

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.179>**РАДИОНУКЛИДНЫЙ ГЕНЕРАТОР PO-210 НА ОСНОВЕ ЭКСТРАКЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ СМОЛЫ SR RESIN**

Научная статья

Ермолаева В.Д.¹, Куляшова Е.Н.², Семенищев В.С.^{3,*}³ORCID : 0000-0002-5269-2294;^{1,2,3}Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (v.semenishchev[at]urfu.ru)

Аннотация

В статье описан принцип работы радионуклидного генератора полония-210 на основе экстракционно-хроматографической смолы SR Resin. Показано, что высокая селективность 4,4'(5')-ди-tert-бутилциклогексил-18-краун-6, активного компонента смолы SR Resin, к свинцу позволяет очистить материнский нуклид Pb-210 от загрязняющих примесей и периодически получать Po-210 в форме 7-10 мл раствора 0,05 М азотной кислоты с содержанием альфа-излучающих примесей не более 0,65%. Описан 3-летний опыт эксплуатации радионуклидного генератора. Показано, что смола SR Resin устойчива к высушиванию и облучению, а убыль свинца-210 из генератора за 3 года (6 десорбций) в пределах погрешности сопоставима с убылью за счет радиоактивного распада свинца (не более 7%).

Ключевые слова: полоний-210, SR Resin, радионуклидный генератор, краун-эфир.**RADIONUCLIDE GENERATOR PO-210 BASED ON EXTRACTION-CHROMATOGRAPHIC SR RESIN**

Research article

Yermolaeva V.D.¹, Kulyashova Y.N.², Semenishchev V.S.^{3,*}³ORCID : 0000-0002-5269-2294;^{1,2,3}Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russian Federation

* Corresponding author (v.semenishchev[at]urfu.ru)

Abstract

The article describes the principle of operation of polonium-210 radionuclide generator based on SR Resin chromatographic extraction. It is shown that high selectivity of 4,4'(5')-di-tert-butylcyclohexyl-18-crown-6, the active component of SR Resin, to lead allows purifying the parent nuclide Pb-210 from contaminating impurities and periodically obtaining Po-210 in the form of 7-10 ml of 0.05 M nitric acid solution with the content of alpha-emitting impurities not more than 0.65%. A 3-year experience of operation of the radionuclide generator is described. It is shown that SR Resin is resistant to drying and irradiation, and the loss of lead-210 from the generator over 3 years (6 desorptions) is comparable to the loss due to radioactive decay of lead (not more than 7%) within the error limits.

Keywords: polonium-210, SR Resin, radionuclide generator, crown ether.**Введение**

Полоний-210 с периодом полураспада 138,4 суток является наиболее долгоживущим среди природных изотопов полония [1] и принадлежит к ряду распада U-238. Практическое применение Po-210 остаточено ограничено и включает в себя преимущественно геохимические исследования [2], [3], [4], [5], производство компактных радиоизотопных источников энергии [6], относительно короткоживущие полоний-бериллиевые источники нейтронов [7]. Полоний-210 характеризуется крайне высокой радиотоксичностью: смертельная доза Po-210 для взрослого человека составляет всего 1 мкг [8], [9]. С этим связан значительный научный интерес в области контроля содержания Po-210 в питьевой воде и пищевых продуктах, который можно увидеть по двукратному росту числа публикаций, касающихся определения активностей полония в природных пробах и оценки связанных с ним рисков для здоровья, в 2010-х годах по сравнению с числом аналогичных публикаций в 2000-х годах [10], [11]. В свою очередь, для развития аналитических методик необходимо проводить эксперименты непосредственно с полонием, т.к. его химические свойства достаточно сильно отличаются свойств его аналогов [12].

Существует два основных способа получения полония-210. Первая группа методов основана на облучении природного висмута (Bi-209) в циклотронах [13] или ядерных реакторах [14] с последующим химическим выделением полония из облученного висмута методами дистилляции [15], хроматографии [16], [17] или жидкостной экстракции [18]. Соответственно, основной задачей является чистое разделение Po/Bi. В основе второй группы методов лежит естественное накопление полония при распаде материнского нуклида Pb-210 по схеме: Pb-210 (β^- , 22,2 года) Bi-210 (β^- , 5,012 сут.) Po-210. В этом случае основной радиохимической задачей является получение фракции чистого Pb-210 с последующим выделением из него Po-210. В данной статье описаны принципы работы и практический 3-летний опыт эксплуатации радионуклидного генератора Po-210 на основе экстракционно-хроматографической смолы SR Resin.

Экспериментальная часть

SR Resin – это экстракционно-хроматографическая смола, содержащая в качестве активного компонента 4,4'(5')-ди-tert-бутилциклогексил-18-краун-6 (рис. 1), нанесенный на пористую инертную полимерную матрицу в форме гранул размером 100-150 мкм. Данная смола обладает высокой селективностью к стронцию и свинцу и используется преимущественно для радиоаналитических задач.

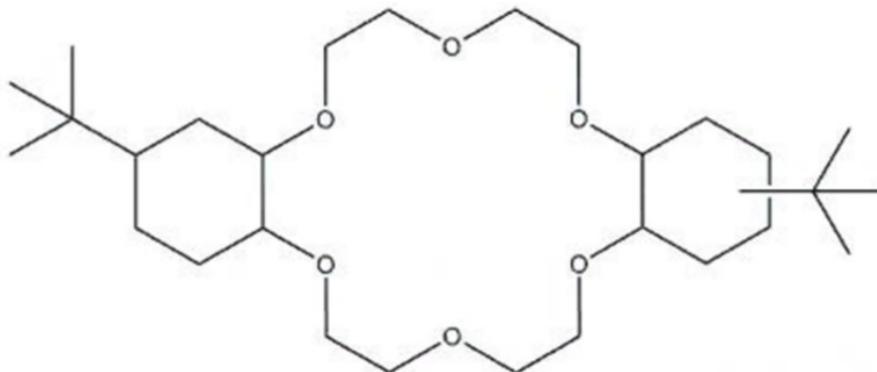


Рисунок 1 - Структура 4,4'(5')-ди-tert-бутилциклогексил-18-краун-6, активного компонента смолы SR Resin
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.179.1>

В качестве источника свинца-210 был использован концентрат редкоземельных элементов (РЗЭ), полученный путем сорбционного концентрирования из растворов подземного выщелачивания урана, и содержащий в качестве основных радиоактивных примесей радионуклиды актиний-227 (в среднем $6,2 \cdot 10^5$ Бк/кг) и свинец-210 (в среднем $2 \cdot 10^6$ Бк/кг), а в качестве основных химических примесей – алюминий и железо. Характеристики концентрата РЗЭ подробно описаны в работе [19].

Измерения активности полония-210 проводили на альфа-спектрометре Мультирад-АС (НПП «Доза», Россия) с кремниевым поверхностно-барьерным полупроводниковым детектором 10 см^2 .

Паспортные характеристики спектрометра:

- Энергетическое разрешение = 40 кэВ.
- Диапазон энергий для альфа-частиц = 2... 9 МэВ.
- Минимальная определяемая активность = 0,1 Бк.
- Диапазон давления в вакуумной камере = 0,4... 2 мм рт. ст.
- Фоновая скорость счета ≤ 100 импульсов в сутки.

Активность гамма-излучателей измеряли на $63 \times 63 \text{ NaI(Tl)}$ сцинтилляционном гамма-бета-спектрометре «Атомтех МКС-1315 АТ» (Атомтех, Беларусь).

Результаты и обсуждение

На рис. 2, 3 представлены альфа- и гамма-спектры исходного концентрата РЗЭ, который был взят в качестве сырья для Рb-210. Для получения альфа-спектра концентрат был растворен в азотной кислоте до концентрации по сумме РЗЭ 1,15 г/л, и 100 мкл этого раствора были высушены на латунной кювете, которая была измерена на альфа-спектрометре в течение 65000 с. Результаты спектрометрических исследований показали, что основной радиоактивной примесью в концентрате был актиний-227 и его короткоживущие продукты распада.

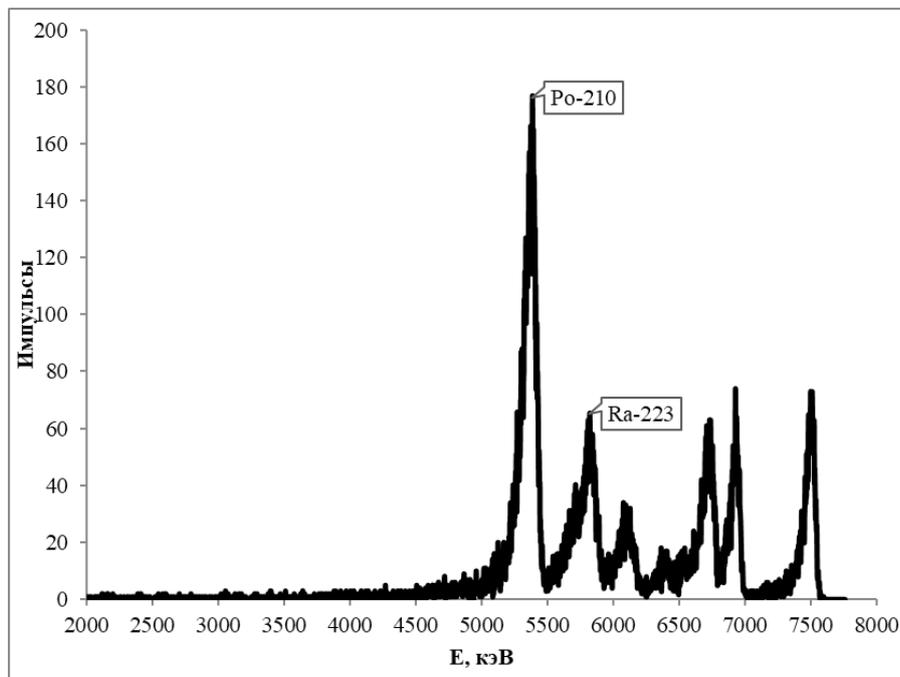


Рисунок 2 - Альфа-спектр исходного концентрата РЗЭ

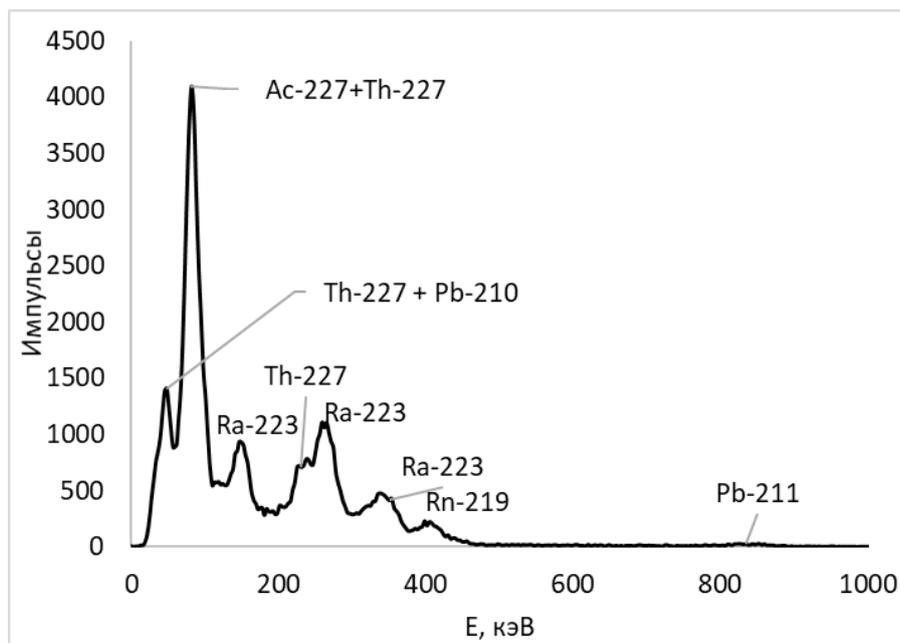
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.179.2>

Рисунок 3 - Гамма-спектр исходного концентрата РЗЭ

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.179.3>

По данным [20], смола SR Resin проявляет наибольшую селективность к свинцу при его сорбции из 1–3 моль/л азотной кислоты, а наилучшее разделение свинца и полония достигается при использовании 0,05 моль/л азотной кислоты. Таким образом, для получения изотопного генератора была предложена схема, включающая растворение концентрата РЗЭ в азотной кислоте с расчетом, чтобы остаточная концентрация азотной кислоты составляла 3 моль/л, промывку 3М раствором азотной кислоты для удаления остатков примесей и периодическим вымыванием полония 0,05М раствором азотной кислоты. По данной схеме в марте 2020 года была приготовлена одна 2-мл колонка, содержащая порядка 500 Бк Pb-210. Гамма-спектр колонки со смолой SR Resin после сорбции свинца-210 представлен на рис. 4. На гамма-спектре можно наблюдать единственный пик 43 кэВ, соответствующий гамма-излучению свинца-210, других гамма-излучателей обнаружено не было.

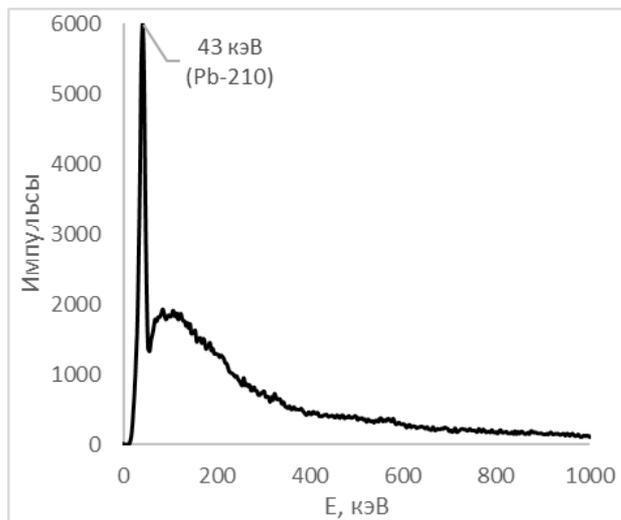


Рисунок 4 - Гамма-спектр колонки со смолой SR Resin после сорбции свинца-210 и промывки
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.179.4>

Для определения количества раствора, необходимого для количественной десорбции полония из генератора была получена выходная кривая десорбции полония (рис. 5). Для этого через генератор пропускали 0,05М раствор азотной кислоты, отбирая на кюветы по 1 мл раствора (контролировали по массе кюветы с раствором). Результаты показали, что большая часть Po-210 вымывается первыми 2 мл десорбирующего раствора. Было рассчитано, что первые 5 мл элюата содержат 88% вымываемого Po-210, а первые 10 мл – 95%. Таким образом, для количественной десорбции полония из генератора будет вполне достаточно пропускания 7–10 мл десорбирующего раствора. Дальнейшее увеличение объема элюата лишь незначительно увеличит выход полония, но при этом приведет к бесполезному разбавлению элюата.

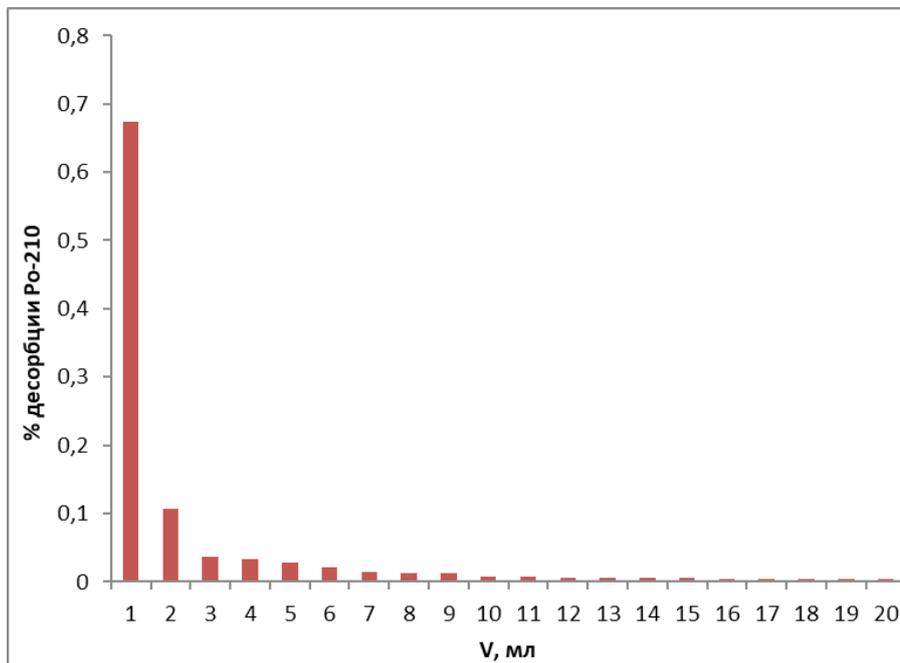


Рисунок 5 - Выходная кривая десорбции Po-210 из радионуклидного генератора
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.179.5>

На рис. 6 представлена расчетная кривая эволюции радионуклидов Pb-210 и Po-210 в изотопном генераторе. Видно, что из-за достаточно большого периода полураспада (138,38 суток) накопление полония-210 происходит крайне медленно: за месяц образуется лишь 14% от максимальной активности, за 3 месяца – 36%, а за 6 месяцев – 59%. Таким образом, целесообразно элюирование Po-210 не чаще, чем раз в 3-5 месяцев, однако и выдержка до достижения радиоактивного равновесия (порядка 3 лет) также не имеет большого практического смысла.

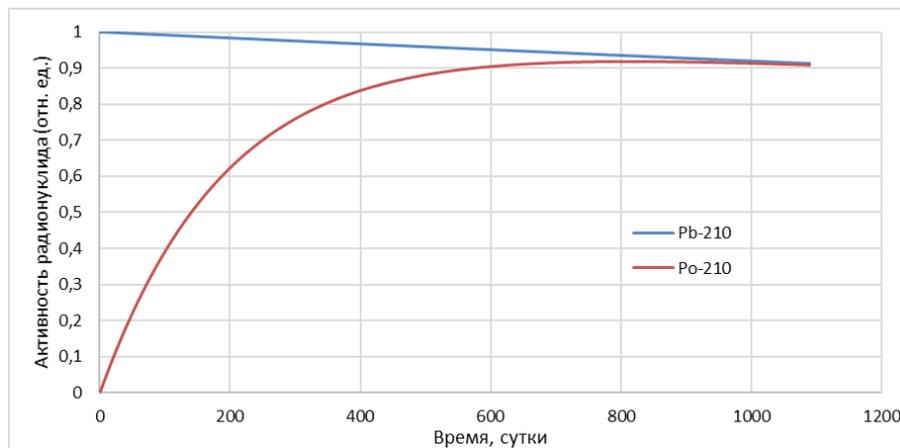


Рисунок 6 - Расчетные кривые эволюции радионуклидов Pb-210 и Po-210 в изотопном генераторе
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.179.6>

Как было уже упомянуто, генератор был «загружен» в марте 2020 года. Всего было осуществлено 6 операций вымывания Po-210: в сентябре 2020, декабре 2020, марте 2021, сентябре 2021, феврале 2022 и декабре 2022 года. При этом, по данным гамма-спектрометрии, убыль активности свинца-210 на колонке к февралю составила не более 7%, что сопоставимо с уровнем естественного распада свинца-210. Это говорит о достаточно хорошем удержании свинца на смоле SR Resin при одновременной хорошей устойчивостью этой системы к пересыханию и облучению альфа- и бета излучением. На рис. 6 представлен альфа-спектр элюата Po-210, высушенного на латунной кювете. На альфа-спектре присутствует только один выраженный альфа-пик полония-210. По результатам обработки альфа-спектра было установлено, что содержание посторонних альфа-излучающих примесей составляет не более 0,65%.

Также в ходе эксплуатации генератора было определено, что при элюировании Po-210 из генератора происходит одновременное элюирование его предшественника Bi-210, являющегося короткоживущим бета-излучателем с периодом полураспада 5,013 суток. При альфа-спектрометрических измерениях Bi-210 не вносит никаких непосредственных помех в результат измерения, однако при его распаде образуется Po-210, что может повлиять на результат измерения. Было рассчитано, что вклад вновь образовавшегося Po-210 составляет не более 3,6%, что сопоставимо с погрешностью радиометрических измерений (не менее 5%). Таким образом, изотопный генератор позволяет периодически получать в лабораторных условиях изотопно-чистый Po-210 удовлетворительного качества, на котором уже был осуществлен ряд экспериментов.

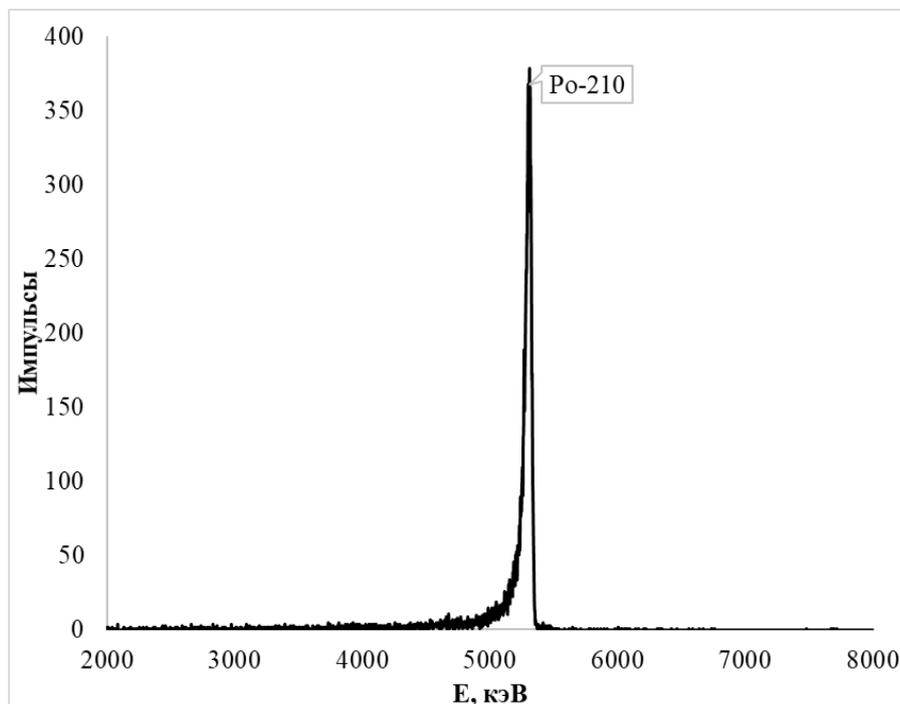


Рисунок 7 - Альфа-спектр элюата Po-210, высушенного на латунной кювете
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.179.7>

Заклучение

Таким образом, высокая селективность 4,4'(5')-ди-терт-бутилциклогексил-18-краун-6, активного компонента смолы SR Resin, к свинцу позволила практически полностью очистить материнский нуклид Pb-210 от примесей актиния-227 и его дочерних продуктов распада, а также периодически получать Po-210 в форме 7-10 мл раствора 0,05 М азотной кислоты с содержанием альфа-излучающих примесей не более 0,65%, что дает возможность изготовления радионуклидного генератора Po-210. Трехлетний опыт эксплуатации генератора высокую устойчивость SR Resin к пересыханию и облучению, а также незначительных потери Pb-210 при вымывании полония. В ходе эксплуатации генератора было установлено, что при элюировании Po-210 из генератора происходит одновременное элюирование короткоживущего бета-излучателя Bi-210, который не мешает проведению экспериментов с полонием.

Финансирование

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках базовой части госзадания, проект № FEUZ-2023-0013.

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

Funding

The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the basic part of the state task, project no. FEUZ-2023-0013.

Conflict of Interest

None declared.

Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

Список литературы на английском языке / References in English

1. IAEA Live Chart of Nuclides. — Vienna, 2004. — URL: <https://www-nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VChartHTML.html> (accessed: 19.02.2023).
2. Duong V.-H. Transfer and Bioaccumulation of ^{210}Po from Soil to Water Spinach (*Ipomoea aquatica* Forrsk.) in Vietnam / V.-H. Duong, T.-D. Nguyen, A. Peka [et al.] // *Journal of Environmental Radioactivity*. — Vol. 231: 106554 — 2021.
3. Horwitz P. Acid Dependency of the Extraction of Selected Metal Ions by a Strontium-Selective Extraction Chromatographic Resin: calculated vs. experimental curves / P. Horwitz, R. Chiarizia, M. Dietz // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. — Vol. 10. — 1992. — P. 337-361.
4. Sharma D.B. Disequilibrium Studies Using $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ Ratio in Top Soil in the Mineralized Region of East Singhbhum, Jharkhand, India / D.B. Sharma, N.K. Sethy, V.N. Jha [et al.] // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. — Vol. 331. — 2022. — P. 1323-1334.
5. ^{210}Po in Crimean Salt Lakes / N.Y. Mirzoeva, A.A. Korotkov, G.E. Lazorenko [et al.] // *Journal of Environmental Radioactivity*. — Vol. 219. — 2020. — P. 106-270.
6. Murray C.S. Radioisotopes for Use in Power Sources / C.S. Murray // *ACS National Meeting Book of Abstracts*. — 2007.
7. Komaishko G.S. On Some Methods for the Mass Production of $\text{Po-}\alpha\text{-Be}$ Neutron Sources / G.S. Komaishko, V.I. Matvienko, V.M. Permiakov [et al.] // *The Soviet Journal of Atomic Energy*. — Vol. 5. — 1958. — P. 877-880.
8. Harrison J. Polonium-210 as a Poison / J. Harrison, R. Leggett, D. Lloyd [et al.] // *Journal of Radiological Protection*. — Vol. 27. — № 1. — 2007. — P. 17-40.
9. Meli M.A. ^{210}Po in Human Saliva of Smokeless Tobacco Users / M. A. Meli, D. Desideri, C. Roselli [et al.] // *Health Physics*. — Vol. 112. — 2017. — P. 28-32.
10. Duong V. H. Distribution of ^{210}Po in Body Organs of Bigeye Scad and Greater Lizardfish Species at Binh Thuan, Vietnam / V. H. Duong, T. D. Nguyen, T. N. Nguyen // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. — Vol. 331. — 2022. — P. 1635-1643.
11. Begy R.C. Radiological Investigation of Natural Carbonated Spring Waters from Eastern Carpathians, Romania / R.C. Begy, C.F. Savin, D.K. Süle [et al.] // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. — Vol. 331. — 2022. — P. 1439-1450.
12. Thakur P. ^{210}Po in the Environment: Insight into the Naturally Occurring Polonium Isotope / P. Thakur, A.L. Ward // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. — Vol. 323. — 2020. — P. 27-49.
13. Artun O. Production of Polonium-208, 209 and 210 for Use in Nuclear Battery via Particle Accelerator / O. Artun // *Applied Physics A*. — Vol. 126. — № 386. — 2020. — P. 385-386.
14. Schultz M.K. An Assessment of Radionuclidic Impurities of ^{210}Po Produced via Neutron Irradiation of ^{209}Bi for Use in Targeted Alpha-particle Radiotherapy / M.K. Schultz, M.P. Borgman, T. Coleman [et al.] // *Applied Radiation and Isotopes*. — Vol. 65. — №7. — 2007. — P. 784-792.
15. Mikheev M.B. Polonium (UCRL-Trans-12034) / M.B. Mikheev, C. Zeitung // *International Atomic Energy Agency*. — 1978.
16. Younes A. Production of Polonium from Bismuth and Purification Using TBP Resin and Sr Resin / A. Younes, C. Alliot, J. S. Ali [et al.] // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. — Vol. 324. — 2020. — P. 823-828.
17. Kmak K.N. Separation of Pb, Bi and Po by Cation Exchange Resin / K.N. Kmak, J.D. Despotopulos, D.A. Shaughnessy // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. — Vol. 314. — 2017. — P. 985-989.

18. Younes A. Solvent Extraction of Polonium (IV) with Tributylphosphate (TBP) / A. Younes, C. Alliot, B. Mokili // Solvent Extraction and Ion Exchange. — Vol. 35. — 2017. — P. 77-90.
19. Rychkov V.N. Radiochemical Characterization and Decontamination of Rare-Earth-Element Concentrate Recovered from Uranium Leach Liquors / V. N. Rychkov, E. V. Kirillov, S. V. Kirillov [et al.] // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. — Vol. 317. — №1. — 2018. — P. 203-213.
20. Horowitz E.J. ²¹⁰Po and ²¹⁰Pb Distributions during a Phytoplankton Bloom in the North Atlantic: Implications for POC export / E.J. Horowitz, J.K. Cochran, M.P. Bacon [et al.] // Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers. — Vol. 164. — № 2. — 2020.