

# Изучение движения генетически связанных радионуклидов $^{221}\text{Fr}$ и $^{213}\text{Bi}$ в хроматографической среде

© С. В. Ермолаев\*, А. К. Скасырская

Институт ядерных исследований РАН, 117312, Москва, пр. 60-летия Октября, д.7а; \* e-mail: ermolaev@inr.ru

Получена 22.12.2017, после доработки 24.01.2018, принята к публикации 31.01.2018

УДК 543.544.5+546.37

С целью получения хроматографических данных для разработки генератора  $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ , основанного на отделении и распаде промежуточного  $^{221}\text{Fr}$ , рассмотрено движение  $^{221}\text{Fr}$  и  $^{213}\text{Bi}$  в сорбентах Actinide Resin, Dowex 50×8 и AMP-PAN при их непрерывном отделении от материнского  $^{225}\text{Ac}$ , адсорбированного на Actinide Resin. Предложена модель, описывающая концентрацию дочерних радионуклидов как функцию времени элюирования и положения в объеме хроматографической системы. Экспериментально определены значения коэффициентов распределения  $k'$  Fr и Bi для указанных сорбентов.

**Ключевые слова:** франций-221, актиний-225, хроматография, непрерывное элюирование, разделение генетически связанных радионуклидов.

DOI: 10.1134/S0033831119010076

Хроматографическое поведение щелочных металлов, за исключением Fr, хорошо изучено как для органических, так и для неорганических сорбентов. К органическим относятся главным образом сильно-кислотные сульфосодержащие катионообменные смолы Dowex 50, КУ-2, Duolite C-3 [1–5]. Неорганические сорбенты, селективные к щелочным металлам, включают нерастворимые гетерокислоты и их соли, например фосфомолибдат аммония [6, 7], фосфаты циркония и некоторых четырехвалентных элементов [8], смешанные ферроцианиды [9, 10] и другие. Применяют также композитные сорбенты, в которых для улучшения характеристик сорбента селективный компонент связывают с неорганическим [11, 12] или органическим носителем [13].

Франций интересен не только для фундаментальных исследований в хроматографии как самый тяжелый представитель щелочных металлов. В последнее время быстро развивается область ядерной медицины, связанная с использованием  $\alpha$ -излучающих радионуклидов для терапии различных онкологических заболеваний.  $^{225}\text{Ac}$  ( $T_{1/2} = 9.9$  сут) – один из наиболее перспективных радионуклидов, может применяться и напрямую, и как материнский радионуклид в генераторе  $^{213}\text{Bi}$  ( $T_{1/2} = 46$  мин) (рис. 1, а). Поскольку  $^{225}\text{Ac}$  распадается во  $^{221}\text{Fr}$  ( $T_{1/2} = 4.9$  мин), можно осуществить хроматографическую схему, в которой  $^{213}\text{Bi}$  извлекают посредством отделения и распада промежуточного короткоживущего  $^{221}\text{Fr}$  [14]. Получаемый элюат  $^{213}\text{Bi}$  содержит существенно меньше  $^{225}\text{Ac}$  по сравнению с непосредственным отделением  $^{213}\text{Bi}$  от  $^{225}\text{Ac}$  [15]. Это обстоятельство особенно важно в случае использования  $^{225}\text{Ac}$ , получаемого облучением природного Th протонами средних энергий [16], поскольку одновременно с  $^{225}\text{Ac}$  образуется около 0.2% долгоживущего  $^{227}\text{Ac}$  ( $T_{1/2} = 21.8$  года),

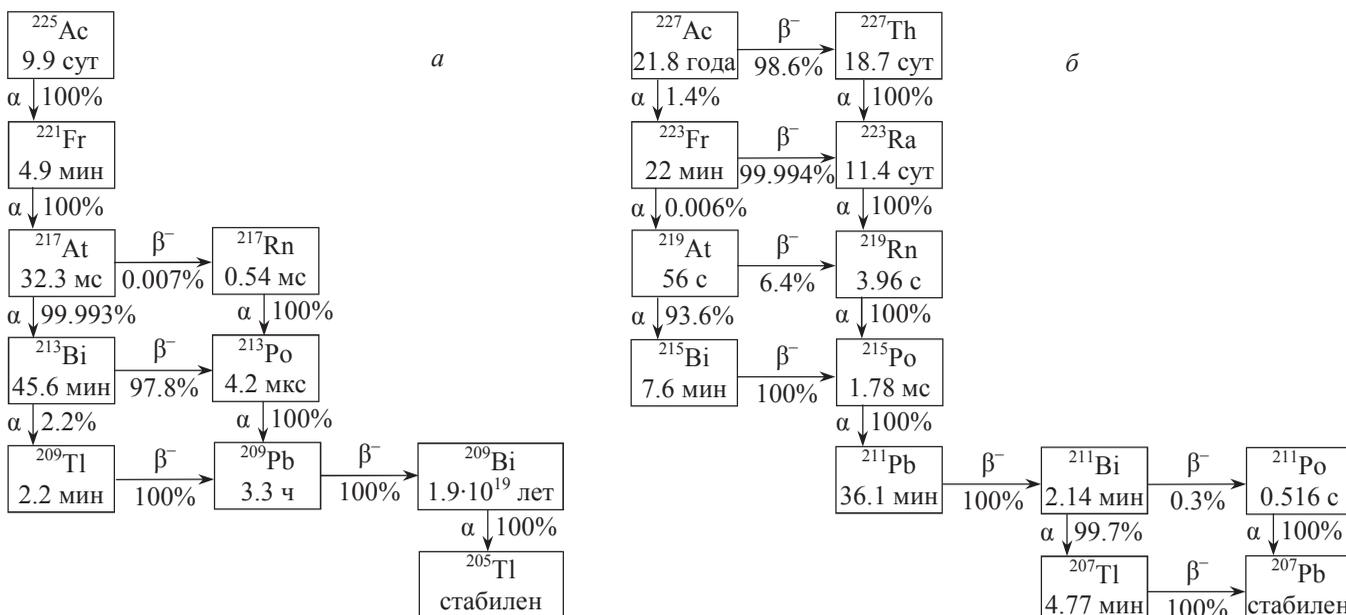
попадание которого в организм пациента недопустимо. Схема распада  $^{227}\text{Ac}$  показана на рис. 1, б.

Ограниченные хроматографические данные для Fr объясняются отсутствием у этого элемента долгоживущих изотопов. Наибольшим периодом полураспада обладает  $^{223}\text{Fr}$  ( $T_{1/2} = 22$  мин). Этот изотоп образуется из  $^{227}\text{Ac}$  с парциальной вероятностью канала распада 1.4% [17]. Для изучения  $^{223}\text{Fr}$  его периодически отделяют от  $^{227}\text{Ac}$  и затем приводят в контакт с исследуемым сорбентом [5, 18]. Пока  $^{223}\text{Fr}$ , используемый в опыте, распадается, из  $^{227}\text{Ac}$  накапливается новая порция  $^{223}\text{Fr}$ . В отличие от описанного метода нами предложен метод, основанный не на периодическом, а на постоянном отделении дочернего радионуклида от материнского, причем скорость образования дочернего радионуклида соизмерима со скоростью его отделения и движения. Получаемое распределение дочернего радионуклида в сорбенте и элюате позволяет судить о его хроматографическом поведении.

Радиоактивные превращения генетически связанных радионуклидов  $1 \xrightarrow{\lambda_1} 2 \xrightarrow{\lambda_2} \dots n \xrightarrow{\lambda_n}$  представляют собой пример последовательных реакций первого порядка, в которых константа скорости  $i$ -й стадии  $\lambda_i$  является постоянной распада  $i$ -го радионуклида. Количества дочерних радионуклидов  $N_i$  ( $i > 1$ ), накопленных за время  $t$ , при условии, что в начальный момент их количества равны нулю, рассчитывают по уравнению [19]

$$N_i = N_1^0 \prod_{j=1}^{i-1} \lambda_j \sum_{k=1, k \neq j}^i [\exp(-\lambda_j t) / \prod_{k=1, k \neq j}^i (\lambda_k - \lambda_j)], \quad (1)$$

где  $N_1^0$  – количество материнского радионуклида в начальный момент времени. Это уравнение описывает  $N_i$  только как функцию времени. Предложенный

Рис. 1. Схемы распада  $^{225}\text{Ac}$  (а) и  $^{227}\text{Ac}$  (б) [17].

метод одновременно с изменением количества радионуклидов во времени рассматривает их распределение в объеме. В данной работе рассмотрено разделение генетически связанных  $^{225}\text{Ac} \rightarrow ^{221}\text{Fr} \rightarrow ^{213}\text{Bi}$ . Хроматографическое поведение  $^{221}\text{Fr}$  оценивали как непосредственно по его активности, так и из распределения в сорбенте и элюате более долгоживущего  $^{213}\text{Bi}$ .

### Описание движения генетически связанных радионуклидов $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow$ (одномерная модель)

Зафиксируем исходное вещество **1** в начальном слое сорбента (среда 1) в точке  $V = 0$ . Объем сорбента, а именно свободный объем, доступный для протекания раствора, обозначим  $V_c$ . Количество вещества **1** в начальный момент времени равно  $N_1^0$ , а количества дочерних продуктов  $N_i^0 = 0$  ( $i > 1$ ). В этот момент начинается движение раствора с объемной скоростью  $Q$ . Положим, что скорости движения продуктов в сорбенте соотносятся как  $q_{31} \leq q_{21} \leq Q$ , где первый нижний индекс относится к продукту, а второй – к среде. Покинув сорбент, продукты движутся в среде 2 (элюат или другой сорбент) со скоростями  $q_{32} \leq q_{22} \leq Q$ . При описании других соотношений скоростей, а также большего количества продуктов или хроматографических сред используются рассуждения, подобные приведенным ниже.

#### 1. Концентрация дочернего радионуклида 2

Рассмотрим дифференциальный элемент  $dV$  (рис. 2, а), отделяющийся от вещества **1** спустя произвольное время  $t_{s2}$  после начала движения раствора (начала элюирования) идвигающийся по сорбенту (среда 1) со скоростью  $q_{21}$ . К этому моменту объем пропущенного через вещество **1** раствора (элюента)

Рис. 2. Схема движения вещества **2**: а, б – момент начала движения наблюдаемого дифференциального элемента; в, г – момент окончания элюирования.

составил  $V_c$ , а фронт дочернего вещества **2** достиг  $V_{e2}$ . Скорость образования вещества **2** в точке  $V = 0$  в этот момент равна  $(dN_2/dt)_{t_{s2}} = \lambda_1 N_1(t_{s2}) = \lambda_1 N_1^0 \exp(-\lambda_1 t_{s2})$ , а его концентрация в наблюдаемом  $dV$  равна  $(dN_2/dV)_{t_{s2}} = (\lambda_1/q_{21}) N_1^0 \exp(-\lambda_1 t_{s2})$ . За движением дифференциального элемента  $dV$  удобно следить в координатах  $V-t$  (рис. 2, б), поскольку концентрация движущегося вещества является функцией этих переменных.

Потеряв связь с материнским веществом, движущееся вещество **2** убывает с постоянной распада  $\lambda_2$ . В момент  $t_e$  окончания элюирования дифференциальный элемент окажется в произвольной точке  $V$  (рис. 2, в, г), концентрация вещества **2** составит

$$dN_2/dV = (\lambda_1/q_{22}) N_1^0 \exp(-\lambda_1 t_{s2}) \exp[-\lambda_2 (t_e - t_{s2})]. \quad (2)$$

Как видно из  $V-t$ -диаграммы (рис. 2, г), для диф-

ференциального элемента, покинувшего сорбент ( $V > V_c$ ),  $t_e - t_{s2} = V_c/q_{21} + (V - V_c)/q_{22}$ . В случае  $V < V_c$ :  $t_e - t_{s2} = V/q_{21}$ . Преобразуя уравнение (2) и полагая, что вещество **2**, покинув сорбент, движется в среде 2 (в элюате) со скоростью потока  $q_{22} = Q$ , приходим к выражениям для концентрации вещества **2** в сорбенте ( $0 - V_c$ )

$$dN_2/dV = (\lambda_1/q_{21})N_1^0 \exp[-\lambda_1 t_e - (\lambda_2 - \lambda_1)V/q_{21}] \quad (3a)$$

и в элюате ( $V_c - V_{e2}$ )

$$dN_2/dV = (\lambda_1/Q)N_1^0 \exp\{-\lambda_1 t_e - (\lambda_2 - \lambda_1)[V_c/q_{21} + (V - V_c)/Q]\}. \quad (3б)$$

Интегрируя эти уравнения в нужных пределах, получаем количество и активность  $A_2 = \lambda_2 N_2$  вещества **2** в разных частях хроматографической системы на момент окончания элюирования. Найдем, например, общую активность вещества **2**, собираемую в элюате. На практике она складывается из активности, образующейся за время протекания элюента через вещество **1**, и равновесной активности, обычно вымываемой из сорбента в виде болюса, т.е. в небольшом объеме элюента:  $A_2 = A_2^f + A_2^b$ , где верхние индексы f (flow) и b (bolus) означают проточную и болюсную активности соответственно. Активность  $A_2^f$  определяем интегрированием уравнения (3б) в пределах  $V_c - V_{e2}$ . Равновесная активность, на начало элюирования равная  $A_2^0 = A_1^0 \times \lambda_2/(\lambda_2 - \lambda_1)$ , к окончанию элюирования уменьшается до  $A_2^b = A_1^0 [\lambda_2/(\lambda_2 - \lambda_1)] \exp(-\lambda_2 t_e)$ . В результате получаем

$$A_2 = A_1^0 [\lambda_2/(\lambda_2 - \lambda_1)] \exp[-\lambda_1 t_e - (\lambda_2 - \lambda_1)V_c/q_{21}]. \quad (3в)$$

Таким образом, определяя общую собранную в элюате активность вещества **2**, из уравнения (3в) находим скорость  $q_{21}$  его движения в сорбенте.

Если проинтегрировать уравнение (3а) от 0 до  $V_c$ , а (3б) – от  $V_c$  до  $V_{e2}$  и затем сложить их, то придем к выражению  $N_2 = N_1^0 [\lambda_1/(\lambda_2 - \lambda_1)] [\exp(-\lambda_1 t_e) - \exp(-\lambda_2 t_e)]$ , являющемуся частным случаем уравнения (1) для  $i = 2$ .

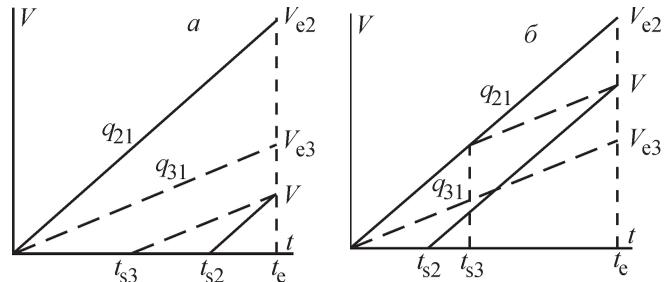
## 2. Концентрация дочернего радионуклида **3**

Изменение количества вещества **3** определяется уравнением материального баланса в виде

$$d^2 N_3/dV dt = \lambda_2 dN_2/dV - \lambda_3 dN_3/dV. \quad (4)$$

Поскольку скорость движения вещества **3** в сорбенте меньше скорости вещества **2**:  $q_{31} < q_{21}$ , то фронт вещества **2** первым достигнет границы сорбента объемом  $V_c$  спустя время  $V_c/q_{21}$  после начала элюирования.

**2.1. Интервал времени  $t_e \leq V_c/q_{21}$ .** Рассмотрим



**Рис. 3.**  $V-t$ -диаграммы движения веществ **2** и **3**: а – в диапазоне  $0 - V_{e3}$ , б – в диапазоне  $V_{e3} - V_{e2}$ . Сплошные линии соответствуют движению вещества **2**, пунктирные – вещества **3**; то же на рис. 4, 5.

профиль концентраций вещества **3**, формирующийся в рамках этого временного интервала. Вещество **3**, образующееся в момент начала элюирования, определяет его фронт  $V_{e3}$  (рис. 3), который разбивает весь объем существования вещества **3** на два диапазона:  $0 - V_{e3}$  и  $V_{e3} - V_{e2}$ .

*Диапазон  $0 - V_{e3}$ .* Рассмотрим дифференциальный элемент  $dV$ , отделяющийся от начальной точки  $V = 0$  спустя произвольное время  $t_{s3}$  после начала элюирования и движущийся по сорбенту со скоростью  $q_{31}$  (рис. 3, а). В момент старта концентрация вещества **3** равна нулю. Спустя время  $t = t_e - t_{s3}$  накопления вещества **3** дифференциальный элемент достигает точки  $V$ . В уравнении (4) материального баланса в этой точке скорость  $\lambda_2 dN_2/dV$  образования вещества **3** определяется уравнением (2). Используя  $V-t$ -диаграмму на рис. 3, а:  $t_e = t_{s2} + V/q_{21} = t_{s3} + t$  и обозначая  $k_1 = q_{31}/q_{21}$ , приводим уравнение (4) к виду

$$d^2 N_3/dV dt + \lambda_3 dN_3/dV = (\lambda_2 \lambda_1/q_{21}) N_1^0 \exp(-\lambda_1 t_{s3}) \exp\{t[-\lambda_1 - k_1(\lambda_2 - \lambda_1)]\}. \quad (4a)$$

Решая его относительно времени  $t$  накопления вещества **3**, приходим к уравнению

$$dN_3/dV = [\lambda_2 \lambda_1 N_1^0 \exp(-\lambda_1 t_{s3})] \{q_{21}[\lambda_3 - \lambda_1 - k_1(\lambda_2 - \lambda_1)]\}^{-1} \times \{\exp[(-\lambda_1 - k_1(\lambda_2 - \lambda_1))t] - \exp(-\lambda_3 t)\}. \quad (5)$$

Обозначая  $\Lambda_1 = \lambda_3 - \lambda_1 - k_1(\lambda_2 - \lambda_1)$  и проводя подстановку  $t_{s3} = t_e - t$  и  $t = V/q_{31}$ , получаем концентрацию вещества **3** как функцию времени элюирования и объема

$$dN_3/dV = [\lambda_2 \lambda_1 N_1^0 / (q_{21} \Lambda_1)] \exp[-\lambda_1 t_e - (\lambda_2 - \lambda_1)V/q_{21}] [1 - \exp(-\Lambda_1 V/q_{31})]. \quad (5a)$$

*Диапазон  $V_{e3} - V_{e2}$ .* В точке  $V_{e2}$  фронта вещества **2** непрерывно образуется вещество **3**. Поскольку вещества **2** и **3** движутся с разными скоростями, концентрация вещества **3** в этой точке равна нулю. На рис. 3, б показано отделение дифференциального элемента  $dV$  от фронта вещества **2** спустя произвольное время  $t_{s3}$  после начала элюирования и его движение со скоростью  $q_{31}$  в течение времени  $t = t_e - t_{s3}$  на

копления вещества **3**. Рассуждая так же, как в случае диапазона  $0-V_{e3}$ , приходим к уравнению концентрации вещества **3** в виде

$$dN_3/dV = [\lambda_2 \lambda_1 N_1^0 / (q_{21} \Lambda_1)] \exp(-\lambda_2 t_{s3}) \{ \exp[(\Lambda_1 - \lambda_3)t] - \exp(-\lambda_3 t) \}, \quad (6)$$

которое отличается от уравнения (5) только множителем при  $t_{s3}$ . Выражая с помощью  $V-t$ -диаграммы (рис. 3, б)  $t_{s3}$  и  $t$  через  $t_e$  и  $V$ , находим профиль концентрации вещества **3** в данном диапазоне на момент окончания элюирования

$$dN_3/dV = [\lambda_2 \lambda_1 N_1^0 / (q_{21} \Lambda_1)] \exp[-\lambda_1 t_e - (\lambda_2 - \lambda_1)V/q_{21}] \{ 1 - \exp[-\Lambda_1(V_{e2} - V)/((1 - k_1)q_{21})] \}. \quad (6a)$$

**2.2. Интервал времени  $V_c/q_{21} \leq t_e \leq V_c/q_{31}$ .** Спустя время  $V_c/q_{21}$  после начала элюирования фронт вещества **2** выходит из сорбента и порождает вторичный фронт  $V_s$  вещества **3** (рис. 4). В результате образуются 4 диапазона существования вещества **3**:  $0-V_{e3}$ ,  $V_{e3}-V_c$ ,  $V_c-V_s$  и  $V_s-V_{e2}$ .

В диапазонах  $0-V_{e3}$  и  $V_{e3}-V_c$  концентрация вещества **3** определяется уравнениями (5) и (6) соответственно. Рассмотрим два оставшихся диапазона.

**Диапазон  $V_c-V_s$ .** На рис. 4, а показано движение дифференциального элемента  $dV$ , отделившегося от фронта вещества **2** спустя произвольное время  $t_{s3}$  после начала элюирования. Сначала он движется в сорбенте со скоростью  $q_{31}$ , и концентрация вещества **3** в нем описывается уравнением (6). Спустя время  $t_c$  дифференциальный элемент достигает границы сорбента и приобретает скорость  $q_{32}$ . В этот момент концентрация вещества **3** равна

$$(dN_3/dV)_{t_c} = (q_{31}/q_{32}) [\lambda_2 \lambda_1 N_1^0 / (q_{21} \Lambda_1)] \exp(-\lambda_2 t_{s3}) \{ \exp[(\Lambda_1 - \lambda_3)(t_c - t_{s3})] - \exp[-\lambda_3(t_c - t_{s3})] \}.$$

Обозначая  $k_2 = q_{32}/q_{22}$ ,  $\Lambda_2 = \lambda_2 - \lambda_1 - k_2(\lambda_2 - \lambda_1)$  и  $L = k_1 \Lambda_2 / (k_2 \Lambda_1)$ , приводим это уравнение к виду

$$(dN_3/dV)_{t_c} = L [\lambda_2 \lambda_1 N_1^0 / (q_{22} \Lambda_2)] \exp(-\lambda_2 t_{s3}) \{ \exp[(\Lambda_1 - \lambda_3)(t_c - t_{s3})] - \exp[-\lambda_3(t_c - t_{s3})] \}. \quad (6b)$$

Затем дифференциальный элемент движется в следующей среде в течение времени  $t = t_e - t_c$ . Решаем уравнение (4) материального баланса относительно  $t$ , используя уравнение (6b) в качестве граничного условия [ $t = 0$ ;  $dN_3/dV = (dN_3/dV)_{t_c}$ ]

$$dN_3/dV = [\lambda_2 \lambda_1 N_1^0 / (q_{22} \Lambda_2)] \exp[-\lambda_2 t_{s3} - \lambda_3(t_e - t_{s3})] \{ \exp[\Lambda_1(t_e - t_{s3})] [\exp(\Lambda_2(t_e - t_c)) - (1 - L)] - L \}. \quad (7)$$

Выражая с помощью  $V-t$ -диаграммы (рис. 4, а)  $t_{s3}$  и  $t_c$  через  $t_e$  и  $V$ , находим профиль концентрации вещества **3** в диапазоне  $V_c-V_s$  на момент окончания элюирования

$$dN_3/dV = [\lambda_2 \lambda_1 N_1^0 / (q_{22} \Lambda_2)] \exp \{ -\lambda_1 t_e - (\lambda_2 - \lambda_1)[V/q_{21} + (V - V_c)/q_{22}] \} \{ 1 - [1 - L(1 - \exp[-\Lambda_1(V_s - V)/((1 - k_1)q_{32})])] \times \exp[-\Lambda_2(V - V_c)/q_{32}] \}. \quad (7a)$$

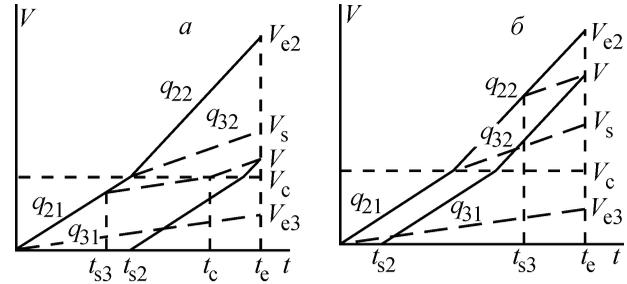


Рис. 4.  $V-t$ -диаграммы движения веществ **2** и **3**: а – в диапазоне  $V_c-V_s$ , б – в диапазоне  $V_s-V_{e2}$ .

**Диапазон  $V_s-V_{e2}$ .** Дифференциальный элемент  $dV$  отделяется от фронта вещества **2**, покинувшего сорбент и движущегося во второй среде (рис. 4, б). В остальном этот случай подобен рассмотренному в разделе 2.1, диапазон  $V_{e3}-V_{e2}$ , и уравнение концентрации вещества **3** имеет вид, похожий на уравнение (6)

$$dN_3/dV = [\lambda_2 \lambda_1 N_1^0 / (q_{22} \Lambda_2)] \exp(-\lambda_2 t_{s3}) \{ \exp[(\Lambda_2 - \lambda_3)t] - \exp(-\lambda_3 t) \}. \quad (8)$$

Выражая  $t_{s3}$  и  $t$  через  $t_e$  и  $V$ , получаем концентрацию вещества **3** как функцию времени элюирования и объема

$$dN_3/dV = [\lambda_2 \lambda_1 N_1^0 / (q_{22} \Lambda_2)] \exp \{ -\lambda_1 t_e - (\lambda_2 - \lambda_1)[V/q_{21} + (V - V_c)/q_{22}] \} \{ 1 - \exp[-\Lambda_2(V_{e2} - V)/((1 - k_2)q_{22})] \}. \quad (8a)$$

**2.3. Интервал времени  $t_e \geq V_c/q_{31}$ .** Фронт  $V_{e3}$  вещества **3** достигает границы сорбента по прошествии времени, равного  $V_c/q_{31}$ . В этот момент исчезает диапазон  $V_{e3}-V_c$  и вместо него появляется диапазон  $V_c-V_{e3}$ . В результате объем существования вещества **3** в данном интервале времени складывается из диапазонов (рис. 5):  $0-V_c$  [уравнение (5)],  $V_c-V_{e3}$ ,  $V_{e3}-V_s$  [уравнение (7)] и  $V_s-V_{e2}$  [уравнение (8)]. Получим выражение для профиля концентрации вещества **3** в новом диапазоне.

**Диапазон  $V_c-V_{e3}$ .** Дифференциальный элемент  $dV$  отделяется от начальной точки  $V = 0$  спустя произвольное время  $t_{s3}$  после начала элюирования (рис. 5). Подобно случаю, описанному в разделе 2.2, диапазон  $V_c-V_s$ , сначала он движется в сорбенте со скоростью  $q_{31}$ , причем концентрация вещества **3** в нем описывается уравнением (5). Достигая границы сорбента спустя время  $t_c$ , дифференциальный элемент приобретает скорость  $q_{32}$ . В этот момент концентрация вещества **3** равна

$$(dN_3/dV)_{t_c} = L [\lambda_2 \lambda_1 N_1^0 / (q_{22} \Lambda_2)] \exp(-\lambda_1 t_{s3}) \{ \exp[(\Lambda_1 - \lambda_3)(t_c - t_{s3})] - \exp[-\lambda_3(t_c - t_{s3})] \}. \quad (5b)$$

Затем дифференциальный элемент движется в следующей среде в течение времени  $t = t_e - t_c$ . Решая уравнение (4) относительно  $t$  с использованием уравнения (5b) в качестве граничного условия, получаем

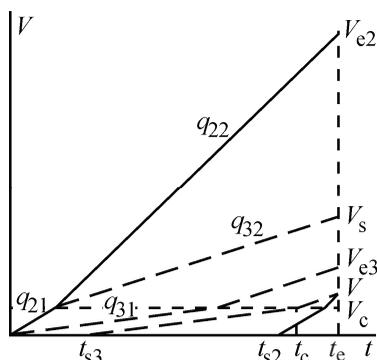


Рис. 5.  $V$ - $t$ -диаграммы движения веществ **2** и **3** в диапазоне  $V_c$ - $V_{e3}$ .

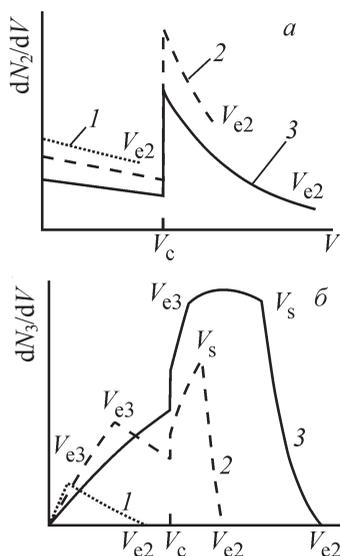


Рис. 6. Профили концентраций веществ **2** (а) и **3** (б) в интервалах времени:  $1 - t_e \leq V/q_{21}$ ,  $2 - V_c/q_{21} \leq t_e \leq V_c/q_{31}$ ,  $3 - t_e \geq V_c/q_{31}$ . Использованные в расчете значения:  $V_c = 10$  мл,  $\lambda_1 = 7.7 \cdot 10^{-4}$ ,  $\lambda_2 = 3.3 \cdot 10^{-3}$ ,  $\lambda_3 = 9.9 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ ;  $q_{21} = 4$ ,  $q_{31} = 0.8$ ,  $q_{22} = 1$ ,  $q_{32} = 0.6$  мл/мин.

$$dN_2/dV = [\lambda_2 \lambda_1 N_1^0 / (q_{22} \Lambda_2)] \exp[-\lambda_1 t_{s3} - \lambda_3 (t_e - t_{s3})] \{ \exp[\Lambda_1 (t_e - t_{s3})] [\exp(\Lambda_2 (t_e - t_c)) - (1 - L)] - L \}. \quad (9)$$

Выражая  $t_{s3}$  и  $t_c$  через  $t_e$  и  $V$  (рис. 5), находим профиль концентрации вещества **3** в диапазоне  $V_c$ - $V_{e3}$  на момент окончания элюирования

$$dN_3/dV = [\lambda_2 \lambda_1 N_1^0 / (q_{22} \Lambda_2)] \exp\{-\lambda_1 t_e - (\lambda_2 - \lambda_1) [V_c/q_{21} + (V - V_c)/q_{22}]\} \{ 1 - [1 - L(1 - \exp(-\Lambda_1 V_c/q_{31}))] \exp[-\Lambda_2 (V - V_c)/q_{32}] \}. \quad (9a)$$

Таким образом, эволюция распределения вещества **3** проходит в трех сменяющих друг друга временных интервалах. Профили концентраций веществ **2** и **3**, возникающие в каждом временном интервале, показаны на рис. 6. Значения постоянных распада и скоростей движения веществ в разных средах подобраны так, чтобы продемонстрировать своеобразие профилей концентраций. В первом интервале область существования вещества **3** находится внутри сорбента (среда 1), в начальном слое которого зафиксировано материнское вещество **1**, и состоит из двух диапазо-

нов. Во втором интервале фронт вещества **2**, покинув сорбент, движется в среде 2 (другой сорбент или элюат), в то время как фронт вещества **3** движется еще в первой среде. В третьем интервале фронты обоих веществ движутся во второй среде. Во втором и третьем временных интервалах область существования вещества **3** состоит из четырех диапазонов. Интегрирование уравнений концентрации вещества **3** во всех диапазонах любого интервала [например, для интервала времени  $t_e \geq V_c/q_{31}$  это уравнения (5a), (9a), (7a) и (8a)] и сложение получаемых интегралов приводит к частному случаю уравнения (1) для  $i = 3$ .

### Экспериментальная часть

**Материалы.** В экспериментах использовали сорбенты различных типов. Образцы экстракционно-хроматографических смол, предоставленные фирмой Triskem (Франция), включали DGA Resin (экстрагент –  $N,N,N,N$ -тетра- $n$ -октилдигликольамид), TRU Resin (экстрагент – раствор октилфенил- $N,N$ -диизобутилкарбамоилметилфосфиноксида в трибутилфосфате) и Actinide Resin [экстрагент – ди-(2-этилгексил)метандифосфоновая кислота]. Размеры зерен этих смол составляли 100–150 мкм. Образец композитного ионообменного сорбента AMP-PAN фирмы Triskem представлял собой высокодисперсный фосфоромолибдат аммония, внедренный в органическую матрицу на основе полиакрилонитрила для улучшения механических и гидродинамических характеристик. Размер гранул находился в пределах 100–600 мкм. Использовали также катионообменную смолу Dowex 50×8, 100–200 меш (75–150 мкм) производства Dow Chemical (США).

Водные растворы готовили на основе деионизованной воды. Чистота реактивов соответствовала квалификации ос.ч. или х.ч.

**Получение  $^{225}\text{Ac}$ .** Пластины из металлического Th толщиной 0.05–1.1 мм облучали на линейном ускорителе ИЯИ РАН [20] ускоренным пучком протонов с энергией 143 МэВ при токе 1–3 мкА. При облучении ториевые пластины, завернутые в алюминиевую фольгу, интенсивно охлаждали потоком воды. Энергия протонов, приходящих на ториевую мишень, составляла около 115 МэВ. Поток протонов определяли с помощью фольг-мониторов из Al и Cu по образованию соответственно  $^{22}\text{Na}$  и  $^{62}\text{Zn}$ , сечения которых достаточно точно известны [21].

Процедура извлечения  $^{225}\text{Ac}$  из облученной мишени, подробно описанная в работе [22], заключалась в растворении Th в растворе 6 моль/л  $\text{HNO}_3$  с добавлением каталитических количеств HF и последующей экстракции раствором ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (Д2ЭГФК) в толуоле, при этом  $^{225}\text{Ac}$  оставался в водной фазе. На следующей стадии  $^{225}\text{Ac}$  вместе с фракцией РЗЭ извлекали из водной фазы, адсорбируя на смоле DGA Resin и отделяя от

основной массы радионуклидов. После десорбции раствором 0.01 моль/л  $\text{HNO}_3$  проводили окончательную очистку  $^{225}\text{Ac}$  с помощью смолы TRU Resin в среде 3 моль/л  $\text{HNO}_3$ . Активности образцов  $^{225}\text{Ac}$  составляли около 1 МБк в пересчете на окончание облучения.

**Методика эксперимента.** Раствор с  $^{225}\text{Ac}$  упарили, остаток растворяли в 0.2–0.3 моль/л  $\text{HNO}_3$ . Затем  $^{225}\text{Ac}$  адсорбировали на хроматографической колонке, заполненной смолой Actinide Resin объемом 0.5 мл (здесь и далее использовали колонки диаметром 3.5 мм). Скорость движения  $^{221}\text{Fr}$  в смоле определяли, пропуская через колонку растворы  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HClO}_4$  различной концентрации со скоростью 0.7–1.2 мл/мин и собирая элюат порциями по 1–1.5 мл в течение 20–25 мин. В каждой порции сразу после отбора измеряли активность  $^{221}\text{Fr}$ . Подачу растворов и контроль скорости их пропускания осуществляли с помощью перистальтического насоса, герметично соединенного с колонкой. Для оценки скорости движения  $^{213}\text{Bi}$  соединяли колонку, содержащую материнский  $^{225}\text{Ac}$ , с несколькими последовательно соединенными колонками, заполненными Actinide Resin, либо напрямую, либо посредством стеклянной трубки диаметром 4 мм и объемом 44 мл. В первом случае объем смолы в каждой из последовательно соединенных колонок составлял 0.25 мл, во втором – 0.15 мл. Через сборку колонок пропускали раствор 0.25 моль/л  $\text{HNO}_3$  в течение не менее 3 ч со скоростью 1.2 мл/мин.

Для изучения скорости движения  $^{221}\text{Fr}$  и  $^{213}\text{Bi}$  в среде Dowex 50×8 действовали сходным образом: одну либо несколько последовательно соединенных колонок, заполненных этой смолой, присоединяли к колонке с материнским  $^{225}\text{Ac}$  и в течение около 4 ч через сборку колонок пропускали раствор 0.25 моль/л  $\text{HNO}_3$ . В опыте с одной колонкой Dowex 50×8 объем смолы составлял 0.5 мл, скорость пропускания – 0.6 мл/мин. В опыте с несколькими колонками объем смолы в каждой из них и скорость пропускания составляли 0.12 мл и 1.1 мл/мин соответственно.

В опытах с AMP-PAN использовали три колонки с разным количеством смолы: 0.12, 0.27 и 0.40 мл. Каждую колонку по очереди присоединяли к колонке с материнским  $^{225}\text{Ac}$  и в течение 3.5 ч пропускали раствор 0.25 моль/л  $\text{HNO}_3$  со скоростью 1.15 мл/мин.

По окончании элюирований, длившихся несколько часов, измеряли активности  $^{221}\text{Fr}$  и  $^{213}\text{Bi}$  во всех частях хроматографической системы: в элюате, в материнской и исследуемых колонках, а также в растворе из соединительной стеклянной трубки, когда она была использована. Дополнительно трубку промывали 2–3 порциями по 2 мл раствора 1 моль/л  $\text{HCl}$ , по которым оценивали долю  $^{213}\text{Bi}$ , адсорбированного на внутренней поверхности трубки (как пра-

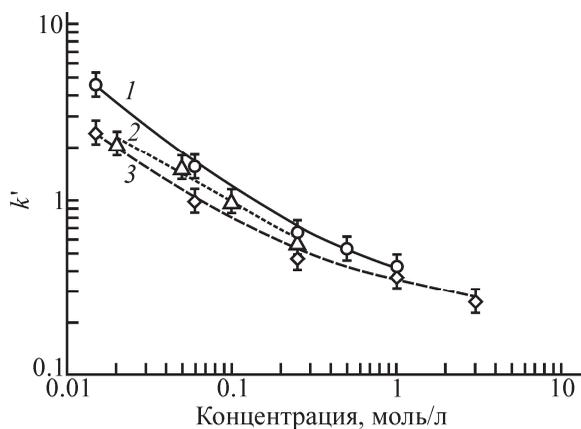
вило, она находилась в пределах 10–15%). По хронометру отмечали начало и окончание элюирования и начало измерения каждого образца.  $\gamma$ -Спектрометрические измерения проводили с использованием спектрометра с детектором из сверхчистого Ge (ORTEC GEM15P4-70). Дочерние радионуклиды идентифицировали по наиболее интенсивным  $\gamma$ -квантам [17]:  $^{221}\text{Fr}$  – 218.1 кэВ (интенсивность 11.4%),  $^{213}\text{Bi}$  – 440.4 кэВ (25.9%). Активность генетически связанных радионуклидов в образцах рассчитывали с учетом их радиоактивных превращений как в течение измерения, так и за время, прошедшее с окончания элюирования до начала измерения. На следующий день после каждого элюирования повторно измеряли все образцы для определения в них  $^{225}\text{Ac}$  по активностям пришедших в равновесие  $^{221}\text{Fr}$  и  $^{213}\text{Bi}$ .

## Результаты и обсуждение

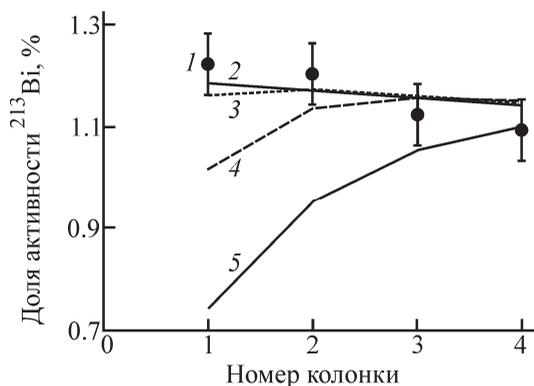
При непрерывном отделении дочерних короткоживущих радионуклидов от материнского, зафиксированного на сорбенте, в течение времени, сопоставимого со временем их накопления, дочерние радионуклиды распределяются между сорбентом (сорбентами) и элюатом в зависимости от скоростей их движения в среде. Возникающие профили концентраций описываются моделью движения генетически связанных радионуклидов как функции времени элюирования и положения в объеме хроматографической системы. Применение модели рассмотрено на примере цепочки  $^{225}\text{Ac} \rightarrow ^{221}\text{Fr} \rightarrow ^{213}\text{Bi}$ . Интегрирование функций по объему в выбираемых пределах связывает скорости движения дочерних продуктов с величинами их активностей, определяемыми экспериментально.

Полученные данные использованы для оценки коэффициента распределения  $k'$ , представляющего собой по определению отношение времен пребывания частиц отделяемого вещества в адсорбированном ( $t_{\text{ads}}$ ) и свободном ( $t_{\text{sol}}$ ) состоянии ([23], с. 32). Поскольку эти времена связаны со скоростями движения отделяемого вещества  $q$  и элюента  $Q$  соотношением  $q/Q = t_{\text{sol}}/(t_{\text{ads}} + t_{\text{sol}})$ , выражение, используемое в расчетах, принимает вид  $k' = (1 - q/Q)/(q/Q)$ .

**Определение  $k'$  Fr(I) и Bi(III) на смоле Actinide Resin.** Для проведения длительных элюирований требуется сорбент, хорошо удерживающий  $^{225}\text{Ac}$ , поэтому мы остановились на Actinide Resin. Значения  $k'$  Ac(III) для растворов минеральных кислот с концентрацией около 1 моль/л достигают  $10^4$ , а в диапазоне концентраций 0.1–0.3 моль/л превышают  $10^5$  [24, 25]. Скорость движения  $^{221}\text{Fr}$  определяли из уравнения (3в), в котором величина  $A_2$  является суммой активностей  $^{221}\text{Fr}$  в пробах элюата, приведенных на окончание элюирования, а  $V_c$  – это объем в сор-



**Рис. 7.** Экспериментальная зависимость коэффициентов распределения  $k'$   $\text{Fr}(\text{I})$  при сорбции на смоле Actinide Resin от концентрации кислот. 1 –  $\text{HCl}$ , 2 –  $\text{HClO}_4$ , 3 –  $\text{HNO}_3$ .



**Рис. 8.** Доля активности  $^{213}\text{Bi}$ , накопленной на последовательно соединенных колонках, заполненных Actinide Resin. 1 – экспериментальные значения; 2–5 – расчетные данные для различных значений  $k'$   $\text{Bi}(\text{III})$ : 2 –  $1.5 \cdot 10^4$ , 3 –  $3 \cdot 10^3$ , 4 –  $1.5 \cdot 10^3$ , 5 –  $7.5 \cdot 10^2$ .

бенте, доступный для протекания элюата, равный объему сорбента в колонке, умноженному на долю свободного объема в нем. Для Actinide Resin и ряда других экстракционно-хроматографических смол доля  $\varepsilon$  свободного объема находится в пределах 0.65–0.69 [26–28]. Полученные коэффициенты распределения  $k'$   $\text{Fr}(\text{I})$  при сорбции на смоле Actinide Resin из растворов  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$  и  $\text{HNO}_3$  различной концентрации (рис. 7) оказались близкими. Они свидетельствуют о слабой сорбции  $\text{Fr}(\text{I})$ : при концентрации кислоты выше 0.1 моль/л их значения не превышали единицу.

Распределение  $\text{Bi}(\text{III})$  изучали в среде 0.25 моль/л  $\text{HNO}_3$ . В случаях, когда хроматографическая система включала только колонку, содержащую материнский  $^{225}\text{Ac}$ , и элюат, не удалось оценить скорость движения  $^{213}\text{Bi}$  по сорбенту, можно было только утверждать, что  $^{213}\text{Bi}$  адсорбирован и неподвижен. При измерениях колонки большую погрешность вносил  $^{213}\text{Bi}$ , успевший накопиться из  $^{225}\text{Ac}$ , а в пробах элюата обнаруживали только  $^{213}\text{Bi}$  от попавшего туда  $^{221}\text{Fr}$ . Поэтому материнскую колонку соединяли с



**Рис. 9.** Расчет распределения  $^{213}\text{Bi}$  между частями хроматографической системы в зависимости от скорости элюирования (скорость движения  $^{213}\text{Bi}$  в среде Actinide Resin равна 0, время элюирования 6 ч). 1 – колонка с  $^{225}\text{Ac}$  (объем смолы 0.5 мл), 2 – трубка для распада  $^{221}\text{Fr}$  (44 мл), 3 – колонки для концентрирования  $^{213}\text{Bi}$  (объем смолы в одной колонке 0.15 мл), 4 – элюат.

четырьмя дополнительными последовательно соединенными колонками, заполненными Actinide Resin, и затем пропускали раствор в течение 370 мин. Результаты эксперимента в сравнении с расчетными данными представлены на рис. 8. Вследствие высокой скорости движения  $\text{Fr}(\text{I})$  в среде Actinide Resin доли активности  $^{213}\text{Bi}$ , накопленной на четырех дополнительных колонках, оказались чуть больше 1%. Экспериментальные данные хорошо согласуются с расчетными для значений  $k'$   $\text{Bi}(\text{III})$  выше  $10^4$ , что соответствует случаю, описанному в разделе 2.2, когда фронт  $^{221}\text{Fr}$  движется вместе с элюатом, а фронт  $^{213}\text{Bi}$  еще находится в сорбенте. На основании этих данных можно заключить, что в пределах ошибки эксперимента  $k'$   $\text{Bi}(\text{III})$  не ниже, чем  $3 \cdot 10^3$ .

Чтобы повысить точность определения, между материнской и дополнительными колонками добавили стеклянную трубку. Ее объем выбирали таким, чтобы  $^{221}\text{Fr}$  успевал распасться за время движения.  $^{213}\text{Bi}$ , накапливающийся в трубке и движущийся с потоком элюата, концентрировался в первой дополнительной колонке. Схема эксперимента и расчет распределения  $^{213}\text{Bi}$  между частями хроматографической системы показаны на рис. 9. В расчете приняли в качестве первого приближения, что скорости движения  $^{221}\text{Fr}$  и  $^{213}\text{Bi}$  в среде Actinide Resin  $q_{21} = q_{23} = 0.7Q$  и  $q_{31} = q_{33} = 0$ ; время элюирования 6 ч.

Видно, что зависимость доли  $^{213}\text{Bi}$ , накопленного на дополнительной колонке, от скорости пропускания раствора проходит через максимум. Он объясняется тем, что при низких скоростях значительная часть  $^{213}\text{Bi}$  остается в растворе в трубке между колонками, а при высоких – объем трубки недостаточен для распада  $^{221}\text{Fr}$ , заметная часть которого распадается уже в элюате. При скорости пропускания выше 1 мл/мин более 50%  $^{213}\text{Bi}$  скапливается на первой

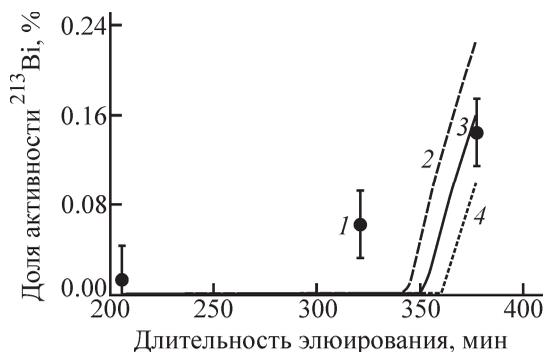


Рис. 10. Зависимость доли активности  $^{213}\text{Bi}$ , переместившейся на вторую дополнительную колонку с Actinide Resin, от длительности элюирования. 1 – экспериментальные значения; 2–4 – расчетные данные для различных значений  $k'$   $\text{Bi(III)}$ : 2 –  $3.7 \cdot 10^3$ , 3 –  $3.8 \cdot 10^3$ , 4 –  $3.9 \cdot 10^3$ .

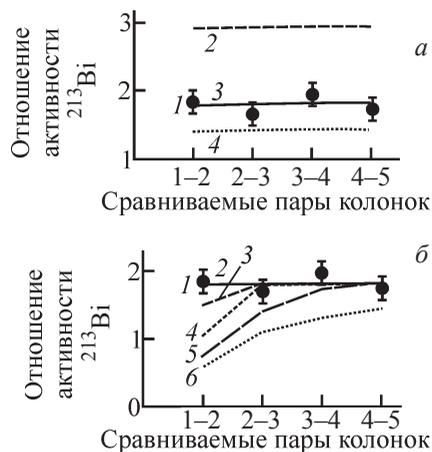


Рис. 11. Отношение значений активности  $^{213}\text{Bi}$  в сравниваемых попарно колонках, заполненных Dowex  $50 \times 8$ . 1 – экспериментальные значения. а – расчетные данные, полученные для фиксированного отношения скоростей движения  $^{213}\text{Bi}$  и  $^{221}\text{Fr}$  в среде Dowex  $50 \times 8$   $q_{32}/q_{22} = 0.001$  и переменного отношения  $q_{22}/Q$ : 2 – 0.006, 3 – 0.01, 4 – 0.017. б – расчетные данные, полученные для фиксированного отношения скорости движения  $^{221}\text{Fr}$  в среде Dowex  $50 \times 8$  и скорости потока  $q_{22}/Q = 0.01$  и переменного отношения  $q_{32}/q_{22}$ : 2 – 0.001, 3 – 0.01, 4 – 0.025, 5 – 0.05, 6 – 0.1.

дополнительной колонке. Поскольку в действительности скорость движения  $^{213}\text{Bi}$  в смоле больше нуля, при достаточной длительности элюирования часть  $^{213}\text{Bi}$  переместится, «проскочит» на вторую дополнительную колонку. Провели серию экспериментов, увеличивая время опыта при постоянной скорости пропускания. Пока время элюирования не превышало 4 ч, на второй дополнительной колонке наблюдали фоновую (несколько сотых процента) активность  $^{213}\text{Bi}$ , образующуюся при протекании оставшегося  $^{221}\text{Fr}$ . После  $\sim 5$  ч элюирования заметили рост активности  $^{213}\text{Bi}$  на второй дополнительной колонке (рис. 10). Сравнение результатов эксперимента с расчетными данными, полученными для разных скоростей движения  $^{213}\text{Bi}$ , позволяет оценить коэффициент распределения  $k'$   $\text{Bi(III)}$  на уровне  $\sim 4 \cdot 10^3$ , что согласуется с предыдущим экспериментом (рис. 8). Как

видно из рис. 10, в эксперименте наблюдали плавное нарастание активности  $^{213}\text{Bi}$  в отличие от резкого подъема, демонстрируемого данными расчета. Вероятные причины заключаются в диффузионном размывании профиля концентраций  $^{213}\text{Bi}$  в первой дополнительной колонке, а также в том, что при данной концентрации  $\text{HNO}_3$  в растворе могут присутствовать различные ионные формы  $\text{Bi(III)}$ , такие как  $\text{BiNO}_3^{2+}$  и  $\text{Bi(NO}_3)_2^+$ .

Таким образом, рассмотрены возможности изучения хроматографического поведения генетически связанных  $^{221}\text{Fr}$  и  $^{213}\text{Bi}$  в среде Actinide Resin при их непрерывном длительном отделении от материнского  $^{225}\text{Ac}$ . Схема накопления  $^{213}\text{Bi}$  на дополнительной колонке в результате распада  $^{221}\text{Fr}$  в соединительной трубке (рис. 9) может быть полезной для разработки генератора  $^{213}\text{Bi}$ . Кроме того, благодаря слабому удерживанию  $\text{Fr(I)}$  колонка с Actinide Resin, содержащая  $^{225}\text{Ac}$ , может служить источником  $^{221}\text{Fr}$  для оценки его хроматографического поведения на других смолах. О поведении  $^{221}\text{Fr}$  также можно судить по распределению его дочернего  $^{213}\text{Bi}$ , что бывает удобнее, так как период полураспада  $^{213}\text{Bi}$  почти на порядок больше. Как показано в разделе 2, в уравнениях, описывающих концентрацию  $^{213}\text{Bi}$ , содержатся скорости и  $^{213}\text{Bi}$ , и  $^{221}\text{Fr}$ , определяя которые можно получить коэффициенты распределения этих элементов.

**Определение  $k'$   $\text{Fr(I)}$  и  $\text{Bi(III)}$  на смоле Dowex  $50 \times 8$  в среде 0.25 моль/л  $\text{HNO}_3$ .** Колонку с Actinide Resin, содержащую  $^{225}\text{Ac}$ , присоединяли к колонке, заполненной Dowex  $50 \times 8$  (0.5 мл), и пропускали раствор в течение времени, достаточного для установления радиоактивного равновесия (около 4 ч). Распределение активности  $^{221}\text{Fr}$  и  $^{213}\text{Bi}$  на момент окончания элюирования составило (%):

Нук-лид	Колонка с $^{225}\text{Ac}$	Колонка с Dowex $50 \times 8$	Элюат
$^{221}\text{Fr}$	$12.4 \pm 1.4$	$86 \pm 9$	$1.2 \pm 0.3$
$^{213}\text{Bi}$	$9.8 \pm 1.0$	$89 \pm 9$	$1.2 \pm 0.3$

На основании этих данных можно оценить значения коэффициентов распределения  $k'$   $\text{Fr(I)}$  ( $\sim 80$ – $110$ ) и  $\text{Bi(III)}$  ( $> 6 \cdot 10^4$ ). При расчете использовали величину доли свободного объема  $\varepsilon = 0.38$  ([29], с. 129). Основную неточность в оценку  $k'$  вносит погрешность активности в элюате, связанная со сложной геометрией измерения. Поэтому, аналогично эксперименту с Actinide Resin, к материнской колонке присоединяли пять колонок с Dowex  $50 \times 8$  небольшого (0.12 мл) объема. Исходя из сделанной оценки  $k'$   $\text{Fr(I)}$  размер колонок и скорость пропускания раствора выбирали такими, чтобы добиться уменьшения активности  $^{221}\text{Fr}$  и  $^{213}\text{Bi}$  примерно в два раза от колонки к колонке. Результаты эксперимента и сопровождающего его расчета представлены на рис. 11 в виде отношения значений активности  $^{213}\text{Bi}$  в срав-

ниваемых попарно колонках с Dowex 50×8: первой и второй; второй и третьей и т.д.

Отношения экспериментально полученных значений активности  $^{213}\text{Bi}$  в каждой паре колонок оказались одинаковыми и равными в среднем 1.8. Расчетные данные на рис. 11, а показывают, что при отношении скоростей движения  $^{213}\text{Bi}$  и  $^{221}\text{Fr}$  в среде Dowex 50×8  $q_{32}/q_{22} \leq 0.001$  наилучшая сходимость с экспериментом достигается при  $q_{22}/Q = 0.01$ . При более низкой скорости  $^{221}\text{Fr}$  ( $q_{22}/Q = 0.006$ ) активность  $^{213}\text{Bi}$  в каждой предыдущей колонке больше, чем в последующей, в ~3 раза, а при более высокой скорости отношение активностей приближается к единице, распределение активности по колонкам выравнивается. Рис. 11, б демонстрирует, как влияет скорость движения  $^{213}\text{Bi}$  в среде Dowex 50×8 на отношение его активностей: при увеличении скорости  $^{213}\text{Bi}$  успевает переместиться из колонки в колонку, и его количество в первой, а затем и последующих колонках уменьшается. Исходя из полученной таким образом скорости движения  $^{221}\text{Fr}$  можно уточнить значение коэффициента распределения  $k'$  Fr(I) ( $97 \pm 10$ ), при этом оценка  $k'$  Bi(III) ( $>6 \cdot 10^4$ ) осталась прежней.

В литературе для ионообменных смол часто используют массовый коэффициент распределения  $k_d$ , связанный в первом приближении с  $k'$  соотношением  $k_d = k' \cdot \varepsilon / \rho_{\text{app}}$ , где  $\rho_{\text{app}}$  – насыпная (кажущаяся) плотность сорбента. Для Dowex 50×8  $\rho_{\text{app}} = 0.8$  г/мл ([29], с. 376), тогда  $k_d$  Fr(I) равен  $46 \pm 5$  мл/г. Сравнение полученного результата со значениями  $k_d$  (мл/г, 0.25 моль/л  $\text{HNO}_3$ ) ионов остальных щелочных металлов, определенными в работе [2] для смолы AG 50W×8, являющейся аналогом Dowex 50×8, приведено ниже:

Li(I)	Na(I)	K(I)	Rb(I)	Cs(I)	Fr(I)
15	24	45	52	64	$46 \pm 5$

Учитывая, что данные в работе [2] получены в статических условиях (время контакта раствора и сорбента 24 ч), а значение  $k_d$  Fr(I) определено в динамических условиях, сходимость результатов можно считать удовлетворительной.

**Определение  $k'$  Fr(I) и Bi(III) на смоле AMP-PAN в среде 0.25 моль/л  $\text{HNO}_3$ .** Смола AMP-PAN содержит в качестве активного компонента фосфоромолибдат аммония, высокая селективность которого к ионам тяжелых щелочных металлов, в частности цезия, известна [6]. Введение фосфоромолибдата аммония в органическую PAN-матрицу улучшило размеры, пористость и структуру зерен смолы AMP-PAN [13]. Для оценки коэффициентов распределения Fr(I) и Bi(III) к колонке с материнским  $^{225}\text{Ac}$  по очереди присоединяли колонки, заполненные исследуемой смолой разного объема. Пропуская

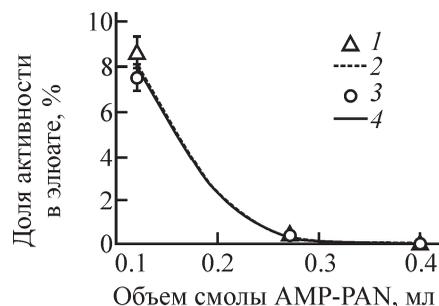


Рис. 12. Доля активности  $^{221}\text{Fr}$  и  $^{213}\text{Bi}$  в элюатах после длительных (3.5 ч) элюирований сборок Actinide Resin ( $^{225}\text{Ac}$ )–AMP-PAN в зависимости от объема смолы AMP-PAN. 1, 3 – экспериментальные значения активностей; 2, 4 – расчетные значения активностей  $^{221}\text{Fr}$  и  $^{213}\text{Bi}$  соответственно.

элюент через сборку из материнской и исследуемой колонок, обнаружили (рис. 12) рост активности  $^{221}\text{Fr}$  и  $^{213}\text{Bi}$  в элюате с уменьшением объема смолы в исследуемой колонке. На основании этих данных оценили коэффициенты распределения  $k'$  Fr(I) (250) и Bi(III) ( $>3 \cdot 10^4$ ). Необходимые для расчета параметры AMP-PAN взяты из работы [13].

Таким образом, на примере цепочки  $^{225}\text{Ac} \rightarrow ^{221}\text{Fr} \rightarrow ^{213}\text{Bi}$  рассмотрено движение  $^{221}\text{Fr}$  и  $^{213}\text{Bi}$  в хроматографической среде при непрерывном отделении от материнского радионуклида, зафиксированного на сорбенте. Предложена модель, описывающая возникающие профили концентраций дочерних радионуклидов как функции времени элюирования и положения в объеме. С использованием смолы Actinide Resin, хорошо удерживающей  $^{225}\text{Ac}$ , испытаны варианты формирования различных распределений  $^{221}\text{Fr}$  и  $^{213}\text{Bi}$  в хроматографической системе. Вариант накопления  $^{213}\text{Bi}$  на колонке, соединенной с материнской колонкой промежуточным объемом раствора для распада  $^{221}\text{Fr}$ , может служить прототипом генератора  $^{213}\text{Bi}$ . Колонку с Actinide Resin, содержащую  $^{225}\text{Ac}$ , использовали как источник  $^{221}\text{Fr}$  для оценки его хроматографического поведения на смолах Dowex 50×8 и AMP-PAN. В результате были получены значения коэффициентов распределения для трех различных по отношению к Fr сорбентов.

Авторы выражают благодарность Ш. Хаппелю (S. Hoppel) (Triskem, Франция) за предоставленные образцы экстракционно-хроматографических смол, а также научному сотруднику ИЯИ РАН А. Н. Васильеву за помощь при подготовке статьи.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Ускорительный центр нейтронных исследований структуры вещества и ядерной медицины ИЯИ РАН» при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках Соглашения о предоставлении субсидии (N 14.621.21.0014 от 28.08.2017), уникальный идентификатор RFMEFI62117X0014.

### Приложение: список обозначений

$\lambda_i$  – постоянная распада  $i$ -го ( $i = 1-n$ ) радионуклида,  $\text{с}^{-1}$ ;  $N_i, N_i^0$  – количество  $i$ -го радионуклида в произвольный и начальный моменты времени;  $A_i, A_i^0$  – активность  $i$ -го радионуклида в произвольный и начальный моменты времени, Бк;  $A_i^f, A_i^b$  – проточная и болюсная активность  $i$ -го радионуклида, Бк;  $Q$  – скорость движения раствора (элюента), мл/мин ( $\text{м}^3/\text{с}$ );  $q_{ij}$  – скорость движения  $i$ -го вещества (радионуклида) в  $j$ -й среде, мл/мин ( $\text{м}^3/\text{с}$ );  $t$  – время (переменная), с;  $t_e$  – время окончания элюирования, с;  $t_{s2}, t_{s3}$  – время начала движения дифференциального элемента  $dV$  со скоростью  $q_{21}$  или  $q_{31}$  соответственно, с;  $t_c$  – время достижения дифференциальным элементом  $dV$  границы среды, с;  $t_{\text{ads}}, t_{\text{sol}}$  – время пребывания частиц вещества в адсорбированном и свободном состоянии, с;  $V$  – объем (переменная), мл ( $\text{м}^3$ );  $V_e$  – объем элюата, мл ( $\text{м}^3$ );  $V_c$  – свободный объем сорбента (хроматографической среды 1), мл ( $\text{м}^3$ );  $\varepsilon$  – доля свободного объема сорбента;  $V_{e2}, V_{e3}$  – фронты движения веществ **2** и **3**, мл ( $\text{м}^3$ );  $V_s$  – вторичный фронт вещества **3** в хроматографической среде 2, мл ( $\text{м}^3$ );  $k_j = q_{3j}/q_{2j}$  – отношение скоростей движения веществ **3** и **2** в  $j$ -й среде;  $k'$  – коэффициент распределения;  $k_d$  – массовый коэффициент распределения, мл/г ( $\text{м}^3/\text{кг}$ );  $\rho_{\text{app}}$  – насыпная (кажушаяся) плотность сорбента, г/мл ( $\text{кг}/\text{м}^3$ );  $\Lambda_j = \lambda_3 - \lambda_1 - k_j(\lambda_2 - \lambda_1)$  – вспомогательная константа,  $\text{с}^{-1}$ ;  $L = (k_1\Lambda_2)/(k_2\Lambda_1)$  – вспомогательная константа.

### Список литературы

- [1] *Strelow F. W. E.* // *Anal. Chem.* 1960. Vol. 32, N 9. P. 1185–1188.
- [2] *Strelow F. W. E., Rethemeyer R., Bothma C. J. C.* // *Anal. Chem.* 1965. Vol. 37, N 1. P. 106–111.
- [3] *Tsubota H.* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1963. Vol. 36, N 8. P. 1038–1043.
- [4] *Лулова О. М., Преображенский Б. К.* // *Радиохимия.* 1960. Т. 2. С. 728–730.
- [5] *Nelson F., Michelson D. C., Phillips H. O., Kraus K. A.* // *J. Chromatogr.* 1965. Vol. 20. P. 107–121.
- [6] *Nonaka N., Sato K., Higuchi H., Hamaguchi H.* // *Radioisotopes.* 1976. Vol. 25, N 10. P. 599–602.
- [7] *Van Smith J. R.* // *Nature.* 1958. Vol. 181. P. 1530–1531.
- [8] *Inoue Y.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1964. Vol. 26, N 12. P. 2241–2253.
- [9] *Huys D., Baetslé L. H.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1964. Vol. 26, N 7. P. 1329–1331.
- [10] *Krtíl J.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1965. Vol. 27, N 1. P. 233–236.
- [11] *Воронина А. В., Семенцев В. С., Ноговицына Е. В., Бетенеков Н. Д.* // *Радиохимия.* 2012. Т. 54, N 1. С. 66–70.
- [12] *Voronina A. V., Semenishchev V. S., Nogovitsyna E. V., Betenekov N. D.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2013. Vol. 298. P. 67–75.
- [13] *Sebesta F., Stefula V.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1990. Vol. 140, N 1. P. 15–21.
- [14] *Ермолаев С. В., Скасырская А. К.* // Тез. докл. VIII Всерос. конф. по радиохимии «Радиохимия-2015». Железногорск Красноярского края, 2015. С. 442.
- [15] *Morgenstern A., Bruchertseifer F., Apostolidis C.* // *Curr. Radiopharm.* 2011. Vol. 4. P. 295–305.
- [16] *Ermolaev S. V., Zhuikov B. L., Kokhanyuk V. M. et al.* // *Radiochim. Acta.* 2012. Vol. 100. P. 223–229.
- [17] *National Nuclear Data Center, Brookhaven National Laboratory, USA.* <http://www.nndc.bnl.gov/nudat2/>.
- [18] *Nelson F.* // *J. Chromatogr.* 1964. Vol. 16. P. 538–540.
- [19] *Bateman H.* // *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 1910. Vol. 15. P. 423–427.
- [20] *Zhuikov B. L., Kokhanyuk V. M., Konyakhin N. A., Vincent J.* // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. Sect. A.* 1999. Vol. 438. P. 173–179.
- [21] *Charged particle cross-section database for medical radioisotope production; diagnostic radioisotopes and monitor reactions: coordinated research project: IAEA-TECDOC-1211.* Vienna: IAEA, 2001. Ch. 4. <http://www-nds.iaea.org/medical>.
- [22] *Aliev R. A., Ermolaev S. V., Vasiliev A. N. et al.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2014. Vol. 32, N 5. P. 468–477.
- [23] *Сакодынский К. И., Бражников В. В., Волков С. А. и др.* *Аналитическая хроматография.* М.: Химия, 1993. 464 с.
- [24] *Horwitz E. P., Chiarizia R., Dietz M. L.* // *React. Funct. Polym.* 1997. Vol. 33. P. 25–36.
- [25] *Wu C., Brechbiel M. W., Gansow O. A.* // *Radiochim. Acta.* 1997. Vol. 79. P. 141–144.
- [26] *Horwitz E. P., Chiarizia R., Dietz M. L.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 1992. Vol. 10. P. 313–336.
- [27] *Horwitz E. P., Dietz M. L., Chiarizia R., Diamond H.* // *Anal. Chim. Acta.* 1992. Vol. 266. P. 25–37.
- [28] *Horwitz E. P., Dietz M. L., Chiarizia R. et al.* // *Anal. Chim. Acta.* 1995. Vol. 310. P. 63–78.
- [29] *Мархол М.* *Ионообменники в аналитической химии.* М.: Мир, 1985. 548 с.