

СЕЛЕКТИВНАЯ СОРБЦИЯ РАДИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ТОРИЯ С ТРИЛОНОМ Б НЕОРГАНИЧЕСКИМИ СОРБЕНТАМИ

© 2020 г. Н. Д. Бетенеков*

Уральский федеральный университет им. Б. Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

*e-mail: ndbetenekov@urfu.ru

Получено 01.02.2019, после доработки 09.04.2019, принята к публикации 25.04.2019

Предложен генератор радия-224 на основе нейтрального раствора тория с трилоном Б с мольным отношением ЭДТА:торий = 4:1, изучены свойства генератора и показана его эффективность для получения радия-224 в качестве радиоактивного метки.

Ключевые слова: неорганические сорбенты, генераторы короткоживущих изотопов, радий, торий

DOI: 10.31857/S0033831120020069

В нашей предыдущей работе [1] основное внимание уделено обоснованию нового метода радионуклидной диагностики процесса сорбции с использованием подсемейства ^{224}Ra и альфа-спектрометрии, который позволяет отличать диффузию сорбата в транспортных порах от диффузии в регулярном кристаллическом теле. В экспериментах [1] и методах радиохимического анализа [2] использовали тонкослойные неорганические сорбенты MnO_2 -ТАЦ, MnO_2 -ПЭ и Ra-Nucfilm.

Перспективным для выделения радия является использование неорганических сорбентов, поскольку органические иониты в условиях большого α - и γ -ионизирующего излучения изменяют свойства, что приводит к ухудшению их работы. Неорганические сорбенты в свою очередь проявляют более высокую специфичность по отношению к радю и наиболее высокую радиационную и термическую устойчивость. В качестве таких сорбентов могут выступать оксид алюминия, фосфат циркония, цеолиты, оксиды и гидроксиды многовалентных металлов.

Препараты изотопов радия ^{228}Ra , ^{224}Ra и ^{223}Ra могут быть изготовлены в любой радиохимической лаборатории. Радий-224 может быть выделен из старых препаратов тория или радиотория (^{228}Th), предварительно выделенного из ^{228}Ra . Радий-223 можно выделить из препаратов акти-

ния. Радий-228 выделяется из ториевых препаратов совместно с радием-224, который относительно быстро распадается, и в препарате остается практически чистый ^{228}Ra .

Чтобы отслеживать поведение радия в процессе сорбции из природных вод необходимо использовать радиоактивные метки для повышения активности радия до значимого уровня. В качестве метки можно использовать любой изотоп радия. В данной работе используется изотоп ^{224}Ra . Получить данный изотоп можно с помощью изотопного генератора на основе раствора тория. Это дает возможность непрерывно извлекать постоянно накапливающийся короткоживущий радионуклид радий-224 при соблюдении соответствующих условий в течение достаточно длительного времени.

В большинстве случаев изотопные генераторы представляют собой небольшую хроматографическую колонку с поглощенным на сорбенте материнским сравнительно долгоживущим радионуклидом, при распаде которого генерируется дочерний. Выбор того или иного способа приготовления генератора зависит от физических свойств сорбента, от целей использования генератора и т. д.

Однако в некоторых случаях, особенно когда имеют дело с высокими удельными активностями или концентрациями альфа-излучателей или ког-

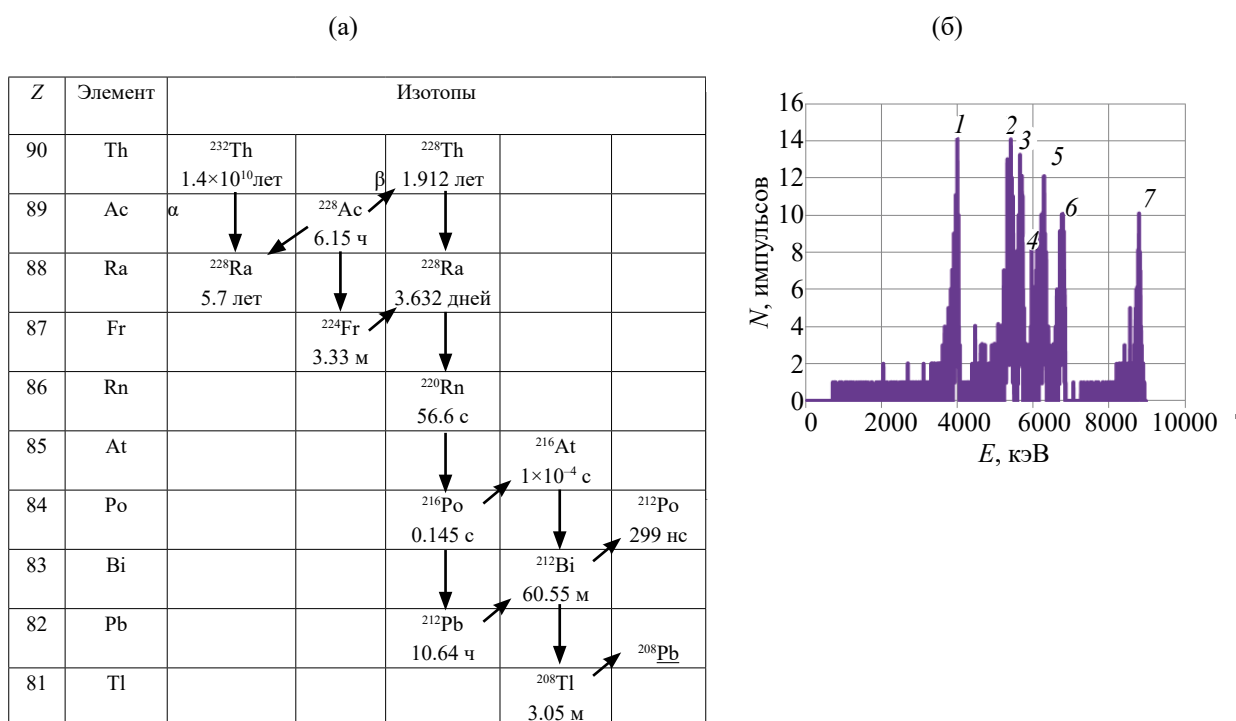
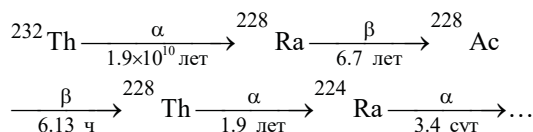


Рис. 1. (а) Семейство ^{232}Th [3], (б) Альфа-спектр 20 мкл раствора тория-232 (цифрами отмечены ППП: 1 – ^{232}Th ; 2 – ^{228}Th ; 3 – ^{224}Ra ; 4 – ^{212}Bi ; 5 – ^{220}Rn ; 6 – ^{216}Po ; 7 – ^{212}Po).

да предполагается длительный срок эксплуатации генератора, предпочитают в качестве генератора использовать растворы с материнским изотопом с тем, чтобы избежать радиационно-химических повреждений сорбента.

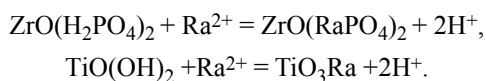
1. Генератор радия на основе раствора тория и трилона Б. Радий-224 является пятым радионуклидом ряда ^{232}Th и образуется в результате α -распада своего предшественника ^{228}Th с периодом полураспада 1.90 лет:



В ходе выполнения данной работы использовали только неорганические сорбенты, так как они проявляют более высокую специфичность по отношению к радию в нейтральных растворах, а также наиболее высокую радиационную и термическую устойчивость. Для создания нейтрального значения pH водного раствора тория использовали трилон Б для связывания тория в прочное комплексное соединение и раствор аммиака или натриевой щелочи для нейтрализации избыточной кислотности до pH 6–7.

Помимо разделения радия и тория при приготовлении изотопного генератора радия-224 ставится задача предварительного отделения ^{228}Ra , который является дочерним изотопом ^{232}Th (рис. 1а), из общего раствора. В исследовательской работе крайне нежелательно использовать столь долгоживущий изотоп (период полураспада радия-228 равен 6.7 лет).

Для отделения тория от ^{228}Ra и ^{224}Ra используют сорбент типа Т-3А. Он представляет собой гранулированный по золь-гель технологии фосфат цирконила. Т-3А работает как слабокислотный катионит, начиная со слабокислой области (pH 4–5). На стадии сорбции при pH 6–7 этот сорбент проявляет себя селективным образом по отношению к ионам радия-224 и 228. Ионы тория остаются в растворе в присутствии лигандов, с которыми они образуют прочные комплексные соединения. В качестве лиганда можно использовать трилон Б (ЭДТА).



Из уравнений реакций видно, что с увеличением концентрации H^+ -ионов, т. е. с уменьшением

ем pH, коэффициент распределения радия падает. Таким образом, сорбцию радия необходимо вести в нейтральной или слабощелочной области. Подобным образом ведут себя аналоги радия – барий, кальций [2]. При этом нужно учитывать, что значительное повышение pH раствора может привести к гидролизу тория, что при достаточно большой его концентрации приведет к образованию осадка его гидроксида.

Затем раствор тория, не содержащий ^{228}Ra , выдерживают до накопления новых количеств ^{224}Ra и проводят его сорбцию на сорбенте марки Т-5, представляющего собой гидроксид титана, отожженный при температуре 400°C . Десорбцию радия-224 проводят раствором HCl с концентрацией 1 моль/л.

Исходя из закономерностей векового и подвижного равновесия для каждой из цепочек, составляющих ряд тория-232, всегда можно вывести теоретическую зависимость активностей дочернего и материнского радионуклидов от времени в его реальных интервалах, их отношение, время, при котором активность дочернего радионуклида достигает максимального значения.

Активность дочернего радионуклида в данный момент времени при получении его из генератора находят по формуле [3]

$$A_2 = [\lambda_2 / (\lambda_2 - \lambda_1)] A_{01} e^{-\lambda_1 t} [1 - e^{-(\lambda_1 - \lambda_2) \tau}], \quad (1)$$

где A_2 и A_{01} – активность дочернего (на момент времени t) и материнского (в начальный момент времени) изотопов соответственно; τ – время, прошедшее с момента предыдущего отделения дочернего радионуклида от материнского до настоящего времени (предполагается, что при этом дочерний радионуклид удаляется полностью): λ_1 и λ_2 – постоянные распада соответственно материнского и дочернего радионуклидов. В соответствии с этой формулой активность дочернего радионуклида нарастает, проходит через максимум, после чего убывает.

Момент времени, в который активность дочернего радионуклида после отделения от материнского достигнет максимального значения, определяется следующим выражением:

$$\tau_m = \ln(\lambda_2/\lambda_1)/(\lambda_2 - \lambda_1). \quad (2)$$

Отношение активностей дочернего радионуклида и материнского в случае подвижного равно-

весия, т. е. когда периоды полураспада дочернего и материнского изотопов соизмеримы, определяется следующим уравнением:

$$A_2/A_1 = [\lambda_2 / (\lambda_2 - \lambda_1)] [1 - e^{-(\lambda_1 - \lambda_2) \tau}]. \quad (3)$$

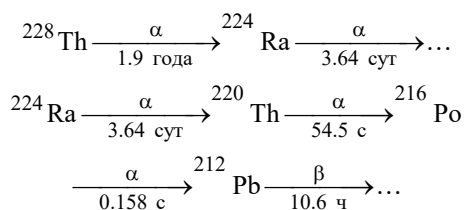
Отношение A_2/A_1 возрастает со временем τ и стремится к предельному значению:

$$(A_2/A_1)_{\text{пред}} = \lambda_2/(\lambda_2 - \lambda_1). \quad (4)$$

При равновесии это отношение не зависит от времени:

$$A_2/A_1 = \lambda_2/(\lambda_2 - \lambda_1) = \text{inv}(\tau). \quad (5)$$

Описанные выше закономерности подвижного равновесия будут выполняться для подсемейств радий-228–торий-228, торий-228–радий-224, радий-224–свинец-212, свинец-212–висмут-212:



Радионуклиды каждого из подсемейств могут вести себя в процессе сорбции по-разному, и равновесие в цепочках будет нарушаться.

В случае векового равновесия, когда ряд (семейство, подсемейство) радиоактивных превращений возглавляется долгоживущим радионуклидом, таким, что $A_1 \approx \text{inv}(t)$ в технологическом масштабе времени и $\lambda_1 \ll \lambda_k$, где k – порядковый номер любого члена этого ряда, кинетика установления этого состояния однозначно описывается следующим уравнением:

$$A_2 = A_1 (1 - 2^{-n}), \quad (6)$$

где n – отношение прошедшего времени к периоду полураспада.

Очевидно, что уже при $n = 6$ расхождение между A_2 и A_1 составляет всего лишь 1.56%, а при $n = 10$ – менее 0,1%. Таким образом, для «генетической пары» необходимым и достаточным условием наступления векового равновесия является неравенство $\lambda_2 \gg \lambda_1$ ($T_2 \ll T_1$) и практически незначимое уменьшение активности материнского радионуклида в технологическом масштабе времени, $A_1 \approx \text{const}$ (материнский радионуклид должен быть настолько долгоживущим, чтобы оправдалось понятие «векового» равновесия).

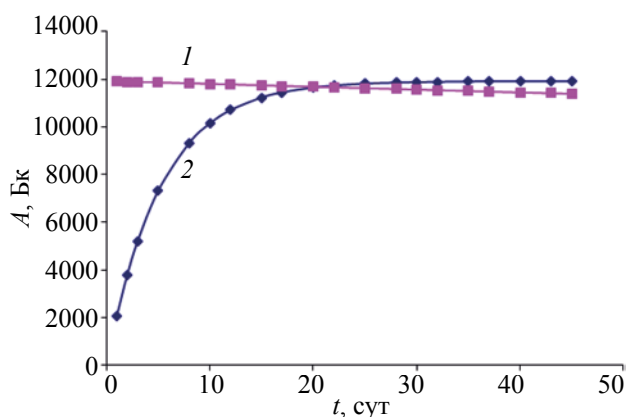


Рис. 2. Подвижное равновесие между (1) ^{228}Th и (2) ^{224}Ra .

Данный случай реализуется в ситуации, когда раствор тория после выделения радия-224 оставляют на длительное хранение.

^{224}Ra должен находиться в вековом равновесии со своим праматеринским радионуклидом ^{232}Th , так как период полураспада ^{232}Th , равный 1.89×10^{10} лет, намного больше, чем период полураспада ^{224}Ra (3.64 сут), и активность ^{232}Th не зависит от времени в условиях использования генератора, если его концентрация в растворе трилона Б не изменяется. В свою очередь, ^{224}Ra находится в подвижном равновесии со своим материнским радионуклидом ^{228}Th , так как период полураспада ^{228}Th , равный 1.9 лет, хотя и намного больше, чем период полураспада ^{224}Ra (3.64 сут), но активность ^{228}Th зависит от времени в условиях использования генератора, поскольку ^{224}Ra лишен своего более долгоживущего предшественника ^{228}Ra на стадии первого и последующих выделений радия из раствора тория. Для установления подвижного равновесия в цепочке генетически связанных радионуклидов требуется 5–6 периодов полураспада дочернего радионуклида, т.е. ^{224}Ra . В случае пары ^{228}Th – ^{224}Ra это время составляет 25 сут (рис. 2). Иначе говоря, раствор тория-232 можно использовать для выделения максимально возможной активности ^{224}Ra через каждые 25 сут после предыдущего выделения. За этот интервал времени накопления ^{228}Ra при распаде ^{232}Th в существенной степени произойти не может, а та малая часть, которая все же накопится, будет снова извлечена из раствора тория при следующей процедуре выделения радия. Поэтому сразу после начала ис-

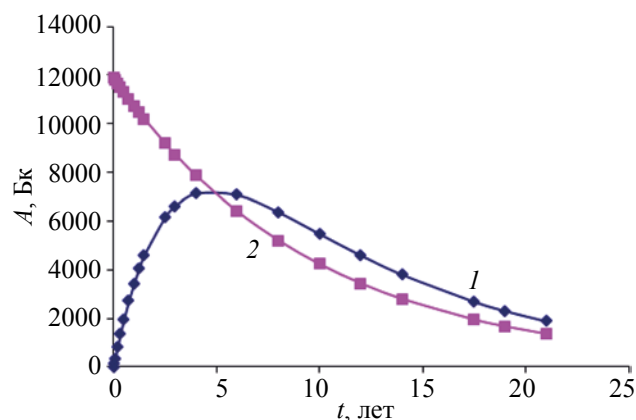


Рис. 3. Подвижное равновесие между (1) ^{228}Th и (2) ^{228}Ra .

пользования генератора существовавшее ранее равновесие в ряду ^{232}Th между головным членом ряда и ^{228}Th будет нарушено и в течение всего периода использования раствора тория в качестве генератора радия-224 восстановиться не может. Если практику выделения радия прекратить, то восстановление равновесия в ряду ^{232}Th между головным членом ряда и ^{228}Th возможно только после установления равновесия между ^{228}Ra и ^{228}Th через 20 лет согласно закономерностям подвижного равновесия (рис. 3). Соответственно, пока раствор тория используется в качестве генератора радия, максимально возможная активность ^{224}Ra упадет за два года использования генератора как минимум в два раза только за счет радиоактивного распада ^{228}Th . Все сказанное справедливо, если при хранении раствора тория и выделении радия из него не происходит потерь тория либо за счет сорбции тория стеклом посуды, в которой хранится раствор тория, либо за счет сорбции тория сорбентом (сорбентами), которые мы используем для выделения радия.

В условиях равновесия активность ^{224}Ra определяется по результатам измерения активности дочернего радионуклида ^{212}Pb с периодом полураспада 10.6 ч, который является гамма-излучателем с $E_\gamma = 238.6$ кэВ. По истечении 1.5–2 суток активность ^{212}Pb максимальна и практически равна активности ^{224}Ra . Соответственно, измеряя гамма-активность препаратов по линии с $E_\gamma = 238.6$ кэВ через это время, можно получить сведения о поведении радия-224 (рис. 4). Однако за эти же два дня произойдет частичное (примерно

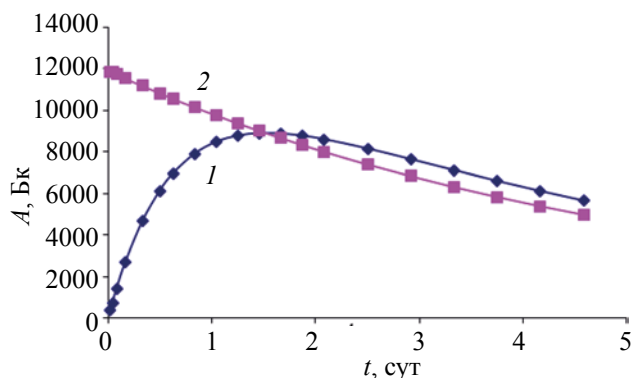


Рис. 4. Подвижное равновесие между (1) ^{224}Ra и (2) его дочерним радионуклидом ^{212}Pb .

25% от равновесной активности) накопление ^{224}Ra за счет радиоактивного распада ^{228}Th , что необходимо учитывать при расчете степени сорбции радия-224 по результатам измерения гамма-активности. При контроле за поведением ^{228}Ra по линиям в гамма-спектре ^{228}Ac подобных проблем нет, надо только дождаться установления равновесия между ^{228}Ra и ^{228}Ac , для чего требуется также двое суток. После установления радиоактивного равновесия между ^{224}Ra и его материнским радионуклидом ^{228}Th через 25 сут гамма-спектр ^{212}Pb будет характеризовать поведение ^{228}Th и ^{232}Th . За это время неравновесный с ^{228}Th ^{224}Ra распадается практически полностью, степень недораспада 0.001, что обеспечивает необходимую точность измерений активности ^{228}Th .

Исходя из полученных закономерностей можно с достаточно высокой точностью указать время, необходимое для установления радиоактивного равновесия в генетически связанных парах ^{224}Ra – ^{212}Pb и ^{228}Th – ^{224}Ra , по истечении которого следует проводить измерение скорости счета образца. Равновесие между ^{224}Ra и ^{212}Pb устанавливается через 2 сут (рис. 4); следовательно, по истечении этого периода активность ^{212}Pb характеризует активность ^{224}Ra . Чтобы отследить поведение ^{228}Th измерения гамма-активности по линии ^{212}Pb необходимо проводить через 28 сут.

Просчитав все теоретические закономерности, можно сделать вывод, что существует принципиальная возможность создания генератора радия

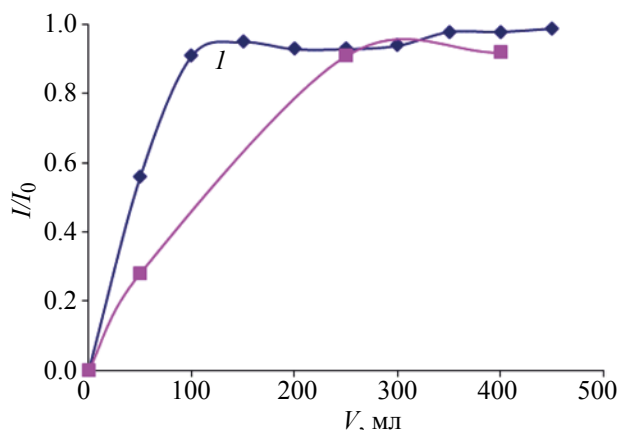


Рис. 5. Зависимость проскока радия от объема фильтрата в процессе сорбции радия сорбентом Т-3А при $\text{pH} = 1.7$. Мольное соотношение ЭДТА:торий = 1:1; (1) ^{224}Ra , (2) ^{228}Ra .

подобного типа. Существует ряд условий, которые необходимо соблюдать при эксплуатации данного генератора. Во-первых, необходимо предварительное отделение ^{228}Ra ввиду его большого периода полураспада. Во-вторых, нужно подобрать оптимальные параметры генератора таким образом, чтобы минимизировать потери тория за счет возможной сорбции его используемыми сорбентами.

В целом генератор на основе тория-232, описанный в данном разделе, является перспективным для выделения радия-224. Этот метод позволяет достаточно быстро и эффективно получать необходимые количества радия-224 и использовать их в дальнейших экспериментах в качестве радиоактивных меток.

2. Изучение свойств генератора радия-224 на основе раствора тория и трилона Б. Известно, что для повышения активности радия до значимого уровня необходимо использовать радиоактивные метки. В данном эксперименте в качестве метки используется определенный объем раствора, содержащего радиоактивный изотоп радия – ^{224}Ra . Получить данный изотоп можно с помощью изотопного генератора на основе раствора тория и Трилона Б. Для того чтобы в полной мере использовать данный тип изотопного генератора для выделения радия, необходимо изучить основные его свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основной задачей данного исследования является получение выходных кривых сорбции и де-

сорбции радия и тория. Для этого нами был приготовлен свежий раствор тория-232 и трилона Б. Раствор готовили следующим образом, взяли навеску нитрата тория $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ массой $m = 6.010$ г, растворили эту навеску в 0.5 л раствора трилона Б (0.025 М) при комнатной температуре. Таким образом, концентрация тория в растворе составила 5.81 г Th/л. Исходное значение pH раствора 1.7, мольное соотношение ЭДТА:торий = 1:1.

Свежеприготовленный раствор тория пропустили через сорбционную колонку, при этом каждые 50 мл фильтрата отбирали в отдельную посуду и затем по истечении времени, необходимого для установления радиоактивного равновесия в генетически связанных парах $^{224}\text{Ra}-^{212}\text{Pb}$ и $^{228}\text{Th}-^{224}\text{Ra}$ (см. п. 1), измеряли скорость счета на гамма-радиометре или гамма-спектрометре. В качестве эталонного образца использовали исходный раствор, не подверженный операциям выделения, который в том же объеме, как фильтрат (50 мл), отбирали в отдельную емкость и измеряли одновременно и в одинаковой геометрии с фильтратом.

В качестве сорбента использовали сначала сорбент марки «Термоксид-3А» для полного выделения ^{228}Ra , затем «Термоксид-5» для выделения ^{224}Ra в отсутствие ^{228}Ra . Масса загружаемого сорбента 1,27 г. Скорость фильтрации составила $\nu = V/t = 2 \text{ мл}/5.5 \text{ мин} = 0.37 \text{ мл}/\text{мин}$, что соответствует $1,28 \text{ мл}/\text{мин}\cdot\text{см}^2$. Подобная скорость фильтрации является типичной для хроматографии с участием ионообменных сорбентов.

При изучении процессов сорбции необходим точный контроль pH раствора, так как от его значения зависит степень сорбции. По литературным данным [2] известно, что коэффициент распределения радия достигает 10^3 при pH 5–6. Величину pH устанавливали с помощью 20%-ного NaOH.

Перед десорбцией необходима тщательная промывка сорбента. Сначала сорбент промывали раствором Трилона Б ($V = 10$ мл) с такой же концентрацией, как в исходном растворе, затем дистиллированной водой ($V = 10$ мл).

Десорбцию проводят 1 моль/л HCl. Объем раствора HCl должен быть не менее 10–20 колоночных объемов, что составляет 20 мл. Каждые 2 мл десорбата отбирают в отдельную емкость, хранят до установления равновесия и затем измеряют на гамма-радиометре или гамма-спектрометре.

Для решения следующих задач подобным образом был приготовлен раствор тория с концентрацией $C_{\text{Th}} = 11.6$ г/л. Мольное соотношение ЭДТА:торий составило 2:1.

По полученным данным рассчитывали степень сорбции

$$S = (I_0 - I_{\text{ф-та}})/I_0, \quad (7)$$

где I_0 – скорость счета эталонного образца, имп/с, $I_{\text{ф-та}}$ – скорость счета фильтрата, имп/с.

Зная степень сорбции, можно рассчитать пропуск П:

$$П = 1 - S. \quad (8)$$

Коэффициент распределения K_d устанавливает соотношение между равновесными концентрациями радионуклида в сорбенте и растворе и рассчитывается по формуле

$$K_d = \left(\frac{S}{1 - S} \right) \left(\frac{V}{m} \right), \quad (9)$$

где V – объем фракции, мл; m – масса сорбента, г.

Количественные потери тория за счет сорбции его используемыми сорбентами можно оценить по формуле

$$C_t = [(C_0 - C_p) \cdot V]/V_c, \quad (10)$$

где C_t – содержание тория в сорбенте, г/мл; C_0 – исходная концентрация тория, равная 5.81 г/л; C_p – равновесная концентрация в растворе, равная $C_p = C_0(1 - S)$; V – объем раствора, равный 0.5 л; V_c – объем сорбента, 1.61 мл

Степень десорбции находится по формуле:

$$D_j = \left(\frac{I_j}{I_\Sigma} \right), \quad (11)$$

где D_j – степень десорбции; I_j – скорость счета одной фракции, имп/с; I_Σ – суммарная скорость счета сорбента, имп/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сорбция и десорбция радия и тория из раствора с концентрацией тория $C_{\text{Th}} = 5.81$ г/л. Первый раз сорбцию радия и тория из раствора тория и трилона Б производили без учета pH раствора, т.е. при том значении pH, которое установилось при приготовлении раствора (в данном случае pH 1.6–1.7). В соответствии с этим получены результаты, подтверждающие, что сорбция радия на Т-3А в сильноокислой среде не идет (рис. 5).

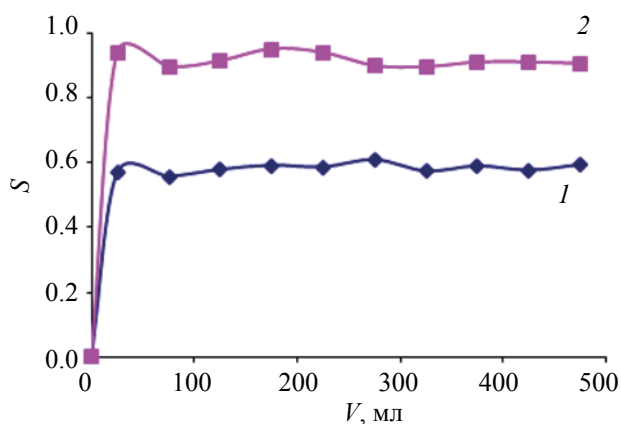


Рис. 6. Зависимость степени сорбции радия от объема фильтрата в процессе сорбции радия сорбентом Т-3А при $\text{pH}=6,15$, мольное соотношение ЭДТА:торий = 1:1: (1) ^{224}Ra , (2) ^{228}Ra .

Измерение скорости счета исходного раствора (I_0) и проб фильтрата ($I_{\text{ф-та}}$) производили на гамма-радиометре АТОМТЕХ по пику ^{212}Pb ($E = 239$ кэВ), характеризующего поведение ^{224}Ra , и по пику Ас-228 ($E = 911$ кэВ), характеризующего поведение ^{228}Ra .

Так как получены результаты, подтверждающие, что сорбция радия не идет в сильноокислой среде, стало необходимым повышать pH примерно до 6–7, чтобы достичь необходимого коэффициента распределения и по возможности 100%-процентной сорбции в первую очередь ^{228}Ra , так как нужно удалить этот радионуклид из раствора.

Достигнув pH 6.1–6.2, увеличив при этом мольное соотношение ЭДТА:торий до 3:1 во избежание выпадения осадка из-за нехватки связывающего торий в комплекс Трилона Б, вновь провели сорбцию на Т-3А. В данных условиях степень сорбции значительно выше и приближается к 100% (рис. 6), что подтверждает наши предположения.

Заниженные значения степени сорбции в случае радия-224 объясняются тем, что в течение 5 сут до начала измерения ^{224}Ra накопился в растворе из ^{228}Th на 50–60% от исходной активности в соответствии с законами накопления радия в случае подвижного равновесия. Исходя из этого можно сделать вывод, что сорбция радия прошла полностью, и раствор можно оставить на месяц, чтобы отследить поведение тория после установления равновесия ^{228}Th – ^{224}Ra и его количественные потери вследствие сорбции сорбентом марки Т-3А.

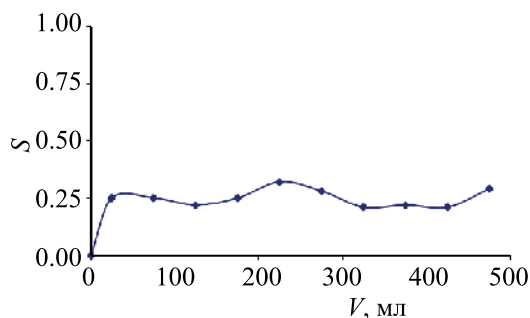


Рис. 7. Выходная кривая сорбции тория сорбентом Т-3А при $\text{pH} = 6.15$.

По истечении 29 дней вновь измерили фильтрат после сорбции, чтобы отследить поведение тория. За этот период устанавливается радиоактивное равновесие между ^{224}Ra и ^{228}Th (рис. 4), а значит, поведение тория характеризуется поведением радия-224, который можно отследить по пику гамма-излучения ($E_\gamma = 239$ кэВ). Пики, характеризующие ^{228}Ra , не отражают поведения тория, т.к. сам ^{228}Ra не успевает накопиться за столь незначительный период.

При использовании генератора радия на основе раствора тория и Трилона Б необходимо минимизировать потери тория за счет сорбции его сорбентами. В противном случае раствор постепенно лишается поставщика ^{224}Ra – его материнского радионуклида ^{228}Th , что в значительной степени сокращает срок службы генератора. Наблюдение за поведением тория в процессе сорбции радия дает возможность выявить потери тория и сделать их количественную оценку.

Результаты измерений занесли в таблицу и построили выходную кривую сорбции тория на Т-3А (рис. 7).

Из графика видно, что сорбция тория при данных условиях: сорбент марки Т-3А, $\text{pH} = 6.2$, – проходит на 25%. Как и предполагалось, происходят заметные потери тория в процессе сорбции радия. Используя предложенную выше формулу (6), рассчитали эти потери. Поскольку сорбента было 1.61 мл, то сорбент всего извлек 725 мг тория из 5.8 мг/мл раствора $\times 500$ мл = 2900 мг, тогда доля

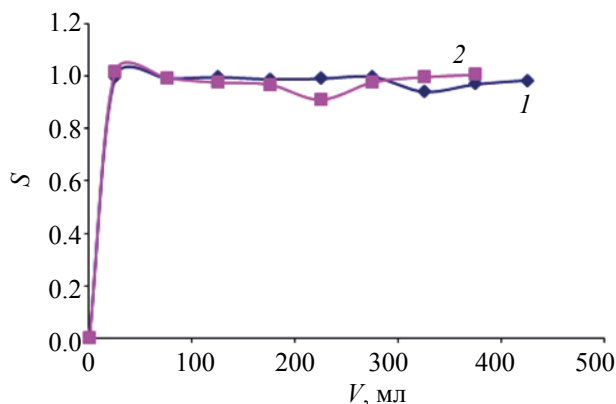


Рис. 8. Выходная кривая сорбции ^{224}Ra на сорбенте марки Т-5 при $\text{pH} = 6.15$, мольное соотношение ЭДТА:торий = 2:1: (1) Сцинт. детектор, (2) ППД.

потерянного тория $725/2900 = 0.25$ – совпадает с данными по выходной кривой.

Следующим этапом исследования является изучение сорбции ^{224}Ra из раствора тория с концентрацией 5.8 г/л, объединяющего все порции фильтрата после выделения ^{228}Ra , на сорбенте марки Т-5.

Измерения проводили для сравнения на гамма-радиометре АТОМТЕХ со сцинтилляционным детектором и на гамма-спектрометре АТСпек-4.1 с полупроводниковым детектором, который обладает наилучшими показателями: наименьшим разрешением, высокой эффективностью регистрации.

При расчете степени сорбции учли накопление ^{224}Ra за счет распада ^{228}Th . Высота колонки 5.7 см, диаметр 6 мм, соответственно $V_c = 1.61$ мл.

Результаты измерений и расчетов занесены в таблицу и построена выходная кривая сорбции ^{224}Ra на сорбенте марки Т-5 (рис. 8).

Из графика видно, что сорбция радия на сорбенте марки Т-5 идет количественно, что наблюдается при измерении скорости счета с использованием как сцинтилляционного детектора, так и полупроводникового. Эти данные позволяют предположить возможность замены сорбента Т-3А на Т-5 на первой стадии извлечения ^{228}Ra и ^{224}Ra .

По истечении 30 дней становится возможным отследить поведение тория при сорбции радия-224 на сорбенте марки Т-5.

Результаты измерений занесены в таблицу и отражены на рис. 9.

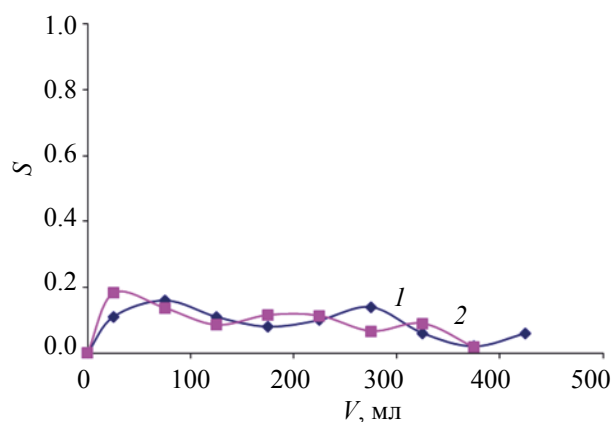


Рис. 9. Выходная кривая сорбции тория на сорбенте марки Т-5 при $\text{pH} = 6.15$, мольное соотношение ЭДТА:торий = 1:1: (1) Сцинт. детектор, (2) ППД.

Из полученных результатов видно, что сорбция тория на сорбенте марки «Термоксид-5» проходит в меньшей степени по сравнению с сорбентом марки Т-3А. В среднем около 10% тория удерживается сорбентом, что приводит к его потерям в процессе сорбции радия. В дальнейших экспериментах показано, что увеличение мольного отношения ЭДТА:торий до 4:1 позволяет снизить потери тория практически до нуля.

В случае измерений при использовании гамма-спектрометра с полупроводниковым детектором была проведена дополнительная промывка сорбента, сначала Трилоном Б той же концентрации, что в исходном растворе, затем водой. Опыты показали, что при промывке Трилоном Б удаляется лишь некоторая малая часть оставшегося радия (порядка 5%). Промывные воды не несут с собой значимых количеств радия.

Произведя сорбцию ^{224}Ra и убедившись в том, что она стопроцентная, приступили к изучению процесса десорбции. Измерение интенсивности элюата производили через 2 сут после десорбции, когда активность ^{212}Pb в точности характеризует активность ^{224}Ra . Результаты эксперимента занесли в таблицу и отразили на рис. 10.

Из графика можно сделать вывод, что десорбция радия проходит в достаточной, но неполной мере. Основная часть радия десорбируется первыми миллилитрами раствора соляной кислоты, затем степень десорбции снижается и становится практически равной нулю. При этом измерения с использованием полупроводникового детекто-

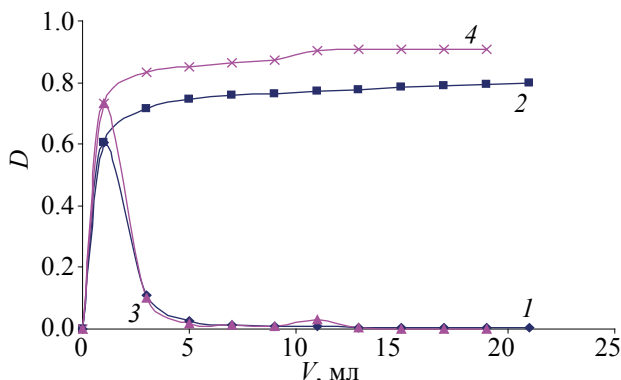


Рис. 10. Выходная кривая десорбции радия с сорбента Т-5: (1) $S_{\text{цинт. дет.}}$ (дифференц.), (2) $S_{\text{цинт. дет.}}$ (интегр.), (3) ППД (дифференц.), (4) ППД (интегр.).

ра практически повторяют предыдущий опыт со сцинтилляционным детектором. Степень десорбции по результатам измерения на гамма-спектрометре с ППД немного выше. Общая степень десорбции в случае измерений с использованием ППД $S = 0.91$, с использованием сцинтилляционного детектора $S = 0.80$. Такое различие может быть вызвано различной чувствительностью приборов с разными детекторами.

На практике удобно использовать для изготовления альфа-источников метод сорбции тонкослойными сорбентами, который позволяет совместить в одну стадию концентрирование и изготовление источника альфа-излучения. На рис. 11 показан альфа-спектр источника, изготовленного с помощью тонкослойного сорбента MnO_2 -ПЭ.

Наиболее важный вывод из анализа альфа-спектра (рис. 11) касается того, что ^{224}Ra из раствора тория извлекается с очень высокой селективностью. Об этом свидетельствует то, что в альфа-спектрах отсутствуют линии тория-232 и тория-228, нет так же и линий дочерних изотопов ^{224}Ra таких как полоний-212 и висмут-212, если полученный в результате сорбции альфа-источник измерен на альфа-спектрометре сразу после разделения фаз (рис. 1а). Наличие же в альфа-спектре пиков полного поглощения (ППП) изотопов ^{220}Rn и ^{216}Po легко объяснимо их периодами полураспада. За время подготовки альфа-источника к измерениям на спектрометре проходит около 30 мин,

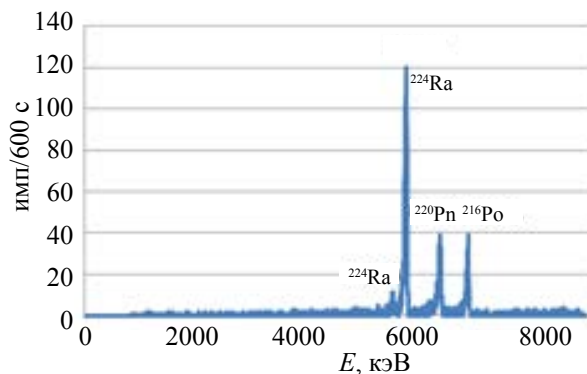


Рис. 11. Альфа-спектр концентрата ^{224}Ra через 30 мин после завершения процесса сорбции. Мольное соотношение ЭДТА:торий = 4:1.

что вполне достаточно для установления радиоактивного равновесия между ^{224}Ra и ^{220}Rn , ^{216}Po .

В ходе работы был разработан метод получения радиоактивной метки радия-224 с помощью генератора на основе раствора тория и Трилона Б. Изучены свойства данного генератора, и предложены оптимальные условия его работы: рН исходного раствора на уровне 6–7, мольное соотношение ЭДТА : торий 4:1, оптимальная концентрация тория в исходном растворе не более 12–15 г/л. Установлено, что при мольном соотношении ЭДТА : торий 4:1 сорбция радия проходит селективно и не происходит потерь тория.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бетенеков Н.Д. // Радиохимия, 2018, т. 60, N 5, с. 472.
2. Семенщев В.С., Бетенеков Н.Д., Томашова Л.А. // Вода: химия и экология. 2017. № 8. с. 72.
3. Егоров Ю.В., Бетенеков Н.Д., Пузако В.Д. Радиоактивность и смежные проблемы. Часть 1. (Физические основы радиоактивности). Екатеринбург. УГТУ-УПИ, 2000. 130 с.
4. Бетенеков Н.Д. Избранные главы курса Радиохимия: учебник для вузов. М.: ЛитРес: Самиздат, 2018. 220 с.