

ПОЛУЧЕНИЕ АЛЬФА-ИЗЛУЧАЮЩИХ НУКЛИДОВ ОБЛУЧЕНИЕМ ^{226}Ra В ВЫСОКОПОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ СМ

© 2014 Р.А. Кузнецов¹, П.С. Буткалюк¹, И.Л. Буткалюк²,
В.А. Тарасов¹, Е. Г Романов¹, А.Ю Баранов¹

¹ ОАО «ГНЦ НИИАР», г.Димитровград

² Ульяновский государственный университет

Поступила в редакцию 16.12.2014

Приведена концепция получения короткоживущих альфа-излучающих нуклидов путем облучения ^{226}Ra в высокопоточном реакторе СМ. Представлены расчетные и экспериментальные данные о выходах ^{227}Ac , ^{228}Th и других продуктов активации радия. Приведены характеристики экспериментальных партий $^{227}\text{Ac}(\text{NO}_3)_3$, $^{228}\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ и теоретические оценки производительности радиоизотопных генераторов ^{223}Ra и ^{224}Ra .

Ключевые слова: радий, облучение в реакторе, альфа-эмиттеры, изотопы.

ВВЕДЕНИЕ

Радионуклидная терапия с использованием короткоживущих альфа-излучающих радионуклидов, таких как ^{225}Ac , ^{213}Bi , ^{227}Th , ^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{212}Pb и ^{212}Bi рассматривается как перспективный метод лечения рассеянных и метастазирующих онкологических заболеваний. Одним из способов получения указанных выше радионуклидов является облучение ^{226}Ra в высокопоточном ядерном реакторе. Преимуществом способа является параллельное накопление целого ряда радионуклидов (^{227}Ac , ^{228}Th и ^{229}Th), которые могут быть использованы в качестве материнских изотопов для получения короткоживущих альфа-излучателей (рис. 1).

РАСЧЕТНЫЕ ОЦЕНКИ ВЫХОДОВ ПРОДУКТОВ АКТИВАЦИИ ^{226}Ra

Оценочные расчеты трансмутации ядер показали, что при облучении ^{226}Ra в нейтронной ловушке реактора СМ в течение 1 кампании (25 сут) можно получить до 2,2 Ки ^{227}Ac и 36 Ки ^{228}Th

Кузнецов Ростислав Александрович, кандидат химических наук, директор Отделения радионуклидных источников и препаратов. E-mail: orip@niiar.ru

Буткалюк Павел Сергеевич, научный сотрудник Отделения радионуклидных источников и препаратов.

E-mail: orip@niiar.ru

Буткалюк Ирина Львовна, аспирант.

E-mail: Butkaluk-IL@yandex.ru

Тарасов Валерий Анатольевич, заместитель директора Отделения радионуклидных источников и препаратов.

E-mail: orip@niiar.ru

Романов Евгений Геннадьевич, начальник лаборатории реакторных методов получения радионуклидов.

E-mail: orip@niiar.ru

Баранов Александр Юрьевич, старший научный сотрудник.

E-mail: orip@niiar.ru

на каждый грамм ^{226}Ra (рис. 2). Эти количества позволят получать ежегодно до 34 Ки ^{223}Ra и 760 Ки ^{224}Ra при частоте эксплуатации генераторов 2 раза в месяц (рис. 3).

Количество нарабатываемого за 1 кампанию ^{229}Th составляет всего 1,7 мКи / 1 г ^{226}Ra , что не позволяет создать генератор ^{225}Ac со значимой производительностью. Увеличить выход ^{229}Th можно за счет увеличения времени облучения, но как показано в работе [2], данный способ неэффективен, так как приводит к нерациональному использованию облучательного ресурса реактора СМ.

Наиболее перспективной является двухстадийная схема (рис. 4), предполагающая на первом этапе облучение граммовых радиевых мишеней в течение 20...25 сут для накопления ^{227}Ac .

На втором этапе производится облучение актиния, выделенного из радиевых мишеней для получения тория с соотношением $^{229}\text{Th}/^{228}\text{Th} \geq 1$. Такая смесь может быть использована для генерирования ^{225}Ac . Смесь изотопов тория, получающаяся на первой стадии с соотношением $^{229}\text{Th}/^{228}\text{Th} \sim 1:7$, может быть использована для получения ^{224}Ra . Часть выделенного на первой стадии актиния не подвергается облучению, а используется для генерирования ^{223}Ra и ^{227}Th .

При облучении ^{227}Ac максимальный выход ^{229}Th достигается через 60 сут после начала облучения и составляет 72 мКи / 1 г ^{227}Ac (рис. 5). Эти количества позволят получать до 0,05 Ки ^{225}Ac дважды в месяц (до 1,2 Ки/год).

ВЫБОР СОСТАВА СТАРТОВОЙ КОМПОЗИЦИИ

В литературных источниках [3, 4, 5, 6] описано облучение радия в различных химических формах: RaCl_2 , RaBr_2 , RaCO_3 , $\text{RaSO}_4/\text{BaSO}_4$. Из пе-

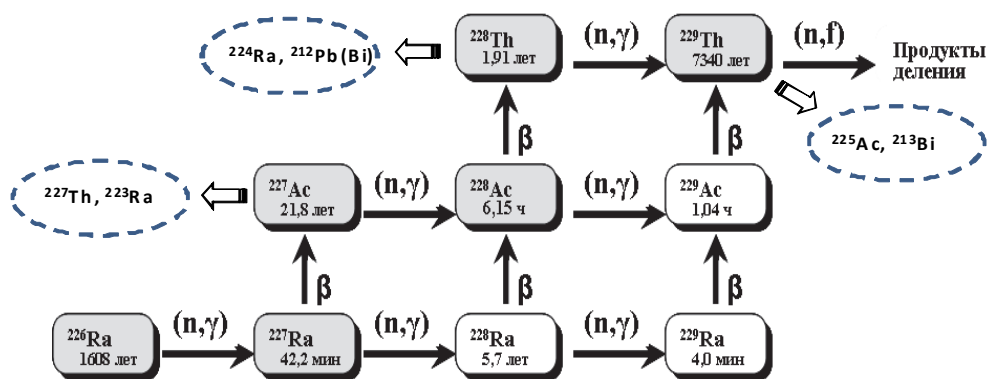


Рис. 1. Схема трансмутации ядер при облучении ^{226}Ra нейтронами [1]

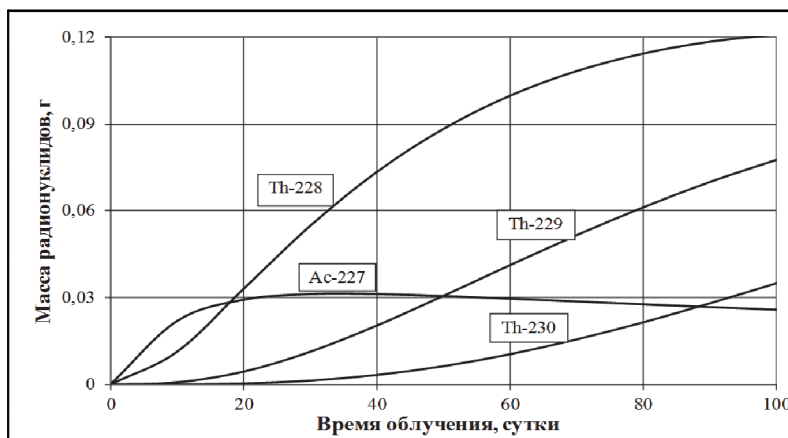


Рис. 2. Выходы радионуклидов при облучении 1 г ^{226}Ra в нейтронной ловушке реактора СМ

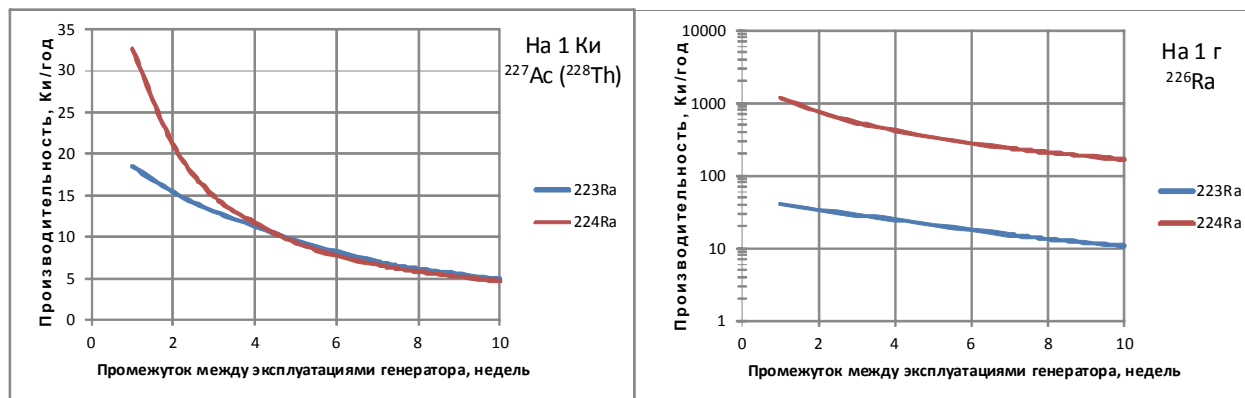


Рис. 3. Годовое производство ^{223}Ra из ^{227}Ac и ^{224}Ra из ^{228}Th на 1 Ки материнского изотопа (слева) и на 1 г ^{226}Ra (справа)

речисленных форм наиболее предпочтительно облучение радия в виде карбоната, так как он обладает значительной термической стойкостью и малорастворим в воде. Аналогичными свойствами обладает и сульфат радия, но его использование значительно усложняет радиохимическую переработку облученного материала.

Вследствие большого сечения захвата резонансных нейтронов ^{226}Ra становится существенным масштаб эффекта резонансного самоэкранирования ядер, который приводит к значительному снижению выхода полезных продуктов при облучении компактных образцов (рис. 6).

Для уменьшения масштаба данного эффекта предложено облучать радий в виде композитных мишеней, в которых ^{226}Ra равномерно распределен в матрице из PbO . Выбор оксида свинца в качестве разбавителя обусловлен низкими сечениями активации природных изотопов свинца [7].

Кроме того, двухвалентный свинец образует с радием ряд изоморфных соединений, что может быть использовано при подготовке стартового материала к облучению и последующем фракционировании облученного материала [8]. Использование композитных мишеней позволяет увеличить выход полезных продуктов активации на 30-

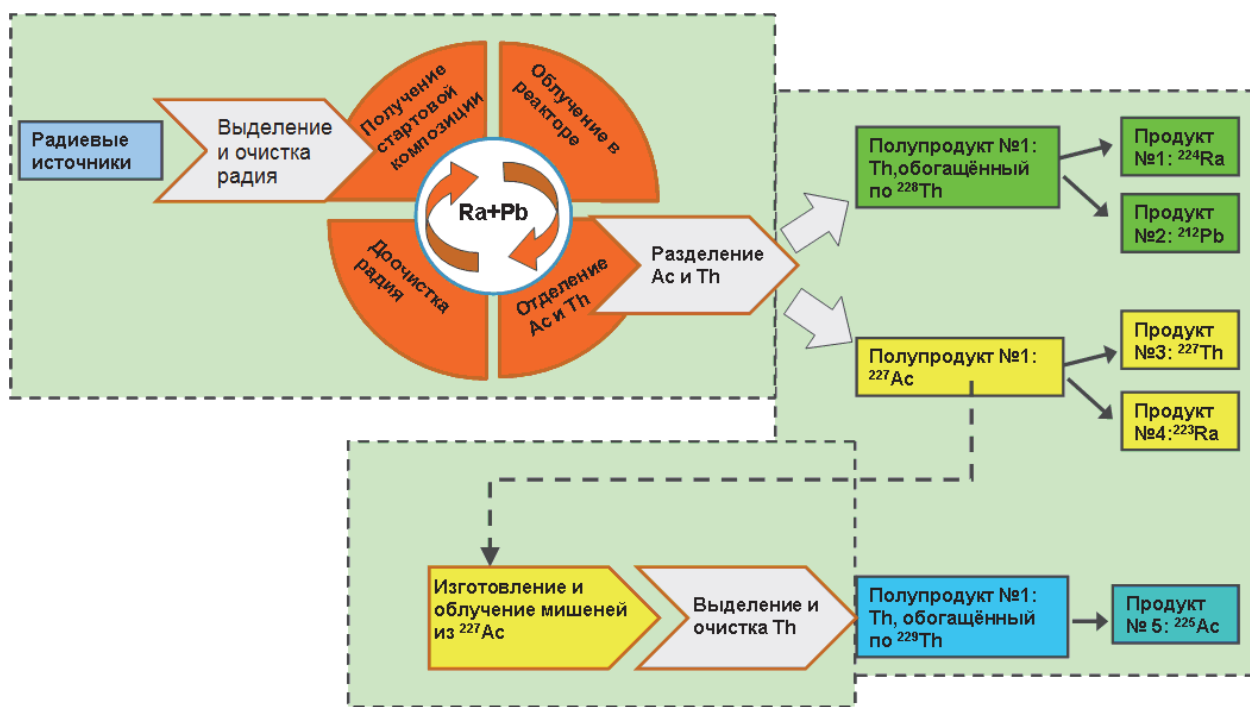


Рис. 4. Общая схема получения альфа-эмиттеров медицинского назначения в ОАО “ГНЦ НИИАР” [1]

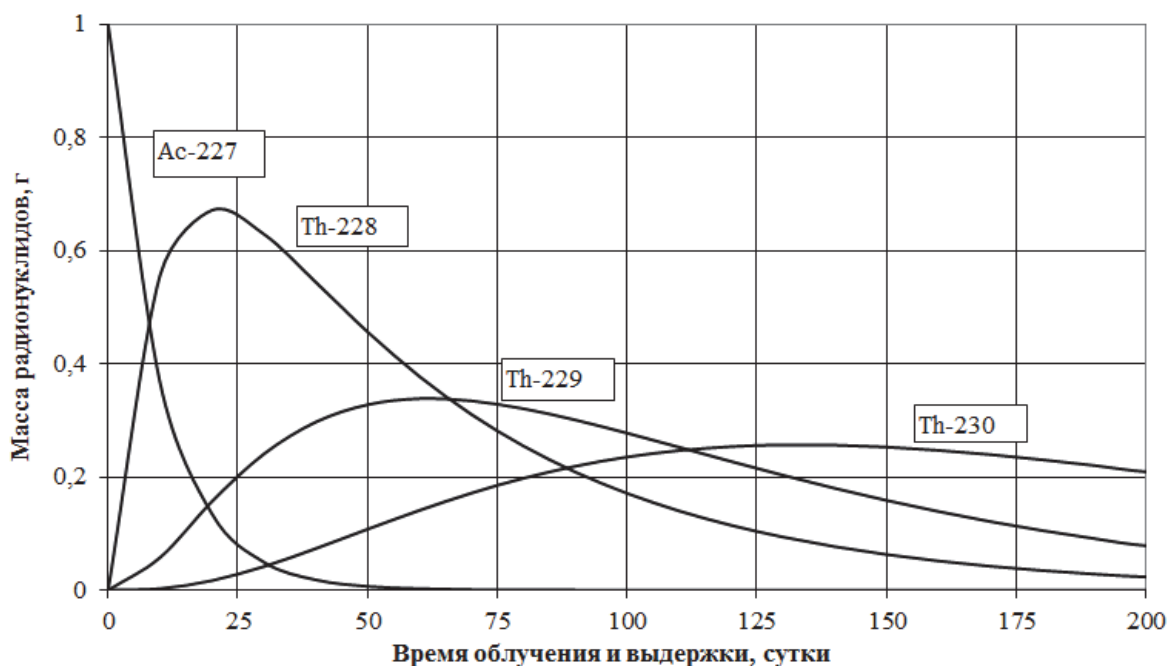


Рис. 5. Выходы радионуклидов при облучении 1 г ^{227}Ac в нейтронной ловушке реактора СМ

40% по сравнению с компактными образцами $^{226}\text{RaCO}_3$.

ПОДГОТОВКА СТАРТОВОГО МАТЕРИАЛА К ОБЛУЧЕНИЮ

Одним из источников сырья для разрабатываемой технологии является ^{226}Ra , выделенный из радиевых источников ионизирующего излучения и радона. Такие источники активно изготавливались в середине XX века. К настоящему времени срок эксплуатации большинства источ-

ников истек и они подлежат захоронению.

Нами разработана методика извлечения ^{226}Ra из источников и очистки радия от примесей. Суть процесса заключается в растворении источника вместе с оболочками в царской водке, осаждении из полученного раствора нитрата радия и аффинажной очистке радия от примесей методом катионообменной хроматографии в присутствии ЭДТА. В результате апробации данной методики на четырех источниках с оболочками из Pt-Ir сплава получена экспериментальная партия очищенного ^{226}Ra , с суммарным содержанием приме-

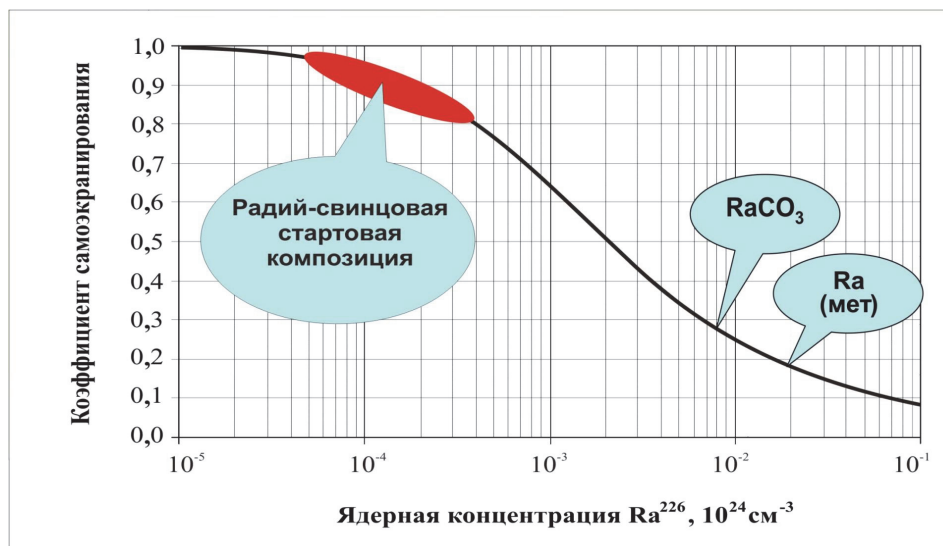


Рис. 6. Зависимость коэффициента резонансного самоэкранирования ядер ^{226}Ra от их концентрации

сей не более 3 % от массы радия.

Для получения стартового материала к полученному раствору нитрата радия добавляют нитрат свинца и проводят осаждение $(\text{Ra,Pb})\text{CO}_3$. Осадок $(\text{Ra,Pb})\text{CO}_3$ прокаливают для разложения термически нестойкого карбоната свинца. В зависимости от температуры прокаливания образуется смесь $\text{RaCO}_3/\text{PbO}_x$ ($T=500\text{ }^\circ\text{C}$) или метаплюмбат радия RaPbO_3 ($T=800\text{ }^\circ\text{C}$) [9, 10]. Данное соединение, имеющее структуру кубического перовскита (ПКР=4,303 Е, $c=10,42\text{ г/см}^3$), термически устойчиво и нерастворимо в воде.

РАДИОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОБЛУЧЕННЫХ МИШЕНЕЙ

После выдержки для распада короткоживущих радионуклидов (12-15 сут), облученный материал растворяют и производят фракционирование компонентов (рис. 8). Для отделения радия используют процесс соосаждения нитрата радия с нитратом свинца. При этом полезные продукты активации радия, а именно ^{227}Ac и $^{228,229}\text{Th}$ остаются в растворе. Очистка радия от примесей актиния, тория, осколков деления тория и продуктов активации оболочек мишени производится путем перекристаллизации смешанных нитратов радия-свинца из концентрированной азотной кислоты.

За одну кампанию реактора СМ выгорание радия составляет 10-12% с накоплением значимых количеств ^{228}Ra [10]. Поэтому облученный радий может применяться для повторного облучения, но он малопригоден для других целей. Все это делает целесообразным рецикл радия.

Разделение актиния и тория производится методом анионообменной хроматографии с ис-

пользованием анионита BioRad AG-1x8 в NO_3^- форме. Сорбция тория производится из 8 М HNO_3 , а элюирование 0,5 М HNO_3 . В этих условиях торий может быть очищен не только от актиния и остатков радия, но и от большинства осколков деления и продуктов активации примесей. Этим же методом проводится и аффинажная очистка ^{228}Th .

Очистка ^{227}Ac от следов радия, тория и остальных примесей проводится методом экстракционной хроматографии с использованием сорбентов на основе ДЭГФК. Данный класс сорбентов хорошо зарекомендовал себя для выделения актиния и позволяет очистить его даже от близких к нему по свойствам радиоактивных изотопов РЗЭ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫХОДОВ ПРОДУКТОВ АКТИВАЦИИ ^{226}Ra

Для оценки выходов продуктов активации ^{226}Ra были изготовлены две опытные радиевые мишени. Первая мишень содержала радий в форме RaCO_3 (3,16 мг), вторая в форме RaPbO_3 (11,4 мг). Обе мишени в качестве разбавителя содержали ~1 г PbO . Опытные радиевые мишени были облучены в нейтронной ловушке реактора СМ. Параметры облучения представлены в табл. 1.

После облучения и выдержки для распада короткоживущих радионуклидов облученный радий был растворен, а полученные растворы проанализированы для определения активности целевых компонентов. Активности ^{226}Ra и ^{228}Th определяли методом альфа-спектрометрии непосредственно в аликвоте исходного раствора. Активность ^{227}Ac была вычислена по скорости накопления ^{227}Th . Активности ^{228}Ra , ^{229}Th и ^{230}Th были определены из данных масс-спектрального анализа очищенных фракций радия и тория.

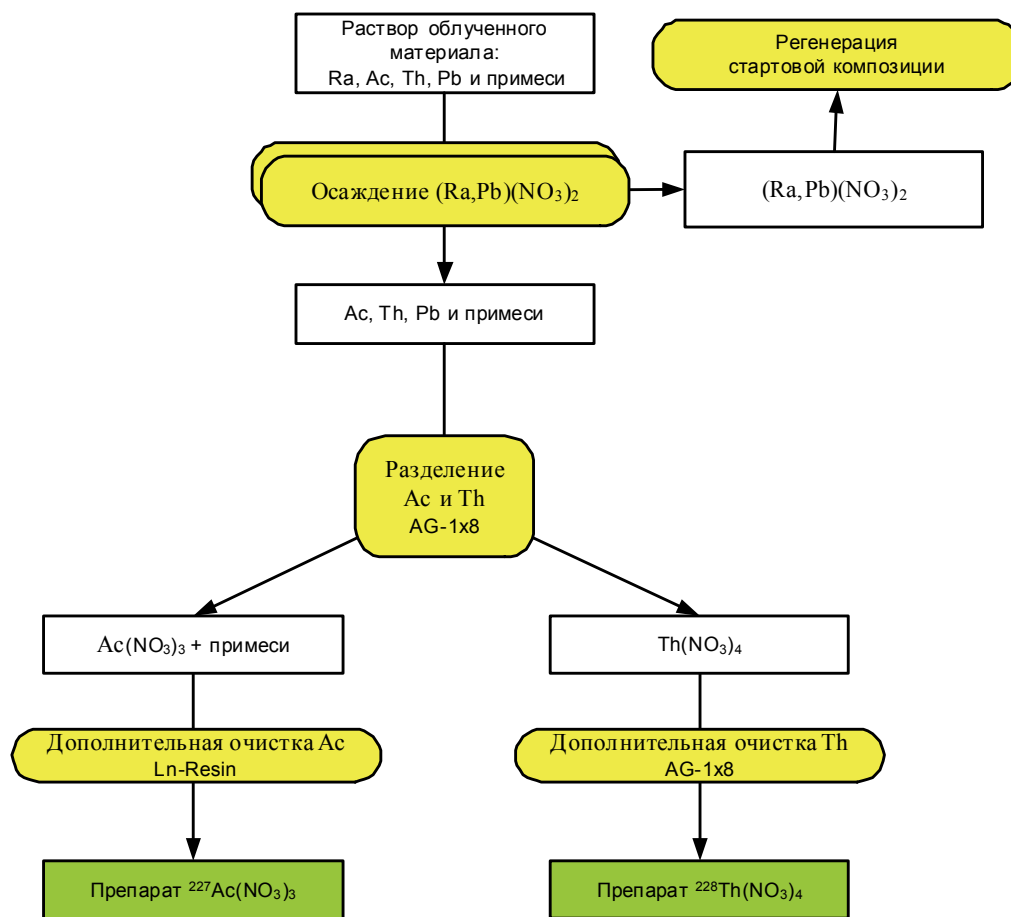


Рис. 7. Схема радиохимической переработки облученного радия

Таблица 1. Параметры облучения опытных радиевых мишеней

| Параметр | Опытная мишень №1 | Опытная мишень №2 |
|---|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Исходная активность ^{226}Ra | 2,5 мКи | 5,34 мКи |
| Концентрация ядер ^{226}Ra | $9,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ | $1,4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ |
| Φ ($E < 0,5 \text{ эВ}$), $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$ | $1,51 \cdot 10^{15}$ | $1,63 \cdot 10^{15}$ |
| Φ ($0,5 \text{ эВ} < E < 100 \text{ эВ}$), $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$ | $1,32 \cdot 10^{14}$ | $1,25 \cdot 10^{14}$ |
| Температура нейтронного газа, К | 493 | 493 |
| Время облучения, эфф. сут | 25 | 19,5 |
| Выдержка после облучения, сут | 17 | 16 |

Активность ^{225}Ra была определена по скорости накопления ^{225}Ac и ^{213}Bi в очищенной радиевой фракции. Полученные данные представлены в табл. 2.

Одним из важных результатов работы является оценка эффективного сечения реакции $^{227}\text{Ra}(n,\gamma)^{228}\text{Ra}$, приводящей к накоплению ^{228}Ra в облучаемом материале, которое по нашим оценкам составляет 1400 ± 100 барн. Результаты расчетов показали, что хотя содержание ^{228}Ra значительно возрастает при длительном облучении радия (рис. 8), это не приводит к серьезному изменению соотношения выходов целевых продук-

тов активации радия, так как массовая доля ^{228}Ra остается незначительной.

Облученный радий был переработан по схеме, представленной на рис. 8. В результате выделены экспериментальные образцы препаратов $^{227}\text{Ac}(\text{NO}_3)_3$ и $^{228}\text{Th}(\text{NO}_3)_4$. Характеристики выделенных препаратов представлены в табл. 3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены исходные данные для разработки технологии получения альфа-эмиттеров медицинского назначения путем облучения ^{226}Ra в

Таблица 2. Выходы продуктов активации при облучении опытных радиевых мишеней

| Изотоп | Экспериментальный выход, Бк/г (Ки/г) ^{226}Ra | Расчетный выход Бк/г (Ки/г) ^{226}Ra |
|---|---|---|
| <i>Первый эксперимент (25 эфф. суток)</i> | | |
| ^{227}Ac | $7,8 \times 10^{10}$ (2,1) | $9,25 \times 10^{10}$ (2,5) |
| ^{228}Th | $1,52 \cdot 10^{12}$ (41) | $1,70 \times 10^{12}$ (46) |
| ^{229}Th | $5,9 \times 10^7$ (0,0016) | $9,3 \times 10^7$ (0,0025) |
| ^{230}Th | $1,12 \times 10^6$ ($3,05 \times 10^{-5}$) | $7,1 \times 10^5$ ($1,92 \cdot 10^{-5}$) |
| ^{228}Ra | $3,92 \times 10^9$ (0,106) | Данные о сечениях отсутствуют |
| ^{226}Ra (невыгоревший) | $2,8 \times 10^{10}$ (0,75) | $3,3 \times 10^{10}$ (0,88) |
| <i>Второй эксперимент (19,5 эфф. суток)</i> | | |
| ^{227}Ac | $9,84 \times 10^{10}$ (2,66) | $8,67 \times 10^{10}$ (2,34) |
| ^{228}Th | $1,30 \times 10^{12}$ (35,2) | $1,24 \times 10^{12}$ (33,4) |
| ^{229}Th | $3,45 \times 10^7$ ($9,31 \times 10^{-4}$) | $4,93 \times 10^7$ ($1,33 \times 10^{-3}$) |
| ^{230}Th | $5,7 \times 10^5$ ($1,54 \times 10^{-5}$) | $4,26 \times 10^5$ ($1,15 \times 10^{-5}$) |
| ^{228}Ra | $3,6 \times 10^9$ (0,097) | Данные о сечениях отсутствуют |
| ^{225}Ra | $6,0 \times 10^9$ (0,162) | $3,9 \times 10^{10}$ (1,1) |
| ^{226}Ra (невыгоревший) | $3,33 \times 10^{10}$ (0,90) | $3,4 \times 10^{10}$ (0,92) |

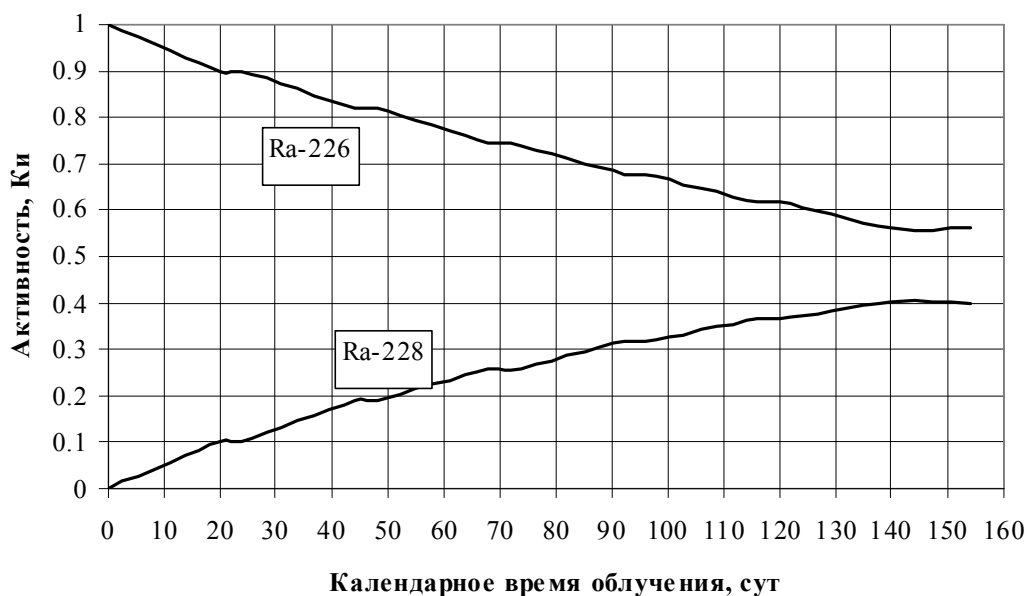


Рис. 8. Прогноз содержания ^{228}Ra при облучении 1 г ^{226}Ra в нейтронной ловушке реактора СМ

высокопоточном реакторе.

Предложена двухстадийная схема облучения ^{226}Ra , позволяющая получать смесь изотопов тория с высоким содержанием ^{229}Th .

Экспериментально определено значение эффективного сечения реакции $^{227}\text{Ra}(n,\gamma)^{228}\text{Ra}$, которое составляет 1400 ± 100 барн.

Из облученного в нейтронной ловушке реактора СМ ^{226}Ra выделены экспериментальные образцы препаратов $^{227}\text{Ac}(\text{NO}_3)_3$ и $^{228}\text{Th}(\text{NO}_3)_4$.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (договор от «12» февраля 2013 г. № 02.G25.31.0015).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuznetsov R.A, Tarasov V.A, Butkalyuk P.S. 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.
2. 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 НИИЯР. 2004. Вып.1. С.29-38.
3. Hagemann F. The Isolation of Actinium // J. Am. Chem. Soc., 1950, V.72 N.2. Pp 768-771.
4. Каралова З.К., Иванов Р.Н., Мясоедов Б.Ф. и др. Получение изотопов ^{227}Ac и ^{228}Th при облучении радия в реакторе СМ-2 // Атомная энергия. 1972. Т.32. №2. С. 119-121.

Таблица 3. Основные параметры экспериментальных образцов $^{227}\text{Ac}(\text{NO}_3)_3$ и $^{228}\text{Th}(\text{NO}_3)_4$.

| Параметр | Значение | |
|--|----------------------------|--------------------------------|
| | Внешний вид | Прозрачная бесцветная жидкость |
| Химическая форма | $\text{Ac}(\text{NO}_3)_3$ | $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ |
| Объём препарата, мл | 100 | 100 |
| Активность ^{227}Ac в препарате, МБк (мКи) | 16,7 (0,45) | 3,8 (104) |
| Объёмная активность, МБк/мл (мКи/мл) | 0,17 (4,5) | 38 (1,04) |
| Отношение активности примесей к активности основного компонента, % | | |
| ^{226}Ra | $1,6 \cdot 10^{-2}$ | $<6 \cdot 10^{-4}$ |
| ^{228}Th | $3,7 \cdot 10^{-3}$ | - |
| остальные* | $<0,01$ | 0,012 |
| Удельная активность, ТБк/г (Ки/г) | - | 25 (670) |
| Концентрация растворителя (HNO_3), моль/л | 0,5 | 0,05 |

*Под остальными примесями понимаются альфа- и гамма-излучающие радионуклиды, не являющиеся дочерними продуктами распада ^{226}Ra , ^{227}Ac и ^{228}Th .

- Baetsle L.H., Droissart A. Production and applications of ^{227}Ac . Report BLG-483. 1973.
- Вдовенко В.М., Дубасов Ю.В. Аналитическая химия радия. Ленинград, 1973г. 187с.
- IAEA1384 Nuclide Explorer tool for retrieving interactively detailed data on radionuclides properties. URL: <http://www.nea.fr/abs/html/iaea1384.html> (дата обращения 15.11.2014).
- Стартовая композиция на основе радия и способ ее получения. Патент РФ № 2436179.
- Буткалюк П.С., Буткалюк И.Л., Кузнецов Р.А., Томили Н.В. Синтез и рентгенографическое исследование плембата радия // Радиохимия. 2013. Т. 55. №1. С. 19-22.
- Кузнецов Р.А., Буткалюк П.С., Тарасов В.А. и др. Выходы продуктов активации при облучении радия-226 в высокопоточном реакторе СМ // Радиохимия. 2012. Т. 54. №4. С. 352–356.

PREPARATION OF ALPHA-EMITTING NUCLIDES FROM ^{226}Ra UNDER IRRADIATION IN HIGH-FLUX REACTOR SM

© 2014 R.A. Kuznetsov¹, P.S. Butkalyuk¹, I.L. Butkalyuk²,
V.A. Tarasov¹, Eu.G. Romanov¹, A.Yu. Baranov¹

¹Joint Stock Company “State Scientific Center – Research Institute of Atomic Reactors”, Dimitrovgrad
²Ulyanovsk State University

The preparation method of short half-life alpha-emitting nuclides from ^{226}Ra by irradiation in high-flux SM reactor has been proposed. Calculated and experimental data on yield of ^{227}Ac , ^{228}Th and other activation radium products have been shown. The characteristics of the experimental batches of $^{227}\text{Ac}(\text{NO}_3)_3$, $^{228}\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ are given. There are theoretical estimations for ^{223}Ra and ^{224}Ra radioisotope generator efficiencies.
Key words: radium irradiation in the reactor, the alpha-emitters isotopes.

Rostislav Kuznetsov, Candidate of Chemistry, Director of Radionuclide Sources and Preparations Department.

E-mail: orip@niiar.ru

Pavel Butkalyuk, Research Fellow of Radionuclide Sources and Preparations Department E-mail: orip@niiar.ru

Irina Butkalyuk, Graduate Student.

E-mail: Butkaluk-IL@yandex.ru

Valery Tarasov, Deputy Director of Radionuclide Sources and Preparations Department. E-mail: orip@niiar.ru

Eugene Romanov, Head of Isotope Production Laboratory.

E-mail: orip@niiar.ru

Alexander Baranov, Senior Research Fellow.

E-mail: orip@niiar.ru