

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

*На правах рукописи*

**Буткалюк Павел Сергеевич**

**Выделение и очистка радионуклидов тория-228 и актиния-227 из  
облученных радиевых мишеней с применением смесей уксусной и  
азотной кислот**

Специальность 1.4.13 Радиохимия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2026

Диссертация подготовлена в радиохимической лаборатории Отделения радионуклидных источников и препаратов Акционерного общества "Государственный научный центр - Научно-исследовательский институт атомных реакторов".

- Научный руководитель** – **Ротманов Константин Владиславович**, кандидат химических наук.
- Официальные оппоненты**
- **Ермолаев Станислав Викторович**, доктор химических наук, Институт ядерных исследований Российской академии наук, лаборатория радиоизотопного комплекса, ведущий научный сотрудник.
  - **Алиев Рамиз Автандилович**, доктор химических наук, Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Курчатовский комплекс nano-, био-, инфо-, когнитивных и социогуманитарных (НБИКС) наук и природоподобных технологий, начальник лаборатории радионуклидов и радиофармпрепаратов.
  - **Кодина Галина Евгеньевна**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Национальный медицинский исследовательский центр радиологии Министерства здравоохранения Российской Федерации, ведущий научный сотрудник научно-педагогического отдела.

Защита диссертации состоится «20» мая 2026 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.014.6 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: Москва, Ленинские горы, д.1, стр.10, ауд. 308.

E-mail: severin@radio.chem.msu.ru (А.В.Северин, ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.6).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д.27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3878>

Автореферат разослан «\_\_\_» апреля 2026 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета МГУ.014.6,  
кандидат химических наук

А.В. Северин

## Общая характеристика работы

### Актуальность исследования

Препараты на основе короткоживущих альфа-эмиттеров активно внедряются в клиническую практику, в том числе и в России. В 2024 году был зарегистрирован препарат "Ракурс", предназначенный для паллиативной терапии костных метастазов от рака предстательной железы. Клинические исследования, проведенные в ФГБУ ФНКЦРиО ФМБА г. Дмитровград, показали его эффективность. На стадии клинических исследований находятся радиофармпрепараты, меченные радионуклидом  $^{225}\text{Ac}$ , для таргетной терапии различных онкологических заболеваний. Проводятся доклинические исследования отечественных препаратов на основе  $^{227}\text{Th}$  для терапии рака предстательной железы и костных метастазов. Ведется разработка препаратов на основе  $^{212}\text{Pb}$  и  $^{224}\text{Ra}$ . Аналогичные препараты за рубежом уже находятся на завершающих стадиях клинических исследований.

Наиболее удобными способами получения указанных выше радионуклидов является их периодическое отделение от долгоживущих материнских изотопов  $^{227}\text{Ac}$  (для  $^{223}\text{Ra}$  и  $^{227}\text{Th}$ ),  $^{228}\text{Th}$  (для  $^{212}\text{Pb}$  и  $^{224}\text{Ra}$ ). Актуальной задачей является наработка запаса этих долгоживущих изотопов. В АО "ГНЦ НИИАР" ранее был разработан технологический процесс получения  $^{227}\text{Ac}$  и  $^{228}\text{Th}$  из мишеней, содержащих  $^{226}\text{Ra}$ , облученных в экспериментальных каналах высокопоточного исследовательского реактора СМ-3. Для удобства работы с миллиграммовыми количествами радия и повышения выхода целевых продуктов было предложено разбавлять радий соединениями свинца. Масса  $^{226}\text{Ra}$  в одной мишени составляет 50-100 мг, при этом он разбавлен оксидом свинца с массой порядка 1 г. Природные изотопы свинца имеют низкие сечения захвата нейтронов и не образуют радиоактивных примесей. Облученный материал не растворим в азотной кислоте, для его растворения используется 50% муравьиная кислота.

Накопленный опыт обращения с такими мишенями показал, что растворы облученного материала кроме целевых продуктов ( $^{228}\text{Th}$  и  $^{227}\text{Ac}$ ) и невыгоревших стартовых материалов (радий и свинец) содержат значительные концентрации примесей, являющихся продуктами коррозии стальных оболочек мишени (соли железа, хрома, никеля и кобальта). Указанные примеси мешают проведению одной из ключевых стадий процесса – очистки  $^{227}\text{Ac}$  на сорбенте Ln-Resin. В рамках данной работы было предложено изменить схему выделения целевых компонентов из раствора облученных мишеней, проводя разделение радия, актиния и тория методом анионообменной хроматографии в присутствии уксусной кислоты. Разработка и внедрение такого метода потребует решения ряда прикладных научных задач. В частности, в литературе крайне мало данных об ионообменном поведении тория, радия, актиния, свинца и примесей в растворах  $\text{HNO}_3\text{-CH}_3\text{COOH-H}_2\text{O}$ . Также мало данных о растворимости нитратов радия и свинца и возможности их сокристаллизации в указанных растворах.

## Степень разработанности темы исследования

На момент, предшествующий выполнению данной работы, описаны схемы разделения  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{227}\text{Ac}$  и  $^{228}\text{Th}$ , включающие стадии осаждения нитрата радия при добавлении дымящей азотной кислоты, анионообменной очистки  $^{228}\text{Th}$  в водных растворах азотной кислоты и доочистки актиния методами экстракции, экстракционной или катионообменной хроматографии. Известны методы анионообменной очистки актиния, основанные на сорбции из водно-спиртовых растворов. Так же известно, что торий может сорбироваться на анионите из растворов, содержащих смесь азотной и уксусной кислоты. Показана возможность применения подобной смеси для разделения U/Th и Am/Cm. Известны растворимости нитратов бария и свинца в водных растворах азотной кислоты, и растворимость нитрата бария в уксусной кислоте.

## Цели и задачи исследования

**Целью** работы являлась разработка метода выделения  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{227}\text{Ac}$  и  $^{228}\text{Th}$  из растворов облученных радиевых мишеней.

В рамках работы решались следующие **задачи**:

1. Изучение состава примесей в растворе облученного радия и их влияния на извлечение актиния сорбентом Ln-Resin;
2. Определение растворимости нитратов радия, бария, свинца и коэффициентов сокристаллизации нитрата радия с нитратом свинца в растворах  $\text{HNO}_3\text{-CH}_3\text{COOH-H}_2\text{O}$ ;
3. Определение коэффициентов распределения компонентов облученных радиевых мишеней между сильноосновным анионитом и растворами  $\text{HNO}_3\text{-CH}_3\text{COOH-H}_2\text{O}$ ;
4. Разработка методики очистки актиния методом анионообменной хроматографии в среде  $\text{HNO}_3\text{-CH}_3\text{COOH-H}_2\text{O}$ ;
5. Выбор и апробация технологической схемы, позволяющей проводить разделение радия, актиния и тория и их очистку от основных примесей, содержащихся в облученных радиевых мишенях.

## Научная новизна работы

1. Показано, что растворимые соли Fe(III), Cr(III), Pb(II) снижают коэффициенты распределения актиния между водными растворами и Д2ЭГФК как при экстракции актиния, так и при сорбции его на Ln-Resin. Наиболее сильный эффект наблюдается при наличии в растворе солей Fe(III).
2. Впервые измерена растворимость нитратов Ra, Ba и Pb в растворах  $\text{CH}_3\text{COOH-H}_2\text{O-HNO}_3$ .
3. Определены коэффициенты сокристаллизации  $\text{Ra(NO}_3)_2$  с  $\text{Pb(NO}_3)_2$  в растворах  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_3\text{COOH-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ . Предложена методика получения крупнокристаллических осадков нитратов Ra-Pb.

4. Впервые предложено использовать в качестве метода очистки актиния его сорбцию на анионообменной смоле из смеси уксусной и азотной кислот. Определены коэффициенты распределения Ra, Ac, Th и Pb между сильноосновным анионитом BioRad AG 1x8 и растворами  $\text{CH}_3\text{COOH-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ .

5. Впервые предложено проводить элюирование тория с сильноосновной анионообменной смолы ацетатно-аммиачным буферным раствором. Определена зависимость полноты элюирования от концентрации буферного раствора и pH.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Полученные данные о растворимости нитратов радия, бария и свинца в растворах уксусной и азотной кислот, а также их смесях имеют прикладное научное значение и могут быть использованы в качестве справочных данных.

Практическая значимость работы состоит в том, что полученные данные были использованы при создании новых участков производства альфа-эмиттеров медицинского назначения в АО «ГНЦ НИИАР». В настоящее время созданы участки производства препаратов  $^{227}\text{Ac}$ ,  $^{228,229}\text{Th}$ ,  $^{223}\text{Ra}$ ,  $^{227}\text{Th}$  и  $^{225}\text{Ac}$ . Кроме того, идет проектирование нового обособленного участка, который позволит многократно увеличить объем производства указанных радионуклидов.

Данные о растворимости и сокристаллизации нитратов радия и свинца в растворах  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_3\text{COOH-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ , а также разработанный метод очистки актиния от радия, тория и продуктов коррозии нержавеющей стали были использованы при создании технологического процесса получения препаратов  $^{227}\text{Ac}(\text{NO}_3)_3$  и  $^{228,229}\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  из облученного радия.

Режим элюирования нитрата тория с анионообменной смолы ацетатно-аммиачными буферными растворами применяется при производстве  $^{225}\text{AcCl}_3$  из  $^{228,229}\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ , а также при контроле качества коммерческих партий препаратов  $^{225}\text{AcCl}_3$  и экспериментальных партий препарата  $^{224}\text{RaCl}_2$ .

Экспериментальные партии препарата  $^{227}\text{Ac}(\text{NO}_3)_3$ , очищенного в рамках данной работы, используются в АО "ГНЦ НИИАР" для регулярного производства коммерческих партий  $^{227}\text{Th}$  и  $^{223}\text{Ra}$  медицинского назначения. Экспериментальные партии препарата  $^{228}\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ , очищенного в рамках данной работы, были направлены заказчиком для проведения исследований в области получения короткоживущих альфа-эмиттеров медицинского назначения  $^{224}\text{Ra}$  и  $^{212}\text{Pb}$ .

### **Методология и методы исследования**

В работе использовали следующие инструментальные методы исследования: гамма-спектрометрия, альфа-спектрометрия, гравиметрия, кислотнo-основное титрование, спектрофотометрия, атомно-эмиссионный анализ с индуктивно связанной плазмой и атомно-

эмиссионный анализ с дуговым возбуждением спектров, сканирующая (растровая) электронная микроскопия, колоночная ионообменная хроматография.

### **Соответствие паспорту научной специальности**

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.13 "Радиохимия" по следующим областям исследований: Соединения радиоактивных элементов. Свойства. Состояние и распределение радионуклидов в различных фазах. Методы выделения, разделения и очистки радиоактивных элементов и изотопов. Экстракционные, сорбционные, электрохимические, хроматографические процессы разделения в радиохимии.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Катионы Fe(III), Cr(III), Pb(II) снижают коэффициенты распределения актиния между водными растворами и Д2ЭГФК как при экстракции актиния, так и при сорбции его на Ln Resin. Наиболее сильный эффект наблюдается при наличии в растворе солей Fe<sup>3+</sup>.

2. Растворимости нитратов Ra(II), Ba(II) и Pb(II) в смесях HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O и CH<sub>3</sub>COOH-H<sub>2</sub>O монотонно убывают при увеличении массовой доли азотной или уксусной кислоты. При этом растворимости указанных солей в смесях CH<sub>3</sub>COOH-HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O проходят через минимум в диапазоне от 96 до 99 масс. % CH<sub>3</sub>COOH.

3. При соосаждении Ra(II) с нитратом Pb(II) из растворов HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O и CH<sub>3</sub>COOH-HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O значения коэффициентов сокристаллизации радия убывают с увеличением концентрации азотной и уксусной кислот.

4. Нитрат Ac(III) извлекается сильноосновной анионообменной смолой BioRad AG 1x8 из растворов CH<sub>3</sub>COOH-HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O при объемной доле уксусной кислоты более 70 %. При этом коэффициенты распределения Ac(III) не зависят от концентрации азотной кислоты (в диапазоне 2-14 М). Нитраты Ra(II), Ba(II), Cr(III), Fe(III) и Co(II) в этих условиях анионообменной смолой не удерживаются.

5. При разделении Ra(II), Ac(III) и Th(IV) методом анионообменной хроматографии для элюирования актиния можно использовать 8 М HNO<sub>3</sub>, а для элюирования тория – смесь ацетата аммония и уксусной кислоты. По эффективности элюирования Th(IV) данная смесь не уступает растворам соляной кислоты.

### **Степень достоверности**

Достоверность результатов определяется использованием современных инструментальных методов и подтверждается высокой сходимостью параллельных исследований, успешным внедрением результатов исследования и созданием реально действующего коммерческого производства альфа-эмиттеров медицинского назначения.

**Личный вклад автора** состоит в критическом обзоре литературных данных, планировании экспериментальных исследований, проведении экспериментов на имитаторах и с радиоактивными веществами в перчаточных боксах, в анализе результатов экспериментов и их интерпретации. Эксперименты в исследовательских горячих камерах были проведены совместно с сотрудниками радиохимических установок АО «ГНЦ НИИАР» под

непосредственным руководством автора диссертации по разработанным им методикам. Анализ препаратов методами гамма-спектрометрии, альфа-спектрометрии и атомно-эмиссионным анализом проводился совместно с сотрудниками аналитических лабораторий АО «ГНЦ НИИАР», роль автора диссертации заключалась в интерпретации результатов аналитических измерений.

**Апробация результатов.** Основные результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на следующих конференциях: X Российской конференции с международным участием "Радиохимия-2022" (Санкт-Петербург 2022); 11th International Symposium on Targeted-Alpha-Therapy (TAT11), (Ottawa 2019); «Научно-техническом семинаре «Производство альфа-эмиттеров в РФ и перспективы создания РФП на их основе» (Обнинск, 2018); IX Российской конференции с международным участием «Радиохимия 2018» (Санкт-Петербург 2018); 9th international conference on isotopes & expro (Doha Qatar 2017); Всероссийской молодежной конференции, посвященной 60-летию «ГНЦ НИИАР» «Научные исследования и технологические разработки в обеспечение развития ядерных технологий нового поколения» (Дмитровград 2016); VII российской молодежной школе по радиохимии и ядерным технологиям (Озерск 2016); VIII Всероссийской конференции по радиохимии «Радиохимия-2015» (Железногорск 2015); I международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы разработки, производства и применения радиофармацевтических препаратов Радиофарма-2015» (Москва 2015); Первой российской конференции по медицинской химии (Москва 2013); I всероссийской школе-семинар по ядерным технологиям для студентов, аспирантов, молодых ученых и специалистов «Черемшанские чтения» (Дмитровград 2012); VII Всероссийской конференции по радиохимии «Радиохимия-2012» (Дмитровград 2012).

По результатам исследования были получены 2 патента РФ.

**Публикации.** Основные результаты, положения и выводы изложены в 5-ти статьях общим объемом 2,1 п.л. в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в МГУ имени М.В. Ломоносова по специальности и отрасли науки.

**Структура и объем диссертационной работы.** Диссертационная работа изложена на 133 страницах печатного текста и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, разделённого на три главы, заключения, выводов и списка цитируемой литературы. Список цитируемой литературы содержит 385 наименований. Работа содержит 15 таблиц, 52 рисунка.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность проведенных исследований, сформулирована основная цель работы и поставлены конкретные задачи, сформулированы научная новизна и научно-практическая значимость работы, а также основные результаты, выносимые на защиту.

**Обзор литературы (глава 1)** состоит из четырех частей. В первой части дано описание современного состояния исследований в области получения и применения альфа-

эмиттеров медицинского назначения, которые могут быть получены из облученных радиевых мишеней, а именно  $^{212}\text{Bi}$ ,  $^{213}\text{Bi}$ ,  $^{223}\text{Ra}$ ,  $^{224}\text{Ra}$ ,  $^{225}\text{Ac}$  и  $^{227}\text{Th}$ . Вторая часть содержит обзор работ по облучению  $^{226}\text{Ra}$  в ядерных реакторах с целью получения  $^{227}\text{Ac}$ ,  $^{228}\text{Th}$  и  $^{229}\text{Th}$ . В третьей части проводится краткий обзор методов хроматографического разделения радия, актиния и тория. Основное внимание уделено методам анионообменной хроматографии. В последней части обзора собраны доступные данные о растворимости нитратов радия, бария и свинца, а также о возможности их соосаждения в различных условиях.

**Экспериментальная часть (глава 2)** содержит описание используемого оборудования, химических реактивов и методов анализа. Приведены методики определения коэффициентов распределения актиния в статическом режиме между сорбентом Ln-resin и растворами солей Fe, Cr, Ni, Pb, а также коэффициентов распределения актиния, радия, тория и свинца между анионитом BioRad AG1x8 и растворами  $\text{CH}_3\text{COOH-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ . Описаны методики определения растворимости нитратов бария, радия и свинца в системе  $\text{CH}_3\text{COOH-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ , а также условия соосаждения нитрата радия с нитратом свинца в трех разных режимах: при добавлении уксусной кислоты, при добавлении азотной кислоты и в циклическом режиме упаривания/добавления азотной кислоты. Приведены методики очистки актиния на анионите в динамических условиях в среде  $\text{CH}_3\text{COOH-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  и радиохимической переработки облученной мишени, а также получения экспериментальных образцов  $^{227}\text{Ac}$ ,  $^{228,229}\text{Th}$  и  $^{226}\text{Ra}$ .

**Обсуждение результатов** разделено на 4 главы, посвященных поведению примесей в условиях очистки  $^{227}\text{Ac}$  на сорбенте Ln-Resin (глава 3), определению растворимости и закономерностей соосаждения нитратов радия, бария и свинца в системе  $\text{CH}_3\text{COOH/HNO}_3\text{/H}_2\text{O}$  (глава 4), анионообменному разделению радия, актиния и тория (глава 5) и апробации предложенного метода с использованием раствора облученного радия (глава 6).

**Поведение примесей Fe, Cr, Ni, Co в условиях очистки  $^{227}\text{Ac}$  на сорбенте Ln-Resin (глава 3).** Проанализированы данные о составе растворов облученного радия и обнаружено, что концентрация солей железа составляет до 580 мг/л, концентрация солей Cr(III) до 140 мг/л, солей Ni(II) до 200 мг/л. В растворе свежееоблученного радия присутствуют радионуклиды  $^{51}\text{Cr}$  (до  $1,5 \cdot 10^{11}$  Бк),  $^{59}\text{Fe}$  (до  $4 \cdot 10^9$ ) и  $^{60}\text{Co}$  (до  $2,3 \cdot 10^8$  Бк). Вероятная причина такого высокого содержания примесей – растворение смешанных оксидов вида  $\text{RaMO}_x$  (M - Fe, Cr, Ni), возможность образования которых в условиях изготовления радиевых мишеней была показана в предыдущих работах. Помимо этого, в растворе облученного материала присутствует нитрат Pb(II) (до 3 г/л), так как оксид Pb(II) используется как разбавитель для радия при изготовлении мишеней.

Было исследовано влияние концентрации солей Cr(III), Fe(III), Ni(II) и Pb(II) на коэффициент распределения актиния между сорбентом Ln-Resin и 0,015 М HCl (рис. 1). Установлено, что хлорид Ni(II) в концентрации до 10 мг/мл практически не влияет на коэффициент распределения Ac(III) между сорбентом Ln-Resin и 0,015 М HCl. Хлорид Fe(III),

напротив, подавляет сорбцию Ac(III) на сорбенте Ln-Resin. При  $C(Fe) \geq 1$  мг/мл  $K_d(Ac) \leq 0,25$ , что не позволяет проводить его сорбцию из таких растворов. Коэффициент распределения Ac(III) также уменьшается с увеличением концентрации солей Cr(III) и Pb(II), но не так сильно, как в случае с солями Fe(III).

В процессе переработки облученных радиевых мишеней примеси солей Fe, Cr, Ni и Co концентрируются во фракции актиния и затрудняют его очистку от радия и тория с использованием Ln-Resin. Был предложен способ очистки актиния от радия, тория и примесей Fe, Cr, Ni и Co методом анионообменной хроматографии в смеси азотной и уксусной кислот.

Растворы облученного материала содержат десятки миллиграмм радия и граммные количества свинца, в связи с этим, необходимо учитывать возможность образования осадков соответствующих нитратов. Поэтому было необходимо определить растворимости данных солей в системе  $CH_3COOH/HNO_3/H_2O$ .

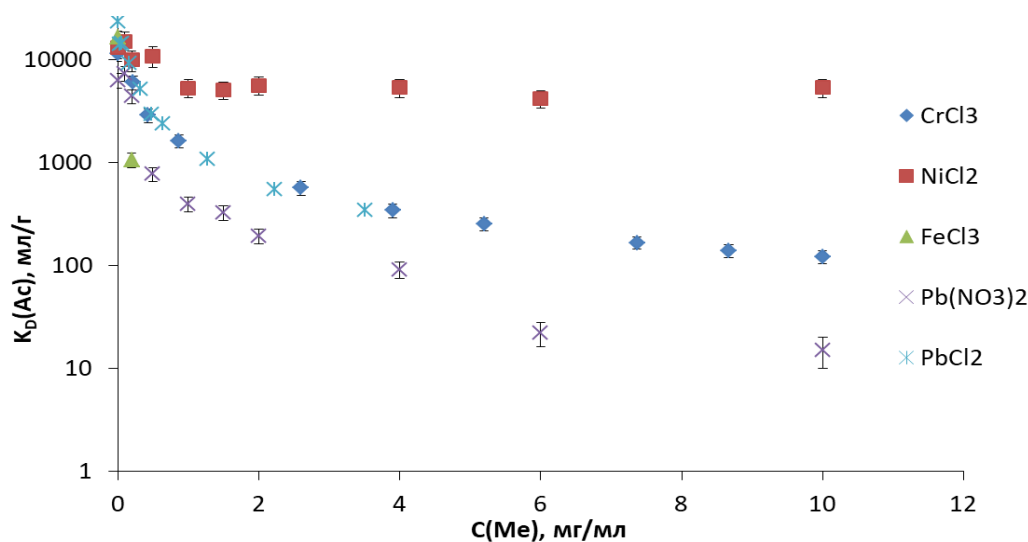


Рисунок 1 – Зависимость коэффициента распределения  $^{228}Ac$  между смолой Ln-Resin и водными растворами солей Cr(III), Ni(II), Fe(III), Pb(II)

**Растворимость и соосаждение нитратов радия, бария и свинца в системе  $CH_3COOH/HNO_3/H_2O$  (глава 4).** Приведены результаты экспериментов по определению растворимости нитратов свинца, радия и бария (как ближайшего аналога радия) в растворах  $CH_3COOH/HNO_3/H_2O$ .

Результаты выполненных экспериментов показали, что растворимость нитрата радия уменьшается от  $\sim 0,025$  до  $\sim 4,3 \cdot 10^{-4}$  масс. % при увеличении массовой доли азотной кислоты от 62 до 96 %. Данные, полученные при достижении равновесия «сверху» и «снизу», удовлетворительно (в пределах погрешности определения) согласуются между собой. Растворимость нитрата радия в исследованном диапазоне концентраций  $HNO_3$  в 3÷6 раз больше растворимости нитрата бария в аналогичных условиях (рис. 2) и несколько ниже растворимости нитрата свинца. В ледяной уксусной кислоте порядок растворимостей изменяется – растворимость нитрата радия (0,0027 г/кг) становится меньше, чем у нитрата бария (0,010 г/кг) и свинца (0,069 г/кг) (рис. 3-5).

В смесях  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$  растворимости уменьшаются с увеличением  $\text{C}(\text{HNO}_3)$ , а зависимости растворимостей от  $\omega(\text{CH}_3\text{COOH})$  проходят через минимум, соответствующий 96 - 99 масс.%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Вероятная причина – уменьшение концентрации  $\text{NO}_3^-$  как вследствие разбавления  $\text{HNO}_3$ , так и вследствие уменьшения степени ее диссоциации при снижении концентрации воды. Концентрация радия в растворе облученного материала составляет  $\sim 0,1-0,2$  г/л. Следовательно, осадок нитрата радия не будет образовываться при концентрации уксусной кислоты менее 90 масс. %. Но при этом радий может образовывать смешанные кристаллы с нитратом свинца, растворимость которого может быть превышена. Во избежание образования осадков в процессе анионообменной хроматографии необходимо отделять основную часть нитрата свинца (а вместе с ним и радия) перед подачей раствора на колонку. Это можно сделать как добавлением конц.  $\text{HNO}_3$ , так и добавлением  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

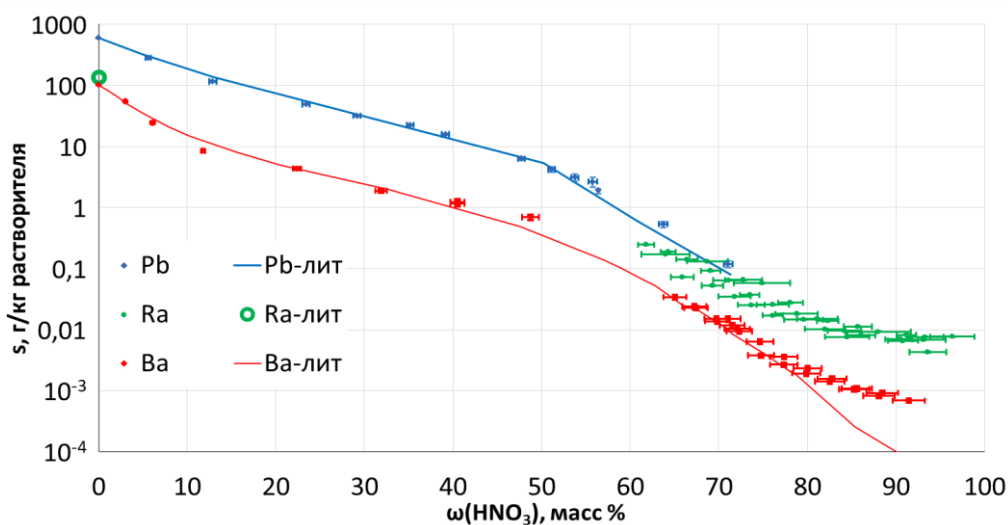


Рисунок 2 – Зависимость растворимости нитратов Ва, Ра и Рб от концентрации  $\text{HNO}_3$

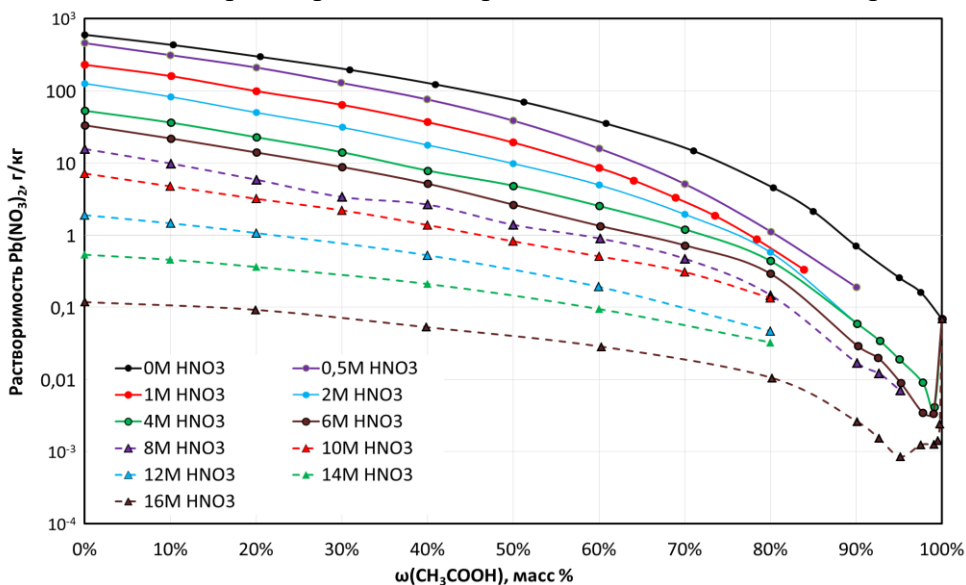


Рисунок 3 – Растворимость нитрата свинца в смесях  $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}$

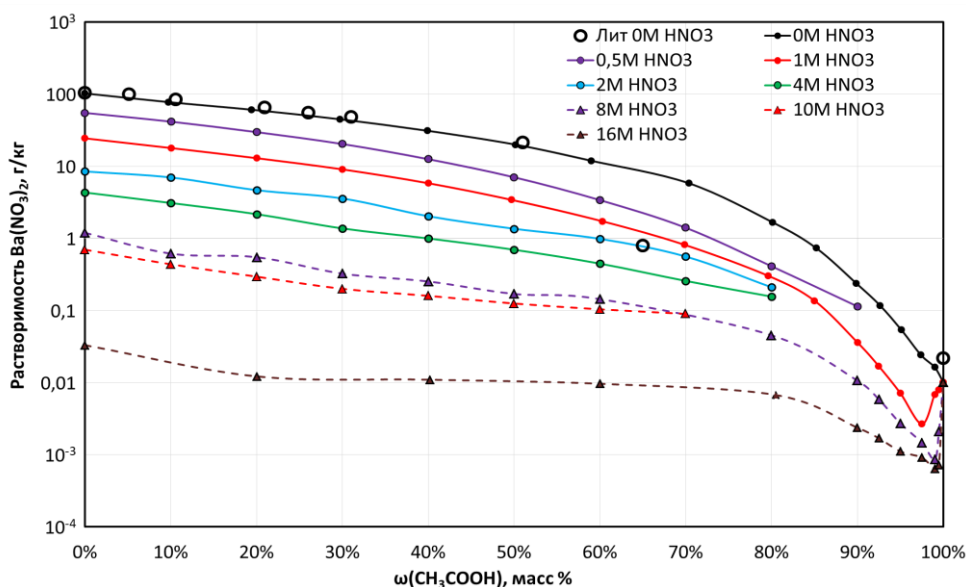


Рисунок 4 – Растворимость нитрата бария в смесях  $\text{CH}_3\text{COOH-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$

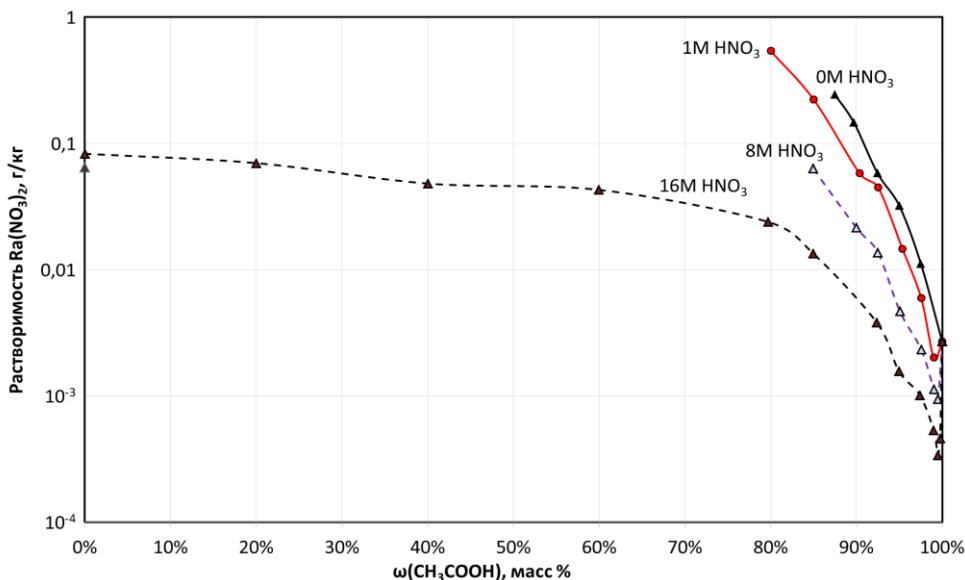


Рисунок 5 – Растворимость нитрата радия в смесях  $\text{CH}_3\text{COOH-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$

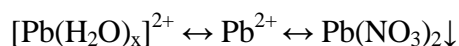
Был исследован процесс сокристаллизации нитрата радия с нитратом свинца при соосаждении из азотной кислоты и смеси азотной и уксусной кислот (рис. 6-7). Для каждого из экспериментов были вычислены коэффициенты сокристаллизации по закону Хлопина (1).

$$D(Ra) = \frac{x/(x_0 - x)}{y/(y_0 - y)} \quad (1),$$

где  $x$  – активность  $^{223}\text{Ra}$  (или  $^{226}\text{Ra}$ ) в осадке, Бк;  $x_0$  – исходная активность  $^{223}\text{Ra}$  (или  $^{226}\text{Ra}$ ), Бк;  $y$  – активность  $^{212}\text{Pb}$  в осадке, Бк;  $y_0$  – исходная активность  $^{212}\text{Pb}$ , Бк.

Полученные значения  $D(\text{Ra})$  снижаются при увеличении концентрации азотной кислоты с 2,3 до 0,2. При этом растворимость нитрата радия остается ниже растворимости нитрата свинца во всем исследованном диапазоне. Было сделано предположение, что это уменьшение  $D(\text{Ra})$  связано с уменьшением концентрации воды, образующей с катионами  $\text{Pb(II)}$  более прочные комплексы, чем с  $\text{Ra(II)}$ .





Тогда к данной системе применимо правило, согласно которому введение лиганда L изменяет соотношение равновесных концентраций микро- и макрокомпонента в уравнении (2) и коэффициент распределения нужно вычислять по формуле (3), которое при  $[\text{BL}] \gg [\text{B}]$  и  $[\text{B}] \ll \beta_{\text{AL}}[\text{BL}] / \beta_{\text{BL}}$  упрощается до (3).

$$\frac{x}{y} = D_0 \frac{[\text{A}]}{[\text{B}]} \quad (2)$$

$$D = D_0 \frac{\left(\frac{[\text{BL}]}{[\text{B}]} + 1\right)}{\left(\frac{\beta_{\text{AL}}[\text{BL}]}{\beta_{\text{BL}}[\text{B}]} + 1\right)} \quad (3)$$

$$D = D_0 \frac{\beta_{\text{BL}}}{\beta_{\text{AL}}} \quad (4),$$

где x, y – масса микро- и макрокомпонента в осадке;  $D_0$ , D – коэффициенты сокристаллизации в отсутствии и присутствии лиганда L; [A], [B] – равновесная концентрация микро- и макрокомпонента в растворе; [AL], [BL] – концентрации комплексов микро- и макрокомпонента с лигандом L;  $\beta_{\text{AL}}$ ,  $\beta_{\text{BL}}$  – условные константы устойчивости комплексов для микро- и макрокомпонента.

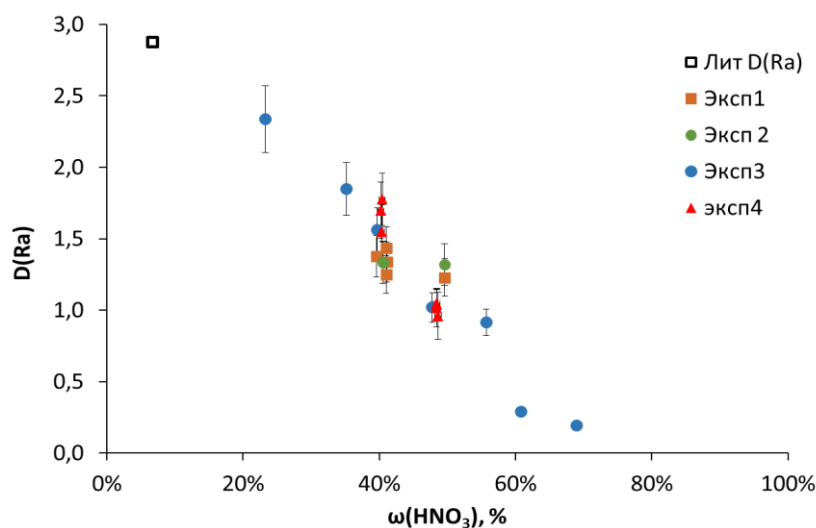


Рисунок 6 – Зависимость коэффициента сокристаллизации D(Ra) от концентрации азотной кислоты

Т.е. осадок обедняется свинцом, который образует более прочные аква-комплексы. При уменьшении концентрации комплексообразователя происходит обратный процесс, т.е. осадок обедняется радием. Аналогичное влияние оказывает и уксусная кислота, при увеличении ее концентрации степень гидратации ионов  $\text{Pb}^{2+}$  уменьшается, что приводит к снижению D(Ra) (рис. 7).

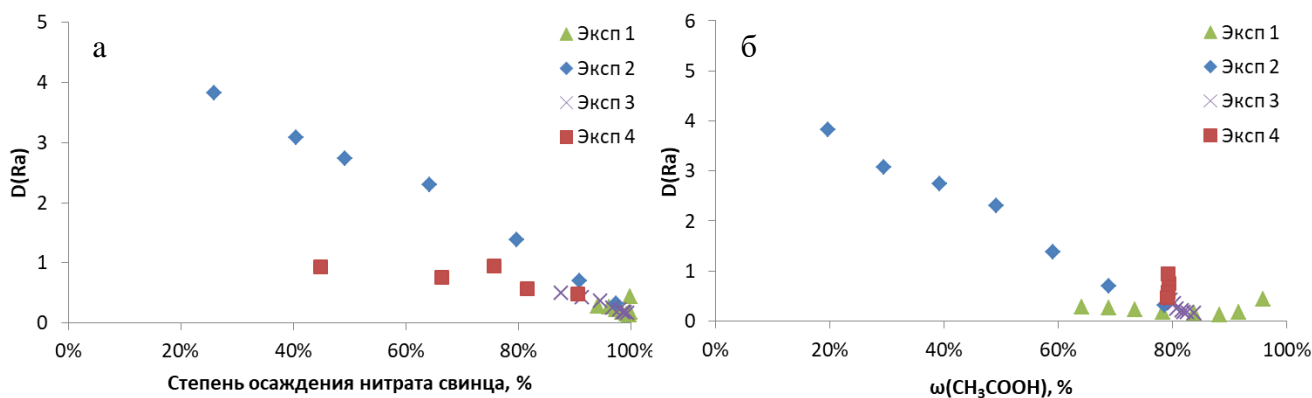


Рисунок 7 – Коэффициенты сокристаллизации  $D(Ra)$ : а – в зависимости от степени осаждения нитрата свинца; б – в зависимости от массовой доли  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в растворе

В условиях высокой степени осаждения свинца соосаждение радия из азотнокислых растворов потенциально обеспечивает большее значение химического выхода радия в осадок по сравнению с проведением процесса в уксусной кислоте. Кроме того, было отмечено, что при осаждении из азотной кислоты осадок захватывает меньше примесей, чем при осаждении из смеси  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{HNO}_3$  (рис. 8). Это связано с тем, что в уксусной кислоте образуется более мелкий осадок.

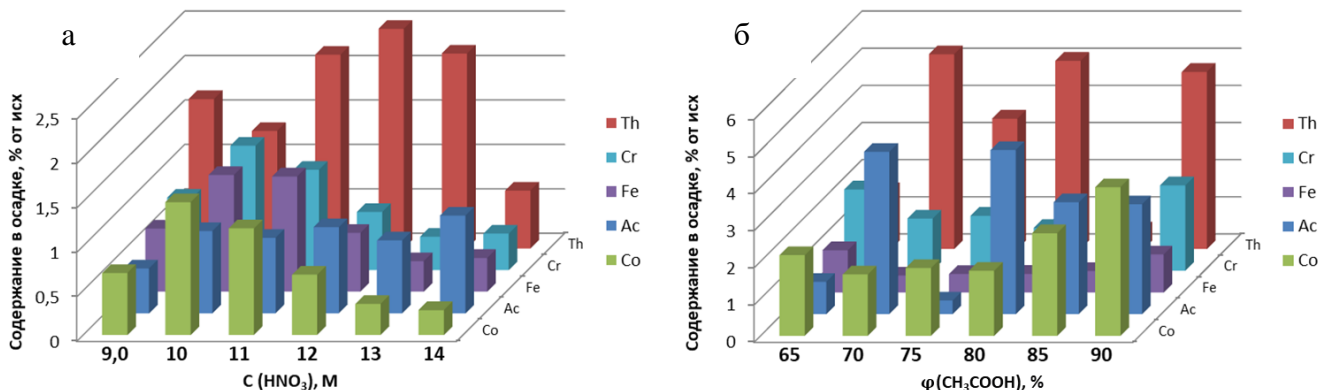


Рисунок 8 – Захват примесей Ac, Th, Cr, Fe, Co осадками нитрата свинца: а – при добавлении  $\text{HNO}_3$ ; б – при добавлении  $\text{CH}_3\text{COOH}$

Для укрупнения выпадающего осадка было предложено проводить осаждение при упаривании части раствора и добавлении 16 М  $\text{HNO}_3$  в циклическом режиме (рис. 9). В этом в случае концентрация азотной кислоты увеличивается плавно и образуется крупный, легко фильтрующийся осадок нитратов радия-свинца, захватывающий 0,06-0,15% примесей Ac, Th, Co, Fe, Cr, что на порядок меньше, чем при обычном осаждении нитратов добавлением азотной кислоты.

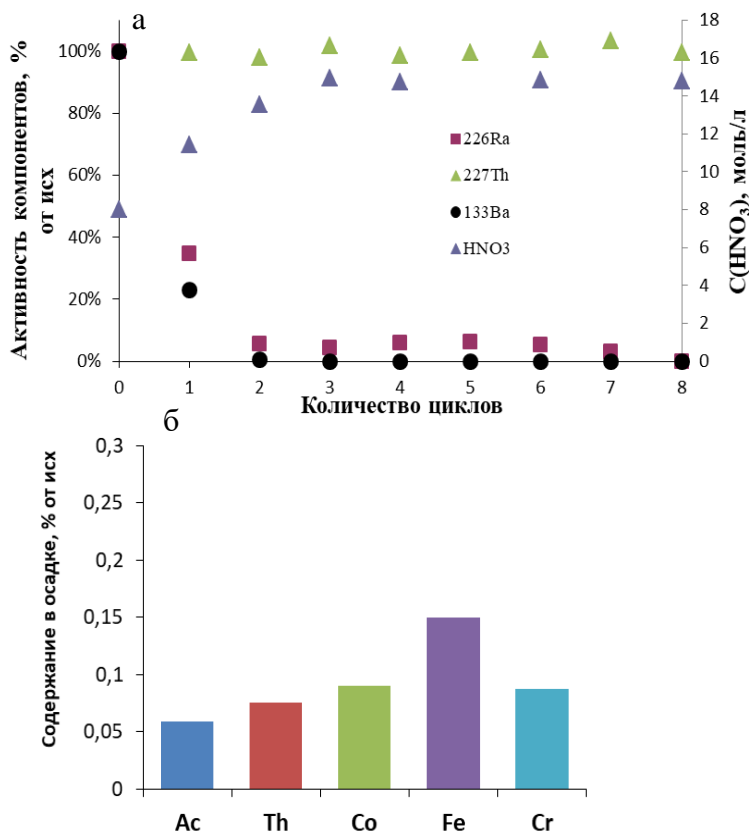


Рисунок 9 – Соосаждение радия с нитратом свинца в "циклическом режиме": а – динамика изменения активности компонентов в растворе; б – содержание примесей в осадке

На рисунке 10 приведены изображения осадков нитрата свинца, полученных различными методами: осаждение при добавлении  $\text{HNO}_3$ , осаждение при добавлении  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и осаждение в циклическом процессе упаривания – добавления конц. азотной кислоты. Полученный в циклическом процессе осадок имеет крупные кристаллы округлой формы, с линейными размерами 30-100 мкм. Это приводит к тому, что такие осадки легко отделяются фильтрацией через погружные фильтры с размером пор 16 мкм и почти не захватывают примесей из раствора. Потери радия за счет неполного соосаждения составляют ~3,5 %, что меньше, чем при обычном добавлении 16 М  $\text{HNO}_3$  к растворам нитрата свинца. Коэффициент сокристаллизации после 5 циклов в горячем растворе составляет 1,37 и снижается до 1,24 при охлаждении смеси до 25 °С.

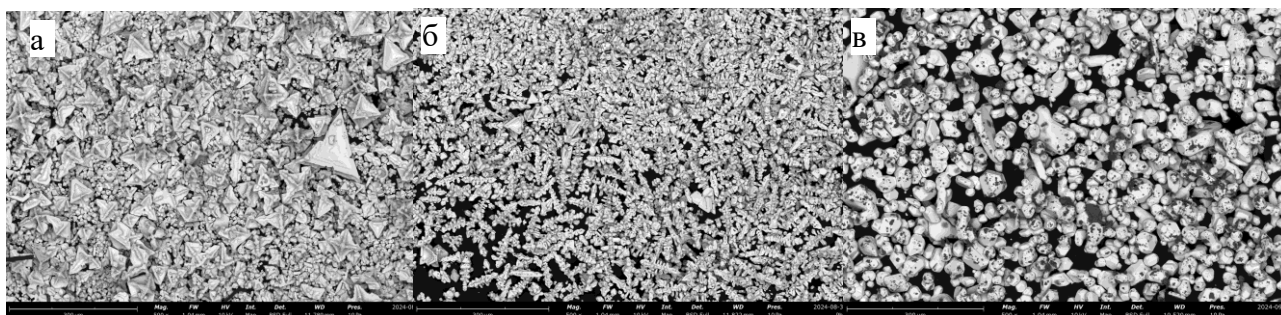


Рисунок 10 – Изображения, полученные методом растровой электронной микроскопии, осадков  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  осажденных: а – из 14 М  $\text{HNO}_3$ ; б – из смеси 80 об.%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -1М  $\text{HNO}_3$ ; в – в циклическом процессе упаривания – добавления конц. азотной кислоты (после 4го цикла)

**Анионообменное разделение радия, актиния и тория (глава 5).** Приведены результаты экспериментов по отработке методики анионообменного разделения радия, актиния и тория. Известно, что актиний не сорбируется на анионообменных смолах из азотнокислых растворов, но сорбируется из смесей  $\text{HNO}_3\text{-CH}_3\text{OH}$ . Метанол обладает крайне токсичными свойствами, кроме того, он способен образовывать с азотной кислотой взрывообразные смеси. Было сделано предположение, что актиний можно отделить одновременно от радия, тория и продуктов коррозии нержавеющей стали сорбцией на анионите из смеси уксусной и азотной кислот.

На рисунке 11 приведены результаты экспериментов по определению коэффициентов распределения нитратов радия, актиния, тория и свинца между анионообменной смолой и растворами  $\text{CH}_3\text{COOH-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  в зависимости от концентрации уксусной и азотной кислот. Как в случае актиния и тория в графиках зависимости  $K_d$  от концентрации азотной кислоты отсутствует ярко-выраженный максимум. После начального растущего участка, значения  $K_d$  выходят на "плато". При этом начальный участок сокращается, а абсолютная высота "плато" увеличивается при увеличении содержания уксусной кислоты. Для радия, бария и свинца начальный участок отсутствует.

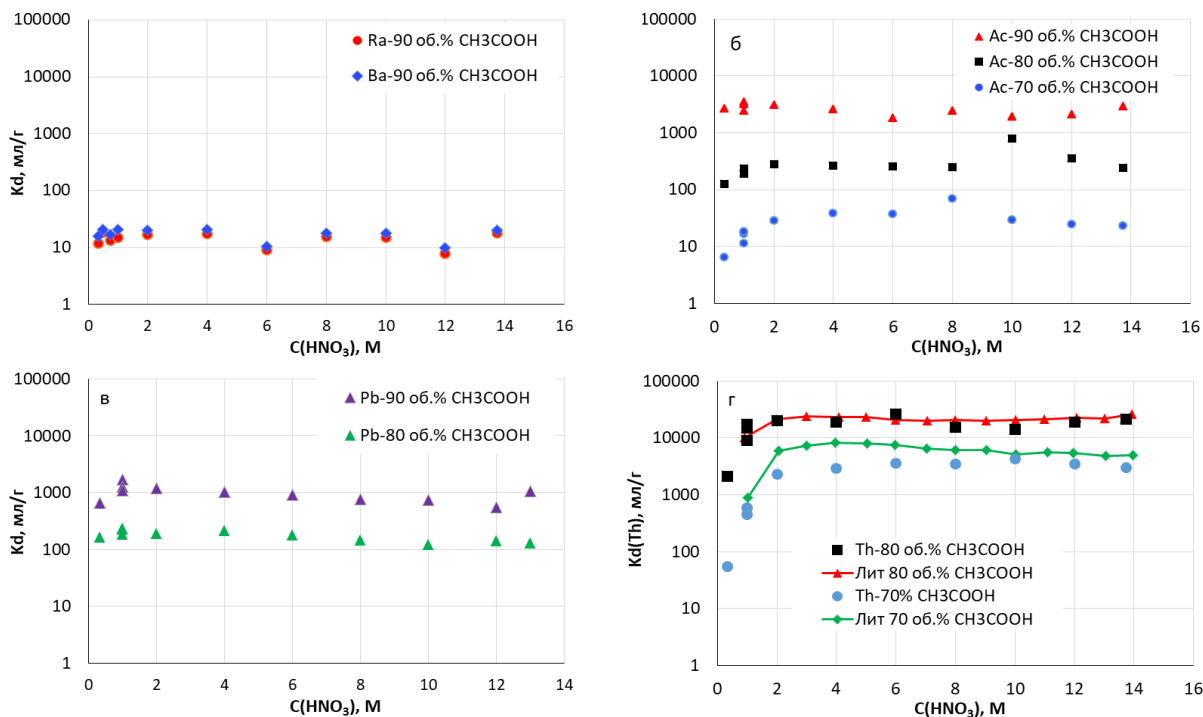
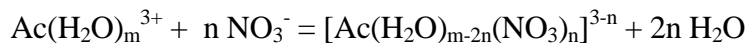
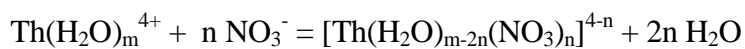


Рисунок 11 – Коэффициенты распределения компонентов между анионитом BioRad AG1x8 и растворами  $\text{CH}_3\text{COOH-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ : а – Ra, Ba; б – Ac; в – Pb; г – Th

Процессы образования комплексов актиния и тория можно описать уравнениями:



В растворах уксусной кислоты равновесие обоих процессов смещается вправо как за счет уменьшения концентрации воды, так и по причине усиления межйонного взаимодействия

при понижении диэлектрической проницаемости раствора  $\varepsilon$ . На примере актиния, коэффициент распределения зависит от концентрации нитрат-аниона следующим образом (5):

$$Kd = \frac{C_{Ac}^{opz}}{C_{Ac}^{p-p}} = \frac{[Ac^{3+}]_{opz} + [Ac(NO_3)_2^{2+}]_{opz} + [Ac(NO_3)_2^+]_{opz} + [Ac(NO_3)_3^0]_{opz} + [Ac(NO_3)_4^-]_{opz}}{[Ac^{3+}] + [Ac(NO_3)_2^{2+}] + [Ac(NO_3)_2^+] + [Ac(NO_3)_3^0] + [Ac(NO_3)_4^-]} = (5),$$

$$= \frac{[Ac^{3+}]_{opz} \times (1 + \beta'_1 [NO_3^-]_{opz} + \beta''_2 [NO_3^-]_{opz}^2 + \beta''_3 [NO_3^-]_{opz}^3 + \beta''_4 [NO_3^-]_{opz}^4)}{[Ac^{3+}] \times (1 + \beta'_1 [NO_3^-] + \beta'_2 [NO_3^-]^2 + \beta'_3 [NO_3^-]^3 + \beta'_4 [NO_3^-]^4)}$$

где  $Kd$  – коэффициент распределения Ас, мл/г;  $\beta'_n$  и  $\beta''_n$  – условные константы образования комплексов в растворе и ионообменной смоле;  $[X]$  – равновесные концентрации в растворе, моль/л;  $[X]_{орг}$  – равновесные концентрации в ионообменной смоле, моль/кг.

При высоких концентрациях уксусной кислоты термодинамически выгодно существование актиния в виде незаряженных комплексов, поэтому диссоциацией исходного нитрата актиния можно пренебречь. Кроме того, если считать зерна смолы незаряженными, тогда по уравнению Доннана отношение концентраций  $Ac(NO_3)_3^0$  в растворе и смоле обратно пропорционально их коэффициентам активности в соответствующих средах. С учетом этого выражение (5) можно упростить до (6). Концентрация  $[NO_3^-]$  в ионообменной смоле складывается из двух слагаемых: противоионов к заряженным группам  $R-N(CH_3)_3^+$  и ионам  $NO_3^-$ , поступающим из раствора благодаря эффекту Гиббса–Доннана. Количество поступающих ионов зависит от степени набухания смолы, концентрации  $HNO_3$  и степени ее диссоциации. В концентрированных растворах  $CH_3COOH$  степень диссоциации  $HNO_3$  и  $[NO_3^-]$  малы. Если общее количество актиния мало по сравнению с обменной емкостью смолы, то  $[NO_3^-]_{орг}$  определяется только концентрацией групп  $[R-N(CH_3)_3^+]_{орг}$ , а коэффициент распределения перестает зависеть от концентрации азотной кислоты (7):

$$Kd = \frac{[Ac(NO_3)_3^0]_{opz} + [Ac(NO_3)_4^-]_{opz}}{[Ac(NO_3)_3^0] + [Ac(NO_3)_4^-]} = \frac{[Ac(NO_3)_3^0]_{opz} \times (1 + \alpha''_4 [NO_3^-]_{opz})}{[Ac(NO_3)_3^0] \times (1 + \alpha'_4 [NO_3^-])} = \frac{\gamma (1 + \alpha''_4 [NO_3^-]_{opz})}{\gamma' (1 + \alpha'_4 [NO_3^-])} \quad (6)$$

$$Kd = \frac{\gamma}{\gamma'} (1 + \alpha''_4 [R-N(CH_3)_3^+]_{орг}) \quad (7),$$

где  $Kd$  – коэффициент распределения Ас, мл/г;  $\alpha'_n$  и  $\alpha''_n$  – условные константы образования комплексов в растворе и ионообменной смоле;  $[X]$  – равновесные концентрации в растворе, моль/л;  $[X]_{орг}$  – равновесные концентрации в ионообменной смоле, моль/кг;  $\gamma$  и  $\gamma'$  – коэффициенты активности  $Ac(NO_3)_3^0$  в растворе и ионообменной смоле.

Абсолютные значения  $Kd$  для актиния в 70-80 %  $CH_3COOH$  ниже, чем для тория, коэффициент распределения которого в 80 %  $CH_3COOH$  составляет  $\sim 2 \cdot 10^4$ . Напрямую коэффициенты распределения тория в растворах с 90 % объемной долей  $CH_3COOH$  не получилось надежно определить по причине сложности измерения низких активностей  $^{227}Th$  на фоне  $^{223}Ra$ , успевающего накопиться из  $^{227}Th$  за время эксперимента. После химического выделения тория из водной фазы было определено, что  $Kd(Th) \geq 6,9 \cdot 10^5$  (в 90 %  $CH_3COOH$ -10 % 1 М  $HNO_3$ ).

Радий и барий имеют крайне низкие значения коэффициентов распределения даже в 90 %  $CH_3COOH$ . Можно ожидать, что до 70 %  $CH_3COOH$  актиний и радий будут выходить из

колонки в одной фракции, а при объемной доле  $\text{CH}_3\text{COOH}$  80 % и более активней будет удерживаться колонкой вместе с торием, отделяясь от радия. Для экспериментов в динамическом режиме концентрация азотной кислоты была выбрана равной 1 М. В этих условиях, с одной стороны, коэффициенты распределения актиния и тория близки к максимальным значениям, с другой стороны, обеспечивается относительно высокая растворимость нитратов радия и свинца в полученном растворе.

На рисунке 12 представлены кривые элюирования Ac, Th, Ra, Pb из колонок, содержащих  $3 \text{ см}^3$  ( $5 \times 15 \text{ мм}$ ) анионообменной смолы BioRad AG 1x8, смесями  $\text{CH}_3\text{COOH}$ - $\text{HNO}_3$  различного состава. Из полученных данных видно, что в смеси 70 %  $\text{CH}_3\text{COOH}$  – 30 % 1 М  $\text{HNO}_3$  наблюдается перекрывание пиков радия и актиния, во фракцию 8 М  $\text{HNO}_3$  попадает только 13,3 %  $^{225}\text{Ac}$ . В смеси 75 %  $\text{CH}_3\text{COOH}$  – 25 % 1 М  $\text{HNO}_3$  проскок  $^{225}\text{Ac}$  начинается с 7го колоночного объема, а во фракцию 8 М  $\text{HNO}_3$  попадает только 16,7 %  $^{225}\text{Ac}$ . Пик актиния, который выходит сразу за пиком радия содержит ~83%  $^{225}\text{Ac}$ , но вследствие недостаточной промывки в него попадает ~ 4,3% радия. В 80-85% растворе уксусной кислоты происходит практически полное разделения радия и актиния. В 80%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  – 25% 1 М  $\text{HNO}_3$  проскок  $^{225}\text{Ac}$  начинается после 25го колоночного объема. Во фракции 8 М  $\text{HNO}_3$  выходит 64,7 %, еще 33,8 % выходит в промывном растворе, но содержит 0,38% радия. Для 85 %  $\text{CH}_3\text{COOH}$  – 15 % 1 М  $\text{HNO}_3$  в рамках эксперимента проскоков актиния в 50 к.о. промывного раствора не наблюдалось, и 99,5 %  $^{225}\text{Ac}$  элюировались из колонки одной фракцией в 8 М  $\text{HNO}_3$ .

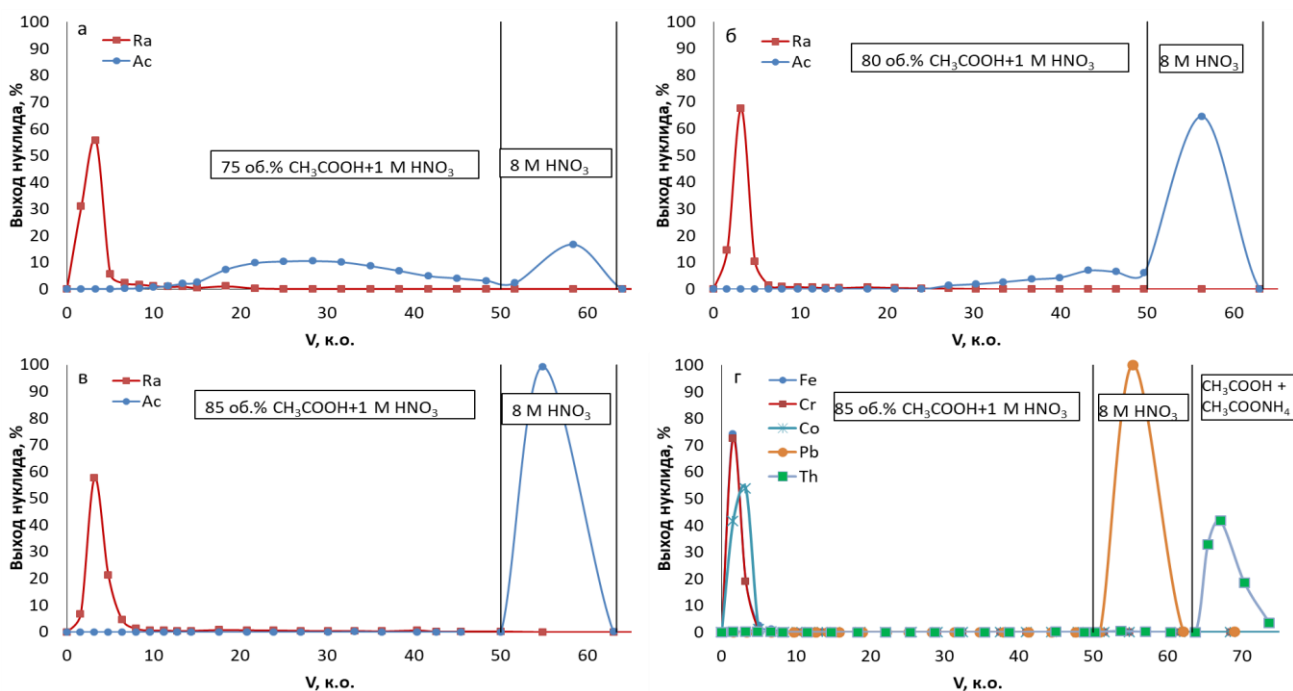


Рисунок 12 – Кривые элюирования компонентов с колонок, содержащих  $3 \text{ см}^3$  анионита BioRad AG1x8 100-200 меш ( $\text{NO}_3^-$ ): а,б,в – Ra,Ac; г – Fe,Cr,Co,Pb,Th

Большая разница между коэффициентами удерживания радия и актиния в 85 %  $\text{CH}_3\text{COOH}$  – 15 % 1 М  $\text{HNO}_3$  позволяет провести тщательную промывку колонки от радия. Остаточное содержание радия в элюате не превышало 0,14 % ( $K_{\text{оч}} \geq 830$ ). Радионуклиды

$^{51}\text{Cr}/^{59}\text{Fe}/^{60}\text{Co}/^{54}\text{Mn}$ , так же как радий, практически не удерживаются анионообменной смолой в данных условиях. Во фракцию актиния в этих условиях попадает  $\sim 0,025\%$   $^{59}\text{Fe}$  и  $0,046\%$   $^{51}\text{Cr}$ , что соответствует коэффициентам очистки  $3,9 \cdot 10^3$  и  $1,2 \cdot 10^3$  соответственно. Коэффициенты очистки актиния от  $^{60}\text{Co}$  и  $^{54}\text{Mn}$  превышают  $4,1 \cdot 10^2$  и  $2,71 \cdot 10^3$ . К сожалению, в выбранных условиях свинец, оставшийся после осаждения нитратов (до 40 мг), прочно удерживается анионообменной смолой и вместе с актинием элюируется 8 М  $\text{HNO}_3$ . В рамках данной работы было принято решение проводить доочистку актиния от следов свинца методом катионообменной хроматографии в азотнокислой среде. Возможно, в будущем сорбцию нитрата свинца на анионите из смеси  $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{HNO}_3$  можно будет использовать как один из методов получения  $^{212}\text{Pb}$  из  $^{224}\text{Ra}$ .

При сорбции из смеси 85 %  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -15 % 1М  $\text{HNO}_3$  торий прочно удерживается смолой. Общая величина проскока Th во фракцию радия не превышает 0,41 %. Тем не менее, при элюировании актиния 8 М  $\text{HNO}_3$  в очищенный раствор попадает до 0,48 % Th. Следовательно, требуется дополнительная очистка актиния от тория на колонке с анионитом. Проводить такую очистку было решено не после выделения актиния в среде  $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ , а отделить основную массу тория заранее сорбцией на отдельной колонке с анионитом из раствора азотной кислоты. В этих условиях радий, актиний, свинец и продукты коррозии нержавеющей стали не сорбируются на анионите.

Были проведены эксперименты по определению величины проскока тория во фракцию радия/актиния при сорбции и промывке. Эксперименты проводили как с использованием носителя (10 мг Th на 1 см<sup>3</sup> смолы), так и без него. В экспериментах без носителя в первых колоночных объемах наблюдался проскок от 0,1 до 0,5 % от активности тория, после чего рост активности тория в промывном растворе начинался после 20-30 к.о. В случае тория с носителем такого эффекта не наблюдалось. После определенного объема, различного для каждой концентрации азотной кислоты, количество проскочившего в промывной раствор тория увеличивалось монотонно. Наименьшая величина проскока наблюдалась при использовании азотной кислоты с концентрацией 8,5 М. В этих условиях первые следы тория начинали появляться в промывном растворе только после 10-го колоночного объема. Поэтому для процесса отделения тория от радия/актиния следует ограничить количество промывного раствора - не более 10 колоночных объемов.

Затем исследовались различные режимы элюирования тория с анионита. Соляная кислота вызывает коррозию защитного оборудования, а количественное (более 99 %) элюирование тория с анионита разбавленными растворами  $\text{HNO}_3$  при комнатной температуре требует больших объемов (более 15 к.о.) раствора. Для сокращения времени процесса было предложено элюировать торий ацетатно-аммиачным буферным раствором (смесь  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONH}_4$ ). С одной стороны ацетат аммония образует комплексы с торием, не давая ему гидролизаться в слабокислой среде, с другой стороны в этих условиях торий не удерживается анионитом.

Проведенные эксперименты показали, что торий количественно смывается первыми 10 к.о. 1 М ацетатно-аммиачного буферного раствора с рН=4,5. Увеличение концентрации буферного раствора до 4 М позволяет сократить объем элюата до 5 колоночных объемов (рис. 13). Уменьшение концентрации до 0,2 моль/л снижает скорость десорбции и для количественного элюирования требуется около 20 к.о. Варьирование рН буферного раствора показало, что наибольшей эффективностью обладает раствор с рН=4,0. При упаривании буферного раствора выделяются пары уксусной кислоты и аммиака, которые намного менее коррозионно активны, чем пары соляной кислоты.

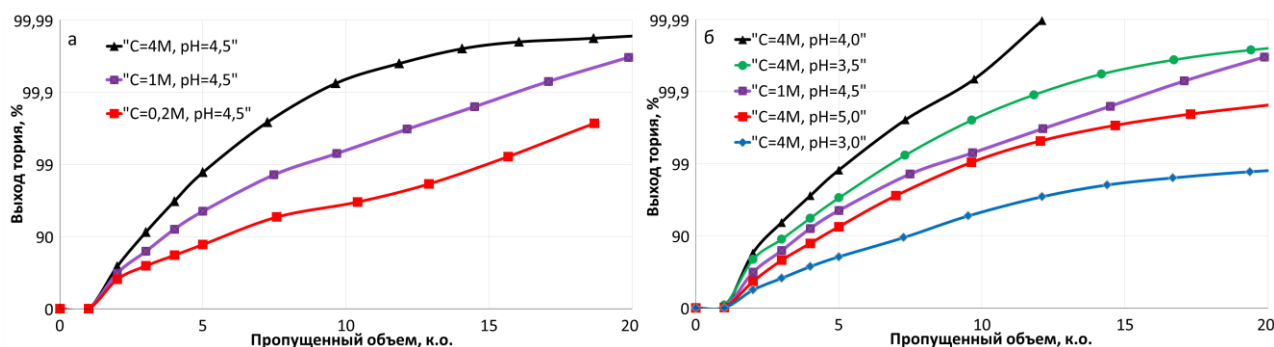


Рисунок 13 – Кривые элюирования тория из колонок с анионитом BioRad AG 1x8(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 100-200 меш: а – при различных концентрациях элюента; б – при различном значении рН раствора

**Апробация методики с использованием облученного радия (глава 6).** С учетом проведенных исследований была предложена новая методика переработки облученных радиевых мишеней, включающая стадию растворения в HCOOH с последующим упариванием и растворением в 8 М HNO<sub>3</sub>, отделение основной массы радия и свинца соосаждением нитратов в циклическом режиме добавления-упаривания азотной кислоты, отделение основной массы тория на анионите (сорбция и промывка 8,5 М HNO<sub>3</sub>, элюирование - 10 к.о. 1 М ацетатно-аммиачного буферного раствора с рН 4,5), очистку актиния от следов радия, тория и продуктов коррозии нержавеющей стали методом анионообменной хроматографии (сорбция и промывка 85 % CH<sub>3</sub>COOH + 15 % 1 М HNO<sub>3</sub>, элюирование актиния – 8÷8,5 М HNO<sub>3</sub>, элюирование тория - 1 М ацетатно-аммиачным буферным раствором с рН 4,5), доочистку актиния методом катионообменной хроматографии (сорбция и промывка 1,5 М HNO<sub>3</sub>, элюирование актиния 8 М HNO<sub>3</sub>).

Данная схема была апробирована с использованием раствора облученного радия, содержащего 56,7 мг <sup>226</sup>Ra, 2,3 г Pb, 0,3 г Fe (III), 0,045 г Cr(III), 0,08 г Ni, 246 мКи <sup>228</sup>Th и 116 мКи <sup>227</sup>Ac. В результате были получены очищенные образцы нитратов радия, актиния и тория, характеристики которых представлены в таблице 1. Химический выход <sup>227</sup>Ac составил 91,5%, <sup>228</sup>Th ≥ 99,9%, <sup>226</sup>Ra – 96% соответственно. Итоговые коэффициенты очистки <sup>228</sup>Th составили: от <sup>227</sup>Ac – 3,2·10<sup>3</sup> от <sup>226</sup>Ra ≥ 4,6·10<sup>4</sup>, от <sup>60</sup>Co – 1,1·10<sup>4</sup>, от Fe - 833, от Cr ≥ 375, от Ni - 200, от Pb ≥ 1,9·10<sup>4</sup>. Коэффициенты очистки <sup>227</sup>Ac: от <sup>226</sup>Ra – 2·10<sup>4</sup>, от <sup>228</sup>Th ≥ 2·10<sup>4</sup>, от <sup>60</sup>Co ≥ 4·10<sup>4</sup> от Fe – 1,37·10<sup>3</sup>, от Ni > 686.

Таблица 1 – Характеристики препаратов  $^{228}\text{Th}$ ,  $^{227}\text{Ac}$  и  $^{226}\text{Ra}$ , полученных из раствора облученного радия

$^{228}\text{Th}$		$^{227}\text{Ac}$		$^{226}\text{Ra}$	
Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение
Химическая форма	$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$	Химическая форма	$\text{Ac}(\text{NO}_3)_3$	Химическая форма	$\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$
Растворитель	0,1 М $\text{HNO}_3$	Растворитель	8 М $\text{HNO}_3$	Растворитель	0,01 М $\text{HNO}_3$
Объемная акт.	0,62 мКи/мл	Объемная акт.	0,54 мКи/мл	Объемная акт.	0,22 мКи/мл
Объем	400 мл	Объем	200 мл	Объем	250 мл
Примеси		Примеси		Примеси	
$^{227}\text{Ac}$	$6,6 \cdot 10^{-3} \%$	$^{228}\text{Th}$	$\leq 5,2 \cdot 10^{-3} \%$	$^{228}\text{Th}$	$\leq 1,2 \%$
$^{229}\text{Th}$	0,023 %	$^{226}\text{Ra}$	$\leq 2,4 \cdot 10^{-4} \%$	$^{227}\text{Ac}$	n/a
$^{226}\text{Ra}$	$\leq 5,1 \cdot 10^{-4} \%$	остальные	$\leq 0,011 \%$	остальные	$\leq 0,25 \%$
остальные	$4,9 \cdot 10^{-3} \%$				
Неактивные примеси	17,3 мкг/мл	Неактивные примеси	4,4 мкг/мл	неактивные примеси	n/a

### Заключение

Поставленная в работе цель достигнута. Был предложен метод выделения  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{227}\text{Ac}$  и  $^{228}\text{Th}$  из облученных радиевых мишеней. Основным отличием от всех ранее использованных методов является использование анионообменной хроматографии из смеси уксусной и азотной кислот для очистки актиния от радия, тория и примесей. В таких смесях актиний образует устойчивые нитратные комплексы и количественно извлекается анионообменной смолой вместе с торием. Последующее разделение актиния и тория возможно путем элюирования актиния 8 М  $\text{HNO}_3$ , а элюирования тория - ацетатно-аммиачным буферным раствором. В указанных условиях актиний и торий могут быть очищены не только от невыгоревшего радия, но и от продуктов коррозии оболочек мишени (Ni, Co, Cr, Fe). Облученные мишени помимо радия, актиния и тория содержат граммовые количества свинца, используемого в качестве разбавителя. В ходе исследований были определены значения растворимости нитратов радия и свинца в растворах  $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}$  и было показано, что зависимости растворимостей имеют минимумы при содержании  $\text{CH}_3\text{COOH}$  от 96 до 99 масс.%. При этом абсолютные значения растворимости тем ниже, чем выше концентрация азотной кислоты в смеси. Было предложено отделять основную массу радия и свинца соосаждением их нитратов перед проведением анионообменной хроматографии. Были исследованы различные режимы получения осадков  $(\text{Ra,Pb})(\text{NO}_3)_2$  и предложено проводить соосаждение в циклическом режиме с упариванием и добавлением 16 М  $\text{HNO}_3$ . Образующийся осадок пригоден для регенерации стартовой радийсодержащей композиции с целью рецикла  $^{226}\text{Ra}$ .

Полученные данные были использованы при создании участков производства альфа-эмиттеров медицинского назначения. В настоящее время в АО «ГНЦ НИИАР» из облученного в реакторе  $^{226}\text{Ra}$  производятся препараты  $^{227}\text{Ac}(\text{NO}_3)_3$  и  $^{228}\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ , которые используются для

получения короткоживущих альфа-эмиттеров медицинского назначения, а именно  $^{223}\text{Ra}$ ,  $^{227}\text{Th}$ ,  $^{224}\text{Ra}$  и  $^{212}\text{Pb}$ .

### Выводы

1. Примеси солей Fe(III), Cr(III), Pb(II) в растворах облученных радиевых мишеней подавляют как экстракцию Ac(III) раствором Д2ЭГФК в декане, так и сорбцию Ac(III) на Ln Resin из 0,015 М HCl. Наиболее сильный эффект оказывают соли Fe(III) при  $C \geq 1$  г/л. Эффект от присутствия солей Cr(III) и Pb(II) менее выражен, но при  $C \geq 1$  г/л они также негативно влияют на процесс сорбции актиния на сорбенте Ln-resin.

2. Растворимости нитратов Ra, Ba и Pb в растворах  $\text{CH}_3\text{COOH-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  монотонно снижаются при увеличении концентрации азотной кислоты  $C(\text{HNO}_3)$ , а при увеличении  $\omega(\text{CH}_3\text{COOH})$  проходят через минимум, находящийся в диапазоне от 96 до 99 масс.%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . При соосаждении Ra(II) с нитратом Pb(II) из смеси  $\text{CH}_3\text{COOH-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  постоянная сокристаллизации  $\lambda(\text{Ra})$  убывает с увеличением концентрации уксусной кислоты.

3. Предложен и апробирован метод отделения Ra от Ac, Th и примесей (Fe, Cr, Co, Ni) путем совместного осаждения нитратов Ra и Pb при добавлении 16 М  $\text{HNO}_3$  и упаривании в циклическом режиме, который позволяет снизить долю ценных компонентов (Ac и Th) и захватываемых осадком с 1÷3% до 0,1-0,3 %. Химический выход Ra составляет ~ 96,5 %.

4. Предложен и апробирован метод анионообменной очистки Ac от Ra, Th и продуктов коррозии нержавеющей стали из растворов  $\text{CH}_3\text{COOH-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  на смоле BioRad AG1x8. В статических условиях определены  $K_d(\text{Ra})$ ,  $K_d(\text{Ac})$ ,  $K_d(\text{Th})$  между сорбентом и раствором в зависимости от концентрации  $\text{HNO}_3$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Определены оптимальные условия сорбции и промывки Ac: 85 %  $\text{CH}_3\text{COOH}$  – 15 % 1 М  $\text{HNO}_3$ , элюирование Ac – 8 М  $\text{HNO}_3$ , элюирование Th – ацетатно-аммиачным буферным раствором с  $\text{pH}=4\div4,5$ . Химический выход Ac в целевую фракцию превысил 99 %.

5. Предложена и апробирована технологическая схема выделения Ac и Th из облученных радиевых мишеней, основанная на осаждении нитратов радия-свинца в циклическом режиме, анионообменном разделении Ra/Ac/Th и катионообменной очистке Ac от следов свинца. Получены экспериментальные образцы  $^{228}\text{Th}$  (выход  $\geq 99,9$  %) и  $^{227}\text{Ac}$  (выход ~91,5 %). Содержание  $^{228}\text{Th}+^{226}\text{Ra}$  в  $^{227}\text{Ac}$  составило  $\sim 7 \cdot 10^{-3}\%$ , содержание  $^{228}\text{Th}+^{226}\text{Ra}$  в  $^{228}\text{Ac}$  составило менее  $3 \cdot 10^{-3}$  %.

### Список публикаций по теме диссертации

**Статьи, опубликованные в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в МГУ имени М.В. Ломоносова по специальности и отрасли наук:**

1. Butkalyuk P.S., Solubility of radium, barium and lead nitrates in the  $\text{CH}_3\text{COOH-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  system / Butkalyuk P.S., Butkalyuk I.L., Bogatov S.V., Abdullov R.G., Rotmanov K.V. // Radiochemistry. – 2025. – vol. 67. – № 4. – pp. 460–467. EDN: PAAUGY (Импакт-фактор 0,285 (SJR), 0.5 п.л./ 75%).

2. Butkalyuk P.S., Production of pilot batches  $^{223}\text{Ra}$  and  $^{227}\text{Th}$  of medical purpose / Butkalyuk P.S., Butkalyuk I.L., Andreev O.I., Kupriyanov A.S., Rotmanov K.V., Kazakova E.V. // Applied Radiation and Isotopes. – 2022. – vol. 184, – article number 110205. EDN: BSGMTV (Импакт-фактор 0,408 (SJR), 0.4 п.л./60%).

3. Буткалюк П.С., Растворимость нитрата радия в растворах азотной кислоты / Буткалюк П.С., Буткалюк И.Л., Кузнецов Р. А., Куприянов А.С., Абдуллоев Р.Г. // Радиохимия. – 2019. – Т. 61. – № 1. – С. 13-17. – EDN VSOIPD (Импакт-фактор 0,531 (РИНЦ), 0.4 п.л./75%). Butkalyuk P.S., Solubility of radium nitrate in nitric acid solutions / Butkalyuk P.S., Butkalyuk I.L., Kuznetsov R.A., Kupriyanov A.S., Abdulloev R.G. // Radiochemistry. – 2019. – vol. 61. – № 1. – pp. 12–17. EDN: WYRBIF (Импакт-фактор 0,285 (SJR), 0.4 п.л./75%).

4. Кузнецов Р.А., Получение альфа-излучающих нуклидов облучением  $^{226}\text{Ra}$  в высокопоточном реакторе СМ / Кузнецов Р.А., Буткалюк П.С., Буткалюк И.Л., Тарасов В.А., Романов Е.Г., Баранов А.Ю. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2014. – Т. 16. – № 6-1. – С. 129-135. EDN: TIJZVR (Импакт-фактор 0,087 (РИНЦ), 0.4 п.л./55%).

5. Кузнецов Р. А., Выходы продуктов активации при облучении  $^{226}\text{Ra}$  в высокопоточном реакторе СМ / Кузнецов Р.А., Буткалюк П.С., Тарасов В.А., Баранов А.Ю., Буткалюк И.Л., Романов Е.Г., Курприянов В.Н., Казакова Е.В. // Радиохимия. – 2012. – Т. 54, № 4. – С. 352-356. EDN PAKEAZ (Импакт-фактор 0,531 (РИНЦ), 0.4 п.л./45%). Kuznetsov R.A., Yields of activation products in  $^{226}\text{Ra}$  irradiation in the high-flux SM reactor / Kuznetsov R.A., Butkalyuk P.S., Tarasov V.A., Baranov A.Yu., Butkalyuk I.L., Romanov E.G., Kupriyanov V.N., Kazakova E.V. // Radiochemistry. – 2012. – vol. 54, – № 4. – pp. 383–387. EDN: RGAJTX (Импакт-фактор 0,285 (SJR), 0.4 п.л./45%).

### Благодарности

Автор благодарит своих коллег: Ротманова К.В. – за руководство данной работой и дружным коллективом радиохимической лаборатории; Буткалюк И.Л. – за мотивацию к работе над диссертацией и общую моральную поддержку; Кузнецова Р.А. – за начальный импульс в направлении исследований; Абдуллоева Р.Г. и Перепелкина Д.И. – за помощь в изготовлении нестандартного лабораторного оборудования и оснастки для проведения экспериментов; Князькина В.Ю. – за помощь в организации работ с радиоактивными препаратами; Москвина А.С., Голованова В.А. и Деркаченко К.О. – за помощь в проведении экспериментов с радиоактивными препаратами; Баранова А.Ю., Новикова И.В., Грунина С.В. и Хамдеева М.И. – за аналитическое обеспечение экспериментов; Гатаулову А.В. и Аббязову В.Г. – за помощь в подготовке реактивов и сорбентов; Лобаненко В.В. – за помощь в получении изображений с электронного микроскопа; Руководство АО «ГНЦ НИИАР» за создание возможности проведения научных исследований по теме диссертации.