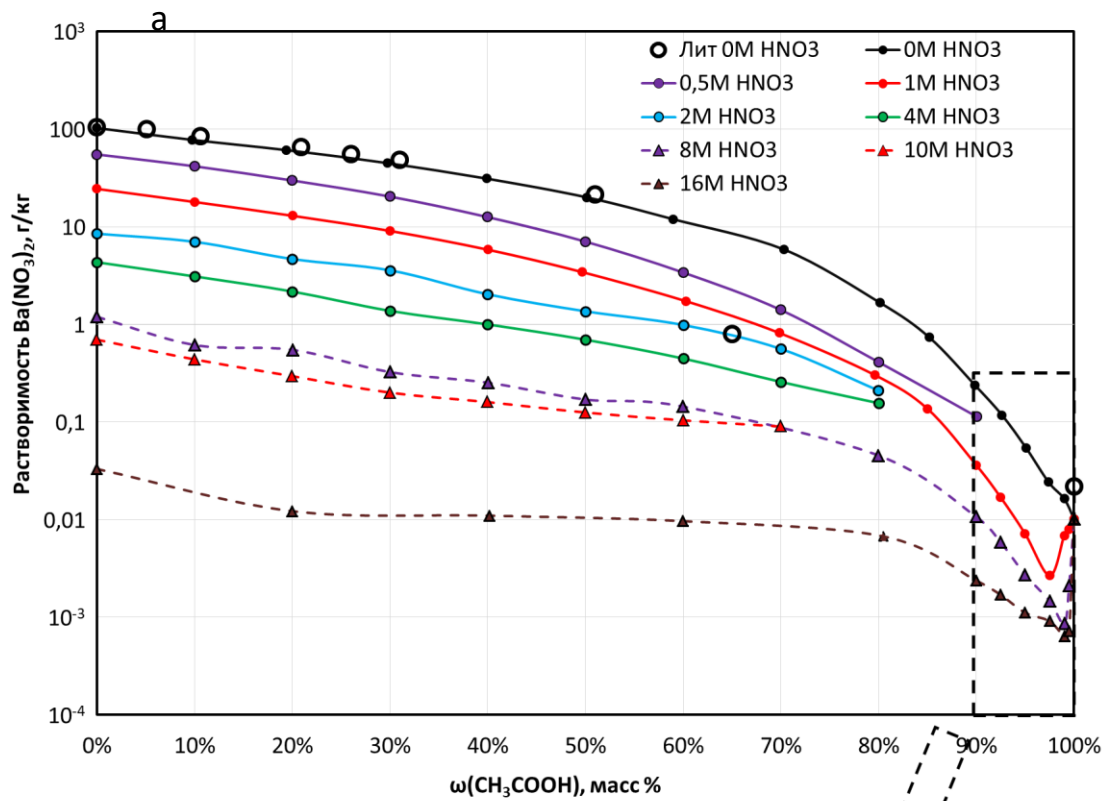


Рисунок 4.8 – Растворимость нитрата бария в смесях $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{COOH}$: а – общий вид графика; б – увеличенный фрагмент графика

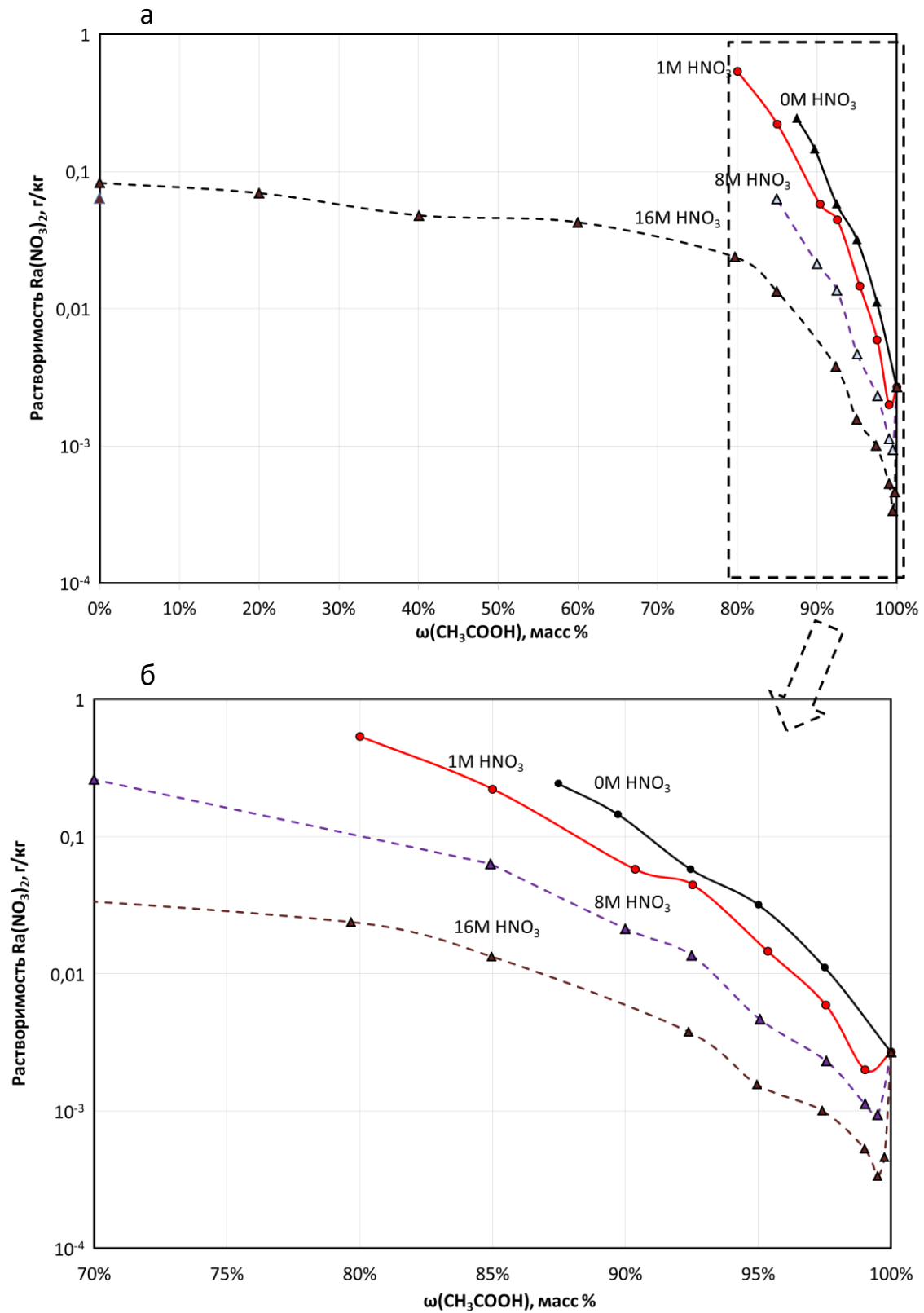


Рисунок 4.9 – Растворимость нитрата радия в смесях $HNO_3/H_2O/CH_3COOH$: а – общий вид графика; б – увеличенный фрагмент графика

4.3 Соосаждение нитрата радия с нитратом свинца в растворах $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{COOH}$

Как показали проведенные выше исследования, растворимость нитрата свинца монотонно уменьшается при увеличении концентрации уксусной кислоты и в условиях анионообменной очистки нитрат свинца может образовывать осадок. Поэтому основную его часть необходимо предварительно отделять перед подачей раствора на колонку. Это можно сделать как добавлением азотной кислоты, так и добавлением уксусной кислоты. В любом случае выпадающий осадок нитрата свинца будет захватывать изоморфный с ним нитрат радия.

Результаты экспериментов по соосаждению нитрата радия с нитратом свинца из растворов азотной кислоты приведены на рисунке 4.10. Степени осаждения радия и свинца были вычислены по формулам 4.4-4.5.

$$x_{\text{Pb}} = \frac{A_{\text{Pb}}^{\text{исх}} \times m_{\text{алик}} - A_{\text{Pb}}^{\text{алик}} \times m_{\text{p-pa}}^{\text{исх}}}{A_{\text{Pb}}^{\text{исх}} \times m_{\text{алик}} - A_{\text{Pb}}^{\text{алик}} \times m_{\text{Pb}}^{\text{исх}}} \times 100\% \quad (4.4)$$

$$x_{\text{Ra}} = \left(1 - \frac{A_{\text{Ra}}^{\text{алик}} (m_{\text{p-pa}}^{\text{исх}} - x_{\text{Pb}} m_{\text{Pb}}^{\text{исх}})}{m_{\text{алик}} A_{\text{Ra}}^{\text{исх}}} \right) \times 100\% \quad (4.5),$$

где x_{Ra} , x_{Pb} – степени осаждения нитратов радия и свинца, %;

$A_{\text{Pb}}^{\text{исх}}$, $A_{\text{Ra}}^{\text{исх}}$, $A_{\text{Pb}}^{\text{алик}}$, $A_{\text{Ra}}^{\text{алик}}$ – исходная активность изотопов радия (^{226}Ra или ^{223}Ra) и ^{212}Pb в исходном растворе и аликвоте раствора соответственно, Бк (с поправкой на распад);

$m_{\text{p-pa}}^{\text{исх}}$ – масса исходного раствора, г;

$m_{\text{алик}}$ – масса аликвоты, г;

$m_{\text{Pb}}^{\text{исх}}$ – исходная масса нитрата свинца, г.

Эксперименты проводились отдельно как для ^{223}Ra (без носителя), так и для раствора ^{226}Ra с концентрацией ~ 50 мкг/мл. Данные, полученные в результате указанных экспериментов, различались между собой незначительно. Учитывая малый период полураспада ^{212}Pb осадки выдерживались ~ 16 -20 ч. Для того чтобы проверить корректность полученных данных с точки зрения равновесия осадка нитрата свинца с насыщенным раствором, была вычислена массовая доля нитрата свинца в растворе:

$$\omega_{\text{Pb}} = \frac{A_{\text{Pb}}^{\text{аликв}}}{A_{\text{Pb}}^{\text{уд}} \times m_{\text{алик}}} \times 100\% \quad (4.6),$$

где ω_{Pb} – массовая доля нитрата свинца в растворе, масс.%;

$A_{\text{Pb}}^{\text{уд}}$ удельная активность ^{212}Pb в $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, Бк/г (с поправкой на распад);

$A_{\text{Pb}}^{\text{алик}}$ активность ^{212}Pb в аликвоте раствора, Бк (с поправкой на распад);

$m_{\text{алик}}$ – масса аликвоты, г.

Полученные значения сравнивались с ранее полученными данными о растворимости нитрата свинца в растворах $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ при 25 °C (рисунок 4.11).

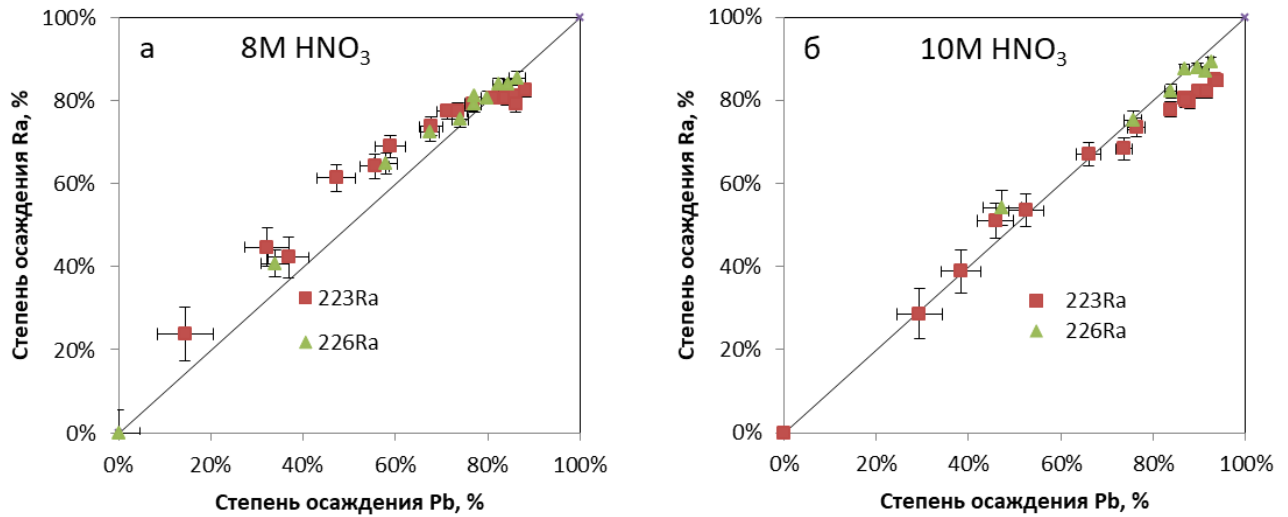


Рисунок 4.10 – Соосаждение нитратов радия и свинца: а – 8 М HNO_3 ; б – 10 М HNO_3

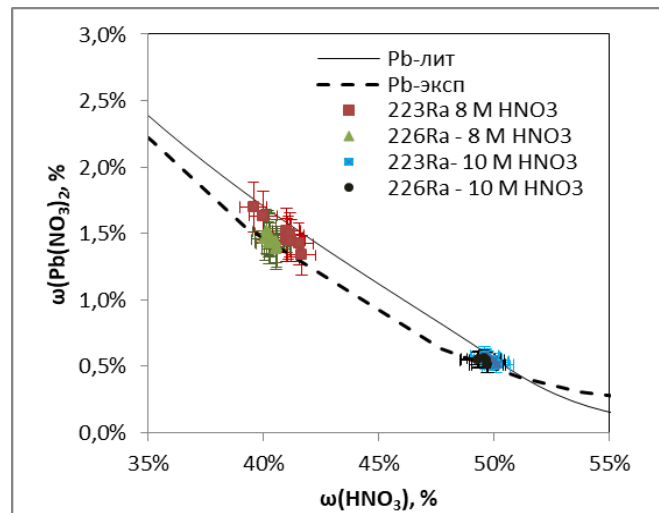


Рисунок 4.11 – Сравнение результатов, полученных в экспериментах по соосаждению нитратов радия и свинца с данными по растворимости нитрата свинца в растворах $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$

При малых степенях осаждения осадки обогащаются радием, а при высокой степени осаждения – свинцом. Вычисленные по формуле (4.7) значения коэффициента сокристаллизации радия и свинца изменяются от 1,6 до 0,4. Указанные значения заметно отличаются от приведенных в литературе [353] коэффициентов сокристаллизации нитрата радия с нитратом свинца (от 1,9 до 2,88) для водных растворов и разбавленной азотной кислоты. Отличия могут быть связаны с тем, что в воде и разбавленных растворах азотной кислоты условия благоприятствуют медленному росту кристаллов и высокой скорости их перекристаллизации. Таким образом, создаются условия для сокристаллизации в равновесных условиях. При осаждении нитратов из растворов с высокой концентрацией азотной кислоты происходит быстрое падение растворимости и образование осадков. В условиях низкой растворимости перекристаллизация выпавшего осадка идет медленно, поэтому возможно в этом эксперименте мы имеем дело с сокристаллизацией в неравновесных условиях, для которой можно применять закон логарифмического распределения. По уравнению Дернера-Хоскинса (4.8) была вычислена постоянная сокристаллизации (рисунок 4.12).

$$D(Ra) = \frac{x/(x_0 - x)}{y/(y_0 - y)} \quad (4.7)$$

$$\lambda(Ra) = \frac{\ln[x_0/(x_0 - x)]}{\ln[y_0/(y_0 - y)]} \quad (4.8),$$

где x – активность ^{223}Ra (или ^{226}Ra) в осадке, Бк;

x_0 – исходная активность ^{223}Ra (или ^{226}Ra), Бк;

y – активность ^{212}Pb в осадке, Бк;

y_0 – исходная активность ^{212}Pb , Бк.

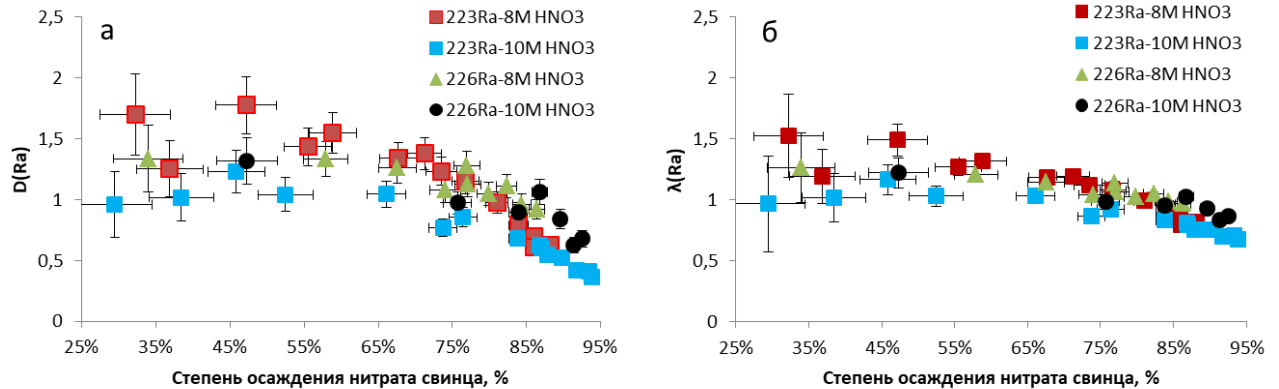


Рисунок 4.12 – Зависимость коэффициента сокристаллизации $D(\text{Ra})$ (а) и постоянной сокристаллизации $\lambda(\text{Ra})$ (б) от степени осаждения нитрата свинца в растворах $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$

Из полученных данных видно, что постоянная кристаллизации $\lambda(\text{Ra})$ при степенях осаждения нитрата свинца до 75 % составляет от 1 до 1,5 и снижается до 0,7-0,9 при увеличении полноты осаждения. Причина этого снижения пока не выяснена.

В экспериментах по соосаждению нитратов радия и свинца из растворов $\text{CH}_3\text{COOH-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ варьировали концентрацию уксусной кислоты (рисунок 4.13А) и массу добавляемого свинца (рисунок 4.13Б).

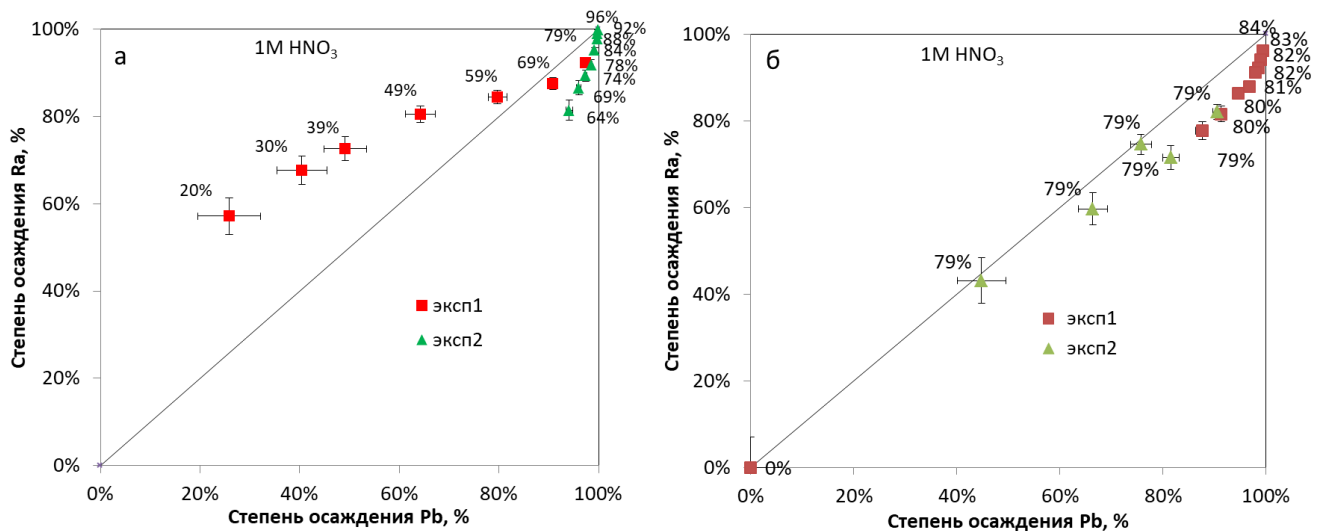


Рисунок 4.13 – Соосаждение нитратов радия и свинца в смесях $\text{CH}_3\text{COOH/HNO}_3\text{/H}_2\text{O}$: а – при постоянной концентрации нитрата свинца; б – при одинаковой доле CH_3COOH (объемной в эксперименте №1 и массовой в эксперименте №2). Подписи на графиках – $\omega(\text{CH}_3\text{COOH})$.

Было отмечено, что при постоянной концентрации уксусной кислоты $D(\text{Ra})$ незначительно уменьшается с ростом степени осаждения. Зависимость от концентрации уксусной кислоты намного более выражена: при увеличении концентрации от 10 до 96 % значение коэффициента сокристаллизации радия и свинца падает от 5,3 до 0,16 (рисунок 4.14А). При этом постоянная

сокристаллизации, вычисленная по уравнению Дернера-Хоскинса, ведет себя похожим образом (рисунок 4.15Б).

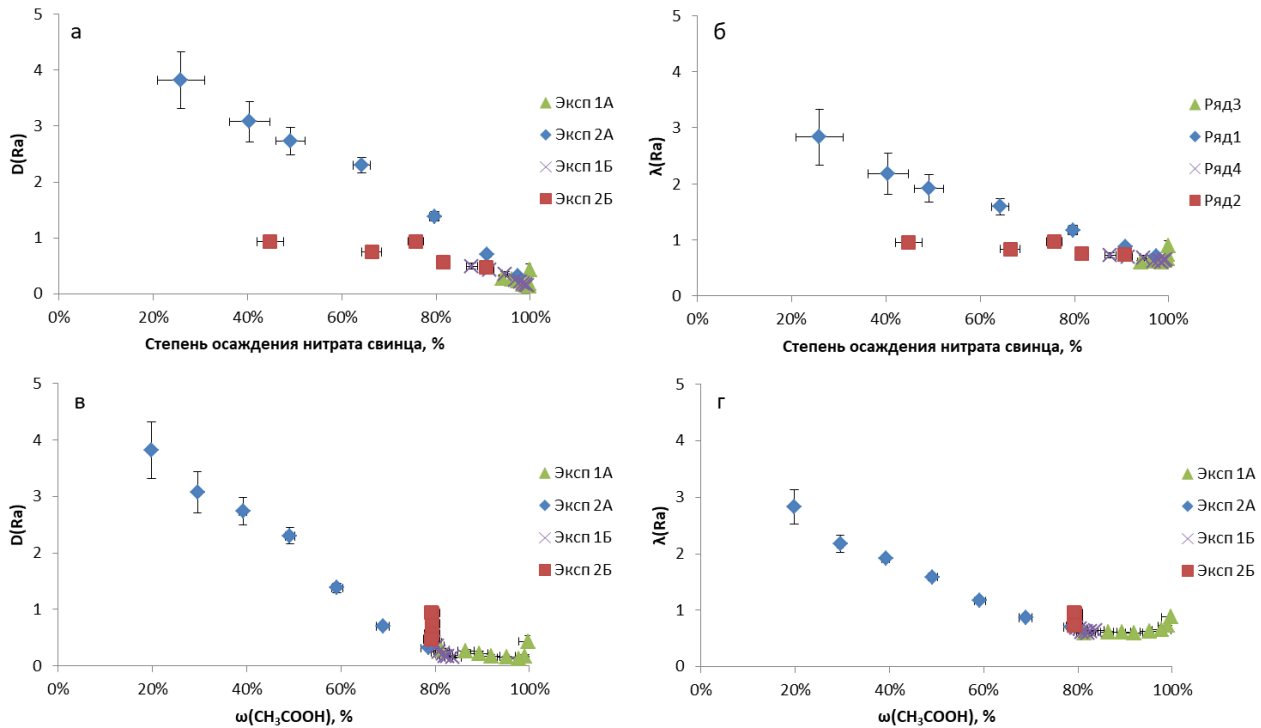
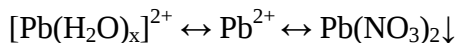
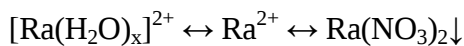


Рисунок 4.14 – Зависимость коэффициента сокристаллизации $D(Ra)$ и постоянной сокристаллизации $\lambda(Ra)$: а,б – от степени осаждения нитрата свинца; в,г – от массовой доли уксусной кислоты. Номера экспериментов соответствуют рисунку 4.13

Причина такого значительного уменьшения коэффициента сокристаллизации при увеличении уксусной кислоты может быть связана с уменьшением концентрации воды. В водных растворах катионы радия и свинца находятся в форме гидратированных ионов, и воду можно рассматривать как комплексообразователь.



Тогда к данной системе применимы закономерности, описанные в работе [381], согласно которым введение комплексообразователя изменяет соотношение равновесных концентраций микро- и макро-компонента в уравнении (4.10) и коэффициент распределения нужно вычислять по формуле (4.11), которая при $[BL] \gg [B]$ и $[B] \ll \beta_{AL}[BL]/\beta_{BL}$ упрощается до (4.12).

$$\frac{x}{y} = D_0 \frac{[A]}{[B]} \quad (4.10)$$

$$D = D_0 \frac{\left(\frac{[BL]}{[B]} + 1\right)}{\left(\frac{\beta_{AL}[BL]}{\beta_{BL}[B]} + 1\right)} \quad (4.11)$$

$$D = D_0 \frac{\beta_{BL}}{\beta_{AL}} \quad (4.12),$$

где x, y – масса микро- и макрокомпонента в осадке,

D_0 – коэффициент сокристаллизации в отсутствии комплексообразователя;

D – коэффициент сокристаллизации в присутствии комплексообразователя L ;

[A], [B] – равновесная концентрация микро- и макрокомпонента в растворе;
 [AL], [BL] – концентрации комплексов микро- и макрокомпонента с лигандом L;
 β_{AL} , β_{BL} – константы устойчивости комплексов для микро- и макрокомпонента.

Т.е. осадок обедняется тем компонентом, который образует более прочный комплекс, в данном случае свинцом, который образует более прочные аква-комплексы. При уменьшении концентрации комплексообразователя происходит обратный процесс, т.е. осадок обедняется радием. Похожий эффект наблюдался в работе [382], где осадок обогащался хлоридом калия и обеднялся хлоридом рубидия при замене водно-ацетонового раствора на этиловый спирт. Сами авторы объясняют изменение коэффициентов сокристаллизации одновременным изменением коэффициентов активности, степени диссоциации и работы переноса микрокомпонента из чистых кристаллов своей фазы в твердый раствор.

Если гипотеза о влиянии аква-комплексов на коэффициент сокристаллизации нитратов радия и свинца верна, тогда аналогичное влияние должна оказывать концентрация азотной кислоты – при ее увеличении степень гидратации ионов Pb^{2+} должна уменьшаться, следовательно, осадок должен обогащаться нитратом свинца, что приведет к уменьшению $D(Ra)$. Проведенный эксперимент, в котором при близкой степени осаждения нитрата свинца (35-50 %) варьировалась $C(HNO_3)$, подтвердил данное предположение. Как $D(Ra)$, так и $\lambda(Ra)$ монотонно убывают с ростом концентрации азотной кислоты (рисунок 4.15).

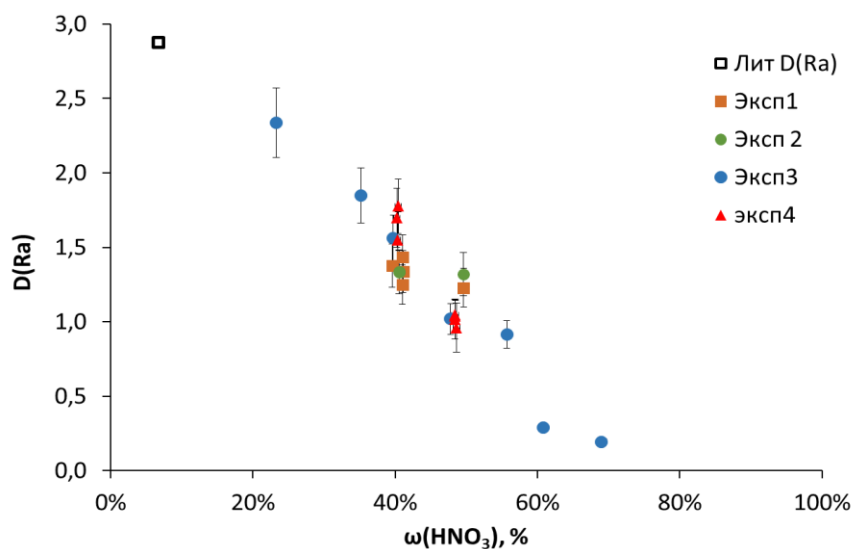


Рисунок 4.15 – Зависимость коэффициента сокристаллизации $D(Ra)$ и постоянной сокристаллизации $\lambda(Ra)$ от концентрации азотной кислоты. Литературные данные взяты из [353]

4.4 Поведение нитратов As, Th, Cr, Fe, Co, Ni при осаждении нитрата свинца

4.4.1 Захват примесей As, Th, Cr, Fe, Co выпадающим осадком нитрата свинца

Растворы облученного материала нитратов свинца и радия содержат целевые радионуклиды ^{227}As , $^{228,229}Th$ и значительные количества примесей: солей хрома, железа, никеля, кобальта, марганца, являющихся продуктами коррозии оболочки из нержавеющей стали. Указанные компоненты могут захватываться выпадающим осадком. В случае их значительного

количества в осадке может потребоваться повторная очистка радия перед регенерацией мишени. В случае захвата актиния и тория это помимо прочего может снизить химический выход целевых радионуклидов.

На рисунке 4.16 приведены результаты экспериментов по определению содержания Ac, Th, Cr, Fe, Co в осадках нитрата свинца, образующихся при различной концентрации азотной кислоты. Для каждого компонента его захват осадком в данных условиях находился в интервале от 0,3 до 2 %. Не было получено ярко выраженной зависимости от концентрации азотной кислоты. Большой разброс данных свидетельствует о том, что содержание примесей в осадке определяется большим количеством случайных факторов: скоростью добавления реагентов, интенсивностью перемешивания, скоростью фильтрации, "качеством" промывки осадка. Аналогичная картина наблюдалась и для осаждения в растворах $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}$, но захват осадком достигал 5 %. Это может быть связано с тем, что в уксусной кислоте образуется более мелкий осадок. Поэтому с точки зрения практического применения лучше проводить осаждение радия и свинца из растворов $\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}$.

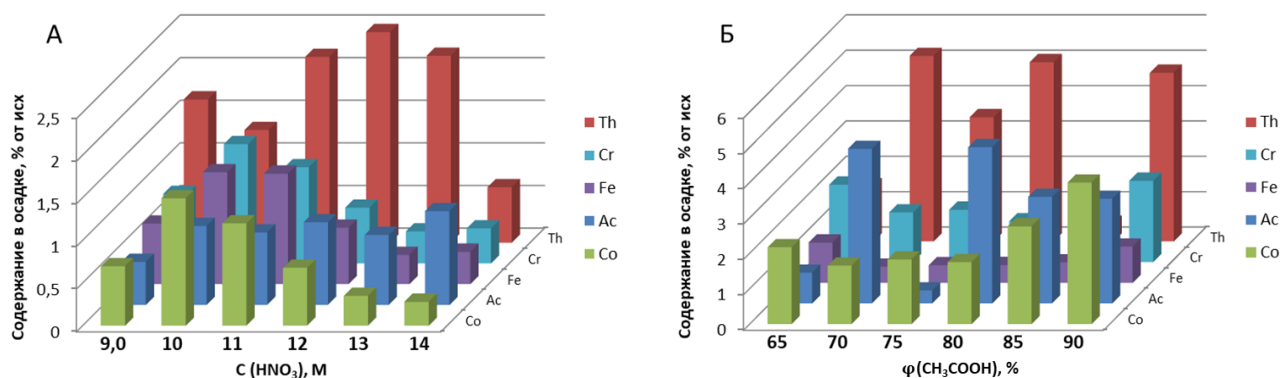


Рисунок 4.16 – Захват примесей Ac, Th, Cr, Fe, Co осадками нитрата свинца: при добавлении HNO_3 (А), CH_3COOH (Б)

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют, что степень захвата примесей при осаждении концентрированной азотной кислотой ниже, чем при осаждении смесью уксусной и азотной кислот. Для каждого компонента его захват осадком для азотной кислоты находился в интервале 0,3 - 2 % против 0,5 - 5 % для смеси кислот.

4.4.2 Соосаждение нитратов бария и радия с нитратом свинца в циклическом процессе упаривания – добавления конц. азотной кислоты

Основная причина захвата примесей осадком выпадающего нитрата свинца – его быстрое образование, что приводит к выпадению мелкокристаллического осадка. Такие осадки способны захватывать часть раствора за счет окклюзии и плохо промываются. Кроме того, мелкие осадки оказывают большее гидравлическое сопротивление при фильтрации через погружные фильтры.

Если кристаллизацию проводить упариванием части раствора при температуре близкой к температуре кипения, происходит медленное повышение концентрации азотной кислоты (пока концентрация не достигнет азеотропной), и как следствие образование крупных кристаллов нитрата свинца. Но для достижения азеотропной концентрации азотной кислоты необходимо

упарить большую часть раствора. Это приведет или к очень низкому соотношению объема раствора к объему осадка или к необходимости упаривать растворы большого объема. Первое может привести к снижению эффективности отделения радия от актиния и тория, второе неудобно с технологической точки (ограничены объем и масса технологического оборудования). В рамках данной работы было предложено чередовать упаривание на 1/3 от изначального объема и разбавление раствора до начального объема 15,6 М HNO_3 .

В этом случае концентрация азотной кислоты медленно повышается от цикла к циклу (рисунок 4.17). Начиная с 4го цикла концентрация азотной кислоты и содержание радия и свинца выходит на равновесный уровень. Также медленно падает растворимость нитратов радия и свинца, что приводит к образованию крупнокристаллического осадка.

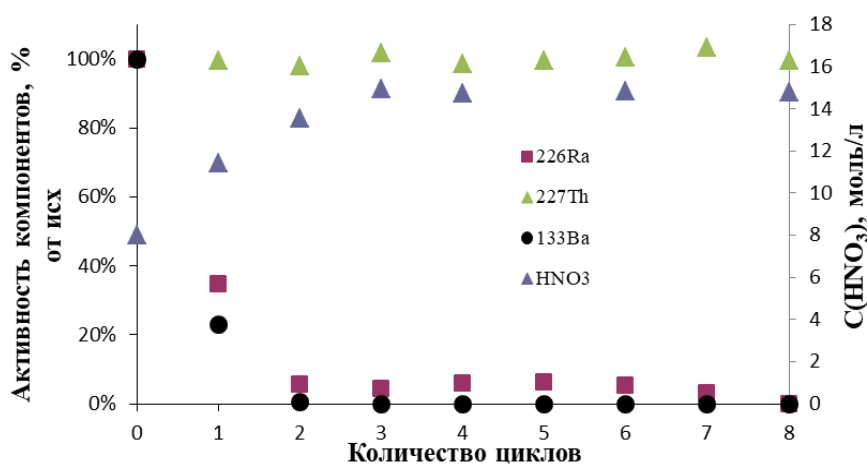


Рисунок 4.17 – Соосаждение бария (как имитатор радия), радия, тория с нитратом свинца при циклическом упаривании раствора

На рисунке 4.18 приведены изображения осадков нитрата свинца, полученного различными методами: осаждение при добавлении HNO_3 , осаждение при добавлении CH_3COOH и осаждение в циклическом процессе упаривания – добавления конц. азотной кислоты. Все фотографии сделаны при помощи сканирующего электронного микроскопа Phenom XL G2.

Полученный в циклическом процессе осадок имеет крупные кристаллы округлой формы с линейными размерами 30-100 мкм. Это приводит к тому, что такие осадки легко отделяются фильтрацией через погружные фильтры с размером пор 16 мкм и почти не захватывают примесей из раствора. Потери радия за счет неполного соосаждения составляют ~3,5 %, что меньше, чем при обычном добавлении 16 М HNO_3 к растворам нитрата свинца. Коэффициент сокристаллизации по Хлопину после 5 циклов в горячем растворе составляет 1,37 и снижается до 1,24 при охлаждении смеси до 25 °С. Степень захвата актиния, тория и продуктов коррозии нержавеющей стали осадком составляет 0,06-0,15 % (рисунок 4.19), что на порядок меньше, чем при обычном осаждении нитратов из растворов азотной кислоты.

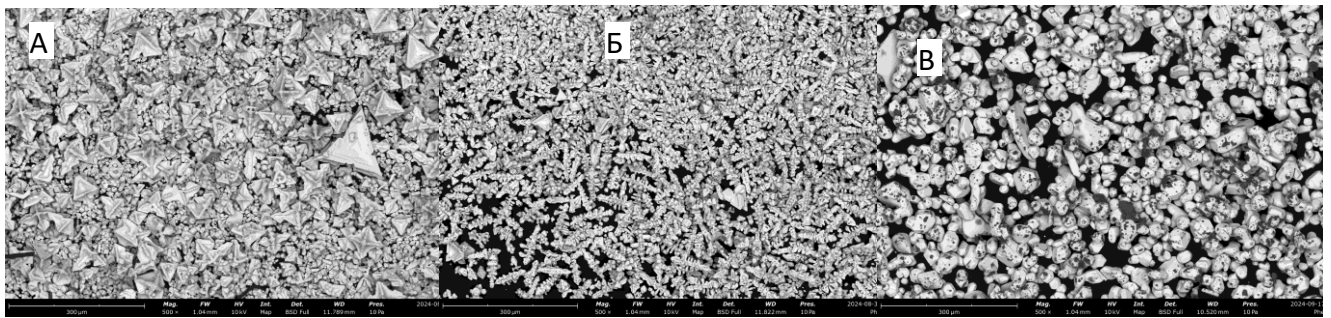


Рисунок. 4.18 – Изображения, полученные методом растровой электронной микроскопии, осадков $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, осажденного из 14 М HNO_3 (А), из смеси 80 об. % CH_3COOH -1М HNO_3 (Б), в циклическом процессе упаривания – добавления конц. азотной кислоты (после 4го цикла) (В)

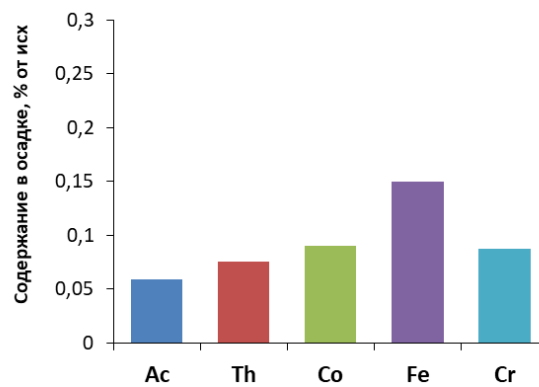


Рисунок 4.19 – Захват примесей Ac, Th, Cr, Fe, Co осадком нитрата свинца в циклическом процессе упаривания-добавления азотной кислоты (после 5го цикла)

5 Анионообменное разделение радия, актиния и тория

5.1 Анионообменное разделение радия, актиния и тория в системе $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$

5.1.1 Коэффициенты распределения компонентов между анионообменной смолой и растворами $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ в статическом режиме

В первом эксперименте изучалось время установления равновесия между раствором азотной кислоты и смолой BioRad AG 1x8 в NO_3^- форме и вычисляли коэффициент распределения тория между твердой и жидкой фазой:

$$Kd = \frac{A_{\Sigma} - A_{\text{в}}}{A_{\text{в}}} \cdot \frac{V_{\text{в}}}{m_{\text{сорб}}} \quad (5.1),$$

где Kd – коэффициент распределения, мл/г

A_{Σ} – текущая суммарная активность ^{227}Th в пробирке со смолой (за вычетом всех отобранных до этого аликвот), Бк (с поправкой на распад);

$V_{\text{в}}$ – текущий объем водной фазы (за вычетом всех отобранных до этого аликвот), см^3 ;

$A_{\text{в}}$ – активность ^{227}Th в водной фазе, Бк (с поправкой на распад);

$m_{\text{сорб}}$ – масс смолы, г.

Полученные данные представлены на рисунке 5.1. Как видно из рисунка, равновесие для смолы BioRad AG-1x8 устанавливается ~ за 4 ч и соответствует коэффициентам распределения 350 ± 40 . Это значение хорошо согласуется с литературными данными [259]. Во всех последующих экспериментах время выдержки составляло не менее 4 ч.

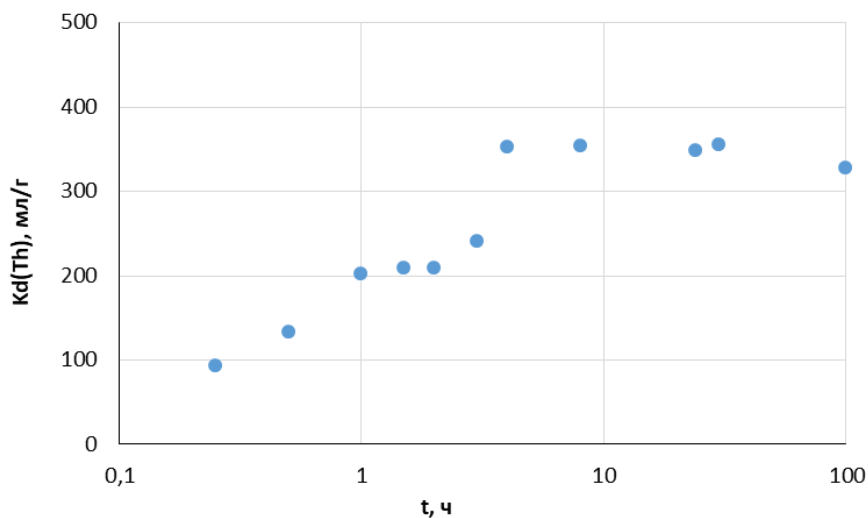


Рисунок 5.1 – Кинетика извлечения тория анионообменной смолой BioRad AG 1x8 (NO_3^-) 100-200 меш из раствора 7 М HNO_3 .

В последующих экспериментах определяли зависимость коэффициента распределения тория от концентрации азотной кислоты. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [259] (рисунок 5.2). Как было упомянуто в литературном обзоре, максимальные значения Kd приходятся на область с максимальной концентрацией $[\text{NO}_3^-]$ в растворе (при $C(\text{HNO}_3) = 9 \text{ М}$). Незначительное несовпадение максимумов можно объяснить конкуренцией нитратных комплексов тория за емкость смолы с нитрат анионами. В аналогичных

условиях были проведены эксперименты с использованием ^{228}Ac и ^{223}Ra . Коэффициенты распределения актиния и радия пренебрежимо малы во всем исследованном диапазоне, что тоже хорошо соответствует литературным данным.

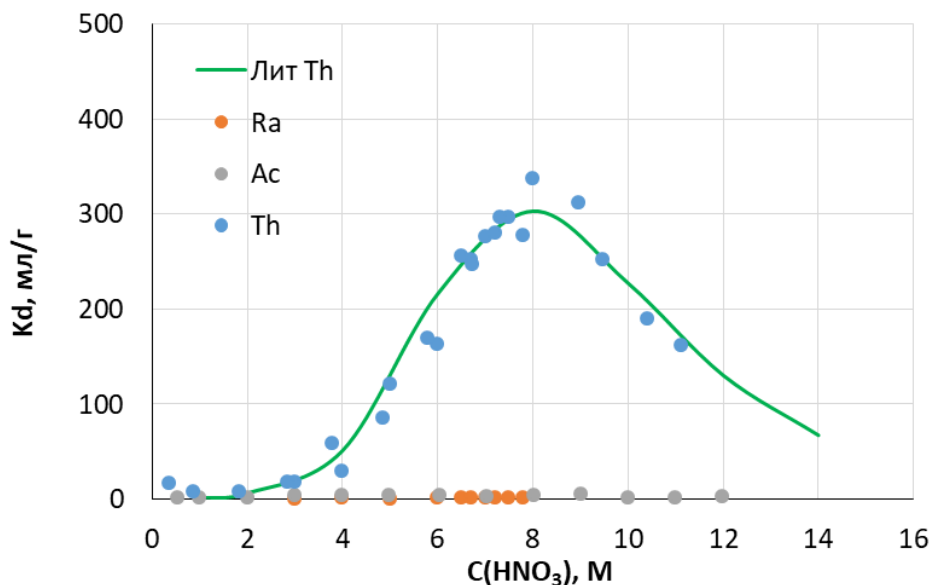


Рисунок 5.2 – Коэффициенты распределения ^{227}Th , ^{223}Ra и ^{228}Ac между анионитом BioRad AG 1x8 и водными растворами азотной кислоты. Литературные данные из [259].

Использование радионуклидов, в частности ^{227}Th без носителя, может создавать определенные проблемы, связанные с его сорбцией на посуде и фильтрах. Поэтому был проведен эксперимент, в котором варьировали концентрацию изотопного носителя, в качестве которого использовался раствор $^{232}\text{Th}(\text{NO}_3)_4$. Результаты представлены на рисунке 5.3. Коэффициент распределения незначительно снижается при увеличении концентрации носителя. В последующих экспериментах использовалась добавка ^{232}Th ($\sim 0,25$ мкг) к препарату ^{227}Th в качестве носителя во избежание потерь за счет сорбции на стенках посуды. Для экспериментов с актинием и радием использование соответствующих долгоживущих изотопов ^{227}Ac и ^{226}Ra слишком осложнило бы экспериментальные методики, поэтому для них использовали неизотопные носители – $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

В растворах облученного радия, полученных из радиевых мишеней, в качестве макрокомпонента присутствует нитрат свинца (II). Поэтому была проведена отдельная серия экспериментов, в ходе которой было показано, что при концентрации до 10 г/л нитрат свинца (II) не влияет на коэффициенты распределения радия, актиния и тория (рисунок 5.4). Более высокие концентрации нитрата свинца не исследовались в связи с риском образования осадков в фазе смолы.

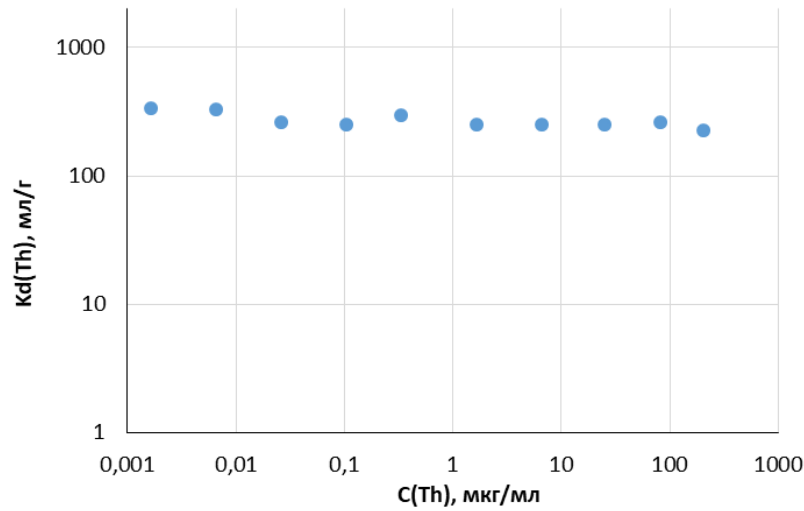


Рисунок 5.3 — Коэффициенты распределения ^{227}Th между анионитом BioRad AG 1x8 и водными растворами азотной кислоты в зависимости от концентрации носителя

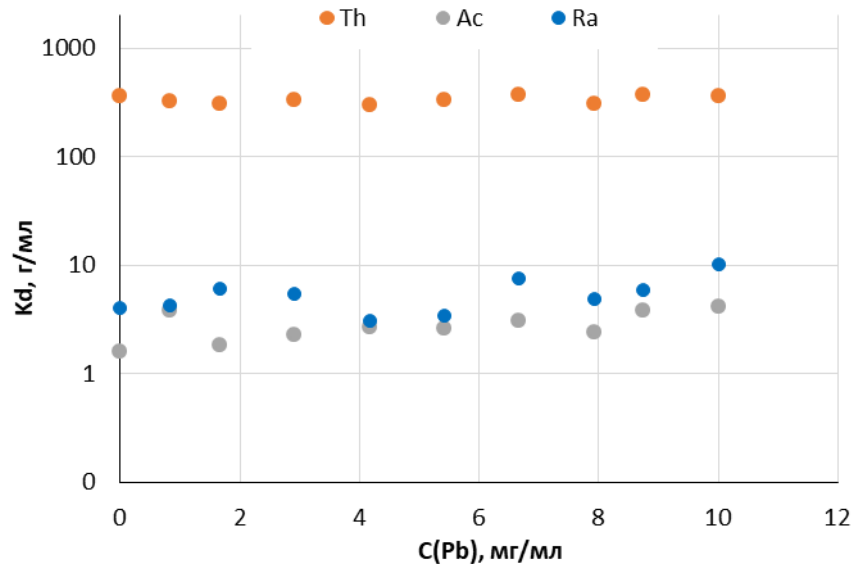


Рисунок 5.4 – Коэффициенты распределения ^{227}Th , ^{223}Ra и ^{228}Ac между анионитом BioRad AG 1x8 и водными растворами нитрата свинца (II) в 8 М HNO_3

5.1.2 Анионообменное отделение тория от радия и актиния в системе $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ в динамическом режиме на колонках с анионитом BioRad AG1x8

^{228}Th и ^{229}Th , содержащиеся в растворе облученного материала, являются ценными компонентами и их потери, которые могут возникнуть при проскоке тория при сорбции на анионит, нужно минимизировать. При этом важно обеспечить достаточную промывку хроматографической колонки для удаления слабо сорбируемых компонентов.

Для определения допустимого объема промывки при отделении тория от радия/актиния на анионите были проведены эксперименты по определению величины проскока тория. Полученные кривые элюирования ^{227}Th представлены на рисунке 5.5.

В экспериментах без носителя в первых колоночных объемах наблюдался проскок от 0,1 до 0,5 % от активности тория, после чего последующий рост активности тория в промывном

растворе начинался после 20-30 к.о. Это может быть связано с наличием тория в химической форме, отличной от анионных комплексов (гидролизные формы, сорбированный на коллоидных частицах и т.п.). В случае тория с носителем такого эффекта не наблюдалось. После определенного объема, различного для каждой концентрации азотной кислоты, количество проскочившего в промывной раствор тория увеличивалось монотонно. К концу каждого эксперимента проскок тория с носителем был многократно больше проскока тория без носителя. Наименьшая величина проскока наблюдалась при использовании азотной кислоты с концентрацией $8 \div 8,5$ М. В этих условиях следы тория начали появляться в промывном растворе только после 10го колоночного объема. Поэтому для процесса отделения тория от радия/актиния следует ограничить количество промывного раствора - не более 10 колоночных объемов.

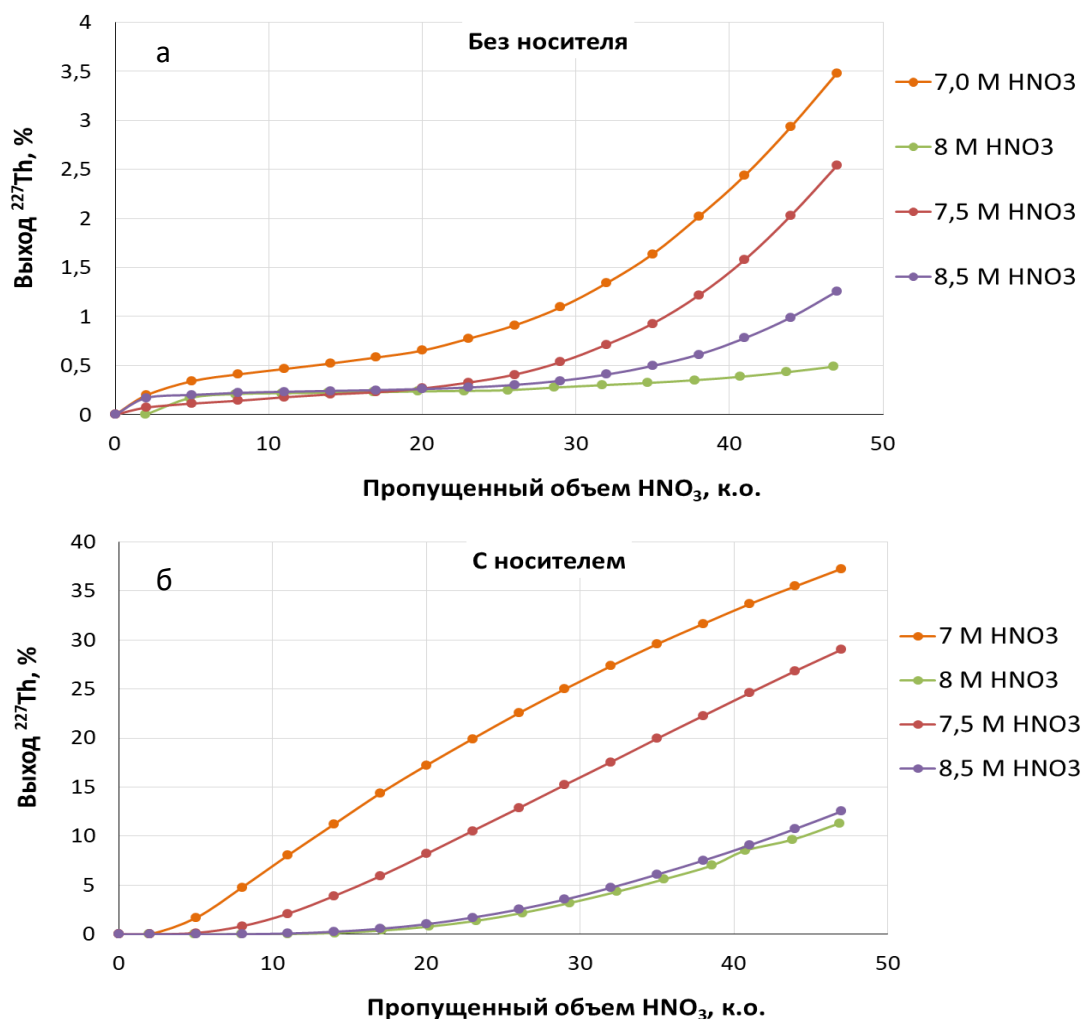


Рисунок 5.5 – Проскок тория (нарастающим итогом) через колонки с анионитом BioRad AG50x8 100-200 меш (NO₃): а – ²²⁷Th без носителя; б – ²²⁷Th + 10 мг ²³²Th на 1 см³ смолы

Потери тория могут возникнуть вследствие неполного элюирования с колонки. Имеющийся опыт радиохимических переработок говорит о том, что иногда элюирование тория с анионита разбавленными растворами азотной кислоты при комнатной температуре требует больших объемов (более 15 к.о.) элюента.

Была проведена серия экспериментов по поиску более эффективных растворов для элюирования тория. Через колонки, содержащие по 1 см³ анионита BioRad AG1x8 100-200 меш

(NO₃⁻), пропускали по 5 мл раствора, содержащего 10 мг ²³²Th, меченного ²²⁷Th в 8 М HNO₃. Колонки промывали 5 мл 8 М HNO₃ для удаления ²²³Ra.

В качестве возможных составов элюирующих растворов тестировали:

- HNO₃ с концентрацией от 0,1 до 1 М
- HCl с концентрацией от 0,5 до 1 М;
- ацетатно-аммиачный буферный раствор с концентрацией от 0,1 до 4 М и pH от 3,5 до 5.

В случае элюирования 0,5 М HNO₃ проводили 2 эксперимента: с нагреванием колонки до 90°C и без нагревания. Элюаты собирали фракциями, в каждой из которых измеряли содержание ²²⁷Th методом гамма-спектрометрии. Результаты представлены на рисунке 5.6 и в таблице 5.1.

Согласно полученным экспериментальным данным 1 М HCl позволяет количественно удалить торий из колонки в первых 10 к.о. Существенным недостатком этого метода является коррозия дорогостоящего защитного оборудования от паров соляной кислоты. Использование в качестве элюента 0,5 М HNO₃ намного менее эффективно, так как за первые 10 к.о. элюируется только 93 % тория. Снижение концентрации азотной кислоты до 0,1 М увеличивает степень извлечения тория в 10 к.о. до 97 %. Дальнейшее снижение концентрации кислоты может привести к гидролизу солей тория. Для количественного элюирования тория 0,1 М HNO₃ необходимо увеличить объем элюента минимум в 2 раза, т.е. до 20 к.о. В реальном технологическом процессе при использовании колонок объемом 50 см³, это приведет к необходимости пропустить через колонку и упарить (с улавливанием паров) дополнительные 500 мл раствора. Исходя из имеющегося опыта проведения подобных технологических процессов на это потребуется дополнительно 10-16 ч времени.

Известно, что в ряде случаев нагревание позволяет более эффективно проводить технологические процессы. При использовании колонки с водяной рубашкой, подключенной к термостату (Твн = 90 °С) была достигнута степень извлечения тория 99,9 % в первых 10 к.о. 0,5 М HNO₃. Данный способ можно использовать в технологическом процессе, но потребуется разработка нестандартного технологического оборудования для поддержания заданной температуры колонок.

Альтернативным решением, позволяющим сократить время технологического процесса является использование в качестве элюента ацетатно-аммиачного буферного раствора (раствор CH₃COOH + CH₃COONH₄). С одной стороны ацетат аммония образует комплексы с торием, не давая ему гидролизаться в слабокислой среде, с другой стороны в этих условиях торий не удерживается анионитом. При упаривании буферного раствора выделяются пары уксусной кислоты и аммиака, которые намного менее коррозионно активны, чем пары соляной кислоты. Для улавливания указанных паров можно использовать емкость с дистиллированной водой. Проведенные эксперименты показали, что торий количественно смывается первыми 10 к.о. 1 М ацетатно-аммиачного буферного раствора с pH=4,5. Увеличение концентрации буферного раствора до 4 М позволяет сократить объем элюата до 5 колоночных объемов. Уменьшение концентрации до 0,2 М снижает скорость десорбции и для количественного элюирования

требуется около 20 колоночных объемов. Варьирование pH буферного раствора показало, что наибольшей эффективностью обладает раствор с pH=4,0.

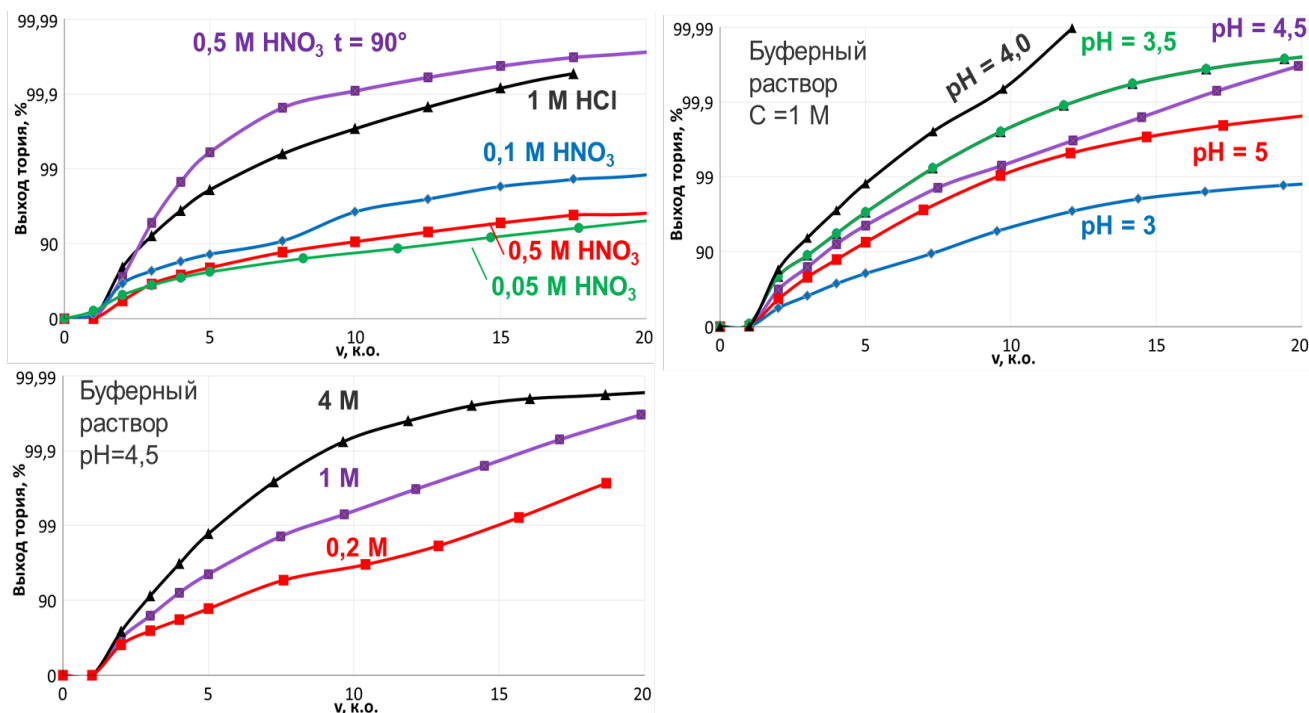


Рисунок 5.6 – Элюирование тория из колонок с анионитом BioRad AG50x8 100-200 меш (NO_3^-): а – неорганическими кислотами; б,в – ацетатно-аммиачным буферным раствором

После каждого эксперимента анионит извлекали из колонок и определяли активность ^{227}Th , оставшегося в смоле¹. Во всех случаях активность ^{227}Th , оставшегося в смоле, не превышала 0,01 % от взятой в работу.

Таблица 5.1 – Остатки тория на колонках с анионитом BioRad AG 1x8

Элюент	Остаток Th (% от исх.) на колонке, после пропускания				
	5 к.о. элюента	10 к.о. элюента	20 к.о. элюента	30 к.о. элюента	10 к.о. 1M HCl
0,5 M HNO_3 при 25°C	20,77	9,34	4,12	2,64	$9,2 \cdot 10^{-5}$
0,5 M HNO_3 при 90°C	0,60	0,090	0,032	0,021	$1,2 \cdot 10^{-5}$
0,1 M HNO_3	13,75	3,73	1,37	0,82	$6,9 \cdot 10^{-3}$
0,05 M HNO_3	23,7	13	5,1	1,65	0,45
1 M HCl	1,91	0,30	0,063	0,037	$9,4 \cdot 10^{-3}$
0,2 M буферный раствор с pH=4,5	12,93	3,34	0,293	0,12	0,018
1 M буферный раствор с pH=5,0	7,48	0,97	0,16	0,083	$\leq 7,8 \cdot 10^{-4}$
1 M буферный раствор с pH=4,5	4,46	0,71	$\leq 0,019$	0,033	$8,1 \cdot 10^{-4}$
1 M буферный раствор с pH=4,0	1,25	0,09	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$\leq 0,0129$	$\leq 8,5 \cdot 10^{-4}$
1 M буферный раствор с pH=3,5	2,99	0,24	0,013	$\leq 0,015$	$\leq 1,4 \cdot 10^{-3}$
1 M буферный раствор с pH=3,0	19,57	5,31	1,30	0,81	0,18
4 M буферный раствор с pH=4,5	1,27	0,058	$\leq 0,019$	$\leq 9,2 \cdot 10^{-3}$	$\leq 6,1 \cdot 10^{-4}$

¹ В отдельном эксперименте с был показано, что дополнительная систематическая погрешность возникающая за счет изменения геометрии и плотности счетного образца при измерении активности радионуклидов в анионообменной смоле не превышает 0,75 %.

Таким образом, для элюирования тория из колонок с анионообменной смолой BioRad AG 1x8, рекомендовано использовать ацетатно-аммиачный буферный раствор с концентрацией 0,5-4 М и pH в диапазоне pH 3,5-4,5.

5.2 Анионообменное разделение радия, актиния и тория в системе $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{COOH}$

5.2.1 Коэффициенты распределения компонентов между анионообменной смолой и растворами $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{COOH}$ в статическом режиме

Для разработки методики взаимного разделения радия, актиния и тория на анионите в среде $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ были проведены эксперименты по определению коэффициентов распределения указанных нуклидов между анионитом и раствором.

Перед проведением основной серии экспериментов определили время, необходимое для установления равновесия между смолой и растворами $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{COOH}$ для двух разных концентраций уксусной кислоты – 80 и 90 об. %. Эксперимент проводили аналогично п. 5.1.1. Пробирки перемешивали на шейкере при 25 °С, периодически проводя центрифугирование для отделения смолы от раствора и отбирая аликвоты для определения объемной активности ^{225}Ac . Результаты представлены на рисунке 5.7.

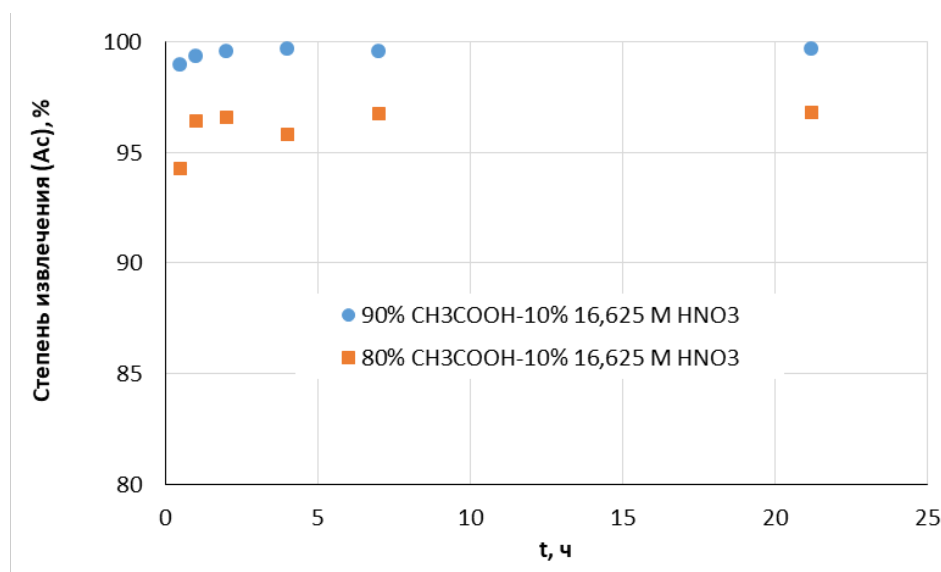


Рисунок 5.7 – Кинетика извлечения ^{225}Ac анионитом BioRad AG1x8 из растворов $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{HNO}_3$

Согласно полученным экспериментальным данным равновесие между анионообменной смолой и раствором наступает менее чем за 4 часа. Поэтому во всех дальнейших статических экспериментах время контакта фаз составляло не менее 4 часов.

Для поиска приемлемых условий разделения радия, актиния и тория на анионите BioRad AG1x8 в аналогичных условиях были проведены эксперименты, в которых варьировали концентрацию азотной кислоты, добавляемую к ледяной уксусной кислоте трех разных концентраций 70, 80 и 90 об. %. Результаты представлены на рисунках 5.8 и 5.9.

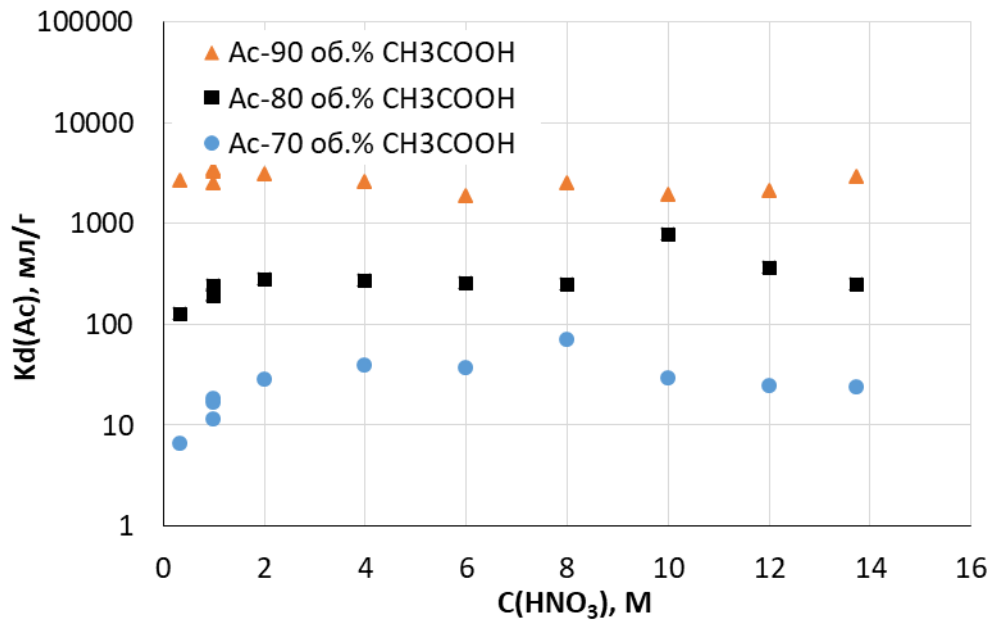


Рисунок 5.8 – Зависимость значения коэффициента распределения ^{225}Ac на сорбенте BioRad AG1x8 от концентрации HNO_3

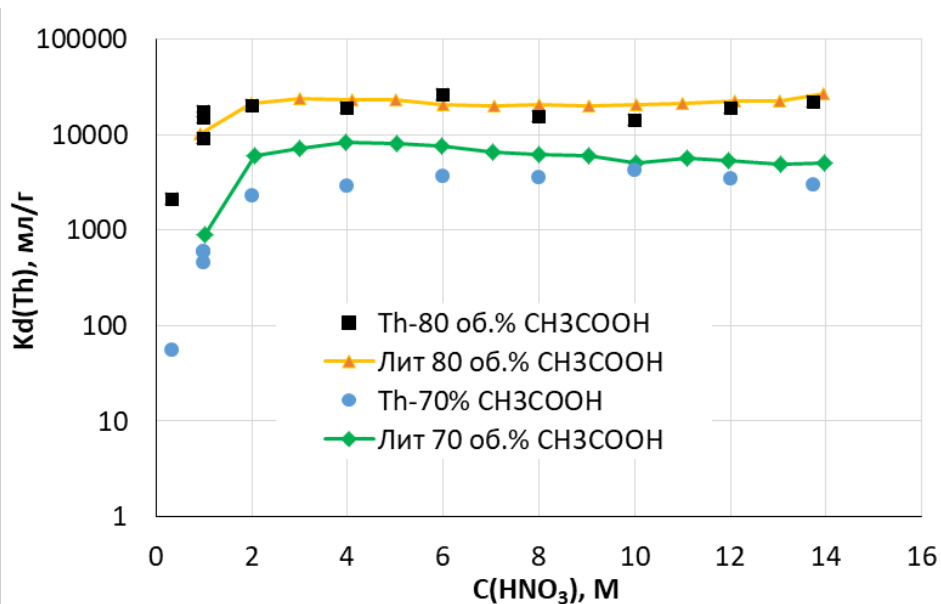
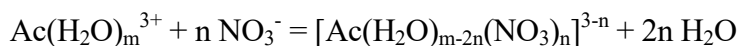
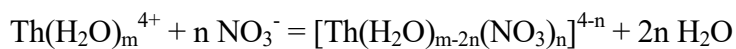


Рисунок 5.9 – Зависимость значения коэффициента распределения ^{227}Th на сорбенте BioRad AG1x8 от концентрации HNO_3 . Литературные данные из работы [291].

Как в случае актиния, так и в случае тория в графиках зависимости K_d от концентрации азотной кислоты отсутствует ярко-выраженный максимум. После начального растущего участка, значения K_d выходят на "плато". При этом начальный участок сокращается, а абсолютная высота "плато" увеличивается при увеличении содержания уксусной кислоты.

Процессы образования комплексов актиния и тория можно описать уравнениями:



В растворах уксусной кислоты равновесие обоих процессов смещается вправо как за счет уменьшения концентрации воды, так и по причине усиления межмолекулярного взаимодействия при понижении диэлектрической проницаемости раствора ϵ .

На примере актиния, коэффициент распределения зависит от концентрации нитрат-аниона следующим образом (5.2):

$$Kd = \frac{C_{Ac}^{орг}}{C_{Ac}^{р-р}} = \frac{[Ac^{3+}]_{орг} + [Ac(NO_3)_2^{2+}]_{орг} + [Ac(NO_3)_2^+]_{орг} + [Ac(NO_3)_3^0]_{орг} + [Ac(NO_3)_4^-]_{орг}}{[Ac^{3+}] + [Ac(NO_3)_2^{2+}] + [Ac(NO_3)_2^+] + [Ac(NO_3)_3^0] + [Ac(NO_3)_4^-]} = (5.2),$$

$$= \frac{[Ac^{3+}]_{орг} \times (1 + \beta''_1 [NO_3^-]_{орг} + \beta''_2 [NO_3^-]_{орг}^2 + \beta''_3 [NO_3^-]_{орг}^3 + \beta''_4 [NO_3^-]_{орг}^4)}{[Ac^{3+}] \times (1 + \beta'_1 [NO_3^-] + \beta'_2 [NO_3^-]^2 + \beta'_3 [NO_3^-]^3 + \beta'_4 [NO_3^-]^4)}$$

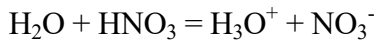
где Kd – коэффициент распределения Ac , мл/г;

β'_n и β''_n – условные константы образования комплексов в растворе и ионообменной смоле;

$[X]$ – равновесные концентрации в растворе, М;

$[X]_{орг}$ – равновесные концентрации в ионообменной смоле, моль/кг.

При этом концентрация нитрат-аниона в растворе определяется диссоциацией азотной кислоты.



В концентрированных растворах уксусной кислоты степень диссоциации азотной кислоты незначительна [383]. Это связано как с низкой концентрацией воды, так и с пониженным значением диэлектрической проницаемости раствора. Исходная концентрация нитрат-аниона в ионообменной смоле складывается из двух слагаемых: противоионов к заряженным группам $R-N(CH_3)_3^+$ и ионам NO_3^- , поступающим из раствора благодаря эффекту Гиббса — Доннана [384]. Количество поступающих ионов зависит от набухания смолы, концентрации азотной кислоты и степени ее диссоциации.

$$[NO_3^-]_{орг} = [R-N(CH_3)_3^+]_{орг} + \Delta[NO_3^-] \quad (5.3),$$

где $\Delta[NO_3^-]$ – дополнительная концентрация NO_3^- , создаваемая в смоле по эффекту Гиббса — Доннана, моль/кг.

При высоких концентрациях уксусной кислоты термодинамически выгодно существование актиния в виде незаряженных комплексов, поэтому диссоциацией исходного нитрата актиния можно пренебречь. Кроме того, если считать зерна смолы незаряженными, тогда по уравнению Доннана отношение концентраций $Ac(NO_3)_3^0$ в растворе и смоле обратно пропорционально их коэффициентам активности в соответствующих средах. С учетом этого выражение (5.2) можно упростить до (5.4). При этом концентрация $[NO_3^-]$ в растворе мала при любых концентрациях азотной кислоты, следовательно, добавкой $\Delta[NO_3^-]$ можно пренебречь. Если общее количество актиния мало по сравнению с емкостью смолы, тогда $[NO_3^-]_{орг}$ определяется только концентрацией групп $[R-N(CH_3)_3^+]_{орг}$, а коэффициент распределения перестает зависеть от концентрации азотной кислоты (5.5)

$$Kd = \frac{[Ac(NO_3)_3^0]_{орг} + [Ac(NO_3)_4^-]_{орг}}{[Ac(NO_3)_3^0] + [Ac(NO_3)_4^-]} = \frac{[Ac(NO_3)_3^0]_{орг} \times (1 + \alpha''_4 [NO_3^-]_{орг})}{[Ac(NO_3)_3^0] \times (1 + \alpha'_4 [NO_3^-])} = \frac{\gamma (1 + \alpha''_4 [NO_3^-]_{орг})}{\gamma' (1 + \alpha'_4 [NO_3^-])} \quad (5.4)$$

$$Kd = \frac{\gamma}{\gamma'} (1 + \alpha''_4 [R - N(CH_3)_3^+]_{орг}) \quad (5.5),$$

где Kd – коэффициент распределения Ас, мл/г;

α'_n и α''_n – условные константы образования комплексов в растворе и ионообменной смоле;

$[X]$ – равновесные концентрации в растворе, М;

$[X]_{орг}$ – равновесные концентрации в ионообменной смоле, моль/кг;

γ и γ' – коэффициенты активности $Ac(NO_3)_3^0$ в растворе и ионообменной смоле.

Абсолютные значения Kd для актиния в 70-80 % CH_3COOH ниже, чем для тория, коэффициенты распределения которого в 80 % CH_3COOH составляли $\sim 2 \cdot 10^4$. Напрямую коэффициенты распределения тория в растворах с 90 % объемной долей CH_3COOH не получилось надежно определить по причине сложностей измерения низких активностей ^{227}Th на фоне ^{223}Ra , успевающего накопиться из ^{227}Th за время эксперимента. После химического выделения тория из водной фазы было определено, что $Kd(Th) \geq 6,9 \cdot 10^5$ (в 90 % CH_3COOH -10 % 1 М HNO_3).

Эксперименты показали, что и радий, и барий имеют крайне низкие значения коэффициентов распределения в 90 % CH_3COOH вне зависимости от концентрации азотной кислоты (рисунок 5.10) и в указанных условиях могут быть легко отделены как от актиния, так и от тория. Полученные значения коэффициента распределения радия в 90 % уксусной кислоте значительно ниже значений, полученных в работе [287] для смесей метанола и азотной кислоты аналогичных концентраций, что не позволит проводить его сорбцию на смоле с целью очистки от продуктов коррозии облученной нержавеющей стали (нитраты Fe, Cr, Ni, Co, Mn). Было принято решение не проводить эксперименты по измерению коэффициентов распределения бария и радия для более низких концентраций уксусной кислоты в статическом режиме, так как применяемая методика не предназначена для измерения низких коэффициентов распределения (ниже 10).

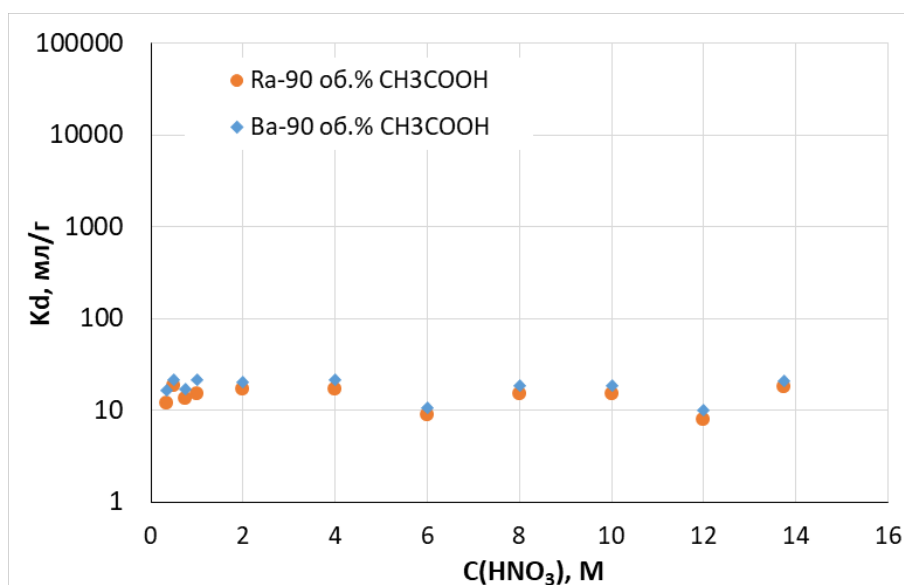


Рисунок 5.10 – Зависимость значения коэффициента распределения ^{223}Ra и ^{133}Ba на сорбенте BioRad AG1x8 от концентрации HNO_3

Было обнаружено, что свинец тоже может сорбироваться на анионите из смесей уксусной и азотной кислот (рисунок 5.11). Также как для актиния и тория, коэффициент распределения для

свинца практически не зависит от концентрации азотной кислоты в широком диапазоне концентраций, что свидетельствует о его извлечении анионитом в виде нейтральных комплексов $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2^0$. С ростом концентрации уксусной кислоты $K_d(\text{Pb})$ растет медленнее, чем для Ас. Теоретически возможно их взаимное разделение данным методом в условиях, когда $K_d(\text{Ac}) < K_d(\text{Pb})$ с использованием колонок с большим соотношением высоты к диаметру, но это не входило в задачи данной работы.

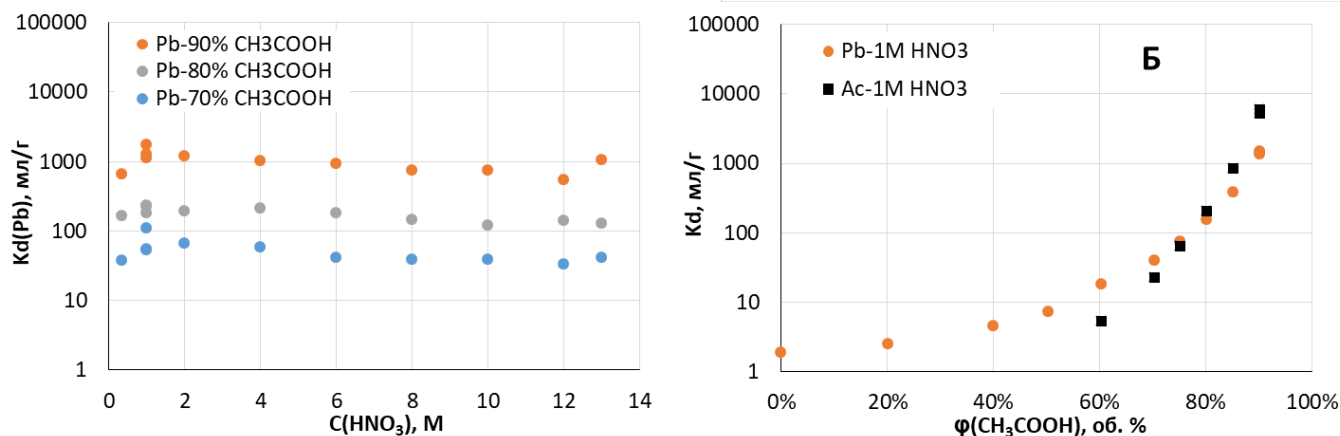


Рисунок 5.11 – Зависимость значения коэффициента распределения ^{212}Pb на сорбенте BioRad AG1x8 от концентрации HNO_3 (А), от объемной доли CH_3COOH (Б).

Исходя из полученных данных для дальнейших экспериментов можно ожидать, что при объемной доле CH_3COOH 70 % и менее актиний и радий будут выходить из колонки в одной фракции, а при объемной доле CH_3COOH 80 % и более актиний будет удерживаться колонкой вместе с торием, отделяясь от радия. Для экспериментов в динамическом режиме концентрация азотной кислоты была выбрана равной 1 М. В этих условиях, с одной стороны, коэффициенты распределения актиния и тория близки к максимальным значениям, с другой стороны, обеспечивается относительно высокая растворимость нитратов радия и свинца в полученном растворе. Коэффициенты распределения радия и свинца практически не зависят от концентрации азотной кислоты. Для последующего селективного элюирования актиния можно или снизить объемную долю CH_3COOH до 70 % и менее, либо проводить элюирование актиния 8 М HNO_3 . В обоих случаях торий продолжит удерживаться анионитом. Для экспериментов был выбран второй метод, как более изученный.

5.2.2 Анионообменное разделение радия, актиния и тория в системе $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{COOH}$ в динамическом режиме

В первой серии экспериментов изучали процесс разделения актиния и радия на колонках, содержащих 3 см³ анионообменной смолы BioRad AG1x8 100-200 меш в NO_3^- форме, при использовании смесей $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{HNO}_3$, различающихся объемной долей уксусной кислоты (рисунок 5.12).

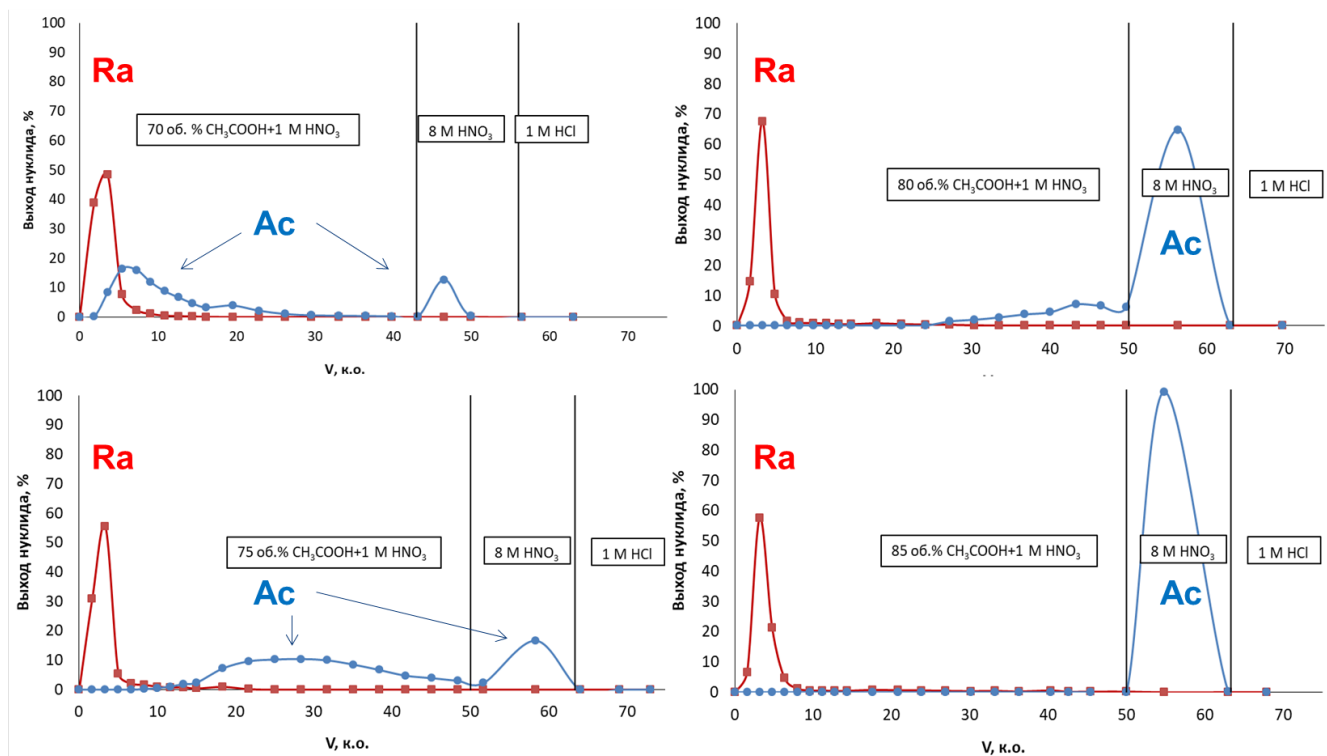


Рисунок 5.12 – Кривые элюирования радия и актиния с колонки, содержащей 3 см³ анионита BioRad AG1x8 100-200 меш (NO₃⁻)

Из полученных данных видно, что в смеси 70 % CH₃COOH - 1 М HNO₃ наблюдается перекрывание пиков радия и актиния, во фракцию 8 М HNO₃ попадает только 13,3 % ²²⁵Ac. В смеси 75 % CH₃COOH – 25 % 1 М HNO₃ проскок ²²⁵Ac начинается с 7го колоночного объема, а во фракцию 8 М HNO₃ попадает только 16,7 % ²²⁵Ac. Пик актиния, который выходит сразу за пиком радия содержит ~83 % ²²⁵Ac, но вследствие недостаточной промывки в него попадает ~ 4,3 % радия. В 80-85 % растворе уксусной кислоты происходит практически полное разделения радия и актиния. В 80 % CH₃COOH – 25 % 1 М HNO₃ проскок ²²⁵Ac начинается после 25го колоночного объема. Во фракции 8 М HNO₃ выходит 64,7 %, еще 33,8 % выходит в промывном растворе, но содержит 0,38 % радия. Для 85 % CH₃COOH – 15 % 1 М HNO₃ в рамках эксперимента проскоков актиния в 50 к.о. промывного раствора не наблюдалось, и 99,5 % ²²⁵Ac элюировались из колонки одной фракцией в 8 М HNO₃. Большая разница между коэффициентами удерживания радия и актиния в 85 % CH₃COOH – 15 % 1 М HNO₃ позволяет провести тщательную промывку колонки от радия. Остаточное содержание радия в элюате не превышало 0,14 % (Коч ≥ 830).

Во второй серии экспериментов изучали поведение свинца, тория и продуктов коррозии нержавеющей стали (рисунки 5.13-5.14) при сорбции из 85 % CH₃COOH – 15 % 1 М HNO₃.

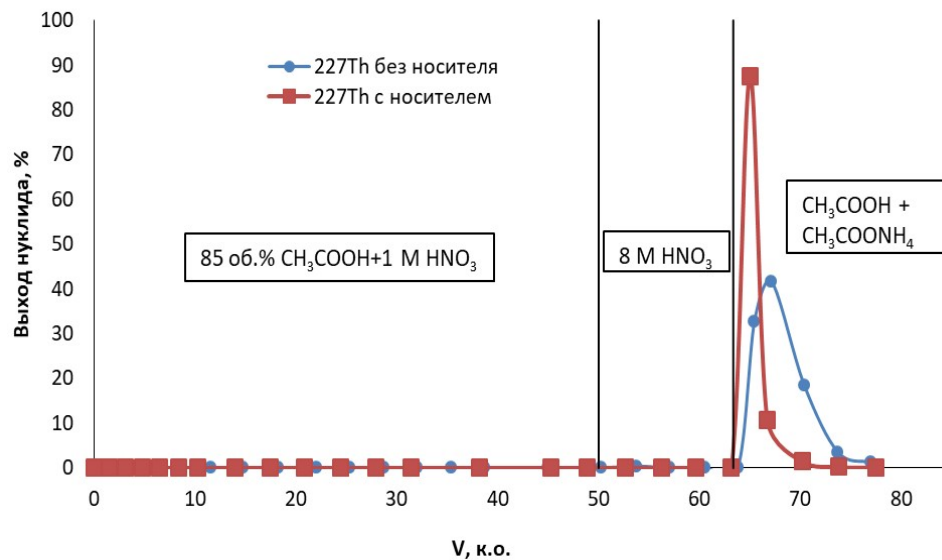


Рисунок 5.13 – Кривая элюирования тория с колонки, содержащей 3 см³ анионита BioRad AG1x8 100-200 меш (NO₃⁻)

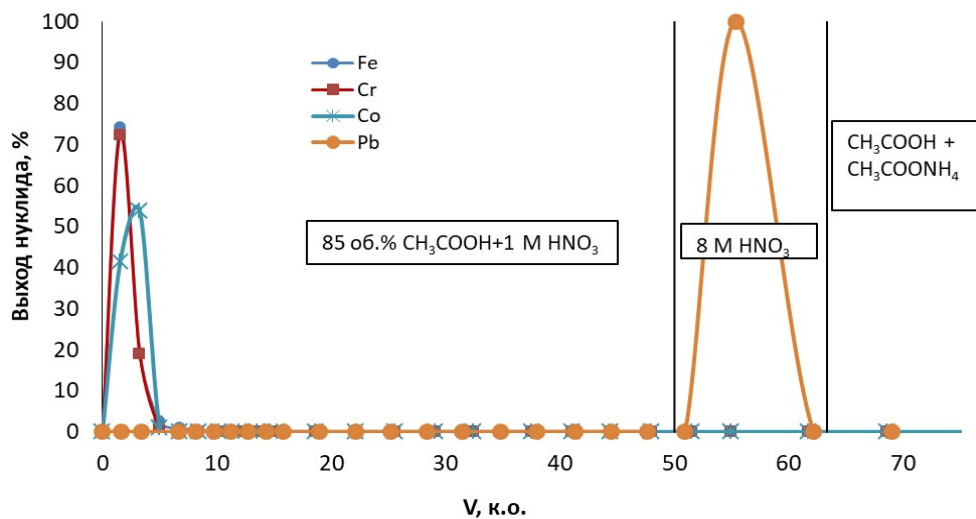


Рисунок 5.14 – Кривые элюирования хрома (III), железа (III), кобальта (II) и свинца (II) с колонки, содержащей 3 см³ анионита BioRad AG1x8 100-200 меш (NO₃⁻)

Торий прочно удерживается анионитом в условиях сорбции актиния. При использовании ²²⁷Th без носителя во фракцию актиния попадает ~0,48 % тория, а при добавлении всего 1 мкг носителя, проскок тория снижается до 0,02 %. Основная масса тория остается на колонке и может быть элюирована подходящим раствором (см. п. 5.1.2). В данном случае использовался 1 М ацетатно-аммиачный буферный раствор с pH=4,5.

Как показал эксперимент со смесью ⁵¹Cr/⁵⁹Fe/⁶⁰Co (рисунок 5.14), указанные радионуклиды, также как радий, практически не удерживаются анионообменной смолой в данных условиях и выходят из колонки в первых 5 колоночных объемах. Во фракцию актиния в этих условиях попадает ~0,025 % ⁵⁹Fe и 0,046 % ⁵¹Cr. Это соответствует коэффициентам очистки $3,9 \cdot 10^3$ и $1,2 \cdot 10^3$ соответственно. Коэффициенты очистки актиния от ⁶⁰Co и ⁵⁴Mn превышали и $4,1 \cdot 10^2$ и $2,71 \cdot 10^3$ соответственно.

В указанных условиях ^{212}Pb прочно удерживается анионообменной смолой и вместе с актинием элюируется 8 М HNO_3 . Это не мешает очистке актиния от остальных примесей, так как предполагается, что большая часть солей свинца будет удалена из раствора в виде малорастворимого нитрата до подачи на колонку с анионитом (глава 4). Остаточная концентрация нитрата свинца во фракции актиния перед подачей на колонку составляет $\sim 0,2$ г/л. Для очистки актиния от следов нитрата свинца, оставшегося после осаждения, следует использовать другие методы, например, катионный обмен [385].

Таким образом, можно рекомендовать следующую методику анионообменной очистки актиния от радия, тория и продуктов коррозии нержавеющей стали:

- сорбцию актиния и тория на колонке с анионитом BioRad AG1x8 проводить из 1-10 к.о. 85 % CH_3COOH + 1 М HNO_3 ;
- промывку колонки от следов радия и продуктов коррозии 20-50 к.о. 85 % CH_3COOH + 1 М HNO_3 ;
- элюирование актиния - 10 к.о. $8 \div 8,5$ М HNO_3 ;
- элюирование тория - 10 к.о. 1 М ацетатно-аммиачного буферного раствора с pH $4 \div 4,5$.

Для повышения эффективности очистки актиния от тория рекомендуется проводить дополнительную очистку методом анионного обмена при сорбции тория из $8 \div 8,5$ М HNO_3 и элюировании 1 М ацетатно-аммиачным буферным раствором с pH $4 \div 4,5$. Такая очистка может быть сделана как до, так и после разделения радия и актиния в уксуснокислом растворе.

С учетом вышесказанного была предложена новая схема переработки облученных радиевых мишеней:

1. Растворение в HCOOH с последующим упариванием и растворением в 8 М HNO_3 .
2. Отделение основной массы радия и свинца соосаждением нитратов в циклическом режиме добавления-упаривания азотной кислоты.
3. Отделение основной массы тория на анионите: сорбция и промывка $8 \div 8,5$ М HNO_3 , элюирование 10 к.о. 1 М ацетатно-аммиачным буферным раствором с pH 4,5.
4. Очистка актиния от следов радия, тория и продуктов коррозии нержавеющей стали методом анионообменной хроматографии. Сорбция и промывка 85 % CH_3COOH + 1 М HNO_3 . Элюирование актиния – $8 \div 8,5$ М HNO_3 , элюирование тория - 1 М ацетатно-аммиачным буферным раствором с pH $4 \div 4,5$.
5. Доочистка актиния методом катионообменной хроматографии: сорбция и промывка 1,5 М HNO_3 , элюирование актиния 8 М HNO_3 .

6 Апробация методики с использованием облученного радия

Предложенная схема (рисунок 6.1) переработки облученных мишеней была апробирована с использованием раствора облученного радия, содержащего 56,7 мг ^{226}Ra , 2,3 г Pb, 0,3 г Fe (III), 0,045 г Cr(III), 0,08 г Ni, 246 мКи ^{228}Th и 116 мКи ^{227}Ac .

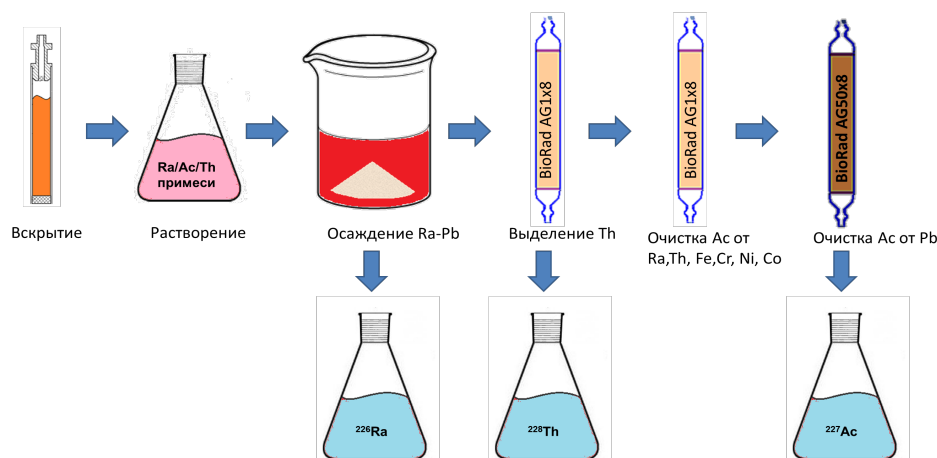


Рисунок 6.1 – Схема радиохимической переработки облученных радиевых мишеней

Осаждение нитратов радия-свинца проводилось в циклическом режиме: упаривание до 150 мл и разбавление до 200 мл 16 М HNO_3 . Всего было проведено 5 циклов. Осадок нитратов был промыт тремя порциями по 50 мл 16 М HNO_3 и растворен в 250 мл 0,1 М HNO_3 . Полученный раствор содержал 54,46 мг ^{226}Ra , что соответствует химическому выходу радия $\sim 91,5\%$. Содержание ^{228}Th и ^{60}Co в растворе нитрата радия не превышало 1,2 % и 0,25 % от активности ^{226}Ra соответственно. Такие характеристики позволяют использовать смесь нитратов радия и свинца для повторного изготовления реакторных мишеней.

Коэффициент очистки радия от ^{227}Ac сложно измерить в связи с тем, что в альфа-спектре линии, соответствующие ^{227}Ac лежат на низкоэнергетичном склоне альфа-пиков ^{226}Ra , ^{224}Ra , ^{223}Ra и их дочерних продуктов распада. Ситуация осложняется низким выходом альфа-излучения (1,38 %) ^{227}Ac . При доле альфа-излучения $^{227}\text{Ac} > 0,03\%$ в альфа-спектре фракции радия, предел обнаружения ^{227}Ac в пересчете на активность ^{226}Ra составляет $\sim 30\%$.

Выделение основной массы тория проводили методом анионообменной хроматографии на колонке, содержащей 20 см³ анионита BioRad AG1x8 из 8 М HNO_3 . Как было показано в п. 5.1, наименьшие потери тория достигаются при использовании азотной кислоты с концентрацией 8,5 М. Использование 8 М HNO_3 было обусловлено стремлением к унификации разрабатываемых технологических процессов, так как азотная кислота указанной концентрации в АО «ГНЦ НИИАР» используется в производстве ^{223}Ra , ^{225}Ac , ^{244}Cm , ^{252}Cf , ^{249}Bk и других радионуклидов.

В результате была получена партия ^{228}Th активностью 240 мКи. Характеристики полученного препарата представлены в таблице 6.1. Коэффициенты очистки от примесей составили: $^{226}\text{Ra} > 4,6 \cdot 10^4$, $^{60}\text{Co} - 1,1 \cdot 10^4$, Fe - 833, Cr > 375, Ni - 200, Pb $> 1,9 \cdot 10^4$. Согласно альфа-спектрометрическим измерениям предел обнаружения ^{227}Ac составил $\leq 0,34\%$ от активности ^{228}Th . Выдержка препарата в течение $\sim 1,5$ лет и анализ доли ^{227}Th позволили оценить содержание $^{227}\text{Ac} \sim 6,6 \cdot 10^{-3}\%$ на момент получения ^{228}Th , что соответствует $\text{Коч} = 3,2 \cdot 10^3$. С поправкой на

распад за время выделения, химический выход ^{228}Th составил $\geq 99,9\%$. Содержание ^{229}Th было измерено методом гамма-спектрометрии и составило $0,023\%$. Полученный препарат после повторной очистки методом анионообменной хроматографии был использован для поставки коммерческих партий ^{228}Th .

Фракция ^{227}Ac , полученная после отделения от ^{228}Th , содержала соли Fe, Cr, Ni, а также следы Pb, ^{226}Ra и ^{228}Th . Отделение актиния от примесей проводили методом анионообменной хроматографии на колонке, содержащей 10 см^3 анионита BioRad AG1x8 из смеси $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{HNO}_3$. Сорбцию проводили из $200\text{ мл } 85\% \text{ CH}_3\text{COOH}-15\% \text{ 1 М HNO}_3$. Колонку промывали от ^{226}Ra и продуктов коррозии 150 мл аналогичного раствора и элюировали актиний $120\text{ мл } 8\text{ М HNO}_3$. Следы тория были элюированы $100\text{ мл } 1\text{ М}$ ацетатно-аммиачного буферного раствора с $\text{pH}=4,5$. Растворы такого же состава используются при производстве ^{223}Ra и ^{225}Ac . Поэтому выбор такого состава элюента тоже обусловлен стремлением к унификации разрабатываемых технологических процессов, так как в п. 5.1 было показано, что уменьшение pH до 4,0 или увеличение концентрации до 4 М позволило бы несколько снизить требуемый объем элюента.

Полученный раствор ^{227}Ac содержал всего $0,11\text{ мг Cr}$ (Коч – 417), $0,78\text{ мг Fe}$ (Коч – 385) и менее $0,12\text{ мг Ni}$ (Коч > 667). При этом наблюдалось даже частичное отделение актиния от свинца, чего не происходило в модельных экспериментах. Перед подачей на колонку содержание свинца составляло $\sim 15\text{ мг}$, а его содержание во фракции ^{227}Ac – $2,4\text{ мг}$, что соответствует Коч $\sim 6,3$.

Для дополнительной очистки ^{227}Ac от следов свинца, хрома и железа был использован метод катионообменной хроматографии на колонке, содержащей 3 см^3 катионита BioRad AG-50x8 $100-200$ меш в H^+ форме. Сорбцию актиния проводили из $20\text{ мл } 0,5\text{ М HNO}_3$, элюирование радия – $90\text{ мл } 1,5\text{ М HNO}_3$, а элюирование актиния – $40\text{ мл } 8\text{ М HNO}_3$.

В результате была получена партия ^{227}Ac активностью 107 мКи , что соответствует химическому выходу $\sim 91,5\%$. Характеристики полученных препаратов представлены в таблице 6.1. Итоговые коэффициенты очистки ^{227}Ac от ^{226}Ra , ^{228}Th и ^{60}Co превышали $2\cdot 10^4$, $4\cdot 10^4$ и $1\cdot 10^4$ соответственно. Коэффициент очистки от Fe составил $1,37\cdot 10^3$, а для Ni > 686.

Таблица 6.1 – Характеристики препаратов ^{228}Th и ^{227}Ac , полученных из раствора облученного радия

^{228}Th		^{227}Ac	
Параметр	Значение	Параметр	Значение
Химическая форма	$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$	Химическая форма	$\text{Ac}(\text{NO}_3)_3$
Растворитель	$0,1\text{ М HNO}_3$	Растворитель	8 М HNO_3
Объемная активность	$0,62\text{ мКи/мл}$	Объемная акт.	$0,54\text{ мКи/мл}$
Объем	400 мл	Объем	200 мл
Примеси		Примеси	
^{227}Ac	$6,6\cdot 10^{-3}\%$	^{228}Th	$\leq 5,2\cdot 10^{-3}\%$
^{229}Th	$0,023\%$	^{226}Ra	$\leq 2,4\cdot 10^{-4}\%$
^{226}Ra	$\leq 5,1\cdot 10^{-4}\%$	остальные	$\leq 0,011\%$
остальные	$4,9\cdot 10^{-3}\%$		
Неактивные примеси	$17,3\text{ мкг/мл}$	Неактивные примеси	$4,4\text{ мкг/мл}$

Заключение

Поставленная в работе цель достигнута. Был предложен метод выделения ^{226}Ra , ^{227}Ac и ^{228}Th из облученных радиевых мишеней. Основным отличием от всех ранее использованных методов является использование анионообменной хроматографии из смеси уксусной и азотной кислот для очистки актиния от радия, тория и примесей. В таких смесях актиний образует устойчивые нитратные комплексы и количественно извлекается анионообменной смолой вместе с торием. Последующее разделение актиния и тория возможно путем элюирования актиния 8 М HNO_3 , а элюирования тория - ацетатно-аммиачным буферным раствором. В указанных условиях актиний и торий могут быть очищены не только от невыгоревшего радия, но и от продуктов коррозии оболочек мишени (Ni, Co, Cr, Fe). Облученные мишени помимо радия, актиния и тория содержат граммowe количества свинца, используемого в качестве разбавителя. В ходе исследований были определены значения растворимости нитратов радия и свинца в растворах $\text{CH}_3\text{COOH-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ и было показано, что зависимости растворимостей имеют минимумы при содержании CH_3COOH от 96 до 99 масс.%. При этом абсолютные значения растворимости тем ниже, чем выше концентрация азотной кислоты в смеси. Было предложено отделять основную массу радия и свинца соосаждением их нитратов перед проведением анионообменной хроматографии. Были исследованы различные режимы получения осадков $(\text{Ra,Pb})(\text{NO}_3)_2$ и предложено проводить соосаждение в циклическом режиме с упариванием и добавлением 16 М HNO_3 . Образующийся осадок пригоден для регенерации стартовой радийсодержащей композиции с целью рецикла ^{226}Ra .

Полученные данные были использованы при создании участков производства альфа-эмиттеров медицинского назначения. В настоящее время в АО «ГНЦ НИИАР» из облученного в реакторе ^{226}Ra производятся препараты $^{227}\text{Ac}(\text{NO}_3)_3$ и $^{228}\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, которые используются для получения короткоживущих альфа-эмиттеров медицинского назначения, а именно ^{223}Ra , ^{227}Th , ^{224}Ra и ^{212}Pb .

Выводы

1. Примеси солей Fe(III), Cr(III), Pb(II) в растворах облученных радиевых мишеней подавляют как экстракцию Ac(III) раствором Д2ЭГФК в декане, так и сорбцию Ac(III) на Ln Resin из 0,015 М HCl. Наиболее сильный эффект оказывают соли Fe(III) при $C \geq 1$ г/л. Эффект от присутствия солей Cr(III) и Pb(II) менее выражен, но при $C \geq 1$ г/л они также негативно влияют на процесс сорбции актиния на сорбенте Ln-resin.

2. Растворимости нитратов Ra, Ba и Pb в растворах $\text{CH}_3\text{COOH-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ монотонно снижаются при увеличении концентрации азотной кислоты $C(\text{HNO}_3)$, а при увеличении $\omega(\text{CH}_3\text{COOH})$ проходят через минимум, находящийся в диапазоне от 96 до 99 масс.% CH_3COOH . При соосаждении Ra(II) с нитратом Pb(II) из смеси $\text{CH}_3\text{COOH-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ постоянная сокристаллизации $\lambda(\text{Ra})$ убывает с увеличением концентрации уксусной кислоты.

3. Предложен и апробирован метод отделения Ra от Ac, Th и примесей (Fe, Cr, Co, Ni) путем совместного осаждения нитратов Ra и Pb при добавлении 16 М HNO_3 и упаривании в циклическом режиме, который позволяет снизить долю ценных компонентов (Ac и Th) и захватываемых осадком с $1 \div 3\%$ до 0,1-0,3 %. Химический выход Ra составляет $\sim 96,5\%$.

4. Предложен и апробирован метод анионообменной очистки Ac от Ra, Th и продуктов коррозии нержавеющей стали из растворов $\text{CH}_3\text{COOH-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ на смоле BioRad AG1x8. В статических условиях определены $K_d(\text{Ra})$, $K_d(\text{Ac})$, $K_d(\text{Th})$ между сорбентом и раствором в зависимости от концентрации HNO_3 и CH_3COOH . Определены оптимальные условия сорбции и промывки Ac: 85 % CH_3COOH – 15 % 1 М HNO_3 , элюирование Ac – 8 М HNO_3 , элюирование Th – ацетатно-аммиачным буферным раствором с $\text{pH}=4 \div 4,5$. Химический выход Ac в целевую фракцию превысил 99 %.

5. Предложена и апробирована технологическая схема выделения Ac и Th из облученных радиевых мишеней, основанная на осаждении нитратов радия-свинца в циклическом режиме, анионообменном разделении Ra/Ac/Th и катионообменной очистке Ac от следов свинца. Получены экспериментальные образцы ^{228}Th (выход $\geq 99,9\%$) и ^{227}Ac (выход $\sim 91,5\%$). Содержание $^{228}\text{Th}+^{226}\text{Ra}$ в ^{227}Ac составило $\sim 7 \cdot 10^{-3}\%$, содержание $^{228}\text{Th}+^{226}\text{Ra}$ в ^{228}Ac составило менее $3 \cdot 10^{-3}\%$.

Список обозначений и сокращений

АО «ГНЦ НИИАР» - Акционерное общество «Государственный научный центр — Научно-исследовательский институт атомных реакторов».

ФГБУ ФНКЦРиО ФМБА России – Федеральное государственное бюджетное учреждение Федеральный научно-клинический центр медицинской радиологии и онкологии Федерального медико-биологического агентства.

ДНК – дезоксирибонуклеиновая кислота.

ДПР - дочерние продукт распада.

ОСАИ - Источники альфа-излучения радионуклидные спектрометрические эталонные.

Дист. вода – дистиллированная вода.

Бидист. вода - бидистиллированная вода.

К.о. – колоночный объем.

ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота, динатриевая соль.

$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{ЭДТА}$ - эталендиаминтетрауксусная кислота, аммонийная соль.

ДТПА – диэтилентриаминпентауксусная кислота.

РФА – рентгенофазовый анализ.

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

РФП – радиофармпрепарат.

МКАТ – моноклональное антитело.

EDTMP – этилендиаминтетра-(метиленфосфоновая кислота).

DTMP диэтилентриаминпента-(метиленфосфоновая кислота).

DOTMP - 1,4,7,10-тетраазациклододекан-1,4,7,10-тетракис-(метиленфосфоновая кислота).

Д2ЭГФК - ди-2-этилгексилфосфорная кислота.

РЗЭ - редкоземельные элементы.

ТТА - теноилтрифторацетон.

Список литературы

1. Sindhu K.K., Nehlsen A.D., Stock R.G. Radium-223 for Metastatic Castrate-Resistant Prostate Cancer // Practical radiation oncology. – 2022. – V. 12. – N. 4. – P. 312-316.
2. Удалов Ю.Д., Сычев П.В. Предпосылки системной радионуклидной терапии импортозамещенным препаратом на основе 223-радия на базе ФГБУ ФНКЦРиО ФМБА России // Сборник тезисов Конгресса российского общества рентгенологов и радиологов. Москва. 08–10 ноября 2022. – С. 221.
3. Сычев П.В., Удалов Ю.Д., Маякова Е.В. и др. Анализ динамического наблюдения пациентов, получивших радионуклидную терапию отечественным препаратом на основе 223-радия на базе ФГБУ ФНКЦРиО ФМБА России // Сборник тезисов конференции Онкорadiология, лучевая диагностика и терапия. Москва. 10–12 февраля 2023. – С. 87-88.
4. Удалов Ю.Д., Маякова Е.В., Сычев П.В. и др. Внедрение импортозамещающего препарата на основе хлорида радия-223 в клиническую практику центра ядерной медицины ФГБУ ФНКЦРиО ФМБА России // Материалы VII Международной научно-практической конференции, посвященной 65-летию образования филиала № 2 Государственного научного центра института биофизики Медицинские и экологические эффекты ионизирующего излучения. Томск. 21–22 марта 2023. – С. 26-27.
5. Удалов Ю.Д., Маякова Е.В., Сычев П.В., и др. Внедрение импортозамещающего препарата на основе хлорида радия-223 в клиническую практику центра ядерной медицины ФГБУ ФНКЦРиО ФМБА России // Материалы VII Международной научно-практической конференции, посвященной 65-летию образования филиала № 2 Государственного научного центра института биофизики Медицинские и экологические эффекты ионизирующего излучения. Томск. 21–22 марта 2023. – С. 37.
6. Сычев П.В., Удалов Ю.Д., Маякова Е.В., и др. Предварительная оценка результатов клинической переносимости отечественного радиофармацевтического лекарственного препарата на основе 223-радия хлорида. // Материалы VII Международной научно-практической конференции, посвященной 65-летию образования филиала № 2 Государственного научного центра института биофизики Медицинские и экологические эффекты ионизирующего излучения. Томск. 21–22 марта 2023. – С. 37.
7. Брускин А.Б., Лунев А.С., Лунева К.А. и др. Комплекс тория-227 с оксабифором как новый радиофармпрепарат для терапии метастазов в кости // Сборник тезисов X Российской конференции с международным участием, Санкт-Петербург. 26–30 сентября 2022 года. Москва. 2022. – С. 482.
8. Болдырев П. П., Кочеткова Н. Ю., Прошин М. А. и др. Исследование меченая α -излучающими радионуклидами ^{212}Bi и ^{212}Pb биоконъюгата, специфичного к онкомаркеру HER-2/neu // Медицинская физика. – 2015. – Т.65. – № 1. – С. 64-70.
9. Бетенеков Н. Д. Селективная сорбция радия из растворов тория с трилоном Б неорганическими сорбентами // Радиохимия. – 2020. – Т. 62. № 2. – С. 142-150.

10. Safety and Tolerability of BAY1862864 Injection in Subjects With Relapsed or Refractory CD22-positive Non-Hodgkin's Lymphoma [электронный ресурс]. URL: <https://clinicaltrials.gov/ct2/show/NCT02581878> Дата обращения: 02.12.2022.
11. Griffiths M. R., Pattison D.A., Latter M. et al. First-in-Human ^{212}Pb -PSMA-Targeted α -Therapy SPECT/CT Imaging in a Patient with Metastatic Castration-Resistant Prostate Cancer //Journal of Nuclear Medicine. – 2024. – V. 65. – N. 4. – P. 664-664.
12. Буткалюк П.С., Кузнецов Р.А., Романов Е.Г. "Стартовая композиция на основе радия и способ ее получения". Патент РФ № 2436179 от 11.10.2012.
13. Буткалюк П.С., Буткалюк И.Л., Кузнецов Р.А., и др. Синтез и рентгенографическое исследование плюмбата радия. // Журнал "Радиохимия". – 2013. – Т. 55. – N. 1. – Сс.19-22.
14. Буткалюк П.С., Буткалюк И.Л., Корнилов А.С. Мишень для наработки радиоактивных изотопов и способ ее изготовления. Патент РФ № 2724108 от 22.06.2020.
15. Hartmann F., Horak E.M., Garmestani K., et al. Radioimmunotherapy of Nude Mice Bearing a Human Interleukin 2 Receptor α -Expressing Lymphoma Utilizing the α -Emitting Radionuclide-Conjugated Monoclonal Antibody ^{212}Bi -Anti-Tac. // American Association for Cancer Research. – 1994. – V. 54. – P. 4362-4367.
16. Meredith R.F., Torgue J.J., Rozgaja T.A., et al. Safety and Outcome Measures of First-in-Human Intraperitoneal α Radioimmunotherapy With ^{212}Pb -TCMC-Trastuzumab. // American Journal of Clinical Oncology. – 2018. – V. 41. – P. 716–721.
17. Sathekge M., Knoesen O., Meckel M., et al. ^{213}Bi -PSMA-617 Targeted Alpha-Radionuclide Therapy in Metastatic Castration-Resistant Prostate Cancer. // European Journal of Nuclear Medicine and Molecular Imaging – 2017. – V. 44. – P. 1099–1100.
18. Grady E. Nuts and bolts of ^{223}Ra -dichloride therapy //Journal of Nuclear Medicine Technology. – 2022. – V. 50. – N. 3. – Pp.215-221.
19. Du Y., Carrio I., Vincentis G. et al. Practical recommendations for radium-223 treatment of metastatic castration-resistant prostate cancer //European Journal of Nuclear Medicine and Molecular Imaging. – 2017. – V. 44. – N. 10. – P. 1671-1678.
20. Popovtzer A. et al. Initial safety and tumor control results from a “first-in-human” multicenter prospective trial evaluating a novel alpha-emitting radionuclide for the treatment of locally advanced recurrent squamous cell carcinomas of the skin and head and neck //International Journal of Radiation Oncology Biology Physics. – 2020. – V. 106. – N. 3. – Pp.571-578.
21. Kratochwil C., Haberkorn U., Giesel F.L. ^{225}Ac -PSMA-617 for Therapy of Prostate Cancer. // Seminars in Nuclear Medicine. – 2020. – V.50. – Pp.133–140.
22. Frantellizzi V. et al. Target Alpha Therapy with Thorium-227 //Cancer Biotherapy and Radiopharmaceuticals. – 2020. – V.35. – N 6. – P. 437-445.
23. Hagemann U. B. et al. Advances in Precision Oncology: Targeted Thorium-227 Conjugates As a New Modality in Targeted Alpha Therapy //Cancer Biotherapy and Radiopharmaceuticals. – 2020. – V.35. – N.6. – P. 497-510.

24. Lindegren S., Albertsson P., Bäck T., et al. Realizing Clinical Trials with Astatine-211: The Chemistry Infrastructure. // *Cancer Biotherapy and Radiopharmaceuticals*. – 2020. – V. 35. – Pp.425–436.
25. Mastren T., Akin A., Copping R. et al. A reverse $^{230}\text{U}/^{226}\text{Th}$ radionuclide generator for targeted alpha therapy applications // *Nuclear Medicine and Biology*. – 2020. – V. 90. – P. 69-73.
26. Umbricht C.A., Köster U., Bernhardt P., et al. Alpha-PET for Prostate Cancer: Preclinical Investigation Using ^{149}Tb -PSMA-617. // *Scientific Reports*. – 2019. – V. 9. – N.1 – Pp.17800-17810.
27. Henriksen G., Fisher D.R., Roeske J.C. et al. Targeting of osseous sites with (alpha)-emitting ^{223}Ra : Comparison with the (beta)-emitter (89) Sr in Mice // *The Journal of Nuclear Medicine*. – 2003. – V. 44. – N. 2. – P. 252.
28. Henriksen G., Breistøl K., Bruland O.S. Significant Antitumor Effect from Bone-seeking Particle-emitting ^{223}Ra Demonstrated in an Experimental Skeletal Metastases Model // *Cancer Research*. – 2002. – V. 62. – P. 3120–3125.
29. Nilsson S., Larsen R H., Fossa S D. First Clinical Experience with A-Emitting Radium-223 in the Treatment of Skeletal Metastases // *Clinical Cancer Research*. – 2005. – V. 11. – N. 12. – Pp.4451-4459.
30. Parker C., Nilsson S., Heinrich D., Parker C. et al. Alpha emitter radium-223 and survival in metastatic prostate cancer // *New England Journal of Medicine*. – 2013. – V. 369. – N. 3. – P. 213-223.
31. Bayer clinches \$2.9 billion deal for Norway's Algeta / Информация новостного агентства Reuters. 24.02. 2014 12:50 PM [Электронный ресурс] URL: <https://www.reuters.com/article/us-bayer-algeta-idUSBREA1N0EV20140224> дата обращения 24.12.24
32. Xofigo (radium Ra 223 dichloride) Injection, for intravenous use. Full prescribing information [электронный ресурс]. URL: https://www.accessdata.fda.gov/drugsatfda_docs/label/2013/203971lbl.pdf дата обращения 05.02.25
33. V10XX03 Радия (^{223}Ra) дихлорид (АТХ) / Информация с сайта "Реестр лекарственных средств России" [электронный ресурс]. URL: <https://www.rlsnet.ru/atc/radiya-223ra-dixlorid-8452> дата обращения 05.02.25
34. Caffo O., Frantellizzi V., Monari F. et al. Sequencing life-prolonging agents in castration-resistant prostate cancer patients: comparison of sequences with and without ^{223}Ra // *Cancer Biotherapy and Radiopharmaceuticals*. – 2021. – V. 36. – N. 5. – P. 391-396.
35. Trial of ^{223}Ra Dichloride in Combination With Hormonal Therapy and Denosumab in the Treatment of Patients With Hormone-Positive Bone-Dominant Metastatic Breast Cancer [Электронный ресурс]. — Website of U.S/ National Library of Medicine «ClinicalTrial.gov» / Search Results / Study Record Detail. [электронный ресурс]. URL: <https://clinicaltrials.gov/ct2/show/NCT02366130>. Дата обращения: 20.12.2024.

36. Winter M., Coleman R., Kendall J. et al. A phase IB and randomised phase IIA trial of CApecitabine plus Radium-223 (Xofigo™) in breast cancer patients with BONE metastases: CARBON trial results // *Journal of bone oncology*. – 2022. – V. 35. – P. 100442.
37. Rugo H.S., Van Poznak C. H., Neven P. et al. Radium-223 in women with hormone receptor-positive bone-metastatic breast cancer receiving endocrine therapy: pooled analysis of two international, phase 2, randomized, double-blind, placebo-controlled trials // *Breast Cancer Research and Treatment*. – 2023. – V. 204. – N. 2 – P. 1-11.
38. Ueno N.T., Tahara R. K., Fujii T., et al. Phase II study of Radium-223 dichloride combined with hormonal therapy for hormone receptor-positive, bone-dominant metastatic breast cancer // *Cancer medicine*. – 2020. – V. 9. – N 3. – P. 1025-1032.
39. Chen X., Ji M., Darrell R., et al. Ionizable Calixarene-Crown Ethers with High Selectivity for Radium over Light Alkaline Earth Metal Ions // *Inorganic Chemistry Journal*. – 1999. – V. 38. – P. 5449-5452.
40. Henriksen G., Hoff P., Larsen R.H. Evaluation of potential chelating agents for radium // *Applied Radiation and Isotopes*. – 2002. – V. 56. – N. 5. – Pp.667-671.
41. Bauer D., Gott M., Steinbach J., et al. Chelation of heavy group 2 (radio)metals by p-tert-butylcalix[4]arene-1,3-crown-6 and logK determination via NMR // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2018. – V. 199. – Pp.50-56.
42. Westrøm S. Malenge M., Jorstad I.S. et al. Ra-224 labeling of calcium carbonate microparticles for internal α -therapy: Preparation, stability, and biodistribution in mice // *Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals*. – 2018. – V. 61. – N 6. – P. 472-486.
43. Westrøm S., Bonsdorff T. B., Oyvind S., et al. Therapeutic Effect of α -Emitting ^{224}Ra -Labeled Calcium Carbonate Microparticles in Mice with Intraperitoneal Ovarian Cancer// *Translation oncology*. – 2018. – V.11. – N.2. – Pp.259-267.
44. Vasiliev A.N., Severin A, Lapshina E, et al. Hydroxyapatite particles as carriers for ^{223}Ra // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2017. – V. 311. – N. 2. – P. 1503–1509.
45. Rojas J.V. Woodward J.D., Chen N. et al. Synthesis and characterization of lanthanum phosphate nanoparticles as carriers for ^{223}Ra and ^{225}Ra for targeted alpha therapy // *Nuclear medicine and biology*. – 2015. – V. 42. – N. 7. – Pp.614-620.
46. Mokhodoeva O., Vlk M., Málková E., et al. Study of Ra-223 uptake mechanism by Fe_3O_4 nanoparticles: Towards new prospective theranostic SPIONs. J. // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2016. – V. 18. – P. 301.
47. Piotrowska A., Męczyńska-Wielgosz S., Majkowska-Pilip A. et al. Nanozeolite bioconjugates labeled with ^{223}Ra for targeted alpha therapy // *Nuclear Medicine and Biology*. – 2017. – V. 47. – Pp.10–18.
48. Rosa T.G., Santos S.N., Pinto T.J.A. et al. Microradiopharmaceutical for Metastatic Melanoma // *Pharmaceutical Research*. – 2017. – V. 34. – N. 12. – Pp.2922–2930.

49. Henriksen G., Schoultz B.W., Michaelsen T.E., et al. Sterically stabilized liposomes as a carrier for α -emitting radium and actinium radionuclides // *Nuclear medicine and biology*. 2004. – V. 31. – N. 4. – Pp.441-449.
50. Henriksen J., Hoff P., Alstad J., et al. ^{223}Ra for endoradiotherapeutic applications prepared from an immobilized $^{227}\text{Ac}/^{227}\text{Th}$ source. // *Radiochimica Acta*. – 2001. – V. 89. – N. 10. – P.661.
51. Henriksen G., Breistol K., Bruland O. S., et al. Significant Antitumor Effect from Bone-seeking, α -Particle-emitting ^{223}Ra Demonstrated in an Experimental Skeletal Metastases Model // *American Association for Cancer Research* – 2002. – V. 62. – N.6. – Pp.3120-3125.
52. Horwitz E.E., Bond A.H. Purification of radionuclides for nuclear medicine: The multicolumn selectivity inversion generator concept. // *Czechoslovak Journal of Physics*. – 2003. – V. 53. – Suppl. A. – P. 713-716.
53. Гусева Л.И., Тихомиров Г.С., Догадкин Н.Н. Отделение радия от щелочно-земельных и актиноидных элементов на анионите в водно-метанольных растворах HNO_3 . Генератор ^{227}Ac - ^{223}Ra . // *Радиохимия*. – 2004. – Т. 46. – N. 1. – С. 54-59.
54. Guseva L.I., Tikhomirova G.S., Dogadkin N.N. An ^{227}Ac - ^{211}Pb generator for test experiments of solutions chemistry of element 114. // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2004. – V. 260. – N. 3. – P. 167-172.
55. Guseva L.I. A tandem generator system for production of ^{223}Ra and $^{211}\text{Pb}/^{211}\text{Bi}$ in DTPA solutions suitable for potential application in radiotherapy // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2009 – V. 281. – N. 3. – P. 577-583.
56. Horwitz E.P., Dietz M.L., Chiarizia R., et al. Separation and preconcentration of uranium from acidic media by extraction chromatography. // *Analytica Chimica Acta*. – 1992. – V. 266. – Pp.25-37.
57. Horwitz E.P., McAlister D.R., Bond A.H., et al. Novel extraction chromatographic resins based on tetraalkyldiglycolamides: characterization and potential applications. // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. – 2005. – V.23. – P. 319-344.
58. McAlister D.R.; Horwitz E.P. Chromatographic generator systems for the actinides and natural decay series elements. // *Radiochimica Acta*. – 2017. – V. 99. – P. 151-159.
59. Kirby H.W. Residue adsorption—III: Mutual separation of ^{227}Ac , ^{227}Th and ^{223}Ra // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. – 1969. – V. 31. – N. 11. – P. 3375-3385.
60. Шишкин Д.Н., Крупитский С.В., Кузнецов С.В. Экстракционный генератор радия-223 для ядерной медицины // *Радиохимия*. – 2011. – Т. 53. – N. 4. – С. 343-345.
61. Жуйков Б.Л., Калмыков С.Н., Ермолаев С.В. и др. Получение ^{225}Ac и ^{223}Ra при облучении Th ускоренными протонами // *Радиохимия*. – 2011. – Т. 53. – N. 1. С. 66-72.
62. Mastren T., Radchenko V., Owens A. et al. Simultaneous separation of actinium and radium isotopes from a proton irradiated thorium matrix // *Scientific Reports*. – 2017. – V. 7. – N. 1. – P. 8216.

63. Ermolaev S.V., Zhuikov B.L., Kokhanyuk V.M. et al// Production of actinium, thorium and radium isotopes from natural thorium irradiated with protons up to 141 MeV // *Radiochem Acta*. – 2012. – V. 100. – P. 223-229.
64. Соболев А.С., Алиев Р.А., Калмыков С.Н. Радионуклиды, испускающие частицы с коротким пробегом, и модульные нанотранспортеры для их доставки в раковые клетки-мишени // *Успехи химии*. – 2016. – Т. 85. – N. 9. С. 1011-1032.
65. Henriksen G., Ruland O.S., Larsen R.O. Thorium and actinium polyphosphonate compounds as bone-seeking alpha particle-emitting agents // *Anticancer research*. – 2004. – V. 24. – N. 1. – P. 101-106.
66. Washiyama K., Amano R., Sasaki J. et al. ^{227}Th -EDTMP: a potential therapeutic agent for bone metastasis // *Nuclear medicine and biology*. – 2004. – V. 31. – N. 7. – P. 901-908.
67. Ramdahl T., Bonge-Hansen H.T., Ryan O.B. An efficient chelator for complexation of thorium-227 // *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*. – 2016. – V. 26. – N. 17. – P. 4318-4321.
68. Dahle J., Borrebæk J., Melhus K. B. et al. Initial evaluation of ^{227}Th -p-benzyl-DOTA-rituximab for low-dose rate α -particle radioimmunotherapy // *Nuclear medicine and biology*. – 2006. – V. 33. – N. 2. – P. 271-279.
69. Heyerdahl H., Abbas N., Sponheim K. Targeted alpha therapy with ^{227}Th -trastuzumab of intraperitoneal ovarian cancer in nude mice // *Current radiopharmaceuticals*. – 2013. – V. 6. – N. 2. – P. 106-116.
70. Dahle J., Larsen R.H. Targeted alpha-particle therapy with ^{227}Th -labeled antibodies // *Current Radiopharmaceuticals*. – 2008. – V. 1. – N. 3. – P. 209-214.
71. Heyerdahl H., Krogh C., Borrebæk J. Treatment of HER2-expressing breast cancer and ovarian cancer cells with alpha particle-emitting ^{227}Th -trastuzumab // *International Journal of Radiation Oncology Biology Physics*. – 2011. – V. 79. – N. 2. – P. 563-570.
72. Abbas N., Heyerdahl H., Bruland O.S. et al. Comparing high LET ^{227}Th -and low LET ^{177}Lu -trastuzumab in mice with HER-2 positive SKBR-3 xenografts // *Current radiopharmaceuticals*. – 2013. – V. 6. – N. 2. – P. 78-86.
73. Staudacher A.H., Bezak E., Borysenko A. et al. Targeted α -therapy using ^{227}Th -APOMAB and cross-fire antitumour effects: preliminary in-vivo evaluation // *Nuclear medicine communications*. 2014. – V. 35. – N. 12. – P. 1284-1290.
74. Heyerdahl H., Abbas N., Brevik E.M. et al. Fractionated therapy of HER2-expressing breast and ovarian cancer xenografts in mice with targeted alpha emitting ^{227}Th -DOTA-p-benzyl-trastuzumab // *PloS one*. – 2012. – V. 7. – N. 8. – P. 42345.
75. Frenvik J.O., Dyrstad K., Kristensen S. et al. Development of separation technology for the removal of radium-223 from targeted thorium conjugate formulations. Part I: purification of decayed thorium-227 on cation exchange columns // *Drug development and industrial pharmacy*. – 2017. – V. 43. – N. 2. – P. 225-233.
76. Frenvik J.O., Dyrstad K., Kristensen et al. Development of separation technology for the removal of radium-223 from targeted thorium conjugate formulations. Part II: purification of targeted

- thorium conjugates on cation exchange columns //Drug development and industrial pharmacy. – 2017. – V. 43. – N. 9. – P. 1440-1449.
77. Frenvik J.O., Kristensen S., Ryan O.B. Development of separation technology for the removal of radium-223 from decayed thorium-227 in drug formulations. Material screening and method development // Drug development and industrial pharmacy. – 2016. – V. 42. – N. 8. – P. 1215-1224.
 78. Study to Evaluate the Safety, Tolerability, Pharmacokinetics, and Antitumor Activity of a Thorium-227 Labeled Antibody-chelator Conjugate Alone and in Combination With Darolutamide, in Patients With Metastatic Castration Resistant Prostate Cancer [электронный ресурс]. URL: <https://clinicaltrials.gov/ct2/show/NCT03724747> Дата обращения: 02.12.2022.
 79. First-in-human Study of BAY2287411 Injection, a Thorium-227 Labeled Antibody-chelator Conjugate, in Patients With Tumors Known to Express Mesothelin [электронный ресурс]. URL: <https://clinicaltrials.gov/ct2/show/NCT03507452> Дата обращения: 02.12.2022.
 80. Weidner J.W., Mashnik S.G., John K.D. et al. Proton-induced cross sections relevant to production of ^{225}Ac and ^{223}Ra in natural thorium targets below 200 MeV // Applied Radiation and Isotopes. – 2012. – V. 70. – N. 11. – P. 2602–2607.
 81. Larsen R.H., Borrebaek J., Dahle J. Preparation of ^{227}Th -Labeled Radioimmunoconjugates, Assessment of Serum Stability and Antigen Binding Ability // Aancer Biotherapy and Radiopharmaceuticals. – 2007. – V. 22. – N. 3. – P. 431-437.
 82. Abbas N., Heyerdah H., Bruland O.S. et al. Experimental α -particle radioimmunotherapy of breast cancer using ^{227}Th -labeled p-benzyl-DOTA-trastuzumab // EJNMMI Research. – 2011. – V 1. – P. 18.
 83. Kozak R.W., Atcher R.W., Gansow O.A. et al. Bismuth-212-labeled anti-Tac monoclonal antibody: α -particle emitting radionuclides as modalities for radioimmunotherapy.// Proceedings National Academy Science. USA. – 1986. – V. 83. – N. 1. – P. 474-478.
 84. Huneke R.B., Pippin C.G., Squire R.A. et al. Effective α -Particle-mediated Radioimmunotherapy of Murine Leukemia // Cancer Research. – 1992. – V. 52. – P. 5818-5820.
 85. Simonson R.B., Ultee M.E., Hauler J.A., et al. Radioimmunotherapy of Peritoneal Human Colon Cancer Xenografts with Site-specifically Modified ^{212}Bi -labeled Antibody // Cancer Research. – 1990. – V. 50. – P. 985s-988s.
 86. Wesley J.N., McGee E.C., Garmestani K. et al. Systemic radioimmunotherapy using a monoclonal antibody, anti-TAc directed toward the α subunit of the IL-2 receptor armed with the α -emitting radionuclides ^{212}Bi or ^{211}At . // Nuclear Medicine and Biology. – 2004. – V. 31. – P. 357-364.
 87. Hassfjell S.P., Bruland S., Hoff P. ^{212}Bi -DOTMP: An α particle emitting bone-seeking agent for targeted radiotherapy // Nuclear Medicine and Biology. – 1997. – V. 24. N 3. – P. 231-237.
 88. Разбаш А.А., Быховский Д.Н., Севастьянов Ю.Г. Ионнообменное поведение ряда элементов на фосфорнокислом катионите в растворах хлористоводородной кислоты. // Радиохимия. – 1987. – Т. 29. – N. 2. Сс. 189-193.

89. Разбаш А.А., Севастьянов Ю.Г., Быховский Д.Н. Сорбция элементов на фосфорнокислом катионите из растворов соляной кислоты. // Радиохимия. – 1988. – Т. 30. – N. 1. – Сс. 75-78.
90. Guseva L.I., Dogadkin N.N. A generator system for production of medical alpha - radionuclides Ac-225 and Bi-213. // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2010. – V. 285. – P. 667-673.
91. Horwitz P.E., Bond A.H. Multicolumn selectivity inversion generator for production of ultrapure radionuclides. United States Patent US6998052B2. – 2006
92. Rotmensch J., Whitlock J.L., Hines J.J. et al. Process and apparatus for the production of ^{212}Bi and a use there. United States Patent US 6126909. – 1997.
93. Ruble G., Wu C., Squire R.A., et al. The use of ^{212}Pb -labeled monoclonal antibody in the treatment of murine erythroleukemia // International Journal of Radiation Oncology Biology Physics . – 1996. – V. 34. – I. 3. – P. 609–616.
94. Jones S.B., Tiffany L.J., Garmestani K. Evaluation of dithiol chelating agents as potential adjuvants for anti-IL-2 receptor lead or bismuth alpha radioimmunotherapy // Nuclear Medicine and Biology. February. – 1996. – V. 23. – N. 2. – P. 105–113.
95. Mirzadeh S., Kumar K., Gansow O. The chemical fate of ^{212}Bi -DOTA formed by the b-decay of $^{212}\text{Pb}(\text{DOTA})_2$. // Radiochimica Acta. – 1993. – N. 1. – P. 60.
96. Rosenow M.K., Zucchini G.L., Bridwell P.M., et al. Properties of Liposomes Containing ^{212}Pb //International Journal of Nuclear Medicine and Biology. – 1983. – V. 10. – N. 4. – P. 189–197.
97. Rotmensch T., Atcher J., Schlenker R.W. The effect of the α -emitting radionuclide lead-212 on human ovarian carcinoma: A potential new form of therapy // Gynecologic Oncology. – 1989. – V. 32. I. 2. – P. 236–239.
98. Rotmensch J., Atcher R.W., Hines J., et al. The development of α -emitting radionuclide lead-212 for the potential treatment of ovarian carcinoma // American Journal of Obstetrics & Gynecology 1989. – V. 160. – N. 4. – P. 789–797.
99. Larsen R.H., Salberg G. Alpha-emitting hydroxyapatite particles. United State Patent 8,142,758 B2.– 2012.
100. Miao Y., Hylarides M., Fisher D.R., et al. Melanoma Therapy via Peptide-Targeted α -Radiation // Clinical Cancer Research. – 2005. – V.11. – P. 5616-5621.
101. Horak E., Hartmann F., Garmestani K., et al. Radioimmunotherapy Targeting of HER2/neu Oncoprotein on Ovarian Tumor Using Lead-212-DOTA-AE1 // Journal of Nuclear Medicine. – 1997. – V. 38. – N 12. – P. 1944-1950.
102. Milenic D.E., Garmestani K., Brady E.D. α -Particle Radioimmunotherapy of Disseminated Peritoneal Disease sing a ^{212}Pb -Labeled Radioimmunoconjugate Targeting HER2 // Cancer biotherapy and radiopharmaceuticals. – 2005. – V. 20., N 5. – P. 557-568.
103. Milenic D.E., Garmestani K., Brady E.D. et al / Potentiation of High-LET Radiation by Gemcitabine: Targeting HER2 with Trastuzumab to Treat Disseminated Peritoneal Disease // Clinical Cancer Research. – 2007. – V. 13 – Pp.1926-1935.

104. Delpassand E. et al. First clinical experience using targeted alpha-emitter therapy with ^{212}Pb -DOTAMTATE (AlphaMedix TM) in patients with SSTR (+) neuroendocrine tumors // *Journal of Nuclear Medicine*. – 2019. – V. 60. – Suppl. 1. – P. 559-559.
105. Панкратов А.А., Немцова Е.Р., Плютинская А.Д. и др. Специфическая цитотоксичность таргетных радиофармпрепаратов на основе радионуклидов ^{177}Lu и ^{212}Pb / // *Бюллетень экспериментальной биологии и медицины*. 2021. – Т. 171. – N. 5. С. 601-607
106. Коков К.В., Демченко А.Г., Егорова Б.В. и др. Получение и исследование комплекса [^{212}Pb]DOTATATE для терапии нейроэндокринных опухолей // *Медицинская физика*. – 2019. – Т. 84. – №. 4. С. 52-59.
107. Hassfiell S.A. ^{212}Pb generator based on a ^{228}Th source.// *Applied Radiation and Isotopes*. – 2001. – V. 55. – P. 433–439.
108. Guseva L.I. A ^{228}Ra - ^{212}Pb tandem generator for potential application in biomedical studies // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2007. – V. 272. – N. 1 P. 153–159.
109. Алиев Р.А., Блинова О.А, Сапожников Ю.А. Применение короткоживущих радионуклидов ^{212}Pb , ^{212}Bi и ^{239}Np в качестве меток химического выхода в радиохимическом анализе природных объектов// *Вестник Московского Университета. Сер. 2. Химия*. – 2003. – Т. 44. – № 4. – С. 271-273.
110. Atcher R. W, Friedman A. M., Hines J. J. An improved generator for the production of ^{212}Pb and ^{212}Bi from ^{224}Ra // *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part A*. – 1988. – V. 39. – N. 4. – P. 283–286.
111. Horwitz E.P., Dietza M.L., Rhoadsa S. A lead-selective extraction chromatographic resin and its application to the isolation of lead from geological samples// *Analytica Chimica Acta*. – 1994. – V. 292. – N. 3. – P. 263–273.
112. Hassfjell S.P., Hoff P. A generator for production of ^{212}Pb and ^{212}Bi // *Applied Radiation and Isotopes*. – 1994. – V. 45. – N. 10. – P. 1021–1025
113. Болдырев П. П., Борташ А. И., Загрядский В. А. Генератор $^{212}\text{Pb}/^{212}\text{Bi}$ для ядерной медицины // *Атомная энергия*. – 2011. – Т. 111. – № 6. – С. 347-352
114. Коков К. В., Егорова Б. В., Ларкин А. А. и др. Лабораторный генератор радионуклида ^{212}Pb для исследований в области ядерной медицины // *Прикладная физика*. – 2020. – №. 1. – С. 64-71.
115. Zucchini G.L., Friedman A.M. Isotopic generator for ^{212}Pb and ^{212}Bi // *International Journal of Nuclear Medicine and Biology*. – 1982. – V. 9. – N. 1. – P. 83–84.
116. Lassmann M., Nosske D., Reiners C. Therapy of ankylosing spondylitis with ^{224}Ra -radium chloride: dosimetry and risk considerations.// *Radiation and Environmental Biophysics*. 2002. – V. 41. Pp. 173-178.
117. Biersack H.J., Reiners C. Treatment of ankylosing spondylitis with (^{224}Ra) radium chloride. // *Proc. of 4th Internat. Conf. on Isotopes*. Cape Town. South Africa. 10-15 March. 2002. – P. 30.
118. Spiess H. Peteosthor – a medical disaster due to Radium-224 // *Radiation and Environmental Biophysics*. – 2002. – V. 41. – P. 163–172.

119. Zhang Z., Siegert J., Maywald U., et al. Cost-benefit analysis of [^{224}Ra] radium chloride therapy for ankylosing spondylitis (Bekhterev's disease) // *Medizinische Klinik*. 2007. – V. 102. – N. 7. – P. 540-549.
120. Arazi L, Cooks T, Schmidt M. The treatment of solid tumors by alpha emitters released from ^{224}Ra -loaded sources—internal dosimetry analysis. // *Physics in Medicine and Biology*. 2010. – V. 55. – N. 4. – P. 1203.
121. Larsen S. G. et al. First experience with $^{224}\text{Radium}$ -labeled microparticles (Radspherin®) after CRS-HIPEC for peritoneal metastasis in colorectal cancer (a phase 1 study) // *Frontiers in medicine*. – 2023. – V. 10. – P. 1070362
122. Kelson I., Arazi L. Method and device for radiotherapy. United State Patent US8894969B2. – 2014.
123. Reitkopf-Brodutch S., et al. Ablation of experimental colon cancer by intratumoral $^{224}\text{Radium}$ -loaded wires is mediated by alpha particles released from atoms which spread in the tumor and can be augmented by chemotherapy // *International Journal of Radiation Biology*. 2015. – T. 91. – N. 2. – P. 179-186.
124. Alpha Radiation Emitters Device for the Treatment of Squamous Cell Carcinoma (DaRT) [электронный ресурс]. URL: <https://clinicaltrials.gov/ct2/show/NCT03015883> Дата обращения: 02.12.2022.
125. Arazi L., et al. Treatment of solid tumors by interstitial release of recoiling short-lived alpha emitters // *Physics in Medicine & Biology*. – 2007. – V. 52. – N. 16. – P. 5025.
126. Заборенко К.Б., Богатырёв И.О., Нитцольд Д. Периодическое получение тория X из препаратов радиотория методом ионообменной хроматографии.// *Радиохимия*. – 1963. – Т. 5. – N. 5. – С. 638.
127. Atcher R.W., Hines J.J., Fiedman A.M. A remote system for the separation of ^{228}Th and ^{224}Ra . // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry: Letters*. – 1987. – V. 117. N 3. – P. 155-162.
128. Sebesta F., Stary J. A generator for preparation of carrier-free ^{224}Ra .// *Journal of Radioanalytical Chemistry*. – 1974. – V. 21. – P. 151-155.
129. Schwarz U., Daniels R. Radiotherapeutic formulations containing ^{224}Ra and a method for their production. Patent №7887782. Germany. – 2001.
130. Novel radiotherapeutic formulations containing ^{224}Ra and a method for their production. United State Patent US0028606A1. – 2004.
131. Kane W.R., Kaplan E., Harbottle G., et al. Review of Methodologies for Determining the age and history of nuclear materials of interest in the nuclear safeguards, arms control, and nonproliferation regimes. BNL-662222. Upton, NY: Brookhaven National Laboratory. – 1999. – 9P.
132. Cabell M.J. The purification, determination, and neutron capture cross section of actinium-227. // *Canadian Journal of Chemistry*. 1959. – V. 37. – N. 6. – P. 1094-1103.
133. Брюхер Э. Получение ^{228}Ac (MsTh2) и ^{228}Ra (MsTh1) без носителя методом ионного обмена.// *Радиохимия*. 1963. – Т. 5. N 1. Сс. 142-145.

134. Михеев Н.Б., Коновалова Н.А., Румер И.А., и др. Получение актиния-228. // Радиохимия. 1994. – Т. 36. № 4. Сс. 308-314.
135. Sani A.R. Carrier-free separation of ^{228}Ac from aged thorium nitrate. // Journal of Radioanalytical Chemistry. – 1970. – V. 4. – P. 127-129.
136. McDevitt M.R., Barendswaard E., Ma D., Lai L. et al. An α -Particle Emitting Antibody (^{213}Bi]J591) for Radioimmunotherapy of Prostate Cancer. // Cancer Research. – 2000. – V. 60. – № 11. – P. 6095–6100.
137. Ballangrud A.M., Yang W.H., Charlton D.E. Response of LNCaP Spheroids after Treatment with an α -Particle Emitter (^{213}Bi)- labeled Anti-Prostate-specific Membrane Antigen Antibody (J591)// Cancer Research. 2001. – V. 61. – P. 2008–2014.
138. Li Y., Tian Z., Rizvi S. In vitro and preclinical targeted alpha therapy of human prostate cancer with Bi-213 labeled J591 antibody against the prostate specific membrane antigen // Prostate Cancer and Prostatic Diseases. – 2002. – V. 5. – P. 36–46.
139. Seidl C., Schrock H., Seidenschwang S. Cell death triggered by alpha-emitting ^{213}Bi -immunoconjugates in HSC45-M2 gastric cancer cells is different from apoptotic cell death // European Journal of Nuclear Medicine and Molecular Imaging. – 2005. – V. 32. – N. 3. Pp. 274-285.
140. Norenberg J.P., Krenning B.J., Konings I.R. ^{213}Bi -[DOTA0,Tyr3]Octreotide Peptide Receptor Radionuclide Therapy of Pancreatic Tumors in a Preclinical Animal Model // Clinical Cancer Research. – 2006. – V. 12. – N. 3. – P. 897-902.
141. Jurcic J.G., Larson S.M., Sgouros G., et al. Targeted α -particle immunotherapy for myeloid leukemia // Blood. – 2002. – V. 100. N 4. – P. 1233-1239.
142. Kennel S., Boll R., Stabin M., et al. Radioimmunotherapy of micrometastases in lung with vascular targeted ^{213}Bi . //British Journal of Cancer. 1999. – V. 80. N 1. – P. 175–184.
143. Kennel S. J., Mirzadeh S. Vascular Targeted Radioimmunotherapy with ^{213}Bi — ^{225}Ac α -Particle Emitter // Nuclear Medicine & Biology. – 1998. – V. 25. № 3. – P. 241–246.
144. Dadachova E., Patel M.C., Toussi S., et al. Targeted Killing of Virally Infected Cells by Radiolabeled Antibodies to Viral Proteins // PLoS Medicine. – 2006. – V. 3 N. 11. – P. 2094-2103.
145. [145]Rosenblat T.L., McDevitt M. R., Mulford D. A. et al. Sequential cytarabine and α -particle immunotherapy with bismuth-213–lintuzumab (HuM195) for acute myeloid leukemia //Clinical Cancer Research. – 2010. – V. 16. – N. 21. – P. 5303-5311.
146. Schmidt D., Neumann F., Antke C., et al. Phase 1 clinical study on alpha-therapy for non-Hodgkin lymphoma //Abstracts of 4th Alpha-Immunotherapy Symposium. Institute for Transuranium Elements. Dusseldorf. Germany. – 2004. – P. 27-29.
147. Allen B. J., Raja C., Rizvi S. et al. Intralesional targeted alpha therapy for metastatic melanoma //Cancer biology & therapy. – 2005. – V. 4. – N. 12. – P. 1318-1324.
148. Raja C., Graham P., Rizvi S. et al. Interim analysis of toxicity and response in phase 1 trial of systemic targeted alpha therapy for metastatic melanoma //Cancer biology & therapy. – 2007. – V. 6. – N. 6. – P. 846-852.

149. Allen B. J., Singla A. A., Rizvi S. M. A. et al. Analysis of patient survival in a Phase I trial of systemic targeted α -therapy for metastatic melanoma //Immunotherapy. – 2011. – V. 3. – N. 9. – P. 1041-1050.
150. Autenrieth M. E., Seidl C., Bruchertseifer F. et al. Treatment of carcinoma in situ of the urinary bladder with an alpha-emitter immunoconjugate targeting the epidermal growth factor receptor: a pilot study //European journal of nuclear medicine and molecular imaging. – 2018. – V. 45. – N. 8. – P. 1364-1371.
151. Kneifel S. et al. Local targeting of malignant gliomas by the diffusible peptidic vector 1, 4, 7, 10-tetraazacyclododecane-1-glutaric acid-4, 7, 10-triacetic acid-substance p //Clinical cancer research. 2006. – V. 12. – N. 12. – P. 3843-3850.
152. Cordier D., et al. Targeted alpha-radionuclide therapy of functionally critically located gliomas with ^{213}Bi -DOTA-[Thi 8, Met (O 2) 11]-substance P: a pilot trial //European journal of nuclear medicine and molecular imaging. – 2010. – V. 37. – N. 7. – P. 1335-1344.
153. Kratochwil C., Giesel F.L., Bruchertseifer F., et al. ^{213}Bi -DOTATOC receptor-targeted alpha-radionuclide therapy induces remission in neuroendocrine tumours refractory to beta radiation: a first-in-human experience //European journal of nuclear medicine and molecular imaging. – 2014. – V. 41. – N. 11. – P. 2106-2119.
154. Wu C., Brechbiel M. W., Gansow O.A. An Improved Generator for the Production of ^{213}Bi from ^{225}Ac . // Radiochimica Acta. – 1997. – V. 79. – P. 141-144.
155. McDevitt M.R., Finn R.D., Sgouro G. An $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ generator system for therapeutic clinical applications: construction and operation // Applied Radiation and Isotopes. – 1999. – V. 50 P. 895-904.
156. Ma D., McDevitt M.R., Finn R.D., et al. Breakthrough of ^{225}Ac and its radionuclide daughters from an $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ generator: development of new methods, quantitative characterization, and implications for clinical use // Applied Radiation and Isotopes. – 2001. – V. 55 Pp. 667–678.
157. Boll R.A., Mirzadeh S., Kennel. S.J. et al. ^{213}Bi for -particle-mediated radio immunotherapy. // Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals. – 1998. – V. 40. – P. 341.
158. Geerlings M.W., Kaspersen F.M., Apostolidis C., et al. The feasibility of ^{225}Ac as a source of α -particles in radioimmunotherapy// Nuclear Medicine Communications. – 1993. – V. 14. Pp. 121-125.
159. Дубинкин Д.О., Иванов В.И., Котовский А.А., и др. Создание генераторов ^{213}Bi , пригодных для использования в медицинском учреждении. // Сборник тезисов Всероссийской научно-технической конференции "Современные проблемы ядерной медицины и радиофармацевтики" г. Обнинск. 20-24 октября 2002. – Сс. 23-25.
160. Гусева Л.И. Получение высокочистых альфа-излучающих радионуклидов Ac-225 и Bi-213 для использования в ядерной медицине // Радиохимия. – 2013. – Т. 55. – N. 3. С. 259-264.
161. Bond A.H., Horwitz P.E. Production of ultrapure bismuth-213 for use in therapeutic nuclear medicine. United States Patent 6852296 B2. – 2001.

162. McAlister D.R., Horwitz E.P. Automated two column generator systems for medical radionuclides // *Applied Radiation and Isotopes*. – 2009. – V. 67. – N. 11. – P. 1985–1991.
163. Bray L.A., DesChane J.R. Bismuth generator method. United State Patent 5749042. – – 1998.
164. Bray L.A., Tingey J.M., Jaquetta R. et al. Development of a unique bismuth (Bi-213) automated generator for use in cancer therapy. *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2000. – V. 39. – N. 9. – P. 3189–3194.
165. Chappell L.L., Deal K.A., Dadachova E., et al. Synthesis, conjugation, and radiolabeling of a novel bifunctional chelating agent for ^{225}Ac radioimmunotherapy applications. // *Bioconjugate Chemistry*. – 2000. – V. 11. – P. 510-519.
166. Gansey M.G., Haan A.S., Bos E.S., et al. Conjugation, immunoreactivity and immunogenicity of calix[4]arenes; model study to potential calix[4]arene-based Ac^{3+} chelators. // *Bioconjugate Chemistry*. 1999. – V. 10. – N. 4. – P. 613-623.
167. Chang M.Y., Seideman J., Sofou S. Enhanced loading efficiency and retention of ^{225}Ac in rigid liposomes for potential targeted therapy of micrometastases // *Bioconjugate chemistry*. 2008. – V. 19. – N. 6. – P. 1274-1282.
168. Cedrowska E., Pruszyński M., Gaweda W., et al. Trastuzumab conjugated superparamagnetic iron oxide nanoparticles labeled with ^{225}Ac as a perspective tool for combined α -radioimmunotherapy and magnetic hyperthermia of HER2-positive breast cancer // *Molecules*. – 2020. – V. 25. – N. 5. – P. 1025.
169. De Kruijff R.M., et al. Improved ^{225}Ac daughter retention in InPO_4 containing polymersomes // *Applied Radiation and Isotopes*. 2017. – V. 128. – P. 183-189.
170. Toro-González M., Dame A.N., Mirzadeh S., et al. Encapsulation and retention of ^{225}Ac , ^{223}Ra , ^{227}Th , and decay daughters in zircon-type gadolinium vanadate nanoparticles // *Radiochimica Acta*. 2020. – V. 108. – N. 12. – P. 967-977.
171. Atallah E., Berger M., Jurcic J., et al. A Phase 2 Study of Actinium-225 (^{225}Ac)-Lintuzumab in Older Patients with Untreated Acute Myeloid Leukemia (AML). // *Journal of Medical Imaging and Radiation Sciences*. – 2019. – V. 50. N S37. – P. 4055.
172. Garg R., Allen K.J., Dawicki H., et al. ^{225}Ac -Labeled CD33-Targeting Antibody Reverses Resistance to Bcl-2 Inhibitor Venetoclax in Acute Myeloid Leukemia Models.// *Cancer Medicine*. – 2021. – V. 10. – P. 1128–1140.
173. Targeted Atomic Nano-Generators (Actinium-225-Labeled Humanized Anti-CD33 Monoclonal Antibody HuM195) in Patients With Advanced Myeloid Malignancies [электронный ресурс]. URL: Материалы с сайта <http://clinicaltrials.gov/ct2/show/study/NCT00672165> Дата обращения: 02.12.2024.
174. Berger M., Jurcic J., Scheinberg D., et al. Targeted α therapy with ^{213}Bi and ^{225}Ac // 10th International Symposium on Targeted Alpha Therapy. Kanazawa. Japan. 30 May – 1 June 2017. – P. 22.
175. Krolicki L., Bruchertseifer F., Kunikowska J., et al. Supply and Clinical Application of Actinium-225 and Bismuth-213. // 10th International Symposium on Targeted Alpha Therapy. Kanazawa. Japan. 30 May – 1 June 2017. – P. 24.

176. Kratochwil C., Bruchertseifer F., Giesel F., et al. Ac-225-DOTATOC - an empiric dose finding for alpha particle emitter based radionuclide therapy of neuroendocrine tumors. // *Journal of Nuclear Medicine*. – 2015. – V. 56. – P. 1232-1236.
177. Zacherl M.J., Gildehaus F.J., Mittlmeier L., et al. First Clinical Results for PSMA Targeted Alpha Therapy Using ^{225}Ac -PSMA-I&T in Advanced MCRPC Patients. // *Journal of Nuclear Medicine*. – 2020. – V. 10. – N. 62(5). – P. 669-674.
178. Kratochwil C., Bruchertseifer F., Giesel F.L., et al. PSMA-Targeted Radionuclide Therapy of Metastatic Castration-Resistant Prostate Cancer with ^{177}Lu -Labeled PSMA-617 // *Journal of Nuclear Medicine*. – 2016. – V. 57. – P. 1941-1944.
179. Kratochwil C., Bruchertseifer F., Rathke H., et al. Argeted α -Therapy of Metastatic Castration-Resistant Prostate Cancer with ^{225}Ac -PSMA-617: Dosimetry Estimate and Empiric Dose Finding// *Journal of Nuclear Medicine*. – 2017. – V. 58. – P. 1624-1629.
180. Kratochwil C, Bruchertseifer F, Rathke H et al. Targeted a-Therapy of Metastatic Castration-Resistant Prostate Cancer with ^{225}Ac -PSMA-617: Swimmer-Plot Analysis Suggests Efficacy Regarding Duration of Tumor Control. // *Journal of Nuclear Medicine*. – 2018. – V. 59. – N.5. – P. 795-802.
181. [181]Sathekge M., Bruchertseifer F., Knoesen O., et al. ^{225}Ac -PSMA-617 in chemotherapy-naive patients with advanced prostate cancer: a pilot study // *European Journal of Nuclear Medicine and molecular imaging*. – 2019.– V. 46. – P. 129-138.
182. Khreish F., et al. ^{225}Ac -PSMA-617/ ^{177}Lu -PSMA-617 tandem therapy of metastatic castration-resistant prostate cancer: pilot experience // *European journal of nuclear medicine and molecular imaging*. 2020. – V. 47. – N. 3. – P. 721-728.
183. Borchardt P.E., Yuan R.R., Miederer M., et al. Targeted Actinium-225 in Vivo Generators for Therapy of Ovarian Cancer. // *Cancer Research*. – 2003. – V. 63. – N.8.– P. 5084–5090.
184. Minnix M., Li L., Yazaki P.J., et al. TAG-72–Targeted α -Radionuclide Therapy of Ovarian Cancer Using ^{225}Ac -Labeled DOTAyated-huCC49 Antibody // *Journal of Nuclear Medicine*. – 2021. – V. 62. – N. 1. – P. 55-61.
185. Ballangrud A.M., Yang W.H., Palm S., et al. Alpha-Particle Emitting Atomic Generator (Actinium-225)-Labeled Trastuzumab (Herceptin) Targeting of Breast Cancer Spheroids: Efficacy versus HER2/neu Expression // *Clinical Cancer Research*. 2004. – V. 10. – N. 7 – P. 4489–4497.
186. Song H., Hobbs R.F., Vajravelu R., et al. Radioimmunotherapy of Breast Cancer Metastases with α -Particle Emitter ^{225}Ac : Comparing Efficacy with ^{213}Bi and ^{90}Y . // *Cancer Research*. – 2009. – V. 69. – N.12– P. 8941.
187. Pruszyński M., D'Huyvetter M., Bruchertseifer F., et al. Evaluation of an anti-HER2 nanobody labeled with ^{225}Ac for targeted α -particle therapy of cancer // *Molecular pharmaceutics*. 2018. – V. 15. – N. 4. – P. 1457-1466.
188. Kelly V.J., Wu S.T., Gottumukkala V., et al. Preclinical evaluation of an $^{111}\text{In}/^{225}\text{Ac}$ theranostic targeting transformed MUC1 for triple negative breast cancer // *Theranostics*. – 2020. – V. 10. – N. 15. – P. 6946.

189. Solomon V.R., Alizadeh E., Bernhard W., et al. ^{111}In - and ^{225}Ac -Labeled Cixutumumab for Imaging and α -Particle Radiotherapy of IGF-1R Positive Triple-Negative Breast Cancer // *Molecular pharmaceutics*. – 2019. – V. 16. – N. 12. – P. 4807-4816.
190. Kratochwil C., et al. Targeted α -therapy of metastatic castration-resistant prostate cancer with ^{225}Ac -PSMA-617: dosimetry estimate and empiric dose finding // *Journal of Nuclear Medicine*. 2017. – V. 58. – N. 10. – P. 1624-1631.
191. Rathke H., et al. Initial clinical experience performing sialendoscopy for salivary gland protection in patients undergoing ^{225}Ac -PSMA-617 RLT // *European journal of nuclear medicine and molecular imaging*. – 2019. – V. 46. – N. 1. – P. 139-147.
192. Boll R.A., Malkemus D., Mirzadeh S. of actinium-225 for alpha particle mediated radioimmunotherapy // *Applied Radiation and Isotopes*. 2005. – V. 62. – P. 667–679.
193. Apostolidis C., Molinet R., Rasmussen G., et al. Production of ^{225}Ac from ^{229}Th for targeted α -therapy // *Analytical Chemistry*. – 2005. – V. 77. – P. 6288-6291.
194. Wu C., Brechbiel M.W., Gansow O.A. An Improved Generator for the Production of ^{213}Bi from ^{225}Ac . // *Radiochimica Acta*. – 1997. – V. 79. – P. 141-144.
195. Wlodzimirska B., Barto B., Bilewicz A. Preparation of ^{225}Ac and ^{228}Ac generators using a cryptomelane manganese dioxide sorbent. // *Radiochimica Acta*. – 2003. – V. 91. N. 9. – P. 553-556.
196. Котовский А.А., Малаев В.В., Нерозин Н.А. и др. Генератор актиния-225. // Сборник тезисов “Пятой Российской конференции по радиохимии “Радиохимия-2006” Дубна. 23-27 октября 2006. – Сс. 320-321.
197. Ruddy F.H., Dullloo A.R., Seidel J.G., et al. Separation of the alpha-emitting radioisotopes actinium-225 and bismuth-213 from thorium-229 using alpha recoil methods // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. – 2004. – V. 213 P. 351–356.
198. King A.G., Miller W.H., Kenneth R.G., et al. Approaches to Manufacturing Alpha Emitters For Radioimmunotherapeutic Drugs // *American Institute of Physics Conference Proceedings*. – 2003. – V. 680 N. 1. – P. 1133.
199. Adelman S. Method of producing radium-225 and decay products thereof. United States Patent 20070092051. – 2005.
200. Apostolidis C., Molinet R., McGinley J. et al. Cyclotron production of ^{225}Ac for targeted alpha therapy. // *Applied Radiation and Isotopes*. – 2005. – V. 62. – P. 383–387.
201. Abbas K., Apostolidis C., Janssens W., et al. Method for producing actinium-225 European patent № WO2004079751A2. – 2004
202. Melville G., Meriarty H., Metcalfe P. et al. Production of ^{225}Ac for cancer therapy by photon-induced transmutation of ^{226}Ra // *Applied Radiation and Isotopes*. – 2007. – V. 65. – P. 1014–1022.
203. Melville G., Liu S. F., Allen B.J. A theoretical model for the production of ^{225}Ac for cancer therapy by photon-induced transmutation of ^{226}Ra . // *Applied Radiation and Isotopes*. – 2006. – V. 64. – P. 979–988.

204. [204]Matsuzaki T., Sakurai H. ^{225}Ac production via ^{226}Ra (μ -, n v) ^{225}Fr reaction with ^{226}Ra target //Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2024. – V. 333 N. 11. – P. 701-711.
205. Robertson A.K., et al. ^{232}Th -Spallation-Produced ^{225}Ac with Reduced ^{227}Ac Content //Inorganic Chemistry. – 2020. – V. 59. – N. 17. – P. 12156-12165.
206. Beyer J.G., Bergmann R., Shomacker K. et al. Comparison of biodistribution of ^{225}Ac and radio-lanthanides as citrate complexes.// Isotopenpraxis. – 1990. – V. 26. N 3. – P. 111-114.
207. Griswold J., Copping R., Boll R. Comparison of Reactor Production of ^{229}Th vs. Accelerator Production of ^{229}Th at Oak Ridge National Laboratory //Journal of Medical Imaging and Radiation Sciences. – 2019. – V. 50. – N. 4. – P. S104-S105.
208. Mitsugashira T., Hara M., Ohtsuki T. et al. Alpha-decay from the 3.5 eV isomer of Th // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2003. – V. 255. N 1. – P. 63–66.
209. Ильин Е.К. Сметанин Э.Я. Марковский Д.В. Способ получения радионуклида торий-229 - стартового материала для производства терапевтического препарата на основе радионуклида висмут-213. Патент РФ № 2199165. – 2003.
210. Burke D.G., Garrett P.E., Qu T., Naumann R.A. Additional evidence for the proposed excited state at ≤ 5 eV in ^{229}Th // Physical Review C. – 1990. – V. 42. – P. 499–501.
211. Загрядский В.А., Прошин М.А., Чувилин Д.Ю. Способ получения радионуклида висмут-212. Патент РФ № 2210124. 2011.
212. Вахетов Ф.З., Топоров Ю.Г. Расчетные оценки возможности накопления $^{229}\text{Th}/^{225}\text{Ac}$ путем облучения ^{226}Ra в ядерном реакторе. // Сборник трудов НИИАР. 2004. Вып.1. Сс. 29-38.
213. Mirzadeh S., et al. Garland Production of thorium-229 using helium nuclei. United State Patent US7852975B2. – 2004.
214. Hogle S., Boll R. A., Murphy K et al. Reactor production of Thorium-229 //Applied Radiation and Isotopes. – 2016. – V. 114. – P. 19-27.
215. Weidner J.W., Mashnik S.G., John K.D., et al. ^{225}Ac and ^{223}Ra production via 800 MeV proton irradiation of natural thorium targets // Applied Radiation and Isotopes. –2012. – V. 70. – N. 11. – P. 2590–2595.
216. Sgouros G., Frey E., He B. et al. Dosimetric Impact of Ac-227 in Accelerator-Produced Ac-225 //Journal of Medical Imaging and Radiation Sciences. –2019. – V. 50. – N. 1. – P. S37-S38.
217. Morgenstern A., Apostolidis C., Bruchertseifer F. Supply and clinical application of Actinium-225 and Bismuth-213. Semin Nucl Med. – 2020. – V. 50 N.2. – P. 119-123.
218. Abergel R., An D., Lakes A., et al. Actinium Biokinetics and Dosimetry: What is the Impact of Ac-227 in Accelerator-Produced Ac-225? // Journal of Medical Imaging and Radiation Sciences. – 2019. – V. 50. Suppl. 1. – P. 23.
219. Брандштетер И., Крживанек М., Малы Я., и др. Изучение продуктов реакций тяжелых элементов с многозарядными ионами. // Радиохимия. –1963. – Т. 5. –С. 689.
220. Кумпф Г., Донец Е.Д. О некоторых реакциях передачи при облучении тория ионами ^{22}Ne . // Журнал экспериментальной и теоретической физики. –1963. – Т. 44. – N 3. – Сс. 798-803.

221. Брандштетер И., Крживанек М., Малы Я., Су Хун Гуй. Изучение продуктов реакций тяжелых элементов с многозарядными ионами. // Радиохимия. –1963. – Т. 5. – Сс. 689-678.
222. Чакрова Е., Банных В., Гизатуллин Ш., Медведева З., Чекушина Л. Изучение возможности получения ^{225}Ac путем облучения ^{226}Ra в реакторе ВБР-К. // Сборник Тезисов 7-й Международной конференции по ядерной и радиационной физике "ICNRP-09" Казахстан. Алматы. 8-11 сентября 2009. – С. 242-243.
223. Маслов О.Д., Дмитриев С.Н., Сабельников А.В. Перспективы получения радионуклидов для ядерной медицины и радиоэкологии на электронном ускорителе – микротроне МТ-25// Сборник тезисов "Четвертой Российской конференции по радиохимии "Радиохимия-2003". Озерск. 20 - 25 октября 2003. – Сс. 299-300.
224. Nuclear Reaction Data [электронный ресурс]. URL: <http://nuclear.llnl.gov/> Дата обращения: 02.12.2022.
225. Peterson S. Natl. Nucl. En. Ser., Div. IV, in The Transuranium Elements. eds. G. Seaborg, J. J. Katz, and W. M. Manning). McGraw-Hill. New York. – 1949 – V. 14B. – P. 1393–1394.
226. Hagemann F. The Isolation of Actinium // J. Am. Chem. Soc. –1950. – V. 72. – N. 2. – P. 768–771.
227. Processes and characteristics of major isotopes handled at Mound // [электронный ресурс]. URL: <http://www.fas.org/nuke/space/mound.pdf>. Дата обращения: 05.10.2016.
228. Report for general research from 1 April to June 26, 1950. Radium Volume. MLM-475. Miamisburg: Mound Plant. –1950. –92P.
229. Quarterly report for general research. january-february-rarch. MLM-443-3. Miamisburg: Mound Plant. – 1950. –27P.
230. Summation report recovery of radium from k-65 residue. REPORT KLX – 1222. US Atomic energy commission. – 1950. –51p.
231. Report for general research from 11 December 1950 to 2 April 1951. Actinium Volume. MLM-558. Miamisburg: Mound Plant. –1951. – 84P.
232. Salutsky M.L., Kirby H.W. Precipitation of Actinium Oxalate from Homogeneous Solution // Analytical chemistry. – 1956. – V. 28 N. 11. – P. 1780-1782.
233. Charters G., Aggarwal S. Thacker D. Mound plant SW-17 & SW-19old cave facilities advanced TRUPRO subsurface sampling // Proc. WM'05 Conference, Tucson. February 27 - March 3, 2005. [электронный ресурс]. URL: <http://www.wmsym.org/archives/pdfs/5026.pdf>). Дата обращения: 02.12.2022.
234. Ruiz C.P., Rider B.F., Gerhart F.M., et al. Radioisotope Processing. United State Patent US3459634. –1966.
235. Baetsle L.H., Droissart A.. Production and applications of ^{227}Ac . Report BLG-483., Mol (Belgium): Nuclear Energy Study Center –1973. –37p.
236. Raedt C., Delbrassine A., Baetslé L.H. Transmutation Capability of the High Flux Reactor BR2 for Minor Actinides and Long-Lived Fission Products.// Proceedings of the Second International

- Information Exchange Meeting on Actinide and Fission Product Separation and Transmutation. Argonne, USA. – 11-13 November 1992. – P. 273-305.
237. Boden S., Vints K., Cagno S., et al. Thorium-229 quantified in historical Thorium-228 capsules // *Applied Radiation and Isotopes*. – 2017. – V. 120. – P. 40-44.
 238. Каралова З.К., Иванов Р.Н., Мясоєдов Б.Ф. и др. Получение изотопов ^{227}Ac и ^{228}Th при облучении радия в реакторе СМ-2. // *Атомная энергия*. – 1972. – Т. 32. – N. 2. – С. 119-121.
 239. Grove G.R., Russell L.N., Orr S.R. ^{227}Ac and ^{228}Th production as a function of time for various values of neutron flux. // *US Atomic Energy Commission Report MLM-747*. – 1952. – 13 P.
 240. Stewart D.C., Macias E.S., Basile L.J., et al. Buildup of radioactive products in thermal reactors ^{226}Ra Targets. Report ANL-7485. – 1968. – P. 17.
 241. Sjoblom R.K., Fields P.R. Capture cross section of ^{227}Ac for thermal pile neutrons. // Report ANL-5263. Lermont, Illinois: Argonne National Laboratory– 1954. –6 P.
 242. Cabell M.J. The purification, determination and neutron capture cross section of Actinium-227// *Canadian Journal of Chemistry* 1959. – V. 37. – P. 1094-1103
 243. Jacobus N.C., Fuger J.J., Koch L. Method for producing actinium-225 and bismuth-213. United State Patent 5355394. 1990.
 244. Mirzadeh S.. Generator produced Alpha emitters // *Applied Radiation and Isotopes*. – 1998. – V. 49. – N 4. – P. 345–349.
 245. Марченков Н.С., Невмержицкий В.И., Карелин А.Е. и др. О возможности наработки в ядерных реакторах ^{229}Th - материнского нуклида для получения ^{225}Ac и ^{213}Bi , используемого в радиоиммунотерапии// Сборник докладов IV Всероссийской (Международной) конференции "Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул". Звенигород. 4-8 октября 1999. – С. 257-261.
 246. Karelin Y.A., Vakhetov F.Z., Toporov Y.G. Preparation of ^{229}Th - ^{225}Ac by means of reactor irradiation of ^{226}Ra . // *Proc. of 4th Internat. Conf. on Isotopes*. Cape Town. South Africa. 10-15 March. 2002. – P. 31.
 247. Буткалюк И.Л., Буткалюк П.С., Муравьева Ю.В., и др. Подготовка препарата тория-228 к длительному хранению //Сборник тезисов конференции "Научные исследования и технологические разработки в обеспечение развития ядерных технологий нового поколения". Москва 2021. – С. 118.
 248. Kuznetsov R., Tarasov V., Butkalyuk P. SSC RIAR Production Concept for Alpha Emitters of Medical Use. // *Proceeding of the 7th International Conference on Isotopes*. Moscow. September 4-8. 2011. – P. 23.
 249. Кузнецов Р.А., Буткалюк П.С., Тарасов В.А. и др. Выходы продуктов активации при облучении ^{226}Ra в высокопоточном реакторе СМ // *Радиохимия*. 2012. – Т. 54. N 4. Сс. 352–356.
 250. Кузнецов Р.А., Буткалюк П.С., Буткалюк И.Л. и др. "Получение альфа-излучающих нуклидов облучением ^{226}Ra в высокопоточном реакторе СМ" //Сборник трудов АО «ГНЦ НИИАР». 2015. вып. 1. Сс. 23–30.

251. Буткалюк П. С., Буткалюк И. Л., Тарасов В. А. Получение экспериментальных образцов альфа-излучающих радионуклидов медицинского назначения //Сборник трудов АО ГНЦ НИИАР. – 2018. – №. 2. – С. 80-92.
252. [252]Forsberg C.W., Lewis L.C. Uses For Uranium-233: What Should Be Kept for Future Needs?. ORNL Report № 6952. Oak Ridge, Tennessee: Oak Ridge National Laboratory – 1999. – P. 78.
253. Мархол М. Ионнообменники в аналитической химии. Т. 1. М.: «Мир». – 1985. –С. 230.
254. Skanthakumar S., Jin, G. B., Lin J. et al. Linking Solution Structures and Energetics: Thorium Nitrate Complexes // The Journal of Physical Chemistry B. –2017. – V. 121. – N. 36. – P. 8577-8584.
255. Зинченко А.В., Изотова С.Г., Румянцев А.В. и др. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. СПб.: НПО Професионал. – 2004. –998 с.
256. Wagmax D.D., Schumm R.H., Parker V.B. A computer-assisted evaluation of the thermochemical data of compounds of thorium. NBSIR 77-1300. Nat. Bur. Standards, Dept. Commerce. – 1977. – 93p. /цитируется по Langmuir D., Herman J. S. The mobility of thorium in natural waters at low temperatures //Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1980. – V. 44. – N. 11. – P. 1753-1766.
257. Di Bernardo P., Zanonato P., Rao L. et al. Interaction of thorium (IV) with nitrate in aqueous solution: medium effect or weak complexation? //Dalton Transactions. – 2011. – V. 40. – N. 36. – P. 9101-9105.
258. Bunney L.R., Ballou N.E., Pascual J. Quantitative radiochemical analysis by ion exchange. Anion exchange behavior of several metal ions in hydrochloric, nitric, and sulfuric acid solutions.//J. Anal. Chem. – 1959. – V. 31. – P. 324.
259. Faris J. P., Buchanan R. F. Anion exchange characteristics of the elements in nitric acid and nitrate solutions and application in trace element analysis (Report No. ANL-6811). Argonne National Laboratory. 1964. 30p.
260. Kluge E.L., Lieser K.H. Separation of thorium, protactinium and uranium by ion exchange and extraction //Radiochimica Acta. 1980. – V. 27. – N. 3. – P. 161-172.
261. Hlushak S., Simonin J.P., De Sio S., et al. Speciation in aqueous solutions of nitric acid // Dalton Transactions. – 2013. – V. 42. – N. 8. – P. 2853-2860.
262. Леванов А. В., Исайкина О. Я., Лунин В. В. Константа диссоциации азотной кислоты //Журнал физической химии. – 2017. – Т. 91. – №. 7. – С. 1147-1154.
263. Fritz J. S., Garralda B. B. Anion Exchange Separation of Thorium Using Nitric Acid //Analytical Chemistry. – 1962. – Т. 34. – N. 11. С. 1387-1389.
264. Shahani C. J., Mathew K. A., Rao C. L., Ramaniah M. V. Chemistry of Actinium: I. Stability Constants of Chloride, Bromide, Nitrate and Sulphate Complexes //Radiochimica Acta. – 1968. – Т. 10. – №. 3-4. – С. 165-167.
265. Dahle J., Borrebaek J., Melhus K. B. et al. Initial evaluation of ^{227}Th -p-benzyl-DOTA-rituximab for low-dose rate α -particleradioimmunotherapy // Nuclear Medicine and Biology. –2006. – V. 33. –Pp.271–279.

266. Butkaliuk P., Butkaliuk I., Kupriyanov A., Kuznetsov R. Capabilities of JSC “SSC RIAR in producing $^{227}\text{ThCl}_4$ //Journal of Medical Imaging and Radiation Sciences. – 2019. – V. 50. № S. – C. S31-S32.
267. Butkaliuk P., Butkaliuk I., Kupriyanov A. Production and Quality Control of $^{223}\text{RaCl}_2$ and $^{224}\text{RaCl}_2$ //Journal of Medical Imaging and Radiation Sciences. – 2019. – V. 50. – N. 4. – P. S101-S102.
268. Ichikawa F., Uruno S., Imai H.. Distribution of Various Elements between Nitric Acid and Anion Exchange Resin// Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1961. – V. 34. – N. 7. Pp 952-955.
269. Danon J. Determination of the stability constants of thorium nitrate complexes with anion-exchange resins //Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1960. – V. 13. – N. 1-2. – P. 112-118.
270. Edge R.A. The adsorption of thorium on a strong base anion exchange resin from nitrate media //J. Chromatog. – 1961. – V. 6. Pp 276-277.
271. Danon J. Anion-exchange studies with actinium and lanthanides in nitrate solutions.// Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1958. – V. 7. – N. 4. – P. 422–424.
272. Ferris L.M. Lead Nitrate-Nitric Acid-Water System // Journal of chemical and engineering data. – 1960. – V. 5 .N. 3 P. 242.
273. Казанцев Е.И., Кудусов В.А. Исследование вымывания тория из сильноосновных анионитов // Радиохимия. – 1963. – Т. 5. – N. 2. – С. 231-236.
274. Ivanov P.I., et al. Evaluation of the separation and purification of ^{227}Th from its decay progeny by anion exchange and extraction chromatography //Applied Radiation and Isotopes. – 2017. – V. 124. – P. 100-105.
275. Chakravorty M., Khopkar S. M. Anion exchange studies of thorium (IV) in malonate solution separation from mixtures //Separation Science. –1975. – V. 10. – N. 5. – P. 623-631.
276. Monsecour M., Regge P.D., Baetsle L.H.. Radioanalytical methods for the accurate determination of ^{227}Ac and ^{228}Th in irradiated ^{226}Ra targets. // Journal of Radioanalytical Chemistry. –1977. – V. 35. – P. 185-196.
277. Krishnaswami S., Sarin M. M. The simultaneous determination of Th, Pu, Ra isotopes, ^{210}Pb , ^{55}Fe , ^{32}Si and ^{14}C in marine suspended phases //Analytica Chimica Acta. – 1976. – V. 83. – P. 143-156.
278. Bjornholm S., Nielsen O.B. The decay of the 1.14 min isomer of Pa234 (UX2) //Nuclear Physics. – 1963. – V. 42. – P. 642-659.
279. Walter C.W., Korkisch J. Anionenaustausch von Metallionen in salpetersauren, wäßrigorganischen Lösungsmittelsystemen. I //Microchimica Acta. – 1971. – V. 59. – N. 1. – P. 81-95.
280. Korgaonkar V. Fixation et separation des elements thorium et uranium par les resines echangeuses d'anions en milieu nitrate. // Report CEA-R-3222. 1967.
281. Walter C.W., Korkisch J. Anionenaustausch von Metallionen in salpetersauren, wäßrigorganischen Lösungsmittelsystemen. II //Microchimica Acta. – 1971. – V. 59. – N. 1. – P. 137-157.
282. Walter C. W., Korkisch J. Anionenaustausch von Metallionen in salpetersäuren, wäßrigorganischen Lösungsmittelsystemen. III //Microchimica Acta. – 1971. – V. 59. – №. 1. – P. 158-172.

283. Walter C. W., Korkisch J. Anionenaustausch von Metallionen in salpetersäuren, wäßrigorganischen Lösungsmittelsystemen. IV //Microchimica Acta. – 1971. – V. 59. – №. 1. – P. 181-193.
284. Korkisch J., Arrhenius G. Separation of Uranium, Thorium, and the Rare Earth Elements by Anion Exchange //Analytical Chemistry. –1964. – V. 36. – N. 4. – P. 850-854.
285. Urubay S., Korkisch J., Janauer G. E. Anion exchange of uranium, thorium, iron and aluminium in mineral acid-ether solutions: Separation of uranium from thorium, aluminium and iron //Talanta. – 1963. – V. 10. – N. 6. – P. 673-678.
286. Shabana R., Ruf H. On the use of anion exchange resin and acidic-organic mixtures in the separation of Na, Cs and Ba //Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 1978. – V. 43. – N. 1. – P. 21-29.
287. Гусева Л.И., Тихомирова Г.С., Догадкин Н.Н. Отделение радия от щелочно-земельных и актиноидных элементов на анионите в водно-метанольных растворах HNO_3 . Генератор ^{227}Ac - ^{223}Ra //Радиохимия. – 2004. – Т. 46. – N. 1. – С. 54-58.
288. Soderquist C.Z., McNamara B.K., Fisher R.D. Production of high-purity radium-223 from legacy actinium-beryllium neutron sources //Current radiopharmaceuticals. –2012. – V. 5. – N. 3. – P. 244-252.
289. Calmon C. Explosion hazards of using nitric acid in ionexchange equipment. // Chemical Engineering Journal. – 1980. – V. 87. – P. 271.
290. Bretherick L. Handbook of Reactive Chemical Hazards. 3rd Edn., Butterworths, London. – 1985. – P. 1103–1104.
291. Kim J.I., Born H.J. Anion exchange behaviour and separation of thorium, protactinium and uranium in nitric acid and acetic acid mixtures //Radiochimica Acta. – 1970. – V. 14. – N. 2. – P. 65-70.
292. Dadakhanov J., Marinova A., Baimukhanova A. et al. Sorption of various elements on ion-exchange resins in acetic media //Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2021. – V. 327. – P. 1191-1199.
293. Kim J. I. Born H. J. Anion exchange behaviour of thorium, protactinium, uranium and other elements in hydrochloric acid and acetic acid mixture //Radiochimica Acta. – 1970. – V. 14. – №. 1. – P. 35-39.
294. Никитин М. К., Остык-Нарбут Е., Томилов С. Б. Изучение ионного обмена в растворах уксусной и муравьиной кислот // Вестник ЛГУ. Серия физики и химия. – 1966. – С. 149-151.
295. Тихомирова Г.С., Гусева Л.И., Коровайков П.А. Ионообменное поведение и разделение актиноидных элементов в смешанных растворах уксусной и азотной кислот // Радиохимия. – 1999. – Т. 41. – N 3. – С. 233-243.
296. Murakami M., Furuta N. Novel preconcentration technique using bis (2-ethylhexyl) hydrogen phosphate (HDEHP) loaded porous polytetrafluoroethylene (PTFE) filter tube as a sorbent: Its application to determination of In (III) in seawater by ICP-MS with air segmented discrete sample introduction //Analytica chimica acta. – 2006. – V. 556. – N. 2. – P. 423-429.

297. Каралова З.К., Родионова Л.М., Пыжова З.П. Экстракция актиния три-н.-октиламиноом // Радиохимия. – 1979. – Т. 21. – С. 11—14.
298. Nguyen V.T., Vi X S., Huynh N.P.T., Le C. H. Optimization of uranium separation using silica gel impregnated tri-n-butyl phosphate for alpha spectrometry analysis of soil samples //Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2019. – V. 322. – P. 1179-1183.
299. Ostapenko V., Vasiliev A., Lapshina E. et al. Extraction chromatographic behavior of actinium and REE on DGA, Ln and TRU resins in nitric acid solutions // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry: Letters. – 2015. – V. 306. N 3. – P. 707-711.
300. ТВЭК-Д2ЭНПА (Ди-2-этилгексил-фосфат) [Электронный ресурс] URL: <https://gp-smoly.ru/tveks-d2ehpa-di-2-etilgeksil-fosfat> Дата обращения: 02.12.2022.
301. Шведов В.П., Никишин Г.Д., Овсянников А.И. Разделение актиидов и лантанидов методом экстракционной хроматографии с графитовым носителем // Сборник тезисов Конференции по аналитической химии радиоактивных элементов. Москва. 26 - 28 сентября 1977. – С. 16.
302. Geibert W. Actinium-227 als Tracer für Advektion und Mischung in der Tiefsee Actinium-227 as a tracer for advection and mixing in the deep-sea //Universität Bremen. – 2000. – V. 10. – P. 51-55.
303. Horwitz E.P. Bloomquist C.A. Chemical Separation for Super-Heavy Element Searches in Irradiated Uranium Targets // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1975. – V. 37. – P. 425-434
304. Chayawattanangkur K., Herrmann G., Trautmann N. Heavy isotopes of actinium: ^{229}Ac , ^{230}Ac , ^{231}Ac and ^{232}Ac //Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1973. – V. 35. – N. 9. – P. 3061-3073.
305. Официальный сайт компании Triskem International [электронный ресурс]. URL: <https://www.triskem-international.com/> Дата обращения: 02.12.2024.
306. Ln Series Resins Cartridge [электронный ресурс]. URL: <https://www.eichrom.com/products/LnResins/> Дата обращения: 02.12.2024.
307. Burnett W., Cable P., Moser R. Determination of Radium-228 in Natural Waters Using Extraction Chromatographic Resins // Radioactivity & Radiochemistry. – 1995. – V. 6. – N. 3 P. 36-44.
308. Shigekawa Y., Kasamatsu Y., Watanabe E. et al. Observation of internal-conversion electrons emitted from $^{229\text{m}}\text{Th}$ produced by β decay of ^{229}Ac //Physical Review C. –2019. – V. 100. – N. 4. – P. 044304.
309. LN / LN2 / LN3 resins. Product sheet. [электронный ресурс]. URL: https://www.triskem-international.com/scripts/files/5f46343a7c97d9.45835022/PS_Ln_Resin_EN_200603.pdf Дата обращения: 02.12.2022.
310. Дошарова Д.Т. и др. Влияние ионов железа на экстракцию неодима из кислых сред Д2ЭГФК // Материалы XIX международной научно-практической конференции. Фундаментальная наука и технологии-перспективные разработки. Москва, 10–11 июня 2019 года. – С. 107-109.
311. Filosofov D. V. et al. Behavior of actinium, alkaline, and rare earth elements in Sr-Resin/mineral acid systems //Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2015. – V. 33. – N. 5. – P. 496-509.

312. Kmak K. N., Shaughnessy D. A., Vujic J. Extraction of radium and actinium with Pb resin and Rose Bengal // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2021. – V. 328. – N. 1. – P. 377-385.
313. Kmak K. N., Despotopulos J. D. Extraction of radium and actinium with dibenzo-21-crown-7 resin and Rose Bengal // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2022. – V. 331. – N. 7. – P. 3175-3181.
314. Aliev R.A., Ermolaev S.V., Vasiliev A.N. Isolation of medicine-applicable actinium-225 from thorium targets irradiated by medium-energy protons. // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. – 2014. – V. 32. – P. 468–477.
315. Robertson A.K., et al. Design and simulation of a thorium target for ^{225}Ac production // *AIP Conference Proceedings*. AIP Publishing LLC. – 2017. – V. 1845. – N. 1. – P. 020019.
316. Radchenko V., Engle J.W., Wilson J.J., Maassen J.R., Nortier F.M. Application of ion exchange and extraction chromatography to the separation of actinium from proton-irradiated thorium metal for analytical purposes // *Journal of Chromatography A*. – 2015. – V.80. – P. 55-63.
317. Henriksen G., Breistol K., Bruland O.S., et al. Significant Antitumor Effect from Bone-seeking, α -Particle-emitting ^{223}Ra Demonstrated in an Experimental Skeletal Metastases Model // *American Association for Cancer Research*. – 2002. – V. 62. – N. 6. – P. 3120-3125.
318. Guseva L.I., Dogadkin N.N. Development of a tandem generator system $^{229}\text{Th}/^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ for repeated production of short-lived α -emitting radionuclides // *Radiochemistry*. – 2009. – V. 51. – N. 2. – P. 169-174.
319. Olszewski G., Lindahl P., Frisk P et al. Development of ^{148}Gd analysis method using stable Gd // *Talanta*. – 2021. – V. 229. – P. 122295.
320. Ermolaev S. V., Vasiliev A. N., Lapshina E. V. et al. Production of ^{225}Ac for medical application from ^{232}Th -metallic targets in Nb-shells irradiated with middle-energy protons // *New Journal of Chemistry*. – 2024. – T. 48. – №. 18. – C. 8222-8232.
321. Pies W., Weiss A., Hellwege, K.H., et al. Binary nitrates and their solid solutions // *The Landolt-Börnstein Database. Group III Condensed Matter*. – P. 864. [электронный ресурс]. URL: <http://www.springermaterials.com> Дата обращения: 02.12.2022.
322. Nowotny H., Heger G. Structure Refinement of Strontium Nitrate, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, and Barium Nitrate, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ // *Acta Crystallographica Section C*. – 1983. – V. 39. – N. 8. – P. 952-956.
323. Турова Н.Я. Неорганическая химия в таблицах. М.: Высший химический колледж РАН. – 1997. – 115 с.
324. Clever H.L. Johnston F.J. The Solubility of Some Sparingly Soluble Lead Salts: An Evaluation of the Solubility in Water and Aqueous Electrolyte Solution // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 1980. – V. 9. – N. 3. – P. 751-784
325. Walton J.H., Judd R.C. Equilibrium in the system: lead nitrate and pyridine. // *Journal of the American Chemical Society*. – 1911. – V. 33. – N.7. – P. 1036–1041.
326. Gmelins Handbuch der anorganischen chemie: Blei (System-Nummer. 47). Berlin: Verlag Chemie GmbH. – 1974. – P. 259.

327. Hill A., Kaplan N. Ternary Systems. XXI. Lead Nitrate, Ammonium Nitrate and Water at 25°C // Journal of the American Chemical Society 1936. – V. 58. – N. 9. – P. 1644–1645.
328. Glasstone S., Saunders H.N. Complex formation in lead nitrate solutions. Part I. The ternary systems lead nitrate–sodium nitrate–water, and lead nitrate–potassium nitrate–water // Journal of the American Chemical Society. – 1923. – V. 123. – P. 2134-2140.
329. Останова С.В., Чубаров А.В., Дроздов С.В. и др. Растворимости нитрата свинца в водных растворах азотной кислоты и нитрата цинка//Журнал прикладной химии. – 2002. – Т. 75. – N. 6. – С.1042-1043.
330. Останова С.В., Дроздов С.В., Пашков Г.Л. и др. Исследования растворимости нитрата свинца в водных растворах азотной кислоты и нитрата железа (III)// Журнал прикладной химии. – 2001. – Т. 74. – N. 10. – Сс.1701-1703.
331. Ferris L.M. Process for dissolution of borax iv reactor fuel: laboratory development. // ORNL - 2821. –1960. – P. 23.
332. Stewart D.F., Wendlandt W.W. The Solubility and Heat of Lanthanum Nitrate 6-Hydrate in Non-aqueous Solvents. // The Journal of Physical Chemistry. – 1959. – V. 63. – N. 8. – P. 1330–1331.
333. Templeton C.C., Hall N.F. The Solubility of Thorium Nitrate Tetrahydrate in Organic Solvents at 25°C. // Journal of Physical and Colloid Chemistry. – 1947. – V. 51. – N. 6. – P. 1441–1449.
334. Проценко П.И., Разумовская О.Н., Брыкова Н.А. Справочник по растворимости нитритных и нитратных солевых систем. Ленинград. Химия. – 1971. – 272 с.
335. Nayar M.R., Pande C.S. Formation of complex compounds between lead nitrate and alkali nitrates. Part I. The System: KNO_3 - $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ - H_2O // Proceedings of the Indian Academy of Sciences Section A. – 1948. – V. 27. – N. 4. – P. 284-292.
336. Nayar M.R., Pande C.S. Formation of complex compounds between lead nitrate and alkali nitrates Part II The Systems: (a) NaNO_3 - $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ - H_2O (b) KNO_3 - AgNO_3 - H_2O // Proceedings of the Indian Academy of Sciences. Section A. 1948. – V. 27. – N. 4. – P. 293-299.
337. Nayar M.R., Pande C.S. Formation of complex compounds between lead nitrate and alkali nitrates Part III. The System: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ - NH_4OH - H_2O // Proceedings of the Indian Academy of Sciences. Section A. – 1948. – V. 27. – N. 5 P. 343-348.
338. Nayar M.R., Pande C.S. Formation of complex compounds between lead nitrate and alkali nitrates. Part IV. E.M.F. Measurements // Proceedings of the Indian Academy of Sciences. Section A. – 1948. – V. 27. – N 5 – P. 349-353.
339. Nayar M.R., Pande C.S.. Formation of complex compounds between lead nitrate and alkali nitrates. Part V. Transport Number Measurements// Proceedings of the Indian Academy of Sciences. Section A. – 1948. – V. 27. – N. 5. – P. 354-360.
340. Nayar M.R., Pande C.S. Formation of complex compounds between lead nitrate and alkali nitrates. Part VI. Magnetic Susceptibility Measurements. The Systems: KNO_3 - $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ - H_2O . NH_4NO_3 - $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ - H_2O // Proceedings of the Indian Academy of Sciences. Section A. – 1948. – V. 27. – N. 6. – P. 343-348.

341. Nayar M.R., Pande C.S. Formation of complex compounds between lead nitrate and alkali nitrates Part VII The System: $\text{LiNO}_3\text{-Pb}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ // Proceedings of the Indian Academy of Sciences. Section A. – 1948. – V. 27. – N. 6. – P. 349-353.
342. Nayar M.R., Pande C.S. Formation of complex compounds between lead nitrate and alkali nitrates. Part VIII. pH Measurements // Proceedings of the Indian Academy of Sciences. Section A. – 1948. – V. 30. – N. 6. – Pp. 259-264.
343. Мишина Н.Е., Зильберман Б.Я., Кольцова Т.И. Состав и структура осадков нитратов бария и стронция при кристаллизации из растворов азотной кислоты // Сборник тезисов российской научно-технической конференции с международным участием “Актуальные проблемы радиохимии и радиоэкологии”. Екатеринбург. 9-11 ноября 2011. – С. 120-124.
344. Greene C.H. Solubility of barium nitrate in concentrated nitric acid. // Journal of the American Chemical Society 1937. – V.56. – P. 1186-1189.
345. Мишина Н.Е., Ахматов А.А., Зильберман Б.Я., и др. Растворимость и соосаждение нитратов бария и стронция в растворах азотной кислоты и многокомпонентных системах // Радиохимия. – 2010. – Т.52. – N.5. – С. 422-447.
346. Aghaie M., Aghaie H., Ebrahimi A.. Thermodynamics of the solubility of barium nitrate in the mixed solvent, ethanol +water, and the related ion-association //Journal of Molecular Liquids. – 2007. – V. 135. – P. 72–74.
347. Davidson A.W., Geer H.A. The solubility of nitrates in anhydrous acetic acid //Journal of the American Chemical Society. – 1933. – V. 55. – N. 2. – P. 642-649.
348. Hubicki W., Piskorek M. Wyznaczenie izoterm rozpuszczalności azotanu baru i azotanu strontu w układzie kwas octowy—woda w temp. 25 C.// Annales Universitatis Mariae Curie-Sklodowska. – 1977. – V.8. – Pp.79-83.
349. Eysseltova J., Orlova V.T. Alkali Metal Nitrates. Part 1. Lithium Nitrate // Journal of Physical and Chemical Reference Data. 2010. – V.39. – N.3. – Pp.1-39.
350. Zhirnov Y.P., Moiseenko L.V. Solubility of barium nitrate in highly active raffinates under evaporation conditions// Atomic Energy. 1996. – V. 81. – N. 4. – P. 751-753.
351. Glasstone S., Riggs E. J. CCCXCIV.--Complex Formation in Lead Nitrate Solutions. Part II. The Quaternary System Potassium Nitrate-Lead Nitrate-Barium Nitrate- Water. // J. Chem. Soc., Trans., –1925. –V.127. – P. 2846-2854.
352. Erbacher O. Löslichkeits-Bestimmungen einiger Radiumsalze // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series) – 1930. – V. 63. – N. 1. – P. 141–156.
353. Вдовенко В.М., Дубасов Ю.В., Аналитическая химия радия. Серия “Аналитическая химия элементов”. Ленинград. Наука. – 1973. – 190с.
354. Khlopin V.G., Klokman V.R., Pekelnaya E.G.. Determination of the distribution coefficients of radium and of its isotope ThX between melt and crystals of calcium nitrate // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR. Division of chemical science. – 1953. – V. 2. – N. 2. – P. 227-229.

355. Langmuir D., Riese A.C. The thermodynamic properties of radium // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1985. – V. 49. – N. 7. – P. 1593–1601.
356. Chlopin V., Polessitsky A. The Distribution of Radioactive Substances between Solid Crystalline and Liquid Phases. – V. The Distribution of Radium between Mixed Crystals of Barium and Lead Nitrate of Varied Composition and Their Saturated Aqueous Solution at 25° C. // *Zeitschrift für physikalische Chemie, Abteilung A: Chemische Thermodynamik, Kinetik, Elektrochemie, Eigenschaftslehre*. – 1929. – V.145. – Pp.67-78.
357. Copalan P.B. Reevaluating structure for mixed crystals of simple isomorphous salts. $Ba_xPb_{1-x}(NO_3)_2$ // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1993. – V. 107. – P. 563-567.
358. Франке В.Д., Гликин А.Э., Крючкова Л.Ю., и др. О ходе сокристаллизации изоморфных веществ в растворах и зональности кристаллов на примере ряда $(Ba,Pb)(NO_3)_2$ // *Записки Российского минералогического общества*. – 2006. – Т. 135. – N. 6. – С. 88-97.
359. Гликин А.Э. Крючкова Л.Ю. Синай М.Ю., и др. Массовая кристаллизация изоморфно-смешанных веществ// Тезисы докладов международной научной конференции Федоровская сессия 2006. Москва 30 мая 2006. – С. 64-66.
360. Крючкова Л.Ю., Синай М.Ю., Ширяев А.А. Распределение кристаллов по изоморфному составу при спонтанном осаждении // Тезисы докладов международной научной конференции Федоровская сессия 2006. Москва 30 мая 2006. – С. 87-88.
361. Franke V.D., Glikin A.E., Kryuchkova L.Y., et al. Cocrystallization of Isomorphic Components in Solutions and Crystal Zoning: An Example of the $(Ba,Pb)(NO_3)_2$ Series // *Geology of Ore Deposits*. – 2007. – V. 49. – N. 7. – P. 641–647.
362. Glikin A.E., *Polymineal-Metasomatic Crystallogenesis*. Springer. –2009. –314p.
363. Tsuchiyama A., Kitamura M. Sunagawa I. Distribution of elements in growth of $(Ba,Pb)(NO_3)_2$ crystals from the aqueous solution // *Journal of Crystal Growth*. – 1981. –V.55. – P. 510-516.
364. Mayer R.J. *Gmelins Handbuch der anorganischen chemie: Radium und Isotop (System-Nummer. 31)*. Berlin: Verlag Chemie G.M.B.H. – 1928. – P. 145-146.
365. Волынский Л.Д., Гарбузов В.М., Цирлин В.А. Получение концентрированного препарата ^{228}Ra без носителя // *Радиохимия*. – 1987. – Т. 29. – N. 5. Сс.656-659.
366. Otto J.B. Preparation of Actinium-228. Report MLM-499. Miamisburg: Mound Plant. – 1950. – 18p.
367. Sani A.R. Carrier-free separation of ^{228}Ac from aged thorium nitrate. // *Journal of Radioanalytical Chemistry*. – 1970. – V. 4. – P. 127–129.
368. ORNL Radioisotopes Procedures Manual. ORNL-3633. US Atomic energy commission. – 1964. 167p.
369. Jackwerth E. Methods for multi-element preconcentration from pure lead by precipitation of the matrix // *Pure and Applied Chemistry*. –1979. – V. 51. – P. 1149–1157.
370. Матусевич Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности – М. Химия. – 1968. –С.136.

371. Матусевич Л.Н., Блинова Н.П. Влияние условий кристаллизации на захват кристаллами адсорбируемых примесей // Журнал прикладной химии. – 1965. – Т. 38 N. 4 С.721.
372. Буткалюк П.С., Буткалюк И.Л., Ротманов К.В. Переработка выдержанных радиевых источников // Научный годовой отчет АО «ГНЦ НИИАР» –2021. –№ 1. – С. 213-215.
373. Буткалюк И.Л. Получение ^{227}Ac и $^{228,229}\text{Th}$ из облученного в высокопоточном реакторе ^{226}Ra , выделенного из отработавших источников. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. 1.4.13. – Димитровград. – 2022. – 150 с.
374. Butkalyuk P.S., Butkalyuk I.L., Andreev O. I., et al. Production of pilot batches ^{223}Ra and ^{227}Th of medical purpose // Applied Radiation and Isotopes. – 2022. – Vol. 184. – P. 110205.
375. Программа для проведения ионометрического и потенциометрического титрования [электронный ресурс]. URL: <http://multitest.semico.ru/titr.htm>. Дата обращения: 08.05.2024.
376. Процессор импульсных сигналов ионизирующего излучения SBS-50. Москва. Грин Стар. – 1997.
377. Дёрффель К. Статистика в аналитической химии. Перевод с нем. Л.Н. Петрова– М.: Мир. – 1994. – 268с.
378. Geibert W. Actinium-227 als Tracer für Advektion und Mischung in der Tiefsee (Actinium-227 as a tracer for advection and mixing in the deep-sea): Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften. – Universität Bremen. – 2000. – 138 p.
379. Буткалюк П.С., Буткалюк И.Л., Томилин С.В. и др. Исследование взаимодействия солей радия с конструкционными материалами //Радиохимия. 2021. – Т. 63. – N. 3. – С. 250-258.
380. Ed. R.H., Perry D.W., Green J.O., et al. Perry's chemical engineers' handbook. 7th ed. McGraw-Hill. – 1997. – 2640 p.
381. Михеев Н. Б., Михеева Л. М. Влияние комплексообразования на разделение элементов сокристаллизацией //Докл. АН СССР. 1961. – Т. 141. – N. 5. – С. 1109-1112.
382. Михеев Н. Б., Шманенкова Г. И. Изучение сокристаллизации ионных соединений из органических растворителей //Докл. АН СССР. 1963. – Т. 153. – N. 3. – С.601–604..
383. Kolthoff I. M., Willman A. The Dissociation of Some Inorganic Acids, Bases and Salts in Glacial Acetic Acid as Solvent. //Journal of the American Chemical Society. – 1934. – V. 56. – N. 5. – P. 1007-1013.
384. Boyd G. E., Bunzl K. The Donnan equilibrium in cross-linked polystyrene cation and anion exchangers //Journal of the American Chemical Society. – 1967. – V. 89. – N. 8. – P. 1776-1780.
385. Fitzsimmons J., Foley B., Torre B. et al. Optimization of cation exchange for the separation of actinium-225 from radioactive thorium, radium-223 and other metals //Molecules. – 2019. – V. 24. – N. 10. – P. 1921.