

Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова

На правах рукописи

Васильев Александр Николаевич

ПОЛУЧЕНИЕ ^{225}Ac И ^{223}Ra ИЗ ОБЛУЧЕННОГО ПРОТОНАМИ
ПРИРОДНОГО ТОРИЯ

Специальности: 02.00.14 – радиохимия

02.00.09 – химия высоких энергий

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научные руководители:

д.х.н. Калмыков С.Н.

к.т.н. Ермолаев С.В.

Москва - 2016

“Oh, I’m dejected just to think of all the people who work and buzz and bumble about,
and of what it all leads to. I had a cousin once who studied trigonometry
until his whiskers drooped, and when he had learnt it all
a Groke came and ate him up.
When do we start?”

«*The Exploits of Moominpappa*»

Tove Jansson

Оглавление

I. Введение	5
II. Обзор литературы	10
1. Альфа-эмиттеры в терапии онкологических заболеваний	10
2. Свойства, получение и применение актиния-225	14
2.1 Актиний-225 для альфа-терапии	14
2.2 Получение и выделение актиния-225	17
2.3 Получение актиния-225 облучением природного тория протонами	20
2.4 Хроматографическое поведение актиния	27
3. Свойства, получение и применение радия-223	32
3.1 Радий-223 для альфа-терапии	32
3.2 Получение радия-223	35
3.3 Хроматографическое поведение радия	36
4. Отделение тория из кислых растворов	39
4.1 Жидкость-жидкостная экстракция	39
4.2 Ионообменная хроматография	43
4.3 Экстракционная хроматография	44
III. Экспериментальная часть	47
1. Реактивы и оборудование	47
2. Идентификация радионуклидов	51
3. Облучение и растворение ториевых мишеней	52
4. Отделение тория	54
5. Хроматографическое разделение продуктов облучения	58
6. Экстракция америция, актиния и РЗЭ каликсаренами	60
7. Выделение актиния-225 и радия-223 из облученной ториевой фольги в лабораторных условиях	60
8. Апробирование разработанной процедуры для выделения актиния-225 в горячей камере	62
9. Определение радиационной устойчивости сорбентов	63

10. Расчет погрешностей измерений.....	64
IV. Облучение и растворение тория.....	66
V. Отделение тория (IV)	70
1. Экстракция ТБФ.....	70
2. Экстракция ТОФО	76
3. Экстракция Д-2-ЭГФК	80
4. Хроматографическое удаление микроколичеств тория.....	82
VI. Хроматографическое выделение актиния-225	86
1. Экстракционная хроматография на сорбенте Ln Resin.....	86
2. Экстракционная хроматография на сорбенте TRU Resin	90
3. Экстракционная хроматография на сорбентах DGA Resin и MGA Resin	96
4. Экстракция каликс[4]аренами	103
5. Способ выделения актиния-225 и его апробация	106
VII. Выделение и очистка радия-223	111
1. Выделение радия-223 из элюата DGA Resin.....	111
1.1 Ионообменная хроматография на сорбенте Dowex 50x8	112
1.2 Экстракционная хроматография на сорбенте Sr Resin	121
2. Выделение радия-223 из органической фазы после экстракции тория.....	128
3. Совместное выделение радия-223 и актиния-225.....	134
4. Радиационная устойчивость используемых сорбентов	141
VIII. Выводы.....	143
Список обозначений и сокращений	144
IX. Литература	145
X. Приложение.....	157
Благодарности	163

I. Введение

Актуальность работы

Ядерная медицина, использующая радионуклиды для диагностических и терапевтических целей, в настоящее время развивается чрезвычайно интенсивно. Терапевтическое воздействие радионуклидов обусловлено деструктивным по отношению к раковым клеткам ионизирующим излучением. Альфа-эмиттеры, будучи доставленными к клеткам опухоли с использованием векторов адресной доставки (пептиды, моноклональные антитела, простые низкомолекулярные соединения, модульные нанотранспортеры и пр.), обеспечивают их разрушение при минимальном поражении окружающих органов. Их воздействие связано со свойствами α -излучения, которое по сравнению с бета-излучением имеет более высокую линейную передачу энергии (ЛПЭ) и короткий пробег в биологических тканях. Это позволяет адресно уничтожать опухоли в начальной стадии развития, микрометастазы после хирургически удаленных раковых образований, опухоли в виде тонких слоёв и мелкоклеточные новообразования.

Среди множества α -излучающих радионуклидов лишь немногие обладают свойствами, которые позволяют использовать их в ядерной медицине:

- период полураспада соотносится с фармакокинетикой вектора, осуществляющего адресную доставку (десять минут – единицы суток);
- возможность получения больших количеств (единицы – десятки Ки) радионуклида в химически, радиохимически и изотопно чистом состоянии;
- отсутствие интенсивного высокоэнергетического γ -излучения при распаде ядер;
- химические свойства радионуклида должны обеспечивать прочное биоконъюгирование с векторами адресной доставки.

Удовлетворяют перечисленным выше требованиям ^{225}Ac , ^{223}Ra и полученные из них посредством изотопных генераторов ^{213}Bi и ^{211}Pb , соответственно. Радиофармацевтические препараты (РФП) на основе пептидов, содержащих ^{213}Bi и ^{225}Ac , показывают свою эффективность в лечении таких онкологических заболеваний, как миелоидная лейкемия, лимфома, меланома, глиома и пр., однако существующие способы их получения в полной мере не могут удовлетворить растущий спрос.

На сегодняшний день ^{225}Ac в значимых количествах производится лишь в нескольких научных центрах мира – в Институте трансураниевых элементов (ЕС), Окридской Национальной Лаборатории (США) и в Физико-энергетическом институте им. А.И. Лейпунского (Россия). В этих организациях используют генератор $^{229}\text{Th}/^{225}\text{Ac}$. Совокупное количество производимого актиния составляет около 63 ГБк (1,7 Ки) в год, что достаточ-

но для лечения лишь 100-200 пациентов, а его рыночная стоимость оценивается в 1,5 млн \$/Ки [1]. Без создания новых эффективных способов наработки, количество производимого ^{225}Ac недостаточно для перехода от клинических испытаний к внедрению соответствующих РФП в клиническую практику.

Возможно получение ^{225}Ac путем облучения природного ^{232}Th протонами средних энергий. Ограничением данного метода является необходимость использования ускорителя протонов с энергией не менее 100 МэВ на входе в мишень. Удовлетворяющими этому требованию характеристиками, помимо линейного ускорителя в Институте Ядерных Исследований РАН, на базе которого выполнена настоящая работа, обладают лишь 3 ускорителя: в Букхейвенской национальной лаборатории (США), TRIUMF (Канада) и в Лос-Аламосе (США).

Высокое кумулятивное сечение образования ^{225}Ac делает этот способ производства радионуклида перспективным для получения больших (более 1 Ки одно за 10-дневное облучение) количеств ^{225}Ac . При этом необходима разработка химической технологии переработки высокоактивных мишеней с выделением химически и радиохимически чистых ^{225}Ac наряду с ^{223}Ra , который также образуется при облучении.

^{223}Ra в виде хлорида уже используют в составе препарата Xofigo (Bayer), разработанного норвежской компанией Algeta для терапии костных метастаз, различных форм рака костей, простаты и молочной железы. Обладая сходными с кальцием свойствами, радий замещает его в кальцийсодержащих тканях с аномально высокой скоростью роста. Существующий генераторный способ его получения из ^{227}Ac в настоящее время не удовлетворяет растущий спрос на данный радионуклид.

Предлагаемый в настоящей диссертационной работе способ одновременного получения больших количеств ^{225}Ac и ^{223}Ra должен способствовать преодолению разрыва между растущим рынком потребления данных перспективных радионуклидов и их ограниченным производством существующими методами.

Цель и задачи исследования

В облученной протонами ториевой мишени с помощью альфа- и гамма-спектрометрии обнаружено около 80 радионуклидов (30 химических элементов) – продуктов ядерных реакций скалывания и деления ядер тория. Поэтому для получения химически и радиохимически чистых ^{225}Ac и ^{223}Ra необходима разработка быстрых, технологичных и эффективных способов их выделения из облученных мишеней.

Целью настоящей работы явилось создание научных основ технологии эффективного выделения ^{225}Ac и ^{223}Ra из растворов сложного состава, содержащих продукты облучения тория протонами средних энергий.

Подобная технология должна отвечать следующим требованиям:

- Обеспечивать высокий выход целевых продуктов – ^{225}Ac и ^{223}Ra (не менее 80-85%);
- Получаемые препараты должны обладать высокой химической и радиохимической чистотой для их дальнейшего использования в радиофармацевтике;
- Периоды полураспада целевых радионуклидов (9,9 и 11,4 суток, соответственно) накладывают требования к экспрессности процедуры выделения;
- Особенности работы с высокоактивной мишенью (общая активность более 200 Ки), относящиеся к I классу, требуют проведения работ в условиях горячих камер с помощью копирующих манипуляторов. В соответствии с этим процедура выделения ^{225}Ac и ^{223}Ra должна быть масштабируемой для промышленных мишеней и, по возможности, включать минимальное число стадий.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Выбор оптимальных условий количественного отделения тория из растворов после растворения облученных мишеней;
2. Определение коэффициентов распределения (D_m) и удерживания (k') продуктов реакций скалывания и деления, образующихся в ториевой мишени под действием протонов с энергией 140-60 МэВ, на экстракционно-хроматографических смолах, а также емкостей этих смол по отношению к Th(IV);
3. Определение условий группового выделения фракций Ac(III)/PЗЭ(III) и Ra(II)/Ba(II) из растворов различного состава;
4. Получение радиохимически и химически чистых растворов ^{225}Ac и ^{223}Ra и апробирование разработанного в лабораторных условиях способа их выделения для облученных мишеней в условиях горячей камеры.

Научная новизна работы

Научная новизна работы заключается в следующих положениях, выносимых на защиту:

- получены значения обменной ёмкости по Th(IV) для экстракционно-хроматографических сорбентов на основе N,N,N',N'-тетра-н-октилдигликольамида (DGA Resin), хлорида трикаприлметиламмония (TEVA Resin), октилфенил-N,N-

диизобутилкарбамоилфосфин оксида в ТБФ (TRU Resin) и ди-2-(этилгексил)-фосфорной кислоты (Ln Resin) в статических и динамических условиях;

- получены значения коэффициентов удерживания Ac(III), La(III) и Ce(III) для экстракционно-хроматографических сорбентов на основе N,N,N',N'-тетра-н-октилдигликольамида (DGA Resin), Д-2-ЭГФК (Ln Resin), октилфенил-N,N-диизобутилкарбамоилфосфин оксида в ТБФ (TRU Resin) и N,N-ди-н-октилдигликольамидной кислоты (MGA Resin) при сорбции из азотнокислых, хлорнокислых и солянокислых растворов;
- впервые определены массовые коэффициенты распределения Ra(II), Ba(II), Ag(I), Cs(I), Te(IV), а также Sb и Ru в зависимости от концентрации хлорной и винной кислот при их совместном присутствии на катионообменном сорбенте Dowex 50x8, а также на сорбенте на основе 4,4'(5')-дитретбутилциклогексано-18-краун-6 эфира (Sr Resin) при сорбции из хлорнокислых растворов в статических условиях;
- показана радиационная стойкость используемых для разделения продуктов облучения экстракционно-хроматографических сорбентов на основе N,N,N',N'-тетра-н-октилдигликольамида (DGA Resin) и на основе 4,4'(5')-дитретбутилциклогексано-18-краун-6 эфира (Sr Resin);
- на основании полученных экспериментальных данных впервые разработан способ одновременного выделения ^{225}Ac и ^{223}Ra из облученного протонами средних энергий природного тория. Определены выходы, химическая и радиохимическая чистота целевых продуктов облучения.

Практическая значимость работы

Полученные в рамках настоящей работы значения коэффициентов распределения тория и продуктов его облучения при их разделении методом жидкость-жидкостной экстракции, их коэффициентов удерживания на ряде сорбентов в статических и динамических условиях могут быть использованы в аналитической химии и химической технологии, в широком спектре работ, связанных с концентрированием и выделением данных элементов.

Разработанная процедура одновременного получения ^{225}Ac и ^{223}Ra была апробирована в Научно-исследовательском физико-химическом институте им. Л.Я. Карпова для выделения данных радионуклидов из массивной облученной мишени.

Апробация работы

Результаты настоящей работы доложены на следующих конференциях:

- Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2010», «Ломоносов-2011», «Ломоносов-2012», «Ломоносов-2013» (Москва, Россия);
- VII Российской конференции по радиохимии «Радиохимия-2012» (Дмитровград, Россия, 2012);
- 7-th European summer school on supramolecular, intermolecular, interaggregate interactions and separation chemistry (Москва, Россия, 2012);
- Первой Российской конференции по медицинской химии (MedChem Russia) с международным участием (Москва, Россия, 2013);
- The First Russian-Nordic Symposium on Radiochemistry “RNSR-2013” (Москва, Россия, 2013);
- APSORC13, 5-th Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry, (Канадзава, Япония, 2013);
- 4-th International Nuclear Chemistry Congress (San Paulo, Brazil, 2014);
- 9th Symposium on Targeted Alpha Therapy, (Варшава, Польша, 2015);
- VIII Всероссийской конференции по радиохимии «Радиохимия-2015» (Железногорск, Россия, 2015);
- X Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия – 2015» (Москва, Россия, 2015).

Публикации

По материалам диссертации опубликованы 4 статьи в международных журналах, которые входят в перечень рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК, и 15 тезисов докладов.

II. Обзор литературы

1. Альфа-эмиттеры в терапии онкологических заболеваний

Применение радионуклидов для терапии онкологических заболеваний, связано с биологическим действием ионизирующего излучения. Радиационное поражение раковых клеток может быть обеспечено внешним облучением организма, и данный подход можно назвать классическим. Наиболее используемый для этого радионуклид – ^{60}Co , на основе которого изготавливается т.н. «гамма-скальпель». Множество отдельных источников γ -излучения фокусируют так, чтобы обеспечить максимальное воздействие на злокачественную опухоль. Применение данного метода ограничено размерами опухоли - возможно проводить лечение лишь относительно крупных новообразований (> 3 мм).

Второй подход состоит во введении источников излучения в организм. В этом случае ключевой вопрос связан с поиском способа доставки радионуклида к раковым клеткам, при котором окружающие здоровые ткани получают минимальное повреждение.

Вид терапии, в котором закрытый микроисточник вводится внутрь поражённого органа в виде микрокапсул, называют брахитерапией. Преимущество метода заключается в возможности подведения максимальных доз облучения непосредственно в зону локализации опухоли при минимальном воздействии излучения на критические органы и смежные ткани. Этот метод широко используют в лечении опухолей шейки матки, предстательной железы, пищевода, прямой кишки, языка и др. Он может рассматриваться как одна из разновидностей тканевой хирургии. Чаще всего используют бета-излучающие нуклиды с длиной пробега бета-излучения в ткани до 1 см. По аналогии данный подход можно называть «бета-скальпелем» [2].

Если цель терапии состоит в разрушении одиночных клеток или небольших групп клеток (лейкемия, микрометастазы, остаточные клетки после хирургического вмешательства), то необходимо использовать излучение с более коротким пробегом и высокой ЛПЭ – α -излучение (« α -скальпель»). Носителем в данном случае могут служить биоспецифические молекулярные метки, которые конъюгируются с определенными местами опухолевых клеток. Носитель (или вектор) радионуклида должен обладать способностью быстро и избирательно накапливаться в облучаемой ткани. Это особенно важно в случае терапии малых рассеянных скоплений раковых клеток. Также носитель должен быть радиационно-стойким и сохранять свои свойства, по крайней мере, на период облучения, для того, чтобы избежать попадания α -излучателя в здоровые ткани. Наиболее перспективными носителями на данный момент представляются моноклональные антитела (МКАТ), терапевтический эффект которых исследован при применении с β -излучателями. Помимо МКАТ, в качестве носителей рассматриваются другие структуры, такие как пептиды, коллоиды, ге-

ли, осадки и пасты, иммуноглобулин, низкомолекулярный протеин металлотионин и др. [3]

Для конъюгирования радионуклида с молекулой-носителем в общем случае, если речь идет о радионуклиде, представляющим собой катион металла, необходимо промежуточное органическое соединение-хелатор (рис.1). Выбор подходящего хелатирующего агента является важной задачей при разработке РФП. Хелатирующее соединение должно прочно связывать радионуклид с носителем, давать высокий выход мечения, а сам процесс мечения должен занимать минимум времени, что важно в работе с короткоживущими радионуклидами. В качестве хелатирующих агентов чаще всего применяются комплексообразователи, такие как диэтилтриаминпентауксусная кислота (ДТПА), 1,4,7,10-тетраазоциклододекан-N,N',N'',N'''-тетрауксусная кислота (ДОТА) и их производные.

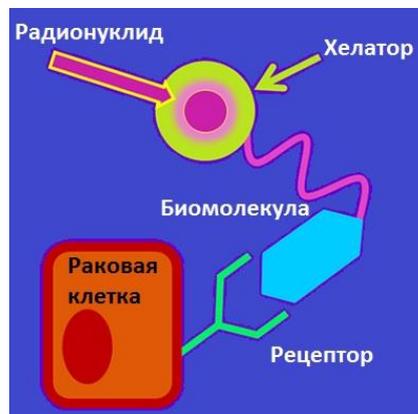


Рис. 1. Схема действия радиофармпрепарата на раковую клетку.

Некоторые радионуклиды способны накапливаться в определенных органах без участия носителей. Так, например, изотопы Ra и ряда тяжелых металлов избирательно накапливаются в костях, At и I концентрируются в щитовидной железе, Rb – в сердечной мышце и т.д. Подобное поведение радионуклидов позволяет использовать их в простой химической форме.

Эффективность использования α -эмиттеров обусловлена свойствами α -частиц – прежде всего высокой ЛПЭ, что определяет их высокую цитотоксичность, которая в 5-100 раз выше, чем у β -частиц. Например, средняя ЛПЭ α -излучения ^{213}Bi и ^{211}At составляет 80 и 97 кэВ/мкм, в то время как у β -излучения ^{90}Y она равна 0,2 кэВ/мкм [4]. Пробег α -частиц в биологической среде составляет 50-100 мкм и лежит в пределах нескольких диаметров клетки. Расстояние между актами ионизации среды сопоставимо с расстоянием между цепочками ДНК. Это позволяет избирательно уничтожать раковые клетки, не повреждая здоровые ткани. Пробег β -частицы в клеточной среде лежит в пределах одного сантиметра. В результате применение β -излучателей приводит к нежелательному облучению здо-

ровых клеток, расположенных рядом с опухолью. Сравнение пробега α - и β -частиц представлено на рис. 2 [5].

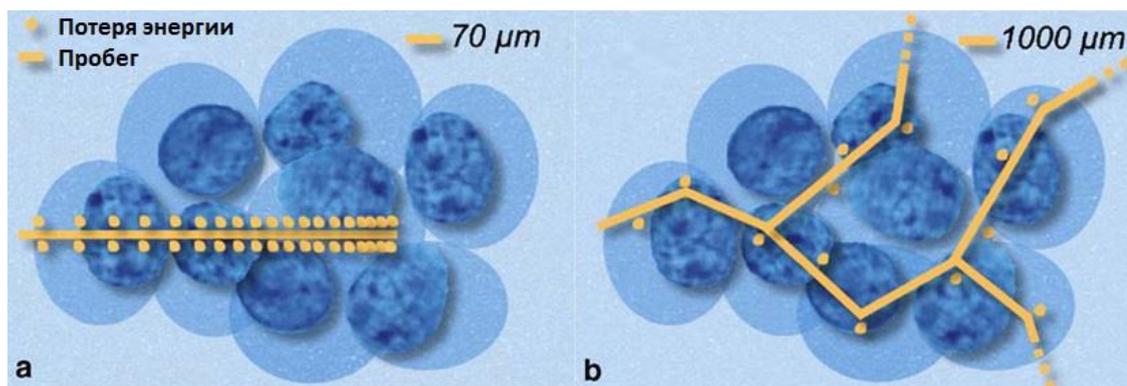


Рис. 2. Траектории движения и пробега α - (a) и β -частиц (b) в биологической среде [5].

Для обеспечения большей цитотоксичности целесообразно обеспечить доставку α -эмиттера в ядра клеток-мишеней. Вычисления показали, что примерно два α -распада ^{213}Bi внутри клетки лейкемии вызывают ее апоптоз с вероятностью 50% [6]. Таким образом, распадов нескольких ядер α -излучающего радионуклида внутри раковой клетки достаточно для ее полного уничтожения.

Короткий пробег α -частиц в биологической ткани даёт возможность уничтожения опухолей в начальной стадии развития, микрометастаз от предварительно удаленных раковых образований и опухолей в виде тонких слоёв. В работе [6] указывается, что α -излучающие радионуклиды могут использоваться даже в борьбе с такими вирусными заболеваниями, как ВИЧ на стадии заражения небольшого числа клеток.

Выбор α -излучающих нуклидов для применения в ядерной медицине определяется большим числом требований [3, 6-8], основные из которых приведены ниже:

- В процессе распада радионуклид не должен излучать γ -квантов с высокой энергией, повышающих дозовую нагрузку на медицинский персонал, а энергия возможного β -излучения должна быть минимальной. Оптимальным является наличие γ -излучения с низкой энергией для мониторинга распределения радионуклида в организме и дозиметрических измерений методом ОФЭКТ;
- Выход α -частиц на распад должен быть максимальным, что минимизирует побочное излучение;
- Период полураспада с одной стороны ограничен проведением операций выделения и всех необходимых процедур мечения и введения в организм, а с другой - допустимым для проведения лечения пациента уровнем токсичности;

- Все дочерние продукты распада радионуклида должны также удовлетворять вышеуказанным требованиям;
- Радионуклид должен быть химически пригоден для молекулярного мечения, иметь прочную связь с молекулой-носителем;
- Должна быть обеспечена возможность доставки радионуклида с места производства и получения в онкологические центры.

В настоящее время известно около 100 радионуклидов (преимущественно тяжёлых элементов с зарядом ядра $Z \geq 82$), которые распадаются с излучением α -частиц. Среди множества α -излучающих радионуклидов лишь немногие удовлетворяют описанным выше требованиям (Табл. 1) [3-7].

Результаты первого клинического исследования по таргетной α -терапии были опубликованы в 1999 году, первый пациент был пролечен уже в 1995 г. [9]. Список диагнозов, для которых потенциально может использоваться радиотерапия, постоянно растет. В него входят различные виды лейкемии, меланома, менингит, метастазы после хирургического удаления раковых опухолей, вирусы-разрушители иммунной системы, ревматоидный артрит и многие другие. Для большинства РФП с α -эмиттерами проведены лишь доклинические испытания на животных, однако некоторые, такие как препараты, содержащие ^{223}Ra и ^{213}Bi , проходят клинические испытания или уже используются для лечения пациентов.

Таблица 1. Наиболее перспективные для адресной доставки α -эмиттеры, используемые в радиотерапии

	^{211}At	^{225}Ac	^{223}Ra	^{213}Bi	^{212}Bi
$T_{1/2}$	7,2 ч	9,9 д	11,4 д	46,5 мин	60,5 мин
Основной способ получения	на циклотроне $E_{\alpha} \approx 28$ МэВ $^{209}\text{Bi}(\alpha, 2n)$ ^{211}At [10]	из продуктов распада ^{233}U	генератор $^{227}\text{Ac}/^{223}\text{Ra}$	генератор $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ в т.ч. in vivo	генераторы $^{212}\text{Pb}/^{212}\text{Bi}$ или $^{224}\text{Ra}/^{212}\text{Bi}$
Особенности использования и ограничения	оптимальный период полураспада	генератор ^{213}Bi , миграция дочернего ^{221}Fr	используется в виде хлорида, генератор ^{211}Pb , эффективен для костных новообразований	малый период полураспада	малый период полураспада; жесткое γ -излучение ^{208}Tl (2,6 МэВ)
Клинические данные	^{211}At -ch81C6 – злокач. опухоль мозга ^{211}At -MX35F(ab') ₂ – рецидивная карцинома яичника, стадия I [11]	^{225}Ac -linitizumab - проводится стадия I и II миелоидной лейкемии [12]	успешно стадия III костных метастаз рака простаты и стадия II рака груди [13]	стадии I и II лейкемии, лимфома, зл. меланома, глиома [14-16], успешно стадия I глиобластомы [17]	доклинические испытания на животных [18]

2. Свойства, получение и применение актиния-225

2.1 Актиний-225 для альфа-терапии

^{225}Ac в результате цепочки последовательных распадов испускает четыре α -частицы и две β -частицы, превращаясь в стабильный ^{209}Bi .



Результаты исследования биораспределения, микродозиметрии и радиотоксичности комплексов ^{225}Ac с низкомолекулярными лигандами (такими как нитрилотриуксусная, гидроксипропилендиаминтриуксусная, α -оксиизомасляная и этилендиаминтетраметилефосфоновая кислоты) свидетельствуют о снижении его концентрации в печени по сравнению со свободным ^{225}Ac и потери радионуклида за счет естественного выведения [19]. Два обширных исследования биораспределения и токсичности комплексов ^{225}Ac с широким спектром хелатирующих агентов (ДТПА, ДОТА, ЭДТА и их производные) опубликованы в 1999 году [20, 21]. В этих работах показано, что накопление комплексов в печени увеличивалось с понижением устойчивости комплексов (ДТПА > ЭДТА > ацетат).

Исследования биокинетики поведения МКАТ, меченых ^{225}Ac , *in vitro* продемонстрировали сравнительно низкую стабильность доступных комплексов хелатирующих агентов (ДТПА и 1,4,7,10,13,16-гаксаазациклогексадекан-1,4,7,10,13,16-гексауксусная кислота (НЕНА)) и выявили необходимость поиска новых соединений, которые обеспечили бы повышение стабильности связи актиния в меченых МКАТ [22].

Первое *in vivo* испытание на мышах проведено для РФП [^{225}Ac]НЕНА-201В, где в качестве хелатора использована НЕНА [23]. При этом концентрация актиния в легочной опухоли на 3 порядка превосходила его содержание в других тканях. Несмотря на то, что наблюдался положительный эффект лечения, недостаточная стабильность связи актиния в меченом МКАТ, а также возможность миграции дочернего ^{221}Fr с места локализации опухоли за счет эффекта отдачи, остались существенными недостатками этого РФП.

Предложены различные альтернативные методы, позволяющие предотвратить миграцию ^{221}Fr и ^{213}Bi . Например, производное ДОТА 2-(4-изотиоцианобензил)-1,4,7,10-тетраазациклододекан-1,4,7,10-тетрауксусная кислота после распада актиния образует комплекс с дочерним ^{213}Bi [24], а блок-сополимерные полимерсомы, используемые в качестве нано-носителей, удерживают внутри себя продукты распада актиния [25].

Фармакокинетические, дозиметрические и токсикологические исследования РФП на основе человеческих антител ^{225}Ac -HuM195 проводились на приматах [26]. Предварительно была исследована цитотоксичность данного РФП по отношению к клеткам миелодисплазии. На основании полученных результатов была проведена I стадия клинических испытаний в онкологическом центре Слоан-Кеттеринга. Основная цель испытаний – определение безопасности препарата и максимальной переносимой дозы [18]. В настоящее время опубликованы успешные результаты лечения 12 пациентов РФП (^{225}Ac)-*l*intuzumab [27].

Несмотря на высокий потенциал ^{225}Ac для радиотерапии, главное его применение состоит в использовании в качестве материнского радионуклида в $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ генераторах.

На настоящий момент в силу своих ядерно-физических и химических характеристик ^{213}Bi рассматривается как один из наиболее перспективных α -излучающих радионуклидов для радиоиммунотерапии [28].

С использованием ^{213}Bi проведены *in vitro* опыты по воздействию меченного радионуклидом МКАТ на клетки эпидермоидной опухоли человека, рака ободочной и прямой кишки, поджелудочной железы и др. [29]. Указано, что ^{213}Bi может применяться также для удаления одноклеточных опухолей, таких как лейкемия.

Еще в 1997г. были опубликованы первые результаты успешного испытания МКАТ, меченных ^{213}Bi *in vivo* [30]. Терапии подвергались микрометастазы кровеносных сосудов лёгких у лабораторных мышей. РФП [^{213}Bi]-СНХ-А-ДТРА-CD-45, где в качестве хелатора использовано производное ДТПА, был успешно испытан на собаках для уничтожения гематопозитических клеток [31]. В виде шести инъекций вводилась суммарная активность 2,4 ГБк (65 мКи).

Существенный недостаток ^{213}Bi - его малый период полураспада. Несмотря на это, он стал одним из первых α -излучателей, с которым были проведены успешные терапевтические испытания на пациентах [32]. В этой работе для хелатирования также использовали производное ДТПА. Радиофармпрепарат [^{213}Bi]-СНХ-А-ДТРА-НuM195 благодаря гуманизированным антителам НuM195 специфичен к миелоидной лейкемии человека. При внутривенном введении общей активности в 0,6-1,6 ГБк (16-43 мКи) каждому из девяти пациентов в течение 3-4 суток по 3-6 инъекций достигался необходимый терапевтический эффект и не наблюдалось значительной токсичности.

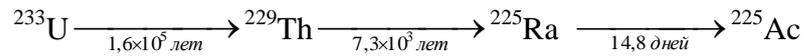
Проведены клинические испытания моноклональных антител 9.2.27 к ассоциированному с меланомой хондроитинсульфат протеогликану (MCSP), несущих ^{213}Bi , для лечения меланомы и глиобластомы [33].

В 2015г. опубликованы результаты первых клинических испытаний РФП на основе низкомолекулярного пептида SP, меченного ^{213}Bi через ДОТА для лечения глиобластомы (GBM) [17]. Пациентам вводили 1-7 доз по 2 ГБк ^{213}Bi -SP. Испытания показали увеличение выживаемости пациентов и безопасность данного РФП.

^{213}Bi (получаемый из ^{225}Ac генераторным методом) клинически доказал свою эффективность и безопасность для лечения некоторых типов рака, в то время как ^{225}Ac , хотя и отстает по количеству данных, имеет более высокий потенциал. Это можно продемонстрировать тем фактом, что по результатам доклинических испытаний при одинаковой эффективности необходима примерно в 1000 раз меньшая активность ^{225}Ac (по сравнению с ^{213}Bi) [24].

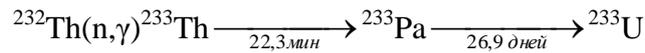
2.2 Получение и выделение актиния-225

Обычно ^{225}Ac получают из продуктов распада выдержанного ^{233}U по схеме:



Возможность наработки больших количеств ^{225}Ac ограничивается труднодоступностью исходного ^{233}U , а также большим периодом полураспада дочернего ^{229}Th . Обращение с ^{233}U ограничено требованиями нераспространения делящихся материалов.

Имеющиеся в наличии запасы ^{233}U были получены облучением природного ^{232}Th тепловыми нейтронами в реакторе:



В результате побочной реакции $^{232}\text{Th}(n, 2n) ^{231}\text{Th}$ происходит накопление химически неотделимой примеси ^{232}U . Так, по данным отчета [34], Соединенные Штаты располагают запасом в 628 кг ^{233}U относительно высокой изотопной чистоты, при этом примесь ^{232}U составляет менее 15 кг. Приблизительно таким же запасом располагает и Россия. Большая часть упомянутого урана находится в смеси с природным торием. Для медицинского использования необходимо отделить торий, а очищенный уран должен быть выдержан в течение десятилетий для накопления ^{229}Th .

В 1 кг ^{233}U , выдержанного в течение 30 лет, накапливается около 120 мг ^{229}Th . В свою очередь, из 1 г ^{229}Th можно ежемесячно получать около 3,7 ГБк (100 мКи) ^{225}Ac . Для выделения ^{229}Th выдержанный ^{233}U растворяют в азотной кислоте, полученный раствор пропускают через колонку с анионообменной смолой, в результате чего торий и частично уран остаются на сорбенте. При промывании колонки крепкой азотной кислотой уран полностью десорбируется, затем торий элюируется 0,1 М раствором HNO_3 . После отделения тория уран осаждают в виде оксида, и через необходимое для накопления ^{229}Th время процесс может быть повторен [34]. Полученный таким образом торий выдерживают для накопления ^{225}Ac .

Сам препарат ^{229}Th , из которого непосредственно выделяют ^{225}Ac , может быть также получен из ^{230}Th ($T_{1/2} = 75400$ лет) при облучении быстрыми нейтронами или фотонами тормозного излучения [35]. В первом случае используется реакция $^{230}\text{Th}(n, 2n) ^{229}\text{Th}$. В работе [36] приведена оценка сечения данной реакции (около 1,09 барн при $E_n = 12$ МэВ). Облучение фотонами тормозного излучения инициирует реакцию $^{230}\text{Th}(\gamma, n) ^{229}\text{Th}$. При использовании электронного ускорителя с током 1 мА и энергией 11,5 МэВ можно получить до 1,1 ГБк (30 мКи) продукта при облучении 1 г ^{230}Th (сечение реакции около 130 мбарн) [35]. Исходный ^{230}Th - член радиоактивного ряда ^{238}U , его содержание в природном уране

– около 20 г на 1000 кг урана, что делает этот материал также труднодоступным. В урановой промышленности не рассматривались технологии выделения ^{230}Th .

^{229}Th можно получить при облучении ^{228}Ra нейтронами, который, в свою очередь, является продуктом распада природного тория. Содержание ^{228}Ra составляет несколько миллиграмм на 1000 кг ^{232}Th [35]. ^{228}Ra может быть регенерирован после выделения продуктов облучения и снова использоваться для получения ^{229}Th .

^{225}Ac также образуется по реакции $^{238}\text{U}(p, 4p10n)^{225}\text{Ac}$ при облучении протонами мишеней из U_3O_8 [19, 37-38], карбида UC [39] или металлического урана [40]. В работе [40] измерены сечения реакций образования продуктов облучения металлической урановой мишени протонами с энергией 100-340 МэВ. Сечение реакции образования ^{225}Ac при 340 МэВ составило $0,62 \pm 0,13$ мбарн, в то время как более высокие сечения образования имеют другие изотопы актиния, а также изотопы тория, радия и протактиния.

Бейер и др. [39] облучали мишень из оксида урана протонами с энергией 650 МэВ. Мишень растворяли в 5 М азотной кислоте, уран сорбировали на анионообменной колонке с сорбентом Dowex 1x8. Фракцию, содержащую радий, отделяли соосаждением с сульфатом бария, затем, после растворения, из нее выделяли накапливающийся дочерний ^{225}Ac соосаждением с $\text{Lu}(\text{OH})_3$ и доочищали от лантанидов на колонке, заполненной катионообменной смолой Aminex A5. Градиентное элюирование проводили α -гидроксиизобутановой кислотой при pH 5. Описанная трудоемкая процедура позволила выделить около 6,3 МБк (0,17 мКи) ^{225}Ac при облучении 27 г мишени в течение 22 часов током 1,5-2 мкА.

Облучение металлического тория протонами с высокой энергией также ведет к образованию ^{225}Ac , более подробно оно рассмотрено в соответствующем разделе настоящей работы (II.2.3).

^{225}Ac образуется при облучении ^{232}Th и ^{238}U тяжелыми ионами, например ^{22}Ne или ^{14}N , однако сечения образования актиния по таким реакциям малы [41], что не позволяет использовать их для наработки больших количеств ^{225}Ac .

Другой путь получения ^{225}Ac - из мишеней ^{226}Ra при их облучении быстрыми [42] или тепловыми [10] нейтронами, фотонами тормозного излучения [43-46], ускоренными протонами и другими заряженными частицами [47-48].

В результате облучения мишени из ^{226}Ra нейтронами в зависимости от потока, энергии и продолжительности облучения образуется смесь ^{227}Ac , ^{228}Th и ^{229}Th [48]. Основываясь на оценке, приведенной в работе [42], при облучении потоком нейтронов с энергией 20 МэВ и последующем выдерживании мишени для полного распада ^{227}Ra ($T_{1/2} = 42,2$ мин) в ^{227}Ac , можно, помимо ^{225}Ac (из ^{229}Th), получить чистый по изотопному составу

^{223}Ra (из ^{227}Ac). Выделение ^{229}Th из полученной смеси можно осуществить на колонке, заполненной фосфатом титана [49].

Помимо этого, ^{229}Th может быть получен облучением ^{226}Ra тепловыми нейтронами. Образование ^{229}Th протекает через захват трех нейтронов и два последовательных β -распада. Выход продукта при облучении мишени в течение 24 суток составляет около 55,5 МБк (1,5 мКи) на 1 г радия при потоке нейтронов $1 \cdot 10^{15}$ нейтронов/с·см² [10].

Под действием фотонов тормозного излучения на ^{226}Ra возможно протекание фотоядерной реакции $^{226}\text{Ra}(\gamma, n)^{225}\text{Ra}$. ^{225}Ra в свою очередь распадается с образованием ^{225}Ac . В патенте [50] предлагается проводить облучение на линейном ускорителе электронов с энергией 20-25 МэВ. Радиевую мишень заключают в толстостенный герметичный вольфрамовый контейнер, в котором вольфрам выполняет роль е-фотонного конвертера. При этом, облучая 1 г ^{226}Ra в течение 20-ти суток с интенсивностью тока 500 мкА, удастся получить примерно 23,3 ГБк (630 мКи) ^{225}Ra . В этой же работе указано, что максимальное сечение данной реакции соответствует энергии электронов, инициирующих тормозное фотонное излучение, ≈ 12 МэВ и составляет около 200 мбарн. В работе [46] описана процедура выделения химически чистого продукта. Облученную мишень растворяли в 9 М HCl, затем раствор упаривали, остаток растворяли в 0,1 М HCl и раствор переносили на колонку с сорбентом Dowex 50x8. Al(III), Fe(II), Mg(II), Ra(II), Pa(V), Po(II), Pb(II) и Bi(III) элюировали 9 М HClO₄, затем Ac(III) десорбировали 5 М HNO₃. Рассчитано, что проводя облучение 1 г ^{226}Ra на микротроне МТ-25 в течение 100 ч при токе 25 мкА, можно получить 1,4 ГБк (38 мКи) ^{225}Ac . В случае облучения на линейном ускорителе в течение 6,25 суток током 500 мкА, выход продукта составит 37 Гб (1 Ки). Нежелательной побочной реакцией является инициируемое нейтронами образование ^{227}Ac по реакции $^{226}\text{Ra}(n, \gamma)^{227}\text{Ac}$. Нейтроны, в свою очередь, образуются при взаимодействии электронов и γ -квантов с материалом мишени.

Под воздействием протонов возможно протекание реакции $^{226}\text{Ra}(p, 2n)^{225}\text{Ac}$. При облучении протонами с энергией 30 МэВ из 1г ^{226}Ra может быть произведено около 40 кБк ^{225}Ac [48]. При данной энергии протонов около 80% радия участвует в реакции деления. Чтобы избежать этой реакции, энергию протонов снижают до 15-16 МэВ. В работе [51] проводили облучение протонами с энергией 8,8-28 МэВ. Определено, что максимальное сечение – около 700 мбарн реакции образования актиния соответствует энергии протонов около 15 МэВ. При облучении 30 мг ^{226}Ra 16 МэВ протонами в течение 45,3 часов током 50 мкА было получено около 0,5 ГБк (13,1 мКи) ^{225}Ac . Авторы предлагают способ выделения продукта, который включает в себя две последовательные экстракционно-хроматографические стадии. Полученный при растворении мишени раствор выпаривали,

остаток растворяли в 0,01 М НСl и загружали на колонку на основе Д-2-ЭГФК (Ln Resin). Радий элюировали 0,1 М НСl, а актиний десорбировали 2 М НСl и доочищали на колонке, содержащей 4,4'(5')-ди-трет-бу-тилциклогексано-18-краун-6 (Sr-resin). Отделенный радий использовали для регенерации мишени. Необходимо отметить также образование короткоживущих изотопов актиния – ^{224}Ac ($T_{1/2} = 2,9$ ч) и ^{226}Ac ($T_{1/2} = 1,23$ д). Их содержание на ЕОВ (окончание облучения) составляет 50,3 МБк (1,36 мКи) и 10 МБк (0,27 мКи) на 37 МБк (1 мКи) ^{225}Ac , соответственно [47]. Выдерживание облученной мишени для их распада приводит к нежелательным потерям продукта.

Ранее [52] была предложена одноколоночная процедура выделения актиния из облученной протонами радиевой мишени. Раствор мишени в 0,5 М НСl загружали на катионообменную колонку с Dowex 50x8, которую затем промывали 2 М НСl. ^{226}Ra десорбировали раствором 2 М HNO_3 , а актиний – 4 М HNO_3 . Продукт, полученный таким образом, не обладает достаточной химической и радиохимической чистотой для терапевтического применения, однако может быть использован для последующего выделения дочернего ^{213}Bi .

Реакция $^{226}\text{Ra}(d, 3n)^{225}\text{Ac}$ имеет более высокое сечение, чем обсуждаемая выше $^{226}\text{Ra}(p, 2n)^{225}\text{Ac}$, - 880 мбарн [53]. Однако, в тех же условиях выход других изотопов актиния относительно ^{225}Ac выше: активности ^{224}Ac и ^{226}Ac на ЕОВ составляют 130 МБк (3,5 мКи) и 70 МБк (1,9 мКи) на 37 МБк (1 мКи) ^{225}Ac , соответственно. Также образуется незначительное количество долгоживущего ^{227}Ac ($2,4 \cdot 10^{-4}$ мКи на 1 мКи ^{225}Ac).

Производство актиния облучением мишеней из ^{226}Ra имеет ряд недостатков. Исходный ^{226}Ra является труднодоступным материалом. Кроме того, радиевые мишени относительно большой массы высокоактивны и опасны ввиду эманирования дочернего ^{222}Rn , что делает их широкое применение крайне проблематичным, в особенности в тех случаях, когда требуется регенерация радия из облученных мишеней.

2.3 Получение актиния-225 облучением природного тория протонами

Альтернативный способ получения ^{225}Ac основан на облучении протонами средних и высоких энергий природного тория. Он имеет ряд преимуществ:

- Высокий выход продукта, теоретически за одно облучение можно получать несколько кюри ^{225}Ac ;
- Наряду с актинием, в результате облучения образуется другой используемый в медицине α -эмиттер ^{223}Ra ;
- Для облучения используют низкоактивную мишень из природного ^{232}Th ;
- Не требуется регенерация материала мишени;
- Отсутствует эманация изотопов радона (в отличие от мишени из ^{226}Ra).

2.3.1 Сечения образования ^{225}Ac и ^{223}Ra

Облучение ^{232}Th протонами средних энергий изучено еще в середине 1950-х годов. В работе [40] показано, что происходит два конкурирующих процесса – реакции скалывания и деления. Измеренные сечения для протонов с энергией 340 МэВ составляют 0,37 и 0,80 барн, соответственно. В этой работе определены кумулятивные сечения реакций образования некоторых продуктов облучения для $E_p = 340$ МэВ: $\sigma(^{225}\text{Ra}) = 2,1 \pm 0,5$ мбарн, $\sigma(^{223}\text{Ra}) = 6,7 \pm 1,4$ мбарн, $\sigma(^{227}\text{Th}) = 22 \pm 5$ мбарн, $\sigma(^{225}\text{Ac}) = 14 \pm 3$ мбарн, $\sigma(^{227}\text{Ac}) = 14 \pm 0,8$ мбарн.

В начале 1960-х годов французскими исследователями [54-55] были экспериментально определены сечения образования изотопов радия $\sigma(^{225}\text{Ra}) = 2,4 \pm 0,5$ мбарн, $\sigma(^{223}\text{Ra}) = 2,1 \pm 0,3$ мбарн, протактиния $\sigma(^{229}\text{Pa}) = 5 \pm 1,5$ мбарн, тория $\sigma(^{227}\text{Th}) = 34 \pm 4$ мбарн, $\sigma(^{225}\text{Th}) = 18 \pm 3$ мбарн и актиния $\sigma(^{225}\text{Ac}) = 14 \pm 2$ мбарн, $\sigma(^{227}\text{Ac}) = 14 \pm 2$ мбарн при энергии протонов 150 МэВ. Для энергии протонов 82 МэВ определены сечения образования $\sigma(^{225}\text{Ac}) = 2,6 \pm 3$ мбарн. В работе [56] исследованы сечения прямого образования изотопов актиния для протонов с энергиями 30-120 МэВ. Показано, что в данном диапазоне энергий выход всех изотопов актиния ($A = 224-228$) возрастает с увеличением энергии протонов. Так, для $E_p = 51$ МэВ $\sigma(^{225}\text{Ac}) = 2,5 \pm 0,4$ мбарн, а для $E_p = 115$ МэВ $\sigma(^{225}\text{Ac}) = 5,8 \pm 0,9$ мбарн.

В недавних работах [57-59] измерены сечения реакций, приводящих к образованию ^{225}Ac , ^{227}Ac , ^{223}Ra при облучении мишени из природного тория протонами с энергией 21-141 МэВ. В работе [58] показано, что основной канал образования ^{223}Ra в данном диапазоне энергий - распад ^{227}Th . Образование ^{227}Th происходит по двум реакциям: $^{232}\text{Th} (p, p5n) ^{227}\text{Th}$ и $^{232}\text{Th} (p, 6n) ^{227}\text{Pa} (38 \text{ min}, \text{EC}, 15\%) \rightarrow ^{227}\text{Th}$. На рис. 3 схематично показаны основные каналы образования ^{227}Th , из которого накапливается ^{223}Ra , и основной примеси – ^{224}Ra . В статьях [60] и [59] оценена вероятность прямого образования ^{223}Ra , для энергии ниже 140 МэВ она не превышает 5% от кумулятивного сечения образования ^{223}Ra .

^{226}Pa 1.8 min	^{227}Pa 38.3 min	^{228}Pa 22 h	^{229}Pa 1.5 d	^{230}Pa 17.4 d	^{231}Pa 32800 y	^{232}Pa 1.3 d	$^{233}\text{Pa}^*$
^{225}Th 8.7 min	^{226}Th 30.6 min	^{227}Th 18.7 d	^{228}Th 1.91 y	^{229}Th 7880 y	^{230}Th 75400 y	^{231}Th 1.06 d	^{232}Th 1.41E+10 y
^{224}Ac 2.9 h	^{225}Ac 10 d	^{226}Ac 1.23 d	^{227}Ac 21.8 y	^{228}Ac 6.14 h	^{229}Ac 1.04 h	^{230}Ac 2.03 min	^{231}Ac 7.5 min
^{223}Ra 11.4 d	^{224}Ra 3.66 d	^{225}Ra 14.9 d	^{226}Ra 1600 y	^{227}Ra 42.2 min	^{228}Ra 5.75 y	^{229}Ra 4 min	^{230}Ra 1.55 h

Рис. 3. Реакции на ядрах ^{232}Th под действием протонов, приводящие к образованию ^{223}Ra и ^{224}Ra .

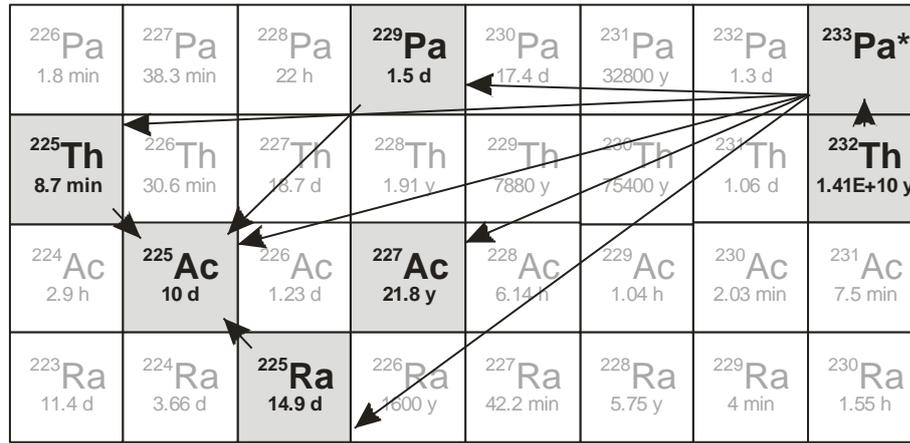


Рис. 4. Реакции на ядрах ^{232}Th под действием протонов, приводящие к образованию ^{225}Ac и ^{227}Ac .

При энергиях до 200 МэВ ^{225}Ac может образовываться по нескольким каналам (рис. 4), причем при энергии более 100 МэВ прямая ядерная реакция $^{232}\text{Th}(p, x)^{225}\text{Ac}$ вносит основной вклад в образование ^{225}Ac .

Исходя из полученных сечений, был рассчитан кумулятивный выход ^{225}Ac в толстых ториевых мишенях (рис. 5). Вайднер и др. [59] экспериментально установили сечения образования ^{225}Ac , ^{223}Ra и ^{227}Th при облучении протонами с энергией 800 МэВ: $14,8 \pm 1,1$, $5,3 \pm 0,6$ и $12,7 \pm 0,7$ мбарн, соответственно. Из этого следует, что при высоких энергиях существенно возрастает вклад радия, образующегося по прямой реакции скалывания, а также увеличивается вклад долгоживущего радия ^{225}Ra ($T_{1/2} = 14,9$ сут) (около 0,5 мбарн при 60-140 МэВ и $3,3 \pm 0,4$ при 800 МэВ).

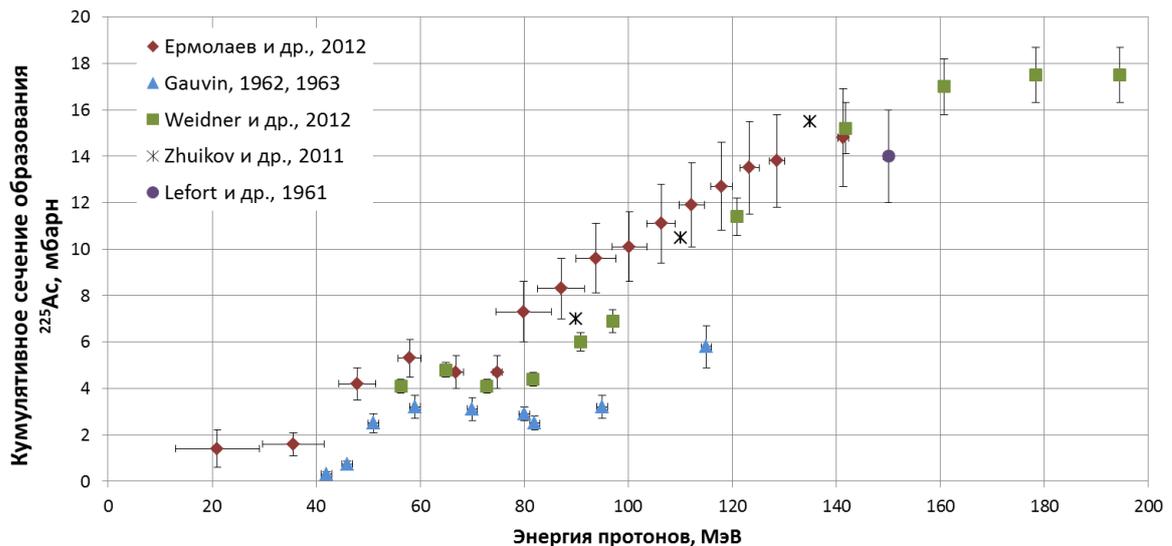


Рис. 5. Кумулятивные сечения образования ^{225}Ac при облучении природного тория протонами с энергией до 200 МэВ.

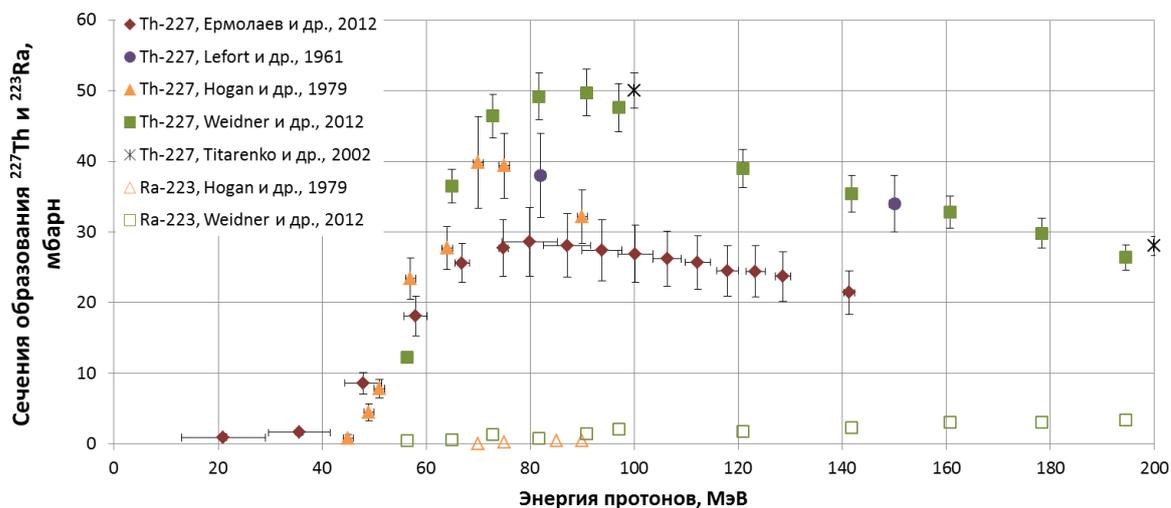


Рис. 6. Кумулятивные сечения образования ^{227}Th и сечения прямого образования ^{223}Ra при облучении природного тория протонами с энергией до 200 МэВ.

Сечения образования изотопов актиния (^{226}Ac и ^{227}Ac), церия (^{141}Ce и ^{143}Ce), а также ^{140}Ba и ^{140}La для диапазона энергий протонов 40-200 МэВ измерены в [61]. Несмотря на то, что изотоп ^{226}Ac имеет сравнимое с ^{225}Ac сечение образования, он является короткоживущим ($T_{1/2} = 1,23$ сут), а потому к моменту выделения актиниевой фракции (10 суток облучения и 5 суток выдержки) его вклад невелик.

Необходимо отметить, что содержание примесей ^{227}Ac и ^{224}Ra (накапливается из ^{228}Th) существенно уменьшается с увеличением энергии протонов и выходит на постоянные значения при энергии выше 60 и 80 МэВ, соответственно [58]. Для диапазона энергий 80-140 МэВ содержание примеси ^{227}Ac не превышает 0,2% (10 суток после ЕОВ), а ^{224}Ra - 20% от активности выделенных актиния и радия.

Таким образом, для эффективного производства ^{225}Ac и ^{223}Ra необходимо облучать торий протонами с начальной энергией не менее 100 МэВ. Удовлетворяющими этому требованию характеристиками, помимо линейного ускорителя в Институте Ядерных Исследований РАН, на базе которого выполнена настоящая работа, обладают лишь 3 ускорителя:

- в Брукхейвенской национальной лаборатории (США), максимальная энергия 200 МэВ, ток 90 μA ;
- TRIUMF (Канада), максимальная энергия 110 МэВ, ток 50 μA ;
- в Лос-Аламосе (США), максимальная энергия 100 МэВ, ток 200 μA .

2.3.2 Выделение продуктов облучения

В литературе содержится относительно немного данных по выделению актиния из сложных смесей радионуклидов. До настоящего времени ^{225}Ac и ^{223}Ra из облученного тория в промышленных масштабах не получали.

Москвин и Царицына [62] предложили методику выделения актиния и радия из ториевой мишени, основанную на двух стадиях экстракционной хроматографии. Ториевую мишень растворяли в концентрированной азотной кислоте с добавлением HF, затем раствор разбавляли до 6 М и пропускали через колонку, заполненную сорбентом на основе ТБФ. При этом торий, протактиний, цирконий, гафний и неодим задерживались на колонке, в то время как актиний, радий, другие РЗЭ, щелочные и щелочноземельные металлы оставались в элюате. Элюат выпаривали, остаток растворяли в 0,1 М HCl и загружали на вторую колонку с сорбентом на основе Д-2-ЭГФК. Актиний и ионы редкоземельных элементов сорбировались на колонке, затем колонку промывали 0,01 М и 0,1 М растворами HCl, и актиний смывали 0,15-0,2 М раствором HNO₃. В этой работе также выделяли радий, - для этого элюат с колонки с Д-2-ЭГФК пропускали через колонку с катионообменной смолой Dowex 50x8 в NH₄⁺ форме. Десорбируя радий и барий 4 М раствором ацетата аммония, удалось добиться выделения радиевой фракции. К сожалению, в работе не приведены ни характеристики исходной мишени, ни конечного препарата. Характерно, что из одной мишени проводили выделение по указанным методикам либо актиния, либо радия.

В работе [59] основное количество тория (сотни мг) отделяли, сорбируя его из 8 М азотнокислого раствора на анионообменнике AG MP1 (Biorad). Затем на катионообменной колонке AG 50x8 разделяли радий и актиний. Загружали раствор в 0,1 М HNO₃, затем радий элюировали 1,2 М HNO₃, а актиний – 8 М. Этот метод был ранее разработан в Окриджской Национальной лаборатории для выделения актиния из ²²⁹Th. Однако авторы признают, что эффективность отделения тория невелика, и он вряд ли пригоден для разделения более сложных смесей, содержащей осколки деления, в частности, лантаниды.

В работе [63] пропускали смесь ²²⁵Ac и ²²³Ra в растворе 0,1 М HNO₃ через колонку со смолой Ln Resin (Amberlite XAD-7, насыщенный Д-2-ЭГФК). При этом ²²⁵Ac оставался на колонке, а ²²³Ra элюировался при промывке дополнительным объемом 0,1 М HNO₃. Для элюирования актиниевой фракции с колонки использовали 0,5 М HNO₃.

В совместной работе сотрудниками из ИЯИ РАН и МГУ им. М.В.Ломоносова предложена методика выделения актиния из природного тория, облученного протонами средней энергии [57]. Выделение осуществляли по схеме, которая состояла из комбинации жидкостной экстракции и экстракционной хроматографии. Облученные фольги металлического тория растворяли в концентрированной HNO₃ с добавлением HF, упаривали досуха и растворяли остаток в 3-8 М HNO₃. Торий дважды экстрагировали растворами 1-5 М ТБФ и 0,1-0,5 М ТОФО в толуоле. После экстракции водную фазу упаривали досуха, добавляли концентрированную HClO₄ и упаривали раствор досуха для удаления изотопов рутения. Для дальнейшей очистки остаток растворяли в 5 М HNO₃, и загружали на колонку

ку с сорбентом на основе октилфенил-N,N-диизобутилкарбамоилфосфиноксида (TRU Resin). Для получения чистой актиниевой фракции экстракционно-хроматографическую очистку проводили дважды.

Для выделения радия в этой же работе использовали газохимический метод. Для этого часть облученной ториевой фольги вместе с металлическим лантаном помещали в тигель из металлического циркония. Добавление La ($T_{пл}(\text{La}) = 918^\circ\text{C}$) приводит к образованию жидкометаллического расплава с торием ($T_{пл}(\text{Th}) = 1755^\circ\text{C}$), а в жидком металле диффузия и, соответственно, выделение возгоняемых микроэлементов происходят гораздо быстрее, чем в твердом Th. Тигель нагревали 1 ч при $1200 \pm 15^\circ\text{C}$, а выделившиеся продукты поступали в токе гелия в термохроматографическую колонку из металлического Ti (кварцевая трубка, выложенная изнутри титановой фольгой). На поверхности Ti происходило осаждение возгоняемых элементов в различных температурных зонах. Выделяли часть сборника с осажденными Ra, Ba и Sr, смывали металлы с поверхности титановой фольги 7 М HNO_3 , полученные растворы пропускали через экстракционно-хроматографическую колонку, заполненную сорбентом Sr Resin, и проводили элюирование Ra раствором 7 М HNO_3 . При этом Ba и Sr остаются на колонке, что позволяет получить чистую радиевую фракцию.

Предложенная в данной статье методика выделения актиния продемонстрировала хорошие результаты при работе с Th-фольгами массой менее 1 г. При переработке Th-мишени массой до 30 г в горячей камере возникли трудности. Во-первых, на каждом этапе разделения необходимо упаривание, что представляет сложности для работы в горячей камере. Во-вторых, концентрированная хлорная кислота является взрывоопасным веществом. Помимо этого, при упаривании смеси в HClO_4 образуется летучий экотоксичный $^{103}\text{RuO}_4$. Для избежания загрязнения окружающей среды RuO_4 необходимо дополнительное оборудование. В-третьих, выделение ^{223}Ra осуществляли отдельно от выделения ^{225}Ac , используя другую облученную мишень и трудоемкие газохимический и термохроматографический методы.

Философов и др. [64] использовали комбинацию анионообменной и катионообменной хроматографии для выделения актиния из облученной протонами с энергией 300 МэВ ториевой мишени массой 1,2 г. Основную массу тория сорбировали на колонке с AG 1x8 из концентрированного (10 или 12 М) азотнокислого раствора. Полученный элюат выпаривали, остаток растворяли в 0,3 М HNO_3 и загружали на колонку с AG 50x8. В этих условиях Nb, Ru, Sb и Te не сорбировались и впоследствии их разделяли на анионообменной колонке из растворов HF. Проводили градиентное элюирование колонки AG 50x8 с сорбируемыми ионами I-IV групп растворами азотной кислоты с концентрациями 0,5-

4 М. При этом удалось выделить радий-бариевую фракцию (элюирование 3 М HNO_3) и актиний-лантанидную фракцию (элюирование 4 М HNO_3). Для отделения актиния от ^{144}Ce , ^{140}La и ^{88}Y предложено 2 варианта: градиентное элюирование 2-4 М HNO_3 катионообменной колонки с AG 50x8 и градиентное элюирование α -гидроксиизобутиратом аммония (0,1-0,5 М) катионообменной колонки с сорбентом Aminex A-5 в NH_4^+ форме.

Описанная процедура имеет ряд недостатков. Во-первых, масса облученной ториевой мишени ограничена емкостью колонки с AG 1x8 и для промышленного производства (более 10г Th) этот метод отделения тория неприменим. Во-вторых, необходимость несколько раз менять среду выпариванием осложняет осуществление методики манипуляторами в горячей камере. Наконец, в статье не указана чистота полученного продукта ^{225}Ac . Велика вероятность того, что полученная фракция содержит примеси Ru, Sb и I.

В Лос-Аламосской Национальной лаборатории [65] 10 г ториевую мишень облучали протонами с начальной энергией 92 МэВ, затем 0,53 г облученного тория выдерживали в течение 60 суток. Для определения поведения актиния после растворения мишени в конц. HCl с добавлением $(\text{NH}_4)\text{SiF}_6$ вводили метку ^{225}Ac . Полученный раствор выпаривали, растворяли в 0,5 М лимонной кислоте с pH 2 и загружали на катионообменную колонку с AG 1x8 в NH_4^+ форме. Колонку также промывали 0,5 М лимонной кислотой, при этом элюировалось основное количество тория, Ru, Zr и Ce (IV). Раствором 1 М HNO_3 десорбировали следы тория, Ru и Ra, затем раствором 6 М HNO_3 смывали актиний-лантанидную фракцию. Последний элюат непосредственно загружали на колонку с сорбентом на основе N,N,N',N'-тетра-н-октилдигликольамида (DGA Resin), радий, накопившийся за время разделения из ^{227}Ac , смывали 4 М HNO_3 . Чистую актиниевую фракцию элюировали 10 М HNO_3 , а оставшиеся на колонке лантан и церий (III) смывали раствором 0,1 М HCl . Чистота полученного актиния была подтверждена методами γ - и α -спектроскопии. К недостаткам данной методики следует отнести, как и для предыдущей процедуры, - неприменимость метода ионообменной хроматографии для отделения больших количеств тория. Также существенной особенностью является тот факт, что все описанные процедуры производились через 60 суток после облучения, когда относительно короткоживущие нуклиды (такие как нуклиды Cs, Sb, Ba, Nd, I и т.п.) полностью распались. Таким образом, поведение короткоживущих нуклидов в данной работе не изучено.

Как видно из табл. 2, все существующие методы получения ^{225}Ac имеют те или иные ограничения и недостатки. К недостаткам производства актиния облучением природного тория протонами следует отнести образование большого числа продуктов реакций скалывания и деления под воздействием протонов, а также образование изотопных примесей ^{227}Ac , ^{224}Ra и ^{225}Ra . Приведенный выше обзор показывает, что в литературе не

описана эффективная методика одновременного выделения актиния и радия из облученной ториевой мишени.

Таблица 2. Методы наработки ^{225}Ac

Облучаемый материал	Ядерная реакция	Выход продукта	Недостатки метода	Литература
Из существующих запасов ^{233}U	-	< 37 ГБк ^{225}Ac /год (весь мир) теор. до 222 ГБк/мес (USA)	труднодоступность исходного ^{233}U	[34]
Торий-230	$^{230}\text{Th}(n, 2n)^{229}\text{Th}$	$\sigma=1,09$ барн при $E_n = 12$ МэВ	требуется выделение ^{230}Th	[35]
	$^{230}\text{Th}(\gamma, n)^{229}\text{Th}$	до 1,1 ГБк $^{229}\text{Th}/\text{г}^{230}\text{Th}$ (130 мбарн)		[35-36]
Радий-228	$^{228}\text{Ra}(n, 2\beta)^{229}\text{Th}$	нет данных	низкое содержание в ^{232}Th	[34]
Уран-238	$^{238}\text{U}(p, 4p10n)^{225}\text{Ac}$ $^{238}\text{U}(p, \text{spall})^{225}\text{Ac}$	$\sigma=0,62\pm 0,13$ мбарн $E_p = 340$ МэВ	низкий выход, образование других изотопов Ac	[19, 37, 39-40, 66]
Радий-226	$^{226}\text{Ra}(n, 2n)^{225}\text{Ra}$	$\sigma=1900$ мбарн $E_n = 11$ МэВ	труднодоступность ^{226}Ra , его высокоактивность и эманирование радона, необходимость регенерации из активной мишени	[42]
	$^{226}\text{Ra}(3n, 2\beta)^{225}\text{Ac}$	55,5 ГБк $^{225}\text{Ac}/\text{г}^{226}\text{Ra}$ за 24 дня		[10]
	$^{226}\text{Ra}(\gamma, n)^{225}\text{Ra}$	до 23 ГБк $^{225}\text{Ac}/\text{г}^{226}\text{Ra}$ (200 мбарн); ≈ 400 мКи/мес/лин.ускор.		[10, 43-46, 50]
	$^{226}\text{Ra}(p, 2n)^{225}\text{Ac}$	700 мбарн, $E_p=15$ МэВ; $\approx 7,4$ ГБк/мес/циклотрон		[48, 51]
	$^{226}\text{Ra}(d, 3n)^{225}\text{Ac}$	880 мбарн, $E_p = 15$ МэВ		низкая изотопная чистота продукта
Торий-232	$^{232}\text{Th}(p, x)^{225}\text{Ac}$ $^{232}\text{Th}(p, p7n)^{225}\text{Th}$ $^{232}\text{Th}(p, 4n)^{229}\text{Pa}$ $^{232}\text{Th}(p, x)^{225}\text{Ra}$	$\sigma\approx 15$ мбарн, $E_p=140$ МэВ; $\Sigma\approx 370$ ГБк/мес (теор.)	в мире существует лишь 4 ускорителя с необходимой E_p ; примесь 0,1-0,2% ^{227}Ac	[57, 58, 62, 65]

2.4 Хроматографическое поведение актиния

Большое число работ посвящено хроматографическому выделению актиния из его смеси с радием и торием, так как наиболее распространенная генераторная система для получения $^{225}\text{Ac} - ^{229}\text{Th}/^{225}\text{Ac}$ – основана на цепочке



2.4.1 Ионообменная хроматография

В генераторе $^{229}\text{Th}/^{225}\text{Ac}$, описанном в работе [52], выделение продуктов распада ^{229}Th осуществляли их элюированием 0,5 М HNO_3 с колонки с неорганическим сорбентом – фосфатом титана, на котором сорбирован ^{229}Th . Дальнейшее разделение ^{225}Ac и ^{225}Ra проводили на катионите Dowex 50×8 с использованием растворов азотной кислоты различной концентрации.

Анионообменники или не сорбируют совсем, или сорбируют в малой степени актиний из растворов минеральных кислот. Обычно применение анионообменных сорбентов основано на том, что Ac , Ra и пр. не задерживаются колонкой, а ионы, склонные к образованию анионных комплексов остаются на смоле [67]. Например, для разделения смеси $^{229}\text{Th}/^{225}\text{Ra}/^{225}\text{Ac}$, актиний и радий элюируют 2-4 колоночными объемами 8 М HNO_3 с колонки AG 1x8, на которой прочно удерживается торий, который затем десорбируют 0,1 М HNO_3 [51, 68]. Введение донорноактивных неводных растворителей (метанол, ацетон и др.) за счет снижения гидратации ионов актиния обеспечивает образование анионных комплексов, и сорбция актиния существенно возрастает. На этом эффекте основана методика, предложенная Гусевой и Догадкиным [69]. Из $^{229}\text{Th}/^{225}\text{Ra}/^{225}\text{Ac}$ раствора, содержащего также неактивные примеси, в 8 М HNO_3 , отделяется торий как описано выше, затем полученный раствор $^{225}\text{Ra}/^{225}\text{Ac}$ разбавляется до 80-90% CH_3OH и загружается на другую анионообменную колонку, на которой актиний сорбируется, а примеси и радий не задерживаются.

Катионообменная хроматография - простой способ отделения актиния от продуктов его распада, а также тория и радия [70]. Коэффициенты распределения D_m актиния между растворами минеральных кислот и катионитами возрастают в следующем ряду: $\text{HClO}_4 > \text{HBr} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HNO}_3 > \text{HCl}$. При этом для хлорной кислоты $D_m \geq 10^2$ в широком интервале концентрации, а из солянокислых растворов актиний существенно сорбируется только при $c(\text{HCl}) < 3 \text{ М}$ ($D_m > 10$) [67].

Отделение Ac от Ra , Th и продуктов их распада можно достичь, используя почти любую минеральную кислоту. Описаны методики, использующие градиентное элюирование серной [71], соляной [72], азотной [73], хлорной кислотами [74], а также HClO_4 с добавками HCl и HF для повышения эффективности отделения Ra , Bi и Pb [75-76]. Широкое применение получила методика, в которой свинец и висмут элюируются с колонки Dowex 50x8 в виде анионных комплексов 2 М HCl , а затем Ra и Ac – 2 М и 4 М HNO_3 , соответственно, в то время как торий остается на колонке [77]. Авторы [72] показали, что промы-

вая колонку Dowex 50x8 6,2 М НСІ можно выделить актиниевую фракцию из смеси Ас, La, Се, Sr, Y, отделив актиний от его химического аналога лантана.

В ряде работ выделение актиния на катионообменных сорбентах осуществляли с помощью элюирования комплексообразователями: ЭДТА [78], цитратом [20] или лактатом аммония [79] и т.п.

Так, в работе [19] разделение осуществляли на колонке с катионитом Aminex A-5 (4×40 мм). Последовательно элюировали ^{229}Th 0,25 М раствором цитрата аммония с рН 2,0-2,5, а ^{225}Ac – раствором цитрата аммония той же концентрации с рН около 3,5. Накапливающийся на колонке с ^{225}Ra дочерний ^{225}Ac элюировали повторно. ^{225}Ra десорбировали раствором 3 М HNO_3 . В полученном растворе ^{229}Th устанавливали рН 0 и раствор выдерживали до следующей переработки.

Представленное в работе [79] разделение ^{232}Th , ^{228}Ra и ^{228}Ac осуществляли пропуском исходного 0,5 М раствора лактата аммония через колонку с катионитом Dowex 50×8 (60-80 меш). При таких условиях сорбировался ^{228}Ra , а ^{232}Th свободно проходил через колонку. Десорбцию ^{228}Ra проводили с колонки раствором 3 М HNO_3 . Для отделения ^{228}Ac от ^{228}Ra полученный раствор выпаривали, остаток растворяли в 0,65 М лактате аммония и пропускали через колонку с Dowex 50×12 (200-400 меш), при этом ^{228}Ra в отличие от ^{228}Ac сорбировался на колонке.

2.4.2 Экстракционная хроматография

Применение экстракционной хроматографии имеет очевидное преимущество при разделении близких по свойствам элементов и, в первую очередь, при отделении актиния от лантана и церия [67]. В качестве носителя экстрагента применяют большое количество различных инертных полимерных материалов: фторопласт, полифторхлорэтилен, хромосорб, сополимеры стирола с дивинилбензолом и т.д.

Одним из самых распространенных экстрагентов для отделения актиния является Д-2-ЭГФК. Сорбенты на ее основе применяются уже сравнительно давно. Как уже указывалось в разделе 2.3, Москвин и Царицына [62] проводили выделение ^{225}Ac из облученной ториевой мишени с использованием системы фторопласт-4-[Д-2-ЭГФК]- HNO_3 для доочистки актиния от церия и лантана.

Стронский и др. [80] разделяли ^{228}Ac и ^{228}Ra в системе политрифторэтилен-[Д-2-ЭГФК]-НСІ. Раствором 0,79 М НСІ элюировали радий, а раствором 1,2 М НСІ – актиний. Монсекур и др. [81] для отделения Ас от Ra и Th применили кизельгур, насыщенный Д-2-ЭГФК. В качестве подвижной фазы использовали растворы 0,05-2 М HNO_3 .

Смола **Ln Resin**, которая в настоящее время производится фирмой Triskem (France), представляет собой гранулы полимерного носителя Amberlite XAD-7, насыщен-

ного Д-2-ЭГФК. В работе [82] подробно изучалась сорбция различных элементов данной смолой из азотнокислых растворов. На рис. 7 объединены все полученные результаты авторов.

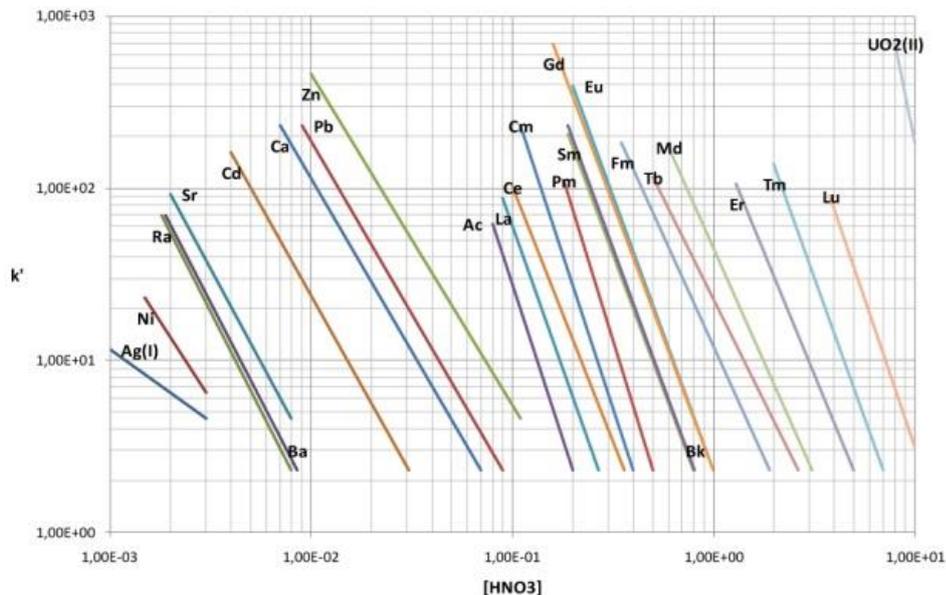


Рис. 7. Зависимости коэффициентов удерживания k' ионов различных элементов при сорбции на смоле Ln Resin от концентрации HNO_3 [82].

Как видно из рис. 7, Ln Resin может эффективно использоваться для разделения ионов РЗЭ. В работе [83] Ln Resin использовали для определения легких РЗЭ путем их последовательного разделения. Сначала пробу пропускали через смолу TRU Resin (Triskem, см. далее) с целью удаления нежелательных компонентов пробы, при этом РЗЭ сорбировались, смолу промывали 1 М азотной кислотой. Легкие РЗЭ вымывали 0,05 М HNO_3 и сразу же пропускали полученный раствор через смолу Ln Resin, предварительно обработанную 0,05 М HNO_3 . В данных условиях РЗЭ сорбировались смолой. La, Ce, Pr и Nd элюировали 0,25 М раствором HCl в указанном порядке; Sm и Eu - раствором 0,75 М HCl.

Экстракционно-хроматографическое разделение ^{225}Ac и ^{225}Ra , описанное в работе [63], проводили в 0,1 М HNO_3 на колонке со смолой Ln Resin. ^{225}Ac из этого раствора сорбируется, а после элюирования ^{225}Ra дополнительным количеством 0,1 М HNO_3 десорбируется 0,5 М HNO_3 . Сходная процедура градиентного элюирования 0,01-1 М азотной кислотой на Ln resin для очистки Ac от Ra и других примесей была ранее представлена в работе [84].

Смола **TRU Resin**, где экстрагент - октилфенил-N,N-диизобутилкарбамоилфосфин оксид, разбавленный в ТБФ, применяется для извлечения и разделения трансурановых элементов. Она дополняет смолу Ln Resin, которая находит применения для разделения легких РЗЭ и радия.

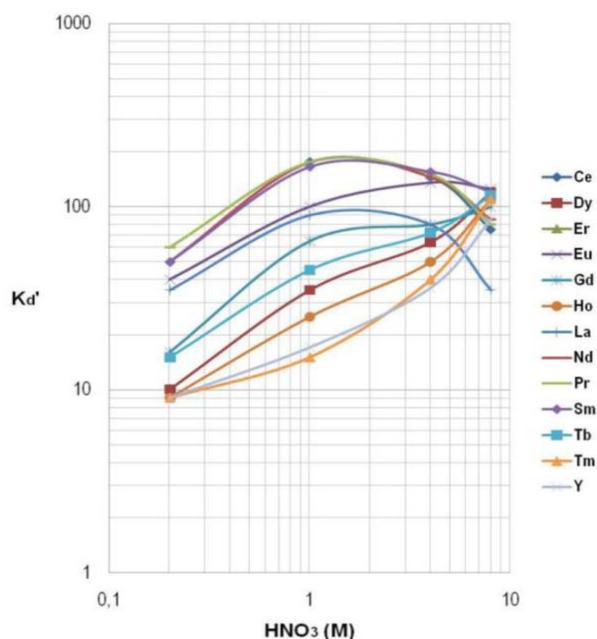


Рис. 8. Зависимости коэффициентов удерживания K_d' ионов различных элементов при сорбции на смоле TRU Resin от концентрации HNO_3 [85].

Коэффициенты удерживания K_d' ионов различных элементов, полученные авторами [85] для азотнокислых растворов, представлены на рис. 8. Видно, что тяжелые лантаниды удерживаются эффективнее, чем легкие. В солянокислой среде Am(III) (который можно считать аналогом актиния) не поглощался смолой [85], в то время как из азотнокислой максимальный K_d' соответствует 1-3 M HNO_3 и составляет 10^2 [86].

Смола **DGA Resin** (Triskem), в которой экстрагентом является N,N,N',N'-тетра-н-октилдигликольамид (ТОДГА), обладает большим сродством к актинию в азотнокислых и солянокислых средах [87-88].

Ac(III) эффективно сорбируется DGA Resin из 1-3 M HNO_3 и может быть элюирован 0,01 M HNO_3 или 0,5 M HCl (рис. 9) [88]. В диапазоне концентраций 0,5-5 M HNO_3 коэффициент распределения Ac(III) для смолы DGA Resin в 30-500 раз выше, чем для TRU Resin.

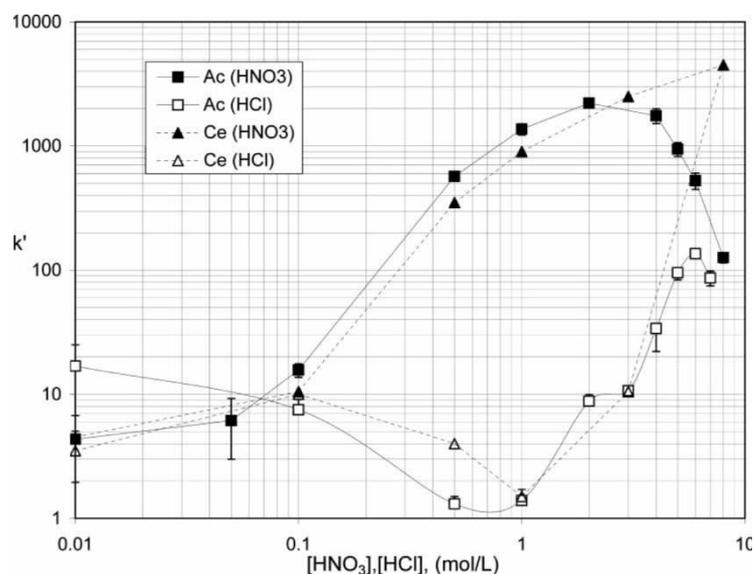


Рис. 9. Зависимости коэффициентов удерживания k' ионов Ac и Ce при сорбции на смоле DGA Resin от концентрации HNO_3 и HCl [88].

Показано [89], что смола DGA Resin может быть успешно использована для отделения актиния, например, при определении ^{228}Ra через ^{228}Ac или при одностадийном определении $^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr}$ вместе со смолой Sr Resin, а также для радиофармацевтических задач, таких как выделение ^{225}Ac для наработки ^{213}Bi .

Таким образом, промышленно производимые в настоящее время экстракционно-хроматографические сорбенты перспективны для разделения смеси радионуклидов, образующихся в облученной ториевой мишени после отделения макроколичеств тория. Каждый из рассмотренных выше сорбентов – Ln Resin, TRU Resin и DGA Resin проявляет сродство к Ac(III), а сочетание эффективности жидкость-жидкостной экстракции (ЖЖЭ) с экспрессностью хроматографических методов может обеспечивать разделение близких по свойствам элементов, таких как Ac, La и Ce в условиях горячих камер. При этом следует обратить внимание на существенные пробелы представленных в литературе данных по сорбции. Так, полностью отсутствуют данные о сорбционном поведении Ac(III) при сорбции сорбентом TRU Resin, а также о сорбции Ac(III) Ln Resin из сильноазотнокислых растворов.

3. Свойства, получение и применение радия-223

3.1 Радий-223 для альфа-терапии

Превращение ^{223}Ra в ^{207}Pb в результате цепочки последовательных распадов сопровождается испусканием четырех α -частиц и двух β -частиц.



Таким образом, терапевтический эффект, достигаемый за счет воздействия α -частиц на раковые клетки, увеличивается по сравнению с нуклидами, испускающими при распаде лишь одну α -частицу. Период полураспада радия - 11 суток - удобен для его производства, транспортировки и медицинского применения. Кроме того, ^{223}Ra может быть использован как генератор короткоживущего α -излучателя ^{211}Pb ($T_{1/2}=36$ мин).

Как уже отмечалось ранее, радий имеет преимущество перед прочими α -эмиттерами, поскольку может быть введен в организм человека в виде водного раствора его соли. Это позволяет исключить необходимость связывания радионуклида с каким-либо транспортным агентом, что значительно облегчает медицинскую процедуру.

^{223}Ra уже используется в медицинской практике в виде коммерческих препаратов Alpharadin® ($^{223}\text{RaCl}_2$) (разработан компанией Algeta® (Норвегия)) и Xofigo® (Bayer). Радий-223 хлорид - это РФП, вошедший в клиническую практику для лечения онкологических пациентов с костными метастазами. При введении радия в организм, его распределение сходно с поведением кальция, поскольку их химические свойства аналогичны. Радий воздействует на участки усиленного ремоделирования кости в костных метастазах и вокруг них (рис. 10) [90].

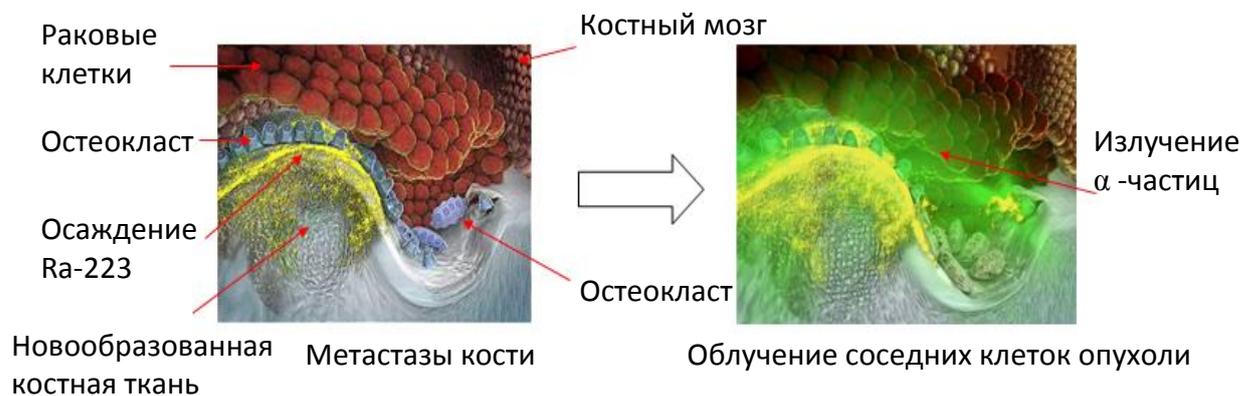


Рис. 10. Воздействие препарата радия на раковые клетки и окружающие ткани [90].

Результаты I стадии клинических испытаний ^{223}Ra были опубликованы в 2005г. [91]. Единовременной терапии подверглись 25 пациентов с костными метастазами рака груди или простаты. Введенная активность варьировалась от 46 до 250 кБк/кг. Более 50 % испытуемых сообщили о значительном облегчении болей, также сообщается о наличии

обычных для подобной терапии побочных эффектов: диареи, слабости и рвоты. Никаких необратимых побочных эффектов не наблюдалось.

Во второй стадии испытаний участвовали 64 мужчины с кастрационно-резистентным раком предстательной железы и костными метастазами, которые каждый 4 недели получали инъекцию $^{223}\text{RaCl}_2$ 50 кБк/кг или плацебо [92]. Испытания показали увеличение общей выживаемости - 65,3 против 46,4 недель. В работе [13] представлены результаты двухлетней выживаемости пациентов в аналогичных условиях испытания, которые также говорят о статистически подтвержденном увеличении продолжительности и качества жизни получавших инъекции ^{223}Ra больных. Также представлены данные о зависимости положительных эффектов от вводимой активности препарата [93].

Компания Bayer Health Care Pharmaceuticals в 2013г. объявила о положительных результатах исследования препарата радий-223 хлорид на основании исследования III фазы ALSYMPCA (ALpharadin in SYMptomatic Prostate CAncer) [94]. В этом исследовании было достигнуто статистически значимое повышение общей выживаемости на 44% у больных кастрационно-резистентным раком предстательной железы и костными метастазами с клиническими проявлениями.

Основываясь на данных результатах, американская организация Food and Drug Administration (FDA) одобрила применение $^{223}\text{RaCl}_2$ для лечения метастаз кастрационно-резистентного рака предстательной железы [95].

Применение хлорида радия ограничено типами рака и метастаз, которые локализуются в костной ткани. Помимо непосредственного использования водного раствора соли радия, ^{223}Ra может быть использован для получения радиоконоъюгатов, в которых радионуклид связан с МКАТ через различные бифункциональные хелатирующие агенты [96-97]. Например, в работе [96] предложено использование ДОТА и 4,7,13,16,21,24-гексаоксо-1,10-диазабицикло 8,8,8-гексакозана (Kryptofix 2.2.2) для этих целей.

Исследуются возможности получения частиц, содержащих ^{223}Ra для брахитерапии. Так, в качестве носителя могут использоваться биодоступные и биоразлагаемые частицы гидроксиапатита [98] или фосфата лантана [99].

Предложен метод использования пространственно стабилизированных липосом, в состав которых включен радий или актиний. Поверхность подобных липосом содержит фолатные группы, за счет которых система адресно связывается с фолатными рецепторами раковых клеток [97].

3.2 Получение радия-223

^{223}Ra - член естественного радиоактивного ряда, родоначальником которого является ^{235}U . Как правило, из ^{235}U выделяют долгоживущий ^{227}Ac на основе которого разрабатываются генераторные системы для получения ^{223}Ra :



В статье [100] авторы описывают методику, в которой очищенный ^{227}Ac вместе с дочерним ^{227}Th сорбировали на экстракционно-хроматографическом сорбенте Dіrex-2 на основе Д-2-ЭГФК и полученная колонка использовалась как генератор ^{223}Ra . Выход целевого радионуклида составил 57-65% при элюировании 1 М HCl. Дополнительная колонка Dіrex-2 необходима для снижения содержания примеси материнского ^{227}Ac ниже допустимого для использования в таргетной радиотерапии уровня ($<10^{-5}$ % ^{227}Ac в продукте). При этом ^{227}Ac - ^{227}Th в свою очередь предложено получать из выделенного из ^{235}U и выдержанного ^{231}Pa . Для этого используется колонка с экстракционно-хроматографическим сорбентом TRU Resin, на которую протактиний сорбировали из раствора 6 М H₂SO₄, а продукты его распада элюировали смесью разбавленных HCl, H₂SO₄ и HF.

В работе [101] предложен ^{227}Ac - ^{223}Ra генератор, в котором материнский нуклид сорбирован на анионообменной смоле Dowex 1x8, а элюирование проводили метанольно-водными растворами 0,5-0,7 М азотной кислоты (80% CH₃OH). Выход радия составил более 90% от рассчитанного. Если объединить описанный генератор с колонкой, наполненной катионообменным сорбентом Dowex 50x8, то, проводя элюирование растворами натриевой соли ЭДТА, возможно получать очищенный ^{223}Ra в форме комплекса [102-103]. В случае элюирования раствором 0,05 М Na₂ЭДТА-0,15 М NaCl при pH = 7,4 полученный раствор, содержащий радий, можно непосредственно вводить в организм больного для радиотерапии [104].

Наиболее распространенным является получение ^{223}Ra облучением ^{226}Ra нейтронами в ядерном реакторе $^{226}\text{Ra}(n,\gamma)^{227}\text{Ra}$ [105-108]. Образующийся ^{227}Ra распадается в ^{227}Ac с периодом полураспада 43 мин. Сечение указанной ядерной реакции было измерено в работах [108-109], и составило 19 и $16,1 \pm 0,31$ барн, соответственно. Описанная процедура заключается в облучении мишени из карбоната [107] или сульфата радия [110]. Облученная мишень растворялась в азотной кислоте, осадок нитратов радия и свинца отделялся фильтрованием. Полученный раствор в 8 М HNO₃ загружался на колонку Dowex 1x8 для отделения тория. Затем ^{227}Ac доочищался от радия и свинца экстракционной хроматографией на сорбенте Д-2-ЭГФК-тефлон [107]. Разработанная схема включает в себя также процедуру выделения и очистки ^{226}Ra для повторного облучения. Методика отделения продукта, разработанная в [108], также включает в себя очистку от тория на Dowex 1x8 в 8

М HNO_3 , сорбцию элюата на колонке Dowex 50x8, и смыв накопившегося ^{223}Ra раствором 1 М HNO_3 . Однако предложенная в данной работе упрощенная схема выделения радия представляется непригодной для промышленного применения и может быть использована лишь для переработки небольших количеств облученного материала. Получение ^{223}Ra из ^{226}Ra в реакторе связано с необходимостью приготовления мишеней из миллиграммовых количеств высокорadioактивного ^{226}Ra и их переработкой, что представляет определенную сложность из-за эманации газообразного радона.

Таким образом, все без исключения существующие способы получения и выделения ^{223}Ra обладают существенными недостатками и ограничениями и не удовлетворяют в полной мере растущий спрос на данный нуклид.

3.3 Хроматографическое поведение радия

3.2.1 Ионообменная хроматография

Щелочноземельные металлы либо очень незначительно ($K_d < 10$), либо вообще не сорбируются на сильноосновных анионообменных смолах из растворов минеральных кислот. Это позволяет отделять радий от продуктов его распада и от прочих элементов, которые склонны образовывать анионные комплексы, сорбируемые анионитами. Так, например, для очистки радия от дочерних полония, висмута и свинца 2 М солянокислый раствор пропускают через колонку с Dowex 1x8. В этих условиях радий не сорбируется на колонке [111].

Радий относят ко второй аналитической группе наряду с Be, Mg, Sr и Ba. Для выделения этих элементов часто используют сильноокислые катионообменники полистирольного типа. Сродство к группе $-\text{SO}_3\text{H}$ (Dowex 50) повышается в ряду $\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba} < \text{Ra}$ [113].

Выделение радия без носителей из сложных смесей радионуклидов производят на катионообменных колонках при элюировании сильными кислотами различных концентраций. При этом, как правило, сродство различных ионов к одной и той же ионообменной смоле увеличивается с увеличением заряда исследуемого иона. Для ионов одинакового заряда сродство обратно пропорционально радиусу гидратированного иона [113]. В качестве примера можно привести методику выделения радия из раствора, содержащего ^{227}Ac в равновесии с продуктами его распада – торием, радием, францием, свинцом и висмутом. Из 2 М HCl Ac, Th и Ra сорбируются на колонке Dowex 50 (200-400 меш), остальные же смолой не задерживаются. Франций существует в растворе в виде однозарядного катиона, а свинец и висмут в данных условиях образуют анионные комплексы. Затем горячим раствором 3 М HNO_3 десорбируется радий, а раствором 6 М HNO_3 – актиний. Торий при этом остается на колонке [77].

Коэффициенты распределения радия (II) и многих других ионов при сорбции на катионообменных смолах Dowex 50 из растворов минеральных кислот различных концентраций приведены в справочнике [113]. Используя градиентное элюирование, представляется возможным проводить групповое концентрирование ионов из растворов сложного состава. Определённые сложности возникают при разделении радия и его химического аналога – бария, который также является продуктом облучения природного тория.

Несколько методик, разработанных для разделения Ra^{2+} и Ba^{2+} на колонках с катионообменными смолами, имеют ряд существенных недостатков. Элюирование проводится комплексообразующими агентами, такими как ЭДТА [114], цитрат аммония [115] или α -гидроксиизомасляная кислота [116], и часто процедура требует обеспечения специальных условий разделения, таких как элюирование раствором с определенным pH и определенной температуры. Использование минеральных кислот в качестве элюента, таких как соляная [114], бромистоводородная [117] или хлорная [118], характеризуется низкими коэффициентами разделения Ra/Ba и требует использования колонок большого размера, либо подогрева колонки.

В качестве примера наиболее удобного разделения можно привести методику разработанную Сигимурой и Цуботой [119]. 0,4 М азотнокислый раствор, содержащий ионы бария и радия пропускается через колонку Dowex 50x8 в H^+ -форме размером 20x0,6 см². Колонка промывается 50 мл воды, а затем 2 М раствором формиата аммония. Первыми 60 мл элюируется барий, последующими 60 мл – радий.

3.2.2 Экстракционная хроматография

Экстракционно-хроматографический сорбент **Sr Resin** (Triskem), где неподвижная фаза содержит 4,4'(5')-дитретбутилциклогексано-18-краун-6 эфир растворенный в октаноле, представляется перспективным для выделения и очистки Ra^{2+} .

Данный сорбент был впервые получен и охарактеризован в 1992г. в работе [120]. Сродство ионов некоторых металлов по отношению к Sr Resin обусловлено образованием комплексов за счет электростатического ион-дипольного взаимодействия катионов с отрицательно заряженными донорными атомами кислорода, расположенными упорядоченно в полиэфирном кольце. Установлено, что это сродство зависит от многих факторов, основные из которых это относительные размеры катиона и полости краун-эфира: чем более они близки, тем более прочный комплекс образуется, и величина заряда этого катиона. Модификация бициклогексано-18-краун-6 трет-бутильными группами, с одной стороны, повышает растворимость молекулы в органических растворителях, а с другой, за счет стерических причин, препятствует образованию комплексов сэндвичевой структуры с катионами, диаметр которых превышает размер полости краун-эфира [121].

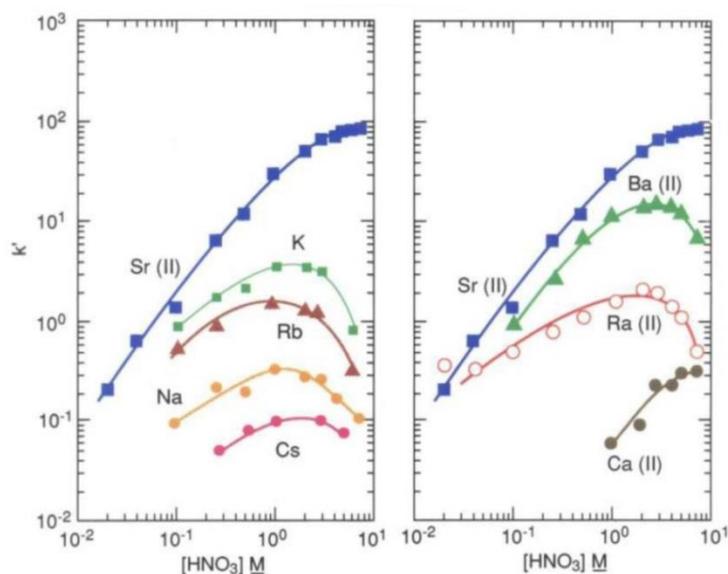


Рис. 11. Зависимости коэффициентов распределения k' ионов щелочных и щелочноземельных металлов при сорбции на смоле Sr Resin от концентрации HNO_3 [120].

Как видно из рисунка 11, барий значительно сильнее удерживается на Sr Resin, чем радий, на этом основана процедура их разделения, адаптированная в работе [122] для масс-спектрометрического измерения радия в вулканических горных породах. Существенной является высокая радиационная стойкость сорбента, которая позволяет использовать его при высоких дозовых нагрузках для промышленного получения радионуклидов [123-124].

Опубликованы значения коэффициентов распределения k' ионов бария и радия при сорбции на Sr Resin в зависимости от концентрации хлорной кислоты [125], представленные на рисунке 12. В данных условиях k' этих ионов существенно выше, чем при сорбции из азотнокислых растворов. Данные результаты предоставляют новые возможности для выделения и очистки радия. Используя экстракционную хроматографию, можно сначала создать условия, когда задерживаться сорбентом будут лишь ионы радия и бария, а затем, сменив элюент, разделить их.

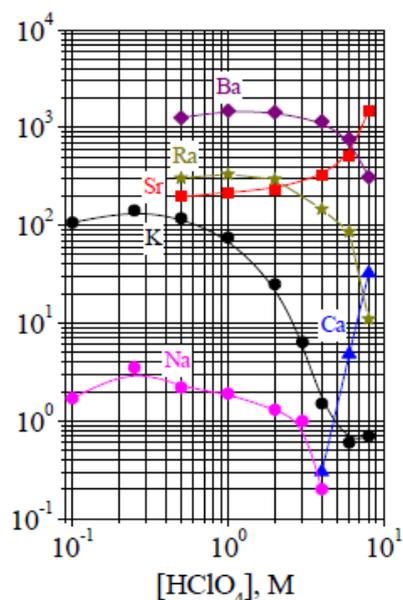


Рис. 12. Зависимости коэффициентов распределения K' ионов щелочных и щелочноземельных металлов при сорбции на смоле Sr Resin от концентрации $HClO_4$ [125].

4. Отделение тория из кислых растворов

Поскольку на первом этапе выделения и очистки ^{225}Ac и ^{223}Ra необходимо удалить материал мишени от продуктов облучения, представляется необходимым рассмотреть в настоящем обзоре существующие методы отделения тория из кислых растворов.

4.1 Жидкость-жидкостная экстракция

Вопрос о распределении солей тория и редкоземельных элементов между водой и несмешивающимися с ней органическими растворителями изучался давно [126]. Кислородосодержащие соединения (сложные эфиры, спирты и кетоны) в присутствии высаливателей проявляют в большинстве случаев экстракционные свойства по отношению к нитрату тория. Напротив, углеводороды, хлорпроизводные, нитро- и аминсоединения, а также простые эфиры и низшие спирты почти не извлекают его. Соединения редкоземельных элементов в большинстве из указанных органических растворителей (кроме церия(IV)) обладают очень малыми коэффициентами распределения. Последнее обстоятельство позволило разработать экстракционные методы разделения тория с РЗЭ и его химическими аналогами.

По данным обзора [126], для экстракционного выделения тория из смеси с РЗЭ из азотнокислых растворов наиболее применимы окись мезитила, трибутилфосфат, диэтиловый эфир, изоамиловый и гексиловый спирты, диэтил-, метилбутил-, изобутил-, метиламил- и метилгексилкетоны, а также раствор триоктилфосфин оксида в толуоле. Кроме того, для разделения может использоваться растворимость некоторых хелатных соедине-

ний тория, в частности, с тиофенкарбонилтрифторацетоном в бензоле, с оксихинолином в хлороформе и трихлорэтилене и др.

Из многообразия различных экстрагентов можно выделить три: трибутилфосфат (ТБФ), три-*n*-октилфосфин оксид (ТОФО), Д-2-ЭГФК. Они используются для отделения тория наиболее часто, являются широкодоступными, хорошо изучены и будут подробнее рассмотрены далее.

ТБФ экстрагирует радионуклиды из водной фазы в виде нейтральных молекул. Коэффициенты распределения при экстракции ТБФ из азотнокислых (25 и 100% растворы ТБФ в керосине) и солянокислых растворов (10, 25, 50 и 100% растворы ТБФ в керосине) для большинства элементов в основных степенях окисления были определены еще в 60-х годах в работах [127, 128]. Обнаружено, что коэффициенты распределения при экстракции из азотнокислых растворов, как правило, выше, чем из солянокислых.

Концентрированный вязкий ТБФ разбавляют на 10-50% по объему другими растворителями (бутиловым эфиром, бензолом, четыреххлористым углеродом или, чаще всего, керосином). При этом отмечается, что относительные коэффициенты распределения ионов при экстракции более разбавленными растворами ТБФ могут значительно различаться вследствие изменения сольватных чисел экстрагирующихся комплексов. В работах [129-130] определено, что торий (IV) при экстракции из азотнокислых растворов образует смесь $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{ТБФ}$ и $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{ТБФ}$. Максимальный коэффициент распределения тория при экстракции 93 % ТБФ в керосине достигает 10^2 из растворов 12 М HNO_3 (рис. 13); чрезвычайно эффективна также экстракция тория из растворов 0,5 М HNO_3 и 4-6 М NaNO_3 .

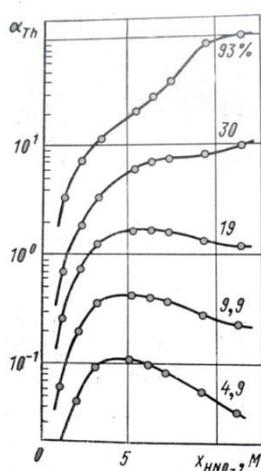


Рис. 13. Коэффициенты распределения тория в системе $\text{Th}(\text{NO}_3)_4\text{-HNO}_3\text{-ТБФ}$. Числа у кривых – концентрация ТБФ в керосине, $c(\text{Th}(\text{NO}_3)_4) = 5$ г/л [131, 132].

РЗЭ не экстрагируются в описанных условиях, но из концентрированных солянокислых растворов наблюдается значительная экстракция некоторых из них [126]. По су-

существующим данным [128], при экстракции тория ТБФ из хлоридных сред его экстракционная форма – $\text{ThCl}_4 \cdot 4(\text{ТБФ})$.

Применение ТБФ для отделения тория имеет ряд недостатков. Во-первых, ТБФ обладает относительно высокой растворимостью в воде. Вследствие этого затруднительно полностью удалить ТБФ из водной фазы, и он может влиять на дальнейшее поведение ионов при их разделении. Во-вторых, это возможность образования третьей фазы. В случае, когда концентрация экстрагирующегося комплекса выше его растворимости в органической фазе, он образует третью фазу, причем в некоторых случаях возможен существенный переход в нее свободного ТБФ. В работе [133] указано, что четырехзарядные ионы, такие как Ce(IV) , Pu(IV) , Zr(IV) и Th(IV) особенно склонны к образованию третьей фазы. Для предотвращения этого не рекомендуется использовать алифатические углеводороды для разбавления ТБФ, а также высокие концентрации кислоты в водной фазе. Наконец, и это актуально для всех трех рассматриваемых экстрагентов, при использовании эфиров фосфорной кислоты, торий загрязняется фосфатами в результате их гидролиза.

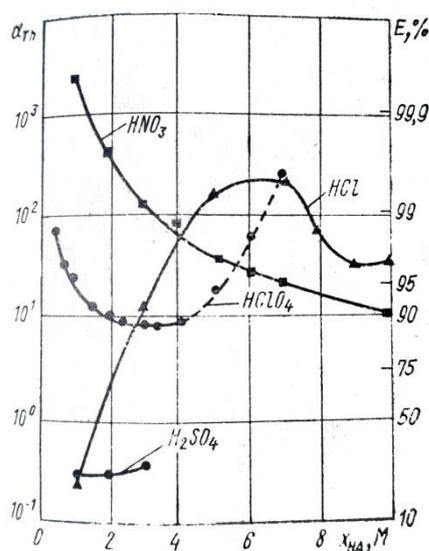


Рис. 14. Коэффициенты распределения тория в системе Th - 0,1 М ТОФО в циклогексане. $x = \text{HNO}_3, \text{HCl}, \text{HClO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4, c(\text{Th}(\text{NO}_3)_4) = 2,3 \text{ г/л}$ [132].

Зависимость степени извлечения тория растворами **ТОФО** от концентрации неорганических кислот в водной фазе по данным работы [134] представлена на рис. 14. Торий извлекается полностью из разбавленных растворов азотной кислоты в виде комплекса $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2(\text{ТОФО})$, однако экстракция подавляется за счет совместного извлечения кислоты, когда ее концентрация увеличивается. В солянокислых системах влияние концентрации кислоты обратно, максимальное извлечение достигается в 5 до 7 М растворах HCl , в то время как в очень разбавленных растворах оно низкое. Состав аддукта - $\text{ThCl}_4 \cdot 3(\text{ТОФО})$

[134]. По данным работы [128], экстракция тория 1% раствором ТОФО в толуоле из солянокислых растворов идет наиболее эффективно при концентрации кислоты около 7,5 М. Аналогично ведут себя ионы U(IV) и U(VI). Торий экстрагируется в составе комплекса $\text{ThCl}_4 \cdot (\text{ТОФО})$.

Извлечение из азотной кислоты более благоприятно, чем из солянокислого раствора, поскольку равновесие достигается в течение пяти минут.

Степень извлечения тория из растворов хлорной кислоты проходит через минимум в 3 М HClO_4 , когда концентрация кислоты варьируется от 0,5 до 7 М. Близкое к количественному извлечение достигается при концентрации HClO_4 около 0,5 М и более 6 М. Концентрация хлорной кислоты более 5 М не благоприятна для выделения тория, потому что зачастую возникает третья фаза, когда превышает растворимость аддуктов металла и кислоты в циклогексане.

Торий извлекается лишь незначительно при концентрации H_2SO_4 в водной фазе более 1 М и не извлекается из разбавленных растворов кислоты [134].

Значения коэффициентов распределения актиния при извлечении нейтральными фосфорорганическими соединениями (ТБФ, ТОФО) из растворов хлористоводородной и азотной кислот (0,01-8 М) не высоки. Экстракция актиния ТОФО и ТБФ протекает по сольватному механизму и возрастает в присутствии солей щелочных и щелочноземельных металлов при относительно небольшой концентрации кислоты [67].

Д-2-ЭГФК даже при сравнительно низких концентрациях в органической фазе практически полностью извлекает торий из азотнокислых растворов с концентрацией азотной кислоты менее 7 М (рис. 15). Состав аддукта может быть обозначен как $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2[\text{Д-2-ЭГФК}]$.

При проведении экстракции 50% раствором Д-2-ЭГФК коэффициенты экстракции из азотнокислых растворов с концентрацией менее 7 М превышают 10^3 и варьируются в зависимости от используемого растворителя. В работе [135] показано, что эффективность извлечения тория увеличивается с уменьшением сольватации димеров Д-2-ЭГФК в органической фазе, и вследствие этого наиболее эффективным растворителем является керосин, наименее – трихлорметан.

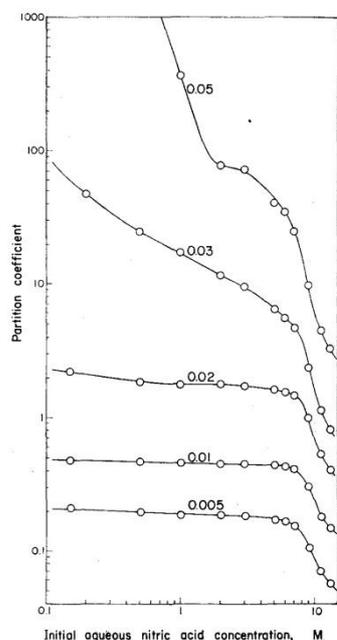


Рис. 15. Коэффициенты распределения тория в системе $\text{Th}(\text{NO}_3)_4\text{-HNO}_3\text{-Д-2-ЭГФК}$ в зависимости от концентрации кислоты. Числа у кривых – концентрация Д-2-ЭГФК в керосине, $c(\text{Th}(\text{NO}_3)_4) = 5$ г/л [132].

Эффективность извлечения тория из солянокислых растворов 50% раствором Д-2-ЭГФК в толуоле по данным работы [136] достигают 10^4 и в диапазоне концентраций HCl 0,1-10 М практически не зависит от концентрации кислоты.

Существенное отличие от рассмотренных выше примеров экстракции нейтральными фосфорорганическими соединениями (ТБФ и ТОФО) состоит в том, что при экстракции тория Д-2-ЭГФК в зависимости от условий также экстрагируется актиний (III). В работе [137] показано, что, во-первых, экстракция актиния из солянокислых растворов заметно превосходит экстракцию из азотнокислых, а во-вторых, она имеет место лишь при концентрации кислоты в водной фазе менее 1 М.

4.2 Ионообменная хроматография

Возможность отделения тория от РЗЭ с помощью катионообменной хроматографии обусловлена малым радиусом $\text{Th}(\text{IV})$ и большим зарядом ионов. Однако трудность вымывания с колонок сильных катионообменников, а также большой расход кислоты для элюирования РЗЭ, существенно ограничивают применимость данного метода [126].

В азотнокислых средах при высоких концентрациях кислоты торий (IV) существует в виде комплексов $[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ и сорбируется на анионообменных сорбентах. Максимум извлечения соответствует 5-10 М азотной кислоте. Поскольку число элементов, которые в этих условиях образуют анионные комплексы с нитрат-ионами, невелико, то растворы, содержащие ионы щелочных, щелочноземельных, редкоземельных элементов, мо-

гут быть селективно очищены от тория. Данный метод часто используется для отделения тория из сложных по составу растворов [138-141].

В солянокислых средах торий не склонен образовывать анионные комплексы, поэтому не проявляет сродства к сильноосновным анионообменным сорбентам. Это часто применяется для элюирования тория с анионообменных колонок после сорбции из азотнокислых сред [141].

4.3 Экстракционная хроматография

Для отделения тория из кислых растворов может быть использовано большое число выпускаемых в настоящее время экстракционно-хроматографических материалов: Actinide Resin (на основе P,P'-ди-(2-этилгексил)-метандифосфорная кислоты), DGA Resin (на основе ТОДГА), Ln Resin (на основе Д-2-ЭГФК), TRU Resin (на основе КМФО), UTEVA Resin (на основе диамил-амилфосфоната) и TEVA Resin (на основе четвертичных аммониевых солей с алифатическими заместителями) (все производства Triskem, Франция) и их аналоги. Однако существенным ограничением их использования является одновременная высокая сорбция актиния (III) при тех же условиях. Так, из перечисленных сорбентов только две смолы – TEVA Resin и UTEVA Resin не задерживают актиний (насколько можно судить, проводя аналогию между актинием (III) и близким к нему по поведению америцием (III)). При этом максимум сорбции тория на UTEVA Resin соответствует более концентрированным азотнокислым растворам, чем для TEVA Resin – 200 свободных колоночных объемов при 9 М против 400 при 3-4 М соответственно. Данные по сорбции тория (IV), а также некоторых других ионов из азотно- и солянокислых растворов представлены на рис. 16.

Экстрагентом в смоле TEVA Resin является соль четвертичного аммониевого основания (Aliquat 336). Смола используется главным образом для извлечения четырехвалентных актинидов и технеция.

Различия k' , при сорбции из растворов HNO_3 и HCl использовали для отделения Th(IV) от остальных актинидов [142]. Pu(IV), Th(IV) и Np(IV) сорбировали из 4 М HNO_3 , затем Th(IV) элюировали 6 М HCl , тогда как Pu(IV) и Np(IV) в этих условиях оставались на колонке.

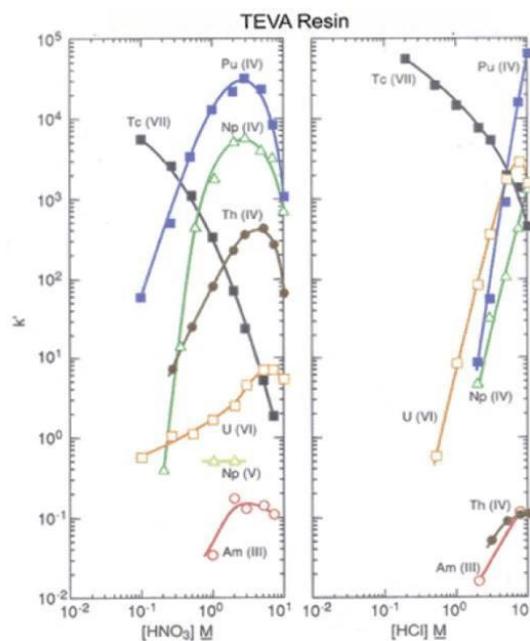


Рис. 16. Зависимости коэффициентов удерживания k' ионов различных элементов при сорбции на смоле TEVA Resin от концентрации азотной и соляной кислот [142].

В этой же работе предлагается использовать данную смолу для получения ^{225}Ac из ^{229}Th . Торий отделяется от продуктов его распада в 2-3 М HNO_3 . Дальнейшее разделение пары ^{225}Ra - ^{225}Ac осуществлялось на Dipeх Resin. Торий может быть легко десорбирован с колонки TEVA Resin 1 М HCl .

В работе [143] Am(III) извлекали смолой TEVA Resin и отделяли от легких лантанидов. В 1-2 М NH_4SCN – 0,1 М HCOOH проводили сорбцию Am(III) , тогда как La(III) и Eu(III) вымывались, после чего Am(III) десорбировали 2 М раствором HCl .

Отделение тория методами анионообменной и экстракционной хроматографии основываются на том, что торий образует анионный комплекс в сильно азотнокислых растворах и не образует анионных комплексов в солянокислых.

Метод жидкость-жидкостной экстракции имеет существенное преимущество перед хроматографическими методами, он позволяет отделять относительно большие количества тория. При растворении ториевой мишени образуются растворы с концентрацией более 100 г/л. Использование хроматографической колонки в условиях горячей камеры необходимых размеров для сорбции данного количества тория не представляется возможным. Из рассмотренных экстрагентов наиболее подходящим является Д-2-ЭГФК, поскольку высокие коэффициенты экстракции позволяют отделять торий практически полностью за 1-2 стадии. Вместе с тем, оправданным является использование комбинации двух методов – отделение основной массы тория экстракцией на первом этапе и доочистка на хроматографической колонке на втором.

Несмотря на то, что в литературе имеются данные по экстракции отдельных компонентов облученной ториевой мишени, отсутствует информация о поведении продуктов облучения при экстракции из растворов, содержащих высокую концентрацию тория (IV). В рамках данной работы необходимо выяснить поведение целого спектра радионуклидов – продуктов скалывания и деления, при экстракции макроколичеств тория наиболее подходящими для этого экстрагентами – растворами ТБФ, ТОФО и Д-2-ЭГФК, с целью определения оптимальных условий его отделения.

III. Экспериментальная часть

1. Реактивы и оборудование

Для изготовления мишеней и приготовления растворов с высокими концентрациями тория использовали металлический ^{232}Th с чистотой не менее 99,9 %. Мишени изготавливались в ГНЦ — Научно-исследовательском институте атомных реакторов (ГНЦ НИИАР, г. Димитровград).

Для приготовления всех водных растворов использовали деионизированную воду с сопротивлением не выше 18 МОм·см (Millipore Simplicity). Концентрированные неорганические кислоты HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 и HF , а также кристаллическую винную кислоту марки х.ч. и о.с.ч. использовали для приготовления растворов с требуемым содержанием кислоты.

Для удаления макроколичеств тория (IV) методом жидкостно-жидкостной экстракции использовали три-*n*-октилфосфин оксид (ТОФО) (Merck), три-*n*-бутилфосфат (ТБФ) (х.ч.) и ди-(2-этил)-гексилфосфорная кислота (Д-2-ЭГФК) (Merck). В качестве разбавителя для ТБФ и Д-2-ЭГФК и растворителя для ТОФО был использован толуол (х.ч.).

Очистку ТБФ проводили согласно [144]. Последовательно проводились три ЖЖЭ 0,2 М HNO_3 , 0,2 М NaOH и водой, затем ТБФ перегонялся под вакуумом при давлении 8–10 мм. рт. ст. ($T_{\text{кип}} = 148\text{--}149\text{ }^\circ\text{C}$). Прочие экстрагенты использовали без предварительной очистки.

Все экстракционные и хроматографические эксперименты проводились при температуре $22\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$.

В работе использовали следующие сорбенты:

1. *Ln Resin* (TrisKem). Сорбент представляет собой Д-2-ЭГФК, нанесенную на полимерный материал Amberchrome CG-71.
2. *TRU Resin* (TrisKem). Представляет собой октилфенил-*N,N*-диизобутилкарбамоилфосфин оксид (КМФО), растворенный в ТБФ, нанесенный на полимерный материал.
3. *TEVA Resin* (TrisKem). В качестве экстрагента используется соль четвертичного амина хлорид трикаприлметиламмония, называемого также Aliquat 336, нанесенная на полимерный носитель.
4. *DGA Resin* (TrisKem). Представляет собой *N,N,N',N'*-тетра-*n*-октилдигликольамид (ТОДГА), нанесенный на полимерный носитель.
5. *Sr Resin* (TrisKem). Представляет собой экстракционно-хроматографический материал на основе 4,4'(5')-дитретбутилциклогексано-18-краун-6 (ДтБЦГ-18-к-6) эфира, растворенного в октанол.

6. *AG 1x8* (Bio Rad). Сильноосновный монофункциональный анионит на основе сополимера стирола и дивинилбензола, где основной функциональной группой является $-N^+(CH_3)_3$.

7. *AG 50x4* (Bio Rad). Сильнокислый катионит на основе сополимера стирола и дивинилбензола, обработанного серной кислотой. Функциональной группой на AG 50 является $-SO_3H$, которая обменивается ионами H^+ на катионы металлов. Степень сшивки 4%.

8. *Dowex 50x8* (Dow). Сильнокислый катионит на основе сополимера стирола и дивинилбензола, обработанного серной кислотой. Функциональной группой на Dowex 50 также является $-SO_3^-$, которая обменивается ионами H^+ на катионы металлов. Степень сшивки 8%.

9. *MGA Resin*. Представляет собой комплексообразующий компонент на основе N,N,-ди-н-октилдигликольамидной кислоты (ДОДГА) иммобилизованной на носителе из сополимера стирола с дивинилбензолом, с содержанием компонента 33 %.

Сорбент MGA Resin синтезирован в Институте Физиологически активных вещества РАН по известной методике¹ и предоставлен д.х.н Баулиным В.Е.

Некоторые характеристики используемых в работе сорбентов, необходимые для расчетов, представлены в таблице 3.

¹ **Пример получения импрегнированного сорбента:** Раствор, полученный путем растворения 3,0 г фосфорилподанда в 45 мл хлороформа быстро добавили к суспензии, содержащей 7,0 г сополимера стирола с дивинилбензолом марки LPS-500 с размером сферических гранул 100-150 мкм и 50 мл хлороформа. Полученную смесь перемешивали на магнитной мешалке 1ч, затем перенесли в круглодонную колбу и удалили растворитель в вакууме роторного испарителя. Остаток перенесли в фарфоровую чашку и сушили до постоянного веса при комнатной температуре. Выход методики получения сорбента составил 10,0 г (100%) [145].

Таблица 3. Характеристики используемых сорбентов [146]

	Стац. фаза	Носитель	Размер частиц	Содержание экстрагента	Насыпная плотность, г/мл	d_{ext} , г/мл	v_s , мл/мл	v_s/v_m , мл/мл
Ln Resin	Д-2-ЭГФК	Amberchrom CG-71	50-100 мкм	40%	0,38	0,96	0,16	0,24
DGA Resin	ТОДГА		50-100 мкм	40%	0,38	0,88	0,17	0,26
TRU Resin	0,75 М КМФО в ТБФ		50-100 мкм	40%	0,370	0,971	0,152	0,223
TEVA Resin	Aliquat 336		50-100 мкм	40%	0,35	0,884	0,158	0,233
Sr Resin	1,0 М ДтБЦГ-18-к-6 в 1-октанол		50-100 мкм	40%	0,33	0,912	0,146	0,21
MGA Resin	ДОДГА	сополимер стирол + дивинилбензол	150-250 мкм	33%	0,8	нет данных		
Dowex 50x8	-SO ₃ H	LPS-500, сшивка 8%	50-100 мкм	-	0,8	-	-	-
AG 50x4		стирол + дивинилбензол, LPS-500 сшивка 4%	50-100 мкм	-	0,8	-	-	-

d_{ext} – плотность экстрагента, нанесенного на полимерный носитель, г/мл;

v_s – объем закрепленной фазы, мл/мл сорбента;

v_m – объем подвижной фазы, мл/мл сорбента.

В качестве химического аналога актиния вводили метку, содержащую ²⁴³Am ($T_{1/2} = 7380$ лет), который был сконцентрирован из высокоактивных отходов (ВАО) (НИИАР, г. Димитровград), где он находится в степени окисления +3. Его концентрация $\sim 10^{-10}$ М.

Каликсарены, используемые в настоящей работе (рис. 17) были получены [147] и очищены в лаборатории макроциклических рецепторов на кафедре химии нефти и органического катализа Химического факультета МГУ под руководством д.х.н., гл.н.с. Ковалева В.В. В качестве их растворителя использовали 1,2-дихлорэтан марки ч.д.а., который перегоняли при атмосферном давлении ($T_{кип} = 83$ °С, $n_D^{20} = 1,253$) [144].

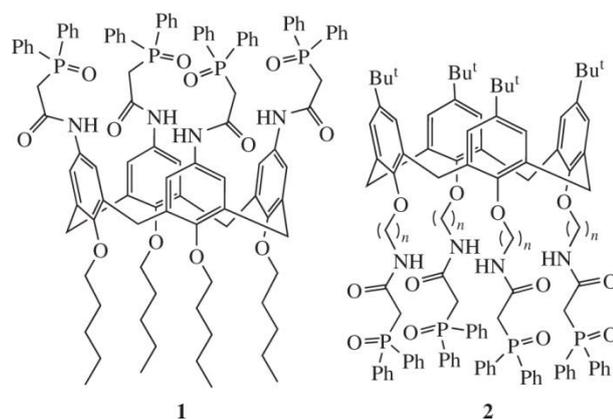


Рис. 17. Используемые в работе каликсарены.

Все лабораторные эксперименты с радиоактивными образцами проводили в вытяжном шкафу за защитным свинцовым стеклом толщиной 3 см. Масштабирование предложенных методик осуществлялась в горячих камерах, оборудованных дублирующими манипуляторами, на базе Научно-исследовательского физико-химического института им. Л.Я. Карпова (НИФХИ им. Л.Я. Карпова, г. Обнинск).

Для измерения γ -излучения в работе использовали спектрометр с полупроводниковым γ -детектором из сверхчистого германия GR3818 Canberra Ind. (США). Альфа-спектрометрические измерения проводили с помощью α -спектрометра с силиконовым PIPS-детектором, Canberra Ind. Обработку γ - и α -спектров проводили с помощью программного обеспечения Genie 2000 (Canberra Ind.). Для расшифровки спектров использовали базы данных Erdtmann and Soyka database и NuDat 2,5 [148].

Содержание тория в водной фазе после экстракции или хроматографического разделения также контролировали методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES) на приборе OPTIMA 2100 DV.

Навески твердых солей и фольги тория взвешивали на аналитических весах GR-200 A&D (Япония). Перемешивания растворов производили на медицинском шейкере ELMi S-3L.

Для ускорения осаждения сорбента при определении коэффициентов сорбции в статических условиях образцы разделяли на центрифуге Beckman Allegra 64R (США).

Для проведения радиационных экспериментов сорбенты облучали в контейнере-облучателе « γ -400», который представляет собой самозащищенную установку с неподвижным радиоизотопным источником излучения, состоящим из 15 закрытых источников ^{137}Cs (мощность дозы 2,28 Гр/мин).

Статистическую обработку результатов проводили с помощью программного обеспечения спектрометров, программ Gamma Vision (Ortec, Ver. 5.3), Origin 9.0 (OriginLab Corporation) и Excel 2007 (Microsoft).

2. Идентификация радионуклидов

Основным способом идентификации радионуклидов, а также определения их радиоактивности и чистоты на всех этапах работы служили измерения γ -активностей проб. При этом вводили поправки на распад определяемого радионуклида с момента проведения эксперимента до начала измерения, а также при необходимости учитывали накопление в образце дочерних продуктов распада радионуклидов. Активность радионуклидов и поведение элементов при экстракции и сорбции определяли по пику полного поглощения энергии (ППП) нуклида, либо дочернего ядра в анализируемом образце (таблица 4).

Абсолютную радиоактивность продуктов облучения тория, рассчитывали из площади ППП энергии для каждого компонента. Площадь ППП энергии, в свою очередь, определяли с помощью программного обеспечения спектрометров Gamma Vision (Ortec, Ver. 5.3). При расчете абсолютной активности учитывали выход γ -квантов (таблица 4) [147] и эффективность γ -спектрометра для указанной энергии, для определения которой проводили предварительную калибровку прибора образцами с известной активностью и необходимой геометрией источника излучения.

Радионуклидную чистоту полученных продуктов ^{225}Ac и ^{223}Ra также контролировали α -спектрометрией. Для получения спектра 50 мкл препарата наносили на стальной диск диаметром 30 мм предварительно отполированный и обезжиренный. Диск прокакали на плитке и помещали в измерительную камеру α -спектрометра. Измерения проводили сразу после выделения актиния и радия. Фракцию актиния измеряли также через 70 суток после выделения, а фракцию радия – через 14 суток. Используя соотношения между площадями пиков соответствующих изотомам актиния и радия, определяли изотопную чистоту продуктов ^{225}Ac и ^{223}Ra .

Таблица 4. Измеряемые радионуклиды и соответствующие энергии гамма-излучения, которые использовали для определения радиоактивности [147]

Нуклид	E_γ , кэВ	$T_{1/2}$, д	Нуклид	E_γ , кэВ	$T_{1/2}$, д
^{225}Ac	218,2 (по ^{221}Fr)	10,0	^{140}Ba	537,3	12,8
^{223}Ra	154,2	11,4	^{140}La	487,0	1,7
^{124}Sb	722,8	60,2	^{139}Ce	165,9	137,6
^{125}Sb	427,8	1003,9	^{141}Ce	145,4	32,5
^{126}Sb	414,8	12,4	^{144}Ce	133,5	284,9
^{127}Sb	685,7	3,8	^{147}Nd	531,0	11,0
$^{129\text{m}}\text{Te}$	459,6	33,6	^{95}Nb	765,8	35,0
^{132}Te	228,2	3,3	^{227}Th	236,0	18,7
^{134}Cs	604,7	751,6	^{228}Th	695,8	238,6 (по ^{212}Pb)
^{136}Cs	1048,1	13,2	^{95}Zr	756,7	64,0
^{111}Ag	245,4	7,4	^{103}Ru	497,1	39,2
^{230}Pa	952,0	17,4	^{106}Ru	511,9	373,6
^{233}Pa	312,2	27,0	^{125}Sn	1067,1	9,6
^{131}I	364,5	8,0	$^{148\text{m}}\text{Pm}$	550,3	41,3
^{99}Mo	140,5	2,8	^{156}Eu	811,8	15,2
^{153}Sm	103,2	1,9	^{115}Cd	336,2	2,2
^{143}Am	74,7	$2,7 \cdot 10^6$	$^{115\text{m}}\text{Cd}$	933,8	44,6

Химическую чистоту полученных растворов определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES). Предварительно проводили калибровку прибора с помощью 4-х стандартов, содержащих ионы анализируемых элементов с концентрациями 0; 20; 50; 100 мг/л в 0,5 М HNO_3 .

Аликвоту анализируемого раствора разбавляли для получения $0,5 \pm 0,1$ М азотно-кислого раствора и по полученным при калибровке градуировочным графикам определяли содержание неактивных примесей в образце.

3. Облучение и растворение ториевых мишеней

Для разработки процедуры выделения целевых продуктов облучения мишени из природного ^{232}Th массой 100-300 мг и толщиной 50-70 мкм ($0,06-0,08$ г/см²) облучали протонами в Институте ядерных исследований Российской Академии Наук (ИЯИ РАН), г. Троицк. Для этого использовали высокоэнергетический линейный ускоритель протонов с энергией частиц в отведенном пучке 160 МэВ, проектным максимальным током 500 мкА, импульс-

ным током 50 мА, длительностью импульса 200 мкс, частотой повторения импульсов 50 Гц [149]. Схема мишенной камеры установки радиоизотопного комплекса представлена на рис. 18. Технические особенности линейного ускорителя позволяют выводить пучок протонов с энергией (помимо 160 МэВ) 143, 127, 100, 94, 74 и 49 МэВ, подключая необходимое количество ускоряющих резонаторов. Для более тонкой регулировки энергии частиц изменяется расстояние от мишени до входного окна, а также могут устанавливаться поглотители различной толщины из материалов, которые также могут служить мишенями для наработки радионуклидов.

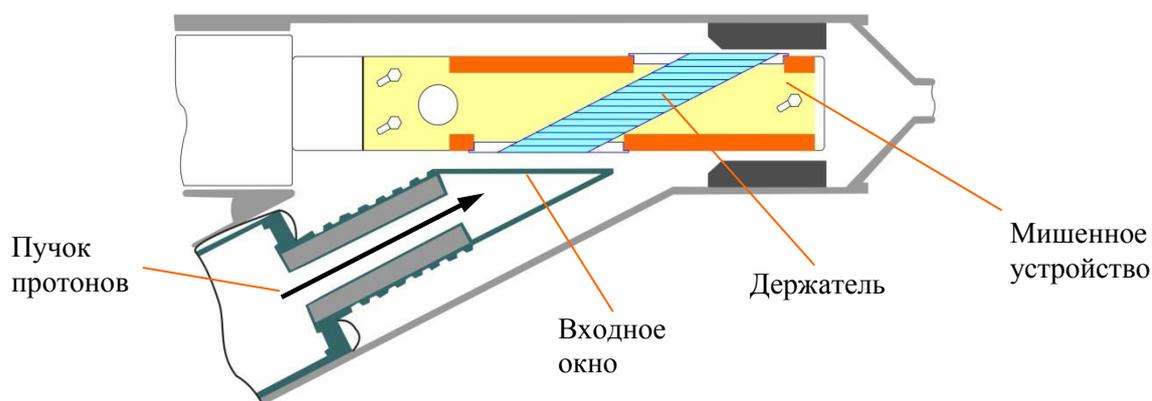


Рис. 18. Устройство мишенной камеры ускорителя ИЯИ РАН, используемой для облучения тория.

Ториевая фольга вместе с алюминиевым монитором заворачивалась в алюминиевую фольгу и помещалась в оболочку из графита как представлено на рис. 19.

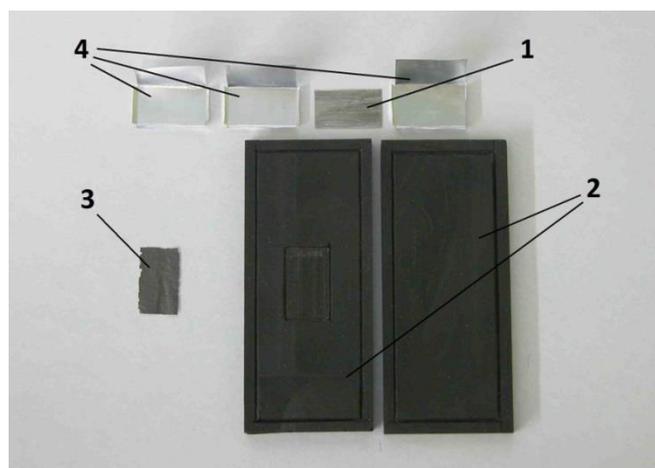


Рис. 19. Устройство мишени из ториевых фольг. Цифрами обозначены: 1 – алюминиевый монитор, 2 – графитовая оболочка (дегрейдер), 3 – ториевая фольга, 4 – алюминиевая фольга 12 мкм.

Мишень и входное окно во время облучения интенсивно охлаждали водой. Мишень находилась по отношению к пучку под углом 26° . Перед мишенью были помещены графитовые поглотители. Точность в определении энергии протонов составляла $\pm 2,5$

МэВ и определялась параметрами ускорителя и рассеянием протонов в результате их поглощения графитом и охлаждающей водой. После облучения и необходимой выдержки воду из мишенной камеры сливали, и камеру осушали сжатым воздухом.

Для определения радионуклидного состава мишени регистрировался ее γ -спектр после выдержки около 5 суток с момента облучения.

Использовали два метода растворения облученных ториевых фольг.

В первом случае фольги из облученного протонами тория массой 100-300 мг растворяли в стеклянном стакане в 6 М HCl (≈ 30 мл) с добавлением небольших количеств (≈ 1 мл) концентрированной HNO₃. Полученный раствор желтого цвета упаривали досуха, затем стакан промывали небольшими порциями 6 М HNO₃ и переносили в мерную колбу на 100 мл. Раствор в колбе доводили до метки 6 М HNO₃.

Другой вариант растворения проводили в 30-50 мл 7-8 М HNO₃ или HClO₄ с добавлением каталитического количества HF ($4 \cdot 10^{-3}$ М). Раствор нагревался на плитке. Полученный раствор желтого цвета переносили в мерную колбу на 100 мл и раствор доводился до метки 6 М HNO₃.

Концентрация тория в полученных растворах составила 4-13 мМ.

Отбирали аликвоту полученного раствора 0,1 мл, регистрировали γ -спектр образца, который затем титровали 0,1 М раствором NaHCO₃ с индикатором метиловым оранжевым для определения содержания кислоты в растворе.

4. Отделение тория

4.1 Экстракция

Исследование экстракции тория (IV) проводили из азотнокислых, солянокислых и хлорнокислых растворов различных концентраций (0,01-9 М).

В качестве экстрагентов для Th(IV) были выбраны ТБФ, ТОФО и Д-2-ЭГФК. ТБФ и ТОФО разбавляли толуолом 1:1 по объему, а ТОФО использовали в виде 0,1 М и 0,2 М растворов. Экстрагенты насыщали кислотой той же концентрации, что и в растворе, из которого впоследствии проводили экстракцию тория.

Для приготовления растворов аликвоту исходного азотнокислого раствора ториевой мишени выпаривали на плитке в стеклянном флакончике досуха, затем добавляли небольшое количество кислоты, из раствора которой предполагали проводить экстракцию, и снова раствор выпаривали. Остаток растворяли в соляной, азотной или хлорной кислоте необходимой концентрации (0,01-9 М).

Экстракцию проводили в конических флаконах объемом 5 мл. Объем водной фазы составил 2 мл и был равен объему органической фазы. После смешивания, флаконы по-

мещали на шейкер и перемешивали в течение 1 часа. Предварительные эксперименты показали, что этого времени достаточно для установления равновесия для всех используемых экстрагентов. За 15 мин проходило полное расслоение фаз, без образования третьей фазы. Затем с помощью дозатора отбирали по 1 мл каждой фазы в пластиковые флакончики на 1,5 мл (эппендорфы).

Для полученных аликвот водных и органических фаз регистрировали γ -спектры, определяли относительное содержание тория (по изотопу ^{227}Th , имеющему интенсивное γ -излучение), а также других радионуклидов, присутствующих в смеси. Количество тория, оставшегося в растворе после экстракции, определяли с помощью γ -спектрометрии, либо использовался метод ICP-AES как описано в разделе 3 настоящей главы. По полученным данным на основе трех параллельных опытов рассчитывали молярный коэффициент распределения и степени извлечения компонентов растворенной мишени по формулам 1 и 2 соответственно.

$$D = \frac{I_{(o)}}{I_{(e)}} \quad (1),$$

$$R, \% = \frac{I_{(o)}}{I_{(e)} + I_{(o)}} \cdot 100\% \quad (2),$$

где $I_{(o)}$ и $I_{(e)}$ – соответствующие скорости счета органической и водной фаз.

Также проводили исследование эффективности экстракции тория (IV) **в зависимости от концентрации тория** в растворе. Растворением металлического тория в 7 М HNO_3 с добавлением каталитического количества HF ($5 \cdot 10^{-3}$ М) при нагревании готовили растворы нитрата тория с концентрациями $6 \cdot 10^{-3} - 0,9$ М в 6 М HNO_3 как описано в разделе 5 настоящей главы. К полученным растворам добавляли метку в виде исходного азотнокислого раствора ториевой мишени, отбирали по 2 мл и проводили экстракционные эксперименты с растворами ТБФ, Д-2-ЭГФК и ТОФО как описано выше.

Проводили эксперимент с **последовательной экстракцией тория** растворами ТБФ (до 6 последовательных экстракций) и Д-2-ЭГФК (до 3 последовательных экстракций), а также с совместной экстракцией тория раствором, содержащим 50 % ТБФ и 0,2 М ТОФО в толуоле (2 последовательных экстракции). Экстракцию проводили из 6 М азотнокислого раствора с начальной концентрацией тория 0,4 М. В данном случае также объем фаз равнялся 2 мл, однако на каждой стадии фазы полностью разделяли дозатором, а водную фазу промывали равным объемом толуола для отделения остатков экстрагента. Аликвоту водной фазы объемом 1 мл после регистрации γ -спектра вновь возвращали для следующей экстракции.

Исследовали **реэкстрацию радия** и прочих продуктов облучения из растворов ТБФ и Д-2-ЭГФК в толуоле. Исходные органические растворы получены в результате экстракции тория, как это описано в разделе 9 настоящей главы. Растворы выдерживали в течение 20 суток для накопления ^{223}Ra . Для реэкстракции радия использовали растворы азотной, соляной и хлорной кислот с различными концентрациями 0,01 - 9М. В пластиковых флаконах на 5 мл к 2 мл органической фазы добавляли 2 мл раствора кислоты необходимой концентрации. Флаконы перемешивали на шейкере в течение часа, затем, после 15 мин разделения фаз, дозатором отбирали по 1 мл каждой фазы в эппендорф, который измеряли на γ -спектрометре непосредственно после проведения эксперимента.

4.2 Определение сорбционной ёмкости сорбентов по торию в азотнокислых растворах

Для сорбентов DGA Resin, Ln Resin, TEVA Resin и TRU Resin определяли статическую сорбционную ёмкость по отношению к торю (IV). Растворением металлического тория в 7 М HNO_3 с добавлением каталитического количества HF ($4 \cdot 10^{-3}$ М) при нагревании готовили раствор нитрата тория с концентрацией 181 г/л (0,78 М) в 6 М HNO_3 и 327 г/л (1,4 М) в 7 М HNO_3 как описано в разделе 3 настоящей главы.

Во флаконы объемом 20 мл помещали по 100 мг сорбента, добавляли необходимое количество раствора 0,78 М тория, доводили объем до 10 мл раствором азотной кислоты необходимой концентрации. Для сорбента Ln Resin сорбцию проводили из 0,05 М и 6 М HNO_3 , для TRU Resin – из 3 М HNO_3 , для DGA Resin – из 0,01 М и 6 М HNO_3 , для TEVA Resin – из 6 М HNO_3 . Растворы готовили таким образом, что содержание тория составляло 1, 4, 13, 26, 50, 70 мг/мл сорбента. Растворы оставляли на шейкере на ночь, затем раствор при необходимости центрифугировали, водную фазу отделяли и анализировали методом ICP-AES на приборе OPTIMA 2100 DV.

Прибор откалибровали с использованием 4-х стандартных растворов в 0,5 М HNO_3 со следующим содержанием тория: 0; 20; 50; 100 мг/л.

Аликвоту анализируемого раствора разбавляли таким образом, чтобы концентрация тория составляла от 1 до 100 мг/л, а содержание HNO_3 – $0,5 \pm 0,1$ М. Концентрацию тория, мг/л, в исходном растворе определяли по формуле:

$$c(\text{Th}) = c_{\text{измерено}} * (V_{\text{разбавл.}} / V_{\text{аликвоты}}) \quad (3)$$

По уменьшению содержания тория в растворе, из которого проводилась сорбция, для всех сорбентов рассчитывали сорбционную емкость на грамм сорбента.

Динамическую емкость сорбентов DGA Resin и TEVA Resin определяли по максимальному количеству тория, которое может быть поглощено из раствора при пропускании данного раствора через колонку заданного размера.

Приготовили 4 колонки с сорбентами: две с DGA Resin и две с TEVA Resin. Рабочий объем каждой колонки составил 0,8 мл, диаметр (d) = 4 мм. Сорбенты предварительно выдерживали 2 ч в 6 М HNO_3 . Колонки после заполнения сорбентом промывали 6 М HNO_3 .

Проводили два эксперимента:

- в первом случае через колонки пропускали растворы нитрата тория. Объемы растворов – по 10 мл. Концентрацию тория в каждом растворе определяли методом ICP-AES. Для первой колонки с DGA Resin $c(\text{Th}) = 6,14$ г/л. После пропускания раствора колонку промыли 5 мл 6 М HNO_3 . Для первой колонки с TEVA Resin $c(\text{Th}) = 3,75$ г/л. После пропускания раствора колонку промыли 5 мл 6 М HNO_3 . Затем Th десорбировали с первой колонки TEVA Resin 5 мл 0,01 М HNO_3 .

- во втором случае определяли влияние следов ТБФ после отделения макроколичеств тория ЖЖЭ. Из навески металлического тория массой 3,924 г приготовили раствор в 6 М HNO_3 объемом 20 мл как указано в разделе 5 настоящей главы. Провели две стадии последовательных экстракций раствором ТБФ в толуоле (1:1 по объему). Объем органической фазы для каждой стадии экстракции составлял 30 мл. После второй стадии водную фазу промывали 30 мл толуола, ее объем составил 19,5 мл. Концентрацию тория определяли методом ICP-AES. Из раствора отобрали 9,9 мл для пропускания через вторую колонку DGA Resin. После пропускания раствора колонку промыли 6 мл 6 М HNO_3 . Затем отобрали еще 6,6 мл, разбавили до 10 мл 6 М HNO_3 и пропустили через вторую колонку TEVA Resin. После пропускания раствора колонку промыли 5 мл 6 М HNO_3 . Затем торий десорбировали со второй колонки TEVA Resin 5 мл 0,01 М HNO_3 .

Элюат собирали порциями по 1 мл в эппендорфы и методом ICP-AES определяли концентрацию тория во всех образцах элюата как указано выше.

Динамическую емкость сорбентов рассчитывали из кривых элюирования следующим образом:

1) Определили объем V_{sol} пропущенного раствора до того момента, когда концентрация тория в элюате составила 1% от исходной.

2) Определили массу сорбента в колонках: $m_{sorb} = \rho_{app} V_{col}$, где ρ_{app} – насыпная плотность сорбента, г/мл, V_{col} – объем колонки, мл. Она равна 0.38 и 0.35 г/мл для DGA Resin и TEVA Resin, соответственно таблице 3.

3) Определили объем, не занятый зернами сорбента в колонке:

$$V_{empty} = V_{col} \left(1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_{real}} \right) \quad (4)$$

где ρ_{real} – истинная плотность сорбента. Она принята равной 1,1 г/мл для обоих сорбентов.

4) Определили массу тория, сорбированного на колонке:

$$m_{Th} = c_{Th} (V_{sol} - V_{empty}) \quad (5)$$

5) Рассчитали динамическую емкость сорбентов по формуле:

$$E = \frac{m_{Th}}{m_{sorb}} \quad (6)$$

4.3 Ионообменное или экстракционно-хроматографическое отделение тория

Колонки заполняли сорбентами TEVA Resin и AG 1x8, которые предварительно выдерживали 2 ч в 6 М HNO₃ и 7 М HNO₃, соответственно. Объем колонок составлял от 2,5 до 5 мл, скорость пропускания 0,2 мл/мин для TEVA Resin и 2 мл/мин для AG 1x8. В колонки загружали по 5 мл раствора, полученного после трехкратной экстракции раствором ТБФ в толуоле (1:1 по объему) из раствора ториевой мишени в 6 М HNO₃ или 7 М HNO₃ соответственно. Затем колонку промывали 30 мл 6 М (7 М) HNO₃. Собирали фракции по 5 мл для контроля проскока тория (IV) и возможной сорбции актиния (III). Регистрацию γ -спектров полученных фракций начали после окончания отбора первой пробы, затем повторили через 4 часа после элюирования.

5. Хроматографическое разделение продуктов облучения

Для разделения продуктов облучения тория исследовали сорбенты DGA Resin, TRU Resin, LN Resin, Sr Resin, Dowex 50x8, а также MGA Resin.

5.1 Определение коэффициентов распределения продуктов облучения на сорбентах в статических условиях

Навеску сорбента DGA Resin, LN Resin, TRU Resin, Sr Resin, Dowex 50x8 и MGA Resin массой 50 мг помещали в пластиковый флакон на 5 мл и добавляли 2 мл раствора, содержащего аликвоту раствора продуктов облучения тория в азотной, соляной или хлорной кислотах необходимой концентрации. Флаконы помещали на шейкер и перемешивали в течение 3 часов. Затем сорбент отделялся центрифугированием, а из раствора отбирали аликвоту 1 мл в эппендорф и регистрировали ее γ -спектр.

Для сорбентов DGA Resin, LN Resin и MGA Resin вносили аликвоту раствора облученной мишени после полного отделения тория, для сорбентов TRU Resin – предварительно выделенную на колонке DGA Resin (см. раздел 9 настоящей главы) актиний-лантанидную фракцию, для сорбентов Sr Resin и Dowex 50x8 – аликвоту раствора –

элюата с колонки DGA из 6 М HNO₃ (содержащую ¹³⁶Cs, ¹⁴⁰Ba, ⁸⁵Sr, ^{131m,132}Te, ¹¹⁵Cd, ^{122,126,127}Sb, ^{95,96}Nb, ¹⁴⁰La, ^{130,131,133}I, ¹⁰³Ru).

Для катионообменного сорбента Dowex 50x8 определяли коэффициенты распределения радия и некоторых продуктов облучения при сорбции из растворов хлорной кислоты 5·10⁻³-4 М, а также смесей хлорной и винной кислот. При этом проводили две серии экспериментов: при фиксированной концентрации хлорной кислоты 1 М варьировали концентрацию винной 10⁻³-1 М, и, наоборот, при 1 М винной диапазон концентраций хлорной кислоты в смеси составил 0,1-4 М. Условия проведения сорбции и измерения те же, что и описанные выше для экстракционно-хроматографических сорбентов.

Расчет коэффициента распределения с учетом отношения массы сорбента и объема раствора проводился по следующей формуле [120]:

$$D_m = (A_0 - A_s) / A_s \cdot V / g \quad (7),$$

где A_0 – активность раствора до прибавления сорбента, A_s – активность раствора после проведения сорбции и отделения сорбента, V – объем раствора, из которого проводилась сорбция (мл), g – масса добавленного сорбента (г).

Формула 8 позволяет перейти от массового коэффициента распределения D_m к объемному D_v .

$$D_v = D_m \cdot d_{ext} / \omega_{ext}, \quad (8),$$

где d_{ext} – плотность экстрагента, г/мл, ω_{ext} – отношение массы экстрагента к массе сорбента.

Для экстракционно-хроматографических сорбентов также рассчитывали коэффициент удерживания, позволяющий определить объем раствора, который надо пропустить через колонку для достижения полного насыщения. Коэффициент удерживания рассчитывался по формуле 9:

$$k' = D_v \cdot v_s / v_m, \quad (9),$$

где k' – число свободных объемов колонки, необходимое для достижения насыщения, v_s и v_m – объемы закрепленной и подвижной фаз соответственно, мл/мл.

5.2 Исследование экстракционно-хроматографического поведения продуктов облучения тория в динамических условиях

В качестве динамической характеристики удерживающей способности сорбента может быть использован коэффициент удерживания, определяемый в данном случае следующим образом [113]:

$$k' = (V_m - F) / F \quad (10),$$

где V_m – объем пропущенного раствора соответствующий выходу компонента, F – свободный объем заполненной колонки.

Для выделения радиохимически чистой фракции, содержащей ^{225}Ac , из раствора, полученного после экстракции и полного удаления тория, использовали следующие экстракционно-хроматографические сорбенты: Ln Resin, DGA Resin, TRU Resin и MGA Resin. Выделение фракции ^{223}Ra осуществляли с помощью сорбентов Sr Resin, Dowex 50x8 и AG 50x4.

Использовали пластиковые колонки двух типов: общим объемом 1,0 мл и диаметром 4 мм, которые заполняли 0,8 мл сорбента и общим объемом 3,0 мл и диаметром 6 мм, в которые помещали 2,0-2,5 мл сорбента. На дно колонки, а также на слой сорбента после заполнения колонки помещали стекловату. Элюент подавали самотеком, при этом поддерживали одинаковый уровень жидкости над сорбентом. Элюат собирали порциями по 1 мл (5 мл) в эппендорфы и регистрировали γ -спектр каждого образца через несколько часов после проведения эксперимента.

Сорбент предварительно замачивали на 1-2 часа в растворе кислоты той же концентрации, из которого проводили сорбцию, затем, после заполнения колонки, ее промывали таким же раствором.

6. Экстракция америция, актиния и РЗЭ каликсаренами

Экстракцию проводили в конических флаконах объемом 5 мл. Во флакон приливали 2,0 мл водной фазы, 0,02 мл раствора америция или раствора облученной мишени, а также 2,0 мл органической фазы (10^{-3} М раствор каликсарена 1 или 2 в 1,2-дихлорэтаноле). После смешивания, флаконы помещали на шейкер и перемешивали в течение 1 ч. Предварительные эксперименты показали, что этого времени достаточно для установления равновесия. За 15 мин проходило полное расслоение фаз, без образования третьей фазы. Затем с помощью дозатора отбирали по 1 мл каждой фазы в эппендорфы.

Для полученных аликвот водных и органических фаз регистрировали γ -спектры, коэффициенты распределения и извлечения рассчитывали по формулам 1 и 2.

7. Выделение актиния-225 и радия-223 из облученной ториевой фольги в лабораторных условиях

Для отделения тория из раствора (100 мл), полученного при растворении мишени, была выбрана двукратная экстракция раствором Д-2-ЭГФК в толуоле (1:1 по объему) или трехкратная экстракция ТБФ в толуоле (1:1 по объему) из 6-7 М азотнокислого раствора. Экстракцию проводили неравным объемом (150 мл) раствора экстрагента, предварительно насыщенного 6-7 М HNO_3 того же объема. После добавления раствора экстрагента фазы перемешивали на шейкере в пластиковом флаконе на 500 мл 15 минут, фазы расслаивались в течение 15 мин, их разделяли в делительной воронке на 500 мл. После последней

экстракции водную фазу промывали 100 мл толуола для удаления следов экстрагента. После каждой экстракции отбирали по 0,1 мл раствора для регистрации γ -спектра.

После отделения толуола раствор загружали на колонку, заполненную DGA Resin. V (сорбента) = 2,0 мл, d = 6 мм, v = 0,4-0,5 мл/мин. Колонку подготавливали так же, как описано в разделе 5. После пропускания 100 мл исходного раствора, колонку промывали 20 мл 6 М HNO_3 , элюат собирали порциями по 10 мл. Десорбцию актиний-лантанидной фракции проводили 0,01 М HNO_3 . Элюат собирали по 1 мл в эппендорфы.

Две порции элюата, содержащие актиний (5-6 мл) объединяли и добавляли 0,6 мл конц. азотной кислоты (12,5 М). Полученный раствор 2,6 мл загружали на колонку TRU Resin. V (сорбента) = 0,8 мл, d = 4 мм, v = 0,2 мл/мин. Колонку элюировали 60 мл 3 М HNO_3 . Элюат собирали по 1 мл в эппендорфы. Выделенную таким образом актиниевую фракцию объединяли, регистрировали ее γ - и α - спектры непосредственно после выделения, а также через 70 суток после проведения эксперимента.

Элюат, полученный при пропускании раствора продуктов облучения через колонку DGA Resin и ее промывания 6 М HNO_3 , выпаривали на плитке досуха. Остаток растворяли в 10 мл раствора, содержащего 1 М HClO_4 и 1 М винная к-ты, и загружали на колонку Dowex 50x8. V (сорбента) = 2,0 мл, d = 6 мм, v = 0,3-0,4 мл/мин. Колонку промывали 10 мл раствора, содержащего 1 М HClO_4 и 1 М винная к-ты, проводили десорбцию 30 мл 2 М HClO_4 , затем 20 мл 4 М HClO_4 . Элюат собирали по 1 мл в эппендорфы. Радиевую фракцию, составляющую 53-67 мл элюата, загружали на колонку Sr Resin. V (сорбента) = 2,0 мл, d = 6 мм, v = 0,3-0,4 мл/мин. Колонку промывали 32 мл 4 М HClO_4 , затем 15 мл 3 М HNO_3 . Выделенная таким образом радиевую фракцию в 49-58 мл объединяли, регистрировали ее γ - и α - спектры непосредственно после выделения, а также через 14 суток после проведения эксперимента.

Органический раствор объемом 150 мл, полученный в результате первой экстракции тория, выдерживали в течение 20 суток для накопления ^{223}Ra . Для реэкстракции радия использовали 10 мл 2 М раствора хлорной кислоты. Фазы перемешивали на шейкере в пластиковом флаконе на 500 мл 15 минут, они расслаивались в течение 15 мин и их разделяли в делительной воронке на 500 мл. Водную фазу после отделения загружали на колонку Sr Resin. V (сорбента) = 2,0 мл, d = 6 мм, v = 0,3-0,4 мл/мин. Колонку промывали 20 мл 2 М HClO_4 , затем 20 мл 3 М HNO_3 . Элюат собирали по 1 мл в эппендорфы. Выделенную таким образом радиевую фракцию 33-42 мл объединяли, регистрировали ее γ - и α - спектры непосредственно после выделения, а также через 14 суток после проведения эксперимента.

8. Апробирование разработанной процедуры для выделения актиния-225 в горячей камере

Разработанную и описанную в разделе 7 настоящей главы процедуру выделения ^{225}Ac масштабировали для промышленного получения и выделения актиния в условиях горячих камер.

Металлический торий в виде монолитного образца массой 17,5 г ($9,4 \text{ г/см}^2$) в герметичной оболочке, выполненной из никелированного графита, облучали в Институте ядерных исследований Российской Академии Наук (ИЯИ РАН), г. Троицк на сильноточном линейном ускорителе протонами с энергией 120-95 МэВ, средним током 30 мкА и общим интегралом 657 мкА·ч (рис. 20). После облучения мишень выдерживали 10 суток для распада короткоживущих продуктов облучения.

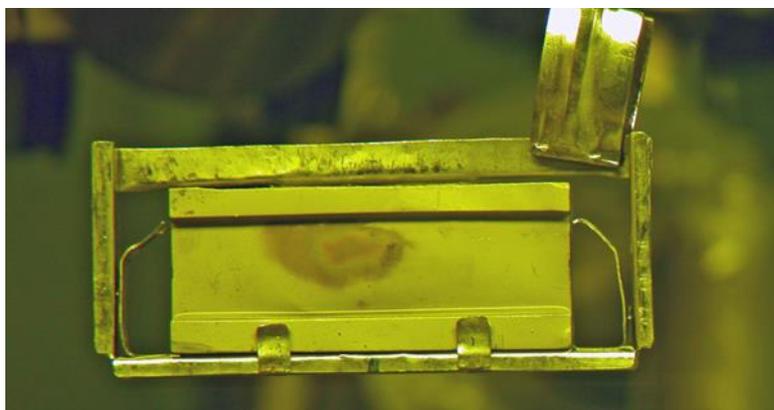


Рис. 20. Облученная ториевая мишень в графитовой оболочке.

Мишень транспортировали в горячую камеру НИИФХИ им. Л.Я. Карпова, г. Обнинск, где проводили ее механическое вскрытие и извлечение облученного материала. Все действия с мишенью проводили с помощью манипуляторов за защитой из свинцового стекла необходимой толщины.

Облученную ториевую пластину массой 17,5 г помещали в термостойкую колбу, снабженную системой для отведения и очистки образующихся газов. Заливали азотной кислотой (7 М) с каталитическим количеством HF (0,004 М) объемом 200 мл. Нагревали до полного растворения тория. Полученный раствор выпаривали досуха для удаления благородных газов и большей части изотопов йода. Сухой остаток растворяли в 200 мл 6 М азотной кислоты и отбирали аликвоту 0,1 мл для γ -измерения (проводили 100-кратное разбавление аликвоты).

Полученный раствор переносили в экстрактор, куда предварительно помещали 400 мл органического раствора: 200 мл Д-2-ЭГФК и 200 мл толуола (1:1), насыщенного в 6 М HNO_3 . Для второй экстракции использовали меньший объем аналогичного органического раствора экстрагента – 300 мл. Проводили две экстракции по 15 мин при интенсивном

барботировании смеси. Водную фазу после второй экстракции промывали 150 мл толуола. После каждого разделения фаз отбирали аликвоту 0,1 мл для γ -измерения (проводили 100-кратное разбавление аликвоты) из каждой фазы.

Актиний-лантанидную фракцию отделяли от прочих продуктов облучения с помощью колонки ($l = 11$ см, $d = 0,7$ см, $V = 4,2$ мл) с сорбентом DGA Resin. На дно стеклянной колонки, а также на слой сорбента после заполнения колонки помещали стекловату. Элюент подавали самотеком, при этом поддерживали одинаковый уровень жидкости над сорбентом. На колонку с сорбентом DGA Resin переносили 200 мл водного раствора после экстракционного отделения тория и промывали колонку 30 мл 6 М HNO_3 . Элюат собирали в плоскодонную колбу, промывной раствор во флаконы по 10 мл. Затем десорбировали ^{225}Ac , промывая порционно 20 мл 0,01 М HNO_3 , десорбат собирали во флаконы по 5 мл. Из каждой фракции отбирали аликвоту 0,1 мл для γ -измерения (проводили 100-кратное разбавление аликвоты).

Обнаружено, что актиний содержится во второй и третьей фракции десорбата. Две фракции объединяли во флакон, добавляли 3,2 мл конц. HNO_3 для получения 13,2 мл 3 М раствора HNO_3 , который загружали на колонку с сорбентом TRU Resin ($l = 10$ см, $\text{Ø} = 0,5$ см, $V = 2$ мл). Колонку элюировали 3 М HNO_3 , собрано 10 порций элюата по 5 мл. Из каждой фракции отбирали аликвоту 0,1 мл для γ -измерения (проводили 10-кратное разбавление аликвоты). Первые 30 мл элюата являются продуктом – чистой фракцией ^{225}Ac .

Выделенную таким образом актиниевую фракцию объединяли, регистрировали ее γ - и α -спектры непосредственно после выделения, а также через 70 суток после проведения эксперимента.

9. Определение радиационной устойчивости сорбентов

Для определения радиационной устойчивости экстракционно-хроматографические сорбенты DGA Resin и Sr Resin облучали на установке « γ -400». « γ -400» представляет собой самозащищенную установку с неподвижным изотопным источником γ -излучения (^{137}Cs) с мощностью дозы 2,28 Гр/мин.

Навески сорбентов (1,5-2,0 г) помещали в пластиковые флаконы с 10 мл 6 М азотной (для DGA Resin) или 3 М хлорной (для Sr Resin) кислоты. Флаконы с сорбентом облучали на установке « γ -400» в течение 2-12 суток, сорбент отделяли от раствора, промывали и высушивали на воздухе.

Определяли сорбционную ёмкость сорбентов в статических условиях по отношению к Sr^{2+} до облучения и после в 6 М азотной (для DGA Resin) или 3 М хлорной (для Sr Resin) кислоте. Для этого к раствору нитрата или хлората стронция необходимой концен-

трации добавляли метку, содержащую ^{85}Sr , а определение емкости проводили как описано в разделе 4.2. Также определяли коэффициенты удерживания ^{243}Am на DGA Resin из 6 HNO_3 и ^{85}Sr на Sr Resin из 3 М HClO_4 в статических условиях для необлученных и для облученных сорбентов как описано в разделе 5.1.

10. Расчет погрешностей измерений

Для колоночных хроматографических экспериментов оцениваемая случайная погрешность включала только статистический вклад радиоактивного распада $\sigma_N = \sqrt{N}$ (11), где N – число зарегистрированных импульсов. Относительная случайная погрешность измерения активности образца в таком случае зависит от времени его измерения и рассчитывалась для каждого ППП энергии с помощью программного обеспечения спектрометра, программы Gamma Vision (Ortec, Ver. 5.3). Все образцы измеряли в течение времени, необходимого для достижения относительной погрешности $\leq 5\%$ для регистрируемых ППП энергии.

Для определения значений коэффициентов распределения при экстракции D , массовых коэффициентов распределения при ионообменной хроматографии D_m и коэффициентов удерживания при экстракционной хроматографии k' проводили по 2-4 параллельных эксперимента.

Доверительную погрешность среднего определяли по формуле 12 [150-151]:

$$\varepsilon = \pm \frac{t_{\alpha n} S_n}{\sqrt{n}} \quad (12),$$

где $t_{\alpha n}$ – коэффициент Стьюдента, определявшийся из справочных табличных данных [151] для данного значения n и доверительной вероятности $\alpha=0,95$, S_n – выборочное среднее квадратичное отклонение для n параллельных измерений. Расчет выборочного среднего квадратичного отклонения проводили с использованием формулы 13.

$$S_n = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (\bar{X}_n - X_i)^2}{n-1}} \quad (13),$$

где \bar{X}_n – среднее арифметическое годных результатов x_i для n – числа параллельных определений. Проверку годности первичных данных осуществляли как указано в пособии [150].

Поскольку по проведенным предварительным расчетам величина неисключенной систематической погрешности не превышала 40% от случайной погрешности, то представляется возможным ею пренебречь и принять, что доверительные границы погрешности результата $\Delta = \varepsilon$.

Для полученных продуктов ^{225}Ac и ^{223}Ra содержание примесей радионуклидов характеризовали величиной суммарной минимально детектируемой активности (МДА). МДА, %, рассчитывали на основе полученных γ -спектров препаратов при длительной экспозиции. Для этого отдельно определяли МДА основных продуктов облучения тория, которые могут присутствовать в препарате вследствие недостаточной очистки, по формуле 14.

$$MDA_k = \frac{2 \cdot \sqrt{B \cdot W}}{t \cdot \varepsilon \cdot \phi \cdot A} \cdot 100\% \quad (14),$$

где B – средний фон полученного спектра в диапазоне $\text{ППП}_k \pm 2$ кэВ для радионуклида k , W – ПШПВ, выраженная в числе каналов, t – живое время измерения образца, ε – эффективность регистрации частиц с энергией $E_{\text{ППП}}$ прибором, ϕ – выход γ -квантов с энергией $E_{\text{ППП}}$, A – абсолютная активность продукта актиния или радия в аликвоте, Бк.

IV. Облучение и растворение тория

Для разработки процедуры выделения ^{225}Ac и ^{223}Ra из облученного тория в лабораторных условиях облучались фольги массой 100-300 мг и толщиной 50-70 мкм (0,06-0,08 г/см²). Подобные фольги имеют радионуклидный состав сходный составу облученного монолитного образца массой 30-80 г, однако ввиду более низкой общей активности позволяют проводить манипуляции с мишенью и выделение продукта на лабораторном столе.

Моделируемый промышленный способ получения ^{225}Ac и ^{223}Ra заключается в облучении металлического тория в виде монолитного образца толщиной 2-45 мм (2-53 г/см²) и массой 30-80 г в герметичной оболочке, выполненной из стойкого к торью и к охлаждающей воде материала и последующем извлечении ^{225}Ac и ^{223}Ra из облученного тория. Мишень тория с толщиной менее 2 мм и более 45 мм также можно использовать, но выход получаемых продуктов при использовании тонких мишеней заметно ниже, а использование более толстых мишеней намного ухудшает охлаждение и не приводит к заметному повышению выхода.

Разработанная на 100-300 мг фольгах процедура выделения ^{225}Ac и ^{223}Ra апробировалась для монолитной крупной ториевой мишени. Для этого облучалась и перерабатывалась тестовая мишень массой 17,5 г в герметичной оболочке (9,4 г/см²), выполненной из никелированного графита.

Металлический торий представляет собой наилучший материал мишени. Мишени из соединений тория, например из оксида тория, также можно использовать. Однако соединения тория, как правило, обладают меньшей теплопроводностью (например, 5,7 Вт/м·К для оксида тория при 300⁰С против 29 Вт/м·К для металлического тория), что ухудшает охлаждение в процессе облучения. Также в соединениях тория снижается содержание основного компонента – тория, что приводит к меньшему выходу продукта.

Важным вопросом, который требует решения при масштабировании процесса, является выбор материала оболочки. В качестве материала оболочки мишени могут быть использованы ниобий или нержавеющая сталь (например, аустенитная высоколегированная сталь, инконель и др.), горячекатаный никелированный молибден, непористый никелированный графит. Во время облучения высоким током заряженных частиц в мишени развивается высокая температура, что может привести к взаимодействию тория с материалом оболочки и ее разрушению. Из доступных и технологичных материалов металлический торий меньше всего взаимодействует при высокой температуре с ниобием, молибденом и графитом. Большинство других металлов реагируют с торием при высокой температуре, образуя интерметаллические соединения. Взаимодействие с нержавеющей сталью имеет место, но оно не столь значительно.

Выбранный метод растворения тория должен позволять полностью переводить торий и продукты его облучения в раствор, а также делать это достаточно быстро. Оптимизация процедуры в горячей камере требует по возможности исключить выпаривание раствора для смены среды.

Согласно литературным данным [126], металлический торий быстро растворяется в 6-12 М соляной кислоте с образованием хлорида тория, однако всегда остается нерастворимый остаток. Предположительно это связано с образованием инертного слоя оксида тория ThO_2 на поверхности металла на воздухе. Количество ThO_2 возрастает при нагревании тория.

Проводили растворение металла в концентрированной соляной кислоте при нагревании, процесс протекал быстро, но образовывался черный нерастворимый остаток. При добавлении нескольких миллилитров концентрированной азотной кислоты при кипячении осадок растворялся и образовывался желто-зеленый прозрачный раствор.

Азотная кислота пассивирует и предотвращает растворение металла, что также связано с образованием оксида тория, а в хлорной, серной и фосфорной кислоте растворение протекало крайне медленно.

Установлено [126], что добавление небольших каталитических количеств фторидов или фторсиликатов разрушает оксидную пленку на поверхности металла и способствует его полному растворению. В настоящей работе проводили растворение необлученного природного тория в виде монолитного металла в 7-8 М азотной и в 7 М хлорной кислотах с добавлением различного количества концентрированной плавиковой кислоты ($c(\text{HF}) = 10^{-3}-10^{-2}$ М). При содержании HF ниже $2 \cdot 10^{-3}$ М растворение тория протекало медленно. При $c(\text{HF}) = 4 \cdot 10^{-3}$ М монолитный кусочек тория массой 4 г растворялся в 100 мл 7 М азотной или хлорной кислот полностью за 2-2,5 часа с образованием бледно-желтого прозрачного раствора. Поскольку предлагаемая далее схема выделения актиния из продуктов облучения предполагает работу с азотнокислыми растворами, облученные ториевые фольги растворяли в 7-8 М азотной кислоте с содержанием HF $4 \cdot 10^{-3}$ М при нагревании. Фольга массой 100-300 мг растворялась в течение 10-15 мин.

После растворения мишени для аликвоты раствора регистрировали γ -спектр, который представлен на рис. 21. Относительная активность ^{225}Ac в растворе невелика и составляет около 1%. В таблице 5 представлены некоторые радионуклиды с высокими выходами, которые присутствуют в растворе к моменту выделения целевых продуктов. Для фольги, облученной протонами с энергией 135 МэВ, током 0,4 мкА и общим интегралом по току 2,7 мкА·ч, рассчитаны активности и сечения образования некоторых радионуклидов на основании измерения, проведенного через 20 суток после ЕОВ.

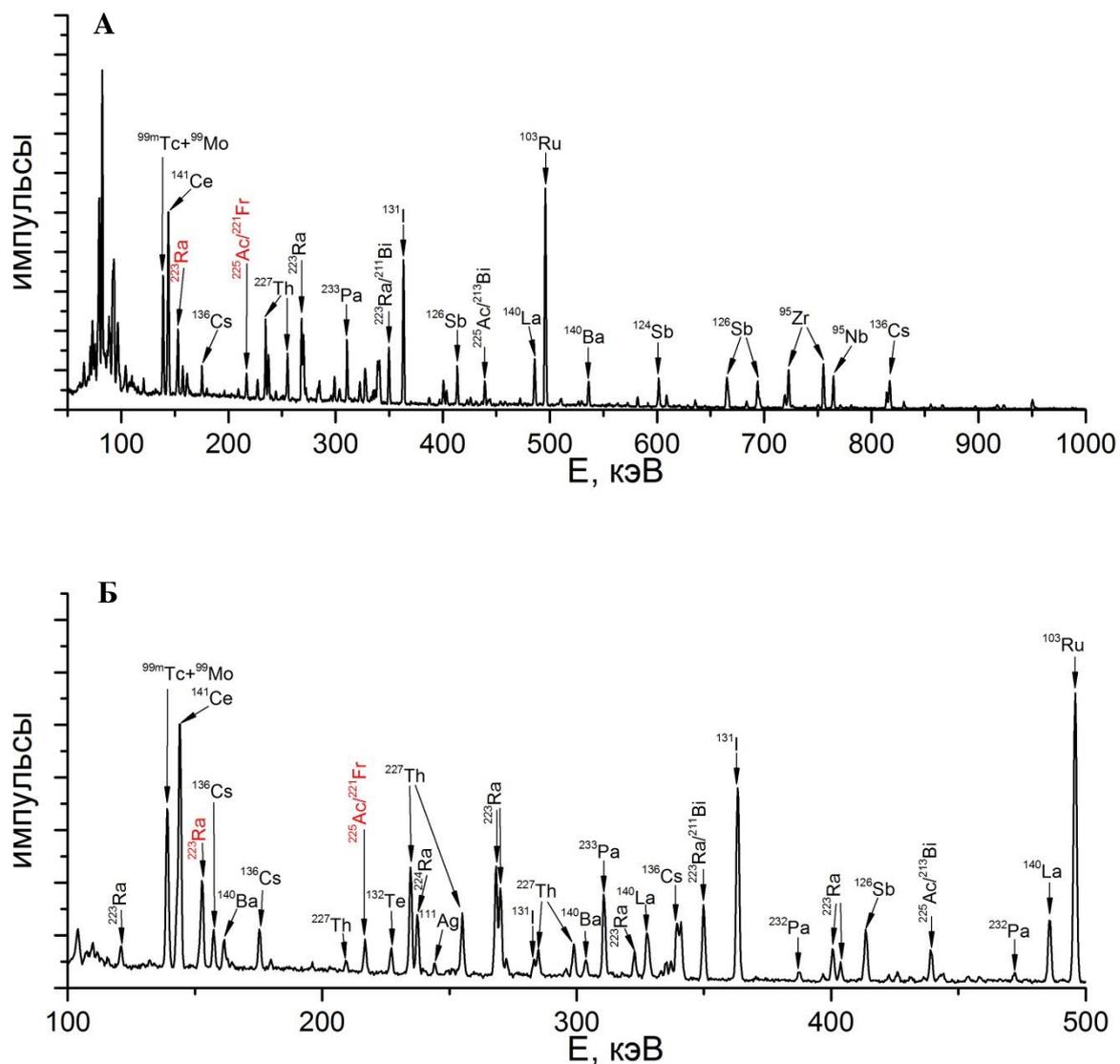


Рис. 21. Гамма-спектр раствора облученной ториевой мишени: **А** – спектр мишени для диапазона энергий 50-1000 кэВ, **Б** – часть спектра для диапазона энергий 100-500 кэВ. Красным отмечены ППП энергии целевых продуктов облучения, используемые для их идентификации.

Значения кумулятивных сечений образования ^{225}Ac и ^{227}Th хорошо согласуются с литературными данными, которые показаны на рис. 5-6 в разделе II, при аппроксимации результатов [57-58] и [59], соответственно, в область значения энергии пучка протонов 135 МэВ.

Таблица 5. Активности и кумулятивные сечения образования некоторых продуктов облучения ториевой фольги. Фольга облучалась протонами с энергией 135 МэВ, $I = 0,4$ мкА, $\int I = 2,7$ мкА·ч, измерение проводилось через 20 суток после ЕОВ

Нуклид	$T_{1/2}$, суток	А, Бк	σ , мбарн	Нуклид	$T_{1/2}$, суток	А, Бк	σ , мбарн
Ac-225	9,9	9741	13,9±1,4	Nb-95	35,0	347	1,7±0,4
Ra-223	11,43	500	0,8±0,18	Mo-99	3	72172	29,1±3
Th-227	18,72	13211	35,2±4	Ru-103	39	6344	35,4±4
Th-228	697,63	1012	100,1±10	Ru-106	371,6	778	41,0±4
Pa-230	17,4	3013	7,5±0,7	Ag-111	7,45	37206	39,8±4
Pa-233	27	1726	6,6±1,5	Cd-115	2,23	72496	23,9±2
Ce-139	137,7	67	1,3±0,1	Cd-115m	44,6	1084	6,9±1,9
Ce-141	32,5	2705	12,5±1,2	Sn-125	9,64	4153	5,7±0,6
Ce-144	284,9	266	10,7±1,1	Sb-124	60,2	1354	11,6±1,2
Nd-147	10,98	2162	3,4±0,5	Sb-125	997,13	95	13,4±3
Pm-148m	41,3	71	0,4±0,1	Sb-126	12,4	4499	8,0±0,8
Ba-140	12,75	4540	8,3±0,8	Sb-127	3,85	17945	10,0±1
Cs-134	752,42	33	3,5±0,8	Te-129m	33,6	2018	9,6±2,2
Cs-136	13,16	1580	3,0±0,3	Te-132	3,26	9822	4,6±0,5
Zr-95	64,0	2581	23,5±2	I-131	8,02	12756	14,7±1,5

V. Отделение тория (IV)

При отсутствии способа селективного извлечения актиния и радия из раствора с высокой концентрацией тория, представляется необходимым на первом этапе отделить торий (IV) методом жидкость-жидкостной экстракции. В обзоре литературы (глава II) показано, ввиду высокой концентрации (до 0,4 М) и содержания (предполагается облучать мишени массой до 80 г) тория в растворе, хроматографические методы его отделения не являются эффективными. Выбранный для ЖЖЭ экстрагент должен удовлетворять ряду требований:

- обладать высокой экстракционной способностью по отношению к торью (IV) и селективно извлекать его, оставляя актиний (III) и радий (II) в рафинате;
- иметь высокую химическую и радиационную устойчивость. Данное требование накладывается в связи с необходимостью проводить экстракцию из крепких растворов кислоты (6-8 М) после растворения мишени и мощном ионизирующем излучении;
- гидродинамические свойства раствора экстрагента должны позволять легко проводить операции по разделению фаз в условиях горячих камер с помощью манипуляторов;
- экстрагент должен быть коммерчески доступным, поскольку целью данной работы является создание методики для промышленного получения ^{225}Ac и ^{223}Ra . Используемые реагенты должны производиться в достаточных количествах, иметь постоянный состав и невысокую стоимость.

Как показано в обзоре литературы, данным требованиям удовлетворяет ряд фосфорорганических экстрагентов, в частности ТБФ, ТОФО и Д-2-ЭГФК. Для определения поведения продуктов облучения в системе, содержащей макроколичества тория (IV), по отношению к растворам данных экстрагентов и эффективности отделения самого тория (IV), был проведен ряд экстракционных экспериментов, результаты которых изложены ниже.

1. Экстракция ТБФ

Для Th(IV) можно записать уравнение экстракции ТБФ следующим образом:



где $n = 2-4$ в зависимости от лиганда A^{-} . Данное уравнение можно считать условным, в частности потому, что оно не учитывает конкурентного с ТБФ влияния воды, а также существование тория в виде анионных комплексов в сильно азотнокислых растворах.

В настоящей работе в качестве разбавителя использовали толуол, поскольку он нетоксичен, доступен и не способствует образованию третьей фазы. В рамках предваритель-

ных экспериментов проводили экстракции тория 25-100% растворами ТБФ в толуоле (по объему). Обнаружено, что при разбавлении в 2 раза коэффициент распределения Th(IV) из 6 М азотнокислых растворов при $c(\text{Th}) = 0,1 \text{ М}$ падает с 20 (95,2%) до 7 (87,5%), и именно 50% растворы являются оптимальными для разделения фаз. Несмотря на то, что обычно работают с 20-40% растворами, уменьшать концентрацию ТБФ далее не требуется.

Ввиду сравнительно высокой экстрагируемости минеральных кислот растворами ТБФ за счет образования ионных ассоциатов сольватированных ионов водорода с анионом кислоты во всех экспериментах проводили предварительное насыщение органической фазы растворами кислот соответствующей концентрации. В противном случае наблюдалось существенное снижение концентрации кислоты в водной фазе после экстракции.

Поскольку одним из факторов, которые оказывают влияние на эффективность экстракции Th(IV), является концентрация кислоты в водной фазе, для нахождения оптимальных условий отделения тория определялась зависимость степени извлечения тория при его следовой концентрации от концентрации азотной, соляной и хлорной кислот (рис. 22).

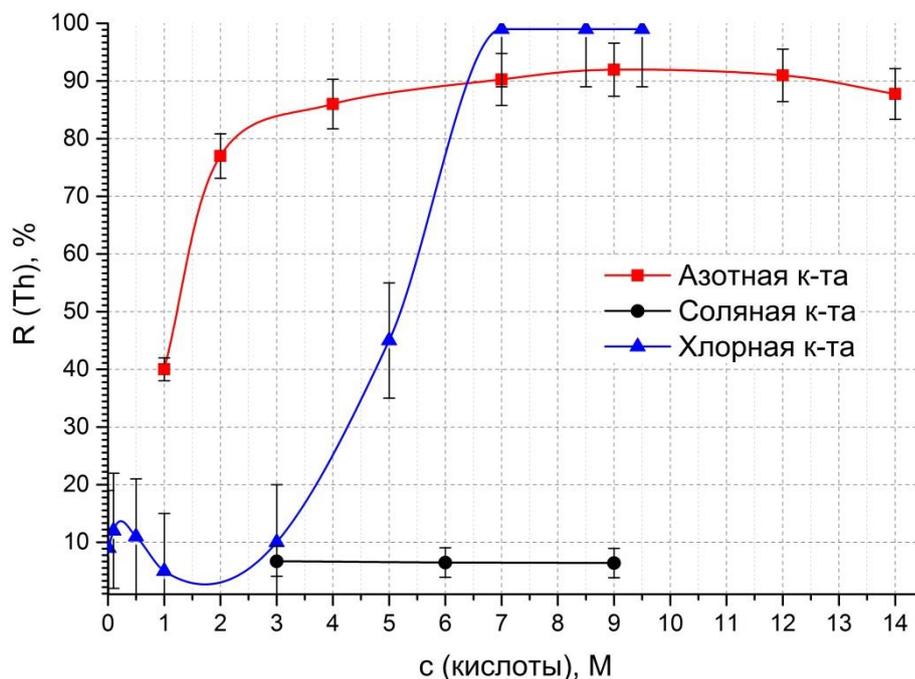


Рис. 22. Степень извлечения Th(IV) ($c < 10^{-2} \text{ М}$) 50% ТБФ в толуоле (по объему) из растворов минеральных кислот в зависимости от их концентрации.

Степень извлечения тория в азотнокислых растворах возрастает с увеличением концентрации кислоты примерно до 7-9 М, составляя $92 \pm 4\%$, затем медленно снижается (рис. 22). Повышение извлечения тория может быть связано с двумя факторами: во-первых, увеличение концентрации нитрат-иона в уравнении 15 сдвигает равновесие впра-

во, в сторону образования аддукта, а во-вторых, проявляется эффект высаливания. Последнее явление можно описать как понижение активности воды и ее конкурентных способностей при взаимодействии с катионом металла с повышением ионной силы раствора. Несмотря на то, что азотная кислота является слабым высаливателем, данное явление имеет место. При концентрации азотной кислоты выше 9 М превалирует ее конкуренция за ТБФ и она вытесняет торий из фазы экстрагента.

Для хлорнокислых растворов наблюдается сходная зависимость, максимум экстракции также достигается при концентрации кислоты более 7 М, но эффективность экстракции тория заметно выше – более 98% переходит в органическую фазу. Из солянокислых растворов степень извлечения не превышает 10% для 3-9 М растворов, и полученные данные согласуются с литературными для сходных экстракционных систем [152].

Для того чтобы сделать вывод об оптимальных условиях отделения тория ТБФ, необходимы данные об экстракции продуктов облучения, присутствующих в растворе в микроколичествах. В таблицах 6-8 представлены их степени извлечения в зависимости от концентрации азотной, соляной и хлорной кислот в водной фазе, полученные в данной работе.

Таблица 6. Степень извлечения продуктов облучения тория 50% раствором ТБФ в толуоле в зависимости от концентрации азотной кислоты в водной фазе ($V_{\text{орг}} = V_{\text{водн}}$). Абсолютная погрешность не превышает 5%

с, М	Ac	Ra	Pa	Ce	Ru	Sb	I	Mo	Zr	Nb	Ag	Ba, Cs, Te, Nd
0,9	3%	< 1%	72%	< 1%	54%	4%	-	31%	71%	3%	100%	< 1%
1,8	3%	< 1%	91%	< 1%	24%	< 1%	-	16%	97%	1%	0%	< 1%
3,5	< 1%	< 1%	92%	< 1%	38%	< 1%	-	9%	99%	7%	8%	< 1%
7	4%	< 1%	92%	2%	11%	< 1%	17%	17%	80%	16%	0%	< 1%
9	< 1%	< 1%	86%	3%	4%	< 1%	6%	-	94%	40%	0%	< 1%
12	< 1%	< 1%	87%	3%	1%	< 1%	14%	-	97%	61%	0%	< 1%
14	2%	< 1%	98%	3%	1%	< 1%	15%	23%	96%	74%	0%	< 1%

Таблица 7. Степень извлечения продуктов облучения тория 50% раствором ТБФ в толуоле в зависимости от концентрации соляной кислоты в водной фазе ($V_{\text{орг}} = V_{\text{водн}}$). Абсолютная погрешность не превышает 5%

с, М	Ac, Ra	Pa	Ce, Nd, Ba	Cs	Ru	Sb	Te	Mo	Zr	Nb	Ag
3	< 1%	22%	< 1%	< 1%	78%	85%	100%	97%	1%	1%	100%
6	< 1%	82%	< 1%	2%	74%	93%	84%	96%	3%	19%	65%
9	< 1%	100%	< 1%	< 1%	73%	99%	69%	81%	5%	65%	7%

Таблица 8. Степень извлечения продуктов облучения тория 50% раствором ТБФ в толуоле в зависимости от концентрации хлорной кислоты в водной фазе ($V_{\text{орг}} = V_{\text{водн}}$). Абсолютная погрешность не превышает 5%

с, М	Ac	Ra, Ba, Cs	Pa	Ce	Nd	Ru	Sb	Te	I	Mo	Zr	Nb	Ag
0,01	< 1%	< 1%	31%	23%	< 1%	31%	33%	31%	26%	28%	32%	31%	< 1%
0,1	< 1%	< 1%	49%	39%	< 1%	49%	51%	57%	48%	44%	51%	49%	< 1%
0,5	< 1%	< 1%	52%	42%	< 1%	48%	58%	80%	52%	55%	53%	58%	< 1%
1	< 1%	< 1%	21%	16%	< 1%	20%	23%	24%	23%	24%	19%	22%	< 1%
5	32%	< 1%	86%	13%	< 1%	3%	5%	< 1%	50%	100%	4%	31%	< 1%
7	100%	< 1%	100%	81%	79%	5%	5%	< 1%	81%	100%	70%	89%	46%
8,5	100%	< 1%	100%	100%	100%	8%	7%	< 1%	94%	100%	98%	100%	100%

Как видно из таблиц, ТБФ обладает высокой экстракционной способностью по отношению к многозарядным катионам M^{4+} : Th(IV), Zr(IV), а также Ce(IV), который существует в растворе наряду с Ce(III). В меньшей степени экстрагируются трехзарядные катионы – La(III), Nd(III), Ce(III) и Ac(III). Поведение последнего представляет наибольший интерес. Из азотнокислых и солянокислых растворов исследуемых концентраций (0,9-14 М и 3-9 М) актиний не экстрагируется, в то время как из хлорнокислых при концентрации кислоты ≥ 5 М наблюдается образование аддукта. При экстракции из хлорной кислоты торий извлекается из раствора одновременно с актинием при концентрации кислоты выше 5 М. По этой причине экстракция из хлорнокислых растворов не удовлетворяет заявленным требованиям. Помимо указанных ионов частично в органическую фазу переходят Mo(VI), Pa(V), Nb(V), Ag(I), а также Sb, Te, I и Ru. Последние в зависимости от условий могут существовать в различных формах и степенях окисления. Двух- и однозарядные катионы (Ba(II), Ra(II), Cs(I)) не экстрагируются ТБФ в заметной степени вне зависимости от состава водной фазы.

Таким образом, оптимальные условия отделения тория 50% раствором ТБФ в толуоле соответствуют экстракции из 7-9 М азотнокислого раствора. Вместе с 90-92% тория извлекаются Pa(V), Zr(IV), а также частично Ru, Mo(VI), Nb(V) и I. В этих условиях актиний (III) и радий (II) остаются в рафинате.

С повышением концентрации тория его коэффициенты распределения закономерно снижаются, как продемонстрировано на рис. 23. При максимальной массе ториевой мишени в 80 г и объеме раствора тория до 1 л концентрация тория не превосходит 0,4 М. При данной концентрации тория D_{Th} падает до $5 \pm 0,6$, что соответствует $83 \pm 2\%$. Помимо этого наблюдается существенное уменьшение эффективности экстракции с каждой новой стадией. На рис. 23 видно, что с каждой последующей стадией экстракции при постоянной концентрации тория D_{Th} уменьшается более чем в 2 раза и для 3-й последовательной экстракции не превосходит 2.

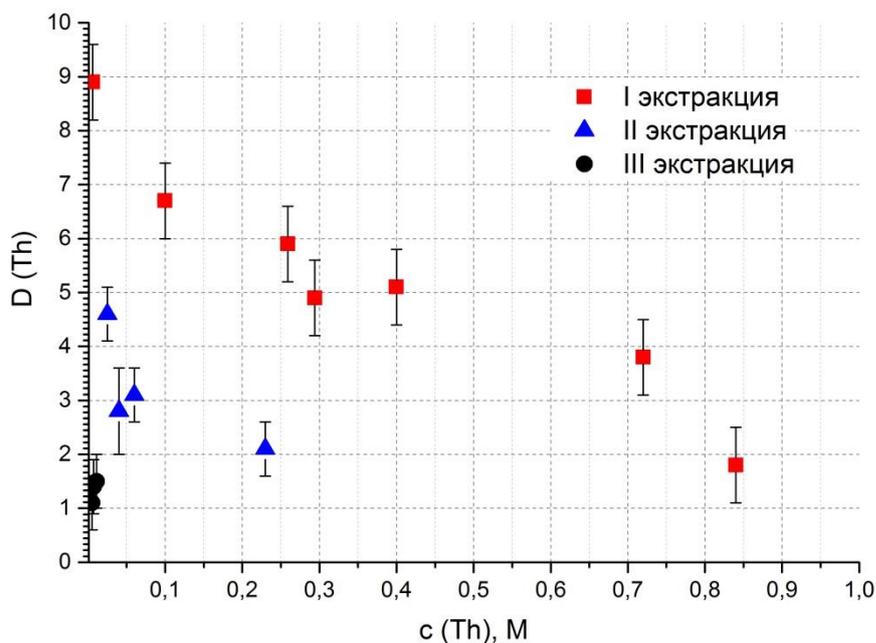


Рис. 23. Коэффициенты распределения Th(IV) 50% ТБФ в толуоле (по объему) из 7 М HNO_3 в зависимости от концентрации тория. $V_{водн} = V_{орг}$.

Степени извлечения тория(IV) при его отделении сериями из пяти последовательных экстракций с начальной концентрацией тория 0,4 М представлены на рис. 24. Во всех случаях объем водной фазы был равен объему органической, а раствор экстрагента предварительно насыщался соответствующим раствором азотной кислоты. В каждой последовательной стадии наблюдалось снижение степени извлечения тория так, что она может быть описана линейной зависимостью от логарифма концентрации тория в растворе. В конеч-

ном итоге, даже после 5-й экстракции в растворе остается не менее 0,4% от исходной массы тория. Для 80 г мишени это соответствует 320 мг Th.

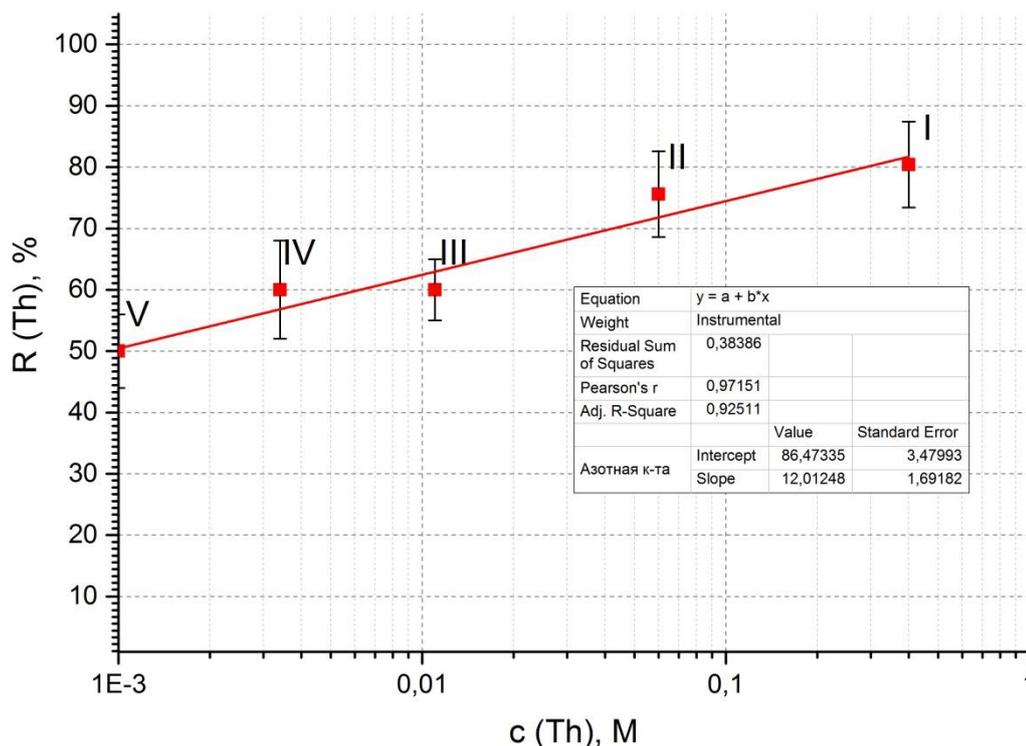


Рис. 24. Степень извлечения Th(IV) 50% раствором ТБФ в толуоле (по объему) из 7 М HNO₃ при последовательной экстракции. По оси абсцисс отложена концентрация тория.

В случае отделения тория с помощью 50% раствора ТБФ, возникает необходимость экстракционной или хроматографической доочистки раствора от остатков тория. Для расчета минимально допустимой для выделения актиния и радия концентрации тория после отделения его макроколичеств требуется определение емкостей используемых далее для разделения продуктов облучения экстракционно-хроматографических сорбентов по торью.

Отделение тория 50%-м раствором ТБФ было использовано для переработки высокоактивной мишени. Экстракция проводилась в горячей камере с помощью манипуляторов. Степень извлечения тория и продуктов облучения в результате первой экстракции и суммарное извлечение тремя последовательными экстракциями представлены на рис. 25. Рафинат (объемом около 190 мл) после трех экстракций и промывки толуолом для удаления остатков ТБФ содержит около 1,2% от исходного количества тория, что составляет 1,1 г/л.

Извлечение продуктов облучения – Pa(V), Nb(V), Zr(IV) и Mo(VI) - уступает результатам лабораторных экспериментов, что является следствием конкурентной экстракции тория (IV), концентрация которого превышает концентрацию продуктов облучения на много порядков.

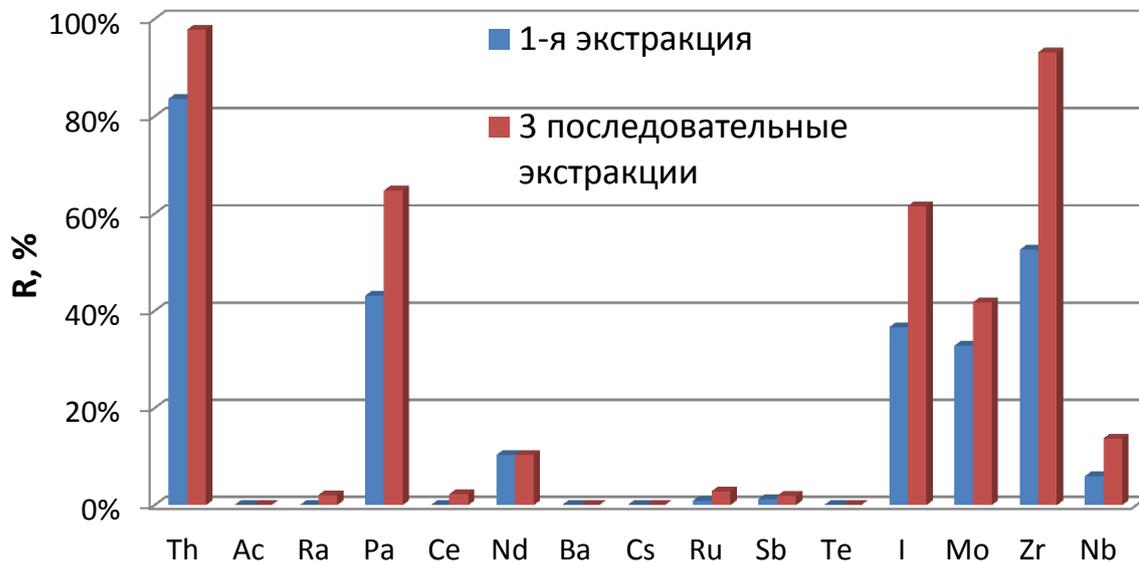


Рис. 25. Степень извлечения Th(IV) и продуктов облучения для трех последовательных экстракций 50% раствором ТБФ в толуоле (по объему) из 7 М HNO₃ в горячей камере. $V_{\text{орг}} = V_{\text{водн}}$, $c_0(\text{Th}) = 0,4 \text{ М}$.

Таким образом, при экстракции 50% раствором ТБФ в толуоле (по объему) из 7-9 М азотнокислых растворов целевые продукты облучения Ra(II) и Ac(III) не извлекаются, оставаясь в рафинате, в то время как торий извлекается не полностью. Степень извлечения Th(IV) падает с увеличением его концентрации и стадии экстракции, и в результате 3-х последовательных ЖЖЭ равными объемами раствора экстрагента не удастся отделить более чем 99% тория. Экстракция продуктов облучения, находящихся в растворе в микроколичествах, подавляется в присутствии 0,4 М Th(IV). Полученные результаты не входят в противоречие с опубликованными ранее для сходных условий экстракции [126-128, 131, 152, 154].

2. Экстракция ТОФО

На рис. 26 представлена зависимость степени извлечения Th(IV) при его концентрации менее 0,01 М раствором ТОФО в толуоле (0,1 М) из растворов азотной, соляной и хлорной кислот от их концентрации. Согласно [156] характер зависимости коэффициентов распределения металлов от концентрации кислот для ТОФО, как и для ТБФ, существенным образом зависит от экстрагируемости соответствующих минеральных кислот. Причем для 2 М растворов экстрагируемость повышается в ряду HCl-HClO₄-HNO₃, для 6 М в

ряду $\text{HNO}_3\text{-HCl}$, а хлорная кислота в этих условиях способствует образованию третьей фазы. Следствие этой инверсии можно наблюдать в представленных на рисунке 26 результатах. Для азотнокислых растворов с концентрацией кислоты менее 6-7 М эффективность извлечения тория составляет более 99%. В области высокой концентрации кислоты экстрагируемость падает. Для соляной кислоты наблюдается обратная зависимость – при содержании менее 3 М торий почти не извлекается, для 6-8 М более 90 % переходит в органическую фазу. Из хлорнокислых растворов степень извлечения не превышает 40%.

Механизм экстракции ТОФО схож с ТБФ, в обоих случаях ион металла координируется -P=O группой, однако алкильные группы ТОФО менее электроотрицательны, чем алкоксильные ТБФ. Ранее [155] было показано, что эфирные кислороды не вносят вклад в образование связи с ионом металла. Отсюда следует, что чем выше электронная плотность на атоме кислорода, тем выше и сольватирующая способность экстрагента. Этим объясняется более высокая эффективность экстракции Th (IV) ТОФО по сравнению с растворами ТБФ.

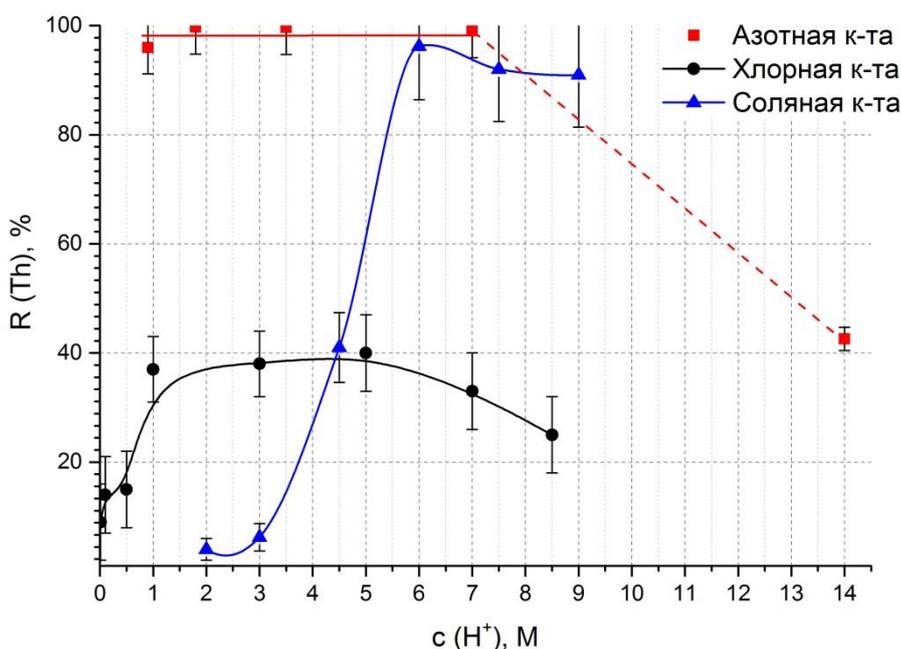


Рисунок 26. Степень извлечения Th(IV) ($c < 10^{-2}$ М) при экстракции 0,1 М ТОФО в толуоле из растворов минеральных кислот в зависимости от их концентрации. $V_{\text{орг}} = V_{\text{водн}}$.

В таблицах 9-11 представлены полученные в данной работе степени извлечения продуктов облучения тория 0,1 М раствором ТОФО в толуоле в зависимости от концентрации азотной, соляной и хлорной кислот в водной фазе, соответственно. Характер зависимостей приблизительно совпадает с аналогичными зависимостями для ТБФ при том, что общая эффективность экстракции выше. Следует учесть, что в данном случае концен-

трация экстрагента составила 0,1 М, в то время как для ТБФ – около 1,8 М в толуоле (50%). Актиний и радий в заметной степени не извлекаются из растворов исследуемых концентраций. В высокой степени в органическую фазу переходят Pa(V), Zr(IV), Mo(VI), а также частично Nb(V), Sb и Ru.

Таким образом, отделение тория (IV) 0,1 М ТОФО в толуоле можно осуществлять из азотнокислых или солянокислых растворов с содержанием кислоты 2-7 М и 6-9 М соответственно.

Таблица 9. Степень извлечения продуктов облучения тория 0,1 М раствором ТО-ФО в толуоле в зависимости от концентрации азотной кислоты в водной фазе ($V_{\text{орг}} = V_{\text{водн}}$). Абсолютная погрешность не превышает 5%

с, М	Ac	Ra, Ba	Pa	Ce	Nd	Cs, Te	Ru	Sb	Mo	Zr	Nb
0,9	3%	< 1%	100%	7%	14%	< 1%	6%	20%	18%	100%	14%
1,8	1%	< 1%	100%	1%	< 1%	< 1%	1%	30%	18%	100%	5%
3,5	< 1%	< 1%	100%	< 1%	< 1%	< 1%	2%	59%	75%	98%	5%
7	< 1%	< 1%	96%	< 1%	< 1%	< 1%	2%	70%	< 1%	100%	87%
14	< 1%	< 1%	75%	1%	< 1%	< 1%	2%	100%	30%	99%	92%

Таблица 10. Степень извлечения продуктов облучения тория 0,1 М раствором ТО-ФО в толуоле в зависимости от концентрации соляной кислоты в водной фазе ($V_{\text{орг}} = V_{\text{водн}}$). Абсолютная погрешность не превышает 5%

с, М	Ac	Ra, Ba, Cs	Pa	Ce, Nd	Te	Ru	Sb	Mo, I	Zr	Nb	Ag
3	< 1%	< 1%	99%	< 1%	100%	43%	41%	100%	75%	85%	29%
6	< 1%	< 1%	100%	< 1%	100%	98%	100%	100%	98%	97%	< 1%
9	5%	< 1%	100%	< 1%	100%	32%	96%	100%	98%	97%	< 1%

Таблица 11. Степень извлечения продуктов облучения тория 0,1 М раствором ТОФО в толуоле в зависимости от концентрации хлорной кислоты в водной фазе ($V_{\text{орг}} = V_{\text{водн}}$). Абсолютная погрешность не превышает 5%

с, М	Ac	Ra, Ba, Cs	Pa	Ce, Nd	Ru	Sb	Zr	Nb
0,01	< 1%	< 1%	4%	< 1%	3%	0%	3%	2%
0,1	< 1%	< 1%	9%	< 1%	3%	0%	3%	3%
0,5	< 1%	< 1%	42%	< 1%	0%	2%	5%	1%
1	< 1%	< 1%	88%	< 1%	0%	5%	28%	8%
3	< 1%	< 1%	100%	< 1%	0%	6%	72%	39%
5	< 1%	< 1%	100%	< 1%	0%	6%	74%	50%
7	< 1%	< 1%	99%	< 1%	0%	6%	48%	37%
8,5	< 1%	< 1%	95%	< 1%	0%	9%	54%	38%

Следствием ограниченной растворимости ТОФО и аддуктов в органической фазе является его более низкая по сравнению с ТБФ емкость. На рис. 27 показана суммарная степень извлечения Th(IV) 0,1 М ТОФО в толуоле из 6 М HCl в зависимости от концентрации тория и стадии экстракции.

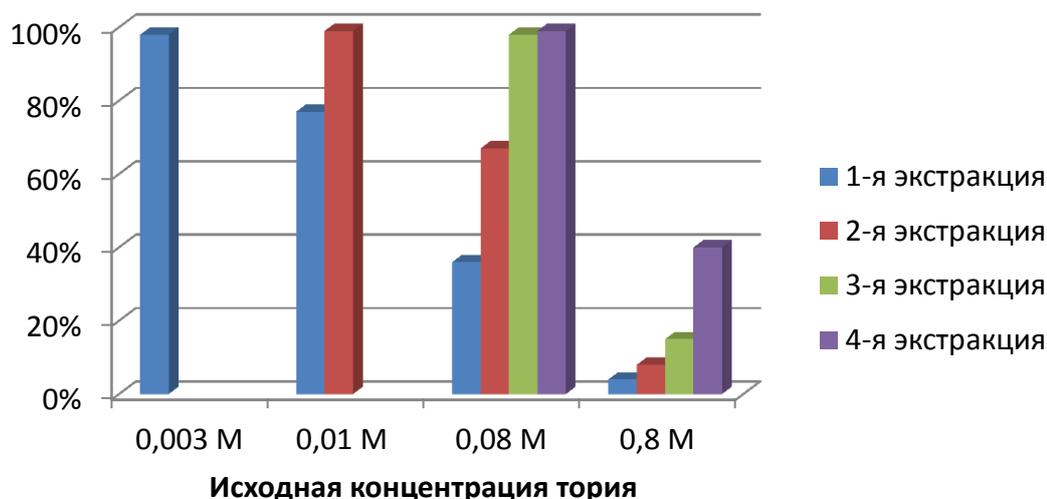


Рис. 27. Степень извлечения Th(IV) 0,1 М ТОФО в толуоле из 6 М HCl в зависимости от концентрации тория и стадии экстракции. $V_{\text{орг}} = V_{\text{водн}}$.

Из полученных данных видно, что ТОФО обладает высокой эффективностью при экстракции следовых количеств тория(IV), однако при повышении концентрации для отделения более 99% тория необходимы несколько последовательных экстракций. Так, для исходной концентрации тория 0,01 М достаточно двух стадий экстракции для полного удаления тория из раствора, а при концентрации порядка 0,8 М даже 4 последовательные экстракции позволяют извлечь в сумме чуть более чем 40% тория. Полученный результат легко объясняется насыщением экстрагента. При экстракции из 0,8 М раствора тория(IV)

он присутствует в восьмикратном избытке по сравнению с ТОФО. Из этого следует, что ТОФО не подходит как единственный экстрагент для отделения тория, однако весьма эффективен для доочистки от следов тория после удаления его основного количества, например, с помощью раствора ТБФ.

3. Экстракция Д-2-ЭГФК

Подобно ТБФ, Д-2-ЭГФК является вязкой жидкостью, непригодной для использования в неразбавленном виде. В качестве разбавителя, как и в случае ТБФ, использовали толуол в пропорции 1:1 по объему.

Также как и для ТБФ и ТОФО исследовалась экстракция Th(IV) при его концентрации $< 10^{-2}$ М и при содержании в водной фазе 0,4 М из азотно-, соляно- и хлорнокислых растворов. Обнаружено, что извлечение тория при равном объеме фаз близко к 100% из 0,1-8 М растворов минеральных кислот вне зависимости от его концентрации. Это выгодно отличает данный экстрагент от нейтральных фосфорсодержащих ТБФ и ТОФО, рассмотренных ранее.

В таблицах 12-14 представлены полученные в данной работе результаты экстракции продуктов облучения тория, содержащихся в микроколичествах, 50 % раствором Д-2-ЭГФК в толуоле в зависимости от концентрации азотной, соляной и хлорной кислот. Видно, что при концентрации кислоты менее 0,1 М заметной становится экстракция актиния, которая протекает по обменному механизму. Уже при содержании кислоты более 1 М актиний не экстрагируется. Из концентрированных хлорнокислых растворов степень извлечения актиния вновь возрастает, а радий из растворов минеральных кислот в исследуемом диапазоне концентраций вовсе не экстрагируется (кроме 0,01 М HClO₄). В слабокислых растворах превалирует экстракция по обменному механизму, и в данном случае селективность экстрагента можно сравнить с селективностью катионообменного сорбента – сильнее всего удерживаются катионы с большим зарядом и меньшим радиусом. В сильнокислых растворах экстракция протекает по сольватному механизму, и здесь справедливы закономерности, изложенные выше для ТБФ и ТОФО.

Таким образом, подходящий для отделения тория состав водной фазы следующий: 1-8 М HNO₃, 0,1-7 М HCl и 0,5-5 М HClO₄. При этом в органическую фазу Pa(V) и Zr (IV) переходят почти количественно, а Nb(V), Mo(VI), Sb и I – частично. Можно сделать вывод, что если из солянокислых и азотнокислых растворов экстрагируемость Д-2-ЭГФК сходна, то из хлорнокислых она значительно выше. Из этих растворов в заметной степени извлекается Ce, Ru и Te, а Pa(V), Mo(VI), I и Sb переходят в органическую фазу почти полностью.

Таблица 12. Степень извлечения продуктов облучения тория 50 % раствором Д-2-ЭГФК в толуоле (по объему) в зависимости от концентрации азотной кислоты в водной фазе ($V_{\text{орг}} = V_{\text{водн}}$). Абсолютная погрешность не превышает 5%

с, М	Ac	Ra, Ba, Cs	Pa	Ce	Nd	Te, Ru	Sb	Mo	Zr	Nb	I
0,1	25%	< 1%	93%	8%	-	< 1%	< 1%	-	93%	90%	-
1	0%	< 1%	100%	< 1%	-	< 1%	< 1%	-	96%	92%	-
3	4%	< 1%	100%	< 1%	< 1%	< 1%	42%	100%	100%	93%	51%
4	0%	< 1%	100%	< 1%	< 1%	< 1%	31%	100%	100%	92%	49%
6	0%	< 1%	100%	1%	< 1%	< 1%	27%	38%	100%	85%	46%
7	0%	< 1%	100%	< 1%	< 1%	< 1%	35%	29%	100%	85%	46%
8	0%	< 1%	100%	< 1%	< 1%	< 1%	31%	24%	100%	87%	47%

Таблица 13. Степень извлечения продуктов облучения тория 50 % раствором Д-2-ЭГФК в толуоле (по объему) в зависимости от концентрации соляной кислоты в водной фазе ($V_{\text{орг}} = V_{\text{водн}}$). Абсолютная погрешность не превышает 5%

с, М	Ac	Ra, Ba, Cs	Pa	Ce	Te, Ru	Sb	Zr	Nb
0,1	< 1%	< 1%	94%	19%	< 1%	< 1%	94%	92%
1	< 1%	< 1%	100%	2%	< 1%	< 1%	96%	94%
3	< 1%	< 1%	100%	2%	< 1%	< 1%	98%	96%
5	< 1%	< 1%	100%	< 1%	< 1%	< 1%	96%	94%
7	< 1%	< 1%	100%	1%	< 1%	63%	96%	94%

Таблица 14. Степень извлечения продуктов облучения тория 50 % раствором Д-2-ЭГФК в толуоле (по объему) в зависимости от концентрации хлорной кислоты в водной фазе ($V_{\text{орг}} = V_{\text{водн}}$). Абсолютная погрешность не превышает 5%

с, М	Ac	Ra, Ba	Pa	Ce	Cs, Ag	Ru	Sb	Te, Mo	Zr, I	Nb
0,01	100%	18%	100%	96%	< 1%	99%	100%	100%	100%	93%
0,1	77%	< 1%	100%	98%	< 1%	97%	100%	100%	100%	97%
0,5	< 1%	< 1%	100%	93%	< 1%	93%	100%	100%	100%	96%
1	< 1%	< 1%	100%	64%	< 1%	90%	100%	100%	100%	93%
3	< 1%	< 1%	100%	33%	< 1%	85%	100%	100%	100%	96%
5	< 1%	< 1%	100%	18%	< 1%	84%	100%	100%	100%	97%
7	17%	< 1%	100%	82%	< 1%	82%	100%	100%	100%	95%
8,5	82%	< 1%	100%	99%	< 1%	80%	100%	100%	100%	91%

Отделение тория 50%-м раствором Д-2-ЭГФК из 7 М азотнокислого раствора было использовано для переработки высокоактивной мишени. Экстракция проводилась в горя-

чей камере с помощью манипуляторов. Степень извлечения тория и продуктов облучения в результате первой экстракции и суммарное извлечение в результате двух последовательных экстракций представлены на рис. 28. В рафинате после двух экстракций и промывки толуолом для удаления остатков Д-2-ЭГФК содержание тория находится ниже предела обнаружения как для γ -спектрометрии, так и для ICP-AES.

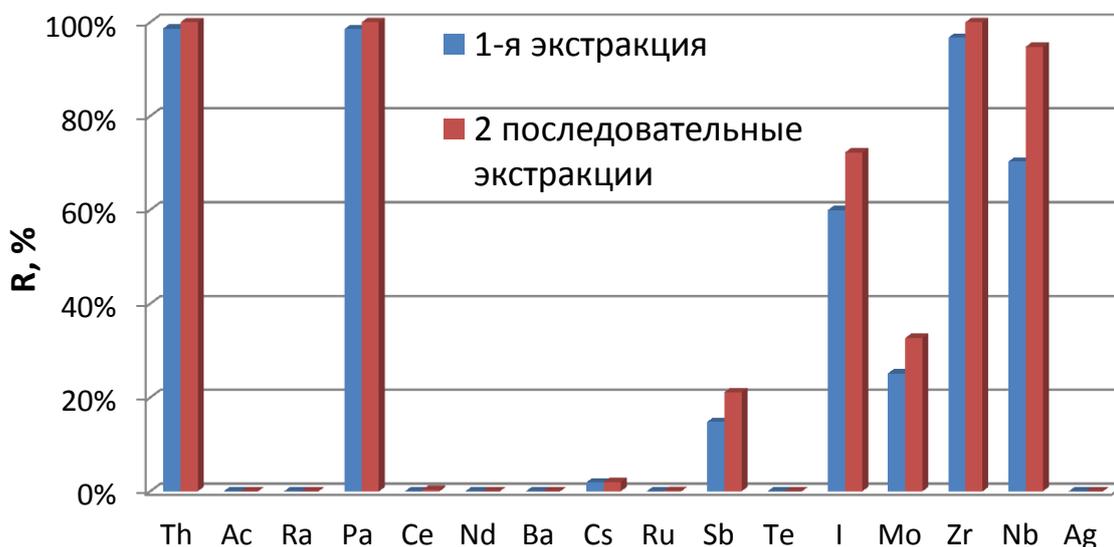


Рис. 28. Степень извлечения Th(IV) и продуктов облучения для двух последовательных экстракций 50% раствором Д-2-ЭГФК в толуоле (по объему) из 7 М HNO₃ в горячей камере. $V_{\text{орг}} = V_{\text{водн}}$, $c_0(\text{Th}) = 0,4$ М.

Извлечение продуктов облучения – Pa(V), Nb(V), Zr(IV) и Mo(VI) – практически не уступает результатам лабораторных экспериментов под тягой, присутствие тория никак не влияет на экстракцию микрокомпонентов раствора. При этом в результате двукратной экстракции Pa(V) и Zr(IV) количественно извлекаются из раствора. Целевые продукты облучения – Ac(III) и Ra(II) полностью остаются в водном растворе.

4. Хроматографическое удаление микроколичеств тория

После экстракционного отделения макроколичеств тория (IV) с помощью ТБФ или ТОФО в растворе присутствуют следы тория. В этом случае необходима дополнительная хроматографическая очистка от тория. Содержание тория в растворе не должно приближаться к максимальной емкости колонки, используемой для дальнейшего хроматографического разделения. При использовании ТБФ в толуоле (1:1) для отделения тория эффективность трехкратной экстракции, как правило, не превышает 98%. Для двукратной экстракции Д-2-ЭГФК в толуоле (1:1) эта цифра существенно выше (> 99,9 %), однако даже при незначительных количествах тория (< 1 г/л), необходимо иметь данные по емкости

используемых для выделения актиния материалов. Для рассмотренных в главе II смол эти данные отсутствуют в литературе.

Из литературы (глава II) известно, что отделение тория методами анионообменной и экстракционной хроматографии основываются на том, что торий образует анионный комплекс в сильно азотнокислых растворах. Смола TEVA Resin, на основе четвертичной аммониевой соли Aliquat 336, где основной функциональной группой является $-N^+(CH_3)_3$, не взаимодействует в данных условиях с целевыми продуктами облучения, и может быть использована для селективной доочистки от тория.

Исследовали сорбция тория на смолах TEVA Resin, Ln Resin, TRU Resin и DGA Resin в статическом режиме из азотнокислых растворов. Обнаружено, что для сорбентов Ln Resin и DGA Resin статическая емкость по торью практически не зависит от концентрации азотнокислого раствора, из которого проводится сорбция. Полученные результаты для статических условий сорбции тория, представленные в таблице 15, сравнивались с литературными данными по сорбции других ионов. Максимальная теоретическая ёмкость рассчитывалась на основе данных производителя о содержании экстрагента в смолах (40 % масс.) и предполагаемом составе образующегося комплекса с Th (IV). Для представленных смол экспериментальная статическая емкость составила 50-100 мг/г тория, при этом наиболее высокое значение ёмкости показала смола DGA Resin - 95 ± 2 мг Th/г сорбента.

Таблица 15. Ёмкость экстракционно-хроматографических материалов по торью (IV) при сорбции из азотнокислых растворов

	Условия сорбции	Статическая ёмкость, мг/г	Литературные данные, стат. емкость, мг/г	Динамическая ёмкость, мг/г	
				Нитрат тория	Остаток после ЖЖЭ ТБФ
TEVA Resin	6 М HNO ₃	70±1	74 мг/г Th по Cl [142]	60±2	59±3
Ln Resin	0,05 М HNO ₃ 6 М HNO ₃	55±1	70 мг/г Th max. теоретич.	-	-
DGA Resin	0,01 М HNO ₃ 6 М HNO ₃	95±2	31 мг/г Eu(III) [87]	91±3	88±3
TRU Resin	3 М HNO ₃	55±1	18 мг/г Am(III) [86] 71 мг/г Th max. теоретич.	-	-

Для сорбентов DGA Resin и TEVA Resin также определена сорбционная емкость в динамическом режиме для колонки объемом 2,0 мл сорбента и диаметром 6 мм. Выбор этих двух сорбентов для исследования в динамическом режиме объясняется тем, что по

результатам проведенных испытаний DGA Resin был использован для выделения актиния (см. главу V), а сорбент TEVA Resin может быть использован для доочистки от тория после экстракционного отделения его основного количества.

Динамическая емкость определялась из массы тория, которая может быть поглощена колонкой из раствора, содержащего Th (IV) до появления 1% от исходной концентрации тория в элюате. Исходные растворы готовили двумя способами: растворяли металлический торий в азотной кислоте с последующим разбавлением раствора и использовали остаток тория, после отделения основной его массы экстракцией раствором ТБФ (1:1 в толуоле). Последний раствор может содержать следы ТБФ и продуктов его деструкции, которые могут оказать влияние на сорбцию тория. Пример полученного профиля пропускания тория показан на рис. 29.

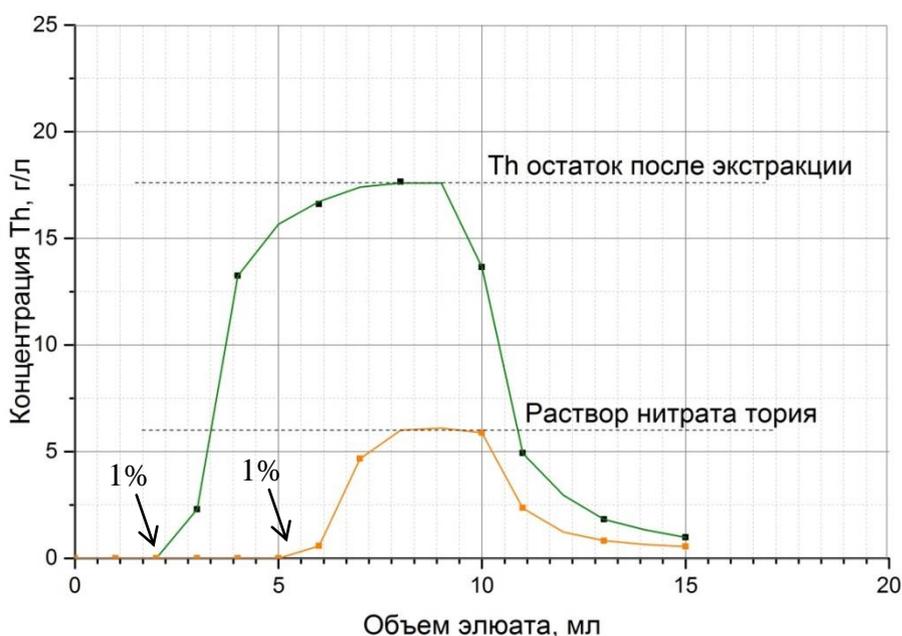


Рис. 29. Профиль элюирования тория (IV) 6 М HNO_3 с колонки DGA Resin. $V_{\text{сорб}} = 2,0$ мл, $d = 6$ мм, $v = 0,4-0,5$ мл/мин.

Для сорбентов DGA Resin и TEVA Resin динамическая ёмкость составила 93-96% и 84-85% от статической соответственно и, в рамках погрешности, не зависит от происхождения раствора тория (таблица 15).

Стандартная колонка с сорбентом TEVA Resin с $V_{\text{сорб}} = 2,0$ мл и $d = 6$ мм способна задержать до 42 мг тория из раствора, соответственно, это значение является максимально допустимым количеством тория в растворе после экстракции, а для 100 мл раствора $c(\text{Th})_{\text{max}} = 1,8 \cdot 10^{-3}$ М.

Заключение к главе V

Отделение макроколичеств тория (IV) после растворения мишени является первоочередной задачей, для осуществления которой был выбран метод жидкость-жидкостной экстракции. Исследованы экстракционные способности 50% растворов ТБФ и Д-2-ЭГФК в толуоле (по объему), а также 0,1 М ТОФО в толуоле по отношению к растворам минеральных кислот с различной концентрацией тория, содержащих продукты его облучения.

Обнаружено, что оптимальными условиями для селективного отделения тория ТБФ являются 7-9 М азотнокислые растворы, при этом двукратной экстракцией из раствора мишени (0,4 М Th) отделяется 98,8% тория, а также частично протактиний, цирконий, молибден, ниобий и йод, экстракция которых подавляется в присутствии тория. С каждой последующей стадией извлечение тория падает.

Отделение тория (IV) 0,1 М ТОФО в толуоле можно осуществлять из азотнокислых или солянокислых растворов с содержанием кислоты 2-7 М и 6-9 М, соответственно. По причине низкой ёмкости ТОФО не подходит как единственный экстрагент для отделения тория, однако весьма эффективен для доочистки от следов тория после удаления его основного количества, например, с помощью раствора ТБФ.

Раствор Д-2-ЭГФК почти полностью удаляет торий (IV) из водного раствора уже в результате первой экстракции. Возможный состав водной фазы для отделения тория следующий: 1-8 М HNO_3 , 0,1-7 М HCl или 0,5-5 М HClO_4 . Экстракция из 7 М азотнокислого раствора апробирована в горячей камере. В результате двукратной экстракции полностью удаляется торий, протактиний и цирконий, а также частично молибден, ниобий, йод и сурьма, а экстракция продуктов облучения, в отличие от ТБФ, не подавляется присутствием макроколичеств тория.

Получены значения ёмкости тория на смолах TEVA Resin, Ln Resin, TRU Resin и DGA Resin в статическом режиме из растворов HNO_3 , а также для TEVA Resin и DGA Resin в динамическом режиме. Обнаружено, что максимальными ёмкостями обладают TEVA Resin и DGA Resin, и они могут быть использованы для доочистки водного раствора от следов тория после его экстракционного выделения.

VI. Хроматографическое выделение актиния-225

Как показано в предыдущей главе, в результате двукратной экстракции Д-2-ЭГФК (1:1 в толуоле), помимо тория (IV), из раствора количественно удаляются Zr, Mo и Pa, а также частично Nb. Полученный таким образом раствор содержит микроколичества 95 , ^{96}Nb , ^{103}Ru , ^{105}Rh , ^{115}Cd , $^{122, 126, 127}\text{Sb}$, $^{131\text{m}, 132}\text{Te}$, $^{130, 131, 133}\text{I}$, ^{136}Cs , ^{140}Ba , ^{140}La , $^{141, 143, 144}\text{Ce}$, ^{147}Nd , $^{148\text{m}}\text{Pm}$, $^{223, 224, 225}\text{Ra}$, $^{110\text{m}, 111}\text{Ag}$, ^{153}Sm , $^{148\text{m}}\text{Pm}$ и ^{156}Eu в 6 М HNO_3 . Для выделения целевых продуктов облучения из данного раствора целесообразным представляется использовать метод экстракционной хроматографии, сочетающий в себе селективность жидкость-жидкостной экстракции с простотой операций колоночной хроматографии.

Выделение ^{225}Ac осложняется присутствием элементов, которые в данных условиях находятся в нескольких химических формах и степенях окисления, таких как йод, сурьма и рутений. Так, например, в работе [156] было показано, что при растворении облученного ядерного топлива в кипящей азотной кислоте часть рутения переходит в форму трехзарядного нитрозилрутения (RuNO^{3+}), который образует несколько координационных соединений общего состава $\{\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_2)_x(\text{NO}_3)_y(\text{H}_2\text{O})_{3-x-y}\}^{+(3-x-y)}$, где $x = 0, 1, 2$; $y = 0, 1, 2, 3, 4$; $0 < x+y \leq 4$. Коэффициенты распределения данных форм зависят от числа координированных нитритных и нитратных групп. Общий состав раствора в момент проведения хроматографического разделения будет существенно зависеть от концентрации нитрат-ионов, температуры и времени контакта фаз. По этой причине полная очистка раствора от рутения является нетривиальной задачей.

1. Экстракционная хроматография на сорбенте Ln Resin

Несмотря на то, что литературные данные по сорбции актиния и лантанидов на Ln Resin (рис. 7) предполагают возможность отделения актиний-лантанидной фракции и даже выделение чистого актиния, представлялось необходимым получить коэффициенты удерживания для более широкого диапазона концентраций азотной кислоты.

Нами определена зависимость сорбции продуктов облучения тория, после экстракционного отделения тория, на смоле Ln Resin от концентрации азотной и хлорной кислот в статических условиях. На рис. 30 представлены значения k' при сорбции из азотнокислых растворов.

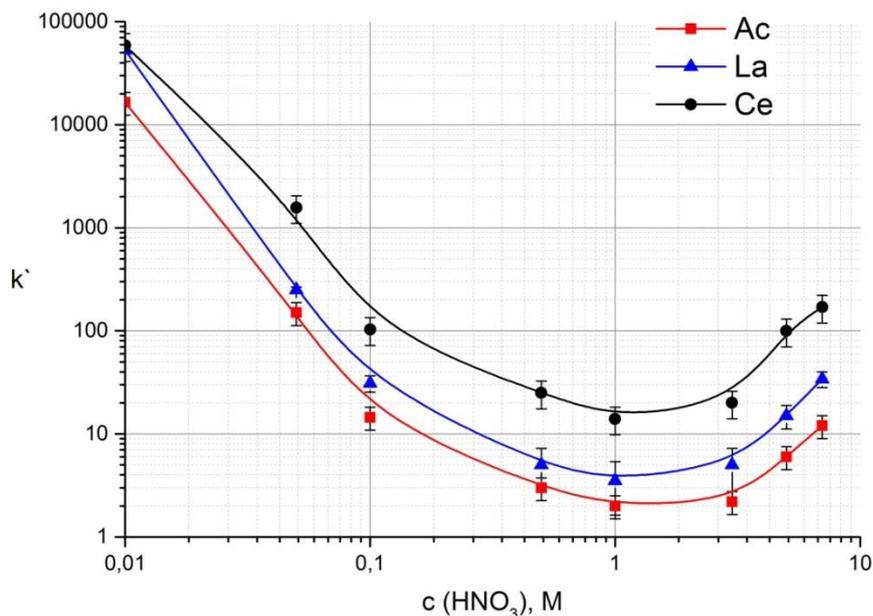


Рис. 30. Зависимости коэффициентов удерживания k' ионов Ac(III), La(III) и Ce(III) при сорбции на смоле Ln Resin от концентрации HNO_3 .

В данных условиях лишь Ac (III) и лантаниды (Ce (III), La (III), Nd (III) и др.) в системе проявляют ярко выраженное сродство к сорбенту. Их коэффициенты удерживания превышают 10^5 для разбавленных растворов азотной кислоты. Представленные результаты хорошо согласуются с литературными данными [82], которые имеются лишь для области, где ионы экстрагируются по ионообменному механизму. При $c(\text{HNO}_3) < 1$ М экстракция может описываться уравнением:



где «В» обозначен кислотный остаток Д-2-ЭГФК. В этой области уменьшение сорбции при повышении концентрации HNO_3 объясняется сдвигом равновесия влево с повышением $[\text{H}^+]$.

Нами получены новые значения k' для Ac, La и Ce для $c(\text{HNO}_3) < 10^{-1}$ М, которые соответствуют указанной выше зависимости с тангенсом угла наклона в двойной логарифмической шкале $-3,0 \pm 0,2$. При $c(\text{HNO}_3) > 3$ М, когда диссоциация экстрагента полностью подавляется, экстракция протекает по механизму сольватации, а азотная кислота выступает в роли высаливателя, коэффициенты удерживания для всех трех ионов снова возрастают.

Общая зависимость сорбции Ac, La и Ce от концентрации кислоты в водной фазе при сорбции из хлорнокислых растворов сохраняется, однако значения k' Ac для хлорной кислоты в области низких концентраций кислоты несколько выше, чем для азотной (рис.

31). Можно предположить, что причиной этого является более высокая устойчивость комплексов актиния с нитрат-ионами, чем с перхлорат-ионами.

Вопрос о соответствии результатов жидкость-жидкостной экстракции и экстракционной хроматографии, при условии одинакового экстрагента, сложный и в настоящее время не решен полностью. Известны работы [157-158], в которых показано, что существенным фактором в данном случае является материал подложки, на который нанесен экстрагент, влияющий на сольватацию экстрагируемого комплекса. В настоящей работе данные, полученные для экстракции Д-2-ЭГФК (глава V), полностью согласуются с результатами экстракционной хроматографии.

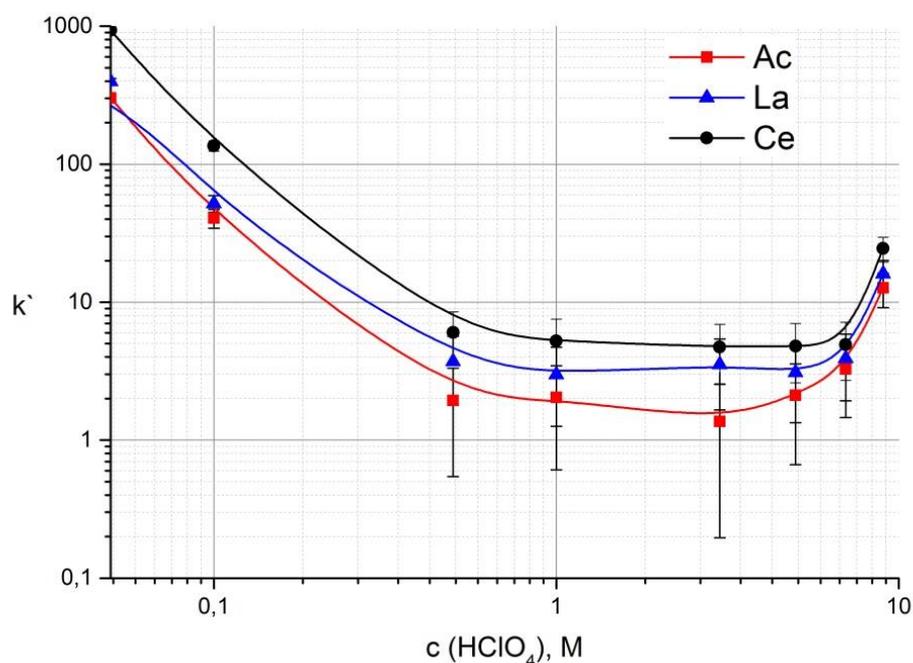


Рис. 31. Зависимости k' ионов Ac(III), La(III) и Ce(III) при сорбции на смоле Ln Resin от концентрации HClO_4 .

Представленные на рис. 30 данные для сорбции в статических условиях позволяют спланировать и провести эксперименты для выделения ^{225}Ac на колонке, заполненной сорбентом Ln Resin. Представляется возможным два варианта использования сорбента, которые были проверены экспериментально. Первый: выделение актиний-лантанидной фракции, когда сорбция происходит из разбавленных 0,01-0,05 М растворов, а десорбция - 1-3 М растворами кислоты, продуктом является смесь актиния, лантана и церия. Второй: учитывая селективность по отношению к парам Ac-La и Ac-Ce, при десорбции возможно подобрать условия, когда используя колонки стандартного размера (0,5-2,0 мл), можно выделить чистую актиниевую фракцию.

Проведены колоночные эксперименты, в которых, при одинаковом размере колонки (0,8 мл) и скорости элюирования, сорбцию проводили из 0,05 М азотнокислых растворов, а десорбцию – растворами азотной кислоты различных концентраций. В качестве исходного использовались растворы облученного тория после полного отделения тория двукратной экстракцией 0,1 М раствором ТОФО в толуоле. При элюировании колонки 1 М или 3 М азотнокислым раствором актиний десорбируется вместе с лантаном, церием и неодимом. При этом не наблюдается существенного различия между профилями элюирования (см. прил. П1-П2). Актиний-лантанидная фракция содержит также до 5% от введенной активности рутения (основная часть Ru смывается 0,05 М HNO_3 первыми порциями элюата).

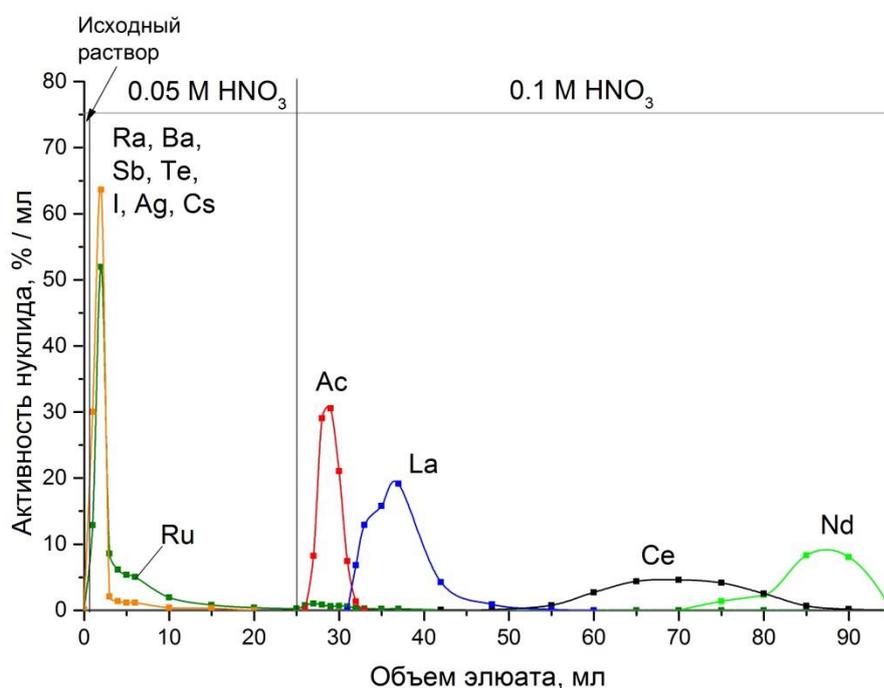


Рис. 32. Профиль элюирования актиния и радионуклидных примесей 0,1 М HNO_3 с колонки Ln Resin. Исходный раствор – после двукратной экстракции ТОФО, $V_{\text{сорб}} = 0,8$ мл, $d = 4$ мм, $v = 0,25-0,3$ мл/мин.

С понижением концентрации азотнокислого раствора, используемого для десорбции актиния, достигается заметное разделение пиков Ac, La, Ce и Nd (см. прил. П3-П4). Если элюирование 0,3 М раствором по-прежнему ведет к получению актиниевой фракции, содержащей также и церий, и лантан, и неодим, то 0,1-0,15 М растворы позволяют выделить актиниевую фракцию, содержащую лишь следы лантана. Следует отметить, что со снижением концентрации HNO_3 также уменьшается примесь рутения, при десорбции 0,1 М раствором она составляет $< 2\%$ от введенной активности рутения (рис. 32).

В случае солянокислых растворов коэффициенты удерживания актиния должны быть существенно выше, чем для азотнокислых, поскольку константа устойчивости ком-

плекса AcNO_3^{2+} ($\beta_1 = 1,31 \pm 0,12$ [159]) выше, чем для AcCl^{2+} ($\beta_1 = 0,9$ [160]). Однако замена азотнокислого раствора на солянокислый в данном случае не оправдана, т.к. усложняет разрабатываемую методику.

Таким образом, два варианта элюирования, указанные выше, предполагают проведение десорбции 3 М HNO_3 в первом случае (получение актиний-лантанидной фракции) и 0,1 М HNO_3 во втором (выделение актиниевой фракции).

2. Экстракционная хроматография на сорбенте TRU Resin

Согласно имеющимся литературным данным, сорбент TRU Resin проявляет сродство по отношению к лантанидам и трансурановым элементам. Нами были экспериментально определены коэффициенты удерживания Ac(III) , La(III) и Ce(III) из азотно-, соляно-, и хлорнокислых растворов в зависимости от концентрации кислот в статических условиях (рис. 33-35).

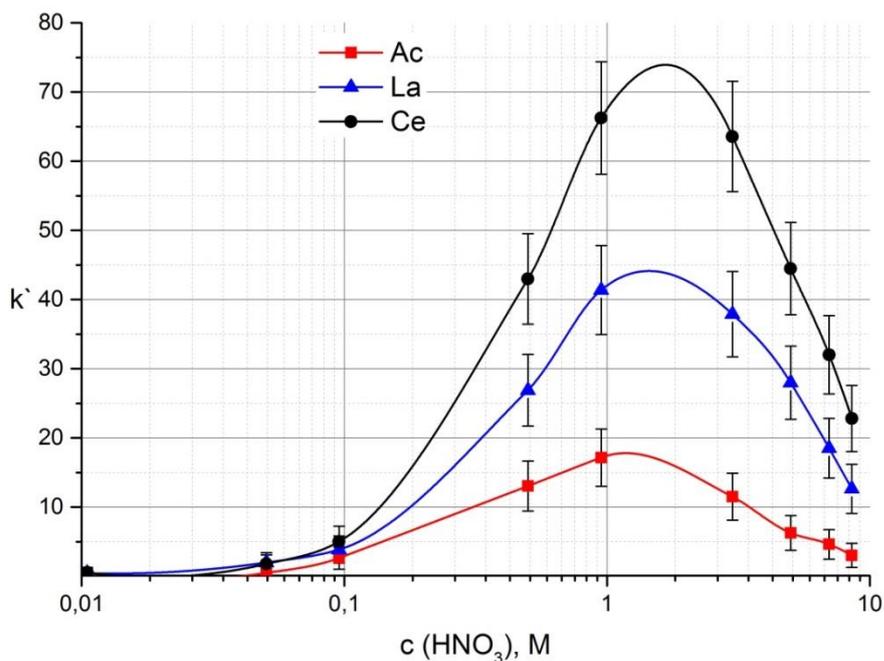
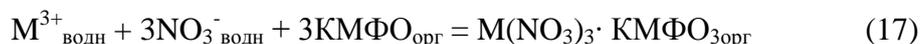


Рис. 33. Зависимости коэффициентов удерживания k' ионов Ac(III) , La(III) и Ce(III) при сорбции на смоле TRU Resin от концентрации HNO_3 .

Для азотнокислых растворов максимальная сорбция всех трех ионов соответствует 1-4 М HNO_3 , при этом достигается максимальная селективность, позволяющая провести их разделение.

В разбавленной азотной кислоте процесс экстракции может быть описан уравнением 17 [161].



Согласно уравнению 17 при увеличении концентрации азотной кислоты, сорбция возрастает. Однако в сильноокислом растворе экстрагент вступает в диполь-дипольное взаимодействие с молекулами кислоты с образованием $\text{KMFO}(\text{HNO}_3)_n$. Азотная кислота также входит в состав аддукта $\text{M}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{KMFO}_3 \cdot (\text{HNO}_3)_m$, и сорбция понижается.

Сравнение полученных значений k' с зависимостью коэффициентов распределения жидкость-жидкостной экстракции КМФО [162], позволяют сделать вывод, что в присутствии ТБФ максимум экстракции смещается вправо, в область большей концентрации кислоты. Это можно объяснить тем, что ТБФ вступает во взаимодействие с молекулами КМФО, при этом, будучи более гидрофобным, чем HNO_3 , препятствует образованию $\text{KMFO}(\text{HNO}_3)_n$ комплекса.

Из солянокислых растворов сорбция $\text{Ce}(\text{III})$, $\text{La}(\text{III})$ и, особенно, $\text{Ac}(\text{III})$ крайне невелика (рис. 34). Максимум сорбции смещается вправо по сравнению с азотнокислыми растворами, в 7 М HCl , а максимально достигаемые коэффициенты удерживания не позволяют проводить разделение или селективное отделение этих ионов с помощью колонок стандартных (1-2 мл) размеров. Полученные значения также коррелируют с приведенными в литературе данными по сорбции $\text{Am}(\text{III})$ в аналогичных условиях [86].

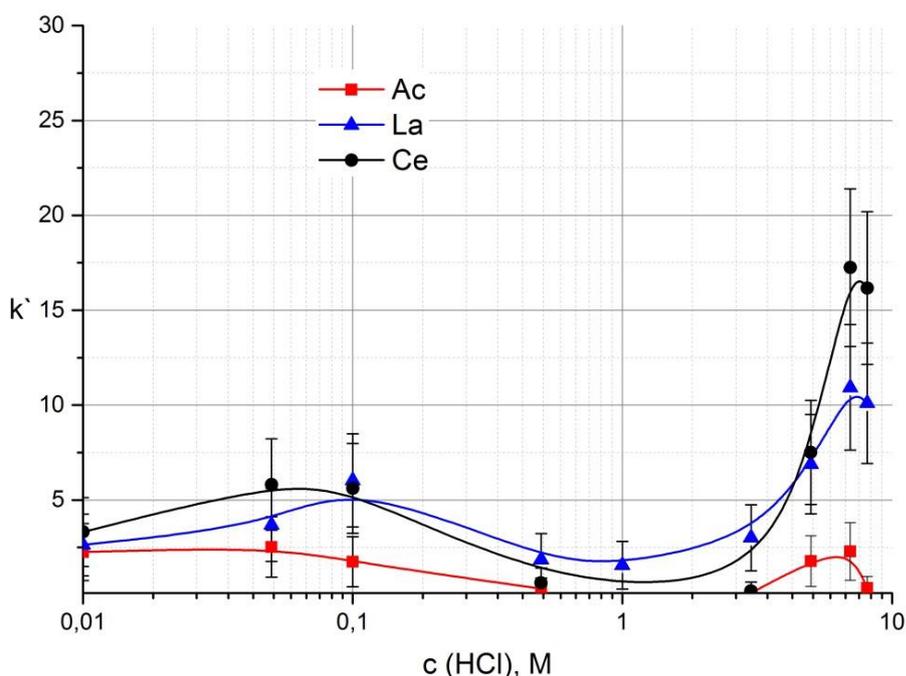


Рис. 34. Зависимости коэффициентов удерживания k' ионов $\text{Ac}(\text{III})$, $\text{La}(\text{III})$ и $\text{Ce}(\text{III})$ при сорбции на смоле TRU Resin от концентрации HCl .

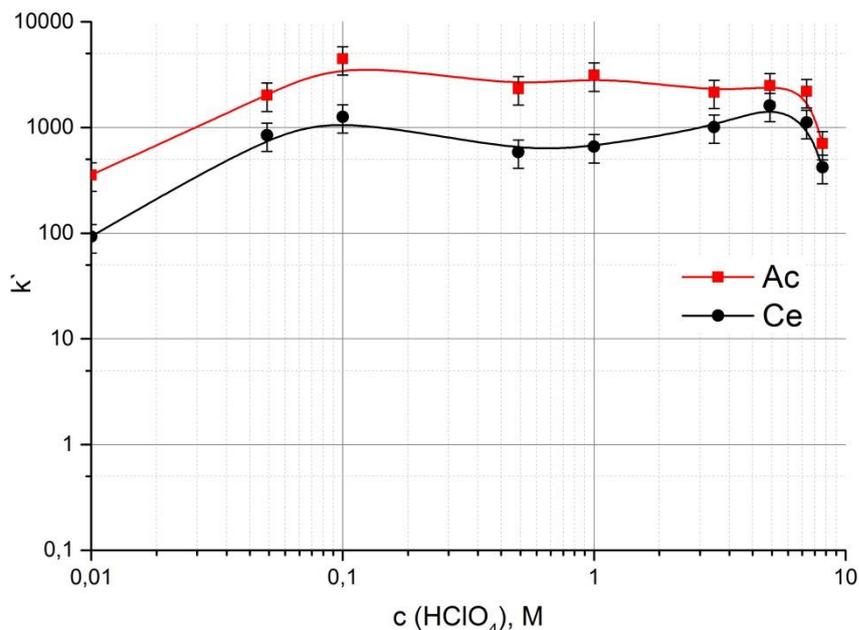


Рис. 35. Зависимости k' ионов Ac(III) и Ce(III) при сорбции на смоле TRU Resin от концентрации HClO_4 .

Из хлорнокислых растворов (рис. 35), напротив, сорбция двух радионуклидов высока для всего диапазона исследуемых концентраций кислоты (0,01-10 М), что позволяет провести групповое выделение рассматриваемых радионуклидов из раствора, но не позволяет провести их разделение. Данные по сорбции TRU resin из хлорнокислых растворов в литературе отсутствуют.

Сравнивая результаты, полученные для Ac(III) в трех средах, можно сделать вывод, что сорбция изучаемых радионуклидов на TRU Resin уменьшается в ряду $\text{HClO}_4 > \text{HNO}_3 > \text{HCl}$, то есть в порядке уменьшения устойчивости комплексов соответствующего лиганда с актинием (III) ($\beta(\text{AcNO}_3^{2+}) = 1,31 \pm 0,12$ [159], $\beta(\text{AcCl}^{2+}) = 0,9$ [160]).

Таким образом, учитывая невозможность разделения ионов в среде HClO_4 , оптимальной средой для выделения Ac(III) и его очистки от церия и лантана является 1-4 М азотная кислота.

Профили элюирования Ac(III), La(III) и Ce(III) азотнокислыми растворами с концентрацией 2-4 М с колонок одинакового размера (см. прил. П5-П7) позволяют сделать вывод, что оптимальной средой для разделения этих радионуклидов является 2-3 М кислота (рис. 36). При этом удается получить чистую актиниевую фракцию, без примесей лантана и церия. Используя полученные профили элюирования, можно рассчитать коэффициенты удерживания радионуклидов в динамическом режиме по формуле 10. Полученные значения, k' для статических условий, а также литературные данные представлены в табл. 16.

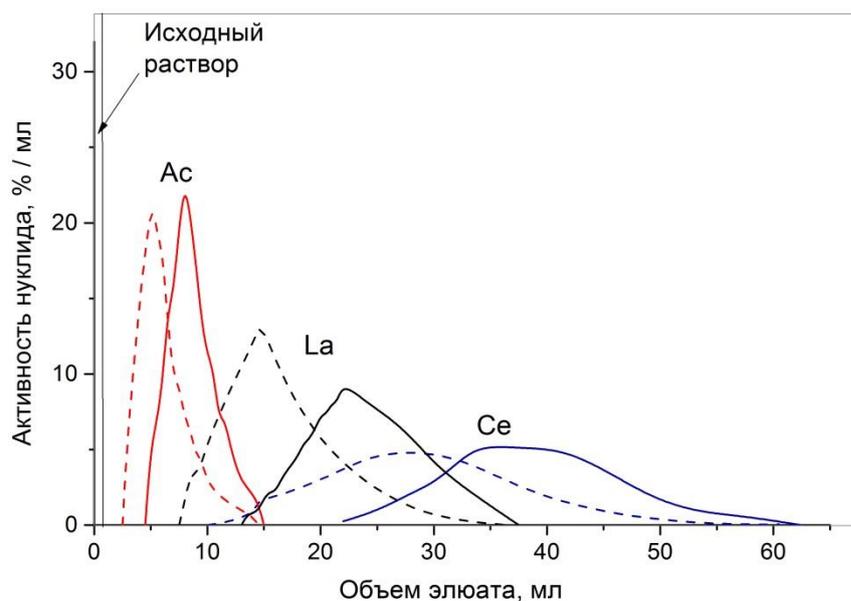


Рис. 36. Сравнительные профили элюирования Ac(III), La(III) и Ce(III) 2 и 4 М (последний – пунктиром) HNO_3 с колонки TRU Resin. Исходный раствор – десорбат 0,05 М HNO_3 с DGA Resin, $V_{\text{сорб}} = 0,8$ мл, $d = 4$ мм, $v = 0,20-0,25$ мл/мин.

Коэффициенты удерживания, определенные для динамических условий, ожидаемо уступают значениям k' для статических экспериментов, составляя от них более 90%, однако общая тенденция изменения сорбции с увеличением концентрации кислоты сохраняется. Полученные в рамках настоящей работы k' лантана и церия для статических условий (табл. 16) существенно ниже представленных в литературе. Так, для церия для всех концентрации азотной кислоты k' различаются почти в 3 раза. Полученные результаты в гораздо большей степени согласуются с результатами колоночных экспериментов и значениями коэффициентов удерживания, рассчитанными на их основе. Это может быть связано, например, с изменениями в технологии изготовления сорбента и его фактическим составом.

Таблица 16. Полученные коэффициенты удерживания Ac(III), La(III) и Ce(III) из азотнокислых растворов на сорбенте TRU Resin для статических и динамических условий

		Статические условия, k'	Динамические условия, k'	Литературные данные, k'	
				Статические условия	Динамические условия
Ac (III)	2 М HNO ₃	14±4	14±2	нет данных	нет данных
	3 М HNO ₃	11±5	10±2	нет данных	нет данных
	4 М HNO ₃	9±4	7±2	нет данных	нет данных
La (III)	2 М HNO ₃	39±5	39±2	92 [85]	>30 [86]
	3 М HNO ₃	36±6	35±2	89 [85]	нет данных
	4 М HNO ₃	32±4	25±2	80 [85]	нет данных
Ce (III)	2 М HNO ₃	65±7	61±2	180 [85]	>30 [86]
	3 М HNO ₃	64±6	57±2	150 [85]	нет данных
	4 М HNO ₃	54±6	51±2	140 [85]	нет данных

Сорбент TRU Resin позволяет даже в небольших колонках проводить отделение актиния от РЗЭ в 3 М HNO₃. Недостатком данного сорбента является низкое удерживание актиния (III), не позволяющее полностью очистить актиниевую фракцию от радионуклидов, которые слабо удерживаются на сорбенте. Последнее подтверждается проведенными нами экспериментами по выделению актиния непосредственно из раствора после экстракционного отделения тория (IV) трехкратной экстракцией ТБФ (рис. 37-38). Для этого использовали колонки двух размеров, различающиеся длиной: 125 и 220 мм (рабочий объем 7,1 и 12,5 мл, соответственно), элюирование проводили 3 М HNO₃.

В обеих колонках Ra, Ba, Cs, Sb, Te и Ru практически не задерживаются и выводятся с первыми порциями элюата. При этом Ru, как и в случае колонок с сорбентом Ln Resin, элюируется вместе с актинием в количестве менее 1 % от исходной активности. Помимо рутения, актиниевая фракция содержит примеси ниобия и йода. В случае меньшей колонки не удастся полностью разделить актиний и лантан. Коэффициенты удерживания k' актиния, рассчитанные для этих колонок, составляют 11±2 (колонка 125 мм) и 9±2 (колонка 220 мм), что находится в соответствии со значениями указанными в табл. 16.

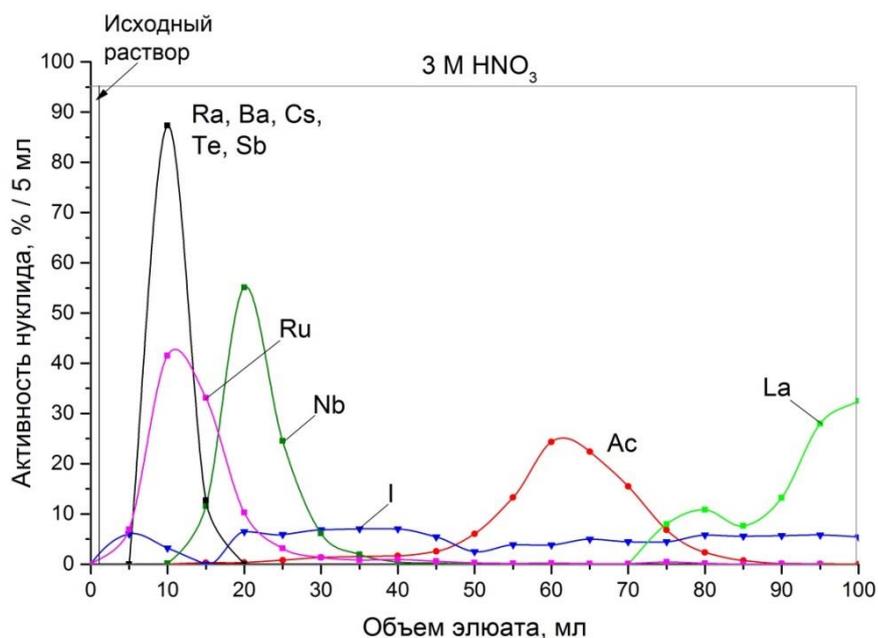


Рис. 37. Профиль элюирования актиния и радионуклидных примесей 3 М HNO₃ с колонки TRU Resin. Исходный раствор – после трехкратной экстракции ТБФ, $V_{\text{сорб}} = 7,1$ мл, $d = 8,5$ мм, $v = 0,3-0,4$ мл/мин.

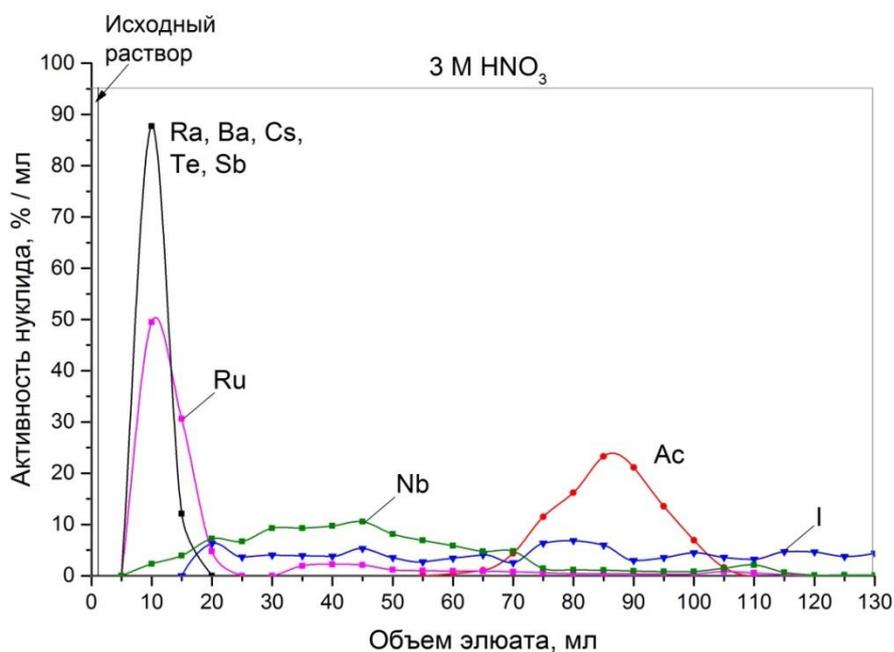


Рис. 38. Профиль элюирования актиния и радионуклидных примесей 3 М HNO₃ с колонки TRU Resin. Исходный раствор – после трехкратной экстракции ТБФ, $V_{\text{сорб}} = 12,5$ мл, $d = 8,5$ мм, $v = 0,3-0,4$ мл/мин.

3. Экстракционная хроматография на сорбентах DGA Resin и MGA Resin

В азотнокислых растворах промышленный сорбент DGA Resin на основе производного дигликолямида (ТОДГА) проявляет сорбционные свойства лишь по отношению к актинию (III) и РЗЭ (рис. 39). Характер зависимости k' Ac, La и Ce от концентрации кислоты аналогичен таковому для сорбента TRU Resin, где экстрагент является фосфорорганическим соединением, также нейтральным, однако значения k' для DGA Resin существенно выше. Эффективность сорбции повышается в ряду Ac-La-Ce по мере увеличения плотности заряда иона. Так, в 3-4 М HNO_3 для актиния k' достигает 10^3 , а для Ce (III) – 10^5 . Процесс экстракции в разбавленной HNO_3 может быть описан уравнением (18).



Как установлено ранее для ЖЗЭ, при следовых концентрациях металла в водной фазе, КМФО ведет себя как монодентатный лиганд [163], в то время как ТОДГА – трехдентатный. Последний образует комплекс с трехзарядными катионами через два карбоксильных и один эфирный кислородный атом [164].

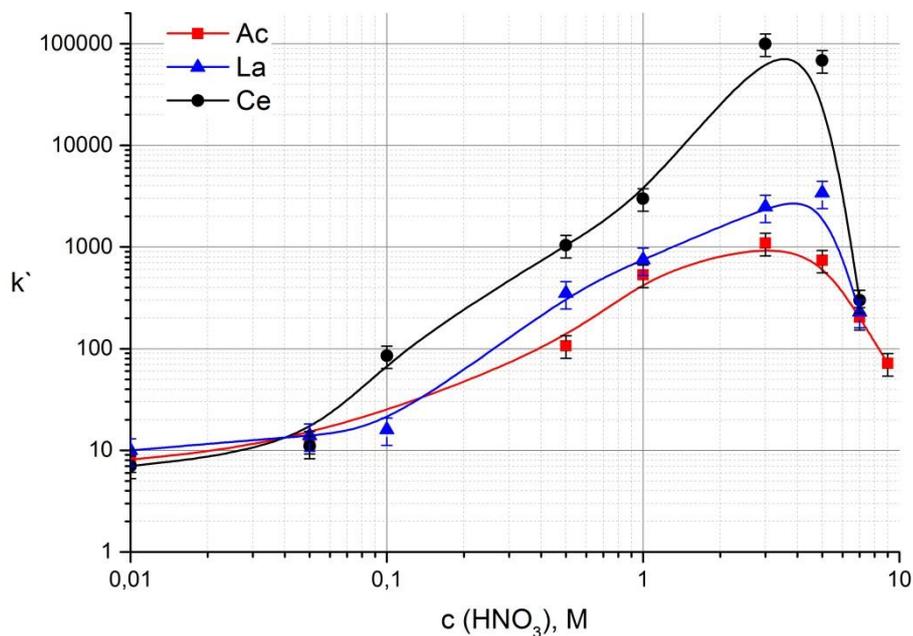


Рис. 39. Зависимость коэффициентов удерживания k' ионов Ac(III), La(III) и Ce(III) при сорбции на смоле DGA Resin от концентрации HNO_3 .

Представленная на рис. 39 зависимость сорбции для актиния на DGA Resin хорошо согласуется с опубликованными ранее данными [88] для этих ионов. Для La(III) и Ce(III) при концентрации HNO_3 более 5 М сорбция существенно снижается с повышением содержания кислоты (как и для Ac(III)). Это не соответствует данным для экстракционной

зависимости в работе [165] для экстракции ТОДГА из н-додекана, где для церия до 8 М HNO_3 экстрагируемость повышается. Данные расхождения можно списать как на влияние растворителя, так и на особенности экстракционной хроматографии, когда толщина пленки эстрагента на поверхности носителя составляет всего порядка $1 \cdot 10^{-3}$ мкм. При этом влияние концентрации кислоты на экстракцию, ее собственная экстрагируемость, могут быть более ярко выражены.

Ac(III), La(III) и Ce(III) эффективно сорбируются DGA Resin из хлорнокислых растворов (рис. 40). Из-за высоких коэффициентов удерживания для Ac(III) и Ce(III), надежная зависимость получена лишь для La(III). При $c(\text{HClO}_4)$ выше 1 М из других продуктов облучения также сорбируются Ba(II) и Ra(II), коэффициенты удерживания которых превышают 10^3 для разбавленной кислоты.

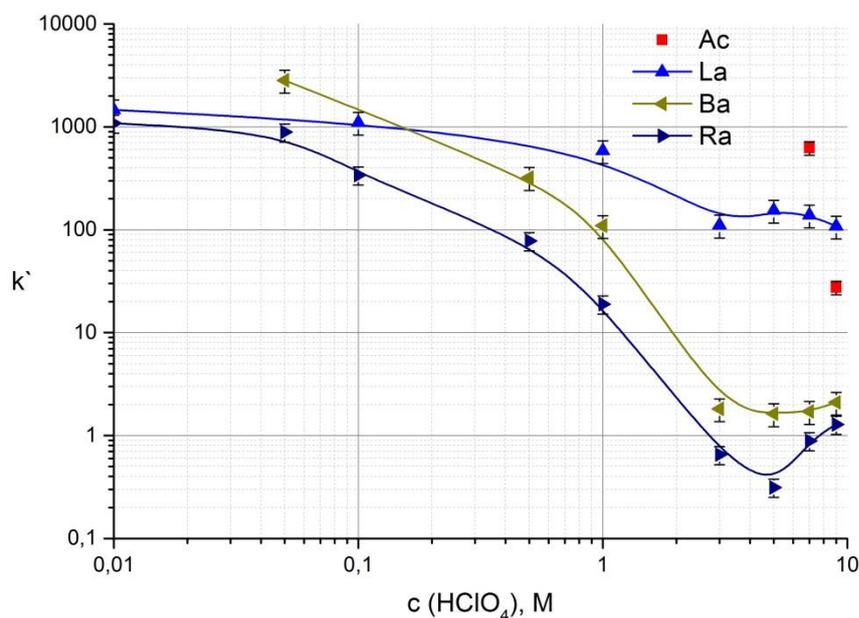


Рис. 40. Зависимости коэффициентов удерживания k' ионов Ac(III), La(III), Ba(II) и Ra(II) при сорбции на смоле DGA Resin от концентрации HClO_4 .

Согласно литературным данным [88], сорбция из солянокислых растворов заметно уступает сорбции из азотнокислых, причем максимум k' , как и в случае с TRU Resin, рассмотренном ранее, смещается в область более концентрированной кислоты.

Таким образом, опираясь на данные по сорбции в статических условиях, можно сделать вывод, что высокая сорбция актиния и РЗЭ из 1-6 М азотнокислых растворов с последующей десорбцией раствором HNO_3 с концентрацией менее 0,1 М позволяет проводить концентрирование и выделение актиний-лантанидной фракции из раствора продуктов облучения тория после отделения тория.

На рисунке 41 представлен профиль элюирования актиния и радионуклидных примесей с колонки DGA Resin. Сорбция проводилась из 6 М раствора HNO_3 , полученного после отделения макроколичеств тория, а десорбция – 0,05 М азотнокислым раствором. Проведенные колоночные эксперименты с различной концентрацией азотной кислоты для десорбции (0,01-0,1 М) показали, что для колонок данного размера ($V_{\text{сорб}} = 2,5$ мл, $d = 6$ мм) невозможно провести отделение Ac от РЗЭ, во всех случаях удавалось получить активний-лантанидную фракцию, варьируется лишь ее объем.

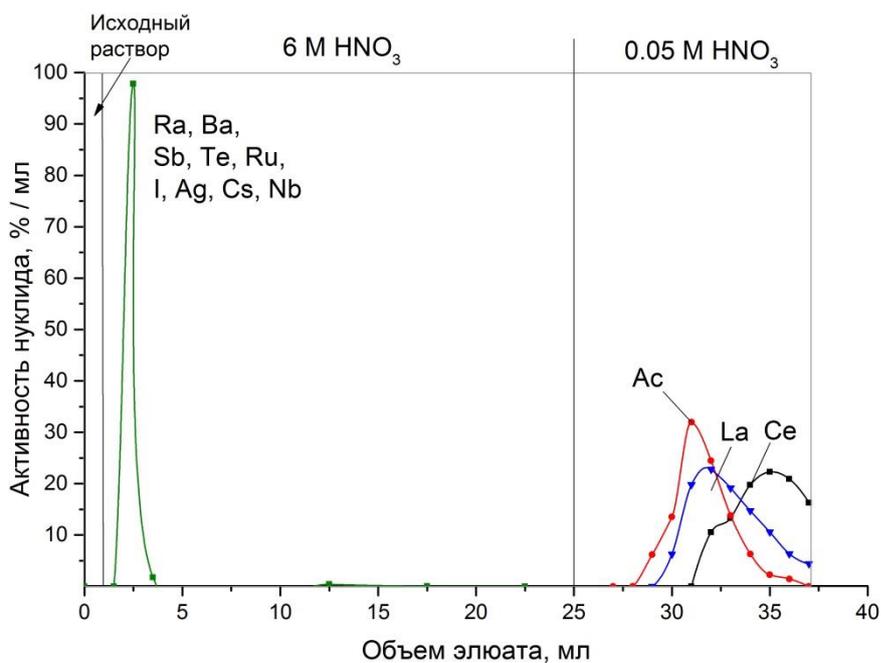


Рис. 41. Профиль элюирования актиния и радионуклидных примесей с колонки DGA Resin. Исходный раствор – после двукратной экстракции Д-2-ЭГФК, $V_{\text{сорб}} = 2,5$ мл, $d = 6$ мм, $v = 0,3-0,4$ мл/мин.

Огромное преимущество DGA Resin в том, что в режиме сорбции (1-6 М HNO_3) возможно пропускать через колонку актиний-содержащий раствор большого объема, не опасаясь появления актиния в элюате (рис. 42). Весь полученный после растворения облученного тория в 6 М HNO_3 и двукратной экстракции Д-2-ЭГФК раствор объемом 100 мл загружался на колонку, колонка промывалась 20 мл 6 М HNO_3 , а десорбцию проводили 0,01 М HNO_3 . В этих условиях удалось выделить фракцию, содержащую только актиний и лантаниды, без детектируемой примеси других продуктов деления и скалывания тория. Важно подчеркнуть, что при таком подходе удастся очистить Ac(III) от ионов сурьмы и рутения, присутствующих в исследуемых азотнокислых растворах в различных степенях окисления, которые трудно локализовать в отдельную фракцию. При использовании прочих рассматриваемых в данной работе сорбентов всегда остается небольшая часть рутения (менее 1% от введенной активности), которая десорбируется вместе с актинием.

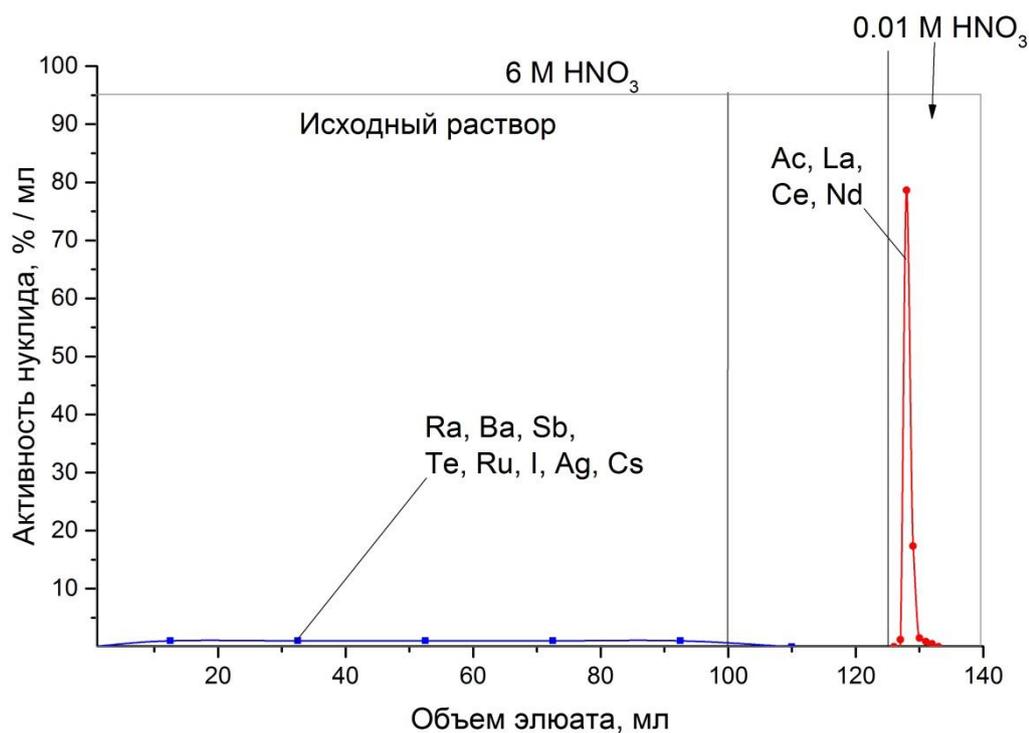


Рис. 42. Профиль элюирования актиния и радионуклидных примесей с колонки DGA Resin. Исходный раствор – после двукратной экстракции Д-2-ЭГФК, $V_{\text{сорб}} = 2,5$ мл, $d = 6$ мм, $v = 0,3-0,4$ мл/мин.

Более подробно результаты элюирования актиния и РЗЭ с колонки DGA Resin 0,01 M HNO₃ иллюстрирует рис. 43. При элюировании разбавленным азотнокислым раствором (100 мл) последовательно десорбируются Ac(III), La(III), Ce(III), Nd(III), Pm(III), Sm(III) и Eu(III). Для этих радионуклидов были рассчитаны коэффициенты удерживания из 0,01 M HNO₃, исходя из допущения, что все ионы сорбированы в самом верхнем слое колонки, т.е. k' из 6 M HNO₃ бесконечно велико (табл. 17).

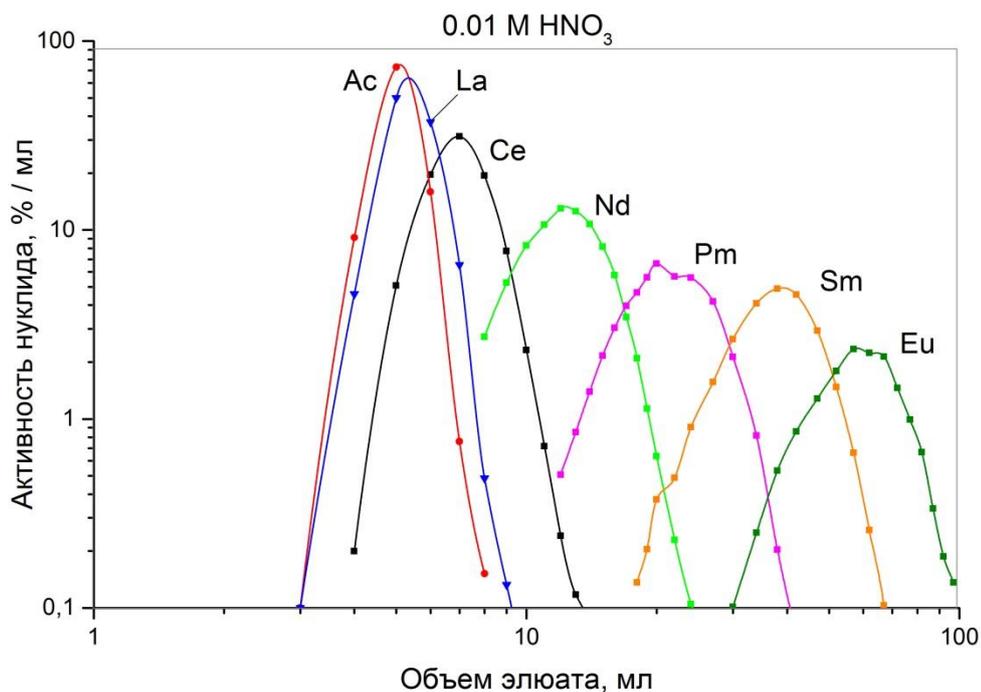


Рис. 43. Профиль элюирования актиния и РЗЭ с колонки DGA Resin 0,01 М HNO₃. Исходный раствор – после двукратной экстракции Д-2-ЭГФК, $V_{\text{сорб}} = 2,5$ мл, $d = 6$ мм, $v = 0,3$ мл/мин.

Таблица 17. Коэффициенты удерживания Ac(III) и РЗЭ(III) из 0,01 М азотнокислого раствора на сорбенте DGA Resin для динамических условий

	Ac(III)	La(III)	Ce(III)	Nd(III)	Pm(III)	Sm(III)	Eu(III)
k'	2±1	2±1	3±1	6±1	11±1	22±1	34±1

Таким образом, удерживание РЗЭ в разбавленном азотнокислом растворе увеличивается по мере увеличения плотности заряда иона, что согласуется с опубликованными результатами экстракционных экспериментов [165], а десорбция 0,01 М раствором HNO₃ позволяет отделить актиний-содержащую фракцию от Pm, Sm и Eu.

ДОДГА, входящая в состав сорбента MGA Resin, относится к классу кислых экстрагентов, в отличие от нейтрального ТОДГА. Несмотря на это, зависимость массовых коэффициентов распределения D_m от концентрации азотной и соляной кислот на MGA Resin имеет сходный с DGA Resin характер (рис. 44-45): при концентрациях кислоты 0,01-1 М ионы почти не сорбируются, с повышением концентрации выше 1 М – эффективность сорбции возрастает. Согласно литературным данным для экстракции раствором ДОДГА [166], при еще более низких концентрациях кислот (менее 0,01 М), экстракция РЗЭ происходит по механизму ионного обмена, ДОДГА ведет себя как кислый экстрагент, и с понижением содержания кислоты эффективность экстракции возрастает.

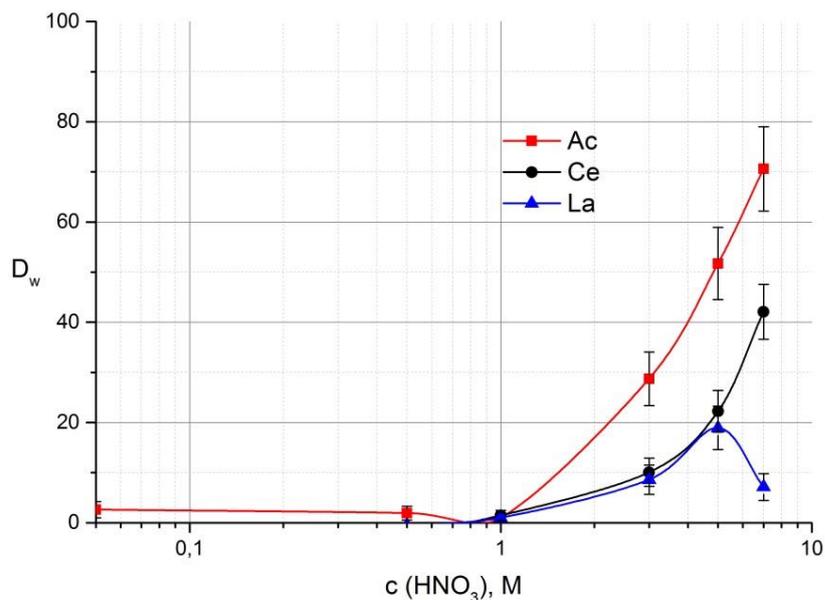


Рис. 44. Зависимости D_m ионов Ac(III), La(III) и Ce(III) при сорбции на смоле MGA Resin от концентрации HNO_3 .

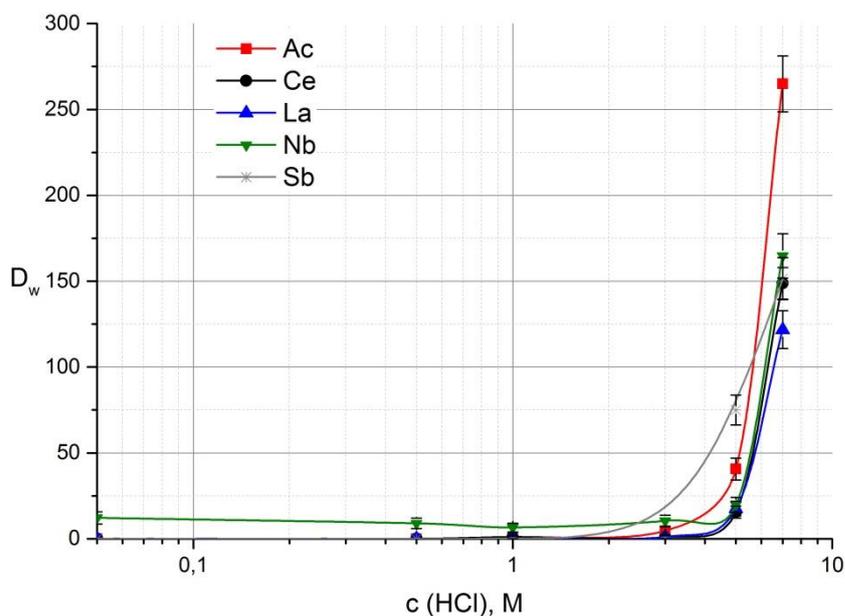


Рис. 45. Зависимости массовых коэффициентов распределения D_m Ac(III), La(III), Ce(III), Nb(V) и Sb при сорбции на смоле MGA Resin от концентрации HCl.

Из азотнокислых растворов при концентрации более 3 М для РЗЭ коэффициенты распределения на MGA Resin на порядок ниже, чем на DGA Resin. В солянокислых растворах наблюдается схожая тенденция, сорбция на MGA Resin ниже, чем на DGA Resin. Это можно объяснить повышением отрицательного заряда на атоме карбонильного кислорода, участвующего в комплексообразовании, при переходе от амидной группы к кар-

боксильной. Максимально достигаемые коэффициенты распределения в HCl выше, чем в азотнокислых растворах, однако помимо актиния и РЗЭ из HCl также сорбируется сурьма и ниобий.

Полученные данные позволяют предложить варианты группового отделения актиния и РЗЭ от других радионуклидов с использованием сорбента MGA Resin:

- сорбция проводится из 6 М раствора HNO_3 , затем колонка элюируется 6 М HNO_3 (рис. 46). С первыми порциями элюата выходят радионуклиды, которые не задерживаются смолой, затем La, Ce и Ac. При этом Ac и РЗЭ выходят широкими пиками, их разделение не достигается;
- сорбция проводится из 6 М раствора HNO_3 , а элюирование - 1 М HNO_3 (рис. 47). В данном случае удается выделить актиний-лантанидную фракцию. Объем исходного раствора сильно ограничен (по сравнению с DGA Resin) по причине низкого удерживания Ac и РЗЭ, лантан и церий элюируются практически сразу после выхода несорбирующихся радионуклидов.

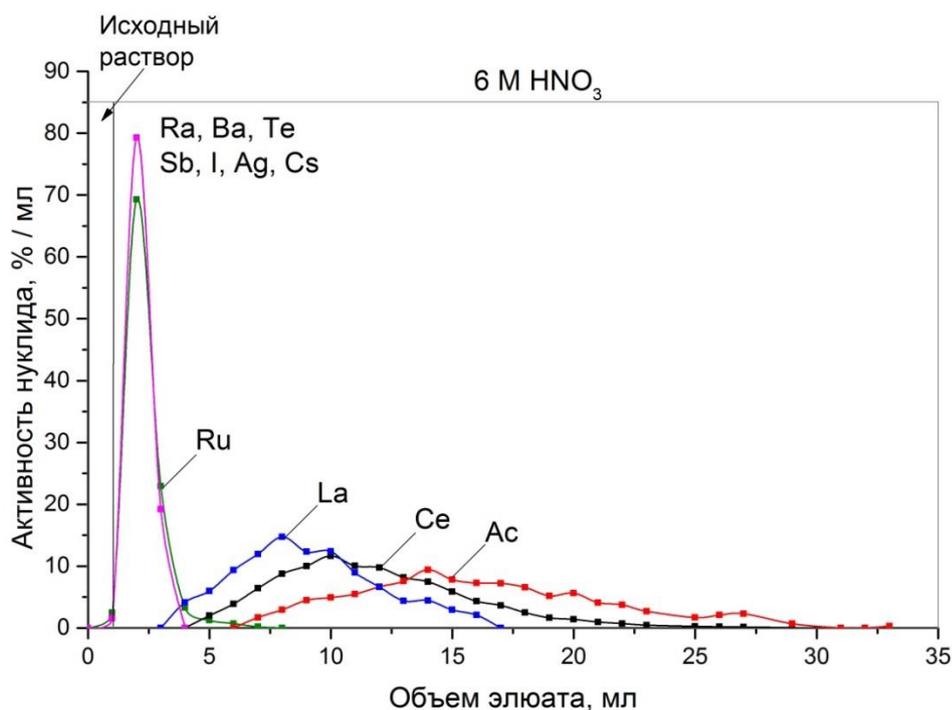


Рис. 46. Профиль элюирования актиния и радионуклидных примесей с колонки MGA Resin 6 М HNO_3 . Исходный раствор – после двукратной экстракции Д-2-ЭГФК, $V_{\text{сорб}} = 1,0$ мл, $d = 6$ мм, $v = 1,1$ мл/мин.

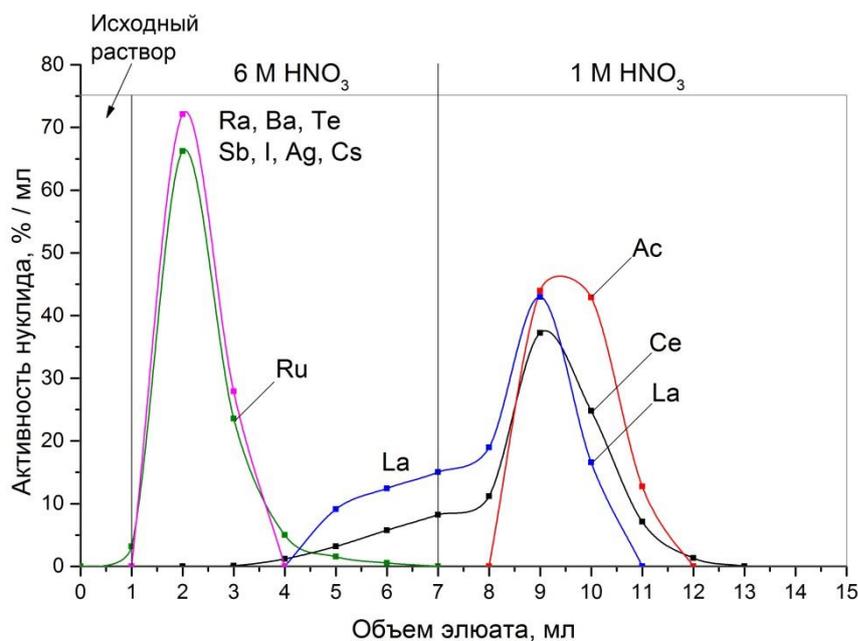


Рис. 47. Профиль элюирования актиния и радионуклидных примесей с колонки MGA Resin. Исходный раствор – после двукратной экстракции Д-2-ЭГФК, $V_{\text{сорб}} = 1,0$ мл, $d = 6$ мм, $v = 1,1$ мл/мин.

4. Экстракция каликс[4]аренами

Помимо хроматографических методов группового концентрирования и разделения актиния и лантанидов, о которых шла речь выше, может быть использован метод ЖЖЭ. В рамках настоящей работы для этой цели рассматриваются каликсарены - макроциклические соединения, продукты циклической олигомеризации фенола с формальдегидом. Макроциклическая платформа каликсаренов позволяет при функционализации их различными, в частности, фосфорорганическими заместителями, получить производные, обладающие предорганизацией, необходимой для повышения эффективности экстракции. В каликсаренах имеются реакционные центры, позволяющие легко проводить модификацию структуры. В настоящее время одними из наиболее используемых для извлечения и разделения трансурановых актинидов из сильноокислых и солевых растворов являются уже упоминавшиеся в связи с сорбентом TRU Resin карбамоилметилфосфиноксиды [147, 167]. Согласно литературным данным, введение четырех КМФО функций на верхний или нижний обод каликс[4]аренов приводит к лигандам намного более эффективным (по крайней мере, в 100 раз), чем мономерные КМФО-лиганды [168].

Среди представленных в литературе модифицированных каликсаренов макроцикл 1 (рис. 17) является наиболее изученным и показывает достаточно высокую эффективность при экстракции катионов трансурановых элементов [169]. Макроцикл 1 является каликс[4]ареном, модифицированным по верхнему ободу четырьмя КМФО-функциями.

Фенольные группы нижнего обода защищены пентильными радикалами, что предотвращает внутримолекулярную инверсию макроцикла. Модификацией каликс[4]арена КМФО-функциями по нижнему ободу и введением трет-бутильных заместителей на верхний обод получили каликсарен 2.

В качестве аналога актиния исследовали экстракцию америция (III). Как было показано в разделе II, они имеют сходное хроматографическое и экстракционное поведение.

Для америция с увеличением кислотности среды эффективность экстракции существенно возрастает (табл. 18) и имеет максимум при $c(\text{HNO}_3) = 3 \text{ M}$ для обоих каликсаренов. При этом их экстракционная способность выше, чем у моноаналога КМФО, взятого в соответствующей концентрации [167, 170], а зависимость эффективности экстракции фосфорилированных каликс[4]аренов от концентрации HNO_3 в водной фазе аналогична кислотной зависимости обычных фосфиноксидов.

Согласно литературным данным, диаметр иона америция ($2,14 \text{ \AA}$) превышает диаметр полости нижнего обода каликс[4]арена ($1,0 \text{ \AA}$ [171]), вследствие чего катион америция слишком велик для связывания внутри квадрата из четырех кислородных атомов каликс[4]арена, однако этот катион соответствует полости каликсарена 1, будучи стабилизированным сильными катион- π -взаимодействиями. В случае каликсарена 2 катион, зафиксированный четырьмя КМФО-функциями, в силу своего размера лишен подобной дополнительной стабилизации, вследствие чего эффективность экстракции для этого каликсарена ниже, чем для макроцикла 1.

Таблица 18. Значения коэффициентов распределения при экстракции америция (III) каликс[4]аренами 1 и 2 ($c = 10^{-3} \text{ M}$ в 1,2-дихлорэтане) из азотнокислых растворов различной концентрации

Состав водной фазы	Каликсарен 1	Каликсарен 2
5 M HNO_3	$2,1 \pm 1,1$	$1,0 \pm 0,3$
3 M HNO_3	$22,5 \pm 3,4$	$14,1 \pm 2,1$
1 M HNO_3	$13,8 \pm 2,5$	$10,9 \pm 1,3$
0,5 M HNO_3	$12,5 \pm 2,5$	$8,9 \pm 0,9$
0,1 M HNO_3	$2,9 \pm 1,7$	$0,6 \pm 0,2$

Выбранный на данном этапе каликсарен 1 использовали далее для извлечения продуктов облучения из раствора мишени после отделения тория. На рис. 48 показаны полу-

ченные значения коэффициентов извлечения. При однократной экстракции из раствора 3 М HNO_3 в органическую фазу переходит около 95 % актиния ($D = 19$), а также лантаниды и следы рутения, что позволяет провести их групповое концентрирование даже при столь малом содержании экстрагента в органической фазе (10^{-3} М).

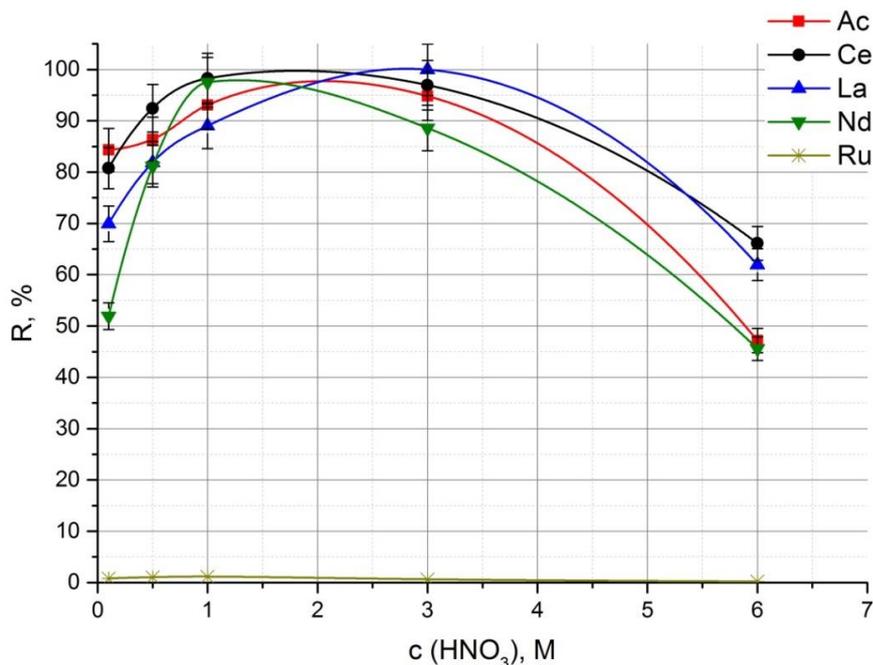


Рис. 48. Степень извлечения актиния и лантанидов каликс[4]ареном 1 ($c = 10^{-3}$ М в 1,2-дихлорэтано) из азотнокислых растворов различной концентрации. Исходный раствор мишени после отделения тория двукратной экстракцией р-ром Д-2-ЭГФК.

Присутствие тория (IV) в азотнокислом растворе водной фазы снижает эффективность экстракции (табл. 19). Торий (IV) выступает в роли конкурентного иона и при его концентрации, на порядок превосходящей концентрацию лиганда ($1 \cdot 10^{-2}$ М), извлечение актиния и лантанидов не превышает нескольких процентов.

Таблица 19. Степень извлечения тория и продуктов облучения каликс[4]ареном 1 ($c = 10^{-3}$ М в 1,2-дихлорэтано) из азотнокислых растворов различной концентрации. Исходный раствор мишени с концентрацией тория 0,01 М. Абсолютная погрешность не превышает 3 %

c (HNO ₃)	Th	Ac	La	Ce	Ru	Pa	I
1	13,5%	2,9%	4,7%	5,6%	0,5%	41,2%	13,0%
3	17,5%	<0,1%	1,7%	2,2%	1,0%	65,0%	42,0%
5	17,6%	<0,1%	<0,1%	<0,1%	0,3%	60,4%	77,6%

Таким образом, при использовании ЖЖЭ раствором каликсарена 1, проведено групповое концентрирование актиния и лантанидов даже при небольшой концентрации

экстрагента. Однако присутствие в растворе тория подавляет экстракцию актиния. Поскольку экстракционная хроматография является более удобным и экспрессным методом для проведения разделения в условиях горячей камеры по сравнению с ЖЖЭ, предпочтение было отдано именно колоночному разделению.

5. Способ выделения актиния-225 и его апробация

Проведенные статические и колоночные эксперименты позволили обобщить возможности экстракционно-хроматографического выделения актиния из раствора, содержащего продукты облучения тория, и предложить процедуру выделения ^{225}Ac . В табл. 20 представлены оптимальные режимы элюирования азотнокислыми растворами для колоночного разделения продуктов облучения с помощью изучаемых сорбентов.

Таблица 20. Оптимальные условия разделения продуктов облучения тория на колонках с экстракционно-хроматографическими сорбентами для получения ^{225}Ac

	Условия разделения		Примечания
	Сорбция	Десорбция	
Ln Resin	0,05 М HNO_3	0,1 М HNO_3	Выделение актиний-лантанидной фракции и ее разделение (Ac загрязнен Ru)
Ln Resin	0,05 М HNO_3	3 М HNO_3	Выделение актиний-лантанидной фракции (Ac загрязнен Ru)
TRU Resin	3 М HNO_3	3 М HNO_3	Выделение Ac из смеси с РЗЭ
DGA Resin	1-6 М HNO_3	0,01 М HNO_3	Выделение актиний-лантанидной фракции, высокие k^{d} Ac при сорбции
MGA Resin	6 М HNO_3	1 М HNO_3	Выделение актиний-лантанидной фракции

Три сорбента – Ln Resin, DGA Resin и MGA Resin, позволяют выделить актиний-лантанидную фракцию (Ac, La, Ce, Nd) (табл. 20). При этом низкое удерживание указанных радионуклидов на MGA Resin не позволяет работать с большими объемами исходного раствора (необходимо концентрирование), а сорбция из разбавленных азотнокислых растворов на Ln Resin обуславливает необходимость изменения среды после экстракционного отделения макроколичеств тория (IV), а также введения дополнительной стадии отделения рутения.

Рутений может быть удален выпариванием раствора с последующим добавлением к сухому остатку концентрированной хлорной кислоты. Образующийся RuO_4 возгоняется при кипячении раствора, либо экстрагируется CCl_4 .

На основании приведенного анализа (табл. 20) была предложена схема выделения ^{225}Ac из облученной ториевой мишени (рис. 49.) Данная схема после проверки на небольших количествах облученного материала (100-300 мг ^{232}Th), апробировали для выделения актиния в условиях горячих камер, снабженных манипуляторами, для более крупных мишеней (более 10 г ^{232}Th) и, соответственно, активностей.

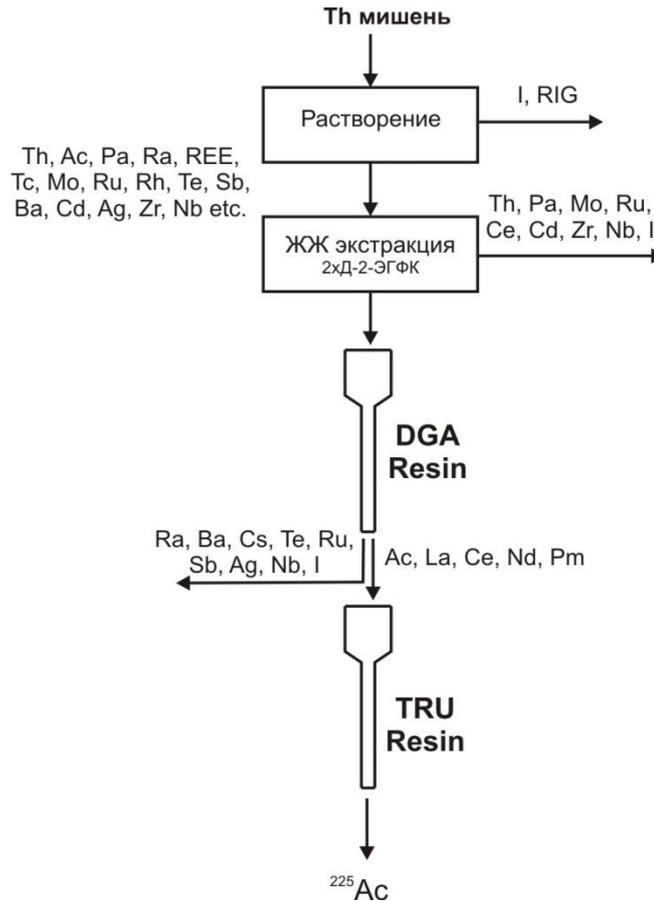


Рис. 49. Схема выделения актиния-225 из облученной протонами ториевой мишени.

Для отделения макроколичеств тория из раствора облученной мишени (17,5 г) использовали жидкостную экстракцию. В качестве экстрагента использовали Д-2-ЭГФК в неполярном растворителе (1:1 в толуоле) (см. главу V). Из 6 М HNO_3 Д-2-ЭГФК экстрагирует большую часть Zr(IV) , Pa(V) , и частично Nb(V) и Mo(IV) , большинство других компонентов облученной мишени остаются в водной фазе. Степень извлечения тория при однократной экстракции составляла 99,7 % ($c_{\text{Th}} = 0,7 \text{ M}$, 6 М HNO_3 , $V_{\text{org}}/V_{\text{aq}} = 2$). Потери актиния в этих условиях не наблюдалось. После двух последовательных стадий экстракции в водной фазе остается менее 0,01 % тория. Оставшийся в водной фазе торий не может

мешать дальнейшему хроматографическому разделению, поскольку его количество составляет менее 2% от максимальной ёмкости используемой колонки с DGA Resin по Th (см. главу V, раздел 4).

После отделения тория из полученного после экстракции раствора актиний вместе с редкоземельными элементами сорбировали на DGA Resin. При этом отделяется большая часть осколков деления, в том числе изотопы Ra. Актиний вместе с РЗЭ смывали с колонки 0,01 М азотной кислотой. Для дальнейшего разделения смеси применяли вторую колонку, заполненную TRU Resin. К актиний-содержащей фракции после DGA Resin добавлялось небольшое количество концентрированной азотной кислоты для получения 3 М раствора, который загружался на колонку с TRU Resin. Актиний элюировался с первыми 30 мл 3 М HNO_3 , затем извлекался лантан и церий. Данная процедура выделения актиния заняла 3 рабочих дня. Было выделено 0,6 ГБк (16 мКи) ^{225}Ac (в пересчете на ЕОВ). Средний химический выход ^{225}Ac составил 85%.

Содержание радиоактивных примесей в конечном продукте определялось методами гамма- и альфа-спектрометрии, нерадиоактивных примесей и ^{232}Th – методом ICP-AES.

В γ -спектре продукта (рис. 50) два интенсивных ППП энергии, соответствующих продуктам распада ^{225}Ac – ^{221}Fr и ^{213}Bi (218 и 440 кэВ соответственно). Посторонних радионуклидных примесей не было обнаружено.

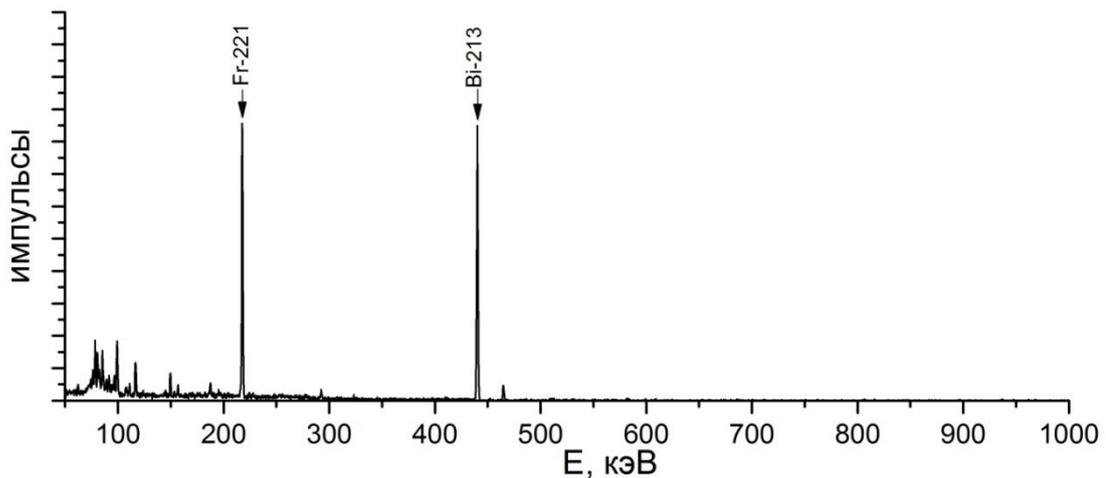


Рис. 50. Гамма-спектр препарата ^{225}Ac .

Таблица 21. Минимально детектируемые активности для основных возможных радионуклидных примесей ^{225}Ac по данным гамма-спектрометрии. $A(^{225}\text{Ac})$ аликвоты = 323 кБк, ПППВ для ППП энергии ± 2 кэВ = 10 каналов

Радио-нуклид	ППП энергии [147,148], кэВ	Эффективность регистрации	Выход по ППП энергии [147, 148]	Средний фон, Бк	МДА, Бк	МДА, %
^{140}La	487,021	$5,59 \cdot 10^{-4}$	0,455	12331	31,63	0,010%
^{144}Ce	145,441	$1,39 \cdot 10^{-3}$	0,482	24865	17,11	0,005%
^{223}Ra	269,459	$9,97 \cdot 10^{-4}$	0,137	13782	62,29	0,019%
^{140}Ba	537,261	$5,07 \cdot 10^{-4}$	0,2439	663,2	15,08	0,005%
^{126}Sb	414,8	$6,58 \cdot 10^{-4}$	0,833	3240,7	7,53	0,002%
^{132}Te	228,16	$1,14 \cdot 10^{-3}$	0,88	13037,7	8,26	0,003%
^{103}Ru	497,084	$5,48 \cdot 10^{-4}$	0,91	701,8	3,85	0,001%
^{136}Cs	1048,07	$2,88 \cdot 10^{-4}$	0,8	270,6	5,18	0,002%
^{131}I	364,489	$7,50 \cdot 10^{-4}$	0,817	3837,5	7,33	0,002%
^{111}Ag	342,118	$7,99 \cdot 10^{-4}$	0,067	4506,4	90,92	0,028%
^{95}Nb	765,807	$3,69 \cdot 10^{-4}$	0,9981	368,1	3,77	0,001%

На основе γ -измерения аликвоты препарата ^{225}Ac ($A = 323$ кБк) по уравнению 14 определено значение минимально детектируемой активности (МДА, в % от акт ^{225}Ac), ниже которого находится содержание основных радионуклидных примесей (табл. 21). Суммарная МДА по указанным в таблице радионуклидам составила менее 0,1 % от активности ^{225}Ac в аликвоте.

Наибольшее внимание было уделено определению изотопной примеси – долгоживущего α -излучателя ^{227}Ac ($T_{1/2} = 21,77$ лет) с помощью α -спектрометрии. Измеряли α -спектры непосредственно после проведения процедуры выделения ^{225}Ac (рис. 51) и спустя 70 суток после этого (рис. 52). Содержание химически неотделимой примеси ^{227}Ac составило 0,1 % от активности ^{225}Ac на ЕОВ.

В таблице 22 представлены результаты ICP-AES анализа полученной в горячей камере фракции актиния на содержание нерадиоактивных примесей и тория. Установлено сравнительно высокое содержание примесей, входящих в состав стали и конструкционных элементов. Концентрация тория в препарате ^{225}Ac была ниже предела обнаружения методом ICP-AES.

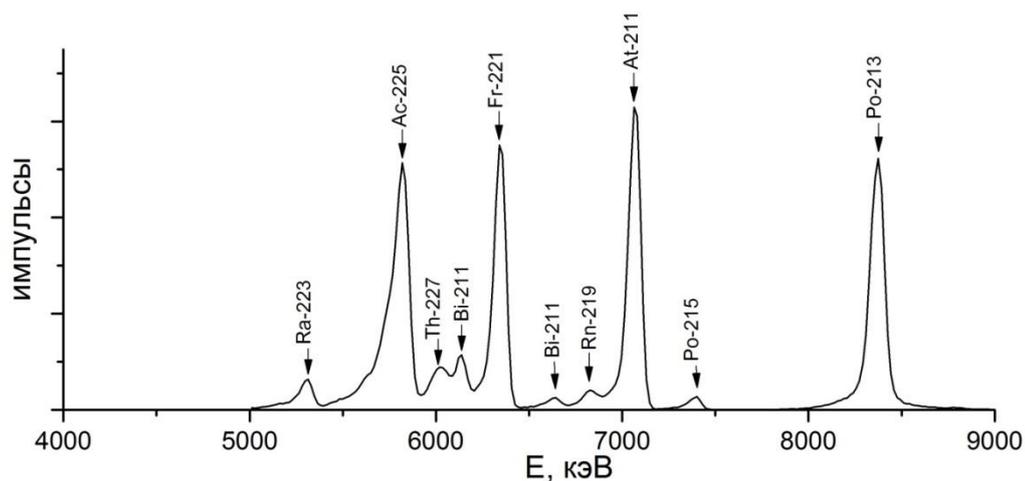


Рис. 51. Альфа-спектр препарата ^{225}Ac непосредственно после его выделения (18 день после ЕОВ).

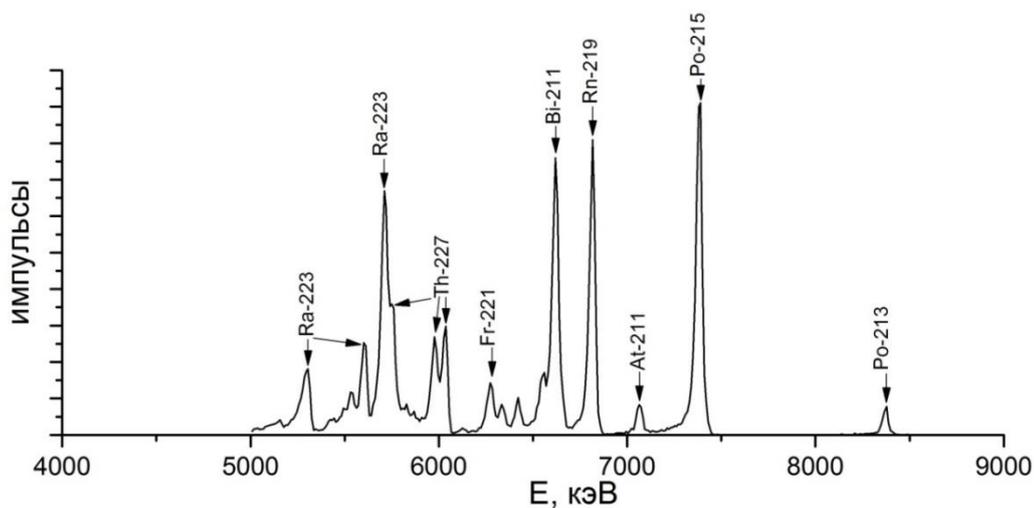


Рис. 52. Альфа-спектр препарата ^{225}Ac через 70 суток после его выделения (88 день после ЕОВ).

Таблица 22. Результаты ICP-AES полученного препарата ^{225}Ac , мг/л

Элемент	^{225}Ac раствор	Элемент	^{225}Ac раствор
Al	0,921	Zn	<0,1
Fe	1,312	Cu	<0,1
Pb	0,969	Ni	<0,3
Cr	0,792	Cd	<0,1
Mn	0,344	Th	<0,1

как уже указывалось в литобзоре, требуют либо элюирования радия комплексообразующими агентами, либо обеспечения специальных условий разделения: температуры и pH раствора элюента.

1.1 Ионообменная хроматография на сорбенте Dowex 50x8

Элюат DGA Resin содержит однозарядные (Cs(I) и Ag(I)), двухзарядные (Ba(II), Ra(II), Cd(II), Sr(II)), трехзарядные (La(III)) катионы, а также радионуклиды, которые могут существовать в растворе в нескольких формах и степенях окисления (Te, Sb, I, Ru, Nb). Удерживание катионов на сорбенте Dowex 50x8 повышается с увеличением их заряда, а для ионов с одинаковым зарядом – с уменьшением радиуса гидратированного иона. Массовые коэффициенты распределения D_m некоторых присутствующих в растворе ионов в зависимости от концентрации минеральных кислот представлены в табл. 23. В данной таблице представлены значения D_m для AG 50x8. Для его аналога Dowex 50x8 они будут близкими.

Таблица 23. Массовые коэффициенты распределения D_m некоторых ионов в зависимости от концентрации минеральных кислот [172] на AG 50x8

с (H ⁺)	HCl				HNO ₃				HClO ₄				H ₂ SO ₄			
	0,1	2,0	3,0	4,0	0,1	1,0	2,0	3,0	0,1	1,0	2,0	3,0	0,1	0,5	1,0	2,0
Cs(I)	182	10,4	-	-	148	17	8	5	124	12	↓	↓	108	25	9	3,5
Ba(II)	>10 ⁴	36	18	12	5000	68	13	6	8350	127	44	25				
Te(IV)					40,3	5	2,4	0,6					30,8	5,2	2,6	0,3
Cd(II)	510	1	0,6	-	1500	33	11	7	1280	36	13	8,5	540	45,6	15	4,3
Sb(III)	↓	2,8	-	-												
Nb(V)					12	0,2	0,1	0,1					7,4	1,9	0,7	0,3
La(III)	>10 ⁵	48	19	10,4	>10 ⁴	267	47	17	10 ⁴	475	118	65	10 ⁴	329	68	12
Sr(II)	4700	18	10	7,5	3100	39,2	8,8	6,1	2850	67	24	13				
Ag(I)	156	8	5,4	4	156	18,1	8	5,4	161	20	10	7,3				

Литературные данные позволяют сделать вывод, что из 0,1 М растворов кислот сорбируются почти все указанные ионы. С повышением концентрации растворов сорбция стремительно уменьшается. На основании приведенных данных были предложены и протестированы различные варианты элюирования радионуклидов с колонки Dowex 50x8.

В настоящей работе получены профили элюирования колонок Dowex 50x8, которые после загрузки исходного раствора радионуклидов в 0,1 М HCl промывались растворами соляной кислоты с концентрациями 3, 4 и 5 М (рис. 54; прил. П8-П9). В этих условиях однозарядные катионы, а также Cd и большая часть Ru, Te, Sb и I выходили с первыми

порциями элюата, а двух- и трехзарядные элюировались 3 М раствором HNO_3 . Элюирование Ra-Ba фракции проводилось азотнокислыми и хлорнокислыми растворами с расчетом на дальнейшую доочистку радия на Sr Resin без необходимости смены среды.

Данный вариант элюирования имеет ряд существенных недостатков: коэффициенты удерживания Ra-Ba фракции в 3-5 М HCl невелики, поэтому объем раствора, который может быть пропущен через колонку, ограничен. По этой причине через колонку объемом до 2 мл невозможно пропустить весь объем элюата DGA Resin, а затем промыть раствором кислоты для удаления всех примесей. Даже при небольшом объеме исходного раствора Ra-Ba фракция содержит до 5 % от исходной активности Ru, Sb и Te.

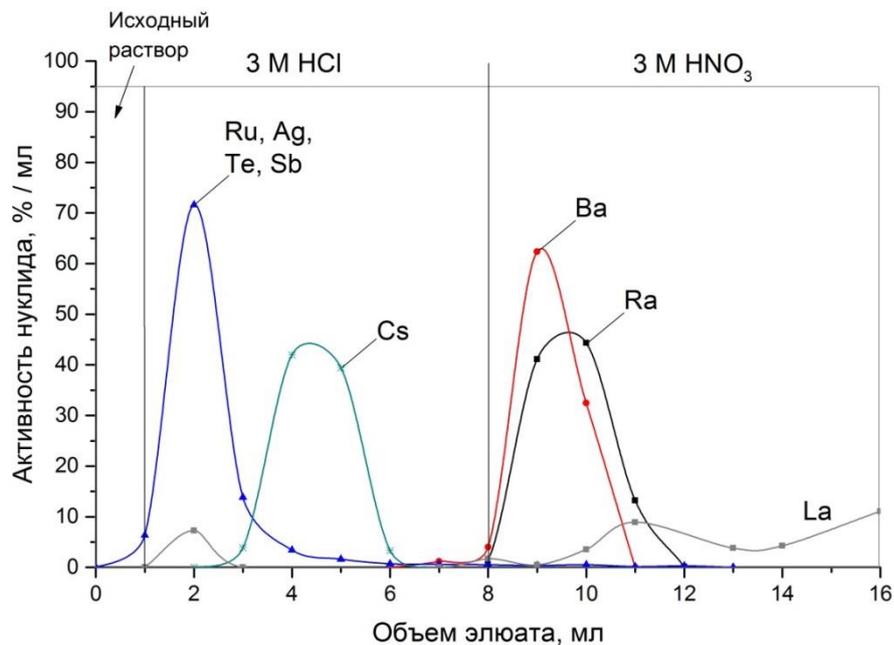


Рис. 54. Профиль элюирования радия и радионуклидных примесей с колонки Dowex 50x8. Исходный раствор – элюат DGA Resin в 0,1 М HCl , $V_{\text{сорб}} = 1,8$ мл, $d = 6$ мм, $v = 0,4-0,5$ мл/мин.

В настоящей работе получены профили элюирования радионуклидов с колонок Dowex 50x8 сначала 0,5 М серной кислотой, затем – азотнокислым раствором с увеличивающейся концентрацией (2, 2,5 и 3 М) (рис. 55; прил. П10-П11). Колонки после загрузки исходного раствора промывались 5 мл дистиллированной воды для удаления остатков соляной кислоты. При этом в первых миллилитрах оказалась большая часть Ag, Ru, I и частично Sb и Te (существующего, видимо, в виде теллуристой кислоты H_2TeO_3).

Далее сернокислым раствором десорбировалась основная часть Te, удерживаемая в виде Te(IV) на катионообменной смоле. И, наконец, растворами 2-3 М азотной кислоты – Cs и Ra-Ba фракция. С понижением концентрации азотнокислого раствора ожидаемо увеличивается разрешение пиков Cs и Ba-Ra: элюирование 3 М и 2,5 М растворами не позво-

ляет их разделить без потерь радия, а для 2 М наблюдается полное разделение (рис. 55). С понижением концентрации азотной кислоты также уменьшается содержание примеси рутения: Ra-Ва десорбат 3 М кислотой содержит до 5% Ru, а 2 М – менее 1%.

Несмотря на наиболее чистый десорбат при элюировании 2 М HNO_3 , радий в этих условиях десорбируется в ≈ 20 мл раствора, что является довольно большим объемом раствора для дальнейшего хроматографического разделения без упаривания.

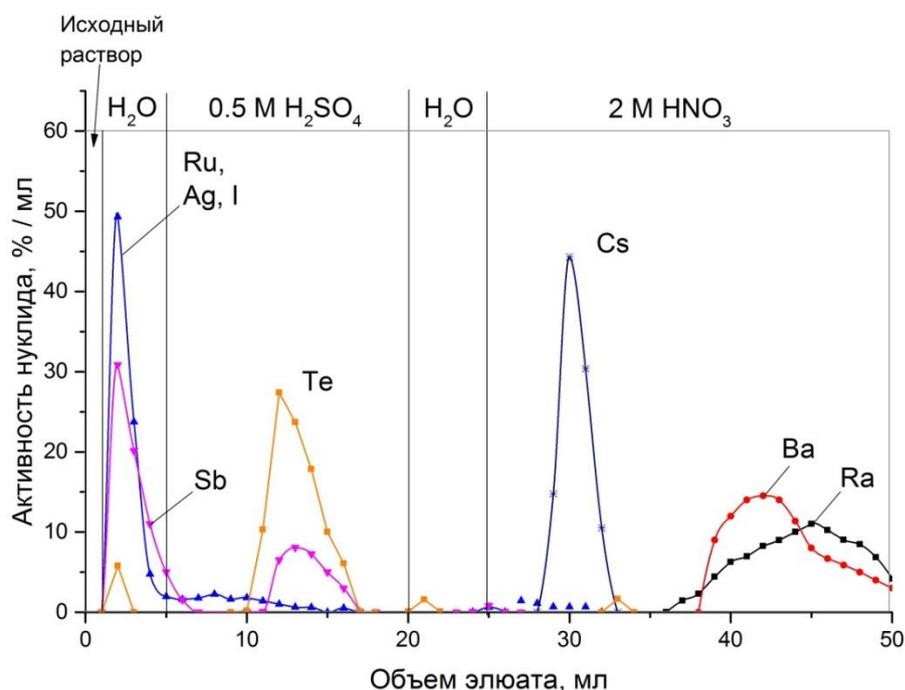


Рис. 55. Профиль элюирования радия и радионуклидных примесей с колонки Dowex 50x8. Исходный раствор – элюат DGA Resin в 0,1 М HCl , $V_{\text{сорб}} = 2,0$ мл, $d = 6$ мм, $v = 0,4-0,5$ мл/мин.

На рис. 56-57 представлены профили элюирования радионуклидов с колонок Dowex 50x8 и AG 50x4. Через колонки пропускали сначала 0,5 М серную кислоту, затем азотнокислый раствор возрастающей концентрации от 2 М до 4 М. Раствором 0,5 М H_2SO_4 десорбируются Ru, Ag, I, Sb и Te. Раствором 2 М HNO_3 с колонки Dowex 50x8 элюируется Cs, а затем 4 М HNO_3 – Ra-Ва фракция. Полученная радиевая фракция содержит около 3% Ru и менее 1% Ag и Sb. Данный вариант элюирования снимает один из недостатков десорбции радия 2 М раствором, позволяя получить узкий пик радия на профиле элюирования, соответствующий небольшому объему Ra-Ва фракции.

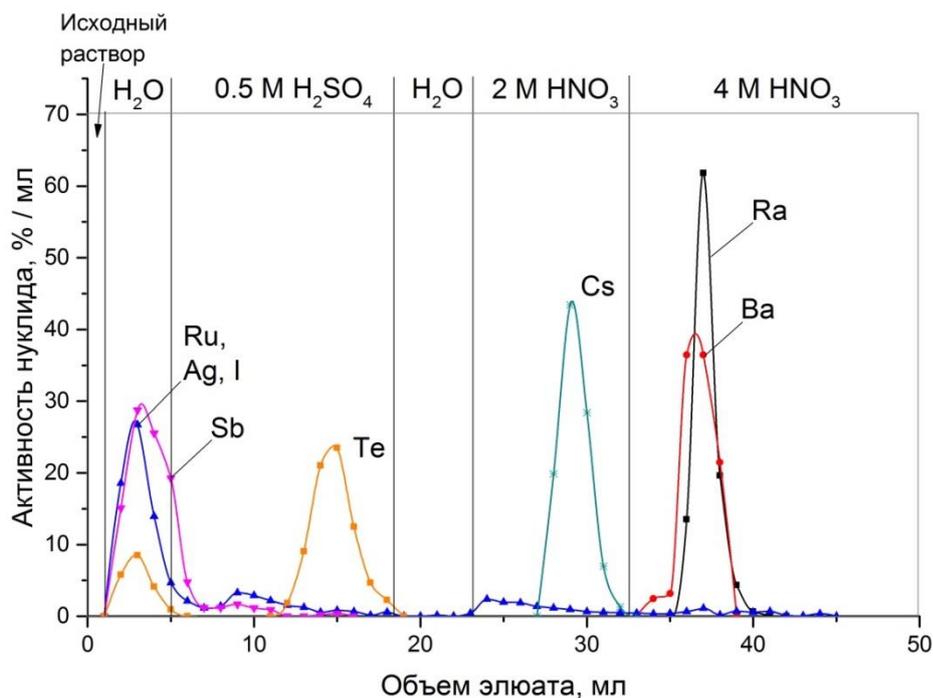


Рис. 56. Профиль элюирования радия и радионуклидных примесей с колонки Dowex 50x8. Исходный раствор – элюат DGA Resin в 0,1 М НСl, $V_{\text{сорб}} = 2,0$ мл, $d = 6$ мм, $v = 0,4-0,5$ мл/мин.

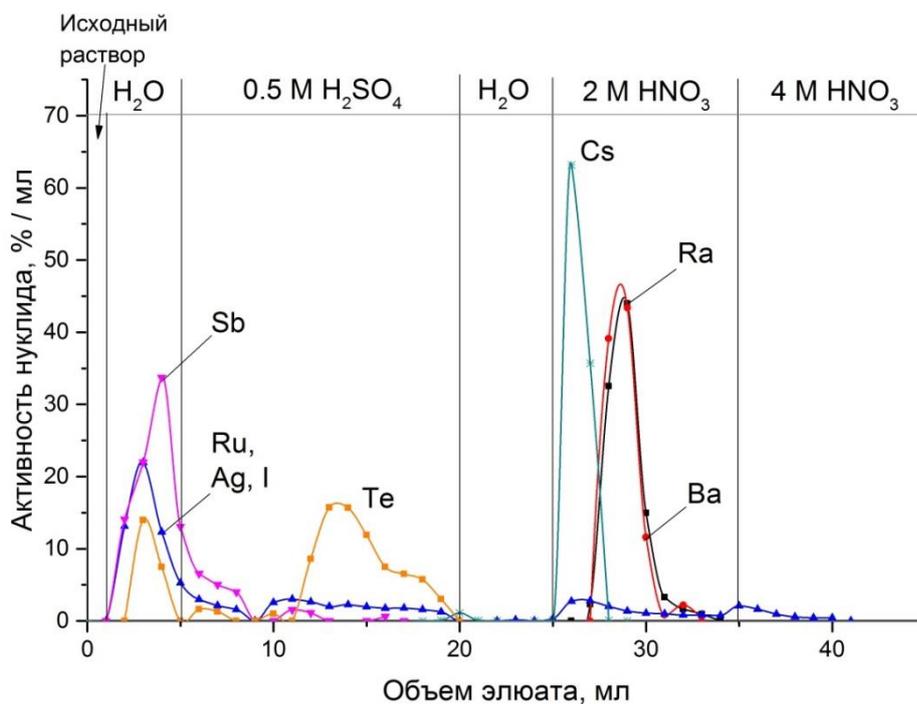


Рис. 57. Профиль элюирования радия и радионуклидных примесей с колонки AG 50x4. Исходный раствор – элюат DGA Resin в 0,1 М НСl, $V_{\text{сорб}} = 2,0$ мл, $d = 6$ мм, $v = 0,4-0,5$ мл/мин.

Элюирование радионуклидов с колонки AG 50x4 проводили аналогичным образом (рис. 57). Указанный сорбент имеет более низкую степень сшивки – 4% против 8% в Dowex 50x8 (доля поперечносвязывающего агента дивинилбензола в смоле). Более низкая степень сшивания смолы способствует уменьшению различий в сродстве ионов к ионообменнику. Это наглядно проявляется в отсутствии разделения Cs и Ra-Ba фракции, которая десорбируется еще более разбавленным (2 М) раствором кислоты.

Градиентное элюирование радионуклидов растворами серной кислоты показано на рис. 58-59. В первом случае через колонку после загрузки 0,1 М раствора и промывания водой (элюируется большая часть I, Sb, Ru и Ag) пропускали последовательно по 10 мл 1,5 М и 2 М раствора серной кислоты.

Раствором 1,5 М H_2SO_4 десорбируется Te, Cs и начинается десорбция Ra-Ba фракции, которая полностью элюируется 2 М H_2SO_4 . Полученная радиевая фракция объемом 10 мл содержит около 4% Ru, 3,5% Ag и 2,5% Sb (от введенных активностей). Лантан остается сорбированным на колонке.

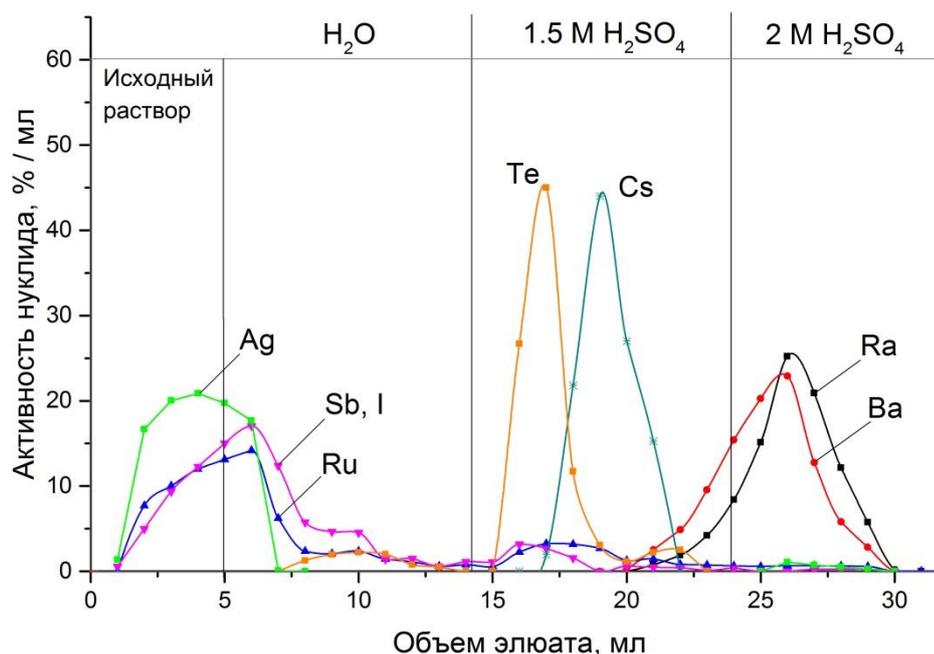


Рис. 58. Профиль элюирования радия и радионуклидных примесей с колонки Dowex 50x8. Исходный раствор – элюат DGA Resin в 0,1 М HCl, $V_{\text{сорб}} = 1,8$ мл, $d = 6$ мм, $v = 0,4-0,5$ мл/мин.

Во втором случае 0,5 М раствором H_2SO_4 элюировали теллур, 1,5 М H_2SO_4 цезий (и частично Ru и Ag), а Ra-Ba фракцию десорбировали 3 М раствором HNO_3 . Если не принимать в расчет лантан, пик элюирования которого не разрешается с Ra-Ba пиком (^{140}La

накапливается из ^{140}Ba), то в данном случае получается наиболее чистый радиевый десорбат, объемом 5 мл, содержащий суммарно менее 2% Ru, Ag и Sb.

Следует отметить, что при всех рассмотренных выше вариантах элюирования минеральными кислотами, Ra-Ba фракция остается загрязненной следами Ru, Sb и Ag.

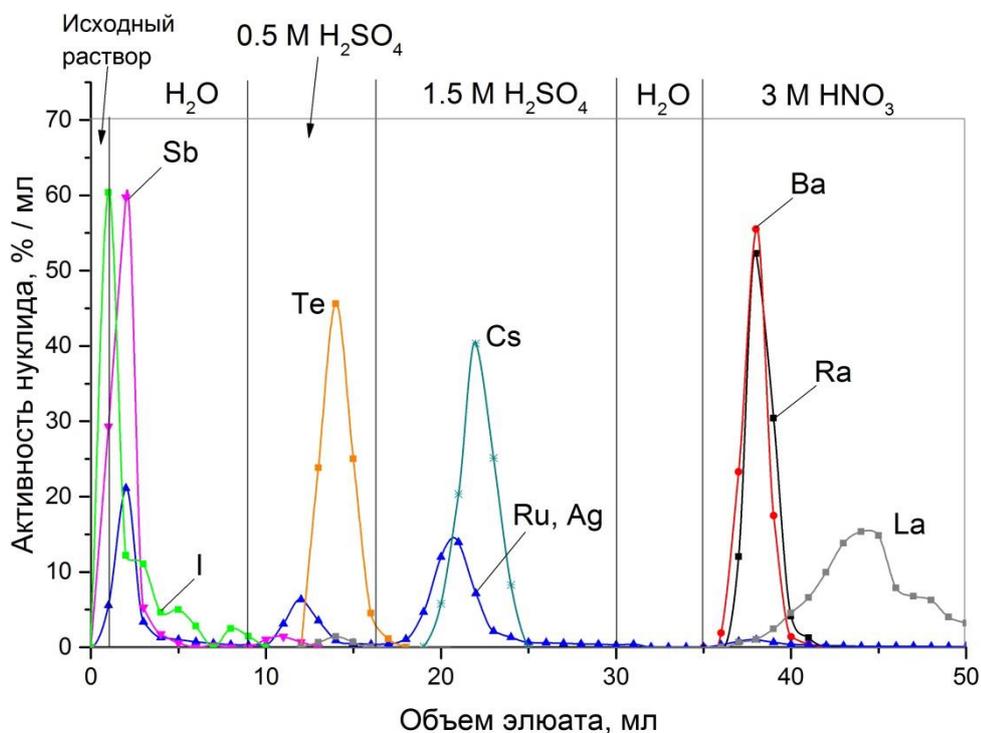


Рис. 59. Профиль элюирования радию и радионуклидных примесей с колонки Dowex 50x8. Исходный раствор – элюат DGA Resin в 0,1 М HCl, $V_{\text{сорб}} = 1,8$ мл, $d = 6$ мм, $v = 0,4-0,5$ мл/мин.

Как видно из рассмотренных выше профилей элюирования, а также данных по сорбции в статических условиях (табл. 23), Ra-Ba фракцию можно выделить, проводя элюирование сорбента Dowex 50x8 растворами любой минеральной кислоты – HCl, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄ или их комбинациями. При этом чистота полученного Ra-Ba раствора будет различна. Наименьшее количество примесей содержит фракция, полученная в результате градиентного элюирования серной кислотой, а затем десорбции Ra и Ba 3 М раствором азотной кислоты (рис. 59). Нами было показано (разд. VII.1.2), что наилучшее разделение Ra и Ba на сорбенте Sr Resin достигается из хлорноокислых растворов, далее рассматриваются растворы этой кислоты в качестве элюента.

Для более полного удаления Sb необходимо вводить агенты, образующие с ней комплексы, которые не будут задерживаться смолой. Одним из подобных агентов, применение которого для данной цели описано в литературе [173], является винная кислота, она образует подобные комплексы даже в сильноокислых растворах.

В настоящей работе были определены массовые коэффициенты распределения основных ионов в элюате DGA Resin в зависимости от концентрации хлорной и винной кислот на Dowex 50x8 (табл. 24). Для определения влияния винной кислоты в сильноокислых средах на сорбцию были проведены три серии экспериментов:

- сорбция из хлорнокислых растворов в отсутствие винной кислоты ($c(\text{HClO}_4) = 5 \cdot 10^{-3} - 4 \text{ M}$);
- сорбция из растворов с постоянной концентрацией хлорной кислоты (1 M) и переменной концентрацией винной ($10^{-3} - 1 \text{ M}$);
- сорбция из растворов с постоянной концентрацией винной кислоты (1 M) и переменной концентрацией хлорной (0,5 – 4 M).

Таблица 24. Массовые коэффициенты распределения D_m некоторых ионов в зависимости от концентрации хлорной и винной кислот на Dowex 50x8

	D_m (Ra)	D_m (Ba)	D_m (Cs)	D_m (Sb)	D_m (Ag)	D_m (Ru)	D_m (Te)
0,005 M HClO_4	>5000	>1000	1169±83	53±5	>500	504±33	126±9
0,1 M HClO_4	4997±65	>1000	150±16	26±5	>500	298±13	27±5
0,5 M HClO_4	322±21	631±24	22±3	7±2	200±16	40±6	1±1
1 M HClO_4	137±14	155±11	8±1	4±2	42±25	28±6	3±2
2 M HClO_4	28±4	35±6	1±1	2±2	20±15	8±3	2±2
3 M HClO_4	16±4	16±2	1±1	2±1	27±14	5±2	4±2
4 M HClO_4	13±2	12±2	1±1	3±1	24±15	4±2	5±2
1 M HClO_4 + 1 M винная к-та	57±5	76±8	5±3	2±2	63±35	8±3	1±1
1 M HClO_4 + 10^{-1} M винная к-та	102±7	127±10	5±1	1±1	87±37	12±3	1±1
1 M HClO_4 + 10^{-2} M винная к-та	116±7	134±10	5±1	2±1	100±35	13±4	2±1
1 M HClO_4 + 10^{-3} M винная к-та	138±7	145±12	6±1	3±1	84±39	13±4	7±4
0,5 M HClO_4 + 1 M винная к-та	158±9	246±14	15±3	4±3	428±24	28±4	8±2
1 M HClO_4 + 1 M винная к-та	57±5	76±8	5±3	2±2	63±35	8±3	1±1
2 M HClO_4 + 1 M винная к-та	16±4	19±5	4±1	2±1	84±27	5±2	7±3
3 M HClO_4 + 1 M винная к-та	10±2	11±3	2±1	1±1	38±25	3±2	4±2
4 M HClO_4 + 1 M винная к-та	9±2	7±3	1±1	1±1	36±24	2±1	4±2

Сравнивая табл. 23 и 24, можно видеть, что полученные нами значения D_m для Dowex 50x8 и литературные данные для его аналога AG 50x8 различаются не более чем на 20% при сорбции из хлорнокислых растворов. Значения коэффициентов распределения для Ra и Ba почти не различаются. Ag также обладает сравнительно высоким сродством к сорбенту в хлорнокислых растворах, которое увеличивается в присутствии винной кислоты.

При добавлении комплексообразователя не происходит существенного снижения коэффициентов распределения сурьмы. Это объясняется тем, что сурьма, как и рутений, присутствует в растворе в виде нескольких форм, проявляющих различное сродство к катионообменному сорбенту. Винная кислота связывает в комплекс катионную форму, которая в отсутствие комплексообразователя прочно связывается с Dowex 50x8. При статических экспериментах изменение сорбции сурьмы при добавлении комплексообразователя почти незаметно, но при колоночном разделении в присутствии винной кислоты сурьма полностью выходит с первыми порциями элюата.

При увеличении концентрации винной кислоты происходит заметное снижение коэффициентов распределения всех присутствующих в растворе ионов. Однако даже в растворе, содержащем 1 М винную кислоту и 1 М HClO_4 сорбция Ra еще достаточно велика, в этих условиях он вместе с Ba остается на колонке. В растворе 1М винной кислоты при концентрации хлорной не менее 2 М Ra-Ba фракция достаточно легко десорбируется. Таким образом, оптимальным для проведения сорбции Ra-Ba и элюирования Sb с колонки Dowex 50x8 является раствор, содержащий 0,5-1 М хлорную и 1 М винную кислоту. Указанным раствором, по данным статических экспериментов, также можно десорбировать Cs, Ru и Te, в то время как Ag в форме Ag(I) останется на колонке (рис. 60).

В предыдущих колоночных экспериментах, когда исходный раствор после выпаривания растворялся в 0,1 М HCl и загружался на колонку, серебро выходило с первыми порциями элюата, в то время как D_m иона Ag (I) в 0,1 М HCl, согласно табл. 23, составляет 156. Логично предположить, что поскольку серебро, полученное в результате термического разложения нитрата, не взаимодействует с разбавленной соляной кислотой, оно остается в коллоидной форме и не задерживается катионообменником. При растворении остатка, полученного после выпаривания в 1 М HClO_4 , серебро переходит в ионную форму Ag(I) и сорбируется на Dowex 50x8.

Основываясь на полученных данных сорбции в статических условиях, можно после элюирования Cs десорбировать Ag(I) 2 М раствором HClO_4 (в этих условиях Ba-Ra удерживается сильнее), а затем элюировать радиевую фракцию 4 М HClO_4 (в случае 3 М

HClO_4 значительно увеличится объем Ba-Ra фракции). Данная последовательность элюирования была осуществлена и результат представлен на рис. 61.

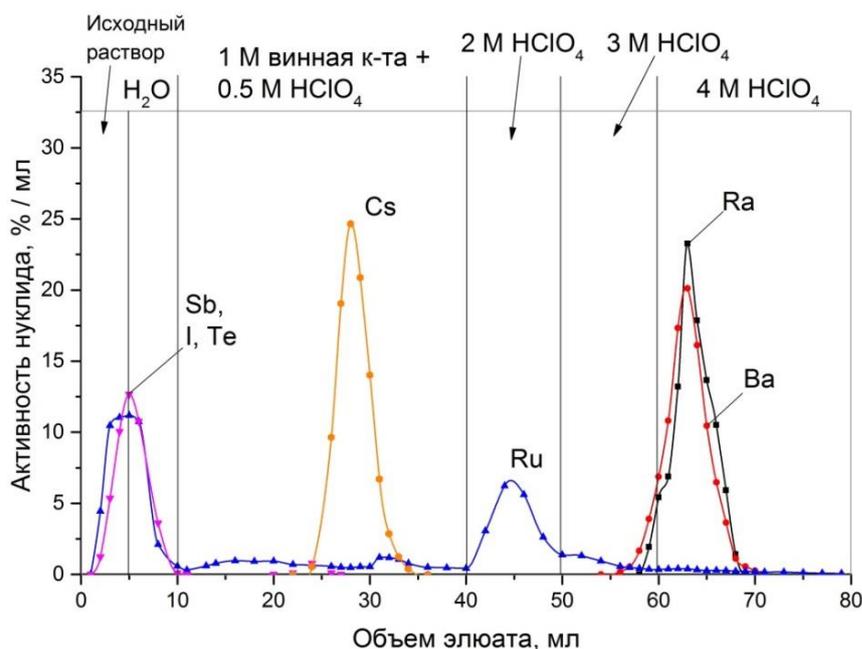


Рис. 60. Профиль элюирования радия и радионуклидных примесей с колонки Dowex 50x8. Исходный раствор – элюат DGA Resin в 0,5 М HClO_4 и 1 М винной кислоте, $V_{\text{сорб}} = 2,0$ мл, $d = 6$ мм, $v = 0,4-0,5$ мл/мин. Ag остается на сорбенте.

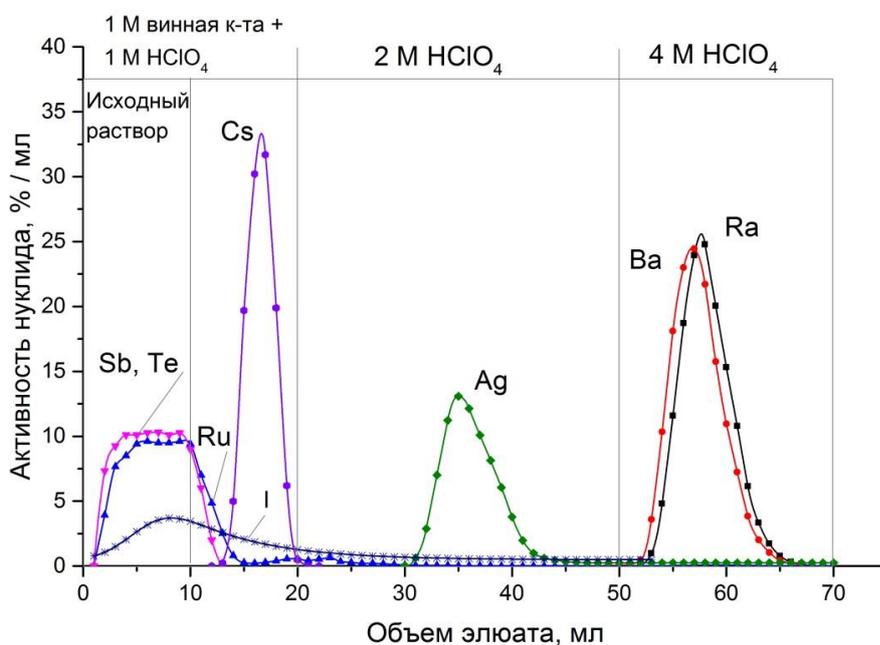


Рис. 61. Профиль элюирования радия и радионуклидных примесей с колонки Dowex 50x8. Исходный раствор – элюат DGA Resin в 1 М HClO_4 + 1 М винная к-та, $V_{\text{сорб}} = 2,0$ мл, $d = 6$ мм, $v = 0,4-0,5$ мл/мин.

Указанная на рис. 61 последовательность элюирования позволяет получить наиболее чистую Ra-Ba фракцию на Dowex 50x8. При пропускании исходного раствора и промывании колонки раствором смеси кислот (1 М HClO₄ + 1 М винная кислота) полностью элюируются Sb, Te, Cs, Nb. Затем 2 М HClO₄ десорбируется более 99% Ag, а Ba-Ra фракция, с примесями Ru и Ag (менее 1%), элюируется 4 М HClO₄.

Объем исходного раствора, который может быть загружен на колонку с сохранением степени очистки продукта, ограничивается удерживанием Ra на сорбенте. Для раствора, содержащем смесь 1 М HClO₄ и 1 М винной к-ты, D_m (Ra) = 57±5. При необходимости загрузки большего объема (более 10 мл) исходного раствора, остаток после выпаривания растворяется в 0,5 М HClO₄ и 1 М винной к-те, как это нами проделано на рис. 60. Для такого раствора D_m (Ra) = 158±9 и, соответственно, максимальный объем исходного раствора в данном случае выше.

1.2 Экстракционная хроматография на сорбенте Sr Resin

На основании данных о размерах катионов и полости краун-эфира могут быть сделаны прогнозы по селективности экстракции радионуклидов производным 18-краун-6 эфира, входящем в состав сорбента Sr Resin. Диаметр полости 18-краун-6 эфира составляет 2,6-3,2 Å [175]. В таблице 25 представлены ионные диаметры катионов, которые присутствуют в разделяемом растворе, а также значения K_{уст} для комплексов металлов с дициклогексано-18-краун-6 (изомер Б) в воде.

Таблица 25. Ионные диаметры продуктов облучения, образующих комплексы с 18-краун-6 эфирами, и их константы устойчивости для дицикло-18-краун-6 эфира [174]

	Cs(I)	Ag(I)	Sr(II)	Ba(II)	Ra(II)	La(III)
d _{иона} , Å	3,34	2,52	2,36	2,70	2,88	2,06
log K _{уст} для дц-18-к-6	0,9	1,8	2,64	3,27	-	-

Размер полости макроцикла 18-краун-6 в наибольшей степени соответствует размеру ионов серебра, стронция, бария и радия, которые и удерживаются смолой Sr Resin. Зависимость k' сорбции на Sr Resin от концентрации азотной кислоты для щелочных и щелочноземельных металлов по данным работы [120] показана на рис. 11 (раздел 3.2.2 главы II). Максимум сорбции радия и бария соответствует 2-3 М раствору HNO₃ (k' = 2 и ≈15 свободных колоночных объемов, соответственно). Разделение пары Ba-Ra в азотно-кислой среде основано на том, что барий сорбируется на колонке, а радий элюируется 2-3 М кислотой. Профиль такого разделения представлен на рис. 62 для исходного раствора, полученного с колонки DGA Resin.

Десорбция радия начинается практически сразу, с первым миллилитром элюата. Радиевая фракция не содержит бария, более 95% которого остается на сорбенте к концу элюирования. При этом не удается достигнуть отделения Ra от примесей, которые вовсе не сорбируются в данных условиях – Cs, Sb, La, Ru, Ag (рис. 62).

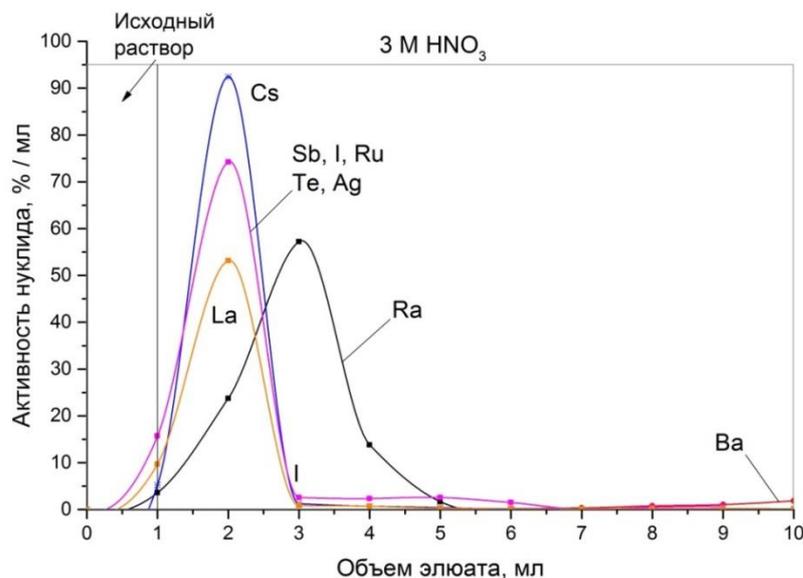


Рис. 62. Профиль элюирования радия и радионуклидных примесей с колонки Sr Resin. Исходный раствор – элюат DGA Resin в 3 М HNO_3 , $V_{\text{сорб}} = 1,8$ мл, $d = 6$ мм, $v = 0,5$ мл/мин.

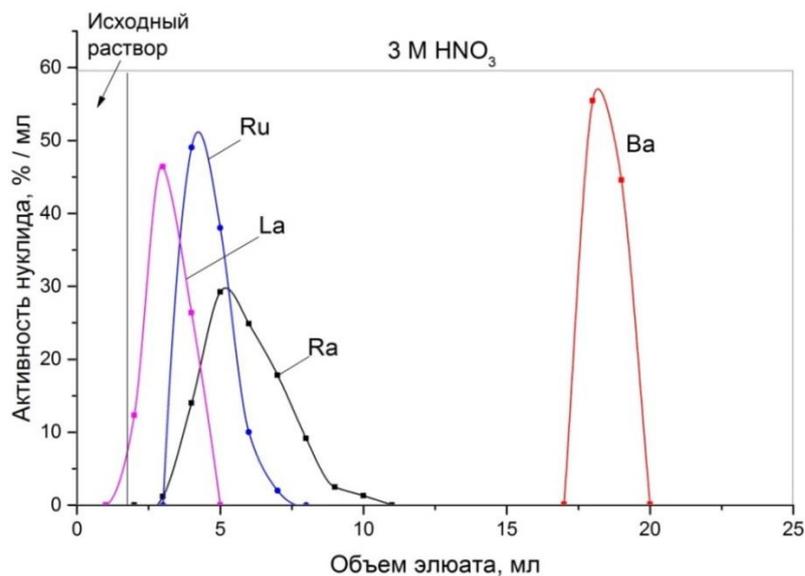


Рис. 63. Профиль элюирования радия и радионуклидных примесей с колонки Sr Resin. Исходный раствор – элюат Dowex 50x8 в 3 М HNO_3 , $V_{\text{сорб}} = 1,8$ мл, $d = 6$ мм, $v = 0,5$ мл/мин.

Предварительная очистка раствора на Dowex 50x8 (рис. 61) позволяет почти полностью избавиться от Te, Cs, I, Ag и Sb, а профиль элюирования оставшихся в растворе ионов 3 М HNO₃ показан на рис. 63.

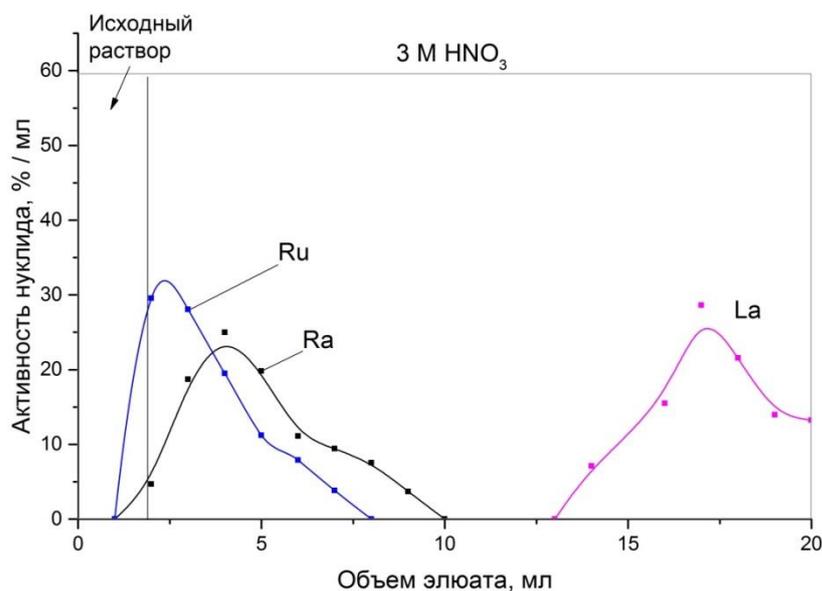


Рис. 64. Профиль элюирования радия и радионуклидных примесей с колонки TRU Resin. Исходный раствор – элюат Sr Resin в 3 М HNO₃, $V_{\text{сорб}} = 0,8$ мл, $d = 4$ мм, $v = 0,2-0,4$ мл/мин.

Поскольку в данном случае через колонку пропущен большой (по сравнению с колонкой на рис. 62) объем элюата, Ва полностью десорбирован. Однако радий по-прежнему загрязнен ионами лантана и рутения, которые смолой не задерживаются. Полученная радиевая фракция может быть доочищена от лантана (¹⁴⁰La накопился из ¹⁴⁰Ba) на колонке с сорбентом TRU Resin (рис. 64). Элюирование проводилось тем же 3 М раствором HNO₃, при этом радий почти не задерживается смолой. Выделенная таким трехколоночным способом радиевая фракция все еще содержит следы рутения, хотя общее его количество невелико (менее 0,3% от исходного, загруженного на колонку Dowex 50x8). Как указывалось ранее, рутений может быть предварительно удален в виде RuO₄ экстракционно или за счет его испарения.

Недостатком разделения Ra-Ba пары на Sr Resin из азотнокислых растворов является низкая сорбция радия на фоне прочих ионов, которые не проявляют сродства к смоле в этих условиях. Для поиска наиболее подходящей среды водного раствора необходимо вновь обратиться к механизму экстракции. После дегидратации катиона и образования комплекса металл - краун-эфир для его перехода в органическую фазу необходима дегидратация n противоионов, где n – заряд катиона. В данном случае эффективность экстракции будет в большой мере зависеть от энергии дегидратации противоионов. Хотя в [176]

показано, что для комплексов краун-эфиров анионы частично сохраняют свою гидратную оболочку, и влияние противоиона здесь не настолько выражено, как, например, при экстракции КМФО, характер изменения эффективности экстракции в зависимости от ΔG_{deh} сохраняется. Из этого следует, что в ряду Cl^- ($\Delta G_{\text{deh}} = 318$ кДж/моль) – NO_3^- ($\Delta G_{\text{deh}} = 293$ кДж/моль) – ClO_4^- ($\Delta G_{\text{deh}} = 211$ кДж/моль [177]) с уменьшением энергии дегидратации аниона экстракция катионов возрастает. Для последних двух анионов это подтверждено экспериментально.

Опубликованные в литературе данные по сорбции радия и бария на Sr Resin из хлорнокислых растворов ограничиваются концентрацией HClO_4 0,5-8 М. Нами определены коэффициенты удерживания радия и сопутствующих радио катионов в статических условиях для более широкого диапазона концентраций хлорной кислоты. Полученные значения k' представлены на рис. 65.

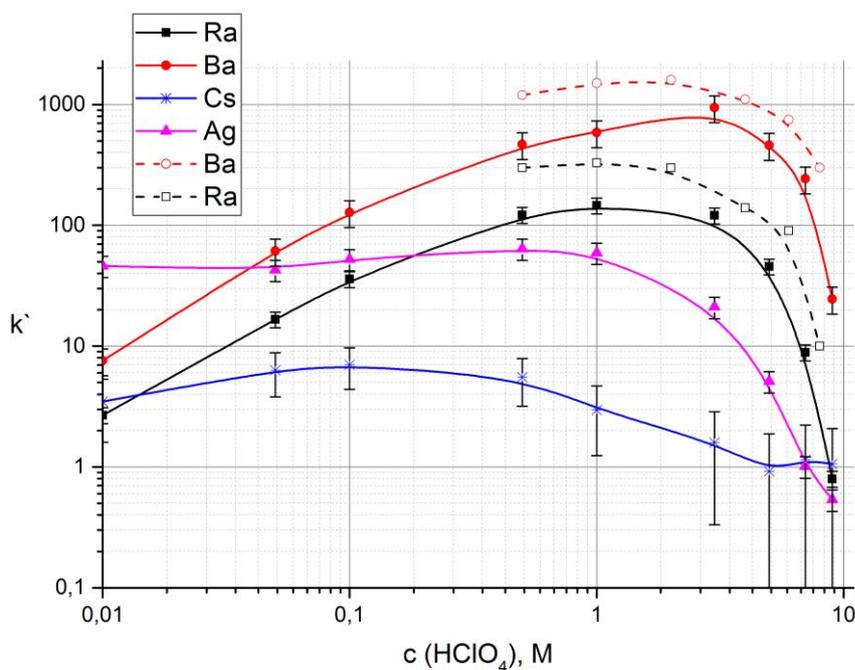


Рис. 65. Зависимости коэффициентов удерживания k' ионов Ba, Ra, Ag и Cs при сорбции на смоле Sr resin от концентрации HClO_4 . Штриховой линией показаны данные работы [125].

Максимум удерживания радия и бария на Sr Resin соответствует 0,5-3 М HClO_4 , причем для Ra максимальный k' превосходит 10^2 , а для Ba достигает 10^3 свободных колоночных объемов. Ионы Te, Sb, I, La и Ru вовсе не проявляют сродства к сорбенту, что находится в соответствии с принципом соответствия размеров. Цезий почти не сорбируется в этих условиях ($k' < 10$), а сорбция серебра снижается в данном диапазоне концентраций кислоты от нескольких десятков до единиц свободных колоночных объемов. Низкое сродство серебра к сорбенту (при соответствии диаметра его иона полости краун-эфира)

объясняется концепцией Пирсона: эфирные атомы кислорода в краун-эфире являются жесткими основаниями Пирсона, поэтому они склонны образовывать прочные комплексы с жесткими кислотами типа ионов щелочных и щелочно-земельных металлов. Ион серебра является мягкой кислотой Пирсона, потому его сродство к кислородному атому заметно ниже.

Полученные нами значения k' (рис. 65) хорошо согласуются с литературными данными [125] и позволили предложить три варианта колоночного выделения радия:

- сорбция Ra (а также Ba и Ag) из 0,5-3 М HClO_4 , затем элюирование радия концентрированным раствором хлорной кислоты;
- сорбция Ra (а также Ba и Ag) из 0,5-2 М HClO_4 , затем элюирование радия 3 М азотной кислотой;
- сорбция Ra и Ba из 4 М HClO_4 , элюирование серебра 4 М хлорнокислым раствором, затем десорбция радия 3 М азотной кислотой.

На рис. 66 показана кривая элюирования, соответствующая первому предложенному варианту. Сорбция проводилась из 2 М раствора хлорной кислоты. Te, Cs, Sb, I, La и Ru элюировались с первыми порциями раствора 2 М HClO_4 , затем раствором 8 М HClO_4 элюировались серебро и радий. При этом не удалось разделить пики Ag и Ra, однако при этом объем радиевой фракции составил более 20 мл, и, наконец, радиевая фракция, помимо серебра, содержала около 2% Ru. После окончания элюирования барий остался сорбированным на колонке.

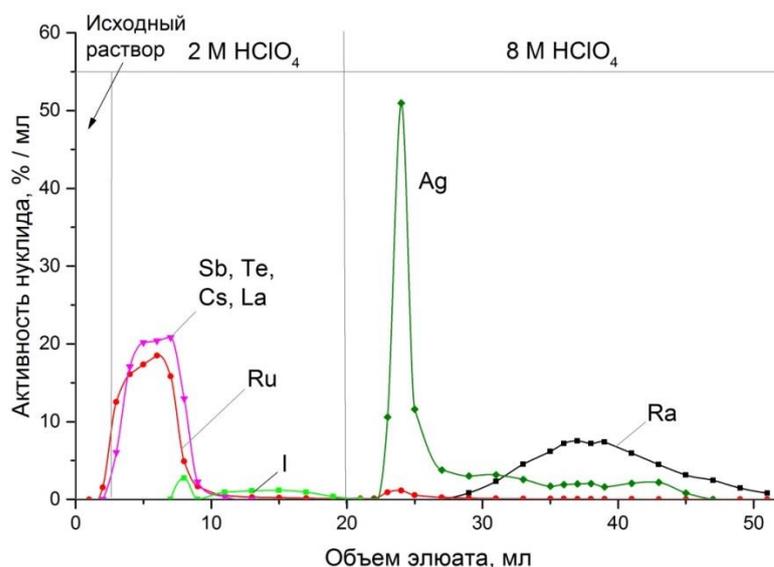


Рис. 66. Профиль элюирования радия и радионуклидных примесей с колонки Sr Resin. Исходный раствор — элюат DGA Resin в 2 М HClO_4 , $V_{\text{сорб}} = 2,0$ мл, $d = 6$ мм, $v = 0,4-0,5$ мл/мин.

Для второго варианта в качестве исходного раствора также использовали элюат с DGA Resin, выпаренный и растворенный в 0,5 М HClO_4 (рис. 67). Радионуклиды, которые не проявляют сродство к сорбенту элюировались так же, как на предыдущей колонке (рис. 66), но элюентом служила 0,5 М хлорная кислота. Десорбция радия проводилась 3 М азотной кислотой. В данном случае первым элюируется радий, затем серебро и барий. При этом не удалось полностью разделить радий и серебро, а радиевая фракция была загрязнена Ru (до 10 %) и I (до 15 %).

При третьем варианте колоночного выделения, при десорбции серебра в хлорнокислой среде, полученный продукт содержит высокие примеси рутения и йода. Таким образом, одноколоночное выделение радия из элюата DGA Resin является неприемлемым, необходимо использовать две колонки для получения чистой радиевой фракции: Dowex 50x8 и Sr Resin.

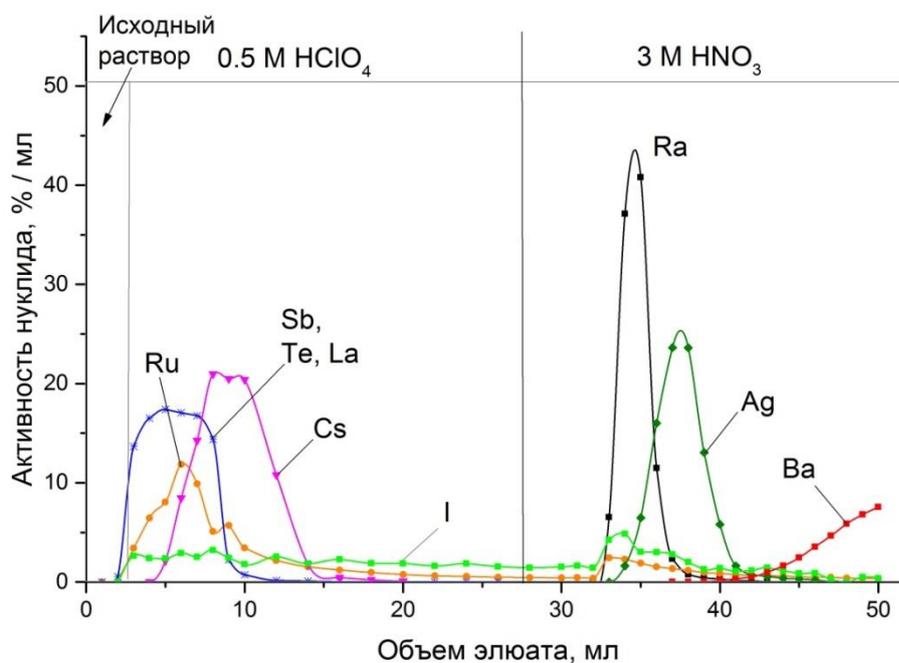


Рис. 67. Профиль элюирования радия и радионуклидных примесей с колонки Sr Resin. Исходный раствор — элюат DGA Resin в 0,5 М HClO_4 , $V_{\text{сорб}} = 2,0$ мл, $d = 6$ мм, $v = 0,4-0,5$ мл/мин.

Представленный на рис. 68 профиль элюирования соответствует доочистке радия на Sr Resin, где в качестве исходного раствора использовалась радиевая фракция выделенная на Dowex 50x8 (рис. 59). Она содержала Ba, La и небольшие количества Ag и Ru (менее 1 %), а также следы теллура детектируемые лишь при длительной экспозиции. Элюирование проводили 2 М хлорной кислотой. Радий десорбировали 2 М HNO_3 , при этом разделение серебра и радия выглядит не лучше, чем на рис. 67, где использовали ко-

лонку на 20% меньшего объема. Барий остался на колонке и не попал в радиевую фракцию.

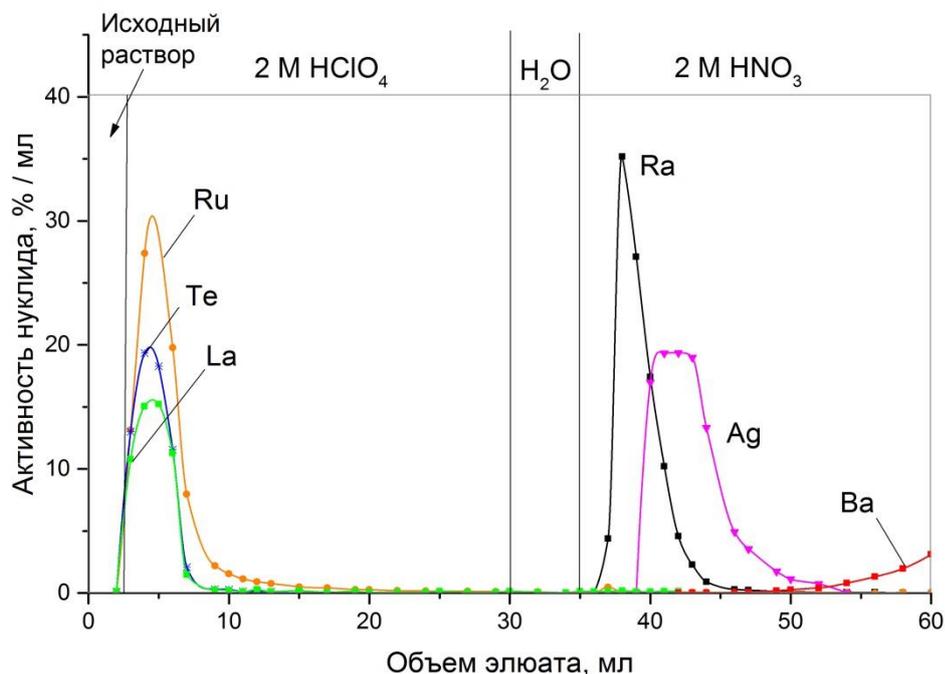


Рис. 68. Профиль элюирования радия и радионуклидных примесей с колонки Sr Resin. Исходный раствор – элюат Dowex 50x8 в 0,5 М НСlО₄, $V_{\text{сорб}} = 2,5$ мл, $d = 6$ мм, $v = 0,4-0,5$ мл/мин.

Таким образом, для получения чистого ²²³Ra необходимо было произвести отделение следов серебра до смены среды и десорбции радия (рис. 69). Для этого радийсодержащий раствор после разделения на Dowex 50x8 (рис. 61) непосредственно загружался на колонку со Sr Resin. Колонка промывалась 4 М НСlО₄ до полной десорбции серебра, при этом также смывались остатки La и Ru. Затем радий элюировали 3 М ННО₃, а барий оставался на сорбенте серебра и радия. В данном случае была получена наиболее чистая радиевая фракция, в которой не были выявлены радионуклидные примеси даже при длительной γ -экспозиции.

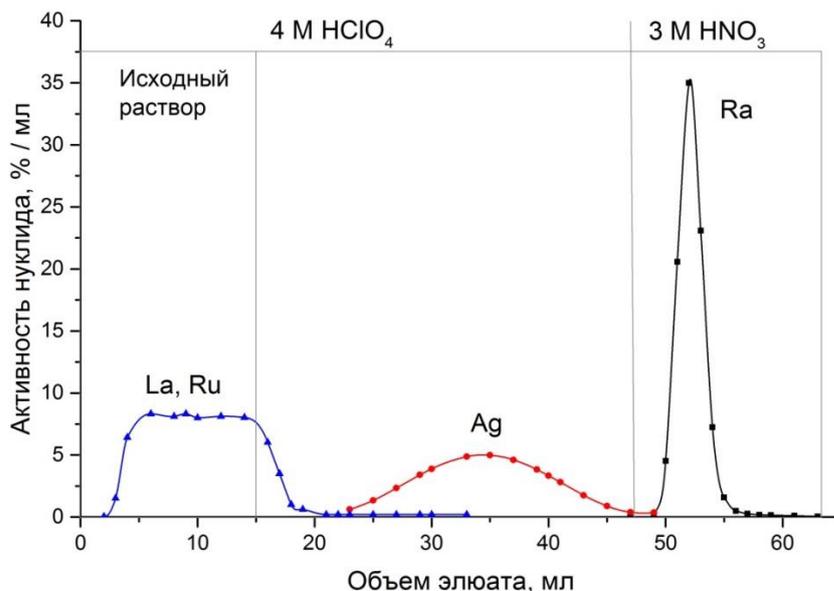


Рис. 69. Профиль элюирования радиия и радионуклидных примесей с колонки Sr Resin. Исходный раствор – элюат Dowex 50x8 в 4 М НСlO₄, V_{сорб} = 2,5 мл, d = 6 мм, v = 0,4-0,5 мл/мин.

Следует отметить, что, во-первых, по положению пика серебра, основываясь на данных статических экспериментов, можно сделать оценку максимально возможного объема 4 М НСlO₄, которая может быть пропущена после загрузки 15 мл исходного раствора до начала десорбции радиия. Он составляет не менее 150 мл (V = 80 св. кол. объемов/15 св. кол. объемов · 35 мл) и, при необходимости, используя такой объем элюата, можно увеличить чистоту продукта. Во-вторых, десорбция радиия осуществляется в небольшом объеме элюата (узкий хроматографический пик), т.е. две последовательные колонки (Dowex 50x8 и Sr Resin) концентрируют радий в 10-20 раз.

2. Выделение радиия-223 из органической фазы после экстракции тория

В органической фракции после отделения тория ЖЖЭ ²²³Ra накапливается в результате распада ²²⁷Th (T_{1/2} = 18,7 суток), причем максимум накопления радиия (уравн. 19) соответствует 21 дню после проведения экстракции.

$$t = \frac{3,323 \cdot T_{1/2}^{(227Th)} \cdot T_{1/2}^{(223Ra)}}{T_{1/2}^{(227Th)} - T_{1/2}^{(223Ra)}} * \lg \frac{T_{1/2}^{(227Th)}}{T_{1/2}^{(223Ra)}} \quad (19)$$

Одновременно с ²²³Ra из ²²⁸Th, который также образуется в результате облучения природного тория, накапливается химически неотделимая примесь короткоживущего ²²⁴Ra (T_{1/2} = 3,66 суток).

Для отделения макроколичеств тория ЖЖЭ использовали 2 экстрагента: растворы Д-2-ЭГФК и ТБФ. В обоих случаях помимо радия органическая фаза содержит основную массу отделенного тория (85-90% для ТБФ и >98% для Д-2-ЭГФК), а также изотопы протактиния, циркония, ниобия, сурьмы, рутения и йода. Молибден (^{99}Mo), который также переходит в органическую фазу при экстракции, практически полностью распадается за время ее выдержки. Церий в зависимости от условий растворения (концентрации азотной кислоты и температуры) может частично существовать в виде Ce(IV) , который эффективно отделяется вместе с Th(IV) . На рис. 70 представлен гамма-спектр органической фазы Д-2-ЭГФК. При этом надо учитывать то, что в случае промышленной переработки большой по массе мишени одновременная с радием реэкстракция даже 1% тория означает содержания тория в реэкстракте в сотни мг.

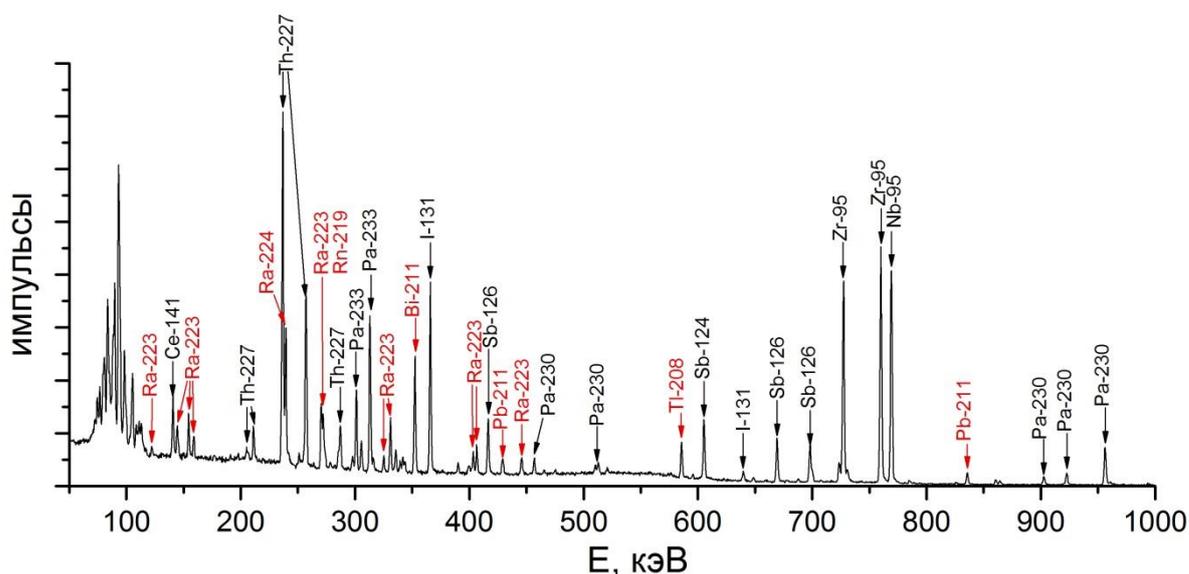


Рис. 70. Гамма-спектр органической фазы Д-2-ЭГФК (1:1 в толуоле) после экстракции тория и выдержки 21 день. Красным выделены пики, соответствующие ^{223}Ra и продуктам его распада.

Несмотря на то, что в процессе реэкстракции так же, как и при экстракции устанавливается равновесие между раствором экстрагента в толуоле и водным раствором кислоты, коэффициенты распределения не всегда оказываются одинаковыми при одном и том же исходном составе фаз. Существенной причиной этого является необходимость выдерживания органической фазы после экстракции в условиях высокой кислотности и высоких радиационных полей. В результате деструкции экстрагентов образуются примеси, которые изменяют равновесный состав фаз при их контакте. Для определения возможности выделения радия из полученных органических растворов изучена его реэкстракция водными растворами минеральных кислот различной концентрации.

В таблицах 26-27 представлены результаты, полученные для ТБФ (1:1 в толуоле) и азотно- и солянокислых растворов. Во всех случаях радиий количественно переходит в водную фазу. Существенное различие между экстракцией и реэкстракцией продуктов облучения наблюдалось для концентраций кислоты 1-5 М: протактиний, цирконий и ниобий в большей степени переходят в водную фазу, чем можно было ожидать на основе экстракционных данных.

Таблица 26. Степень извлечения тория и сопутствующих продуктов его облучения из ТБФ (1:1 в толуоле) растворами азотной кислоты. Абсолютная погрешность составляет не более 5%

	Th	Pa	Zr	Nb	Ru	Sb	Ce	I
0,05 М	53%	84%	85%	96%	79%	< 1%	100%	2%
1 М	31%	61%	76%	91%	65%	< 1%	100%	< 1%
3 М	16%	31%	51%	88%	82%	< 1%	100%	2%
5 М	3%	10%	11%	88%	83%	< 1%	100%	18%
7 М	4%	11%	7%	87%	83%	< 1%	100%	13%
9 М	4%	8%	2%	68%	88%	< 1%	100%	14%
10 М	< 1%	< 1%	< 1%	38%	86%	< 1%	100%	27%
12 М	5%	5%	1%	29%	100%	< 1%	100%	14%

Таблица 27. Степень извлечения тория и сопутствующих продуктов его облучения из ТБФ (1:1 в толуоле) растворами соляной кислоты. Абсолютная погрешность составляет не более 5%

	Th	Pa	Zr	Nb	Ru	Sb	Ce	I
0,05 М	60%	87%	84%	93%	59%	< 1%	100%	3%
1 М	69%	78%	88%	89%	< 1%	< 1%	100%	< 1%
3 М	65%	36%	85%	85%	24%	< 1%	100%	2%
5 М	9%	3%	6%	8%	55%	< 1%	100%	10%
7 М	7%	1%	< 1%	< 1%	47%	< 1%	100%	< 1%
9 М	3%	< 1%	< 1%	< 1%	48%	< 1%	100%	1%
10,7 М	5%	< 1%	< 1%	< 1%	29%	< 1%	< 1%	< 1%

Для азотнокислых растворов реэкстракция тория хорошо согласуется с результатами экстракционных экспериментов. Торий, который находится в макроконцентрации, в меньшей степени подвержен влиянию продуктов деструкции экстрагента. Для солянокислых растворов наблюдались несколько иные результаты. В этом случае органическая фаза после экстракции насыщена 6 М HNO_3 , и в результате реэкстракция проходит из смешанных азотно- и солянокислых растворов, где концентрация азотной кислоты условно является постоянной, а соляной кислоты – переменной. Это, по нашему мнению, является

главной причиной различия между реэкстракцией в солянокислые и экстракции из тех же растворов трибутилфосфатом.

Как видно из представленных в таблицах 26-27 результатов, наиболее чистый радийсодержащий раствор можно получить, проводя реэкстракцию 10 М азотной кислотой или 9 М соляной. При этом в первом случае вместе с радием в водную фазу частично переходит ниобий, рутений, церий и йод, а во втором – рутений, церий и около 3% тория. Для исходной концентрации тория 0,4 М это соответствует его концентрации в водной фазе после реэкстракции от 2,5 г/л (при условии соотношения фаз 1:1 и экстракции 90%), что является достаточно высоким для хроматографического отделения содержанием. Вообще, как показали экстракционные эксперименты, для ТБФ с повышением концентрации тория коэффициенты распределения существенно снижаются, соответственно, для большего количества тория следует ожидать более высокой реэкстракции. Таким образом, для выделения радия использование ТБФ в качестве экстрагента также не является эффективным, поскольку требует введения еще одной стадии отделения тория ЖЖЭ уже из реэкстракта ^{223}Ra .

В таблицах 28-30 показаны результаты реэкстракции тория и микрокомпонентов из растворов Д-2-ЭГФГК (1:1 в толуоле) в азотно-, соляно- и хлорнокислые водные растворы. В данном случае полученные растворы помимо радия (который также количественно реэкстрагируется) содержат меньше других продуктов облучения, чем в случае ТБФ. Наиболее чистые радийсодержащие растворы были получены при реэкстракции 7 М HNO_3 (т.е. тем же раствором, из которого проводилась экстракция тория), в водную фазу переходит церий, а также частично сурьма и йод, и 5-7 М HCl – около 1% ниобия и циркония, церий и также частично сурьма и йод. В широком диапазоне концентраций хлорнокислые растворы реэкстрагируют только церий, сурьму и йод и, таким образом, являются наиболее удобными для проведения реэкстракции радия. Это совпадает с высокой сорбцией радия на сорбенте Sr Resin из хлорнокислых растворов (рис. 86), что позволяет проводить концентрирование радия, непосредственно загружая реэкстракт на колонку, заполненную Sr Resin.

Таблица 28. Степень извлечения тория и сопутствующих продуктов его облучения из Д-2-ЭГФК (1:1 в толуоле) растворами азотной кислоты. Абсолютная погрешность составляет не более 5%

	Th	Pa	Zr	Nb	Ce	Sb	I
0,1 М	1%	2%	1%	2%	< 1%	7%	23%
1 М	1%	< 1%	1%	1%	39%	7%	23%
3 М	< 1%	< 1%	1%	1%	100%	9%	27%
5 М	< 1%	< 1%	1%	1%	100%	8%	24%
7 М	< 1%	< 1%	< 1%	< 1%	100%	7%	26%
9 М	< 1%	1%	1%	1%	100%	8%	30%

Таблица 29. Степень извлечения тория и сопутствующих продуктов его облучения из Д-2-ЭГФК (1:1 в толуоле) растворами соляной кислоты. Абсолютная погрешность составляет не более 5%

	Th	Pa	Zr	Nb	Ce	Sb	I
0,1 М	1%	2%	1%	2%	15%	7%	23%
1 М	1%	1%	1%	1%	74%	8%	24%
3 М	< 1%	< 1%	< 1%	1%	100%	7%	22%
5 М	< 1%	< 1%	1%	1%	100%	4%	25%
7 М	< 1%	< 1%	1%	1%	100%	2%	9%
9 М	< 1%	< 1%	1%	1%	100%	2%	13%

Таблица 30. Степень извлечения тория и сопутствующих продуктов его облучения из Д-2-ЭГФК (1:1 в толуоле) растворами хлорной кислоты. Абсолютная погрешность составляет не более 5%

	Th	Pa	Zr	Nb	Ce	Sb	I
0,1 М	< 1%	< 1%	< 1%	< 1%	89%	27%	24%
0,5 М	< 1%	< 1%	< 1%	< 1%	88%	47%	26%
1 М	< 1%	< 1%	< 1%	< 1%	100%	43%	26%
2 М	< 1%	< 1%	< 1%	< 1%	69%	47%	26%
5 М	< 1%	< 1%	< 1%	< 1%	100%	37%	25%
7 М	< 1%	< 1%	< 1%	< 1%	77%	6%	26%
9 М	< 1%	< 1%	< 1%	< 1%	11%	3%	23%

На рис. 71 показан профиль элюирования радия и радионуклидных примесей с колонки Sr Resin. Реэкстракция радия из органической фазы Д-2-ЭГФК проводилась 2 М хлорной кислотой, а полученный раствор непосредственно загружался на колонку, которая затем промывалась хлорной кислотой той же концентрации до прекращения элюиро-

вания йода. Сурьма и церий выходили с первыми порциями элюата. При этом, поскольку исходное содержание сурьмы было относительно невелико (менее 10% от общего содержания в мишени), винная кислота не использовалась для ее связывания. Для высокоактивной мишени, или для получения более чистой радиевой фракции, рекстракцию проводили 4 М раствором HClO_4 , который затем смешивали с 2 М винной кислотой в соотношении 1:1 и загружали на колонку. Элюирование раствором, содержащим 2 М HClO_4 и 1 М винную кислоту, позволяет достичь более высоких факторов очистки от сурьмы, чем без добавления винной кислоты.

Радий десорбировали 3 М азотной кислотой, общий объем фракции не превышал 10 мл. В полученном таким образом растворе ^{223}Ra γ -спектрометрически не было обнаружено радионуклидных примесей помимо продуктов его распада. Более подробная информация о чистоте полученного препарата представлена в следующей главе.

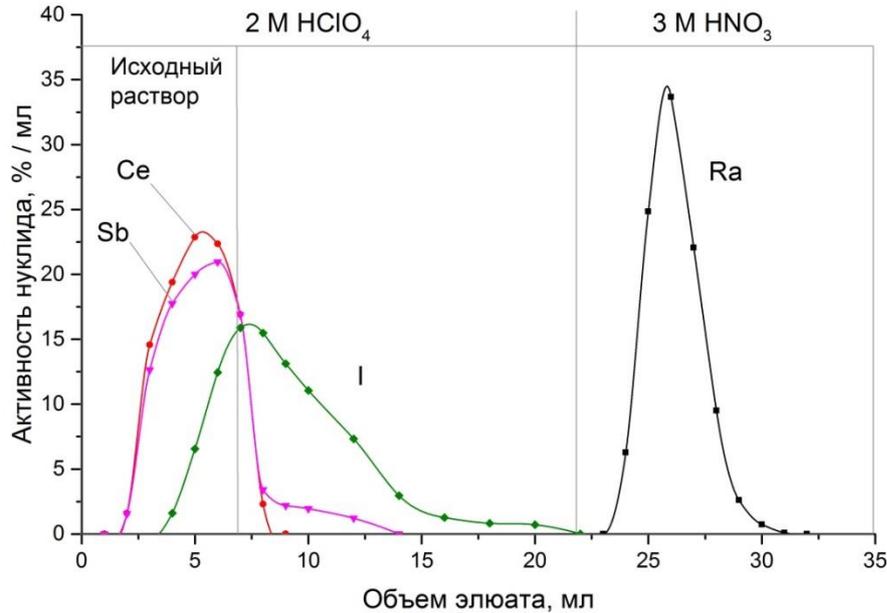


Рис. 71. Профиль элюирования радия и радионуклидных примесей с колонки Sr Resin. Исходный раствор — элюат рекстракт из органической фазы после ЖЖЭ Д-2-ЭГФК (1:1 в толуоле) в 2 М HClO_4 , $V_{\text{сорб}} = 2,5$ мл, $d = 6$ мм, $v = 0,4-0,5$ мл/мин.

3. Совместное выделение радия-223 и актиния-225

Полученные нами результаты позволили предложить оригинальный способ одновременного выделения радия и актиния из облученной ториевой мишени. Принципиальная схема разделения представлена на рис. 72 и включает стадии:

- вскрытие и растворение мишени в 7 М HNO_3 с добавлением каталитического количества HF ($< 10^{-2}$ М);
- отделение Th(IV) двукратной жидкость-жидкостной экстракцией раствором Д-2-ЭГФК в толуоле (1:1);
- выделение актиний-лантанидной фракции на колонке DGA Resin (сорбция радионуклидов из рафината в 6 М HNO_3 , десорбция 0,01 М HNO_3);
- доочистка ^{225}Ac от лантанидов элюированием 3 М HNO_3 с колонки TRU Resin;
- выпаривание радийсодержащего элюата с колонки DGA Resin, растворение остатка в растворе, содержащем 1 М HClO_4 и 1 М винную кислоту;
- выделение Ra-Ba фракции из полученного раствора на колонке Dowex 50x8 (элюирование раствором, содержащем 1 М HClO_4 и 1 М винную кислоту, затем 2 М HClO_4 и 4 М HClO_4);
- доочистка ^{223}Ra от бария и следов серебра и рутения на колонке Sr Resin (колонка промывается 4 М HClO_4 , ^{223}Ra десорбируется 3 М HNO_3);
- выдерживание органической фракции после ЖЖЭ Th(IV) 21 день для накопления радия, который реэкстрагируется 2 М HClO_4 ;
- доочистка полученного реэкстракта ^{223}Ra (сорбируется на колонке со Sr Resin, а затем элюируется 3 М HNO_3).

В результате переработки мишени по описанной методике в качестве продуктов получили растворы нитрата актиния (III) и нитрата радия (II) в 3 М азотной кислоте.

Получение актиния по данной методике было отработано в условиях горячей камеры, снабженной манипуляторами. Чистота полученного таким образом препарата ^{225}Ac обсуждалась в главе VI.

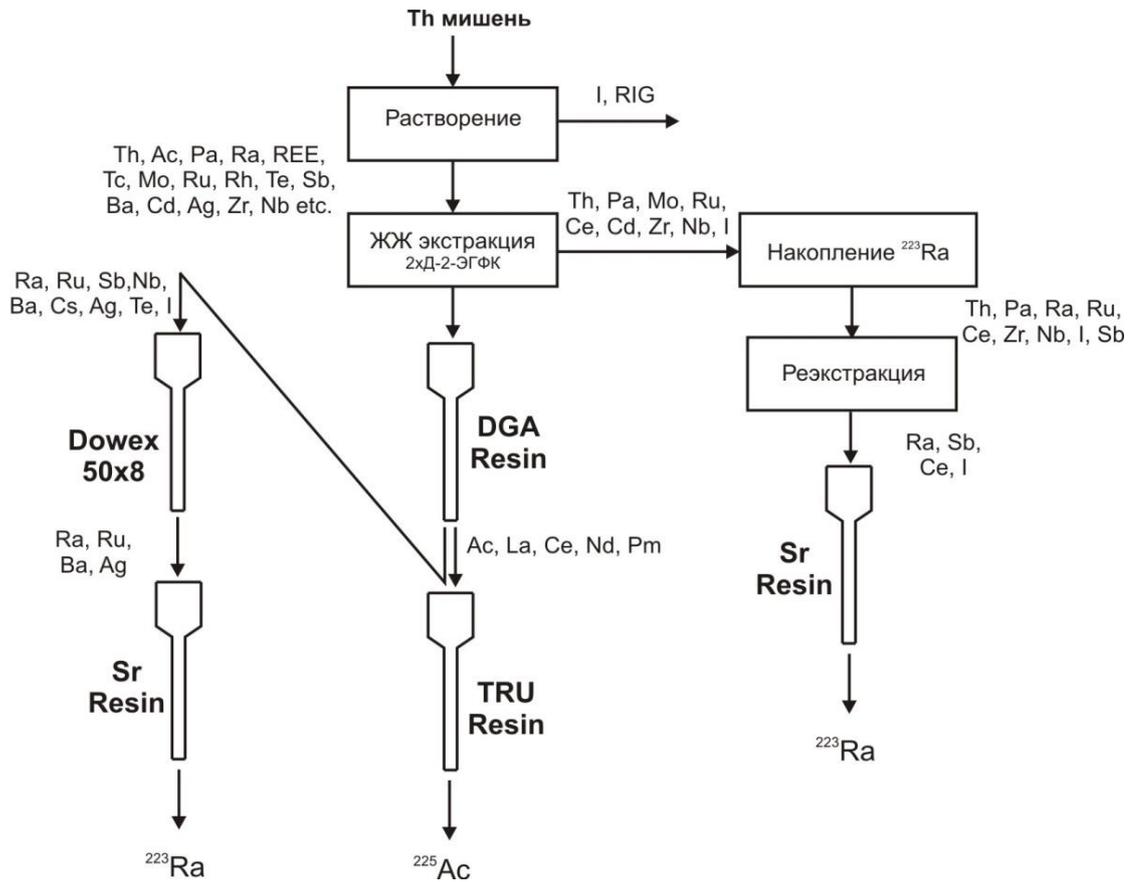


Рис. 72. Схема выделения ^{225}Ac и ^{223}Ra из облученной протонами ториевой мишени.

Оптимальное время переработки мишени определяется необходимостью её выдержки 5-10 суток после ЕОВ для распада короткоживущих продуктов облучения и снижения общей активности мишени. При увеличении выдержки мишени происходят потери актиния. По этой причине переработка проводилась непосредственно после необходимой 5-дневной выдержки, а затем, через 21 день, дополнительные выделения радия, накапливающегося из ^{227}Th .

Первая часть радия, которая накопилась в растворе мишени к началу выделения, не экстрагируется Д-2-ЭГФК и отделяется из раствора с помощью хроматографических колонок DGA Resin, Dowex 50x8 и Sr Resin. Гамма-спектр аликвоты препарата ^{223}Ra , полученного при облучении ториевой фольги массой 200 мг, и выделенного из элюата DGA Resin в лабораторных условиях представлен на рис. 73. В области 218 кэВ присутствует небольшой пик ^{221}Fr – продукта распада ^{225}Ra . Наличие изотопной примеси долгоживущего ^{225}Ra (14,9 сут) не позволяет использовать полученный продукт для изготовления радиофармпрепаратов на основе ^{223}Ra для непосредственного введения в организм. Вместе с тем полученный препарат может служить источником для ^{211}Pb , который также используется в α -терапии. Выход ^{223}Ra на основании нескольких переработок облученных фольг в лабораторных условиях составил не менее 85%.

На рис. 74-75 представлены α -спектры аликвоты продукта ^{223}Ra , полученного из элюата DGA Resin по описанной выше методике, через 2 недели и через 3 месяца после выделения. Альфа-излучающие продукты распада ^{225}Ra на рис. 75 подписаны серым цветом. В радиевой фракции после выдержки помимо продуктов распада ^{223}Ra содержится лишь изотопная примесь ^{225}Ra .

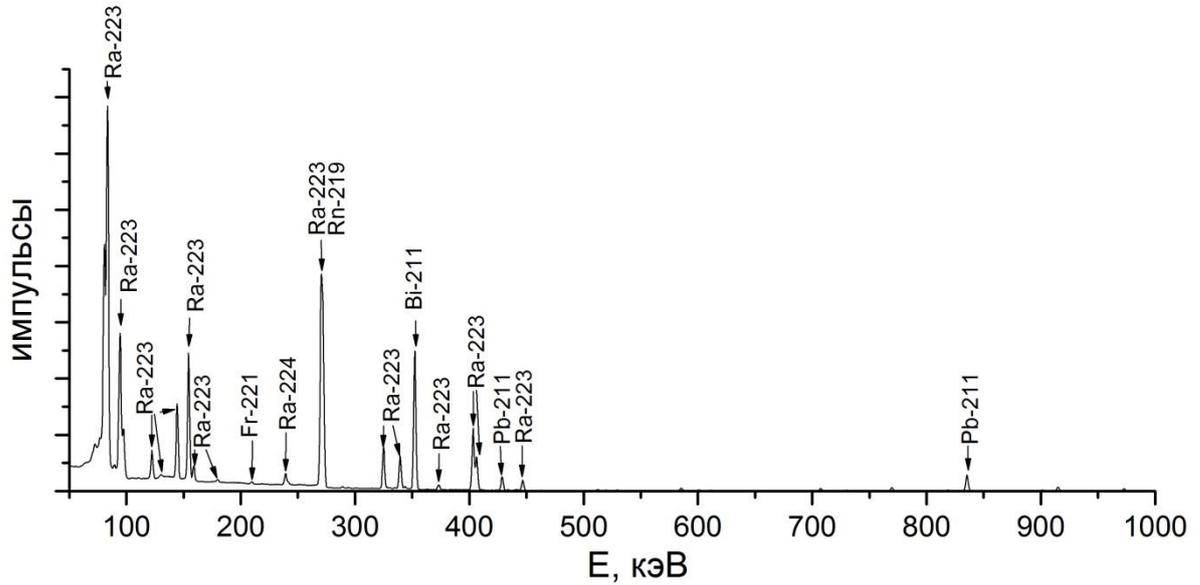


Рис. 73. Гамма-спектр препарата ^{223}Ra , полученного из элюата DGA Resin.

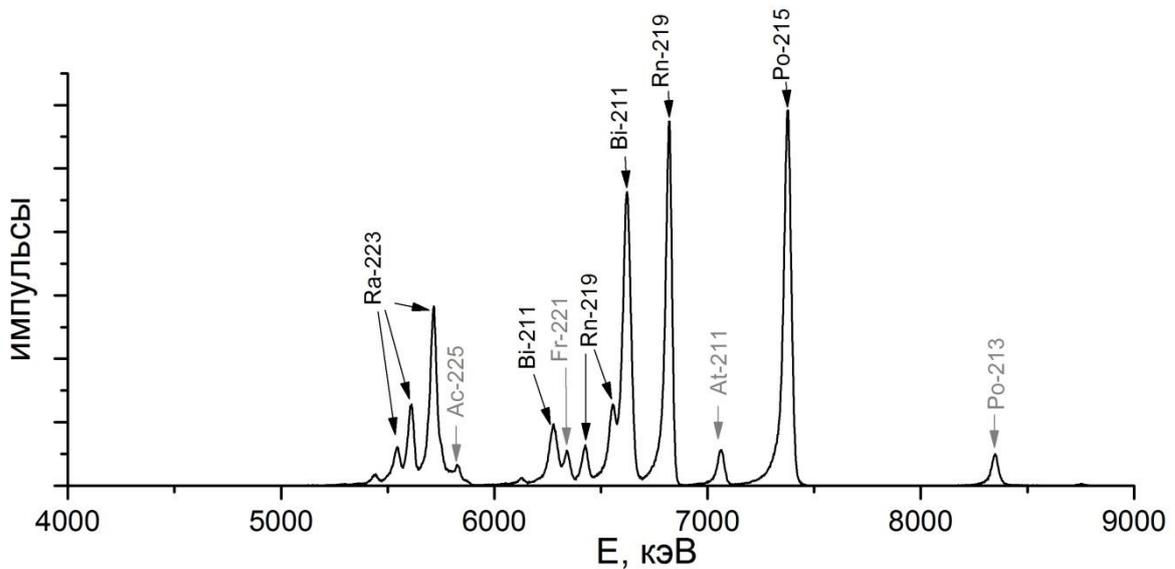


Рис. 74. Альфа-спектр препарата ^{223}Ra , полученного из элюата DGA Resin, через 14 суток после его выделения (19 суток после ЕОВ).

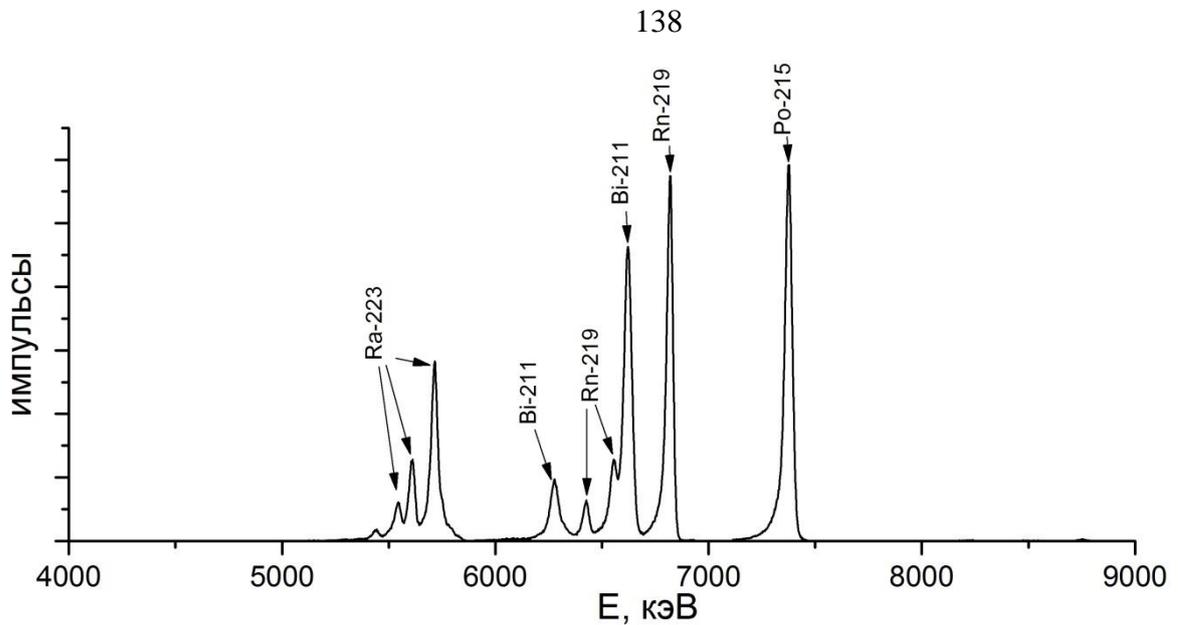


Рис. 77. Альфа-спектр препарата ^{223}Ra , полученного из органической фазы Д-2-ЭГФК (1:1 в толуоле), через 14 суток после его выделения (19 суток после ЕОВ).

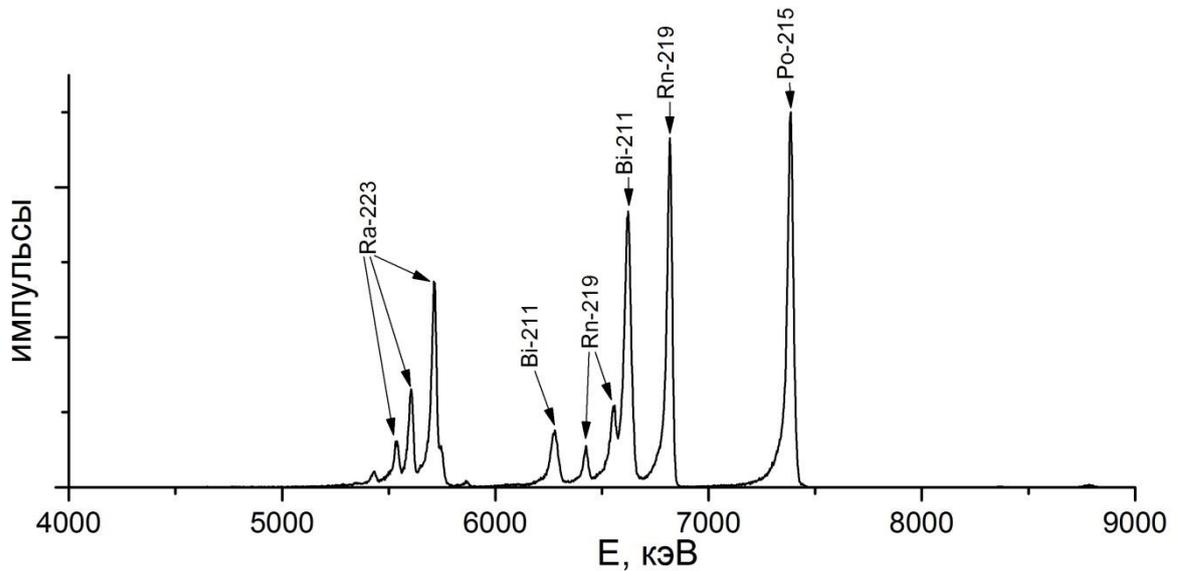


Рис. 78. Альфа-спектр препарата ^{223}Ra , полученного из органической фазы Д-2-ЭГФК (1:1 в толуоле), через 90 суток после его выделения (95 суток после ЕОВ).

На рис. 77-78 представлены α -спектры препарата ^{223}Ra полученного из органической фазы Д-2-ЭГФК (1:1 в толуоле) по описанной выше методике через 2 недели и через 3 месяца после выделения. На основании полученных спектров можно сделать два вывода: во-первых, полученный раствор не содержит посторонних α -излучающих примесей, все детектированные пики принадлежат продуктам распада ^{223}Ra ; во-вторых, двухнедельной выдержки радиевой фракции достаточно, чтобы короткоживущую примесь ^{224}Ra нельзя было детектировать α -спектрометрически.

На основе гамма-измерений по уравнению 14 определены минимально детектируемые активности (МДА в % от активности ^{223}Ra), ниже значений которых находится со-

держание основных радионуклидных примесей в полученных образцах радия. В табл. 31 указаны данные, и полученные на их основе значения МДА ряда основных продуктов облучения тория. Суммарные МДА по указанным в таблице радионуклидам составили менее 0,4 % и менее 0,15 % от активности ^{223}Ra для радия, накопившегося к моменту выделения радия и полученного через 21 день из ^{227}Th , соответственно.

В табл. 32 представлены результаты ICP-AES анализа полученных фракций радия на содержание нерадиоактивных примесей и тория. Сравнительно высокое содержание получено для железа в обоих растворах. Концентрации Th, Pb, Cr, Mn, Zn, Cu, Ni и Cd в препарате ^{223}Ra ниже предела обнаружения.

Таблица 31. Определение минимально детектируемой активности для основных возможных радионуклидных примесей ^{223}Ra по данным гамма-спектрометрии. $A(^{223}\text{Ra}) = 21$ и 145 кБк для аликвот радия выделенного из элюата DGA и из органической фазы после ЖЖЭ, соответственно

Радио- нуклид	ППП энер- гии, кэВ [147, 148]	Эффектив- ность регистрации	Выход по ППП энер- гии [147, 148]	Ср. фон DGA, Бк	Ср. фон org, Бк	MDA, % из DGA	MDA, % из org
^{140}La	487,021	0,00782	0,455	1065	9173	0,006%	0,001%
^{144}Ce	133,515	0,02021	0,1109	12867	167291	0,033%	0,010%
^{225}Ac	218,19	0,01587	0,116	6350	79276	0,028%	0,008%
^{140}Ba	537,261	0,00701	0,2439	543	7058	0,009%	0,003%
^{126}Sb	414,8	0,00930	0,833	772	16555	0,002%	0,001%
^{132}Te	228,16	0,01542	0,88	5861	77587	0,004%	0,001%
^{103}Ru	497,084	0,00765	0,91	580	8349	0,002%	0,001%
^{136}Cs	1048,07	0,00363	0,8	53	317	0,002%	0,0001%
^{131}I	364,489	0,01059	0,817	1395	25569	0,003%	0,001%
^{111}Ag	245,422	0,01469	0,0124	5808	73449	0,270%	0,081%
^{95}Nb	765,807	0,00486	0,9981	263	2459	0,002%	0,001%
^{227}Th	235,971	0,01509	0,123	5876	79193	0,027%	0,008%

Таблица 32. Результаты ICP-AES анализа полученного продукта ^{223}Ra , мг/л

Элемент	^{223}Ra раствор из DGA	Элемент	^{223}Ra рас- твор из орг. фазы
Al	0,129	Al	<0,1
Fe	1,35	Fe	4,27
Pb	<0,1	Pb	<0,1
Cr	<0,1	Cr	<0,1
Mn	<0,1	Mn	<0,1
Zn	<0,1	Zn	<0,1
Cu	<0,1	Cu	<0,1
Ni	<0,1	Ni	<0,1
Cd	<0,1	Cd	<0,1
Th	<0,1	Th	<0,1

Если воспользоваться известными [58] кумулятивными сечениями образования, то можно рассчитать, что при 10-дневном облучении ториевой мишени в 80 г ($9,4 \text{ г/см}^2$) током 100 мкА, энергии протонов 140-60 МэВ падающих под углом 26^0 и последующей 5-дневной выдержке может быть получено до 95 ГБк (**2,6 Ки**) ^{225}Ac с примесью ^{227}Ac менее 0,1%.

Из элюата DGA Resin может быть получено около 140 ГБк (**3,8 Ки**) ^{223}Ra . Данный продукт также будет содержать примерно 19% ^{224}Ra (от активности целевого нуклида) и 0,78% ^{225}Ra .

Если проводить облучение как указано, то выделенный из органической фазы препарат ^{223}Ra содержит около 122 ГБк (**3,3 Ки**) ^{223}Ra . На рис. 79 показано расчетное изменение активности ^{223}Ra и изотопной примеси ^{224}Ra во фракции, содержащей торий (мишени, затем водном и органическом растворах). Из ^{228}Th накапливается изотопная примесь короткоживущего ^{224}Ra и ее относительное содержание больше, чем в ради, выделенном из элюата DGA Resin. Согласно расчетам, проведенным на основании соответствующих сечений образования, она составляет около 25% (0,8 Ки) от активности ^{223}Ra . Вместе с тем, данная радиевая фракция не содержит долгоживущих изотопов радия, что увеличивает ее ценность.

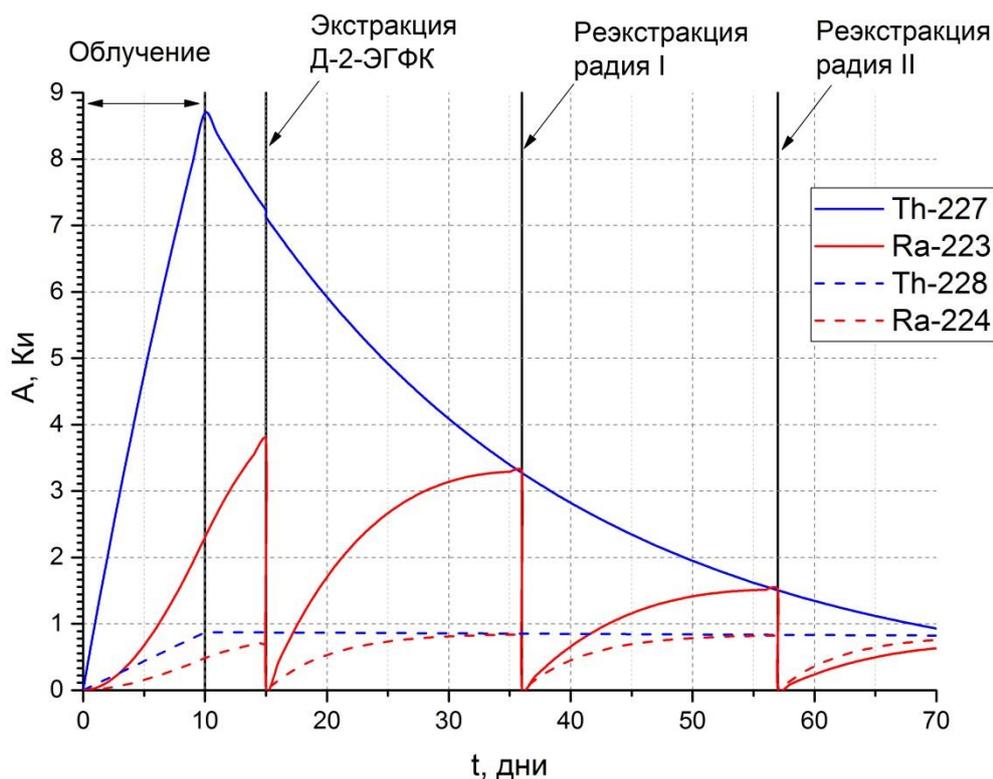


Рис. 79. Изменение активности ^{223}Ra и ^{224}Ra в облученном протонами тории.

Использование органической фазы после Д-2-ЭГФК может не ограничиваться единичной реэкстракцией радия (рис. 79). После его отделения через 21 день, накопление ^{223}Ra продолжается, и он может быть повторно отделен и очищен с помощью аналогичных процедур. Следует отметить, что в данном случае выделяемая активность ^{223}Ra составит около 59 ГБк (1,6 Ки), а примесь ^{224}Ra возрастет до 50%. Далее органический раствор может быть использован как генератор ^{224}Ra — также используемого в медицине для α -терапии радионуклида. Большой период полураспада ^{228}Th — 1,9 лет, — позволяет в течение долгого времени получать и выделять высокие активности ^{224}Ra (по 0,8 Ки).

4. Радиационная устойчивость используемых сорбентов

Предложенная в настоящей работе методика одновременного выделения ^{225}Ac и ^{223}Ra из облученных протонами ториевых мишеней ляжет в основу соответствующей технологии. Многие возникающие при этом вопросы технологического характера связанные с изготовлением и облучением мишени, автоматизацией процесса выделения целевых продуктов облучения и т.п., выходят за рамки данной диссертации. Тем не менее, важная проблема радиационной устойчивости используемых для разделения продуктов облучения экстракционно-хроматографических материалов при масштабировании процесса требует уделить ей особое внимание.

Расчет точной дозовой нагрузки сорбентов при проведении разделения ввиду многообразия продуктов облучения чрезвычайно трудоемок. Как уже упоминалось, общая

теоретическая активность продуктов облучения мишени массой 60-80 г составляет сотни Ки. При этом основной вклад в дозовую нагрузку используемых сорбентов, по причине высокой ЛПЭ и низкого пробега, вносят α -эмиттеры. Так, согласно расчетам, вклад в дозовую нагрузку сорбента в колонке DGA Resin только от 1 Ки ^{225}Ac и его образующихся дочерних продуктов составляет десятки кГр и зависит от времени проведения разделения.

При облучении экстракционно-хроматографических материалов в широком диапазоне доз, как правило, не происходит снижения коэффициентов удерживания ионов. Это перестает быть справедливым в случае образования водорастворимых продуктов радиолиза, образующих комплексы с рассматриваемыми ионами.

В настоящей работе проводилось облучение γ -излучением сорбентов DGA Resin и Sr Resin в условиях близких тем, в которых проводится разделение. Для этого сорбенты помещались в растворы кислот соответствующей концентрации (6 М HNO_3 и 3 М HClO_4 соответственно). Для DGA Resin измерялся $k^{\text{Am(III)}}$, который при сорбции из 6 М HNO_3 составил $5 \cdot 10^3$, а для Sr Resin $k^{\text{Sr(II)}}$ из 3 М HClO_4 – 180. Установлено, что при поглощенной дозе до 44 кГр коэффициенты удерживания указанных радионуклидов не изменяются.

В отличие от коэффициентов разделения ёмкость сорбентов снижается даже для сравнительно небольших доз. Так, в настоящей работе установлено, что при поглощенной дозе равной 44 кГр сорбционная ёмкость Sr Resin по отношению к Sr снижается на 4-7%. Для необлученного сорбента ёмкость составляет $9,0 \pm 0,1$ мг/мл сорбента, после облучения – $8,6 \pm 0,1$ мг/мл. В случае сорбента DGA Resin обнаружено снижение ёмкости на 20-22% (с $9,8 \pm 0,7$ мг/мл сорбента до $7,7 \pm 0,2$ мг/мл). Сравнительно более низкую устойчивость сорбента на основе производного дигликольамида можно объяснить более низкими потенциалами ионизации азотсодержащих соединений (в частности, амидов) по сравнению с другими органическими соединениями [178].

VIII. Выводы

1. Разработан способ одновременного выделения ^{225}Ac и ^{223}Ra высокой чистоты из облученного протонами средних энергий природного тория. Средний химический выход ^{225}Ac составил не менее 85%, ^{223}Ra – 85-90%, радиохимическая чистота – не менее 99,9 % и 99,6 %, соответственно.
2. Полученные значения сорбционной ёмкости по Th(IV) для сорбентов на основе N,N,N',N'-тетра-н-октилдигликольамида, хлорида трикаприлметиламмония, октилфенил-N,N-диизобутилкарбамоилфосфин оксида в ТБФ и Д-2-ЭГФК в статических условиях составляют 95 ± 2 , 70 ± 1 , 55 ± 1 , 55 ± 1 мг Th/г сорбента, соответственно. Для первых двух сорбентов определена емкость по торию в динамических условиях – 90 ± 3 и 60 ± 2 мг Th/г сорбента, соответственно.
3. Получены значения коэффициентов удерживания Ac(III) и РЗЭ(III) в статических и динамических условиях для указанных сорбентов, что позволяет предложить условия их группового концентрирования и разделения.
4. Определены значения коэффициентов удерживания Ra(II), Ba(II), Ag(I) и Cs(I) на сорбенте на основе 4,4'(5')-дитретбутилциклогексано-18-краун-6 эфира (Sr Resin) при сорбции из хлорнокислых растворов, а также на катионообменном сорбенте Dowex 50x8 в зависимости от концентрации хлорной и винной кислот в статических условиях. Максимум удерживания радия и бария на Sr Resin соответствует 0,5-3 М HClO₄, причем для Ra максимальный k' превосходит 10^2 , а для Ba достигает 10^3 свободных колоночных объемов.
5. Показана высокая радиационная стойкость (внешнее γ -облучение, поглощенная доза 44 кГр) экстракционно-хроматографических сорбентов на основе N,N,N',N'-тетра-н-октилдигликольамида и 4,4'(5')-дитретбутилциклогексано-18-краун-6 эфира, используемых для разделения продуктов облучения.

Список обозначений и сокращений

- ТБФ** - три-н-бутилфосфат;
- ТОФО** - три-н-октилфосфиноксид;
- Д-2-ЭГФК** - ди-2-(этилгексил)-фосфорная кислота;
- МКАТ** – моноклональные антитела;
- РФП** – радиофармацевтический препарат;
- ЭДТА** - этилендиаминтетрауксусная кислота;
- ДТПА** - диэтилентриаминпентауксусная кислота;
- ДОТА** - 1,4,7,10-тетраазоциклододекан-N,N',N'',N'''-тетрауксусная кислота;
- ЛПЭ** – линейная передача энергии;
- РЗЭ** – редкоземельные элементы;
- КМФО** - октилфенил-N, N-диизобутилкарбамоилфосфин оксид (сорбент TRU Resin);
- ТОДГА** - N,N,N',N'-тетра-н-октилдигликольамид (сорбент DGA Resin);
- ДОДГА** - N,N,-ди-н-октилдигликольамидная кислота (сорбент MGA Resin);
- ДтБЦГ-18-к-6** - 4,4'(5')-дитретбутилциклогексано-18-краун-6 (сорбент Sr Resin);
- Aliquat 336** - хлорид трикаприлметиламмония (сорбент TEVA Resin);
- ЖЖЭ** – жидкость-жидкостная экстракция;
- d_{ext} – плотность экстрагента, нанесенного на полимерный носитель, г/мл;
- v_s – объем закрепленной фазы в сорбенте, мл/мл сорбента;
- v_m – объем подвижной фазы в сорбенте, мл/мл сорбента;
- ППП** - пик полного поглощения;
- эппендорф** - пробирка конической формы с плотно защёлкивающейся крышкой объемом 1,5 мл;
- ω_{ext} - отношение массы экстрагента к массе сорбента в экстракционно-хроматографическом материале;
- D_V – объемный коэффициент распределения мл/мл;
- D_m – массовый коэффициент распределения г/мл;
- k' - коэффициент удерживания, число свободных колоночных объемов;
- F - свободный объем заполненной колонки;
- D – коэффициент распределения при ЖЖЭ;
- R – коэффициент извлечения при ЖЖЭ, %;
- МДА** – минимально детектируемая активность;
- ПППВ** – полуширина пика на его полувысоте;
- ВАО** – высокоактивные отходы;
- ЕОВ** – окончание облучения (от англ. End Of Bombardment).

IX. Литература

1. Harvey, J. Alternate Method for Production of ^{225}Ac – Update. / J. Harvey. // 9-th Symposium on Targeted Alpha Therapy. – Warsaw. – 2015. – P.51.
2. Баранова, В.Ю. Изотопы: свойства, получение, применение: в 2 т. / Баранова В.Ю., Паль А.Ф., & Пустовалов А.А. // М.: Физматлит. – 2005.
3. McClure, J.J., Alpha emitter for medical therapy. Second bi-annual workshop. Toronto, Canada, 1998. / J.J. McClure, L.E. Feinendegen. // Report from Department of Energy. – Germantown, Md., USA.
4. McDevitt, M.R. Radioimmunotherapy with alpha-emitting nuclides. / M.R. McDevitt, G. Sgouros, R.D. Finn, J.L. Humm, J.G. Jurcic, S.M. Larson, D.A. Scheinberg. // European J. Nucl. Med. – 1998. – V.25. – N.9. – P.1341-1351.
5. Couturier, O. Cancer radioimmunotherapy with alpha-emitting nuclides. / O. Couturier, St. Supiot, M. Degraef-Mougin, A. Faivre-Chauvet, Th. Carrier. // Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging. – 2005. – V.32. – N.5. – P.601–614.
6. Feinendegen, L.E. Alpha-Emitters for Medical Therapy: Workshop of the United States Department of Energy, Denver, 1996. / L.E. Feinendegen, J.J. McClure // Radiation Research. – 1997. – V.148. – N.2. – P.195-201.
7. Imam, S.K. Advancements in cancer therapy with alpha-emitters: a review. / S.K. Imam. // Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys. – 2001. – V.51. – N.1. – P.271–278.
8. Olivier, P. Nuclear oncology, a fast growing field of nuclear medicine. / P. Olivier. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. – 2004. – V.527. – P.4–8.
9. Sgouros, G. Pharmacokinetics and Dosimetry of an α -Particle Emitter Labeled Antibody: ^{213}Bi -HuM195 (Anti-CD33) in Patients with Leukemia. / G. Sgouros, Y.E. Erdi, J.L. Humm, B. Mehta, M.R. McDevitt, R.D. Finn, D.A. Scheinberg. // J. Nucl. Med. – 1999. – V.40. – P.1935-1946.
10. Mirzadeh, S. Generator-produced alpha-emitters. / S. Mirzadeh. // Appl. Radiat. Isot. – 1998. – V.49. – N.4. – P.345-349.
11. Lucignani, G. Alpha-particle radioimmunotherapy with astatine-211 and bismuth-213. / G. Lucignani. // Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging. – 2008. – V.35. – N.9. – P.1729-1733.
12. Targeted atomic nano-generators (^{225}Ac -labeled humanized anti-CD33 monoclonal antibody HuM195) in patients with advanced myeloid malignancies: electronic source // URL: <http://clinicaltrials.gov/show/NCT00672165>. June 9 2011. (Date of appl.: 21.02.2016).
13. Nilsson, S. Two-year survival follow-up of the randomized, double-blind, placebo-controlled phase II study of radium-223 chloride in patients with castration-resistant prostate cancer and bone metastases. / S. Nilsson, L. Franzén, Ch. Parker, Ch. Tyrrell, R. Blom, J. Tennvall, B. Lennernäs, U. Petersson, D.C. Johannessen, M. Sokal, K. Pigott, Ch.G. O'Bryan-Tear, M. Thuresson, B. Bolstad, Ø.S. Bruland. // Clin. Genitourin. Cancer. – 2013. – V.11. – N.1. – P.20-26.
14. Raja, C. Interim analysis of toxicity and response in phase I trial of systemic targeted alpha therapy for metastatic melanoma. / C. Raja, P. Graham, S. Rizvi, E. Song, H. Goldsmith, J. Thompson, A. Bosserhoff, A. Morgenstern, C. Apostolidis, J. Kearsley, R. Reisfeld, B.J. Allen. // Cancer Biol. Ther. – 2007. – V.6. – P.846–52.

15. Jurcic, J.C. Targeted alpha particle therapy for myeloid leukemias: a phase I trial of Bismuth-213-HuM195 (anti-CD33). / J.C. Jurcic, M.R. McDavitt, G. Sgouros, A. Ballangrud, R.D. Finn, M.W. Geerlings, D.A. Scheinberg. // *Blood*. – 1997. – N. 90. – 1. – P.504a.
16. Cordier, D. Targeted alpha-radionuclide therapy of functionally critically located gliomas with ^{213}Bi -DOTA-[Thi8, Met(O2)11]-substance P: a pilot trial. / D. Cordier, F. Forrer, F. Bruchertseifer, A. Morgenstern, C. Apostolidis, S. Good, J. Muller-Brand, H. Macke, J.C. Reubi, A. Merlo. // *Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging*. – 2010. – V.37. – P.1335–44.
17. Krolicki, L. Targeted alpha therapy of glioblastoma multiforme: clinical experience with ^{213}Bi -substance P. / L. Krolicki, F. Bruchertseifer, J. Kunikowska, H. Koziara, B. Krolicki, M. Jakulinski, R. Boll, K. Murphy, C. Apostolidis, A. Morgenstern. // 9-th Symposium on Targeted Alpha Therapy. – Warsaw. – 2015. – P.16.
18. Kim, Y.S. An overview of targeted alpha therapy. / Y.S. Kim, M.W. Brechbiel. // *Tumor Biol*. – 2012. – V.33. – N.3. – P.573-590.
19. Халкин, В.А. Радионуклиды для радиотерапии. Актиний-225: свойства, получение, применение. / В.А. Халкин, В.В. Цупко-Ситников, Н.Г. Зайцева. // *Радиохимия*. – 1997. – Т.39. – N.6. – С.481-490.
20. Davis, I.A. Comparison of 225 actinium chelates: tissue distribution and radiotoxicity. / I.A. Davis, K.A. Glowienka, R.A. Boll, K.A. Deal, M.W. Brechbiel, M. Stabin, P.N. Bochsler, S. Mirzadeh, S.J. Kennel. // *Nucl. Med. Biol*. – 1999. – V.26. – N.5. – P.581-589.
21. Deal, K.A. Improved in vivo stability of actinium-225 macrocyclic complexes. / K.A. Deal, I.A. Davis, S. Mirzadeh, S.J. Kennel, M.W. Brechbiel. // *J. Med. Chem*. – 1999. – V.42. – N.15. – P.2988-2992.
22. Miederer, M. Realizing the potential of the Actinium-225 radionuclide generator in targeted alpha particle therapy applications. / M. Miederer, D.A. Scheinberg, M.R. McDevitt. // *Adv. drug deliv. rev*. – 2008. – V.60. – N.12. – P.1371-1382.
23. Kennel, S.J. Evaluation of ^{225}Ac for vascular targeted radioimmunotherapy of lung tumors. / S.J. Kennel, L.L. Chappell, K. Dadachova, M.W. Brechbiel, T.K. Lankford, I.A. Davis, M. Stabin, S. Mirzadeh. // *Cancer Biother. Radiopharm*. – 2000. – V.15. – N.3. – P.235-244.
24. McDevitt, M.R. Tumor therapy with targeted atomic nanogenerators. / M.R. McDevitt, D. Ma, L.T. Lai, J. Simon, P. Borchardt, R.K. Frank, K. Wu, V. Pellegrini, M.J. Curcio, M. Miederer, N.H. Bander, D.A. Scheinberg. // *Science*. – 2001. – V.294. – N.5546. – P.1537-1540.
25. De Kruijff, R.M. Recoil retention of recoiling ^{225}Ac daughters in polymersomes. / R.M. De Kruijff, G. Wang, A. Rol, A. Morgenstern, F. Bruchertseifer, H.T. Wolterbeek, A.G. Denkova. // 9-th Symposium on Targeted Alpha Therapy. – Warsaw. – 2015. – P.41.
26. Miederer, M. Pharmacokinetics, dosimetry, and toxicity of the targetable atomic generator, ^{225}Ac -HuM195, in nonhuman primates. / M. Miederer, M.R. McDevitt, G. Sgouros, K. Kramer, N.-K.V. Cheung, D.A. Scheinberg. // *J. Nucl. Med*. – 2004. – V.45. – N.1. – P.129-137.
27. Jurcic, J.G. Targeted alpha-particle therapy with actinium-225 (^{225}Ac)-lintuzumab for acute myeloid leukemia (AML) alone and in combination with low-dose cytarabine (LDAC) / J.G. Jurcic, F. Ravandi, J.M. Pagel, J.H. Park, B.D. Smith, M.Y. Levy, T.L. Rosenblat, M.R. McDevitt, N. Pandet-Taskar, J. Carrasquillo, G. Scouros, A. Morgenstern, D. Earle, D. Ci-

- ...ic, D.A. Scheinberg. // 9-th Symposium on Targeted Alpha Therapy. – Warsaw. – 2015. – P.20.
28. Couturier, O. Cancer radioimmunotherapy with alpha-emitting nuclides. / O. Couturier, St. Supiot, M. Degraef-Mougin, A. Faivre-Chauvet, Th. Carlier. // Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging. – 2005. – V.32. – N.5. – P.601–614.
 29. Allen, B.J. Targeted alpha therapy for cancer. / B.J. Allen, C. Raja, S. Rizvi, Y. Li, W. Tsui, D. Zhang, E. Song, Ch.F. Qu, J. Kearsley, P. Graham and J. Thompson. // Phys. Med. Biol. – 2004. – V.49. – P.3703-3712.
 30. Boll, R.A. ^{213}Bi for alpha-particle-mediated radioimmunotherapy. / R.A. Boll, S. Mirzadeh, S.J. Kennel, D.W. DePaoli, O.F. Webb. // J. Lab. Comp. Radiopharm. – 1997. – V.40. – P.341-343.
 31. Sandmaier, B.M. Bismuth-213–labeled anti-CD45 radioimmunoconjugate to condition dogs for nonmyeloablative allogeneic marrow grafts. / B.M. Sandmaier, W.A. Bethge, D.S. Wilbur, D.K. Hamlin, E.B. Santos, M.W. Brechbiel, D.R. Fisher, R. Storb. // Blood. – 2002. – V.100. – N.1. – P.318-326.
 32. Jurcic, J.G. Targeted α -particle immunotherapy for myeloid leukemia. / J.G. Jurcic, S.M. Larson, G. Sgouros, M.R. McDevitt, R.D. Finn, C.R. Divgi, A.M. Ballangrud, K.A. Hamacher, D. Ma, J.L. Humm, M.W. Brechbiel, R. Molinet, D.A. Scheinberg. // Blood. – 2002. – V.100. – P.1233-1239.
 33. Baidoo, K.E. Molecular pathways: Targeted α -particle radiation therapy. / K.E. Baidoo, K. Yong, M.W. Brechbiel. // Clin. Cancer Res. – 2013. – V.19. – P.530.
 34. Forsberg, C.W. Uses For Uranium-233: What Should Be Kept for Future Needs?: report / C.W. Forsberg, L.C. Lewis. – 1999. – ORNL-6952.
 35. Чувилин, Д.Ю. Способ получения радионуклида торий-229 – стартового материала для производства терапевтического препарата на основе радионуклида висмут-213: патент / Д.Ю. Чувилин, Е.К. Ильин, Д.В. Марковский, Э.Я. Сметанин. // Патент РФ 2199165. – 2001.
 36. Чувилин, Д.Ю. Предварительные оценки нового способа производства тория-229 для альфа-радиоиммунотерапии. / Д.Ю. Чувилин, Д.В. Марковский, Е.К. Ильин. // Сборник докладов X Международной научной конференции «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул». – Звенигород. – 2005. – С.268.
 37. Beyer, G.J. Preparation and chemical separation of ^{225}Ac . / G.J. Beyer, F. Rösch. // Zentralinst. Kernforsch. Rossendorf. – 1990. – N.711. – P.17.
 38. Bruninx, E. High Energy Nuclear Reaction Cross-Sections: report / E. Bruninx. – 1962. – CERN 62-9.
 39. Beyer, G.J. / G.J. Beyer. // Abstracts of XI-th International Symposium on Radiopharmaceutical Chemistry. – 1995. – Vancouver. – P.529.
 40. Lindner, M. Nonfission inelastic events in uranium and thorium induced by high-energy protons. / M. Lindner, R.N. Osborne. // Phys. Rev. – 1956. – V.103. – N.2. – P.378.
 41. Брандштетер, И. Изучение продуктов реакций тяжелых элементов с многозарядными ионами. / И. Брандштетер, М. Крживанек, Я. Малы, Су Хун Гуй. // Радиохимия. – 1963. – Т.5. – С.689.
 42. Manokhin, V.N. Handbook on Nuclear Activation Data. / V.N. Manokhin, A.B. Pashchenko, V.I. Plyaskin. – Vienna. – IAEA. – 1987.

43. Melville, G. A theoretical model for the production of Ac-225 for cancer therapy by photon-induced transmutation of Ra-226. / G. Melville, S.F. Liu, B.J. Allen. // *Appl. radiat. isotopes*. – 2006. – V.64. – N.9. – P.979-988.
44. Melville, G. Production of Ac-225 for cancer therapy by photon-induced transmutation of Ra-226. / G. Melville, H. Meriartyb, P. Metcalfec, T. Knitteld, B.J. Allen. // *Appl. Radiat. Isotopes*. – 2007. – V.65. – N.9. – P.1014-1022.
45. Melville, G. Cyclotron and linac production of Ac-225. / G. Melville, B.J. Allen. // *Appl. Radiat. Isotopes*. – 2009. – V.67. – N.4. – P.549-555.
46. Маслов, О.Д. Получение ^{225}Ac в фотоядерной реакции $^{226}\text{Ra}(\gamma, n)$ на ускорителе электронов – микротроне МТ-25. / О.Д. Маслов, А.В. Сабельников, С.Н. Дмитриев. // *Радиохимия*. – 2006. – Т.48. – N.2. – С.176-179.
47. Apostolidis, C. Method for producing Ac-225 by irradiation of Ra-226 with protons: patent / C. Apostolidis, W. Janssens, L. Koch, R. Molinet, M. Ougier, J. Van Geel, J. Möllenbeck, H. Schweickert. – 2001. – US Patent 6299666.
48. Koch, L. Production of Ac-225 and application of the Bi-213 daughter in cancer therapy. / L. Koch, C. Apostolidis, W. Janssens, R. Molinet, J.V. Geel. // *Czech. J. Phys.* – 1999. – V.49. – P.817-822.
49. Baetsle, L.H. Ion Exchange in the Process Industries. / L.H. Baetsle, L. Maekle-Musyl, D. Huys. // *Soc. Chem. Ind.* – 1970. – V.91.
50. Satz, S. Method of producing Actinium-225 and daughters: patent / S. Satz, S. Schenter. – 2004. – Patent US 6680993.
51. Apostolidis, C. Production of Ac-225 from Th-229 for Targeted α -Therapy. / C. Apostolidis, R. Molinet, G. Rasmussen, A. Morgenstern. // *Anal. Chem.* – 2005. – V.77. – N.19. – P.6288-6291.
52. Geerlings, M.S. The feasibility of Ac-225 as a source of α -particles in radioimmunotherapy. / M.S. Geerlings, F. Kaspersen, C. Apostolidis, R. Van der Hout. // *Nucl. Med. Commun.* – 1993. – V.14. – P.121-125.
53. Abbas, K. Method For Producing Actinium-225: patent / K. Abbas, C. Apostolidis, W. Janssens, H. Stamm, T. Nikula, R. Carlos-Marquez. – 2003. – Patent EP1599882.
54. Lefort, M. Spallation reactions of thorium by 150 and 82 MeV protons. / M. Lefort, G.N. Simonoff, X. Tarrago. // *Nuclear Phys.* – 1961. – V.25. – P.216-247.
55. Gauvin, H. Émission d'hélium dans les réactions de spallation. / H. Gauvin, M. Lefort, X. Tarrago. // *Nucl. Phys.* – 1962. – V.39. – P.447-463.
56. Gauvin, P.H., Réactions (p,2p x n) sur le thorium 232 de 30 a 120 MeV. / P.H. Gauvin. // *Le Journal de Physique*. – 1963. – V.24. – P.836-838.
57. Жуйков, Б.Л. Получение ^{225}Ac и ^{223}Ra при облучении Th ускоренными протонами. / Б.Л. Жуйков, С.Н. Калмыков, С.В. Ермолаев, Р.А. Алиев, В.М. Коханюк, В.Л. Матушко, И.Г. Тананаев, Б.Ф. Мясоедов. // *Радиохимия*. – 2011. – Т.53. – N.1. – С.66–72.
58. Ermolaev, S.V. Production of actinium, thorium and radium isotopes from natural thorium irradiated with protons up to 141 MeV. / S.V. Ermolaev, B.L. Zhuikov, V.M. Kokhanyuk, V.L. Matushko, S.N. Kalmykov, R.A. Aliev, I.G. Tananaev and B.F. Myasoedov. // *Radiochim. Acta*. – 2012. – V.100. – P.1–7.
59. Weidner, J.W. Proton-induced cross sections relevant to production of ^{225}Ac and ^{223}Ra in natural thorium targets below 200 MeV. / J.W. Weidner, S.G. Mashnik, K.D. John, F.

- Hemez, B. Ballard, H. Bach, E.R. Birnbaum, L.J. Bitteker, A. Couture, D. Dry, M.E. Fassbender, M.S. Gulley, K.R. Jackman, J.L. Ullmann, L.E. Wolfsberg, F.M. Nortier. // *Appl. Radiat. Isotopes*. – 2012. – V.70. – P.2602–2607.
60. Hogan, J.J. Fissionability of nuclides in the thorium region at excitation energies to 100 MeV. / J.J. Hogan, E. Gadioli, E. Gadioli-Erba, C. Chung. // *Phys. Rev. C*. – 1979. – V.20. – N.5. – P.1831.
 61. Engle, J.W. Ac, La, and Ce radioimpurities in ^{225}Ac produced in 40–200 MeV proton irradiations of thorium. / J.W. Engle, J.W. Weidner, B.D. Ballard, M.E. Fassbender, L.A. Hudston, K.R. Jackman, D.E. Dry, L.E. Wolfsberg, L.J. Bitteker, J.L. Ullmann, M.S. Gulley, Ch. Pillai, G. Goff, E.R. Birnbaum, K.D. John, S.G. Mashnik, F.M. Nortier. // *Radiochim. Acta*. – 2014. – V.102. – N.7. – P.569-581.
 62. Москвин, Л.Н. Выделение актиния и радия из ториевой мишени, облученной протонами с энергией 660 МэВ. / Л.Н. Москвин, Л.Г. Царицына. // *Атом. Энергия*. – 1968. – Т.24. – С.383–384.
 63. Wu, B.C. An improved generator for the production of ^{213}Bi from ^{225}Ac . / B.C. Wu, M.W. Brechbiel, O.A. Gansow. // *Radiochim. Acta*. – 1997. – V.79. – P.141.
 64. Filosofov, D.V. Isolation of radionuclides from thorium targets irradiated with 300-MeV protons. / D.V. Filosofov, A.V. Rakhimov, G.A. Bozhikov, D.V. Karaivanov, N.A. Lebedev, Yu.V. Norseev, I.I. Sadikov. // *Radiochemistry*. – 2013. – V.55. – N.4. – P.410-417.
 65. Radchenko, V. Application of ion exchange and extraction chromatography to the separation of actinium from proton-irradiated thorium metal for analytical purposes. / V. Radchenko, J.W. Engle, J.J. Wilson, J.R. Maassen, F.M. Nortier, W.A. Taylor, E.R. Birnbaum, L.A. Hudston, K.D. John, M.E. Fassbender. // *J. Chrom. A*. – 2015. – V.1380. – P.55-63.
 66. Цупко-Ситников, В.В. Актиний-225: получение радионуклида, электромиграционные и ядерно-спектроскопические исследования: диссертация / В.В. Цупко-Ситников. – 1997.
 67. Каралова, З.К. Аналитическая химия элементов. Актиний. / З.К. Каралова, Б.Ф. Мясоедов. М.: Наука. – 1982.
 68. Boll, R.A. Production of actinium-225 for alpha particle mediated radioimmunotherapy. / R.A. Boll, D. Malkemus, S. Mirzadeh. // *Appl. Radiat. Isotopes*. – 2005. – V.62. – N.5. – P.667-679.
 69. Guseva, L.I. A generator system for production of medical alpha-radionuclides Ac-225 and Bi-213. / L.I. Guseva, N.N. Dogadkin. // *J. Radioanal. Nucl. Chem*. – 2010. – V.285. – N.3. – P.667-673.
 70. Alleluia, I.B. Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. Ac-Actinium. / I.B. Alleluia, S.H. Eberle, C. Keller. – Berlin: Springer. – 1981.
 71. Каралова, З.К. / З.К. Каралова, Л.М. Родионова, З.И. Пыжова // *Ж. Аналит. Химии*. – 1973. – Т.28. – С.290-293.
 72. Diamond, R.M. An Ion-exchange Study of Possible Hybridized 5f Bonding in the Actinides. / R.M. Diamond, Jr.K. Street, G.T. Seaborg. // *J. Am. Chem. Soc*. – 1954. – V.76. – N.6. – P.1461-1469.
 73. Blair, A.J. A Rapid Separation of Actinium-227 from its Daughter Products. / A.J. Blair, H. Ihle, H. Michael. // *Radiochim. Acta*. – 1968. – V.10. – N.3-4. – P.119-121.

74. Baetsle, L.H. Study of the separation and purification of large quantities of ^{227}Ac . / L.H. Baetsle, P. Dejonghe, R.C. Demildt, A. De Troyer, A. Droissart, G. Dumont. // *Ind. Chim. Belge.* – 1967. – 32. – V.2. – P.56-60.
75. Nelson, F. Cation exchange of Ac(III) and Fr(I) in HCl and HClO₄ solutions; isolation of ^{227}Ac from ^{231}Pa and ^{227}Ac daughters. / F. Nelson. // *J. Chromatog.* – 1964. – V.16. – P.538-540.
76. Nastasi, M.J.C. Purification of ^{227}Ac by cation exchange. / M.J.C. Nastasi, G. Dominguez. // *An. Quim.* – 1970. – V.66. – N.7-8. – 661-668.
77. Cabell, M.J. The purification, determination, and neutron capture cross section of actinium-227. / M.J. Cabell. // *Can. J. Chem.* – 1959. – V.37. – N.6. – P.1094-1103.
78. Duyckaerts, G. Radioisotope separations by means of ethylenediaminetetraacetic acid. / G. Duyckaerts, R. Leyeune. // *J. Chromatogr.* – 1960. – V.3. – P.58-63.
79. Брюхер, Э. Получение Ac-228 (MsTh2) и Ra-228 (MsTh1) без носителя методом ионного обмена. / Э. Брюхер // *Радиохимия.* – 1963. – Т.5. – N.1. – С.142-143.
80. Stronski, I. Separation of MsTh1-MsTh2 and ThB-ThC, using extraction chromatography in the di (ethylhexyl)-phosphoric acid-HCl system. / I. Stronski, J. Kemmer, N. Kaubisch. // *Z. Naturforsch. B.* – 1968. – V.23. – N.2. – P.137-139.
81. Monsecour, M. Radioanalytical methods for the accurate determination of ^{227}Ac and ^{228}Th in irradiated ^{226}Ra targets. / M. Monsecour, P. De Regge, L. Baetslé. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 1977. – V.35. – N.1. – P.185-196.
82. Horwitz, E.P. Chemical separation for super-heavy element searches in irradiated uranium targets. / E.P. Horwitz, C.A. Bloomquist. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1975. – V.37. – P.425-434.
83. Pin, C. Sequential separation of light rare-earth elements, thorium and uranium by miniaturized extraction chromatography: Application to isotopic analyses of silicate rocks. / C. Pin // *Anal. Chim. Acta.* – 1996. – V.399. – P.79-89.
84. Boll, R.A. Optimizations of radiolabeling of immunoproteins with ^{213}Bi . / R.A. Boll, S. Mirzadeh, S.J. Kennel. // *Radiochim. Acta.* – 1997. – V.79. – N.2. – P.145-150.
85. Huff, E.A. TRU-Spec and RE-Spec Chromatography: Basic Studies and Applications. / E.A. Huff, D.R. Huff. // *34-th Conference on Analytical Chemistry in Energy Technology.* – Gatlinburg. – 1993. – P.64.
86. Horwitz, P. Separation and preconcentration of actinides from acidic media by extraction chromatography. / P. Horwitz, R. Chiarizia, M. Dietz, H. Diamond, D. Nelson. // *Anal. Chim. Acta.* – 1993. – V.281. – P.361-371.
87. Horwitz, P. Novel Extraction of Chromatographic Resins Based on Tetraalkyldiglycolamides: Characterization and Potential Applications. / P. Horwitz, D. McAlister, A. Bond, R. Barans. // *Solv. Extr. Ion Exch.* – 2005. – V.23. – P.319-344.
88. Zielinska, B. An improved method for the production of Ac-225/Bi-213 from Th-229 for targeted alpha therapy. / B. Zielinska, C. Apostolidis, F. Bruchertseifer, A. Morgenstern. // *Solv. Extr. Ion Exch.* – 2007. – V.25. – N.3. – P.339-349.
89. Horwitz, P. New Extraction Chromatographic Resins with High Retention for Trivalent Lanthanides and Actinides from Acidic Nitrate and Chloride Media. / P. Horwitz, A. Bond, R. Barans, D. McAlister. // *27-th Actinide separations Conferences.* – Chicago. – 2003. – P.47.
90. Bayer Int.: electronic source // URL: <http://www.bayer.no/>. (Date of appl.: 21.02.2016).

91. Nilsson, S. First clinical experience with α -emitting radium-223 in the treatment of skeletal metastases. / S. Nilsson, R.H. Larsen, S.D. Fosså, L. Balteskard, K.W. Borch, J.-E. Westlin, G. Salberg and Ø.S. Bruland. // *Clin. Cancer Res.* – 2005. – V.11. – N.12. – P.4451-4459.
92. Nilsson, S. Bone-targeted radium-223 in symptomatic, hormone-refractory prostate cancer: a randomised, multicentre, placebo-controlled phase II study. / S. Nilsson, L. Franzén, Ch. Parker, Ch. Tyrrell, R. Blom, J. Tennvall, B. Lennernäs, U. Petersson, D.C. Johannessen, M. Sokal, K. Pigott, J. Yachnin, M. Garkavij, P. Strang, J. Harmenberg, B. Bolstad, Ø.S. Bruland. // *Lancet oncol.* – 2007. – V.8. – N.7. – P.587-594.
93. Parker, C.C. A randomized, double-blind, dose-finding, multicenter, phase 2 study of radium chloride (Ra-223) in patients with bone metastases and castration-resistant prostate cancer. / C.C. Parker, S. Pascoe, A. Chodacki, J.M. O'Sullivan, J.R. Germá, Ch.G. O'Bryan-Tear, T. Haider, P. Hoskin. // *Eur. Urol.* – 2013. – V.63. – N.2. – P.189-197.
94. Parker, C. Alpha emitter radium-223 and survival in metastatic prostate cancer. / C. Parker, S. Nilsson, D. Heinrich, S.I. Helle, J.M. O'Sullivan, S.D. Fosså, A. Chodacki, P. Wiechno, J. Logue, M. Seke, A. Widmark, D.C. Johannessen, P. Hoskin, D. Bottomley, N.D. James, A. Solberg, I. Syndikus, J. Kliment, S. Wedel, S. Boehmer, M. Dall'Oglio, L. Franzén, R. Coleman, N.J. Vogelzang, C.G. O'Bryan-Tear, K. Staudacher, J. Garcia-Vargas, M. Shan, Ø.S. Bruland, and O. Sartor. // *N. Engl. J. Med.* – 2013. – V.369. – N.3. – P.213-223.
95. Den, R.B. Practical guide to the use of radium 223 dichloride. / R.B. Den, L.A. Doyle, K.E. Knudsen. // *Can. J. Urol.* – 2014. – V.21. – N.2. – Suppl.1. – P.70-76.
96. Henriksen, G. Evaluation of potential chelating agents for radium. / G. Henriksen, P. Hoff, R. Larsen. // *Appl. Radiat. Isotopes.* – 2002. – V.56. – P.667–671.
97. Henriksen, G. Sterically stabilized liposomes as a carrier for α -emitting radium and actinium radionuclides. / G. Henriksen, B. Schoultz. // *Nucl. Med. and Biol.* – 2004. – V.31. – N.4. – P.441-449.
98. Kozempel, J. Prospective carriers of ^{223}Ra for targeted alpha particle therapy. / J. Kozempel, M. Vlk, E. Málková, A. Bajžiková, J. Bárta, R. Santos-Oliveira, A. Malta Rossi. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2014. – V.304. – N.1. – P.443-447.
99. Rojas, J. V. Synthesis and characterization of lanthanum phosphate nanoparticles as carriers for ^{223}Ra and ^{225}Ra for targeted alpha therapy. / J.V. Rojas, J.D. Woodward, N. Chen, A.J. Rondinone, C.H. Castano, S. Mirzadeh. // *Nucl. Med. Biol.* – 2015. – V.42. – N.7. – P.614-620.
100. Henriksen, G. ^{223}Ra for endoradiotherapeutic applications prepared from an immobilized $^{227}\text{Ac}/^{227}\text{Th}$ source. / G. Henriksen, P. Hoff, J. Alstad, R.H. Larsen. // *Radiochim. Acta.* – 2001. – V.89. – P.661-666.
101. Guseva, L.I. Anion-exchange separation of radium from alkaline-earth metals and actinides in aqueous-methanol solutions of HNO_3 . ^{227}Ac - ^{223}Ra Generator. / L.I. Guseva, G.S. Tikhomirova, N.N. Dogadkin. // *Radiochemistry.* – 2004. – V.46. – N.1. – P.58-62.
102. Guseva, L.I. A tandem generator for production and isolation of short-lived α -radionuclides Ra, Pb and Bi in EDTA solutions. / L.I. Guseva, N.N. Dogadkin. // *Radiochemistry.* – 2008. – V.50. – P.310-315.
103. Guseva, L.I. A tandem generator system for production of ^{223}Ra and $^{211}\text{Pb}/^{211}\text{Bi}$ in DTPA solutions suitable for potential application in radiotherapy. / L.I. Guseva. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2009. – V.281. – P.577–583.

104. Mokhodoeva, O. Isolation of generator-produced ^{223}Ra in 0.9% NaCl solutions containing EDTA for direct radiotherapeutic studies. / O. Mokhodoeva, L. Guseva, N. Dogadkin. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2015. – V.304. – N.1. – P.449-453.
105. Peterson, S. / G.T. Seaborg, J.J. Katz, W.U. Manning. *Transuranium elements.* – Part II. – 1st edn. – New York: McGraw-Hill. – 1949. – P.1371-80.
106. Karalova, Z.K. Production of Ac-227 and Th-228 isotopes by irradiation of radium in the SM-2 reactor. / Z.K. Karalova, R.N. Ivanov, B.F. Myasoedov, L.M. Rodionova, Z.I. Pyzhova, S.M. Kalebin, V.Ya. Gabeskiriya. // *Atomic Energy.* – 1972. – V.32. – N.2. – P.133-136.
107. Kuznetsov, R.A. Yields of activation products in ^{226}Ra irradiation in the high-flux SM reactor. / R.A. Kuznetsov, P.S. Butkalyuk, V.A. Tarasov, A.Yu. Baranov, I.L. Butkalyuk, E.G. Romanov, V.N. Kupriyanov, E.V. Kazakova. // *Radiochemistry.* – 2012. – V.54. – N.4. – P.383–387.
108. Bagheri, R. Production of ^{223}Ra from ^{226}Ra in Tehran Research Reactor for treatment of bone metastases. / R. Bagheri, H. Afarideh, M. Ghannadi-Maragheh, A. Bahrami-Samani, S. Shirvani-Arani. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2015. – V.304. – N.3. – P.1185-1191.
109. Kukleva, E. Preparation of $^{227}\text{Ac}/^{223}\text{Ra}$ by neutron irradiation of ^{226}Ra . / E. Kukleva, J. Kozempel, M. Vlk, P. Mičolová, D. Vopálka. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2014. – V.304. – N.1. – P.263-266.
110. Kuznetsov, R.A. A rapid method for radium regeneration from its sulfate. / R.A. Kuznetsov, P.S. Butkalyuk, I.L. Butkalyuk. // *Radiochemistry.* – 2013. – V.55. – N.1. – P.112-115.
111. Nelson, F.J. Ion exchange procedures: V. Separation of barium and radium. / F.J. Nelson. // *Chromatogr.* – 1964. – V.16. – P.403-406.
112. Вдовенко, В.М. Аналитическая химия элементов. Радий. / В.М. Вдовенко, Ю.В. Дубасов. М.: Наука. – 1973.
113. Мархолл, М., Ионообменники в аналитической химии. / М. Мархолл. М.: Мир. – 1985. – Т.2. – С.142.
114. Ласкорин, Б.Н. / Б.Н. Ласкорин, В.С. Ульянов, Р.А. Свирцов, А.М. Аржаткин, А.И. Южин. // *Атомная энергия.* – 1959. – Т.7. – С.110.
115. Tompkins, E.R. Separation of Radium from Barium by the Use of an Ion-exchange Column Procedure. / E.R. Tompkins. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1948. – V.70. – N. 10. – P.3520-3522.
116. Perdue, H.D. Chemical separations using α -hydroxyisobutyric acid solutions and both cation and anion exchange resin. / H.D. Perdue, A. Conover, N. Sawley, R. Anderson. // *Anal. Chem.* – 1968. – V.40. – P.1773-1776.
117. Nelson, F. Ion-exchange procedures: IX. Cation exchange in HBr solutions. / F. Nelson, D.C. Michelson. // *J. Chromatogr.* – 1966. – V.25. – P.414-441.
118. Nelson, F. Ion exchange procedures: I. Cation exchange in concentration HCl and HClO₄ solutions. / F. Nelson, T. Murase, K.A. Kraus // *J. Chromatogr.* – 1964. – V.13. – P.503-535.
119. Sugimura, Y. A new method for the chemical determination of radium in sea water. / Y. Sugimura, H.J. Tsubota. // *Marine Res.* – 1963. – V.21. – P.74.
120. Horwitz, E.P. A Novel strontium selective extraction chromatographic. / E.P. Horwitz, R. Choarizia, M.L. Dietz. // *Sol. Extr. Ion Exch.* – 1992. – V.10. – P.313-336.
121. Hiraoka, M. *Crown Compounds: Their Characteristics and Applications* / M. Hiraoka. New York: Elsevier. – 1982.

122. Chabaux, F. A new Ra-Ba chromatographic separation and its application to Ra mass-spectrometric measurement in volcanic rocks. / F. Chabaux, D.B. Othman, J.L. Birck. // *Chem. Geol.* – 1994. – V.114. – N.3. – P.191-197.
123. Wike, J.S. Chemistry for commercial scale production of yttrium-90 for medical research. / J.S. Wike, C.E. Guyer, D.W. Ramey, B.P. Phillips. // *Appl. Rad. Isotopes.* – 1990. – V.41. – N.9. – P.861-865.
124. Horwitz, E.P. SREX: A new process for the extraction and recovery of strontium from acidic nuclear waste streams. / E.P. Horwitz, M.L. Dietz, D.E. Fisher. // *Solv. Extr. Ion Exch.* – 1991. – V.9. – N.1. – P.1-25.
125. Horwitz, E.P. Radium Separation Method. / E.P. Horwitz. // *57th Radiobioassay & Radiochemical Measurements Conference.* – Sandestin. – 2011. – P.431-435.
126. Рябчиков, Д.И. Аналитическая химия тория. / Д.И. Рябчиков, Е.К. Гольбрайх. М.: Изд. АН СССР. – 1960.
127. Ishimora, T. Inorganic extraction studies on the system of tri-n-butyl phosphate-nitric acid. / T. Ishimora, K. Watanabe. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1960. – V.33. – P.1443.
128. Watanabe, K. Extraction of thorium and uranium from chloride solutions by tri-n-butyl phosphate and tri-n-octyl phosphine oxide. / K. Watanabe. // *J. Nucl. Sci. Tech.* – 1964. – V.1. – N.1. – P.155-162.
129. Tikhomirov, V.I. Salting out by the extraction of thorium nitrate. II. Salting out with the mixture of two salting out agents. / V.I. Tikhomirov, V.P. Ionov. // *Radiokhimiya.* – 1967. – V.9. – P.427-431.
130. Katzin, L.I. The Relations of Thorium Nitrate and Certain Organic Solvents. The Coordination Number of Th⁴⁺. / L.I. Katzin, J.R. Ferraro, W.W. Wendlandt, R.L. McBeth. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1956. – V.78. – N.20. – P.5139-5144.
131. Sato, T. Extraction of uranium (VI) and thorium from nitric acid solutions by tri-n-butyl phosphate. / T. Sato. // *J. Appl. Chem.* – 1965. – V.15. – N.11. – P.489-495.
132. Николотова, З.И. Экстракция нейтральными органическими соединениями. / З.И. Николотова, Н.А. Каргашова под ред. А.М. Розена. М.: Атомиздат. – 1976. – Т.1.
133. Schulz, W.W. Science and technology of tributyl phosphate. Vol. I: Synthesis, properties, reactions and analysis. / W.W. Schulz, J.D. Navratil. Richland: Rockwell Hanford Operations. – 1984.
134. Ross, W.J. Extraction and Determination of Thorium from Sulfate and Phosphate Solutions with Tri-n-octylphosphine Oxide. / W.J. Ross, J.C. White. // *Analyt. Chem.* – 1959. – V.31. – N.11. – P.1847-1850.
135. Sato, T. The extraction of thorium from nitric acid solutions by di (2-ethylhexyl)-phosphoric acid. / T. Sato. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1967. – V.29. – N.2. – P.555-563.
136. Kimura, K. Inorganic extraction studies on the system between Bis-(2-ethyl hexyl)-orthophosphoric acid and hydrochloric acid (I). / K. Kimura. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1960. – V.33. – N.8. – P.1038-1046.
137. Szegłowski, Z. Extraction of actinium with di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid from hydrochloric and nitric acid solutions. / Z. Szegłowski, B. Kubica. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 1991. – V.153. – N.1. – P.67-74.

138. Alhassanieh, O. Separation of Th, U, Pa, Ra and Ac from natural uranium and thorium series. / O. Alhassanieh, A. Abdul-Hadi, M. Ghafar, A. Aba. // *Appl. Rad. Isotopes*. – 1999. – V.51. – N.5. – P.493-498.
139. Bunney, L.R. Quantitative Radiochemical Analysis by Ion Exchange. Anion Exchange Behavior of Several Metal Ions in Hydrochloric, Nitric, and Sulfuric Acid Solutions. / L.R. Bunney, N.E. Ballou, J. Pascual, S. Foti. // *Anal. Chem.* – 1959. – V.31. – N.3. – P.324-326.
140. Danon, J. Separation of thorium and rare-earth elements in nitric acid media by anion exchange. / J. Danon. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1958. – V.5. – N.3. – P.237-239.
141. Lehto, J. Chemistry and analysis of radionuclides: laboratory techniques and methodology. / J. Lehto, X.Hou. John Wiley & Sons. – 2011.
142. Horwitz, E.P. Separation and preconcentration of actinides by extraction chromatography using a supported liquid anion exchanger: application to the characterization of high-level nuclear waste solutions. / E.P. Horwitz, M.L. Dietz, R. Chiarizia, H. Diamond, Sh.L. Maxwell III, M.R. Nelson. // *Anal. Chim. Acta.* – 1995. – V.310. – N.1. – P.63-78.
143. Pimpl, M. Improvement of Am and Cm determination in soil samples. / M. Pimpl, R. Higgy. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2001. – V.243. – N.3. – P.537-541.
144. Armarego, W.L.F. Purification of laboratory chemicals. / W.L.F. Armarego, C.L.L. Chai. London: Butterworth-Heinemann. – 2003.
145. Nazarenko, A.Y. Solvent extraction of metal picrates by phosphoryl-containing podands. / A.Y. Nazarenko, V.E. Baulin, J.D. Lamb, T.A. Volkova, A.A. Varnek, G. Wipff. // *Solv. Extr. Ion Exch.* – 1999. – V.17. – N.3. – P.495.
146. Техническая информация Triskem Int.: электронный ресурс // URL: http://www.triskem-international.com/ru/full_informations%20techniques%20resines.asp (Дата обращения: 21.02.2016).
147. Arnaud-Neu, F. Calixarenes for Nuclear Waste Treatment. / F. Arnaud-Neu, M.-J. Schwing-Weill, J.-F. Dozol. // Z. Asfari, V. Bohmer, J. Harrowfield, J. Vicens, M. Saadioui. Dordrecht (Eds.). Calixarenes 2001. Boston, London: Kluwer Academic Publishers. – 2001. – P.642-662.
148. Chu, S.Y.F. The Lund/LBNL Nuclear Data Search: electronic source / S.Y.F. Chu, L.P. Ekström and R.B. Firestone. // Version 2.0. – 1999. – URL: <http://nucleardata.nuclear.lu.se/Database/es/>. (Date of appl.: 21.02.2016).
Sonzogni, A. NuDat 2.6: electronic source / A. Sonzogni. // NNDC. – Brookhaven National Laboratory. – URL: <http://www.nndc.bnl.gov/nudat2/>. (Date of appl.: 21.02.2016).
149. Кравчук, Л.В. Сильноточный линейный ускоритель ионов водорода ИЯИ РАН. Состояние и перспективы. / Л.В. Кравчук, В.А. Матвеев, В.Л. Серов, А.В. Фещенко. // *Probl. Atom. Sci. Tech.* – 2008. – Т.49. – N.3. – С.30–33.
150. Гармаш, А.В. Метрологические основы аналитической химии / А.В. Гармаш, Н.М. Сорокина. М.: Изд-во Моск. ун-та. – 2005.
151. Баронов, С.Б. Методическое руководство к курсу «Основы радиохимии и радиэкологии» - «Основы определения погрешности результата». / С.Б. Баронов, С.С. Бердонов, Е.А. Солдатов. М.: Химический факультет МГУ. – 2004.
152. Ishimori, T. Data of inorganic solvent extraction. Part I: report / T. Ishimori, E. Nakamura. Tokyo: Japan Atomic Energy Research Inst. –1963. – N.JAERI-1047.

153. Marcus, Y. Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes. / Y. Marcus, A.S. Kertes. London: Wiley-Interscience. – 1969.
154. Каплан, Г.Е. Разделение тория и редкоземельных элементов экстракцией трибутилфосфатом. / Ред.: Г.Е. Каплан, С.Д. Моисеев, В.М. Гаврилин, Г.И. Семенов, В.П. Воротилин. // А.П. Зефирова и М.М. Синявский. Экстракция: теория, применение, аппаратура. Москва. – 1962. – С.154-160.
155. Мак Кей, Г. ТБФ в науке и технологии / Г. Мак Кей // Ред.: А.А. Пушков. Химия экстракции. М.: Атомиздат. – 1971. – С.123.
156. Браун, Т. Экстракционная хроматография. / Т. Браун, Г. Герсини. М.: Мир. – 1978.
157. Cortina, J.L. Solvent impregnated resins containing di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid. II. Study of the distribution equilibria of Zn (II), Cu (II) and Cd (II). / J.L. Cortina, N. Miralles, M. Aguilar, A.M. Sastre. // Solv. Extr. Ion Exch. – 1994. – V.12. – N.2. – P.371-391.
158. Strikovskiy, A.G. Solvent impregnated resin (SIR) containing dialkyl dithiophosphoric acid on Amberlite XAD-2: extraction of copper and comparison to the liquid-liquid extraction. / A.G. Strikovskiy, K. Jeřábek, J.L. Cortina, A.M. Sastre, A. Warshawsk. // React. Funct. Polym. – 1996. – V.28. – N.2. – P.149-158.
159. Shahani, C.J. Chemistry of Actinium. / C.J. Shahani, K.A. Mathew, C.L. Rao, M.V. Ramaniah. // Radiochim. Acta. – 1968. – V.10. – N.3-4. – P.165-167.
160. Sekine, T. Studies of Actinium (III) in Various Solutions. III. Actinium (III) Complexes with Oxalate, Sulfate, Chloride, and Thiocyanate Ions in Perchlorate Media. / T. Sekine, M. Sakairi. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1969. – V.42. – N.9. – P.2712-2713.
161. Horwitz, E.P. The extraction of Am(III) from nitric acid by octyl (phenyl)-N, N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide-tri-n-butyl phosphate mixtures. / E.P. Horwitz, D.G. Kalina. // Solv. Extr. Ion Exchange. – 1984. – V.2. – N.2. – P.179-200.
162. Horwitz, E.P. Octyl-(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide as an extractant for actinides from nitric acid waste. / E.P. Horwitz, H. Diamond, D.G. Kalina. // Plut. Chem. – ACS Symp. Ser. – 1983. – N.216. – P.433-450.
163. Horwitz, E.P. The extraction of selected transplutonium (III) and lanthanide (III) ions by dihexyl-N,N-diethylcarbamoylmethylphosphonate from aqueous nitrate media. / E.P. Horwitz, A.C. Muscatello, D.G. Kalina, L. Kaplan. // Sep. Sci. Technol. – 1981. – V.16. – N.4. – P.417-437.
164. Sasaki, Y. The novel extractants, diglycolamides, for the extraction of lanthanides and actinides in HNO₃-n-dodecane system. / Y. Sasaki, Y. Sugo, Sh. Suzuki, Sh. Tachimori. // Solv. Extr. Ion Exch. – 2001. – V.19. – N.1. – P.91-103.
165. Zhu, Z.X. Cumulative study on solvent extraction of elements by N,N,N',N'-tetraoctyl-3-oxapentanediamide (TODGA) from nitric acid into n-dodecane. / Z.X. Zhu, Y. Sasaki, H. Suzuki, S. Suzuki, T. Kimura. // Anal. Chim. Acta. – 2004. – V.527. – N.2. – P.163-168.
166. Naganawa, H. A new "green" extractant of the diglycol amic acid type for lanthanides. / H. Naganawa, K. Shimojo, H. Mitamura. // Solv. Extr. Res. Dev. – 2007. – V.14. – P.151-159.
167. Horwitz, E.P. The Truex Process - a Process for the Extraction of the Transuranic Elements from Nitric Acid Wastes Utilizing Modified Purex Process. / E.P. Horwitz, D.C. Kalina, H. Diamond, G.F. Vandegrift, W.W. Schulz. // Solv. Extr. Ion Exch. – 1985. – V.3. – P.75.
168. Barbosa, S. Calix [4] arenes with CMPO functions at the narrow rim. Synthesis and extraction properties. / S. Barbosa, A.G. Carrera, S.E. Matthews, F. Arnaud-Neu, V. Böhmer, J.-F.

- Dozol, H. Rouquette and M.-J. Schwing-Weill. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* – V.2. – N.4. – P.719-724.
169. Delmau, L.H. ‘CMPO-substituted’ calix[4]arenes, extractants with selectivity among trivalent lanthanides and between trivalent actinides and lanthanides. / L.H. Delmau, N. Simon, J.-F. Dozol, S. Eymard, B. Tournois, M.-J. Schwing-Weill, F. Arnaud-Neu, V. Böhmer, C. Grüttner, C. Musigmann and A. Tunayar. // *Chem. Commun.* – 1998. – P.1627-1628.
170. Horwitz, E.P. Selected Alkyl(phenyl)-N,N-dialkylcarbamoylmethylphosphine Oxides as Extractants for Am(III) from Nitric Acid Media. / E.P. Horwitz, D.G. Kalina, L. Kaplan, G.W. Mason, H. Diamond. // *Sep. Sci. Techno.* – 1982. – V.17. – P.1261-1279.
171. Стид, Дж.В. Супрамолекулярная химия. / Дж.В. Стид, Дж.Л. Этвуд. М.: Академкнига. – 2007. – Т.1.
172. Strelow, F.W.E. Ion Exchange Selectivity Scales for Cations in Nitric Acid and Sulfuric Acid Media with a Sulfonated Polystyrene Resin. / F.W.E. Strelow, R. Rethemeyer, C.J.C. Bothma. // *Anal. Chem.* – 1965. – V.37. – P.106.
173. Šulcek, Z. Rapid analytical methods for the determination of metals and inorganic materials - XIII: Determination of tin in metallic antimony. / Z. Šulcek, J. Doležal, J. Michal, V. Sychra. // *Talanta.* – 1963. – V.10. – N.1. – P.3-11.
174. Frensdorff, H.K. Stability constants of cyclic polyether complexes with univalent cations. / H.K. Frensdorff. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1971. – V.93. – N.3. – P.600-606.
175. Педерсен, К.Д. Макроциклические полиэфиры и их комплексы. / К.Д. Педерсен, Х.К. Френсдорф. // *Успехи химии.* – 1973. – Т.42. – N.3. – С.492-510.
176. Horwitz, E.P. Correlation of the extraction of strontium nitrate by a crown ether with the water content of the organic phase. / E.P. Horwitz, M.L. Dietz, D.E. Fisher. // *Solv. Extr. Ion Exch.* – 1990. – V.8. – N.1. – P.199-208.
177. Izatt, R.M. Effect of co-anion on DC18C6-mediated Tl^+ transport through an emulsion liquid membrane. / R.M. Izatt, R.L. Bruening, G.A. Clark, J.D. Lamb, J.J. Christensen. // *J. Memb. Sci.* – 1986. – V.28. – N.1. – P.77-86.
178. Мельников, М.Я. Экспериментальные методы химии высоких энергий. / М.Я. Мельников, Е.Г. Багрянская, Ю.А. Вайнштейн, А.Х. Воробьев, Б.Г. Ершов, В.Л. Иванов, А.В. Пономарев, И.Е. Макаров, В.И. Пергушов, В.Ф. Плюснин, В.А. Смирнов, Б.М. Ужинов, В.И. Фельдман. Под ред. М.Я. Мельникова. М.: Изд-во МГУ. – 2009.

Х. Приложение

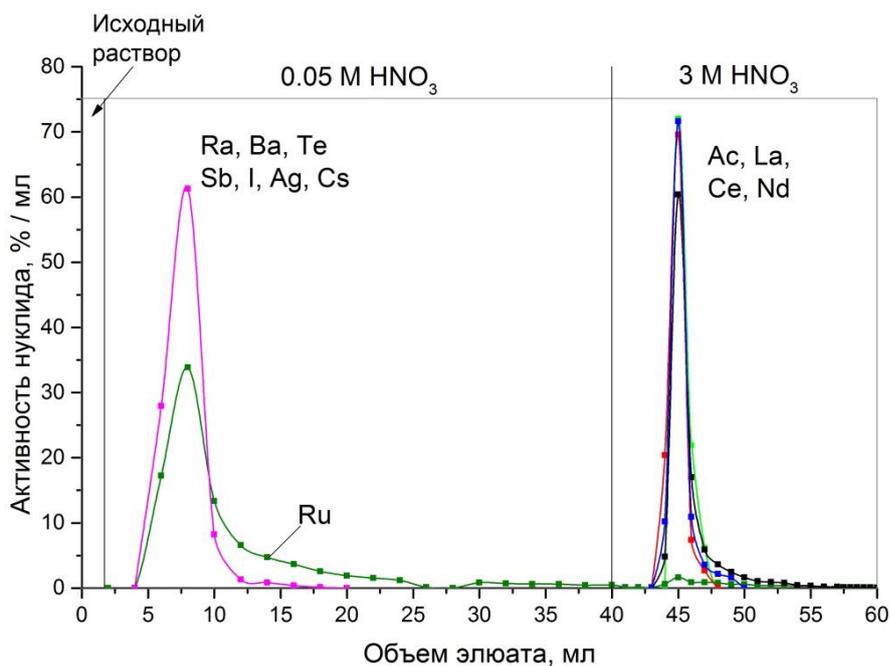


Рис. П1. Профиль элюирования актиния и радионуклидных примесей 3 M HNO₃ с колонки Ln Resin. Исходный раствор – после двукратной экстракции ТОФО, $V_{\text{сорб}} = 0,8$ мл, $d = 4$ мм, $v = 0,25-0,3$ мл/мин.

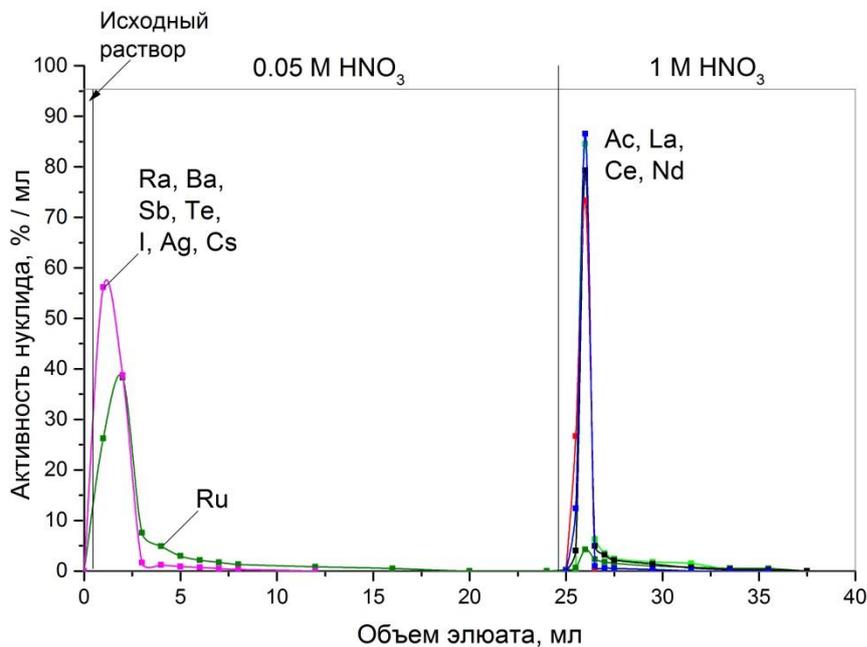


Рис. П2. Профиль элюирования актиния и радионуклидных примесей 1 M HNO₃ с колонки Ln Resin. Исходный раствор – после двукратной экстракции ТОФО, $V_{\text{сорб}} = 0,8$ мл, $d = 4$ мм, $v = 0,25-0,3$ мл/мин.

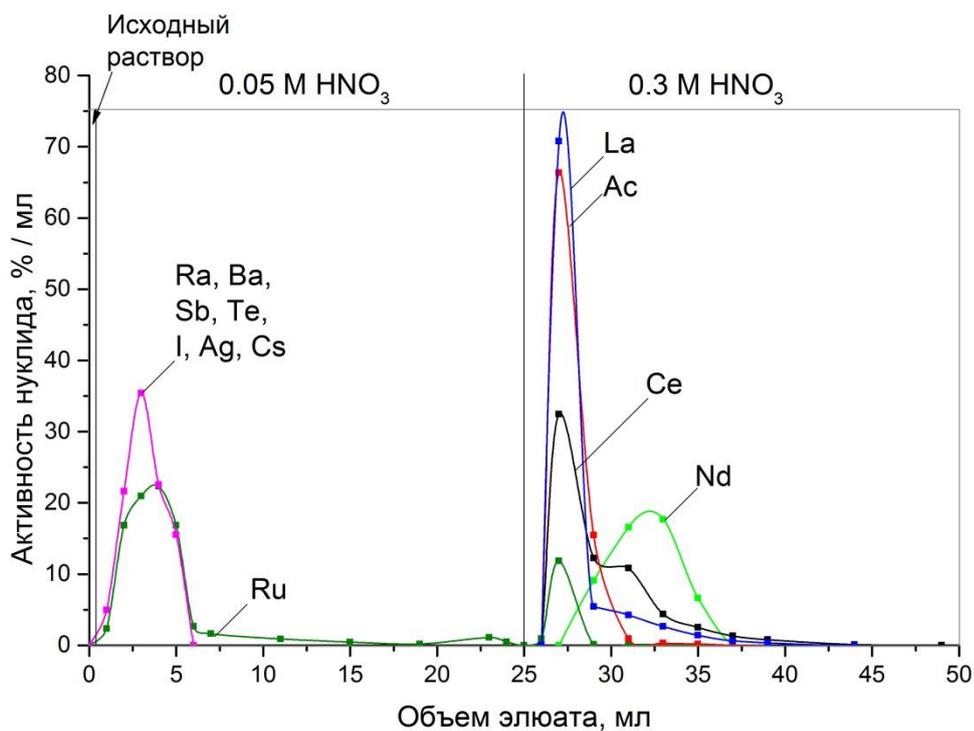


Рис. П3. Профиль элюирования актиния и радионуклидных примесей 0,3 М HNO_3 с колонки Ln Resin. Исходный раствор – после двукратной экстракции ТОФО, $V_{\text{сорб}} = 0,8$ мл, $d = 4$ мм, $v = 0,25-0,3$ мл/мин.

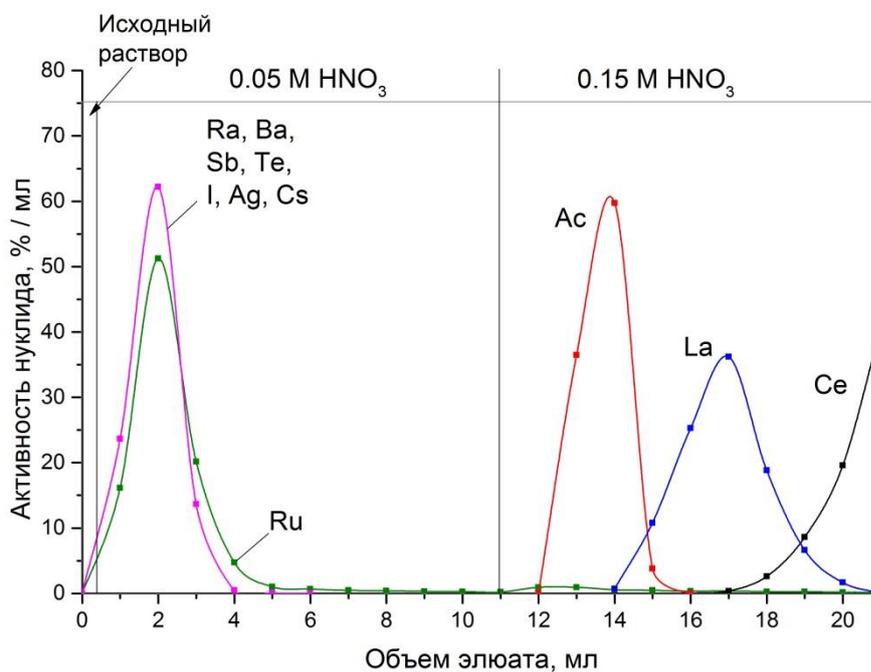


Рис. П4. Профиль элюирования актиния и радионуклидных примесей 0,15 М HNO_3 с колонки Ln Resin. Исходный раствор – после двукратной экстракции ТОФО, $V_{\text{сорб}} = 0,8$ мл, $d = 4$ мм, $v = 0,25-0,3$ мл/мин.

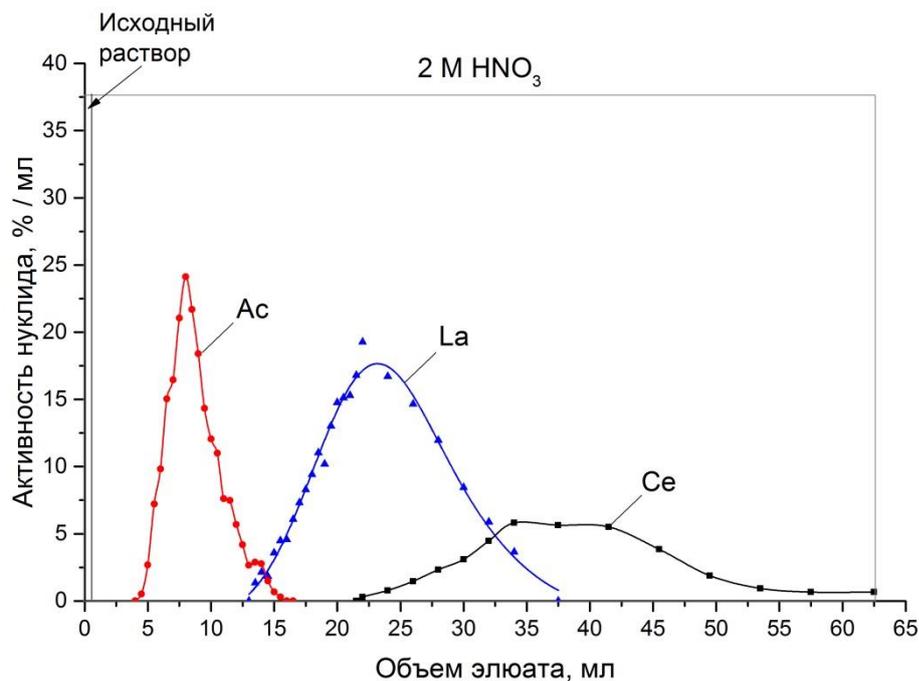


Рис. П5. Профиль элюирования Ac(III), La(III) и Ce(III) 2 М HNO₃ с колонки TRU Resin. Исходный раствор – десорбат 0,05 М HNO₃ с DGA Resin, $V_{\text{сорб}} = 0,8$ мл, $d = 4$ мм, $v = 0,20-0,25$ мл/мин.

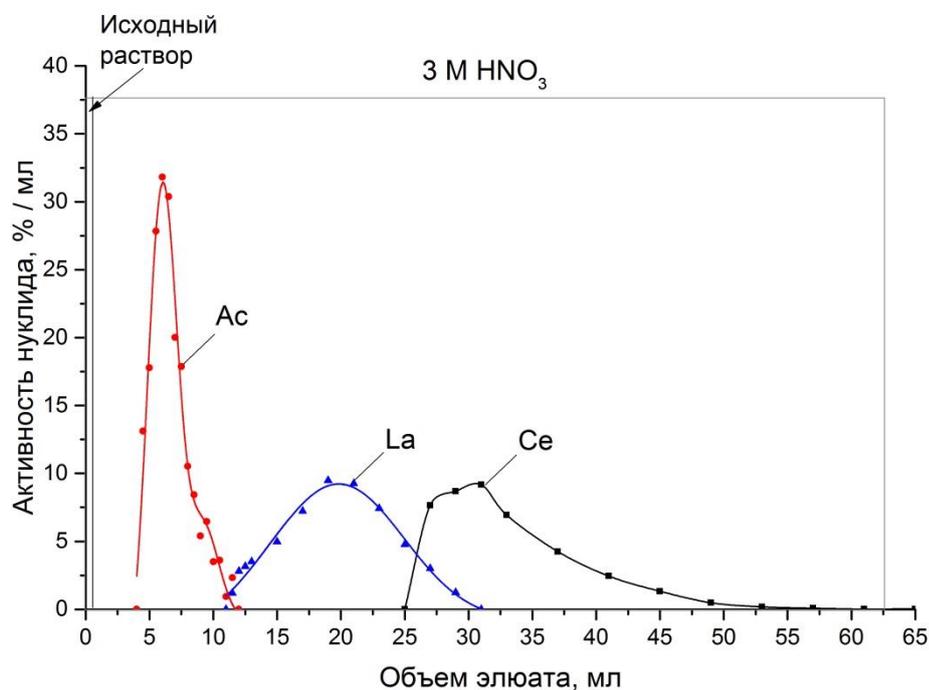


Рис. П6. Профиль элюирования Ac(III), La(III) и Ce(III) 3 М HNO₃ с колонки TRU Resin. Исходный раствор – десорбат 0,05 М HNO₃ с DGA Resin, $V_{\text{сорб}} = 0,8$ мл, $d = 4$ мм, $v = 0,20-0,25$ мл/мин.

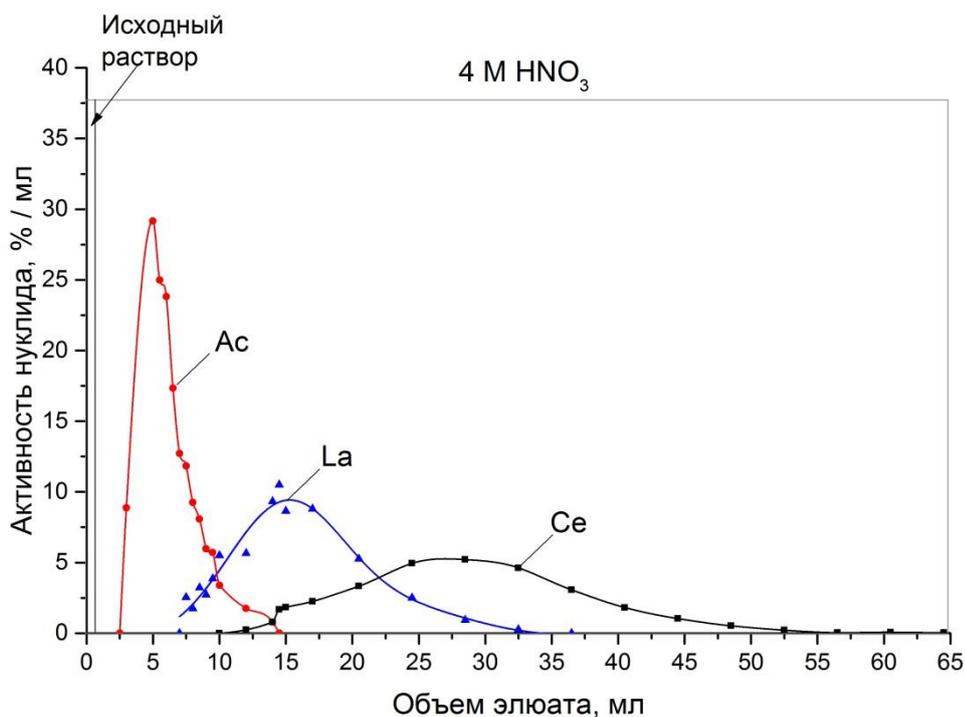


Рис. П7. Профиль элюирования Ac(III), La(III) и Ce(III) 4 M HNO₃ с колонки TRU Resin. Исходный раствор – десорбат 0,05 M HNO₃ с DGA Resin, $V_{\text{сорб}} = 0,8$ мл, $d = 4$ мм, $v = 0,20-0,25$ мл/мин.

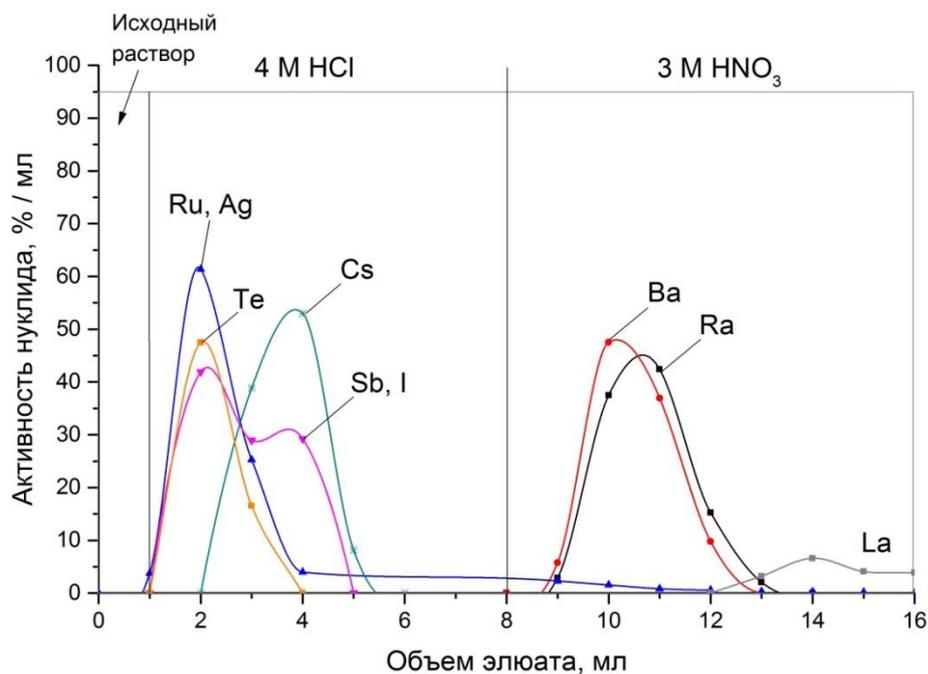


Рис. П8. Профиль элюирования радия и радионуклидных примесей с колонки Dowex 50x8. Исходный раствор – элюат DGA Resin в 0,1 M HCl, $V_{\text{сорб}} = 1,8$ мл, $\varnothing = 6$ мм, $v = 0,4-0,5$ мл/мин.

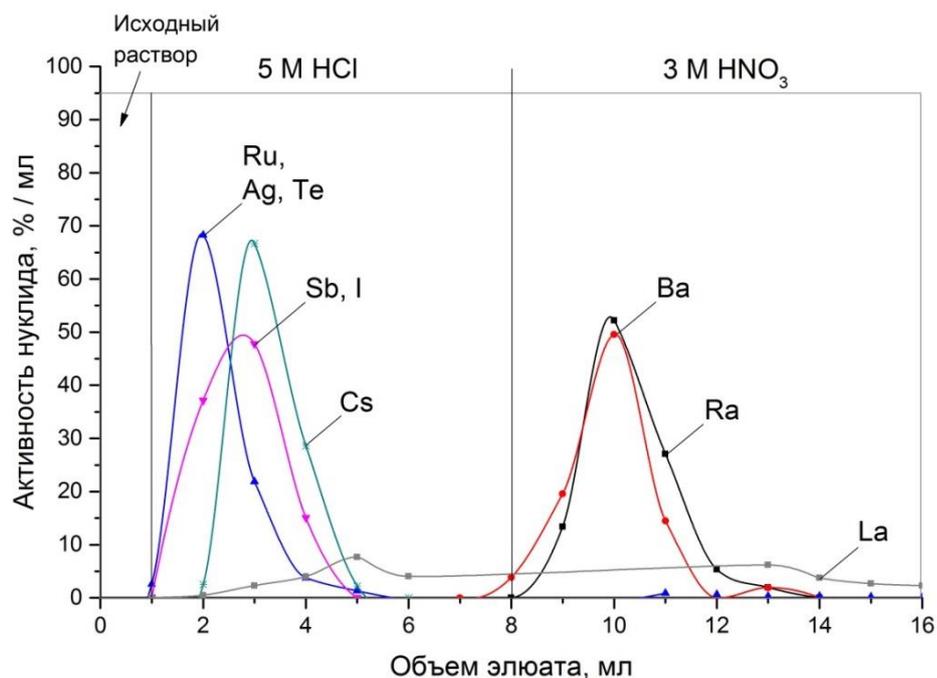


Рис. П9. Профиль элюирования радия и радионуклидных примесей с колонки Dowex 50x8. Исходный раствор – элюат DGA Resin в 0,1 М HCl, $V_{\text{сорб}} = 1,8$ мл, $d = 6$ мм, $v = 0,4-0,5$ мл/мин.

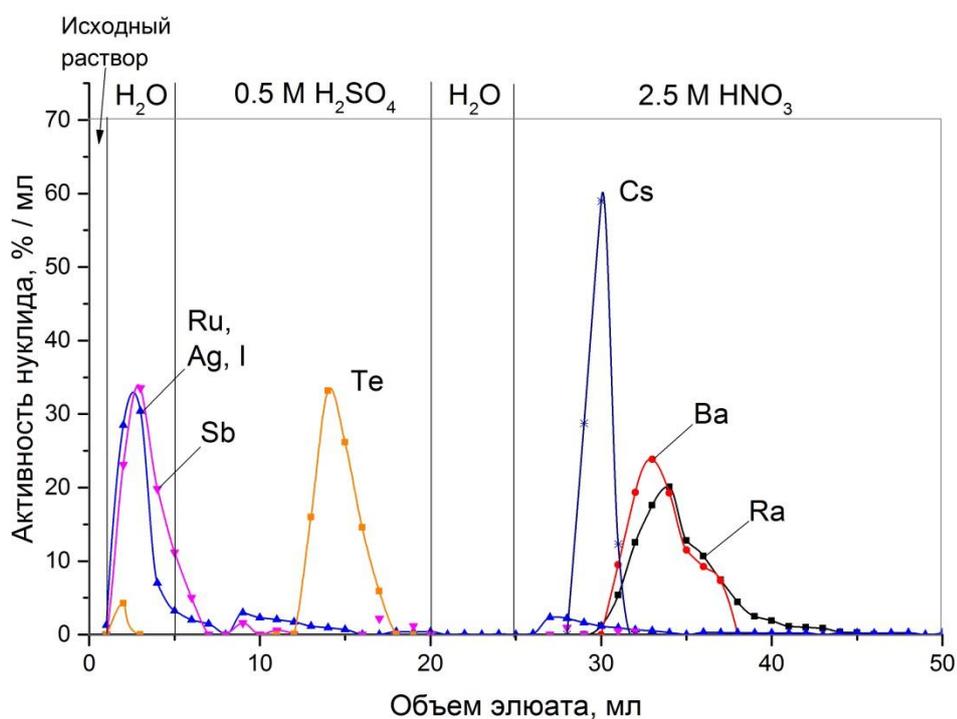


Рис. П10. Профиль элюирования радия и радионуклидных примесей с колонки Dowex 50x8. Исходный раствор – элюат DGA Resin в 0,1 М HCl, $V_{\text{сорб}} = 2,0$ мл, $d = 6$ мм, $v = 0,4-0,5$ мл/мин.

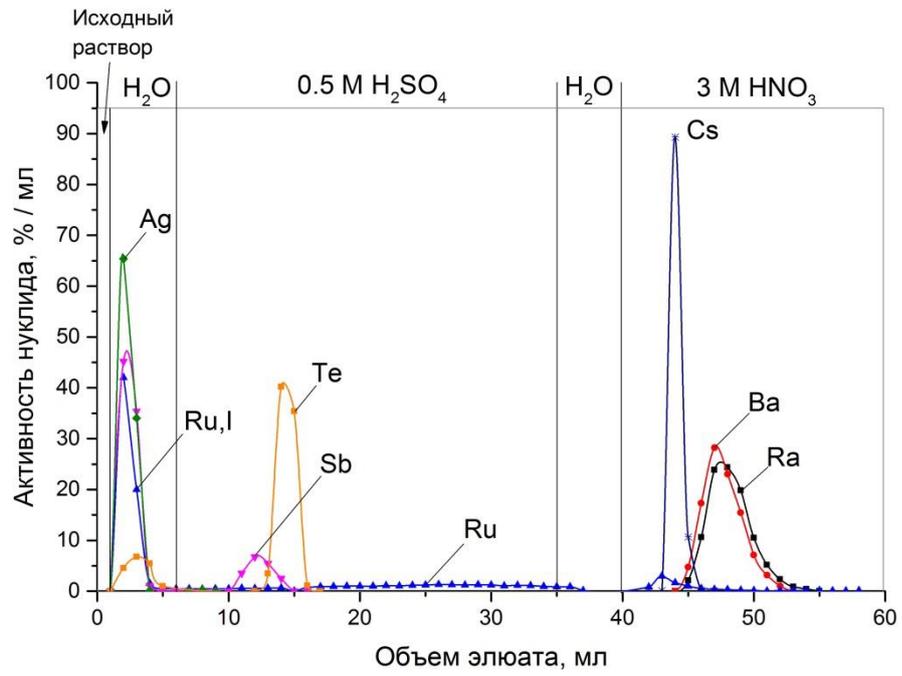


Рис. П11. Профиль элюирования радия и радионуклидных примесей с колонки Dowex 50x8. Исходный раствор – элюат DGA Resin в 0,1 М HCl, $V_{\text{сорб}} = 2,0$ мл, $d = 6$ мм, $v = 0,4-0,5$ мл/мин.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность своим научным руководителям и консультантам – Калмыкову Степану Николаевичу (МГУ имени М.В.Ломоносова), Ермолаеву Станиславу Викторовичу (ИЯИ РАН), Лапшиной Елене Владимировне (ИЯИ РАН) и Жуйкову Борису Леонидовичу (ИЯИ РАН).

Также автор чрезвычайно благодарен своим коллегам – Остапенко Валентине Сергеевне, Алиеву Рамизу Автандиловичу, Тоцкому Юрию Николаевичу, Данилову Сергею Сергеевичу, Дубовой Ольге Валерьевне и всем сотрудникам лаборатории Дозиметрии и радиоактивности окружающей среды кафедры радиохимии МГУ имени М.В.Ломоносова и Лаборатории радиоизотопного комплекса ИЯИ РАН за неоценимую помощь и поддержку.

Автор благодарит Афанасова Михаила Ивановича (МГУ имени М.В.Ломоносова), Бердоносца Сергея Серафимовича (МГУ имени М.В.Ломоносова) и Орлову Марину Алексеевну (МГУ имени М.В.Ломоносова) за ценные замечания и помощь в подготовке текста автореферата и диссертации.

Автор выражает Вам признательность за внимание, которое Вы уделили данной работе, и просит извинить за возможные ошибки и неточности.