



**Тезисы докладов встречи пользователей TrisKem International
«Использование экстракционной хроматографии в
радиохимическом анализе»**

г. Москва, 16 мая 2013 г.



Dear Participants,

I am very glad to welcome you to our Russian TrisKem International Users group meeting co-organized by Dr. Kamykov and the radiochemistry department of the Lomonosov University, Moscow.

This meeting is placed in the spirit of the series of seminars started and organized by prof. Betenkov and the Radiochemistry Department of the Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, in 2009 and continued by his successor prof. Voronina.

The development of methods based on extraction chromatography remains a very active scientific area. Fields showing an increasing number of publications based on extraction chromatography are amongst others the production of radionuclides for radiopharmaceutical use and rapid methods for the determination of radionuclides in environmental and decommissioning samples, with special focus on emergency situations. Topics of high social relevance and importance.

Its fast kinetics and high selectivity make extraction chromatography an ideal tool in these fields, as in many others. The wide choice of different selectivities available allows for choosing suitable separation materials according to laboratories separation problems, and for setting-up and optimizing separation schemes according to the laboratories needs. This variety also gives way to the possibility of multiple radionuclide analysis in one sample using stacked cartridges, vacuum assisted procedures allow obtaining results within several hours, thus allowing the laboratories to gain efficiency and turn-around time, parameters crucial when facing a large numbers of samples, as for example during emergency situations.

The aim of the meeting is assembling scientists interested in extraction chromatographic methods from various fields of application dealing with the separation and determination of radionuclides (environmental, bioassay, medical, waste treatment) and giving them the possibility to exchange about their experiences and challenges. It further allows us to better understand your needs and preoccupations and to be at your disposition for any potential questions.

The book of abstracts provides an overview of recently performed experiments and will be a good basis for discussions amongst the participants.

I would like to express my gratitude to Dr. Kalmykov, as chairman of the event, as well as his team for all the efforts made in preparing this assembly. I would further like to thank the chemistry chair of the Lomonosov University to host this meeting.

I would also like to thank all lecturers for their engagement and I wish all the participants enriching and fruitful conversations.

I hope that this meeting will come up to your expectations and will enhance our successful collaborations and discussions.

CEO Triskem International



Dr. Michaela Langer

Дорогие коллеги!

Мы рады приветствовать Вас на кафедре радиохимии химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова, которая стала местом проведения первой встречи пользователей компании «Трискем Интернациональ» в России. Для нас почетно быть партнерами «Трискем» - компании, которая является лидером в области разработки, производства и распространения экстракционно-хроматографических смол и соответствующих аксессуаров. Продукция компании "Трискем" нашла широкое применение в самых различных областях современной радиохимии и радиоаналитической химии, в том числе для исследования радиоактивности окружающей среды - для концентрирования и разделения как природных, так и техногенных радионуклидов, для исследования радионуклидного состава радиоактивных отходов, в области радиофармацевтической химии – для технологии выделения медицинских радионуклидов и производства изотопных генераторов. В нашей встрече пользователей продукции компании «Трискем» принимает участие около 75 специалистов из различных регионов страны, из ВУЗов, научных лабораторий, испытательных центров и частных компаний. Программа встречи включает ряд устных и постерных докладов пользователей и представителей компании «Трискем», и, что важно, неформальные обсуждения специалистами проблем, связанных с методами экстракционной хроматографии.

Искренне желаю успеха всем участникам встречи пользователей компании «Трискем Интернациональ»!

Заведующий кафедрой радиохимии
химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова,
профессор



С.Н. Калмыков

Программа мероприятия

10:00-10:20	Регистрация участников, кофе	
10:20-10:30	Открытие встречи, приветствия участникам.	
10:30-11:00	О.Б. Егоров ООО «Медвайо», г. Москва	Автоматизация экстракционно-хроматографических разделений
11:00-11:30	Р.А. Алиев, С.Н. Калмыков МГУ, г. Москва	Использование экстракционной хроматографии в радиофармацевтической химии и исследовании окружающей среды
11:30-11:50	Кофе, чай	
11:50-12:05	Ш. Хэппел Triskem Int, Франция	Application of extraction chromatographic resins for the rapid analysis of radionuclides in environmental and bio assay samples
12:05-12:25	Н.И. Родыгина, Р.А. Алиев ИФХЭ РАН и МГУ, г. Москва	Сравнительный анализ методик определения Sr в природных и технологических объектах
12:25-12:45	А.Н. Васильев МГУ, г. Москва	Выделение актиния и радия из облученных ториевых мишеней
12:45-13:00	А.И. Ермаков НПО «Радон»	Разработка и апробация метода концентрирования и разделения Sr и Pu(IV) с использованием экстракционной хроматографии на Sr Resin
12:50-14:00	Обед	
14:00-14:20	Ш. Хэппел Triskem Int, Франция	Use of extraction chromatographic resins for the analysis of Am and Pu, and Sr in large soil samples
14:20-14:40	Н.В. Аксенов ОИЯИ, г. Дубна	Использование экстракционно-хроматографических смол для выделения и изучения свойств трансактинидных элементов
14:40-15:00	А.В. Воронина УрФУ, г. Екатеринбург	Применение экстракционно-хроматографических смол компании трискем для выделения Sr-90 и Pb-210 из проб почвы и воды
15:00-15:20	А.Е. Гуляев ЗАО «Циклотрон», г. Обнинск	Выделение Y-88 из облученной промышленной мишени методом экстракционной хроматографии»
15:20-15:40	Кофе, чай	
15:40-16:00	В.В. Шаповалов, Д.А. Подсобляев ГНЦ РФ ФЭИ	Применение экстракционной хроматографии в радиохимических технологиях выделения Sr-89, Sr-90, Y-90, Nb-85, Sr-82
16:00-16:20	Д.В. Философов ОИЯИ, г. Дубна	Сорбция щелочноземельных и редкоземельных элементов на Sr-смоле в растворах минеральных кислот
16:20-16:40	В.С. Остапенко МГУ, г. Москва	Применение экстракционно-хроматографических сорбентов для разделения актинидов и редкоземельных элементов
16:40-17:00	Ш. Хэппел Triskem Int, Франция	Новинки компании Трискем (Смола Cs, Cl, Cu)
17:00-19:00	Постеры, фуршет, презентации Triskem Int.	

Application of extraction chromatographic resins for the rapid analysis of radionuclides in environmental and bio assay samples

S. Happel, A. Bombard
TrisKem International, Bruz, France

Rapid methods for the determination of radionuclides in various matrices are of high importance in case of emergency situations. Further to their application in these cases rapid methods can also be of great advantage for laboratories routine analysis programs as they allow increasing sample throughput and thus allowing the laboratories gaining in efficiency. In both cases, emergency situations and routine analysis, it is crucial to obtain accurate and reliable results. The quality of the results depends on an efficient solubilisation of the radionuclides of interest from the sample matrix as well as on a clean separation of the analytes from sample matrix and other analytes. Further an appropriate preparation of the test samples prior to the measurement is of great importance.

An overview over some recent publications on the use of rapid methods for the determination of actinides, Sr-89/90 and radium from various matrices is given.

Сравнительный анализ методик определения стронция-90 в природных и технологических объектах

Р.А. Алиев^{1,2}, Н.И. Родыгина¹, Е.В. Захарова¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А. Е. Фрумкина РАН, г.Москва

²МГУ имени М. В. Ломносова, г.Москва

E-mail: ramiz.aliev@gmail.com

Стронций-90 является одним из наиболее опасных радионуклидов, поскольку образуется с высоким выходом при делении урана и плутония, имеет период полураспада соизмеримый с продолжительностью жизни человека, а также легко образует растворимые формы в природных водах.

Проведено сравнение двух методик определения стронция-90 в природных и техногенно загрязненных водах. Первая из методик основана на осаждении дочернего иттрия-90 и измерении его радиоактивности методом черенковского счета. Другая – на экстракционно-хроматографическом выделении стронция на сорбенте Sr Resin (Triskem) с жидкостно-сцинтилляционным вариантом окончания анализа. Для изучения возможного влияния таких радионуклидов, как ^{137}Cs и ^{60}Co провели ряд модельных экспериментов с использованием гамма-излучающей метки ^{85}Sr . Показано, что осадительная методика не обеспечивает полноты отделения от других радионуклидов, необходимой для анализа техногенно загрязненных вод. Кроме того, она требует значительно большего времени (10 дней) анализа, так как включает стадию отделения и накопления иттрия-90. Также в работе исследовано влияние ^{137}Cs , ^{60}Co и ^{85}Sr на определение ^{90}Sr методом ЖС и черенковского счета.

Выделение актиния и радия из облученных ториевых мишеней

А.Н.Васильев¹, С.Н. Калмыков¹, Р.А. Алиев¹, В.С. Остапенко¹,

Е.В. Лапшина², С.В. Ермолаев², Б.Л. Жуйков²

¹МГУ имени М.В. Ломоносова, г.Москва

²Институт Ядерных Исследований РАН, г. Троицк

Среди множества α -излучающих радионуклидов лишь немногие обладают свойствами, которые позволяют использовать их в ядерной медицине (подходящий период полураспада, возможность получения необходимой для медицины радионуклидной чистоты и доступность данного α -излучателя). Перспективными для использования в ядерной медицине с точки зрения перечисленных выше параметров являются ^{225}Ac , ^{223}Ra и полученные из них посредством генераторов ^{213}Bi и ^{211}Pb соответственно. ^{225}Ac и ^{223}Ra могут быть получены из облученного протонами средних энергий (60-200 МэВ) природного тория. При облучении образуется множество осколков деления и продуктов активации ^{232}Th . Целью данной работы явилось получение чистых актиниевой и радиевой фракций с использованием различных экстракционно-хроматографических сорбентов фирмы Triskem.

Для выделения актиния из растворенной в смеси соляной и азотной кислот ториевой мишени необходимо быстро и эффективно отделить макроколичества тория. Для этого использовали экстракцию трибутилфосфатом (ТБФ) и раствором три-*n*-октилфосфиноксида (ТОФО) в толуоле [1]. Степень экстракции тория превышала 99%, но остаток его в водной фазе существенно затруднял дальнейшее выделение актиния. Для удаления следов тория использовали сильноосновной анионит AG-1x8 и селективный сорбент TEVA (сорбент на основе Aliquat 336, Triskem). Контроль концентрацией тория осуществляли посредством спектрометра (ISP-AES).

В органической фазе (ТБФ в толуоле 1:1) ^{223}Ra накапливается в результате распада ^{227}Th ($T_{1/2} = 18,7$ сут), при этом его активность достигает максимума через 21 день после экстракции. Определены коэффициенты реэкстракции Th, Ra, Pa, Zr и продуктов их распада водными растворами азотной и соляной кислот в широком диапазоне концентраций. Обнаружено, что при оптимальных условиях (8 М HCl) количественно реэкстрагируется Ra, Pb, частично Ru (38%) и Th (4%) (раствор I).

Для разделения радионуклидов, находящихся в водной фазе после экстракции в микроколичествах, были использованы экстракционно-хроматографические методы. ^{225}Ac количественно сорбируется на DGA (сорбент на основе N,N,N',N'-тетра-*n*-октилдигликоламида, Triskem) из 6 М азотной кислоты. В этих условиях не сорбируются Ra, Cs, Ba, La, Sb, Te, и Cd (раствор II). Десорбция проводилась 0,01М раствором HNO₃. На второй колонке с TRU (на основе смеси производного оксида карбамоил-метилфосфиноксида (КМФО) и ТБФ, Triskem) актиний очищался от церия и лантана, проводя элюирование 3М HNO₃.

Получены растворы I и II содержащие радий, который сорбируется из 5 М HCl на катионообменных колонках AG 50x8 и десорбируется 3 М HNO₃. При этом радий отделяется от материнского ^{227}Th , который остается на колонке, и от Cs, Pb, Sb, Cd и Te, поскольку они не сорбируются в этих условиях и выходят с первыми порциями элюата. От Ba и La радий доочищают на Sr-Resin (сорбент на основе 4,4'(5')-дитретбутилциклогексано-18-краун-6, Triskem), при этом первые два поглощаются сорбентом, а радий проходит.

Таким образом, используя методы жидкостной экстракции и колоночной элюентной хроматографии, удается эффективно выделить ^{225}Ac и ^{223}Ra из облученной протонами ториевой мишени.

1. B.L. Zhuikov, S.N. Kalmykov, R.A. Aliev, S.V. Ermolaev, V.M. Kokhanyuk, V.M. Kokhanyuk, I.G. Tananaev and B.F. Myasoedov, A method of producing actinium-225 and radium isotopes and targets for its implementation (Options). Patent № 2373589, Russian Federation, 2009.

Use of extraction chromatographic resins for the analysis of Am and Pu, and Sr in large soil samples

S. Happel, A. Bombard
TrisKem International, Bruz, France

Regular bodies, in particular in Europe, demand obtaining lower and lower detection limits (DL) especially for the determination of actinides in soil samples. German laboratories for example are requested to obtain detection limits as low as 10 mBq/kg dry matter for Am and Pu Isotopes within the IMIS surveillance program and even lower detection limits for radioecological studies. Requested detection limits can only be met by increasing the size of the analyzed samples to up to 30g, 50g or even 100g of dry matter while obtaining high chemical yields and alpha spectra with sufficiently high peak resolution. Large sample sizes like these represent a significant challenge for radiochemical separation methods, with respect to elimination of matrix elements as well as with respect to removing potential interferences.

An overview over some recent publications on the development of methods for the analysis of Am, Pu and Sr in large soil samples is given.

Использование экстракционно-хроматографических смол для выделения и изучения свойств трансактинидных элементов

Аксенов Н.В.

Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова, ОИЯИ, Дубна

E-mail: nikolay.aksenov@jinr.ru

Метод экстракционной хроматографии позволяет проводить выделение из сложной смеси продуктов ядерных реакций и изучение свойств трансактинидных элементов. Открытие относительно долгоживущих изотопов Rf и Db предоставляет новые возможности для изучения химических свойств этих труднодоступных элементов. Изотоп ^{268}Db ($T_{1/2} = 28$ ч) получали облучая мишени из ^{243}Am (99,9%) ионами ^{48}Ca с энергией 247 МэВ на ускорителе У400 (ЛЯР ОИЯИ). Продукты ядерных реакций вбивались в медный сборник установленный на задней стенке газонаполненного сепаратора. Медный сборник растворяли в соляной кислоте с добавлением перекиси водорода и проводили радиохимический анализ используя результаты исследований сорбции радиоизотопов Zr, Hf и Nb, Ta на экстракционной смоле UTEVA (Eichrom) в растворах HF, HNO₃ и HCl. С учетом предварительной сепарации фактор разделения элементов 5 группы и актинидов оценен $\geq 1 \cdot 10^8$. Эффективность выделения фракции Db составила 60 – 80 %. Экстракция элементов в 2 – 5.5 М HCl происходит в последовательности Nb > Ta > Db в соответствии с уменьшением стабильности хлоридных комплексов. Приводятся детали радиохимического разделения продуктов ядерных реакций и результаты измерений.

Применение экстракционно-хроматографических смол компании Трискем для выделения Sr-90 и Pb-210 из проб почвы и воды

Воронина А.В., Семенищев В.С., Недобух Т.А., Палига А.Г.

Уральский федеральный университет им. первого Президента России

Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Естественная миграция природных радионуклидов и техногенное рассеяние природных и искусственных радионуклидов вследствие штатной деятельности предприятий ядерного топливного и радиационных аварий, деятельности предприятий металлургической, химической и горнодобывающей отраслей промышленности, традиционно не относящихся к радиационноопасным, приводят к попаданию радионуклидов в природные воды и почву. Определение естественных и искусственных радионуклидов в объектах окружающей среды является неотъемлемой частью радиоэкологического мониторинга. При проведении мониторинга возникает необходимость не только оценки общей альфа- и бета-активности объекта, но и определения активности отдельных радионуклидов.

При анализе пресных вод и почв с малыми содержаниями свинца и стронция основной задачей становится решение проблемы концентрирования, а для растворов с высоким солесодержанием и сложным составом - выделение интересующего нас радионуклида в присутствии высокой концентрации элементов аналогов или очистка от основной массы примесей.

Кафедра радиохимии и прикладной экологии УрФУ с 2009 года сотрудничает с фирмой TrisKem International (Франция) и занимается апробацией и научным сопровождением освоения экстракционно-хроматографических методов выделения радионуклидов из проб воды и почвы. Нами освоены и проведена проверка методов выделения урана, радия, тория, стронция и свинца, проведено сравнение с методиками радиохимического анализа, соответствующими техническим условиям в России.

Для определения стронция и свинца в природных водах и почвах были использованы методики радиохимического анализа, разработанные компанией Eichrom Technologies Inc. Предлагаемые методики позволяют определять Sr-90 и Sr-89 в пробах питьевой, минеральной, грунтовой, морской воды, мочи и почв, осадков, ила и других проб с высоким содержанием матрицы. Пробоподготовка зависит от типа пробы.

Выделение стронция и свинца из водных проб и проб после выщелачивания из почвы осуществляли с использованием смолы SR, производства компании TrisKem Int. В качестве экстрагента в смоле SR используется краун-эфир (4,4'(5')-ди-т-бутилциклогексано-18-краун-6), разбавленный октанолом (рис. 1). Размер полости от 2,6 до 3,2Å (Ø Sr²⁺ = 2,24 Å) (1).

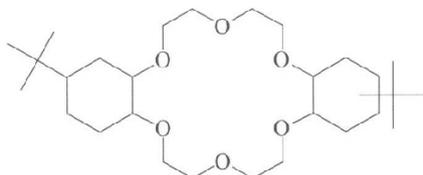
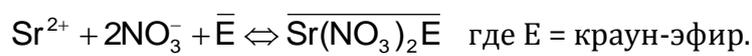


Рис.1. 4,4'(5')-ди-т-бутилциклогексано-18-краун-6 (2).

Концентрация краун-эфира в смоле – 1М. Экспериментально определенная емкость смолы SR составляет 8мг Sr/мл смолы (2). Предполагаемое уравнение процесса экстракции:



При определении Sr-90 в природных водах для концентрирования стронция использовали соосаждение с фосфатом кальция. На стадии пробоподготовки химический выход Sr-90 составил $(96\pm 5)\%$. Погрешность рассчитывали для доверительной вероятности 0,95. Измерение скорости счета Sr-90 проводили на альфа-бета-радиометре УМФ-2000 после достижения равновесия в паре Sr-90 – Y-90. Определение скорости счета Y-90 проводили сразу по окончании эксперимента с использованием в качестве фильтра алюминиевой пластинки толщиной 1 мм.

Для определения химического выхода стронция на стадии выделения на смоле SR, в 10 мл 8М раствора HNO_3 вносили метку Sr-90 и 1 мг стабильного стронция (для уменьшения потерь Sr-90). Полученный раствор пропускали через предварительно кондиционированную колонку со смолой SR, а затем промыли колонку 5 мл 8М раствора HNO_3 ; фракции собрали вместе. Десорбцию стронция осуществляли 5 мл 0,05М раствора HNO_3 .

Результаты экспериментов показали, что при операции выделения Sr-90 на смоле SR химический выход стронция в элюат составил $(95\pm 6)\%$. С учетом химического выхода стронция на стадии пробоподготовки, суммарный химический выход Sr-90 в конечную пробу составил $(91\pm 9)\%$. Было показано, что на стадии выделения стронция на смоле SR происходит количественное разделение Sr-90 и Y-90 (рис. 1), выход Y-90 в элюат не превышает 10%.

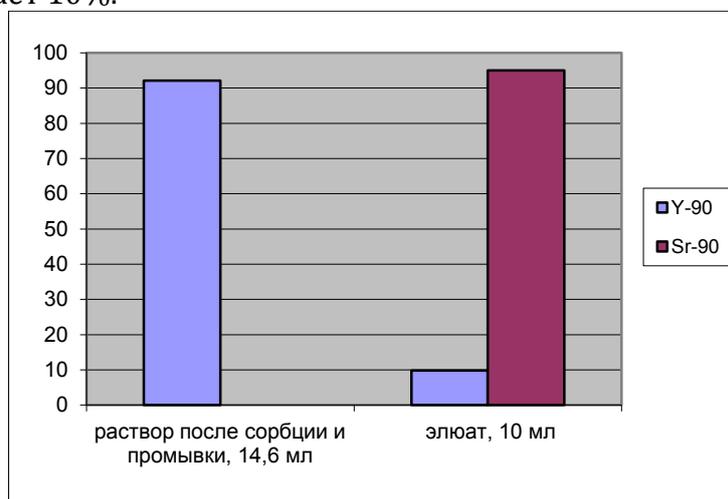


Рис.2. Распределение Sr-90 и Y-90 по фракциям

Для апробации методики радиохимического анализа проб почвы на радионуклиды стронция были имитированы растворы после выщелачивания. Два модельных раствора объемом по 26 мл содержали 8 моль/л HNO_3 , 3 мг стабильного Sr, 30 мг Ca, 1,5 мг Y и 1,5 мг Fe, а также метку Sr-90. При проведении операции выделения Sr-90 на смоле SR химический выход стронция в присутствии железа и кальция в элюат составил $(99,5\pm 1,4)\%$.

Апробированные методики радиохимического анализа были использованы для определения удельной активности Sr-90 в техногенно-загрязненных объектах окружающей среды: пробах воды из реки Теча, песка с берега реки Теча и проб донных отложений из пруда-охладителя Чернобыльской АЭС. При проведении анализа воды из реки Теча предварительное концентрирование стронция осуществляли также путем соосаждения с фосфатом кальция. При проведении анализа донных отложений из пруда-охладителя ЧАЭС и песка с берега реки Теча пробу кипятили в 10 мл азотной кислоты, упаривали полученный раствор досуха и добавляли 10 мл 8М раствора HNO_3 , после чего выделяли Sr-90 на смоле SR. С учетом ранее определенного химического выхода стронция удельная активность воды реки Теча по стронцию составила $(1,4\pm 0,3)$

Бк/л, донных отложений пруда-охладителя ЧАЭС ($2,9 \pm 0,7$) и ($4,2 \pm 0,9$) кБк/кг, пробы песка с берега реки Теча – (155 ± 38) Бк/кг.

При определении свинца в природных водных пробах для сравнения методик использовали «Методику выполнения измерений объемной активности полония-210 (^{210}Po) и свинца-210 (^{210}Pb) в природных водах альфа- бета- радиометрическим методом с радиохимической подготовкой» (МВИ НСАМ №396-ЯФ; Свидетельство об аттестации МВИ № 49090.3Н618, разработанную Лабораторией изотопных методов анализа ВИМС, г. Москва) [3] и методику определения свинца-210 и полония-210 в воде, предложенную компанией TrisKem International. Обе методики радиохимического анализа предназначены для определения ^{210}Pb и ^{210}Po в водных пробах, являются методиками радиохимического анализа, включающими стадии концентрирования определяемых радионуклидов из водных проб, выделения и/или разделения радионуклидов ^{210}Pb и ^{210}Po , приготовления образцов и последующем их измерении. Радиохимическая подготовка проб включает в себя стадию концентрирования путём соосаждения радионуклидов с гидроксидом железа, которая в обеих методиках осуществляется в сравнимых условиях. Отделение свинца и полония предусмотрено только в методике, рекомендованной TrisKem International. В дальнейшем экспериментально изучено поведение свинца на стадии концентрирования с гидроксидом железа и на стадии отделения свинца и полония. В качестве метода, позволяющего следить за поведением свинца, использовали рентгенофлуоресцентный метод.

В качестве исследуемых растворов использовали пробы водопроводной воды (пробы 1,3,4) и пробу минеральной воды (проба 2), характеристики которых приведены в табл. 1. Стабильный носитель свинца вводили в виде раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией 5 г/л. Исходный объем пробы на анализ во всех случаях составлял - 500 см³. Масса свинца в пробе – 10 мг. На каждой изученной стадии процесса определяли концентрацию и постадийный выход свинца.

Таблица 1 - Состав анализируемой воды

Проба 1,3,4	Жесткость общая, моль/м ³	≤ 7,0
	SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³	≤ 500
	Cl ⁻ , мг/дм ³	≤ 350
Проба 2	Минерализация, г/дм ³	1,5-4,0
	Na ⁺ +K ⁺ , мг/дм ³	500-800
	Mg ²⁺ , мг/дм ³	≤ 25
	Ca ²⁺ , мг/дм ³	≤ 50
	SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³	≤ 25
	Cl ⁻ , мг/дм ³	500-1000

Анализ полученных результатов показал, что различное солесодержание исходной пробы не влияет на эффективность концентрирования свинца соосаждением с гидроксидом железа, выход составил (93 ± 12)%.

Выход при сорбции свинца на смоле SR составил ($98,2 \pm 1,2$)%. Десорбцию Pb со смолы, в соответствии с рекомендациями, проводили различными элюентами. Степени десорбции свинца приведены в табл. 2. Лучшие результаты по десорбции получены при использовании в качестве элюентов растворов цитрата аммония и лимонной кислоты, тогда как применение рекомендованной в методике соляной кислоты обеспечивает выход свинца меньше, чем на 45%.

Таблица 2 - Десорбция свинца со смолы SR

	Элюент	мрб, мг	Степень десорбции Pb, %
Проба 1	10 мл 6М HCl	3,8	42,5
Проба 2	10 мл 0,05М Цитрат аммония	8,276	80,3
Проба 3	10 мл 0,1М Лимонная кислота	7,837	91,1
Проба 4	10 мл 0,05М Цитрат аммония	8,748	93,6
Среднее по пробам 2-4			88±18

В методике, рекомендованной TrisKem International, образец, предназначенный для определения радионуклидов свинца, представляет собой осадок сульфата свинца. Для приготовления образца для измерения в элюат, содержащий свинец, добавляли 4 мл концентрированной серной кислоты, дали раствору остыть 10-15 минут. После образования осадка его отфильтровывали, промывали 10 мл воды, высушивали и определяли массу осадка. Для одной из проб (3) определили степень осаждения сульфата свинца: по анализу фильтрата она составила – 91 %, по массе осадка сульфата свинца – 99%.

Сравнение методик можно проводить по различным основаниям: чувствительности, трудоемкости, метрологическим характеристикам. Нами в качестве основного параметра сравнения выбран выход целевого компонента по методике, который характеризует эффективность стадий концентрирования и выделения. Обе сравниваемые методики определения свинца МВИ № 49090.3Н61, ВИМС и методика, предложенная TrisKem International, имеют сравнимые значения выходов: (85±13) и (83±11)% соответственно.

Таким образом, апробированы методики радиохимического анализа природных вод и почвы на радионуклиды стронция и свинца. Показана высокая эффективность применения смолы SR для выделения: химический выход стронция при анализе природных вод составил (95±6)%, при выделении из растворов, моделирующих растворы выщелачивания из почвы, (99,5±1,4)%. Химический выход Sr-90 по методике радиохимического анализа составил (91±9)%, свинца (83±11)%. Апробированные методики радиохимического анализа использованы для определения удельной активности Sr-90 в техногенно-загрязненных объектах окружающей среды: пробах воды из реки Теча, песка с берега реки Теча и проб донных отложений из пруда-охладителя Чернобыльской АЭС.

Литература

1. Bricout Stéphanie, CEA-Saclay, DCE-S/UGSP/SPRSE/94-291/SB (1994); Eichrom Referenz BS194.
2. Horwitz P., Chiarizia R., Dietz M., *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **10** (2), pp. 310 (1992); Eichrom Referenz HP292.
3. «Методика выполнения измерений объемной активности полония-210 (^{210}Po) и свинца-210 (^{210}Pb) в природных водах альфа- бета- радиометрическим методом с радиохимической подготовкой». МВИ НСАМ №396-ЯФ; Свидетельство об аттестации МВИ № 49090.3Н618. г. Москва.

Выделение Y-88 из облучённой промышленной мишени методом экстракционной хроматографии

А.Е. Гуляев, А. Н. Мамонов, А.А. Разбаш

Закрытое акционерное общество «Циклотрон» (ЗАО «Циклотрон»), г. Обнинск

E-mail: cyclotron40@gmail.com

Радионуклид иттрий-88 широко применяется при изготовлении источников для калибровки радиометрической аппаратуры, в ядерной медицине для оценки распределения и дозовых нагрузок при терапии с использованием иттрия-90, а также в различных научных исследованиях.

Иттрий-88 образуется при облучении мишени из природного стронция протонами, ускоренными на циклотроне. Существуют способы выделения ^{88}Y из растворов облучённого стронция, основанные на сосаждении и жидкостной экстракции. Целью данной работы была проверка возможности использования метода экстракционной хроматографии для выделения иттрия-88 из раствора облучённой промышленной мишени.

В экспериментах использовали сорбент DGA Resin производства «Triskem International SAS». Изучение процессов сорбции и десорбции иттрия проводили методом радиоактивных индикаторов. Концентрацию примесей определяли на атомно-абсорбционном спектрометре SOLAAR-969 с пламенной атомизацией.

На основании исследований, проведённых на имитационных растворах, была разработана новая методика выделения радионуклида ^{88}Y из облучённой на циклотроне стронциевой мишени. Методика опробована на реальной промышленной мишени. Технологический выход ^{88}Y составил более 99% при высокой химической и радионуклидной чистоте препарата.

**Применение экстракционной хроматографии в радиохимических технологиях
выделения Sr-89, Sr-90, Y-90, Nb-85, Sr-82**

Шаповалов В.В., Подсобляев Д.А.

В докладе рассмотрен опыт применения смол Sr Resin и RE Resin в радиохимических технологиях выделения Sr-89, Sr-90, Y-90, Nb-85, Sr-82. (По материалам опубликованных работ).

Сорбция щелочноземельных и редкоземельных элементов на Sr-смоле в растворах минеральных кислот

Философов Д.В.¹, Лебедев Н.А.¹, Радченко В.И.², Рахимов А.В.^{1,3}

¹Объединенный Институт Ядерных Исследований, г. Дубна, Россия

³Институт ядерной химии, Университет Майнц, г. Майнц, Германия

²Институт Ядерной Физики АН РУз, г. Ташкент, Узбекистан

Изучена сорбция Y, Sr, Ra, Ba, Ac и радиолантаноидов на сорбенте Sr-смола (100-150 мкм, «Triskem International»), содержащей краунэфиры, в растворах азотной (HNO₃), соляной (HCl), хлорной (HClO₄), бромистоводородной (HBr) а также гексафторофосфорной (HPF₆) кислот.

Использованные в работе радиоактивные индикаторы ⁸⁸Y, ¹³⁹Ce, ¹⁴³Pm, ¹⁴⁹Eu, ¹⁵¹Gd, ¹⁶⁸Tm, ¹⁶⁹Yb, ¹⁷³Lu получали на Фазотроне Лаборатории Ядерных Проблем (ЛЯП), Объединенного Института Ядерных Исследований (ОИЯИ) при облучении тантала протонами с энергией 650 МэВ [1]. Радионуклиды ⁸⁵Sr, ¹³³Ba и ²²⁵Ac получали по реакциям глубокого расщепления при облучении тория протонами с энергией 300 МэВ [2]. ²²³Ra получали по генераторной схеме из ²²⁷Ac.

Очень интересным является обнаружение сильной сорбции Sr, Ra, Ba на Sr-смоле в растворах более сильных хлорной и гексафторофосфорной кислот. В растворах гексафторофосфорной кислоты коэффициенты распределения Sr, Ra, Ba на порядок больше чем в азотной кислоте, при этом сильнее сорбируется барий.

В растворах хлорной кислоты также наблюдается значительная сорбция Sr, Ra, Ba на Sr-смоле. При низких концентрациях HClO₄ барий сорбируется сильнее стронция, а при высоких – наоборот. В 9 М хлорной кислоте коэффициент распределения на Sr-смоле для Ba равен 224 а для Ra – 8, что создает хорошие условия для их разделения.

Нами обнаружено, что во всем диапазоне концентраций растворов азотной, соляной и бромистоводородной кислот коэффициенты распределения Ac и радиолантаноидов на Sr-смоле невелики (меньше 10). Также очень интересным является обнаружение сильной сорбции Ac и радиолантаноидов на Sr-смоле в растворах более сильных хлорной и гексафторофосфорной кислот. В растворах гексафторофосфорной кислоты зависимость коэффициентов распределения Ac и радиолантаноидов от ее концентрации отображается двугорбой кривой с максимумами при концентрациях 0,05 М и 2,5 М. Сильнее сорбируются катионы с большим радиусом. Только в концентрированных растворах хлорной кислоты наблюдается значительная сорбция Ac и легких лантаноидов на Sr-смоле. Сильнее сорбируются катионы с большим радиусом. При концентрации хлорной кислоты 7,7 М коэффициент распределения на Sr-смоле для Ac равен 48,0, для Ce - 5,6 а для Pm – 2,0.

На основании полученных данных проведены хроматографические разделения Sr, Ra, Ba, отдельно, а также лантаноидов и Ac в системе Sr - смола – растворы HClO₄.

Литература

1. Лебедев. Н.А. Получение радиоактивных препаратов редкоземельных элементов и источников излучения для ядерноспектроскопических исследований. Дис. на соискание ученой степени кандидата химических наук. Дубна, 1973, 156 с.
2. Д.В. Философов, Г.А. Божиков, Д.В. Караиванов, Н. А. Лебедев, Ю.В. Норсеев, А.В. Рахимов, И.И. Садыков. Получение радионуклидов из Th-мишеней, облученных протонами энергией 300 МэВ. Радиохимия, 2013 (принято к печати).

Авторы выражают благодарность А.Ю. Даниловой и Я.Ю. Даниловой за помощь в проведении экспериментов.

Применение экстракционно - хроматографических сорбентов для разделения актинидов и редкоземельных элементов

В.С. Остапенко¹, А.Н. Васильев¹, С.Н. Калмыков¹, Р.А. Алиев¹,
Е.В.Лапшина², С.В.Ермолаев²

¹ МГУ имени М.В.Ломоносова, г.Москва

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт ядерных исследований РАН, г.Троицк

E-mail: ostapenkochem@gmail.com

Короткоживущие α -излучатели эффективны для терапии раковых заболеваний и находят все более широкое применение. Один из них – ^{225}Ac . Он может быть получен облучением природного тория протонами средних энергий (60-200 МэВ). Одновременно образуются продукты реакций скалывания и деления тория. В данной работе изучали возможность получения чистой актиниевой фракции с использованием различных экстракционно-хроматографических сорбентов фирмы Eichrom (соль четвертичного амина (TEVA), N,N,N,N'-тетра-*n*-октилдигликоламид (DGA), диалкилфосфорная кислота (Ln Resin), октилфенил-N,N-ди-изобутилкарбомаил фосфин оксид (TRU Resin)).

Облученный торий растворяли в смеси соляной и азотной кислот, затем экстрагировали трибутилфосфатом (ТБФ) и раствором три-*n*-октилфосфиноксида (ТОФО) в толуоле [1]. Хотя степень экстракции тория превышала 99%, его остаток в водной фазе существенно затруднял дальнейшее выделение ^{225}Ac . Поэтому для удаления следов тория использовали хроматографические смолы: сильноосновной анионит AG-1x8 (сополимер стирола и дивинилбензола) и селективный сорбент TEVA. Полученные значения сорбционной емкости близки к указанным в литературе [2] (70 и 10 мг/г сорбента для TEVA и AG-1x8, соответственно, жидкая фаза - 6 М HNO_3). Таким образом, TEVA является более перспективным сорбентом для удаления тория в данных условиях.

Для получения актиниевой фракции испытывали экстракционно-хроматографические сорбенты DGA, Ln Resin и TRU Resin в условиях, рекомендованных производителем. Наиболее чистый продукт может быть получен, если сначала мы сорбируем актиний на колонке, отделяем от примесей промывкой, а затем смываем с колонки, причем труднее всего отделить актиний от лантанидов. Определили, что по степени удерживания актиния сорбенты можно расположить в ряд: DGA > Ln Resin > TRU Resin, а по степени разделения актиния от лантанидов: TRU Resin > DGA > Ln Resin. Показано, что одной стадии хроматографической очистки недостаточно: актиниевая фракция была загрязнена либо радиоизотопами La, Ce, Nd (DGA, Ln Resin), либо Ru, Zr и Nb (TRU Resin). Наиболее чистый продукт получили, использовав комбинацию двух сорбентов. На первом этапе - сорбция Ac на DGA из 6 М HNO_3 , последующая десорбция из 0,01 М HNO_3 ; на втором – отделение Ac от лантанидов на TRU Resin в среде 3 М HNO_3 .

Литература

1. Б.Л. Жуйков, С.Н. Калмыков, С.В. Ермолаев, Р.А. Алиев, В.М. Коханюк, В.М. Матушко, И.Г. Тананаев, Б.Ф. Мясоедов. Получение актиния-225 и радия-223 при облучении тория ускоренными протонами. Радиохимия, 2011, Т. 53, №1, С. 66-72.
2. Horwitz E. P., Dietz M. L., Chiarizia R., Diamond H., Maxwell S. L., III, and Nelson M. R. // Anal. Chim. Acta 1995, Vol. 310, pp. 63-78.

News TrisKem International
S. Happel
TrisKem International, Bruz, France

An update is presented on some newer developments at TrisKem International, including news about the CL resin, CU resin, the Cs resin (Cs concentration) and some examples of on-going developments.

Выделение радиоизотопов цезия из природных проб и отходов: использование органико-неорганических композитных сорбентов AMP-PAN, KNiFC-PAN

A. Bombard¹, S. Happel¹, F. Sebesta²

¹ *TrisKem International, Пенн, Франция*

² *CVUT, Прага, Чехия*

Композитные сорбенты молибдофосфат аммония – полиакрилонитрил (AMP-PAN) гексацианоферрат(II) никеля-калия – полиакрилонитрил (KNiFC-PAN) были успешно использованы для концентрирования/удаления радиоизотопов цезия из больших объемов природных проб или образцов радиоактивных отходов. Помимо прочих достоинств, внедрение мелких осадков AMP и KNiFC в сорбент PAN позволяет контролировать размер гранул, пористость, гидрофильность, сшивку и процент внедряемого AMP/KNiFC, что облегчает использование сорбента в хроматографии и в то же время сохраняет все свойства AMP и KNiFC, такие как быстрая кинетика сорбции Cs и высокая емкость по Cs. В данном стенде представлены результаты, полученные для различных природных проб и радиоактивных отходов.

Применение колонок со смешанным слоем для удаления йода из жидких радиоактивных отходов

C. Decamp¹, S. Happel²

¹ *Институт Радиоэлементов (IRE), Fleurus, Бельгия,*

² *TrisKem International, г. Брю, Франция,*

E-mail: Caroline.Decamp@ire.eu , shappel@triskem.fr

Национальный Институт Радиоэлементов (IRE, Бельгия) производит радионуклиды для ядерной медицины. Главным образом, он производит продукты деления ⁹⁹Mo и ¹³¹I путем облучения урановых мишеней в исследовательских реакторах с последующим химическим выделением на своих ядерных установках. Безопасность и приемлемое обращение с радиоактивными отходами играют ключевую роль в радиоизотопном производстве. Радиойод является опасным радиоизотопом из-за его радиологического действия в случае аварийных выбросов; соответственно, основные усилия направлены на оптимизацию извлечения йода из жидких стоков, возникающих в процессе, во избежание возможного выброса йода в атмосферу из жидких отходов во время их хранения.

Технология производства в IRE приводит к образованию сильноокислых и окислительных жидких стоков; в них йод может присутствовать в различных степенях окисления и формах. Это необходимо принимать во внимание при очистке таких стоков, соответственно, был выбран вариант использования колонок со смешанным слоем.

Смола CL (TrisKem International) – это экстракционно-хроматографическая смола, обладающая высокой селективностью к благородным металлам на фоне многих других элементов. Смола CL экстрагирует серебро в широком диапазоне pH, в т.ч. при высоких концентрациях кислот. Было показано, что после насыщения смолы серебром, она хорошо извлекает формы йода, образующие труднорастворимые соединения с серебром, что делает ее пригодной для использования в решении описанных задач; с другой стороны, смола XAD-4 (Sigma) сорбирует элементарный йод. Колонка со смешанным слоем на основе насыщенной серебром смолы CL и смолы XAD-4 была разработана для извлечения йода из стоков IRE и оптимизирована путем изменения размеров колонки и соотношения смол. Готовые колонки со смешанным слоем были испытаны на технологических растворах IRE активностью в несколько кюри.