

# ДИФФУЗИЯ И СОРБЦИЯ РАДИЯ И СТРОНЦИЯ В СЛОЕ ПОРИСТОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА

© 2021 г. А. В. Северин<sup>а,\*</sup>, А. В. Гопин<sup>а</sup>, А. Н. Васильев<sup>а,б</sup>, К. И. Еникеев<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

<sup>б</sup> Институт ядерных исследований РАН, 142190, Москва, Троицк, ул. Физическая, д. 27

\*e-mail: severin@radio.chem.msu.ru

Получена 04.08.2019, после доработки 21.11.2019, принята к публикации 28.11.2019

С помощью 3D печати изготовлена ячейка для исследования диффузии терапевтических медицинских радионуклидов в макрослое сорбента-носителя. Исследована диффузия ультрамикроколичеств радия и стронция внутри слоя обводненного гидроксиапатита. Полученное с помощью одномерной нестационарной модели значение эффективного коэффициента диффузии составило  $(1.0 \pm 0.4) \times 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с для Ra и  $(3.0 \pm 0.3) \times 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с для Sr.

**Ключевые слова:** диффузионная ячейка, радий, стронций, эффективный коэффициент диффузии, гидроксиапатит.

**DOI:** 10.31857/S0033831121010081

Диффузионным и сорбционным процессам, сопровождающим миграционное поведение радионуклидов в различных гетерофазных средах, всегда уделяется повышенное внимание в научной литературе. Это естественным образом связано с выявлением особенностей распространения радионуклидов в окружающей среде, необходимостью создания инженерных барьеров от радиоактивного заражения и удержания РАО в местах захоронения [1, 2]. Однако кроме решения безусловно важных экологических проблем изучение диффузии и сорбции радионуклидов становится актуальным в связи с их все большим использованием в ядерной медицине. И это связано не только с различными способами получения и очистки медицинских радионуклидов (например, создание новых изотопных генераторов с хроматографическим разделением материнского и дочернего радионуклидов), но и со способами введения их внутрь человеческого организма (например, использование неорганических наноносителей или пористых иерархических текстур на их основе) [3, 4].

Если сорбцию радионуклидов на различных сорбентах исследовать относительно просто (при

наличии соответствующей регистрирующей аппаратуры), то в случае оценки диффузионных процессов и определении коэффициентов диффузии могут возникать методологические затруднения, поскольку не всегда можно отследить динамику проникновения изучаемого радионуклида в глубь гранулы сорбента (или слоя сорбента), и исследователям приходится создавать специальные устройства для изучения этого процесса и определения его параметров (коэффициентов диффузии или самодиффузии) с достаточной точностью [5–8]. Например, при изучении проникновения <sup>223</sup>Ra в глубь гранулы гидроксиапатита с использованием метода трековой радиографии было продемонстрировано, что перераспределение радионуклида от периферии гранулы к ее центру может быть описано как сочетание диффузии активного компонента в поровом пространстве и его сорбции на грануле [9, 10]. Построенная математическая модель дала возможность оценить параметры этого процесса. Так, было показано, что накопление радионуклида в грануле происходит в диффузионном режиме с эффективным коэффициентом диффузии радия и продук-

тов его распада  $\sim 3 \times 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с. Однако определение диффузионных параметров в таком режиме не представляется тривиальной задачей. В частности, аналитическое решение в таком варианте достаточно сложно для анализа, и, следовательно, возникает необходимость в проведении достаточно большого количества вычислительных экспериментов. Кроме того, не всегда удается определить распределение активного компонента внутри гранулы с достаточной точностью. Это связано, в первую очередь, со сферической формой гранулы. В этом случае активность внешних слоев гранулы всегда существенно превышает активность внутренних. Это приводит к уменьшению точности построения распределения активного компонента при переходе от периферии гранулы к ее центру. Выход из этой ситуации возможен при использовании специальных диффузионных ячеек, используемых авторами работ [7, 8] для исследования диффузии <sup>226</sup>Ra в слое бентонитовых глин с различным содержанием воды. В этом случае задача сводится к одномерной модели, для которой существует простое аналитическое решение. И хотя в простейшем варианте процессы сорбции–десорбции не учитываются, а, значит, определяется эффективный коэффициент диффузии, во многих случаях такой подход оказывается достаточным.

Таким образом, целью данной работы являлось создание экспериментальной ячейки для изучения диффузии радионуклидов через слой пористого обводненного сорбента и отработка методики ее использования на примере радионуклидов <sup>226</sup>Ra и в качестве сравнения – радионуклида <sup>85</sup>Sr, а также гидроксипатита как сорбента.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

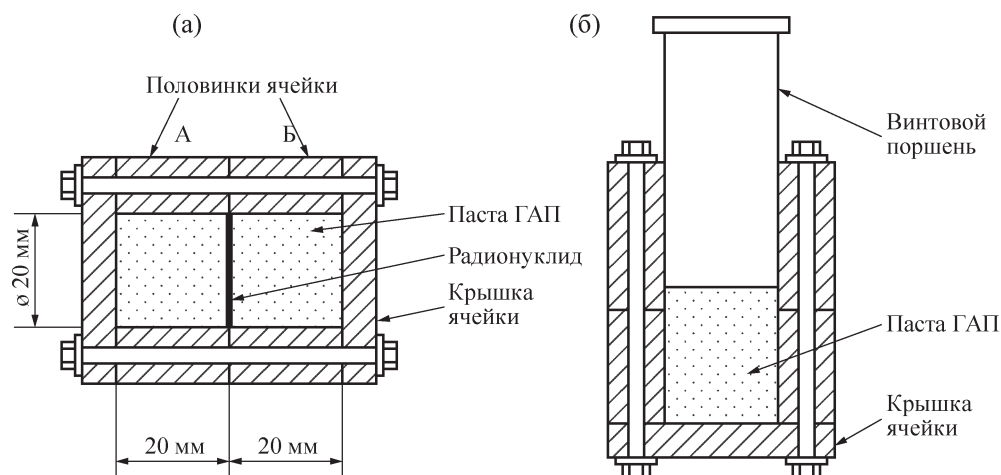
Экспериментальная диффузионная ячейка. Конструкция диффузионной ячейки, использованной в данной работе, была практически аналогична конструкции, примененной авторами работ [6–8]. Схема использованной в настоящей работе ячейки приведена на рис. 1. В нашем случае ячейка была изготовлена путем 3D печати на специальном принтере (3D-принтер Flashforge Dreamer с разрешением 100 мкм) из термостойкого и кислотостойкого пластика марки SBS (FDPlast, Россия). Фотография основных узлов ячейки представлена на рис. 2. Для герметизации основных узлов были предусмотрены специальные резиновые прокладки.

Подготовка сорбента. В качестве сорбента в данной работе была использована водная паста гидроксипатита (ГАП) с содержанием твердой фазы  $45 \pm 1$  мас%, приготовленная путем центрифугирования 5.5%-ной суспензии чистого ГАП, синтезированного по методике [11], при 6000 g в течение 35–40 мин (центрифуга MLW T23D, ГДР). Выбор именно такого вида сорбента обусловлен несколькими причинами: во-первых, по соотношению твердой фазы и свободного пространства, заполненного водой, данная паста близка к сферическим гранулам ГАП, использованным в работах [9, 10]; во-вторых, конструктивные особенности и материал ячейки не позволяют использовать большое давление для создания плотного слоя сорбента из необводненного порошка ГАП.

Подготовка раствора радионуклида. В данной работе был выбран изотоп <sup>226</sup>Ra в отличие от <sup>223</sup>Ra, сорбцию и диффузию которого мы изучали в нашей предыдущей работе [10]. Это связано с тем, что диффузионные эксперименты с макроскопическим слоем сорбента требуют существенно большего времени выдерживания ячейки. В связи с этим сравнительно короткоживущий <sup>223</sup>Ra ( $T_{1/2} = 11.4$  сут) был заменен на долгоживущий <sup>226</sup>Ra ( $T_{1/2} = 1600$  лет) с учетом того, что физико-химические свойства этих двух изотопов практически идентичны, и результаты, полученные в наших работах, могут быть сравнены и совмещены впоследствии в общей модели.

Раствор <sup>226</sup>Ra с активностью 300 кБк очищали от стабильных примесей на хроматографической колонке, заполненной сорбентом Sr resin (Triskem, Франция). Сорбент представляет собой экстракционно-хроматографический материал на основе эфира 4,4'(5')-ди-трет-бутилциклогексано-18-краун-6, растворенного в октанолу. Колонку ( $V_{\text{сорб}} = 2.5$  мл,  $d = 6$  мм,  $v = 0.4$  мл/мин) заполняли сорбентом, замоченным в 3 М HClO<sub>4</sub>, и загружали 10 мл раствора <sup>226</sup>Ra в 3 М HClO<sub>4</sub>. После этого колонку промывали еще 20 мл кислоты, десорбировали радиий 40 мл 3 М HNO<sub>3</sub>. Первые 20 мл полученного раствора, где содержалось около 99% радия, упаривали, остаток растворяли в 2 мл 0.1 М HCl; pH раствора доводили до 6–7 при помощи растворов NaOH (0.01 и 0.1 М). Контроль осуществляли с помощью pH-метра Эксперт-001 (Эконикс-Эксперт, Россия).

Для сравнения данных по диффузии ионов радия была исследована диффузия его химического



**Рис. 1.** Схема диффузионной ячейки при проведении эксперимента (а) и в варианте, предназначенном для уплотнения пасты ГАП (б). Положение радионуклида обозначено на момент его введения.

аналога – стронция (изотоп  $^{85}\text{Sr}$ ,  $T_{1/2} = 64.8$  сут). Использованный в работе  $^{85}\text{Sr}$  получен облучением рубидия протонами средних энергий в Институте ядерных исследований РАН по реакции  $^{85}\text{Rb}(p,n)^{85}\text{Sr}$ , очищен по известной методике [12] и выделен в виде раствора в 0.1 М НСl. Активность используемого раствора  $^{85}\text{Sr}$  составила 500 кБк с установленным добавлением растворов NaOH (0.01 и 0.1 М), рН 7.5.

Проведение диффузионного эксперимента. Подготовленную пасту ГАП помещали внутрь обеих половинок диффузионной ячейки (рис. 1а, б), после чего по возможности уплотняли слой с помощью специального винтового поршня до плотного заполнения внутреннего пространства ячейки (рис. 1б). Избыток пасты удаляли. Для исключения образования остаточных воздушных полостей обе половинки выдерживали в слое дистиллированной воды в течение суток. После удаления избыточной влаги 50 мкл раствора радионуклида с удельной активностью 150 кБк/мл  $^{226}\text{Ra}$  или 500 кБк/мл  $^{85}\text{Sr}$  наносили на внутреннюю поверхность одной из половинок ячейки, к ней прижимали внутреннюю часть второй половинки и затем ячейку плотно свинчивали (рис. 1, а), закрепляли строго в горизонтальном положении и выдерживали различное время (от 1 до 8 сут). Затем ячейку разбирали, с каждой половины снимали крышку, на ее месте закрепляли винтовой поршень и с его помощью выдавливали и секционировали одинаковые (по толщине) порции пасты ГАП с радионуклидом. Пасту помещали во

флаконы объемом 20 мл, в которых твердую фазу растворяли в одинаковом минимальном объеме концентрированной азотной кислоты и в полученном растворе определяли содержание  $^{226}\text{Ra}$  или  $^{85}\text{Sr}$  с помощью гамма-спектрометра с полупроводниковым детектором из сверхчистого германия GR3818 (Canberra Ind., США). Обработку  $\gamma$ -спектров проводили с помощью программного обеспечения Genie 2000 (Canberra Ind.). Активность  $^{226}\text{Ra}$  рассчитывали по пику с энергией 186.2 кэВ,  $^{85}\text{Sr}$  – 514.0 кэВ [13]. Все эксперименты осуществляли при температуре  $22 \pm 2^\circ\text{C}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эксперименты показали, что при выдержке ячейки в течение 24 ч радиий практически не успевают перераспределиться внутри сорбента. В связи с этим в последующих расчетах мы использовали данные, полученные после выдержки в течение 6 и более суток. Данные по распределению  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{85}\text{Sr}$  в диффузионной ячейке представлены на рис. 3.

Вычисление коэффициента диффузии. Одномерная нестационарная диффузия описывается вторым законом Фика:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D(x,t) \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right), \quad (1)$$

где  $C$  – концентрация диффундирующего вещества,  $t$  – время,  $x$  – пространственная координата,  $D$  – коэффициент диффузии.



Рис. 2. Экспериментальная диффузионная ячейка.

Если коэффициент диффузии не зависит от координаты и времени, то уравнение (1) принимает следующий вид:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}. \quad (2)$$

Для начального условия  $C(x,0) = M\delta(x)$ , где  $M$  – общее количество введенного диффундирующего вещества,  $\delta(x)$  – дельта-функция, и бесконечного слоя решение выглядит следующим образом:

$$C(x,t) = \frac{M}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right). \quad (3)$$

Наш вариант с тонким плоским источником вещества, диффундирующего в цилиндрическом слое сорбента, достаточно хорошо описывается таким одномерным приближением. Слой реального сорбента также можно в первом приближении считать

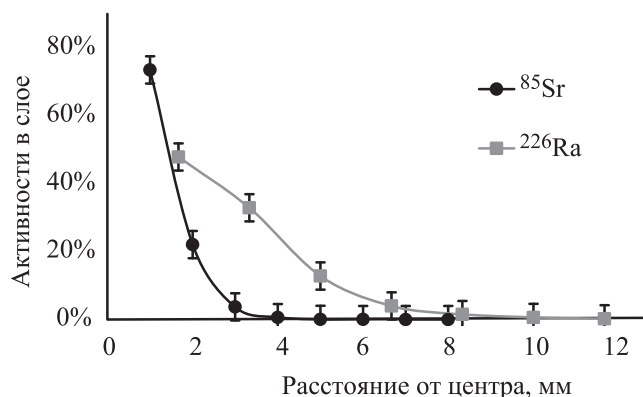
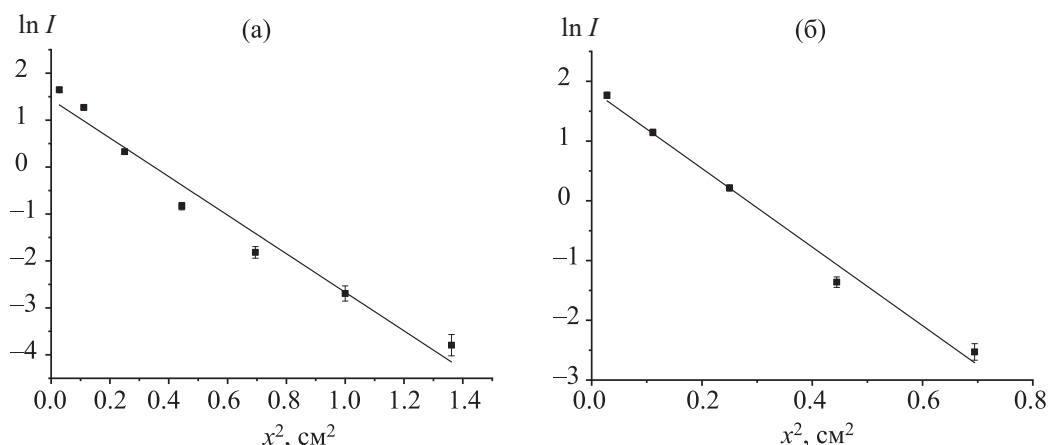


Рис. 3. Измеренная активность (в процентах от введенной) слоя гидроксиапатита в зависимости от расстояния от центра ячейки (экспозиция 6 сут).

бесконечным, так как за время проведения эксперимента диффундирующее вещество не достигает его границ. Такая зависимость линеаризуется в координатах  $\ln(C-x^2)$  или, так как активность и скорость счета диффундирующего препарата пропорциональна его концентрации,  $\ln(I-x^2)$ :

$$\ln[I(x,t)] = -\frac{x^2}{4Dt} + const. \quad (4)$$

Значение эффективного коэффициента диффузии может быть найдено из коэффициента наклона прямой, аппроксимирующей экспериментальный профиль распределения диффундирующего вещества в слое сорбента. На рис. 4 представлены такие зависимости для обработки диффузии радия. Параметры аппроксимации для одной половины слоя  $-\ln I = 1.4 - 4.1x^2$  ( $R^2 = 0.9728$ ) (рис. 4, а), для другой  $-\ln I = 1.9 - 6.6x^2$  ( $R^2 = 0.9898$ ) (рис. 4, б). Вычисленный в результате усреднения эффективный коэффициент диффузии ионов радия в слое обводненного ГАП составил  $(1.0 \pm 0.4) \times 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с. Это значение существенно меньше оцененного параметра диффузии в работе [10], которое составило  $\sim 3 \times 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с. Такое отличие связано в первую очередь с тем, что в модели, предложенной в работе [10], разделялись процессы диффузии и сорбции–десорбции, тогда как в настоящей работе такого разделения не происходит и определяется эффективный коэффициент диффузии. Кроме того, следует отметить, что методом автордиографии определяли коэффициент диффузии  $^{223}\text{Ra}$  и продуктов его распада. Так, одним из дочерних продуктов является  $^{219}\text{Rn}$  ( $T_{1/2} = 3.96$  с) – благородный газ, который, очевидно, существенно лучше диффундирует и не вступает в химическое взаимодействие с сорбентом. Также различие может быть связано как с самой структурой сорбентов, так и со сложностью точного определения времени заполнения гранулы, по которому и проводилась оценка. Так, по данным автордиографии практически невозможно точно разграничить полное и частичное заполнение центральной области гранулы, что приводит к значительным ошибкам в оценке времени проникновения диффундирующего вещества в центр. Значение коэффициента диффузии, определенное в работе [10] в результате вычислительных экспериментов, также существенно отличается от эффективного коэффициента диффузии. Это указывает на значимую роль сорбции–десорбции радия при его распространении в обводненном сорбенте на основе ГАП



**Рис. 4.** Распределение радия-226 в слое сорбента после выдержки в течение 6 сут. ■ – экспериментальные точки, линией обозначена аппроксимация по формуле (4). Параметры аппроксимации: а – одна половина слоя,  $\ln I = 1.4 - 4.1x^2$  ( $R^2 = 0.9728$ ); б – другая половина слоя,  $\ln I = 1.9 - 6.6x^2$  ( $R^2 = 0.9898$ ).

и особенностей текстуры каждого из используемых сорбентов.

Данные по распределению  $^{85}\text{Sr}$  обрабатывали аналогично. Полученное значение коэффициента диффузии для стронция составило  $(3.0 \pm 0.3) \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ . Коэффициенты диффузии для стронция и радия схожи. И стронций, и радий расположены в одной группе периодической таблицы, и оба элемента обладают кальций-миметическими свойствами.

Созданная в данной работе диффузионная ячейка и отработанная методика эксперимента позволяют выявлять особенности сорбции и диффузии других радионуклидов в слоях мягких обводненных сорбентов.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено за счет гранта Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 18-03-00432.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jedinakova-Krizova V. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1996. Vol. 208, N 2. P. 559–575.
2. Jedinakova-Krizova V. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1998. Vol. 229, N 1–2. P. 13–28.
3. Zhang Z., Martone T. // Cell Biochem. Biophys. 1996. Vol. 27. P. 97–108.
4. Tian L., Chen Q., Yi X., Chen J., Liang C., Chao Y., Yang K., Liu Z. // Small. 2017. Vol. 13. Paper 1700640. P. 1–9.
5. Tsai T.-L., Tsai S.-C., Shih Y.-H., Chen L.-C., Lee C.-P., Su T.-Y. // Nucl. Sci. Technol. 2017. Vol. 28, N 67. P. 1–8.
6. Torstenfelt B., Allard B., Kipatsi H. // Soil. Sci. 1985. Vol. 139, N 6. P. 512–516.
7. Sato H., Ashida T., Kohara Y., Yui M., Sasaki N. // J. Nucl. Sci. Technol. 1992. Vol. 29, N 9. P. 873–882.
8. Tachi Y., Shibutani T., Sato H., Yui M. // J. Contam. Hydrol. 2001. Vol. 47. P. 171–186.
9. Vasiliev A.N., Severin A., Lapshina, E., et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2017. Vol. 311, N 2. P. 1503–1509.
10. Северин А.В., Васильев А.Н., Гопин А.В., Власова И.Э., Черных Е.В. // Радиохимия. 2019. Т. 61, № 3. С. 244–250.
11. Melikhov I.V., Komarov V.F., Severin A.V., et al. // Dokl. Phys. Chem. 2000. Vol. 373. P. 125–128.
12. Phillips D.R. et al. // Radiochim. Acta. 2000. Vol. 88, N 3–4. P. 149–156.
13. National Nuclear Data Center, Brookhaven National Laboratory, USA. <http://www.nndc.bnl.gov/nudat2>.