

## ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АКТИВАЦИОННОГО МОЛИБДЕНА-99 ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ГЕНЕРАТОРОВ ТЕХНЕЦИЯ-99М

В.С. Скуридин<sup>1</sup>, Е.А. Нестеров<sup>1</sup>, Е.С. Стасюк<sup>1</sup>, В.Д. Рисованый<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Томский политехнический университет, Томск

<sup>2</sup> АО “Наука и инновации” Госкорпорации “Росатом”, Москва

Рассмотрены методы и технологии, применяемые для получения молибдена-99 (<sup>99</sup>Mo), используемого для изготовления генераторов технеция-99м. Излагаются результаты исследований, проведенных в Томском политехническом университете по созданию технологии безотходного производства активационного <sup>99</sup>Mo путем облучения в реакторе ИРТ-Т обогащенного молибдена-98 и последующего изготовления на его основе сорбционных генераторов технеция-99м. Предложена комплексная методика выделения молибдена-98 из отработанных генераторов и жидких технологических отходов с целью его повторного использования в производстве. Рассматривается возможность создания экологически чистых производств генераторов технеция-99м на среднеэнергетических исследовательских ядерных реакторах, достаточно широко распространенных в мире.

Ключевые слова: молибден-99, технеций-99м, генератор, адсорбция, радиофармпрепараты

В современной медицине радиофармацевтические препараты (РФП) на основе короткоживущего радионуклида технеция-99м (<sup>99m</sup>Tc) используют для проведения диагностических исследований в различных областях медицины, включая кардиологию и онкологию. По данным публикаций [1, 2], количество диагностических тестов с препаратами <sup>99m</sup>Tc во всем мире достигает 60 тыс. ежедневно. Технеций-99м имеет период полураспада 6,02 ч и является дочерним продуктом β-распада радионуклида <sup>99</sup>Mo. Для его отделения от материнского изотопа в условиях медицинских лабораторий используются устройства, называемые <sup>99</sup>Mo/<sup>99m</sup>Tc-генераторами, большая часть из которых представляет собой генераторы сорбционного типа. Их основой является хроматографическая колонка, заполненная оксидом

алюминия с адсорбированным на нем <sup>99</sup>Mo. Образующийся <sup>99m</sup>Tc вымывают из колонки физиологическим раствором (0,9 % раствором NaCl).

Для получения <sup>99</sup>Mo используется, главным образом, реакция деления урана-235 – <sup>235</sup>U(n,f)<sup>99</sup>Mo, реализуемая на ядерных реакторах. При этом чаще всего применяются мишени из обогащенного урана-235 в виде сплавов с другими металлами, типа <sup>235</sup>U-Al, либо в виде порошкообразной смеси двуокиси (UO<sub>2</sub>) или смеси закиси-окиси (U<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) с окисью алюминия или цинка. Обогащение урана-235 в используемых мишенях может быть различным: от 90 % [3] до 1,8–2,2 % (реактор HIFAR, Австралия) [4]. После “охлаждения” мишеней в течение нескольких суток проводят их растворение с целью выделения <sup>99</sup>Mo.

При делении урана-235 помимо  $^{99}\text{Mo}$  (выход 6,1 %) образуется более 20 неиспользуемых долгоживущих осколочных радионуклидов, суммарная активность которых в десятки раз превышает активность целевого продукта [5]. В том числе образуются и альфа-излучающие изотопы трансурановых элементов (например,  $^{239}\text{Pu}$ ). Все это требует проведения тщательной очистки  $^{99}\text{Mo}$  от остальных продуктов деления. Кроме того, поскольку расход  $^{235}\text{U}$  за один цикл облучения составляет не более 1–3 %, возникает необходимость в дополнительных операциях по его извлечению с целью возврата в производство. Необходимость в последующей переработке и утилизации радиоактивных отходов приводит к большим экологическим проблемам, что послужило одной из причин закрытия ряда реакторов в Западной Европе (Карлсруе, Россендорф и др.) и Канаде.

Альтернативная возможность для существенного снижения радиоактивных отходов и дефицита  $^{99}\text{Mo}$  может быть реализована на исследовательских среднеточных реакторах, имеющих в разных регионах мира, путем организации производств, основанных на использовании реакции радиационного захвата  $^{98}\text{Mo}(n,\gamma)^{99}\text{Mo}$ . Такая реакция, осуществляется на природном или обогащенном молибдене-98. В качестве другой возможности в последние годы рассматривается вариант наработки  $^{99}\text{Mo}$  на ускорителях заряженных частиц, например, методом фотон/нейтронной или фотон/протонной активации обогащенного  $^{100}\text{Mo}$  [6]. По данным авторов, удельный выход  $^{99}\text{Mo}$  при номинальной энергии тормозного излучения 20–25 МэВ составляет 1,2–0,4 мкКи/мкА·ч на 1 г  $^{100}\text{Mo}$ .

Говоря о реакторном производстве активационного  $^{99}\text{Mo}$ , следует отметить, что сечение реакции  $^{98}\text{Mo}(n,\gamma)^{99}\text{Mo}$  на тепловых нейтронах составляет всего  $\sigma=0,136$  барн против 587 барн по реакции  $^{235}\text{U}(n,f)^{99}\text{Mo}$ . Поэтому при облучении даже высокообогащенных (>95 %) по  $^{98}\text{Mo}$  мишеней в потоке  $1 \cdot 10^{14}$  н/см<sup>2</sup>·с активность насыщения не превысит 8,47 Ки/г [7].

Дополнительная возможность увеличения удельной активности  $^{99}\text{Mo}$  при его наработке на среднеточных реакторах предоставляется за счет изменения состава нейтронного спектра в зоне облучения молибденовых мишеней в пользу резонансных нейтронов. Так, в ра-

ботах [8, 9] приводятся данные, что сечение реакции для нейтронов спектра деления на обогащенном молибдене-98 может достигать 0,51 барн, а в резонансной области – 0,58 барн.

В общем случае, величина эффективного сечения определяется суммой двух составляющих:

$$\sigma^* = \sigma + \xi\gamma I,$$

где  $\sigma=0,136$  барн и  $I=6,9$  барн – тепловое сечение и резонансный интеграл бесконечного разбавления;  $\xi$  – коэффициент блокировки;  $\gamma$  – жесткость спектра нейтронов.

Второе слагаемое уравнения определяет величину вклада в эффективное сечение резонансной составляющей спектра нейтронов, которая зависит от конкретных характеристик канала реактора. Как известно [10], в диапазоне энергии нейтронов 0–1 кэВ имеется 6 резонансных областей. Зависимость изменения сечения реакции  $^{98}\text{Mo}(n,\gamma)^{99}\text{Mo}$  в этой энергетической области представлена на рис. 1.

Из нее следует, что в области энергии нейтронов от 0 до 880 эВ имеется 6 резонансов. При этом на 4-м резонансе при энергии нейтронов 465 эВ поперечное сечение реакции может достигать 389 барн и, следовательно, при правильном формировании нейтронного спектра в зоне облучения Мо-мишеней представляется возможным получать высокую удельную активность молибдена даже на среднеточных реакторах.

Экспериментальное изучение влияния надтепловых нейтронов на сечение реакции (n,γ) было проведено на реакторе ИРТ-Т Томского политехнического университета [11]. Этот реактор бассейнового типа имеет мощность

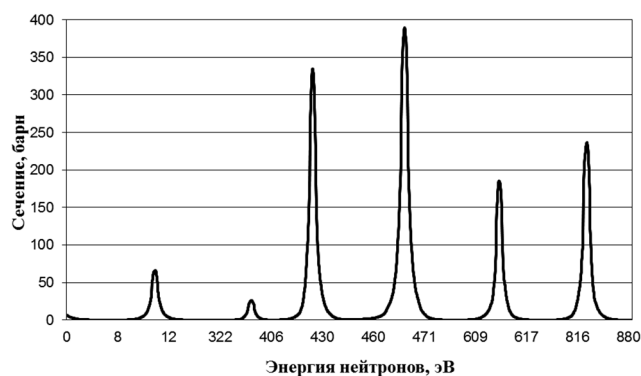


Рис. 1. Зависимость поперечного сечения реакции  $^{98}\text{Mo}(n,\gamma)^{99}\text{Mo}$  от энергии нейтронов

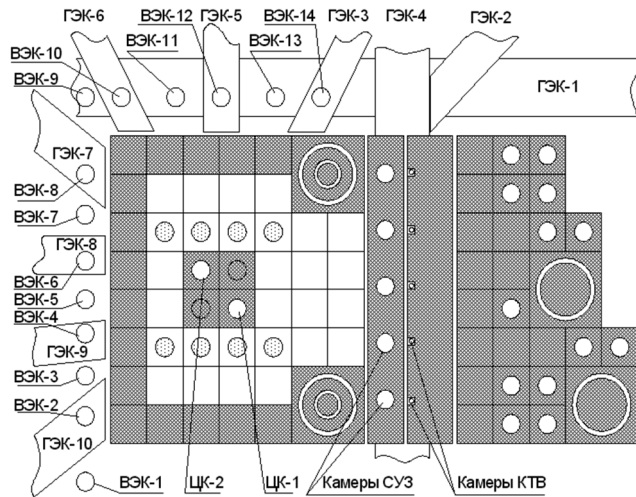


Рис. 2. Картограмма активной зоны реактора ИРТ-Т

6 МВт и поток тепловых нейтронов в центральных каналах  $1,7 \cdot 10^{14}$  н/см<sup>2</sup>·с, а поток быстрых нейтронов –  $2 \cdot 10^{13}$  н/см<sup>2</sup>·с. Картограмма активной зоны реактора ИРТ-Т представлена на рис. 2.

Для облучения <sup>98</sup>Mo здесь в центре активной зоны было установлено 4 бериллиевых блока с экспериментальными каналами ЦК-1 и ЦК-2. Толщина слоя замедлителя между мишенью и делящимся материалом составляла от 20 до 90 мм при расчетной длине замедления нейтронов в бериллии около 100 мм. По краям зоны установлен отражатель с толщиной слоя бериллия 69 мм.

В результате такой компоновки, удельная активность <sup>99</sup>Mo была повышена до 12–15 Ки/г, а эффективное сечение реакции – до 0,7 барн (почти в 5 раз). В качестве мишени для облучения использовался оксид <sup>98</sup>MoO<sub>3</sub> (степень обогащения 98,6 %), загружаемый в ампулы из кварцевого стекла, помещенные в герметичный контейнер из алюминия. Масса мишеней в ампулах составляла ~3 г (по металлу). Продолжительность облучения 100–120 ч. Все это позволило организовать производство генераторов с номинальной активностью выделяемого из них <sup>99m</sup>Tc до 19–25 ГБк и поставлять их в клиники России на территории от Сахалина до Урала.

На рис. 3 приведена общая схема проведения зарядки генераторов <sup>99</sup>Mo/<sup>99m</sup>Tc.

Согласно представленной схеме, в ампулу с облученным оксидом <sup>98</sup>MoO<sub>3</sub> после вскрытия

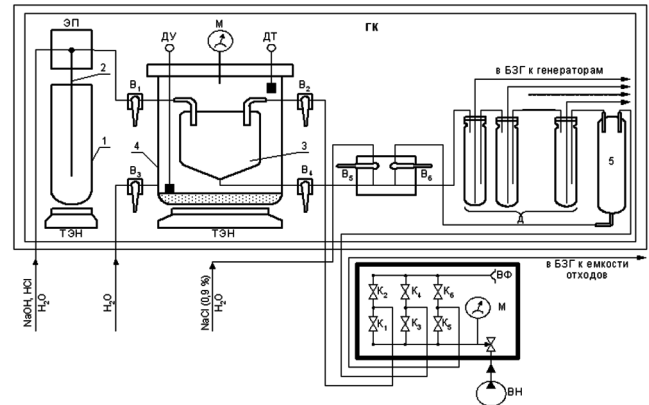


Рис. 3. Общая схема зарядки генераторов технеция-99m: 1 – ампула с <sup>98</sup>MoO<sub>3</sub>; 2 – зонд для подачи растворов; 3 – емкость в автоклаве; Д – многоканальный дозатор; К1–К6 – воздушные электроуправляемые клапаны пульта дистанционного управления; ВН – вакуумный насос

алюминиевого пенала через зонд 2 подаются растворы (5 М NaOH с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 1 М HCl для установления pH=3). После растворения полученный раствор полимолибдата натрия подается в емкость автоклава 3 для стерилизации, а после – на многоканальный дозатор Д и из него по коммуникациям – на зарядку генераторов, расположенных в тяжелом боксе зарядки генераторов БЗГ. Подача растворов в заданных направлениях осуществляется по командам с внешнего пульта управления через систему электромагнитных клапанов. Продолжительность зарядки одной партии из 5 генераторов составляет 35 мин, а общая продолжительность всего процесса от момента выгрузки мишени из канала реактора до окончания зарядки всех генераторов не превышает 5 ч (вместо 2–3 сут для продукта деления урана-235).

При облучении нейтронами молибденовой мишени на образование радионуклида <sup>99</sup>Mo расходуется менее  $2 \cdot 10^{-3}$  % от общей массы используемого молибдена-98. Поэтому, с учетом достаточно высокой стоимости обогащенного сырья (~\$200 за 1 г) необходимо проводить его регенерацию из “отработанных” генераторных колонок, возвращаемых от потребителей, а также из жидких технологических отходов для повторного использования в производственном цикле. Многолетний опыт производства генераторов в ТПУ позволил отработать технологии, позволяющие выделять из колонок до 96,5 % молибдена путем пропускания через них 4 М раствора NH<sub>4</sub>OH и около 99 % молибдена из жидких отходов при их обработке серово-

дорогом с последующим прокаливанием осадка для получения триоксида молибдена [12]. При этом суммарное количество радиоактивных отходов производства (ампулы, пеналы, сорбент) по отношению к общей наработанной активности  $^{99}\text{Mo}$  не превышало  $1 \cdot 10^{-4} \%$ , что в тысячи раз меньше, чем при производстве  $^{99}\text{Mo}$  по урановым технологиям.

В последнее время рассматривается вопрос о создании подобных производств в Японии, Австралии и других странах. По данным [13], в настоящее время в 56 государствах-членах МАГАТЭ существует 232 оперативных исследовательских реакторов. Из них для производства медицинских изотопов задействовано 78 ядерных установок. Стратегия и возможность обеспечения Европы и Америки активационным молибденом обсуждалась на совещаниях в Варшаве (2–4 сентября 2009 г.) и Вене (20–22 октября 2009 г.; 17–18 июля 2017 г.).

Проведенные нами расчеты показали, что для обеспечения генераторами технеция-99m медучреждений России, использующих 125 генераторов в неделю (по данным на 2017 г.), достаточно удельной активности  $^{99}\text{Mo}$  порядка 40–50 Ки/г. Такая активность, к примеру, может быть наработана из обогащенного (98,6 %) молибдена-98 на реакторе СМ-3 НИИ-АР (г. Димитровград). В этом случае для изготовления одного генератора с наибольшим для России номиналом 19 ГБк потребуется всего 25 мг Мо (по металлу), что без проблем может быть адсорбировано на колонке стандартных размеров, используемых для изготовления генераторов технеция-99m из “осколочного”  $^{99}\text{Mo}$ . Соответственно, для изготовления 125 генераторов в неделю, масса обогащенной мишени составит 3,15 г (по металлу), а ее стоимость – \$660, что не сопоставимо со стоимостью мишеней из высокообогащенного и даже низкообогащенного урана-235.

В заключение, в качестве основного вывода, необходимо отметить, что достигнутая на реакторе ИРТ-Т величина эффективного сечения 0,7 барн не является предельной. Для получения удельной активности молибдена 50 Ки/г и более, помимо возможности использования высокопоточных реакторов, требуется проведение дополнительных расчетов и исследований по созданию оптимальной геометрии отражателя в зоне облучения молибденовой мишени, чтобы подобная геометрия в последующем могла бы быть реализована и на дру-

гих средних реакторах, достаточно широко распространенных в мире или же на новых, специально построенных реакторах небольшой мощности. Их строительство создаст реальные перспективы для отказа от использования урановых технологий и связанных с ними огромных материальных затрат и экологических проблем.

## Список литературы

1. Eckelman W.C. Unparalleled contribution of technetium-99m to medicine over 5 decades // J. Amer. Coll. Cardiol. Img. 2009. Vol. 2. P. 364–368.
2. Куренков Н.В. Применение радионуклидов для диагностики и терапии в США // Атомная техника за рубежом. 2001. № 11. С. 11–15.
3. Ruth T.J., Pate B.D., Robertson R., Porter J.K. Radionuclide production for biosciences review // Nucl. Med. Biol. 1989. Vol. 16. № 4. P. 323–326.
4. Druce M. Medical radioisotope production – the Australian experience // Trans. Amer. Nucl. Soc. 1996. Vol. 74. P. 130.
5. Bourges J., Madic C., Koehly G. et al. On the French Project developed in the 1980s for the production of  $^{99}\text{Mo}$  from the fission of  $^{235}\text{U}$  // Nucl. Technol. 1996. Vol. 113. № 2. P. 204.
6. Lyra M., Charalambatou P., Roussou E. et al. Alternative production methods to face global molybdenum-99 supply shortage // Hell. J. Nucl. Med. 2011. Vol. 14. № 1. P. 49–55.
7. Герасимов А.С., Зарицкая Т.С., Рудик А.П. Справочник по образованию нуклидов в ядерных реакторах. – М.: Энергоатомиздат. 1989. С. 340–345.
8. Pagden M.H., Pearson G.J., Bewers J.M. An isotope catalogue for instrumental activation analysis // J. Radioanal. Chem. 1971. Vol. 8. P. 173.
9. Radioisotope production and analytical control // Technical Rep. Ser. № 128. IAEA. Vienna. 1971. P. 698–732.
10. Korecky J., Nierop D. The European Activation File EAF-4-Summary Documentation-, ECN-C-95-075/ ECN Report. – Petten, Netherlands. Decemb. 1995.
11. Ryabchikov A.I., Skuridin V.S., Nesterov E.A. et al. Obtaining molybdenum-99 in research reactor IR-T with using resonance neutrons //

- Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 2004. В 213. Р. 364–368.
12. Нестеров Е.А., Ларионова Л.А., Чибисов Е.В., Стасюк Е.С. Использование регенерированного молибдена-98 для производства генераторов технеция-99m // Известия ВУЗов, Физика, 2009. Т. 52, № 11/2. С. 368–372.
13. Henk van der Keur. Medical radioisotopes production without a nuclear reactor // J. Nuclear monitor. 2010. No. 710/711. P. 1–21.

**PROSPECTS FOR THE USE OF THE ACTIVATION OF MOLYBDENUM-99 FOR GENERATOR PRODUCTION OF TECHNETIUM-99M**

*V.S. Skuridin<sup>1</sup>, E.A. Nesterov<sup>1</sup>, E.S. Stasyuk<sup>1</sup>, V.D. Risovanyy<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> *Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia*

<sup>2</sup> *JSC Science and Innovations, Moscow, Russia*

The work deals with the methods and technologies used to produce molybdenum-99 (<sup>99</sup>Mo), which is used for the manufacture of <sup>99</sup>Mo/<sup>99m</sup>Tc generators. Presented are the results of research on the creation of a technology for the non-waste production of the activation <sup>99</sup>Mo. Based on irradiated in the reactor IRT-T enriched molybdenum-98 and the production of sorption generators technetium-99m. A comprehensive method for isolating molybdenum-98 from the cracks of life of generators and liquid technological wastes is proposed with the purpose of re-use in production of <sup>98</sup>Mo. The examined possibility of creation of environmentally friendly production of technetium-99m generators on medium-energy research nuclear reactors, widely widespread in the world.

Key words: *molibdenum-99, technetium-99m, generator, adsorption, radiopharmaceutical*

E-mail: [svs1946@rambler.ru](mailto:svs1946@rambler.ru)