

На правах рукописи



Буткалюк Ирина Львовна

**ПОЛУЧЕНИЕ ^{227}Ac И $^{228,229}\text{Th}$ ИЗ ОБЛУЧЕННОГО В ВЫСОКОПОТОЧНОМ
РЕАКТОРЕ ^{226}Ra , ВЫДЕЛЕННОГО ИЗ ОТРАБОТАВШИХ РЕСУРС
ИСТОЧНИКОВ**

Специальность 1.4.13 - Радиохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Димитровград – 2022

Работа выполнена в радиохимической лаборатории Отделения радионуклидных источников и препаратов Акционерного общества "Государственный научный центр – научно-исследовательский институт атомных реакторов", г. Димитровград

Научный руководитель: **Ротманов Константин Владиславович**,
кандидат химических наук, начальник радиохимической
лаборатории Отделения радионуклидных источников и
препаратов Акционерного общества "Государственный научный
центр – научно-исследовательский институт атомных
реакторов", г. Димитровград

Официальные оппоненты: **Жуйков Борис Леонидович**,
доктор химических наук, главный научный сотрудник ФГБУН
Института Ядерных Исследований Российской академии наук,
г. Москва
Нерозин Николай Александрович,
кандидат технических наук, научный руководитель научно-
производственного комплекса изотопов и радиофармпрепаратов
Акционерного общества «Государственный научный центр
Российской Федерации – Физико-энергетический институт
имени А.И. Лейпунского», г. Обнинск

Ведущая организация: ФГБУН Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, г. Москва

Защита состоится «13» октября 2022 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.195.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук по адресу; 119991, г. Москва, В-334, ул. Косыгина, д. 19.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке ГЕОХИ РАН и на сайте Института:

http://www.geokhi.ru/Thesis/2022/Кандидатские/Буткалюк/Диссертация_Буткалюк_ИЛ.pdf

Текст диссертации размещен на сайте ВАК России <https://vak.minobrnauki.gov.ru>

Автореферат разослан «__» _____ 2022 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета 24.1.195.01,
кандидат химических наук



Е.А. Захарченко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Активное развитие ядерной медицины создает предпосылки для поиска новых способов получения радионуклидов. Все больший интерес возникает к использованию альфа-излучающих радионуклидов в терапии злокачественных новообразований. Альфа-частицы обладают высокой линейной передачей энергии и в тоже время малым пробегом в организме. При использовании средств векторной доставки (моноклональные антитела, пептиды и др.) такая терапия может быть использована для избирательного уничтожения раковых клеток, не затрагивая здоровые органы и ткани. В 2014 году на рынок уже поступил препарат ^{223}Ra , который с успехом применяется при лечении костных метастазов при раке предстательной железы. ^{223}Ra хлорид стал первым в классе остеотропных радиофармацевтических препаратов на основе альфа-излучателей. Препараты на основе других альфа-эмиттеров, таких как ^{225}Ac , ^{227}Th , ^{213}Bi , ^{212}Pb , ^{211}At и др., в настоящее время проходят доклинические и клинические исследования.

Облучение ^{226}Ra в высокопоточном реакторе позволяет наработать изотопы ^{227}Ac , ^{228}Th и ^{229}Th , которые являются материнскими для целого спектра короткоживущих альфа-эмиттеров медицинского назначения. Облучение миллиграммовых количеств радия позволит получить ^{227}Ac , $^{228,229}\text{Th}$ в количествах, достаточных для регулярных поставок ^{225}Ac , ^{213}Bi , ^{227}Th , ^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{212}Bi , ^{212}Pb . Облучением радия активно занимались в середине 20 века с целью получения весовых количеств ^{227}Ac , в основном облучение проводили в среднем и низком потоке. В 1970-тых годах был проведен эксперимент по облучению ^{226}Ra в высокопоточном реакторе СМ-2 [Каралова З.К., Иванов Р.Н., Мясоедов Б.Ф. Получение изотопов ^{227}Ac и ^{228}Th при облучении радия в реакторе СМ-2. // Атомная энергия. 1972. Т.32. №2. С. 119-121]. Но было проведено только одно облучение и, кроме того, за это время произошло 2 реконструкции активной зоны реактора и полученные данные требуют актуализации.

Стартовый ^{226}Ra является труднодоступным сырьем, но к настоящему времени в мире накопилось много медицинских радиевых источников, которые активно использовались в середине 20 века. К настоящему моменту срок их эксплуатации истек, и они подлежат захоронению. В основном отработавшие источники радия переупаковывают без вскрытия в свинцовые контейнеры и отправляют на длительное хранение. Но радий с периодом полураспада в 1600 лет является ценным сырьем и его можно использовать повторно, например, с целью получения короткоживущих альфа-эмиттеров медицинского назначения.

Цели и задачи работы

Целями данной работы являлись разработка способа извлечения ^{226}Ra из отработавших источников, изготовление и облучение радиевых мишеней в высокопоточном реакторе СМ-3 и выделение партий ^{227}Ac и $^{228,229}\text{Th}$.

Для осуществления этих целей необходимо было решить следующие **задачи**:

- Разработать методику извлечения ^{226}Ra из выдержанных радиевых источников разной конструкции и химического состава.
- Разработать методику очистки ^{226}Ra от сопутствующих примесей.
- Изготовить и облучить опытные радиевые мишени в высокопоточном реакторе СМ, выбрать материал оболочки.

- Разработать методику радиохимической переработки облученных мишеней (переведение в раствор облученного материала, выделение фракций радия, актиния и тория).
- Определить выходы ^{227}Ac , $^{228,229}\text{Th}$ и степень выгорания ^{226}Ra при облучении.

Научная новизна работы:

- Определены выходы ^{227}Ac , ^{228}Th , ^{229}Th и ^{228}Ra , а также степень выгорания ^{226}Ra при облучении в высокопоточном реакторе СМ-3 в течение одной кампании. Установлен факт образования значимых количеств ^{228}Ra при облучении ^{226}Ra . Определено сечение захвата нейтронов ^{227}Ra $\sigma_{\text{эфф}}(^{227}\text{Ra}) \approx 1,5 \cdot 10^3$ Барн.
- Разработан способ перевода RaSO_4 в карбонат, заключающийся в его растворении в растворе ЭДТА, содержащем Na_2CO_3 , с последующим вытеснением Ra из комплекса с ЭДТА Pb^{2+} в виде $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Установлены оптимальные условия работы методики: $0,1 < [\text{Na}_2\text{CO}_3] < 0,6$ М, $[\text{RaSO}_4] < [\text{ЭДТА}] < [\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] < 0,002$ М.
- Разработана методика очистки радия от примесей на катионите BioRad AG 50x8, определены оптимальные условия сорбции и десорбции. В статических условиях определены коэффициенты распределения бария и радия между катионообменной смолой BioRad AG 50x8 и растворами $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$ в зависимости от pH раствора, от концентрации ацетатно-аммиачного буферного раствора, а также от концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$.
- Впервые получены и охарактеризованы методом рентгенофазового анализа новые соединения радия: RaPbO_3 , RaNiO_3 , RaFeO_{3-x} . Для RaPbO_3 определены значения межплоскостных расстояний, параметр кристаллической решетки ($a=4,306$ Å) и кристаллографическая плотность ($\rho=10,004$ г/см³). Проведено уточнение параметров кристаллической решетки хромата радия RaCrO_4 . Экспериментально измеренные параметры кристаллической решетки $a=9,260 \pm 0,001$ Å, $b=5,5870 \pm 0,0003$ Å и $c=7,4644 \pm 0,0007$ Å.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Полученные данные о сечении реакции захвата нейтронов ^{227}Ra будут включены в базы данных сечений ядерных реакций, что позволит проводить расчетные оценки выходов радионуклидов при облучении с большей точностью. Данные о кристаллической структуре новых соединений радия, а также об условиях их образования вносят существенный вклад в понимание химических свойств соединений радия.

Результаты, полученные в ходе работы, будут положены в основу технологии создания регулярного производства альфа-эмиттеров медицинского назначения путем облучения ^{226}Ra в высокопоточном реакторе СМ-3 в АО «ГНЦ НИИАР». В настоящее время из накопленного ^{227}Ac проведено выделение опытных партий препаратов ^{227}Th и ^{223}Ra медицинского назначения, которые переданы заказчикам для дальнейших исследований.

Положения, выносимые на защиту:

- Выходы радионуклидов ^{227}Ac , ^{228}Th и ^{229}Th , ^{228}Ra , а также доля выгоревшего радия при облучении в течение одной кампании ^{226}Ra в высокопоточном реакторе СМ-3. Факт образования значимых количеств ^{228}Ra при облучении ^{226}Ra , определение сечения захвата нейтронов ^{227}Ra $\sigma_{\text{эфф}}(^{227}\text{Ra}) \approx 1,5 \cdot 10^3$ Барн.

- Способ перевода RaSO_4 в карбонат, заключающийся в его растворении в растворе ЭДТА, содержащем Na_2CO_3 , с последующим вытеснением Ra из комплекса с ЭДТА Pb^{2+} в виде $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.
- Методика очистки радия от примесей на катионите BioRad AG 50x8, определение оптимальных условий сорбции и десорбции. Определение коэффициентов распределения бария и радия между катионообменной смолой BioRad AG 50x8 и растворами $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$ в зависимости от pH раствора, от концентрации ацетатно-аммиачного буферного раствора, а также от концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$ в статических условиях.
- Данные о кристаллографической структуре новых соединений радия: RaPbO_3 , RaNiO_3 , RaFeO_{3-x} . Значения межплоскостных расстояний, параметр кристаллической решетки ($a=4,306 \text{ \AA}$) и кристаллографическая плотность ($\rho=10,004 \text{ г/см}^3$) плюмбата радия RaPbO_3 . Параметры кристаллической решетки хромата радия RaCrO_4 ($a=9,260\pm 0,001 \text{ \AA}$, $b=5,5870\pm 0,0003 \text{ \AA}$ и $c=7,4644\pm 0,0007 \text{ \AA}$).

Личный вклад автора состоит в проведении экспериментальных исследований, обработке, интерпретации и анализе полученных данных, обобщении данных и подготовке публикаций.

Вклад соавторов печатных работ. К.х.н. Ротманов К.В. – научное руководство, постановка цели и задачи; Буткалюк П.С. – помощь в организации работ, научные консультации; Кузнецов Р.А. – научные консультации, Тарасов В.А. – ядерно-физические расчеты выходов продуктов активации радия при облучении; к.х.н. Томилин С.В., к.х.н. Власова И.Э. (МГУ им. М.В. Ломоносова), Казакова Е.В., Куприянов А.С., Куприянов В.Н., Белобров И.С. (ФГУП УлГУ) – анализ образцов методами альфа, гамма, масс – спектрометрического анализа, рентгенофазового анализа, а также методом растровой электронной микроскопии;

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на X всероссийской конференции с международным участием «Радиохимия 2018» (Санкт-Петербург 2018); 9th international conference on isotopes & exo (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); first Russian-nordic symposium on radiochemistry (Moscow 2013); VII всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев-2013» (Санкт-Петербург 2013); первой российской конференции по медицинской химии (Москва 2013); I всероссийской школе-семинар по ядерным технологиям для студентов, аспирантов, молодых ученых и специалистов «Черемшанские чтения» (Дмитровград 2012); VII всероссийской конференции по радиохимии «Радиохимия-2012» (Дмитровград 2012); international conference on nuclear and radiochemistry. (Italy. Como 2012); XVII международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2011» (Москва 2011); российской научно-технической конференции с международным участием «Актуальные проблемы радиохимии и радиозэкологии» (Екатеринбург 2011); IV всероссийской школе по радиохимии и ядерным технологиям» (Озерск 2010); XVI международной научной конференции студентов,

аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2009» (Москва 2009); VII международной конференции по ядерной и радиационной физике «ICNRP-09». (Казахстан, Алматы 2009); VI российской конференции по радиохимии «Радиохимия-2009». (Москва 2009г).

По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в журналах из списка ВАК, 2 патента РФ, 22 тезиса докладов научных всероссийских и международных конференций, 7 статей в научных сборниках.

Структура и объем диссертационной работы: диссертационная работа состоит из введения, семи глав, заключения и списка использованной литературы. Полный объем диссертации составляет 150 страниц, включая 26 таблиц, 36 рисунков и 3 приложения. Список литературы содержит 120 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность проведенных исследований, сформулирована основная цель работы и поставлены конкретные задачи.

Первая глава посвящена рассмотрению современного состояния исследований по теме диссертации. Представлены имеющиеся на сегодняшний день литературные данные о лабораторных и клинических исследованиях препаратов на основе ^{223}Ra , ^{212}Pb , ^{212}Bi , ^{225}Ac , ^{213}Bi . Рассмотрены генераторные, циклотронные и реакторные способы получения ^{229}Th , ^{225}Ac , ^{223}Ra , ^{212}Pb . Представлены результаты работ по нейтронному облучению радия. Рассмотрены вопросы утилизации отработавших свой ресурс радиевых источников, а также очистки радия от примесей.

Во **второй главе** описаны оборудование, материалы, методы и алгоритмы, примененные в проведенных исследованиях.

Приведено описание методики регенерации радия из сульфата, заключающееся в растворении его в растворе ЭДТА, содержащего Na_2CO_3 с последующим осаждением смеси $\text{RaCO}_3/\text{PbCO}_3$ путем добавления раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Приведены методики исследования влияния концентрации ионов Ba^{2+} , Pb^{2+} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} на долю радия, перешедшего из RaSO_4 в RaCO_3 с использованием имитатора радия-бария.

Приведена разработанная методика очистки ^{226}Ra на сорбенте BioRad AG 50x8 (100-200 меш). Соли радия растворяют в 0,02 М $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$ в 1 М ацетатно-аммиачном буферном растворе с pH 4,5, пропускают через хроматографическую колонку. После промывки колонки этим же раствором элюируют радий 0,01 М $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$ в 0,05 М ацетатно-аммиачном буферном растворе с pH 8,0. Контрольное элюирование радия проводят 0,02 М раствором $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$ с pH 9,5. Приведена методика переработки выдержанных радиевых источников, заключающаяся в их растворении, соосаждении нитратов радия с нитратом свинца из 16 М HNO_3 , а также последующей доочисткой радия методом катионообменной хроматографии в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$.

Приведены методики синтеза имитаторов стартовой радий-свинцовой композиции и результаты исследования равномерности распределения радия по объему мишени методом электронной микроскопии. Описана методика синтеза пюмбата радия из смесей $\text{RaCO}_3/\text{PbCO}_3$ и $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

С использованием разработанных методик было изготовлено, облучено и переработано пять опытных мишеней с содержанием ^{226}Ra от 2,5 до 43,4 мг, содержание PbO составляло ~1 г. Предварительно очистку ^{226}Ra проводили методом катионообменной хроматографии на сорбенте BioRad AG 50x8 в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$. Для третьего и последующих облучений была специально разработана конструкция радиевой мишени из нержавеющей стали. Внутренняя оболочка мишени (фильтр-патрон) выполнена в виде отрезка трубки, в котором нижнее отверстие закрыто пористым фильтрующим материалом. Заполнение внутренней оболочки стартовым радиоактивным материалом проводится путем фильтрации суспензии $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ под разрежением. Облучение радиевых мишеней проводили в нейтронной ловушке реактора СМ-3. Растворение облученного материала проводили в смеси HCOOH и HNO_3 и в растворе HCOOH . Выделение радия проводили соосаждением нитратов радия и свинца из 16 М HNO_3 . Фильтрат, содержащий актиний и торий упаривали и проводили выделение тория методом анионообменной хроматографии на сорбенте BioRad AG 1x8 из 8 М HNO_3 . Очистку актиния для первой и второй мишени проводили на сорбенте Ln-resin. Для последующих мишеней дополнительно включали стадию анионообменной очистки на сорбенте BioRad AG 1x8 для предварительной очистки от солей железа, хрома.

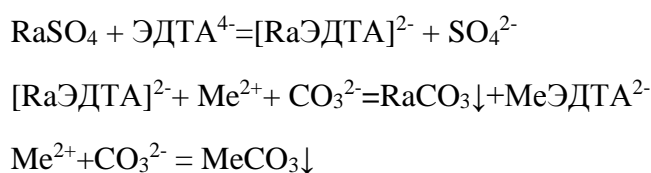
Основным способом идентификации радионуклидов, определения их радиоактивности и радионуклидной чистоты на всех этапах работы служили использовали методы γ - и α -

спектрометрии. Содержание нерадиоактивных примесей в препаратах ^{226}Ra , ^{227}Ac и $^{228,229}\text{Th}$ определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Ториевую и радиевую фракции после облучения анализировали методом масс-спектрального анализа.

Третья глава посвящена выделению радия из выдержанных источников, а также его очистке с целью последующего изготовления радиевой мишени.

Так как радий является труднодоступным сырьем, то рациональным решением будет регенерация его из источников ионизирующего излучения, отработавших свой ресурс. Если радий в источниках находится в виде солей RaCl_2 , RaBr_2 , RaCO_3 , то перевести его в раствор можно либо растворением в воде, либо в минеральных кислотах. Выделение же радия из сульфатных источников является сложной задачей, так как сульфат радия является труднорастворимым в воде соединением ($K_{\text{IP}} = [\text{Ra}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 4,25 \cdot 10^{-11}$), не растворимым в водных растворах минеральных кислот (за исключением концентрированных серной и хлорной), щелочей и органических растворителей.

В работе предложен следующий способ перевода сульфата радия в растворимую форму. Сульфат радия растворяют в растворе ЭДТА, который содержит избыток карбоната натрия. Потом в раствор вносят металл-вытеснитель в виде нитрата, который образует с ЭДТА более прочные комплексы, чем радий. Таким образом происходит вытеснение радия из комплекса с ЭДТА. Так как в растворе избыток карбонат ионов, то происходит осаждение карбоната радия. Одновременно осаждается карбонат металла-вытеснителя. Таким образом в осадок выпадают карбонат радия и карбонат добавленного металла-вытеснителя:



В качестве металлов-вытеснителей, имеющих нерастворимые в воде карбонаты и образующие с ЭДТА более устойчивые комплексные соединения, чем у радия, были рассмотрены: Pb, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Mn. Для выбора оптимального вытеснителя была проведена серия экспериментов по изучению доли бария (как имитатора радия), перешедшего из BaSO_4 в BaCO_3 в зависимости от используемого металла-вытеснителя, результаты представлены на рисунке 1.

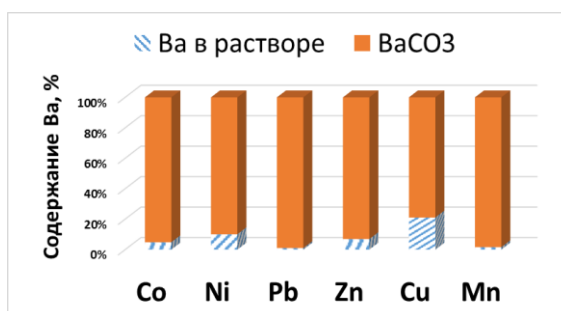


Рисунок 1. Зависимость доли BaSO_4 , перешедшего в BaCO_3 , от используемого металла-вытеснителя.

Наилучшие данные были получены при использовании нитрата свинца, что связано с изоморфизмом карбонатов $\text{BaCO}_3 - \text{PbCO}_3$.

Провели исследования зависимости доли BaSO_4 , перешедшего в BaCO_3 в зависимости от количества вносимого нитрата свинца, сульфата бария, ЭДТА, карбоната натрия. Выход бария в осадок BaCO_3 становится практически количественным, когда

количество добавленного нитрата свинца превышает количество ЭДТА в растворе. От избытка ЭДТА явной зависимости доли BaSO_4 , перешедшего в карбонат, не обнаружено, во всех случаях наблюдается практически количественное осаждение BaCO_3 . Степень соосаждения карбоната бария увеличивается при увеличении концентрации Na_2CO_3 и Ba^{2+} в растворе и становится количественной при концентрации Na_2CO_3 больше, чем 0,1 М и концентрации Ba^{2+} в растворе больше, чем 0,002 М соответственно. Использование растворов Na_2CO_3 с концентрацией выше 0,6 М нецелесообразно из-за увеличения вязкости раствора, что может привести к плохой промывке осадка. Таким образом для перевода сульфата радия в карбонат можно рекомендовать следующие условия: $[\text{Ra}^{2+}] < [\text{ЭДТА}] < [\text{Pb}^{2+}] < 0,002 \text{ М}$ и $0,1 < [\text{CO}_3^{2-}] < 0,6 \text{ М}$.

Для апробирования этого способа использовали образец, содержащий 7,45 мг ^{226}Ra в виде сульфата. Поскольку сульфат радия менее растворим, чем сульфат бария, то замена бария на радий приводит к значительному увеличению доли повторно выпадающего сульфата. Кроме того, растворимость карбоната радия выше, чем карбоната бария, поэтому при замене бария на радий степень осаждения карбоната снижается. После двукратного осаждения смеси карбонатов свинца и радия выход радия в целевую фракцию превысил 90% и составил $6,76 \pm 0,55$ мг, потери за счет растворимости 1,6% ($0,57 \pm 0,05$ мг), остаток радия в виде сульфата 7,5 % ($0,12 \pm 0,01$ мг).

Обычно радий в выдержанных источниках загрязнен примесями солей железа, бария, свинца, хрома и т.д. За основу метода очистки было взято катионообменное разделение с использованием сорбента BioRad AG 50x8 в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$. Наиболее сложно радий отделить от бария из-за близости их химических свойств и близких значений константы устойчивости комплексов с ЭДТА. Остальные примеси элюируются раньше, так как образуют более прочные комплексы с ЭДТА, чем барий и радий. Высокие коэффициенты очистки радия от бария означают высокую степень очистки от остальных примесей.

Для подбора оптимальных условий сорбции радия на сорбенте были определены $K_d(\text{Ra})$ между катионообменной смолой BioRad AG 50x8 и растворами $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$ в зависимости от pH раствора. $K_d(\text{Ra})$ монотонно снижается с увеличением pH раствора от 602 при pH 4,0 и до 4,0 при pH 7,0. Известно, что $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$ плохо растворяется при низких pH, поэтому сорбцию радия было решено проводить при pH 4,5, так как в этих условиях $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$ имеет достаточную растворимость, и наблюдается высокое сродство радия к сорбенту. Для pH 4,5 были определены коэффициенты распределения радия между сорбентом BioRad AG 50x8 и 0,02 М раствором $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$ в зависимости от концентрации ацетатно-аммиачного буферного раствора. Установлено, что с увеличением концентрации буферного раствора происходит снижение коэффициента распределения радия. Во избежание значительного снижения коэффициента распределения радия, сорбцию целесообразно проводить при концентрации буферного раствора не менее 1 М. При увеличении концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$ коэффициенты распределения радия между катионитом BioRad AG 50x8 и 1 М ацетатно-аммиачным буферным раствором при pH 4,5 значительно уменьшаются, что может привести к проскоку радия при сорбции. В тоже время снижение концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$ может привести к нехватке комплексообразователя для растворения радия и сопутствующих примесей. Таким образом для разрабатываемой методики была выбрана концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$ равная 0,02 М, при которой $K_d(\text{Ra})$ согласно экспериментальным данным составляет ~ 250 .

Затем определяли условия элюирования, при которых с колонки элюируются примеси, в то время как радий еще удерживается сорбентом. Для этого в статических условиях определили $K_d(\text{Ra})$ и $K_d(\text{Ba})$ на катионите в зависимости от pH раствора для 0,01 и

0,02 М растворов $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$. Сравнение полученных экспериментальных значений с литературными данными представлено на рисунке 2.

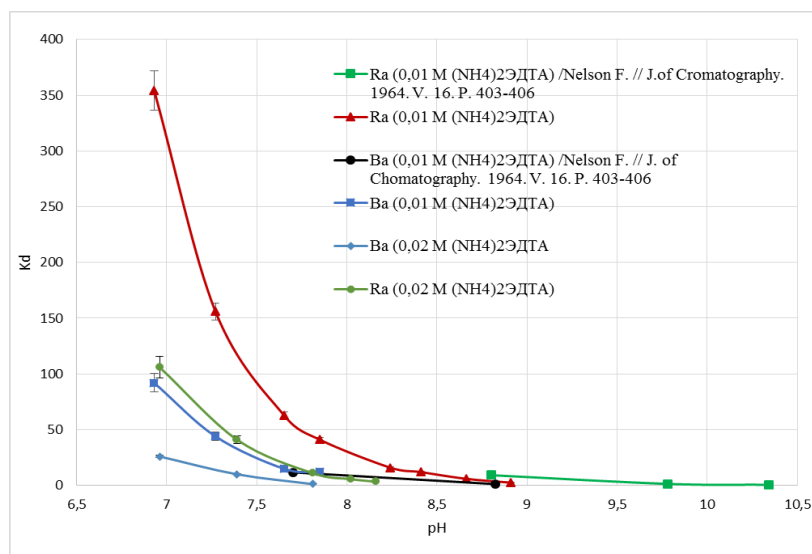


Рисунок 2. Зависимость $K_d(\text{Ra})$ и $K_d(\text{Ba})$ между сорбентом BioRad AG 50x8 и 0,01, 0,02 М раствором $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$ при pH 7-10.

Согласно полученным данным методика работает в диапазоне pH 8-8,5. В этих условиях барий уже не удерживается на сорбенте и его $K_d < 1$, в то время как радий еще удерживается и его K_d находится в диапазоне от 3 до 20. Незначительное изменение pH ($\pm 0,5$) раствора кардинально не меняет картину элюирования бария и радия при хроматографическом разделении. Это является преимуществом при технологическом процессе, так как при хранении растворов возможно изменение их pH, а в условиях горячей камеры не всегда есть возможность определения pH непосредственно перед проведением очистки. Как рекомендуемый для разделения радия и бария был выбран pH 8,0.

Для pH 8,0 были определены $K_d(\text{Ra})$ и $K_d(\text{Ba})$ между катионообменной смолой BioRad AG 50x8 и растворами $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$ в зависимости от концентрации ацетатно-аммиачного буферного раствора. Высокая концентрация буферного раствора мешает сорбции целевых компонентов на сорбент. Тем не менее, сильно снижать концентрацию буферного раствора нельзя, так как присутствующие в препаратах радия примеси могут повлиять на изменение pH раствора. Поэтому в качестве оптимальной для элюирования бария и радия при pH 8,0 была выбрана концентрация ацетатно-аммиачного буферного раствора $C=0,05$ М и концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$ 0,01 М.

Таким образом, определены оптимальные условия очистки радия: сорбцию радия на катионите BioRad AG 50x8 необходимо проводить из 0,02 М $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$ в 1 М ацетатно-аммиачном буферном растворе при pH 4,5. Элюирование радия - 0,01 М $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$ при pH 8,0 в 0,05 М ацетатно-аммиачном буферном растворе. Контрольное элюирование - 0,02 М $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$ при pH 9,5. С использованием данной методики очистки было выделено и охарактеризовано 6 партий ^{226}Ra массой от 8,2 мг до 21,62 мг. На рисунке 3 представлены полученные кривые элюирования радия и бария. Для хроматограммы были рассчитаны число теоретических тарелок, которые составили для бария и радия 1113 и 273 соответственно и коэффициент селективности, который составил 1,25.

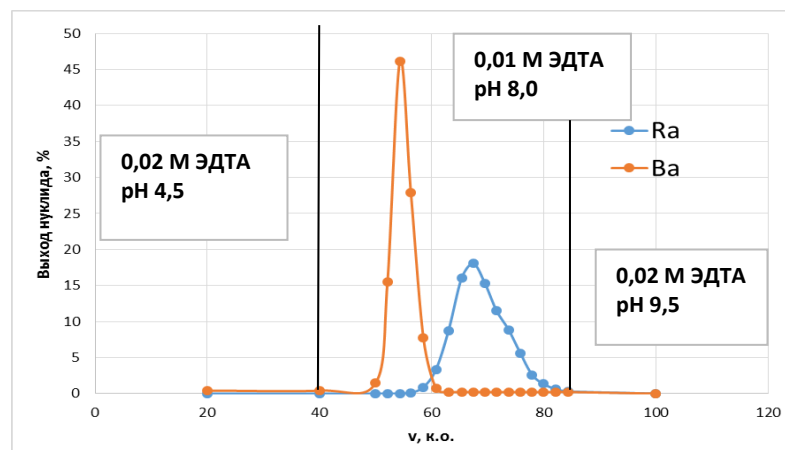


Рисунок 3. Кривые элюирования радиия и бария на сорбенте BioRad AG 50x8, сорбция из 0,02 М $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$ в 1 М ацетатно-аммиачном буферном растворе с pH 4,5, элюирование 0,01 М ЭДТА в 0,05 моль/л ацетатно-аммиачном буферном растворе с pH 8,0, контрольное элюирование 0,02 М $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$ с pH 9,5.

Согласно результатам атомно-эмиссионного анализа, содержание нерадиоактивных примесей в препаратах радиия не превысило 3,5% от массы радиия. В альфа и гамма спектрах присутствуют только пики, принадлежащие ^{226}Ra и его дочерним продуктам распада. Химический выход радиия в целевую фракцию составил 85-98%.

Целью работы была разработка единой методики выделения радиия из источников разного химического состава. Была предложена следующая схема переработки, представлена на рисунке 4.



Рисунок 4. Схема переработки выдержанных радиевых источников.

Если источники содержат сульфат радиия, то их растворяют в карбонатном растворе ЭДТА, затем проводят соосаждение карбонатов радиия и свинца, потом осадок карбонатов растворяют и проводят хроматографическую очистку на катионите по ранее разработанной методике. Если источники не содержат сульфат радиия, то их растворяют или в азотной кислоте или в смеси азотной и соляной кислот, затем проводят соосаждение нитратов радиия и свинца из 16 М азотной кислоты. Масса радиия в разных источниках отличается, где-то миллиграммы, а где-то сотни миллиграмм. Поэтому проводить именно соосаждение нитратов радиия и свинца лучше, так как объем образующегося осадка всегда будет удобным для работы в условиях защитной камеры. Соосаждение проводили в циклическом режиме. К раствору $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ добавляли 16 М HNO_3 , затем раствор упаривали до объема 75% от исходного и вновь добавляли 16 М HNO_3 . После 4 циклов добавления HNO_3 -упаривания отделяли маточный раствор от осадка путем фильтрования. Такой способ осаждения

нитратов позволил значительно снизить содержание примесей в осадке нитратов радия/свинца. На стадии осаждения нитратов отделяются примеси одновалентных и трехвалентных элементов, степень очистки от железа и кобальта больше 300, хрома больше 2000. Для источников, имеющих платиновую оболочку, на стадии осаждения нитратов происходила очистка от основных примесей платины. В осадок выпадают только нитраты кальция, стронция, бария и свинца. Потери радия в маточном растворе не превышали 5-10%. Затем проводили доочистку радия от примесей бария, кальция, натрия методом катионообменной хроматографии в присутствии ЭДТА по ранее разработанной методике. По этой схеме было переработано 11 радиевых источников с суммарным содержанием радия 750 мг. Из полученного очищенного радия были изготовлены мишени для облучения.

Четвертая глава посвящена изготовлению и исследованию образцов-имитаторов радиевой композиции.

При выборе материала для облучения было решено проводить облучение радия в смеси с носителем. Сечение захвата ядрами ^{226}Ra тепловых нейтронов составляет 12,8 барн, в то время как резонансный интеграл на порядок больше и составляет 280 барн. Для ^{227}Ac эти значения составляют 890 барн и 1660 барн, для ^{228}Th 123 барн и 1014 барн соответственно. Доля резонансных нейтронов в нейтронной ловушке реактора СМ на порядок больше, чем тепловых. Поэтому при использовании ^{226}Ra , разбавленного неизотопным носителем, происходит увеличение выхода продуктов активации вследствие снижения эффекта резонансного экранирования. Кроме того, использование носителя позволяет увеличить теплосъем, а также снизить потери радия, актиния и тория, которые могут произойти при внедрении атомов в оболочку мишени во время облучения. Было решено использовать для облучения матрицу, не растворимую в воде, но в тоже время растворимую в кислотах, например, оксид свинца (II).

В качестве материала мишени выбрана смесь RaCO_3/PbO , а как способ получения – совместное прокаливание $\text{RaCO}_3/\text{PbCO}_3$. Для определения химического состава соединения, в котором находится радий в стартовой радий-свинцовой композиции проведено исследование смесей $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{BaCO}_3/\text{PbCO}_3$ (барий как имитатор радия), прокаленных при 150, 500, 600, 700 и 800 °С, методами рентгенофазового анализа. Согласно полученным экспериментальным данным при прокаливании как смеси нитратов, так и смеси карбонатов бария и свинца при температуре выше 500 °С барий образует соединение BaPbO_3 . Литературные данные также говорят об образовании метеплюмбата бария BaPbO_3 со структурой псевдокубического перовскита при прокаливании смесей $\text{BaCO}_3/\text{PbCO}_3$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Было сделано предположение, что радий в аналогичных условиях может образовывать плюмбат радия. Поэтому был проведен синтез плюмбата радия путем совместного прокаливания солей $\text{RaCO}_3/\text{PbCO}_3$ и $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Экспериментально с использованием весовых количеств ^{226}Ra было доказано, что при прокаливании смесей как карбонатов радия и свинца, так и нитратов происходит образование соединения RaPbO_3 . Для полученного нового соединения плюмбата радия состава RaPbO_3 были определены параметры кристаллической решетки, структура, сделан расчет межплоскостных расстояний и кристаллографической плотности. На рисунке 5 представлена структура кубического перовскита RaPbO_3 . Параметр кристаллической решетки плюмбата радия составил $a=4,306 \text{ \AA}$ (среднее значение по трем экспериментам) и оказался выше, чем у плюмбата бария ($a=4,265 \text{ \AA}$), что естественно, учитывая больший ионный радиус радия ($r=1,70 \text{ \AA}$) по сравнению с ионным радиусом бария ($r=1,61 \text{ \AA}$) при $kч=12$. Для нового соединения была рассчитана теоретическая плотность исходя и того, что в каждой элементарной ячейке кубического перовскита содержится одна формульная единица RaPbO_3 . Рентгеновская плотность плюмбата радия, вычисленная по формуле

$$\rho = \frac{m_{(\text{эл. яч})}}{V_{(\text{эл. яч})}} = \frac{M(\text{RaPbO}_3)}{N_a * a^3} = 10,004 \text{ г/см}^3.$$

При расчете плотности был взят параметр кристаллической решетки 4,306 Å, равный среднему из трех экспериментов.

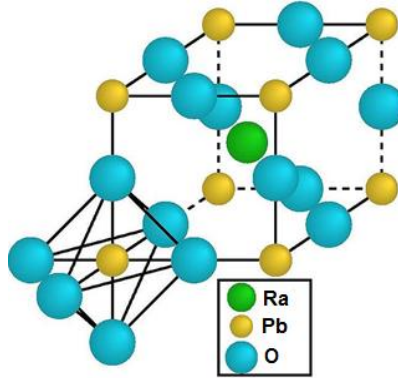


Рисунок 5. Структура кубического перовскита RaPbO_3 .

Так как радий в мишени разбавлен неизотопным носителем, то важно обеспечить равномерность его распределения по объему мишени, чтобы избежать локальных перегревов с последующим повышением давления в облучательном устройстве и возможной разгерметизации капсулы. Характер распределения компонентов изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием имитатора радия - бария. Для исследования равномерности распределения бария в матрице из оксида свинца проводили элементный анализ как в точке, так и на площади размером 120*90 мкм. Микроструктуры препаратов представлены на рисунках 6-7.

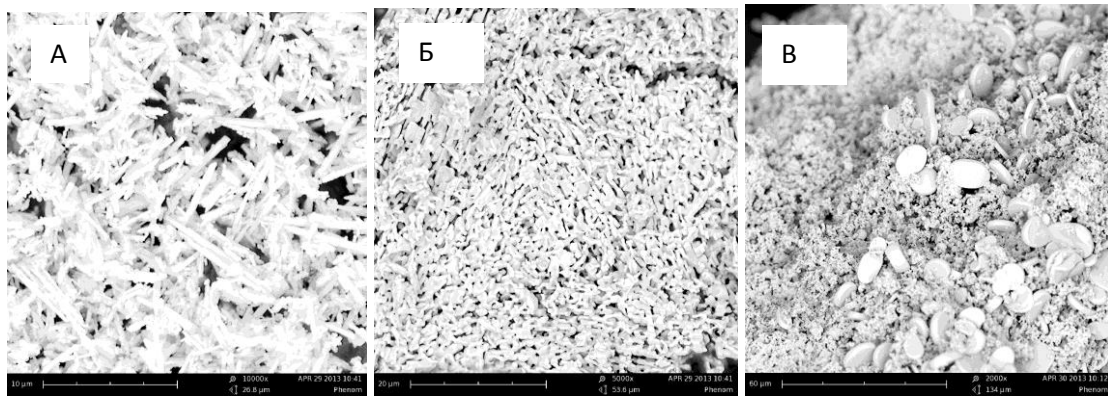


Рисунок 6. Изображение, полученное методом РЭМ, образцов смеси $\text{BaCO}_3/\text{PbCO}_3$, прокаленных при 150°C (А), 500 °С (Б) и 800°C (В).

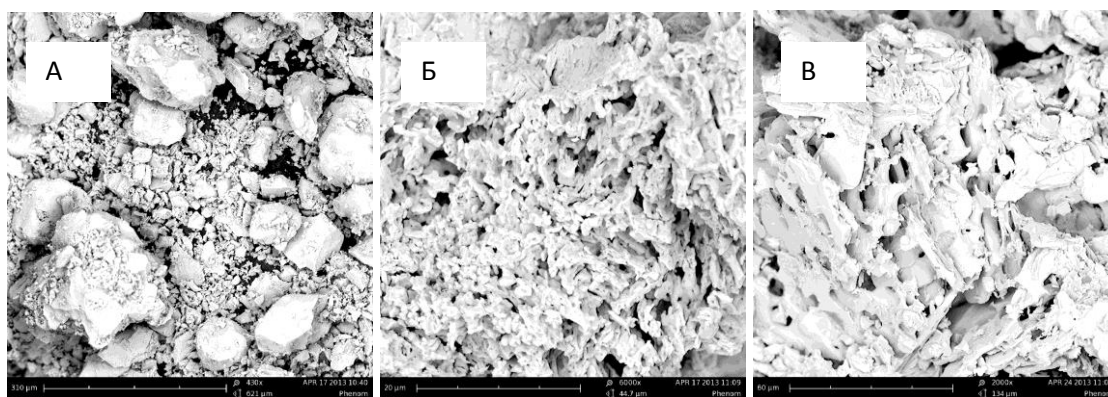


Рисунок 7. Изображение, полученное методом РЭМ, образцов смеси $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, прокаленных при 150°C (А) 500°C (Б) и 800°C (В).

Полученные экспериментальные данные подтверждают, что прокаливание образцов $\text{BaCO}_3/\text{PbCO}_3$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ при температурах до 800°C не нарушает равномерности распределения бария по объему образца. Прокаливание образцов при температурах близких к температуре плавления оксида свинца (886°C) незначительно изменяет характер распределения компонентов, зерна оксида свинца принимают преимущественно округлую форму, что хорошо просматривается на рисунках 6 В и 7 В. Вероятно, это связано с увеличением подвижности ионов в связи с приближением к температуре плавления оксида свинца.

Таким образом стартовый материал для радиевой мишени можно получать совместным прокаливанием на воздухе карбонатов и нитратов радия и свинца при температуре 600-700°C, при этом радий в объеме мишени распределен равномерно.

Пятая глава посвящена моделированию условий облучения и расчетным оценкам выхода продуктов активации радия.

Моделирование трансмутации нуклидов проводили с использованием комплекса программ ORIP_XXI [RSICC Newsletters. No.491. January 2006. Radiation Safety Information Computational Center. ORNL. P.1]. Комплекс программ включает в себя электронную базу ядерно-физических данных NKE (содержит данные о более чем 3000 нуклидах: примерно 3700 основных и метастабильных состояний), программу автоматического нахождения цепочек образования нуклидов ChainFinder и программу расчета кинетики образования нуклидов ChainSolver.

Расчёты кинетики накопления радионуклидов цепочки трансмутации показали, что при облучении ^{226}Ra в нейтронной ловушке реактора СМ в течение одной кампании (20 эфф. сут) можно получить до 81,4 ГБк (2,2 Ки) ^{227}Ac и 1,3 ТБк (36 Ки) ^{228}Th на 1 грамм ^{226}Ra . Полученные кривые накопления представлены на рисунке 8.

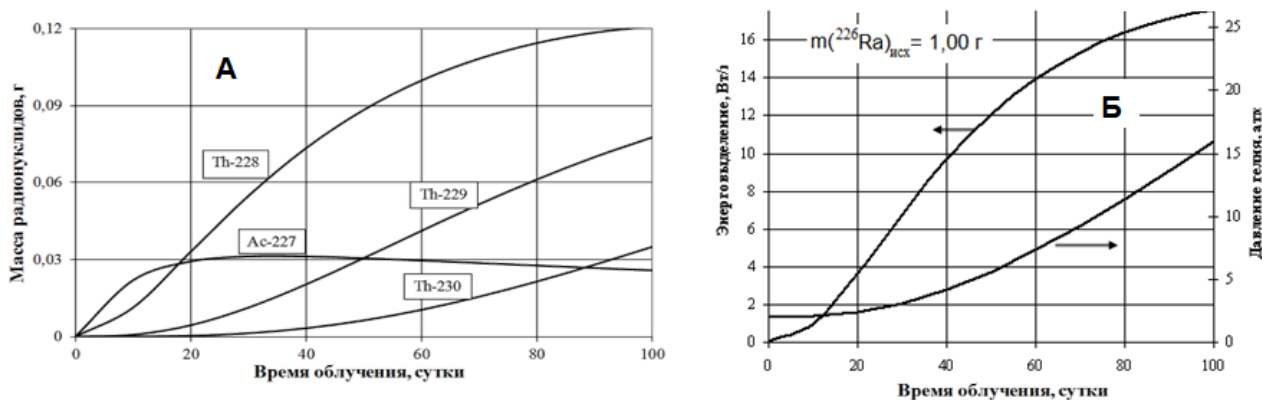


Рисунок 8. Выходы радионуклидов при облучении 1 г ^{226}Ra в нейтронной ловушке реактора СМ (А). Зависимость удельного энерговыделения и давления гелия, приведённого к нормальным условиям, от времени облучения (Б).

Количество нарабатываемого за одну кампанию реактора СМ-3 ^{229}Th составляет всего 63 МБк на 1 г ^{226}Ra . Повысить выход ^{229}Th можно за счёт увеличения времени облучения. Но такое увеличение при облучении граммовых количеств радия может привести к превышению допустимых значений энерговыделения и газового давления в мишенях вследствие накопления альфа-излучающих радионуклидов — в основном короткоживущих дочерних продуктов распада ^{228}Th .

Для обоснования безопасности облучения были проведены расчеты температуры внутри облучательного устройства в 3-х мерной геометрии с использованием расчетного блока Flow Simulation пакета Solid Works (SW/FS). Результаты расчетов свидетельствуют о безопасности облучения стартовой радий-свинцовой композиции с содержанием ^{226}Ra не более 50 мг, отсутствии подкипания теплоносителя на оболочке ампулы во время облучения и разрушения конструктивных элементов ампулы, а также расплавления стартового материала во время облучения.

Шестая глава посвящена изготовлению, облучению радиевых мишеней, выделению фракций радия, актиния и тория и определению выхода ^{227}Ac , $^{228,229}\text{Th}$, степени выгорания ^{226}Ra при облучении.

С использованием разработанных методик было изготовлено, облучено и переработано пять опытных мишеней с содержанием ^{226}Ra от 2,5 до 43,4 мг, содержание PbO составляло ~1 г. Предварительно очистку ^{226}Ra проводили на сорбенте BioRad AG 50x8 по методике, приведенной в главе 3. Первую и вторую стартовую композицию получали путем осаждения $\text{RaCO}_3/\text{PbCO}_3$, третью и последующие мишени — осаждением $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ из 16 М HNO_3 , фильтрованием осадка $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и последующим прокаливанием солей при 600°C . Для облучения разработали конструкцию мишени из нержавеющей стали, которая состоит из двух оболочек: внешней и внутренней (рисунок 9). Внутренняя оболочка (фильтр-патрон) выполнена в виде трубки с пористым фильтрующим материалом с одной стороны, через который проводят фильтрацию суспензии $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ под разряжением. Конструкция мишени позволяет снизить потери стартового материала при изготовлении мишени и заменить операцию пересыпания радиоактивных порошков на фильтрование, а также позволяет осуществить безопасное вскрытие облученной мишени, содержащей избыточное внутреннее давление.

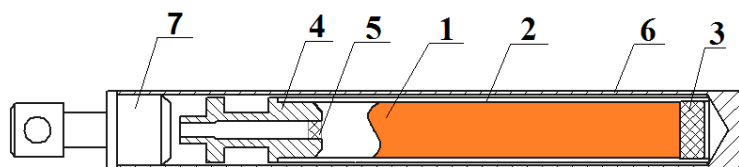


Рисунок 9. Эскиз реакторной мишени.

1 – стартовый материал (радиоактивный порошок); 2 – корпус фильтр-патрона; 3 – дно фильтр-патрона из пористого фильтрующего материала; 4 – пробка фильтр-патрона; 5 – вставка в пробку из пористого фильтрующего материала; 6 – корпус ампулы; 7 – пробка ампулы.

Полученные мишени были облучены в нейтронной ловушке реактора СМ-3. После облучения и выдержки для распада короткоживущих радионуклидов содержимое мишеней растворяли. С использованием имитаторов стартовой композиции установлено, что полное ее растворение возможно в разбавленной азотной кислоте при добавлении восстанавливающих агентов: NaNO_2 , H_2O_2 , HCOOH , которые необходимы для перевода свинца из высших степеней окисления в +2. Первую мишень растворяли в смеси 6 М HNO_3 и HCOOH , вторую и последующие - в 50 % HCOOH с последующим упариванием и растворением сухого остатка в азотной кислоте.

Так как в растворе после облучения присутствуют радионуклиды всех четырех семейств и осколки деления, то для определения выходов продуктов активации необходимо было провести выделение фракции радия, актиния и тория. Радиохимическую переработку облученного материала проводили по схеме, представленной на рисунке 10.

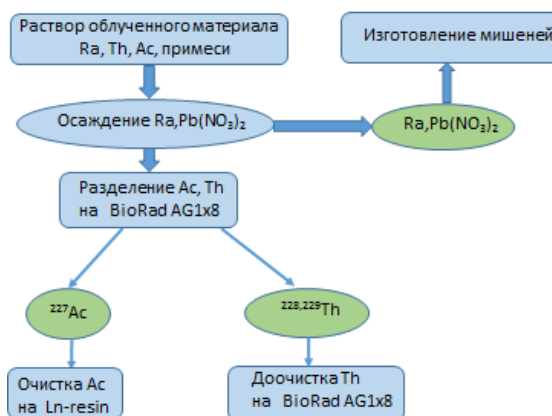


Рисунок 10. Схема радиохимической переработки облученных радиевых мишеней.

Радий выделяли путем соосаждения нитратов радия и свинца из 16 М азотной кислоты. В первой мишени проводили осаждение путем медленного добавления насыщенного раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в 16 М HNO_3 к азотнокислому раствору облученного материала. Но осадок содержал значительные количества примесей тория, актиния, железа, марганца, хрома, и др. При переработке второй и последующих мишеней осаждение проводили в циклическом режиме. К раствору $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ добавляли 16 М HNO_3 , затем раствор упаривали до объема 75% от исходного и вновь добавляли 16 М HNO_3 . После 4 циклов добавления HNO_3 -упаривания отделяли маточный раствор от осадка путем фильтрования. Такой способ осаждения нитратов позволил значительно снизить содержание примесей в осадке нитратов радия/свинца. Результаты по степени захвата примесей в осадке $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ представлены в таблице 1.

Таблица 1. Экспериментальные данные по соосаждению нитратов радия-свинца из 16 М HNO₃ при радиохимической переработке облученных мишеней.

Мишень	1	2	3	4	5
Элемент	Степень осаждения, %				
Ra	91	75	93	87,5	88
Th	8,1	0,09	<0,07	<0,1	<0,1
Co	-	$5,2 \cdot 10^{-4}$	<0,5	<0,3	<0,02
Cr	5,9	$3,0 \cdot 10^{-4}$	<0,06	<0,04	<0,2
Mn	36	$4,9 \cdot 10^{-3}$	-	-	-
Fe	27	$3,7 \cdot 10^{-4}$	<0,5	<0,3	<0,03

Осадок захватил менее 1% тория, актиния, примесей хрома, марганца, железа и др.

Так как степень выгорания ²²⁶Ra низкая, то радий можно облучать повторно, причем смесь нитратов радия и свинца, полученную после соосаждения из 16 М HNO₃ можно направить на изготовление стартовой мишени без дополнительной очистки.

Очистку тория проводили анионообменной хроматографией на анионите BioRad AG 1x8 из 8 М HNO₃. Очистку актиния для первой и второй мишени проводили на сорбенте Ln-resin. Для последующих мишеней дополнительно включали стадию анионообменной очистки на сорбенте BioRad AG 1x8 для предварительной очистки от солей железа, хрома.

Было выделено 4 партии тория и 5 партий актиния, характеристики представлены в таблицах 2 и 3. Содержание долгоживущих изотопов ²²⁶Ra, ²²⁸Th и ²²⁷Ac определяли методом альфа-спектрометрического анализа, неактивных примесей - атомно-эмиссионной спектрометрией.

Таблица 2. Характеристики выделенных партий ²²⁸Th.

Параметр	Значение			
Номер партии	1	3	4	5
Объем препарата, мл	100	800	1000	1000
Активность ²²⁸ Th в препарате, ГБк	3,8	40	35	54
	Отношение активности примесей к активности основного компонента, %			
²²⁶ Ra	$<6,0 \cdot 10^{-4}$	<0,02	$<4 \cdot 10^{-4}$	$<3 \cdot 10^{-3}$
²²⁷ Ac		<0,1	<0,7	<0,1
Гамма примеси (⁵⁹ Fe, ⁵¹ Cr, ⁶⁰ Co и др)	0,012	<0,058	<0,09	<0,11
Удельная активность ²²⁸ Th, (Ки/г)	670	738	727	737
Содержание неактивных примесей, г/Ки	0,17	0,99	3,57	

Таблица 3. Характеристики выделенных партий ^{227}Ac .

Параметр	Значение				
	1	2	3	4	5
Номер партии	1	2	3	4	5
Объём препарата, мл	100	42	45	100	100
Активность ^{227}Ac в препарате, МБк	16,7	580	1710	1900	1580
	Отношение активности примесей к активности основного компонента, %				
^{226}Ra	0,016	$<6,9 \cdot 10^{-3}$	$<0,5$	$<0,014$	$<0,021$
^{228}Th	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$<0,014$	$<0,5$	$<0,02$	$<0,024$
Гамма примеси (^{59}Fe , ^{51}Cr , ^{60}Co и др)	$<0,01$	3,1	3,8	2,3	6,4
Содержание неактивных примесей, г/Ки		$<3,9 \cdot 10^{-3}$	$<1,6 \cdot 10^{-3}$	$<3,5 \cdot 10^{-3}$	$<0,024$

Химический выход тория во всех случаях был практически количественным и превышал 95%. Химический выход актиния для первых двух партий составлял 80-95%, для последующих трех 65-83%.

При расшифровке гамма-спектров радиевой фракции после отделения от тория, актиния были получены неожиданные результаты, свидетельствующие о наличии в препаратах примеси ^{228}Ac . Содержание ^{228}Ac было определено методом гамма-спектрометрии, гамма-спектр очищенной фракции радия после облучения представлен на рисунке 11.

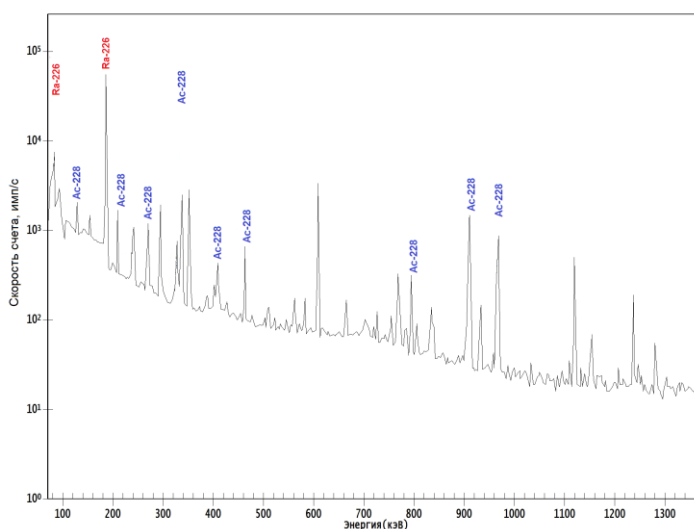


Рисунок 11. Гамма-спектр очищенной фракции радия после облучения.

На основании совпадения энергий гамма-излучения и периода полураспада с литературными данными можно надежно идентифицировать наличие ^{228}Ac во фракции радия. На основании данных о выходе ^{228}Ra было сделано предположение о том, что изотоп ^{227}Ra

имеет большое сечение захвата нейтронов, позволяющее конкурировать со скоростью распада в ^{227}Ac . Данное сечение было найдено методом подбора с использованием программы Chain Solver. Согласно сделанным оценкам сечение $\sigma_{\text{эф}}(^{227}\text{Ra}) \approx 1,5 \cdot 10^3$ Барн.

Из-за сложности определения химических выходов при переработке облученных радиевых мишеней старались все данные получить путем анализа основного раствора после растворения мишеней. Содержание актиния определяли по накоплению дочернего ^{227}Th , содержание ^{226}Ra и ^{228}Th определяли методом альфа-спектрометрического анализа. Содержание ^{229}Th определяли по результатам масс-спектрального анализа очищенной ториевой фракции. Содержание ^{228}Ra рассчитывали как среднее значения гамма и масс-спектрального анализов. В таблице 4 представлены результаты по выходам продуктов активации радия при облучении пяти радиевых мишеней.

Таблица 4. Выходы продуктов активации радия при облучении.

Параметр	Номер мишени				
	1	2	3	4	5
Масса ^{226}Ra в мишени, мг	2,50	5,34	42,53	42,34	43,4
Материал оболочки	кварц	графит	нержавеющая сталь		
Время облучения, эфф. сут	25	19,5	19,4	19,0	19,0
Выход, г/г ^{226}Ra экспериментальные/(расчетные значения)					
^{227}Ac	0,028 (0,0347)	0,037 (0,0324)	0,019 (0,0279)	0,0201 (0,0156)	0,0246 (0,015)
^{228}Th	0,0502 (0,0557)	0,0427 (0,0406)	0,039 (0,0245)	0,036 (0,0194)	0,036 (0,017)
^{229}Th	$7,33 \cdot 10^{-3}$ (0,0118)	$4,36 \cdot 10^{-3}$ ($6,27 \cdot 10^{-3}$)	$5,56 \cdot 10^{-3}$ ($6,60 \cdot 10^{-3}$)	$(2,6 \cdot 10^{-3})$	$(2 \cdot 10^{-3})$
^{228}Ra	$3,37 \cdot 10^{-4}$	$3,66 \cdot 10^{-4}$	$2,72 \cdot 10^{-4}$	$2,79 \cdot 10^{-4}$	$3,46 \cdot 10^{-4}$
Степень выгорания ^{226}Ra , %	25	10,4	16,1	9,9	9,9

Полученные экспериментальные данные согласуются с предварительными расчетными значениями. Выход ^{227}Ac при облучении радия в течение 1 кампании в нейтронной ловушке реактора СМ составляет 0,02-0,03 г, выход ^{228}Th - 0,036-0,05 г, выход ^{229}Th - 0,004-0,007 г, выход ^{228}Ra 0,00028-0,00034 г на 1 г ^{226}Ra соответственно. Степень выгорания радия составила 10-16%, что позволяет использовать радий для повторного облучения.

Седьмая глава посвящена выбору материала оболочки мишени для облучения радия.

Выбор материала оболочки радиевой мишени является важной задачей. Из-за высокой химической активности радия как щелочно-земельного элемента найти материал, который был бы инертен при облучении радиевых мишеней, сложно. Соли радия взаимодействуют с большинством металлов при нагревании, по полученным экспериментальным данным соли радия сплавляются с кварцем при облучении, что приводит к неизбежным потерям как самого радия, так и продуктов активации. Графит при облучении распухает и не пригоден как материал оболочки мишени. Как показал синтез плюмбата радия в платиновом тигле с платиной соли радия также реагируют с образованием нерастворимых в воде и азотной кислоте платинатов. Три облучения были сделаны в мишени из нержавеющей стали. При анализе растворов после облучения для третьей, четвертой и пятой мишени среди гамма-примесей идентифицировали большие количества $^{60,58}\text{Co}$, ^{59}Fe , ^{51}Cr , превышающие расчетные значения. Результаты атомно-эмиссионного анализа также говорили о значительном содержании солей Fe, Co, Cr в растворе облученного материала. Поэтому нами было сделано предположение о возможном взаимодействии солей радия при облучении с нержавеющей сталью. Проведено исследование взаимодействия солей радия ($\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$, RaCO_3) при совместном прокаливании при температуре 800°C со следующими материалами: металлическим железом, никелем, титаном, хромом (как основными компонентами нержавеющей стали). Экспериментально установлено, что при прокаливании на воздухе происходит взаимодействие солей радия с металлическим железом, никелем, титаном с образованием смешанных оксидов RaFeO_{3-x} , RaTiO_3 , RaNiO_3 . Также было экспериментально установлено, что эти соединения легко растворяются в растворах азотной кислоты.

Установлено, что при прокаливании RaCO_3 и $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$ на подложке из металлического хрома происходит образование хромата радия RaCrO_4 . Уточнены параметры кристаллической решетки хромата радия в орторомбической сингонии, пространственная группа $Pnma$. Экспериментально полученные значения параметров кристаллической решетки хромата радия RaCrO_4 составили $a=9,260\pm 0,001 \text{ \AA}$, $b=5,5870\pm 0,0003 \text{ \AA}$, $c=7,4644\pm 0,0007 \text{ \AA}$ $V=386,2 \text{ \AA}^3$.

Таким образом, при выборе материала оболочки мишени предпочтение было отдано нержавеющей стали. Несмотря на тот факт, что соли радия реагируют с оболочкой с образованием смешанных оксидов, тем не менее, эти соединения легко переходят в раствор действием растворов азотной кислоты и не происходит потерь как самого радия, так и целевых актиния и тория.

Выводы

1. Разработан комплексный подход вторичного использования Ra из отработавших выдержанных источников, включающий извлечение Ra из источников, его очистку, изготовление мишеней, их облучение в реакторе, последующее растворение и выделение ^{227}Ac и $^{228,229}\text{Th}$.

-Для источников, не содержащих RaSO_4 , проводят сначала растворение в смеси азотной и хлороводородной кислот, затем соосаждение нитратов радия и свинца из 16 М HNO_3 и последующую катионообменную очистку радия на сорбенте BioRad AG 50x8 в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$.

-Для источников, содержащих RaSO_4 , разработан способ перевода RaSO_4 в карбонат, заключающийся в его растворении в растворе ЭДТА, содержащем Na_2CO_3 , с последующим вытеснением Ra из комплекса с ЭДТА Pb^{2+} в виде $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Установлены оптимальные условия работы методики: $0,1 < [\text{Na}_2\text{CO}_3] < 0,6$ М, $0,002\text{М} < [\text{RaSO}_4] < [\text{ЭДТА}] < [\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$.

2. Разработан способ очистки радия на сорбенте BioRad AG 50x8 в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$. Определены $K_d(\text{Ra})$ и $K_d(\text{Ba})$ в зависимости от pH раствора, от концентрации буферного раствора, от концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$ в статических условиях. Выбраны оптимальные условия для сорбции: pH 4,5, $C_{\text{буф. р-ра}} = 1$ М, $C(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА} = 0,02$ М; и для элюирования: pH 8,0, $C_{\text{буф. р-ра}} = 0,05$ М. Химический выход Ra составил 85-95%.

3. Разработана методика изготовления и радиохимической переработки облученной радиевой мишени, а также конструкция оболочки из нержавеющей стали, позволяющая избежать образования радиоактивных аэрозолей при изготовлении стартового материала. Получены опытные партии тория с химическим выходом более 95%, удельная активность ^{228}Th составила 670-738 Ки/г, содержание гамма примесей не превышало 0,11%, альфа примесей ^{226}Ra и ^{227}Ac - 0,7%. Получены опытные партии ^{227}Ac , химический выход составлял 65-95%, содержание гамма-примесей в партиях ^{227}Ac не превышало 6,4%, альфа- примесей - 1%.

4. Определены экспериментальные выходы ^{227}Ac , $^{228,229}\text{Th}$ при облучении ^{226}Ra в высокопоточном реакторе СМ. Выход ^{227}Ac при облучении радия в течение 1 кампании составляет 0,02-0,03 г, выход ^{228}Th - 0,036-0,05 г, выход ^{229}Th - 0,004-0,007 г на 1 г ^{226}Ra соответственно. Доля выгоревшего радия - 10-16%.

5. Установлен факт образования значимых количеств ^{228}Ra при облучении ^{226}Ra . С использованием программы Chain Solver определено сечение захвата нейтронов ^{227}Ra , которое составило $\sigma_{\text{эфф}}(^{227}\text{Ra}) \approx 1500$ барн.

6. Получены и охарактеризованы методом рентгенофазового анализа новые соединения радия: RaPbO_3 , RaNiO_3 , RaFeO_{3-x} . Для RaPbO_3 определены значения межплоскостных расстояний, параметр кристаллической решетки ($a=4,306$ Å) и кристаллографическая плотность ($\rho=10,004$ г/см³). Проведено уточнение параметров кристаллической решетки хромата радия RaCrO_4 ($a= 9,260\pm 0,001$ Å, $b=5,5870\pm 0,0003$ Å и $c=7,4644\pm 0,0007$ Å).

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Буткалюк П.С., **Буткалюк И.Л.**, Томилин С.В., Колобова А.С., Абдуллоев Р.Г., Ротманов К.В. Исследование взаимодействия соединений радия с конструкционными материалами. // Радиохимия. 2021. Т. 63. N 3. С. 1-9.
2. Кузнецов Р.А., Буткалюк П.С., **Буткалюк И.Л.** Разработка экспресс-метода регенерации радия из сульфата. // Радиохимия. 2013. Т. 55. N 1. С.78-81.
3. Буткалюк П.С., **Буткалюк И.Л.**, Кузнецов Р.А., Томилин С.В. Синтез и рентгенографическое исследование плюмбата радия. // Радиохимия. 2013. Т. 55. N 1. С.19-22.
4. Кузнецов Р.А., Буткалюк П.С., Тарасов В.А., Баранов А.Ю., **Буткалюк И.Л.**, Романов Е.Г., Куприянов В.Н., Казакова Е.В. Выходы продуктов активации при облучении ^{226}Ra в высокопоточном реакторе СМ. // Радиохимия. 2012. Т. 54. N 4. С. 352–356.
5. Буткалюк П.С., **Буткалюк И.Л.**, Ротманов К.В. Переработка выдержанных радиевых источников. // Отчет об основных исследовательских работах, выполненных в 2020 г, в АО «ГНЦ НИИАР». Димитровград: АО «ГНЦ НИИАР». 2021. С. 176-178.
6. Буткалюк П.С., **Буткалюк И.Л.**, Абдуллоев Р.Г., Томилин С.В., Колобова А.А., Ротманов К.В. Уточнение кристаллической решетки хромата радия. // Отчет об основных исследовательских работах, выполненных в 2020 г, в АО «ГНЦ НИИАР». Димитровград: АО «ГНЦ НИИАР». 2021. С. 173-175.
7. Буткалюк П.С., **Буткалюк И.Л.**, Тарасов В.А., Романов Е.Г., Кузнецов Р.А., Куприянов А.В., Куприянов А.С. Получение экспериментальных образцов альфа-излучающих радионуклидов медицинского назначения. // Сборник трудов АО «ГНЦ НИИАР». 2018. Вып. 2. С. 80-92.
8. Кузнецов Р.А., Буткалюк П.С., **Буткалюк И.Л.**, Тарасов В.А., Романов Е.Г., Баранов А.Ю. Получение альфа-излучающих нуклидов облучением ^{226}Ra в высокопоточном реакторе. // Сборник трудов АО «ГНЦ НИИАР». 2015. Вып. 1. С. 23–30.
9. Буткалюк П.С., **Буткалюк И.Л.**, Корнилов А.С. Исследование режимов регенерации радия из его сульфата // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2013. Т. 15. N 4(5). С. 1058-1064.
10. Кузнецов Р.А., Тарасов В.А., Буткалюк П.С., Романов Е.Г., **Буткалюк И.Л.**, Баранов А.Ю., Казакова Е.В., Куприянов В.Н. Экспериментальное определение выхода продуктов активации радия. // Отчет об основных исследовательских работах, выполненных в 2011 г, в ОАО «ГНЦ НИИАР». Димитровград: ОАО «ГНЦ НИИАР». 2012. С. 175-176.
11. Буткалюк П.С., Кузнецов Р.А., **Буткалюк И.Л.**, Томилин С.В. Разработка технологии и создание опытного производства альфа-излучающих радионуклидов. // Отчет об основных исследовательских работах, выполненных в 2011 г, в ОАО «ГНЦ НИИАР». Димитровград: ОАО «ГНЦ НИИАР». 2012. С. 173-175.

Тезисы докладов

1. Буткалюк П.С., Буткалюк И.Л., Кузнецов Р.А., Ротманов К.В. Выделение ^{226}Ra из выдержанных радиевых источников. // Сборник тезисов X Всероссийской конференции с международным участием «Радиохимия 2018». 17-21 сентября 2018. г. Санкт-Петербург. С. 123.
2. Butkalyuk Pavel S., Kuznetsov Rostislav A., Butkalyuk Irina L. Extraction of ^{227}Ac from irradiated radium targets to produce $^{223}\text{RaCl}_2$. // Book of abstracts 9th international conference on isotopes & expo. 12-16 november 2017. Doha Qatar.

3. Butkalyuk Pavel S., Butkalyuk Irina L., Kuznetsov Rostislav A. Extraction of ^{226}Ra and ^{210}Pb from old radium sources. // Book of abstracts 9th international conference on isotopes & expo. 12-16 november 2017. Doha Qatar.

4. Буткалюк И.Л., Буткалюк П.С., Белобров И.С., Кузнецов Р.А., Романов Е.Г., Узиков В.А. Исследование равномерности распределения радия в радий-свинцовой композиции. // Сборник тезисов Всероссийской молодежной конференции, посвященной 60-летию АО «ГНЦ НИИАР» «Научные исследования и технологические разработки в обеспечение развития ядерных технологий нового поколения». 5-7 апреля 2016. г. Дмитровград. С. 96.

5. Буткалюк П.С., Буткалюк И.Л., Кузнецов Р.А., Тарасов В.А., Романов Е.Г., Куприянов А.В., Баранов А.Ю. Получение опытных партий препаратов $^{227}\text{Ac}(\text{NO}_3)_3$ и $^{228}\text{Th}(\text{NO}_3)_4$. // Сборник тезисов Всероссийской молодежной конференции, посвященной 60-летию «ГНЦ НИИАР» «Научные исследования и технологические разработки в обеспечение развития ядерных технологий нового поколения». 5-7 апреля 2016. г. Дмитровград. С. 9.

6. Кузнецов Р.А., Тарасов В.А., Буткалюк П.С., Буткалюк И.Л., Куприянов А.В., Романов Е.Г., Узиков В.А. Масштабирование технологии производства альфа-излучающих радионуклидов медицинского назначения при облучении ^{226}Ra . // Сборник тезисов 7 российской молодежной школы по радиохимии и ядерным технологиям. 12-16 сентября 2016. г. Озерск. С. 106.

7. Кузнецов Р.А., Буткалюк П.С., Тарасов В.А., Буткалюк И.Л., Романов Е.Г., Куприянов А.В., Куприянов А.С., Баранов А.Ю. Получение экспериментальных образцов альфа-излучающих радионуклидов медицинского назначения в АО «ГНЦ НИИАР». // Сборник тезисов 8-ой Российской конференции по радиохимии «Радиохимия-2015». 28 сентября – 2 октября 2015. г. Железногорск. С. 447.

8. Буткалюк П.С., Кузнецов Р.А., Буткалюк И.Л., Тарасов В.А., Романов Е.Г. Перспективы производства альфа-эмиттеров медицинского назначения в АО «ГНЦ НИИАР». // Сборник тезисов I международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы разработки, производства и применения радиофармацевтических препаратов Радиофарма-2015». 17-19 июня 2015. г. Москва. С. 33.

9. Butkalyuk P.S., Butkalyuk I.L., Vlasova I.E., Tomilin S.V., Kuznetsov R.A. Examination of the radium-lead start composition for ^{226}Ra irradiation. // Book of abstracts of the First Russian-nordic symposium on radiochemistry. 21-24 October 2013. Moscow. P. 6.

10. Буткалюк И.Л., Власова И.Э., Буткалюк П.С., Томилин С.В., Кузнецов Р.А. Исследование радий-свинцовой стартовой композиции для облучения ^{226}Ra . // Сборник тезисов VII Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев». 2-5 апреля 2013. г. Санкт-Петербург. С. 94-95.

11. Кузнецов Р.А., Буткалюк П.С., Тарасов В.А., Буткалюк И.Л., Романов Е.Г., Баранов А.Ю., Топоров Ю.Г. Определение выходов продуктов активации радия нейтронами. // Сборник тезисов школы-семинара по ядерным технологиям для студентов, аспирантов, молодых ученых и специалистов «Черемшанские чтения». 24-27 апреля 2012. г. Дмитровград. Т2. С. 204-209.

12. Буткалюк И.Л., Кузнецов Р.А., Буткалюк П.С., Томилин С.В. Синтез и рентгенографическое исследование плюмбата радия. // Сборник тезисов школы-семинара по ядерным технологиям для студентов, аспирантов, молодых ученых и специалистов «Черемшанские чтения». 24-27 апреля 2012. г. Дмитровград. Т2. С. 209-215.

13. Буткалюк И.Л., Буткалюк П.С., Кузнецов Р.А., Томилин С.В. Синтез и рентгенографическое исследование метаплюмбата радия. // Сборник тезисов VII Российской

конференции по радиохимии «Радиохимия-2012». 15-19 октября 2012. г. Димитровград. С. 11.

14. Буткалюк П.С., Буткалюк И.Л., Кузнецов Р.А., Романов Е.Г., Тарасов В.А. Циклический процесс получения ^{227}Ac , ^{228}Th , ^{229}Th из ^{226}Ra . // Сборник тезисов VII Российской конференции по радиохимии «Радиохимия-2012». 15-19 октября 2012. г. Димитровград. С. 361.

15. Butkalyuk I.L., Kuznetsov R.A., Tomilin S.V., Butkalyuk P.S. Synthesis and x-ray examination of radium metaplumbate. // Book of abstracts of International Conference on Nuclear and Radiochemistry. 16-21 September 2012. Italy. Como.

16. Буткалюк И.Л. Буткалюк П.С. Разделение радия и свинца применительно к технологии получения альфа-излучающих радионуклидов медицинского назначения. // Сборник тезисов XVII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2011». 11-15 апреля 2011. г. Москва.

17. Буткалюк П.С., Буткалюк И.Л., Томилин С.В. Синтез и рентгенографическое исследование плумбата радия. // Сборник тезисов российской научно-технической конференции с международным участием «Актуальные проблемы радиохимии и радиозологии». 9-11 ноября 2011. г. Екатеринбург. С. 34-37.

18. Буткалюк И.Л., Буткалюк П.С., Казакова Е.В. Регенерация радия из его сульфата. // Сборник тезисов IV Российской школы по радиохимии и ядерным технологиям. 6-10 сентября 2010. г. Озерск. С. 186.

19. Буткалюк П.С. Буткалюк И.Л. Получение альфа-излучающих радионуклидов медицинского назначения облучением ^{226}Ra в реакторе СМ. // Сборник тезисов XVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2009». 13-16 апреля 2009. г. Москва. С. 5.

20. Буткалюк И.Л. Буткалюк П.С. Методика выделения радионуклидов тория и актиния из облученной радиевой мишени. // Сборник тезисов XVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2009». 13-16 апреля 2009. г. Москва. С. 4.

21. Буткалюк П.С., Буткалюк И.Л., Андреев О.И., Кузнецов Р.А., Баранов А.Ю., Казакова Е.В., Куприянов В.Н. Получение альфа-излучающих радионуклидов медицинского назначения облучением ^{226}Ra в реакторе СМ-3. // Сборник тезисов 7-й Международной конференции по ядерной и радиационной физике «ICNRP-09». 8-12 сентября 2009. Казахстан. г. Алматы. С. 250.

22. Буткалюк П.С., Буткалюк И.Л., Андреев О.И., Тарасов В.А., Баранов А.Ю., Казакова Е.В., Куприянов В.Н. Методика фракционирования и очистки компонентов облученной радиевой мишени. // Сборник тезисов VI Российской конференции по радиохимии «Радиохимия-2009». 12-16 октября 2009. г. Москва. С. 367.

Патенты РФ

1. Буткалюк П.С., Буткалюк И.Л. Способ регенерации радия из сульфата. Патент РФ № 2441842 от 10.02.2012.

2. Буткалюк П.С., Тарасов В.А., Буткалюк И.Л., Корнилов А.С. Конструкция реакторной мишени получения радиоактивных изотопов и способ ее изготовления. Патент РФ № 2724108 от 22.06.2020.