

СОРБЦИОННЫЙ СПОСОБ ОЧИСТКИ ПРЕПАРАТОВ ^{90}Y И РАЗДЕЛЕНИЯ ПАРЫ ^{90}Sr – ^{90}Y

© 2021 г. В. В. Милютин*, Н. А. Некрасова, Г. В. Костикова

*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4
e-mail: vmilyutin@mail.ru

Поступила в редакцию 04.11.2020, после доработки 11.01.2021, принята к публикации 14.01.2021

Показана возможность глубокой очистки рэкстракта ^{90}Y , полученного после экстракционного разделения пары ^{90}Sr – ^{90}Y с помощью Д2ЭГФК, от химических примесей (Cr, Mn, Ni, Pb, Fe, Zr) с использованием ТОДГА-содержащего сорбента AXIONIT MND 40T. Также разработан двухстадийный процесс сорбционного разделения пары ^{90}Sr – ^{90}Y без использования метода экстракции. На первой стадии проводят разделение пары ^{90}Sr – ^{90}Y с использованием фосфорнокислого катионита Purolite D5041, а на второй – глубокую очистку ^{90}Y на сорбенте AXIONIT MND 40T. Полученный в результате препарат ^{90}Y по радиохимической чистоте соответствует требованиям к радиофармпрепаратам.

Ключевые слова: сорбция, разделение, стронций, иттрий, радиофармпрепарат.

DOI: 10.31857/S0033831121060071

ВВЕДЕНИЕ

Радионуклид ^{90}Y – один из первых радиоактивных изотопов, который был использован для радиотерапии. Хотя в настоящее время более чем 30 радионуклидов используется для этой цели, интерес к ^{90}Y по-прежнему сохраняется. Это обусловлено его удобными ядерно-физическими свойствами: период полураспада 64.2 ч и максимальная β -энергия 2.27 МэВ. ^{90}Y используется для различных терапевтических целей, включая радиоиммунотерапию с мечеными антителами, лечение опухолей печени и ревматоидного артрита [1].

^{90}Y образуется в процессе распада долгоживущего радиоизотопа ^{90}Sr , который является продуктом деления урана. Одним из важных требований для безопасного клинического использования ^{90}Y является глубокая очистка от ^{90}Sr , который имеет высокое сродство к костным тканям и может вызывать поражение костного мозга. Регламентируемое содержание ^{90}Sr в препарате ^{90}Y , используемом в ядерной медицине для терапевтических процедур, не должно превышать 2×10^{-6} Ки/Ки ^{90}Y . Кроме того, существуют жесткие требования к содержанию тяжелых

металлов, содержание которых в препарате ^{90}Y суммарно не должно превышать 10 мкг на 1 Ки ^{90}Y [2, 3].

С целью получения конечного продукта с требуемой чистотой проводят многостадийную очистку препарата ^{90}Y от химических и радиохимических примесей, в основном методами жидкостной экстракции и ионного обмена [1]. Каждый из этих методов имеет свои ограничения и недостатки. Так, ионообменные методы получения ^{90}Y достаточно просты в исполнении, однако большая длительность сорбционных процессов (18–20 ч) приводит к значительным потерям готового продукта вследствие его распада. На практике часто используют изотопные генераторы, действие которых основано на сорбционном разделении пары ^{90}Sr – ^{90}Y на сульфокатионите, например, Dowex 50W×8. При этом выход ^{90}Y составляет 90–98%, но постепенно возрастает примесь ^{90}Sr вследствие радиационного разрушения смолы. Помимо этого, требуются дополнительные операции химической обработки элюатов для перевода ^{90}Y в форму, пригодную для дальнейшего использования (раствор 0.01 моль/дм³ HCl).

Метод жидкостной экстракции с использованием ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (Д2ЭГФК) в настоящее время считается наиболее эффективным

Таблица 1. Составы исходного реэкстракта и очищенного раствора (десорбата)

Раствор	Концентрация в растворе, мг/дм ³										
	Sr	Y	Al	P	Ca	Cr(III)	Mn(II)	Fe(III)	Ni	Zr	Pb
Исходный (5 моль/дм ³ HNO ₃)	14	0.14	24	3.5	21	27	26	97	27	0.4	24
Очищенный (0.01 моль/дм ³ HCl)	0.12	0.15	8.9	0.9	5.8	0.1	0.09	1.8	0.15	0.01	0.1
Коэффициент очистки	117	–	2.7	3.9	3.6	270	289	54	180	40	240

методом разделения равновесной смеси ⁹⁰Y–⁹⁰Sr. Экстракция протекает достаточно быстро – общая длительность процесса выделения ⁹⁰Y составляет 30–60 мин, выход целевого продукта более 95%, содержание ⁹⁰Sr в готовом продукте менее 10^{–6}%. Однако полученный препарат ⁹⁰Y содержит, кроме остаточных количеств ⁹⁰Sr, примеси продуктов коррозии (Fe, Ni, Cr, Pb и др.) и радиолита экстрагента, что приводит к необходимости проведения дополнительной очистки реэкстракта ⁹⁰Y.

В работах [4, 5] описаны экстракционно-хроматографические способы выделения и очистки ⁹⁰Y, сочетающие в себе преимущества сорбционных и экстракционных процессов. Методы основаны на пропускании раствора, содержащего пару ⁹⁰Sr–⁹⁰Y, через колонки с твердым экстрагентом (твэксом) на основе экстрагента Д2ЭГФК.

Кроме фосфорорганических соединений в качестве активной составляющей в составе твэксом могут быть использованы экстрагенты на основе диаминов дигликолевой кислоты, в частности тетраоктилдигликольамид (ТОДГА, TODGA). Сорбент марки DGA Resin на основе стиролдивинилбензольного сополимера и ТОДГА выпускается компанией Triskem International (Франция) и используется для выделения и разделения радиоактивных РЗЭ и ТПЭ в радиоаналитических целях [6]. Сведений об использовании ТОДГА-содержащих сорбентов для получения высокочистого ⁹⁰Y не имеется.

Характер сорбции РЗЭ (на примере сорбции ¹⁵²Eu) на твэкс-ТОДГА был ранее рассмотрен в работах [7, 8]. В связи с тем, что иттрий является химическим аналогом РЗЭ, можно предположить, что закономерности сорбции европия и иттрия на исследованных сорбентах будут аналогичны.

В данной работе исследована возможность глубокой очистки реэкстракта ⁹⁰Y после экстракционного разделения пары ⁹⁰Sr–⁹⁰Y Д2ЭГФК с использованием ТОДГА-содержащего твэкса российского производства марки AXIONIT MND 40T, а также

изучены условия сорбционного разделения пары ⁹⁰Sr–⁹⁰Y с использованием фосфорнокислого катионита и сорбента AXIONIT MND 40T.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сорбционная очистка реэкстракта ⁹⁰Y. При экстракционном разделения пары ⁹⁰Sr–⁹⁰Y с использованием Д2ЭГФК получают реэкстракт ⁹⁰Y, содержащий 5 моль/дм³ азотной кислоты, следовые количества ⁹⁰Sr и химические примеси, в основном продукты коррозии конструкционных материалов. Состав модельного раствора, имитирующего реэкстракт ⁹⁰Y, приведен в табл. 1.

Эксперименты проводили в динамических условиях с использованием ТОДГА-содержащего твэкса марки AXIONIT MND 40T производства АО «Аксион – редкие и драгоценные металлы», Россия. Носитель – сополимер стирола с дивинилбензолом. Содержание ТОДГА в сорбенте – 40 мас%, размер гранул 0.315–0.50 мм. Для очистки исходный раствор пропускали через пластиковую колонку, заполненную сорбентом AXIONIT MND 40T, объем сорбента в колонке – 4 см³. Перед проведением экспериментов сорбент обрабатывали в колонке раствором азотной кислоты с концентрацией 5 моль/дм³ в течение 2 ч. На стадии сорбции через колонку пропускали исходный раствор со скоростью 6.0 колоночных объемов (к.о.)/ч. Фильтрат на выходе из колонки собирали и анализировали на содержание химических примесей.

После окончания сорбции через колонку пропускали раствор 3 моль/дм³ HCl со скоростью 3.0 к.о./ч для удаления остатков исходного раствора. Десорбцию ⁹⁰Y проводили 0.01 моль/дм³ HCl. Скорость пропускания – 3.0 к.о./ч, объем раствора – 6 к.о. Подачу растворов при предварительной обработке и на всех стадиях процесса осуществляли при помощи перистальтического насоса в направлении

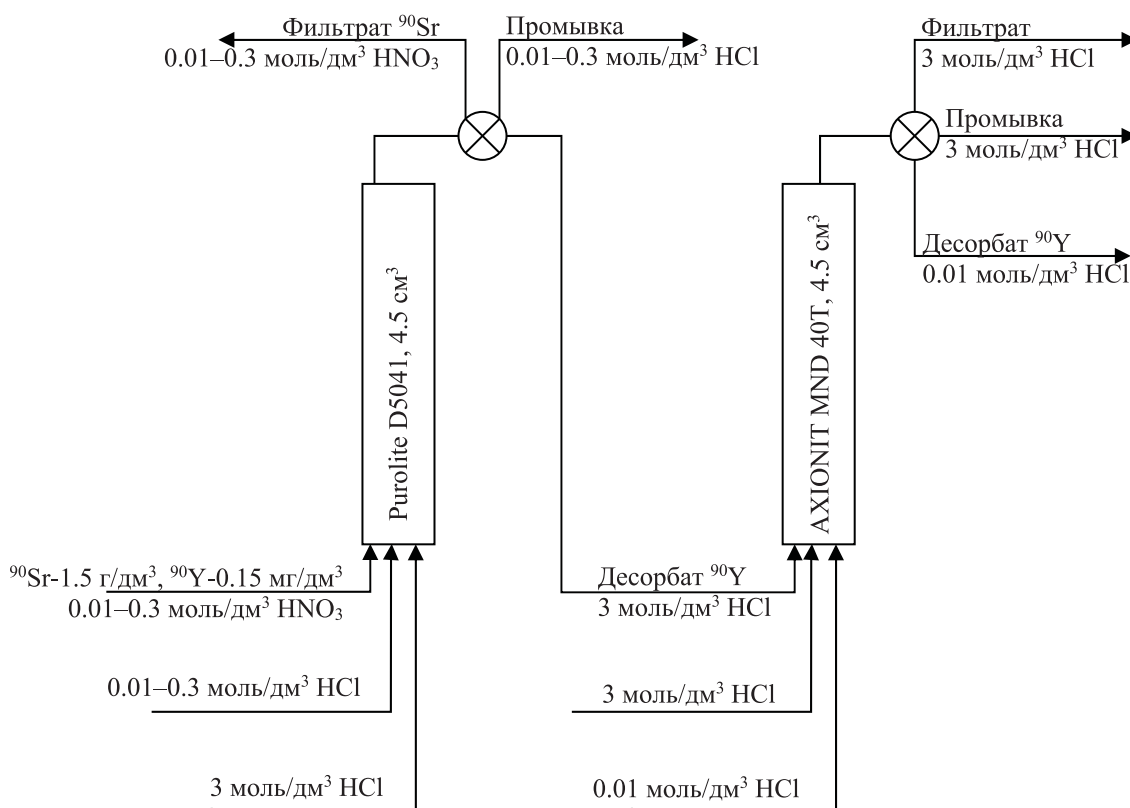


Рис. 1. Схема установки сорбционного разделения пары ^{90}Sr – ^{90}Y .

снизу вверх. Общее время проведения операций сорбционной очистки – 5–6 ч.

Сорбционное разделение пары ^{90}Sr – ^{90}Y . Эксперименты по разделению пары ^{90}Sr – ^{90}Y проводили с использованием модельного раствора, содержащего нитраты стронция и иттрия с концентрацией по металлу 1.5 г/дм³ и 0.15 мг/дм³ соответственно и 0.01–0.3 моль/дм³ азотной кислоты, с введенной в него меткой равновесной пары ^{90}Sr – ^{90}Y в количестве около 10^5 Бк/дм³.

На первом этапе разделения исходный раствор пропускали через пластиковую колонку, заполненную 4.5 см³ фосфорнокислого катионита марки D5041 (Purolite, Великобритания). Затем сорбент промывали раствором 0.01–0.3 моль/дм³ HCl и десорбировали ^{90}Y раствором 3 моль/дм³ HCl. Скорость пропускания растворов – 3.0 к.о./ч, объем растворов – 6 к.о. В фильтрате и десорбате определяли удельную суммарную бета-активность.

На второй стадии разделения солянокислый десорбат пропускали через пластиковую колонку, заполненную 4.5 см³ сорбента AXIONIT MND 40T.

Затем сорбент промывали раствором 3 моль/дм³ HCl и десорбировали ^{90}Y раствором 0.01 моль/дм³ HCl. Скорость пропускания растворов – 3.0 к.о./ч, объем растворов – 6 к.о. В фильтрате и десорбате определяли удельную суммарную бета-активность в течение не менее 35 сут. Схема установки приведена на рис. 1.

Анализ растворов на содержание химических элементов проводили методом масс-спектрометрии с использованием масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) Agilent 7500ce (Agilent Technologies, Япония). Удельную активность ^{90}Sr и ^{90}Y в растворах определяли прямым радиометрическим методом с использованием спектрометрического комплекса СКС-50М (Грин стар технолоджи, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сорбционная очистка реэктракта ^{90}Y . Результаты сорбционной очистки модельного раствора реэктракта от стронция и других химических приме-

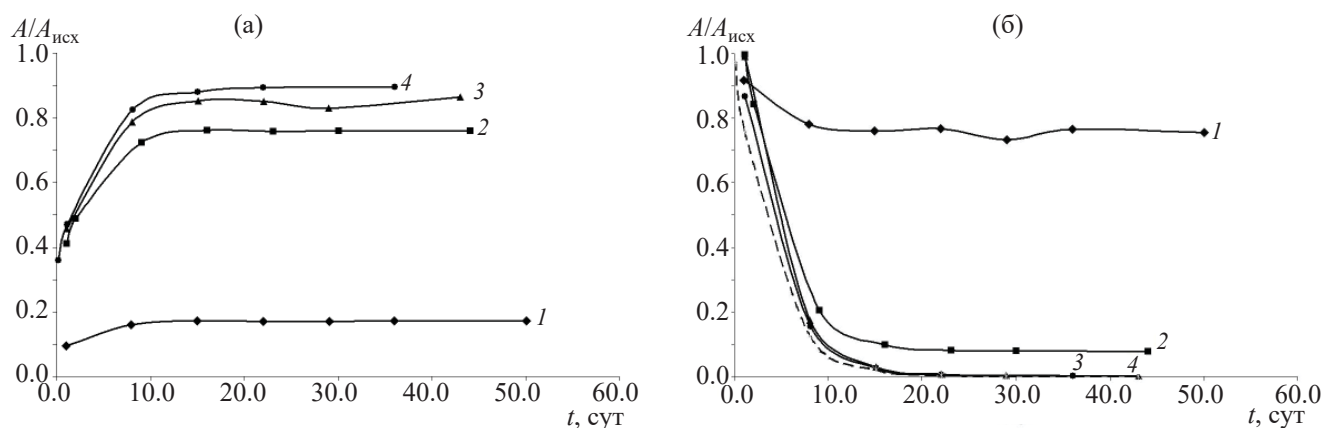


Рис. 2. Зависимость относительной бета-активности ($A/A_{исх}$) от времени выдержки фильтратов (а) и десорбатов в 3 моль/дм³ HCl (б), полученных после сорбции катионитом марки D5041. Концентрация HNO₃ в растворе при сорбции, моль/дм³: 1 – 0.01, 2 – 0.1, 3 – 0.2, 4 – 0.3. Пунктирная линия – расчетная кривая распада ^{90}Y .

сей с использованием сорбента AXIONIT MND 40T приведены в табл. 1.

Представленные результаты показывают, что при использовании сорбционного метода очистки, включающего стадии сорбции ^{90}Y на сорбенте AXIONIT MND 40T, промывки и элюирования иттрия 0.01 моль/дм³ HCl, наблюдается глубокая очистка реэкстракта ^{90}Y от остаточных количеств стронция, а также от продуктов коррозии аппаратуры. Коэффициенты очистки ($K_{оч}$) иттрия от стронция, хрома, марганца, никеля и свинца составляют более 100. Значение $K_{оч}$ для ионов железа и циркония составляют 54 и 40 соответственно. Наименьшая эффективность очистки наблюдается для примесей алюминия, фосфора и кальция ($K_{оч} = 2.7-3.9$).

В процессе экспериментов было проведено три последовательных цикла очистки без замены сорбента. Полученные результаты показали, что значения показателей очистки остаются на постоянном уровне.

Сорбционное разделение пары $^{90}Sr-^{90}Y$. Сорбционный способ был испытан для непосредственного разделения пары $^{90}Sr-^{90}Y$ без использования экстракционного метода. О полноте сорбции ^{90}Y и ^{90}Sr на первой колонке, заполненной фосфорнокислым катионитом D5041, судили по изменению относительной бета-активности ($A/A_{исх}$) фильтрата в течение 35–50 сут. Полученные результаты приведены на рис. 2, а.1

Эти результаты показывают, что при сорбции из раствора с концентрацией HNO₃ 0.01 моль/дм³ происходит совместная сорбция ^{90}Sr и ^{90}Y . Относи-

тельная бета-активность фильтрата сравнительно мало изменяется во времени, а ее равновесное значение составляет около 20% от исходной. При увеличении концентрации азотной кислоты временная зависимость величины $A/A_{исх}$ фильтрата резко меняется. При концентрации HNO₃ 0.2–0.3 моль/дм³ в первоначальный момент времени значение $A/A_{исх}$ составляет ~0.4, а равновесное – 0.8–0.9. Это свидетельствует о том, что при сорбции равновесной смеси $^{90}Sr-^{90}Y$ в данном диапазоне кислотности практически весь ^{90}Sr остается в фильтрате, а ^{90}Y полностью сорбируется на колонке. При промывке сорбента после сорбции 0.2–0.3 моль/дм³ HCl происходит дополнительное элюирование остаточных количеств ^{90}Sr .

Подтверждением вышесказанного служат временные зависимости относительной бета-активности солянокислых десорбатов (3 моль/дм³), полученных после сорбции катионитом марки D5041 из растворов с различной концентрацией HNO₃ (рис. 2, б). Для наглядности на рис. 2, б приведена также расчетная кривая распада чистого радионуклида ^{90}Y , вычисленная по закону радиоактивного распада.

Приведенные на рис. 2, б результаты показывают, что солянокислые десорбаты, полученные после сорбции пары $^{90}Sr-^{90}Y$ катионитом D5041 из растворов с концентрацией HNO₃ 0.2–0.3 моль/дм³ и промывки растворами HCl тех же концентраций, содержат практически чистый ^{90}Y . Остаточная активность десорбатов после выдержки в течение 45 сут не превышает 0.1% от исходной активности

раствора, а экспериментальная и расчетная кривые распада десорбатов практически полностью совпадают.

В связи с тем, что для использования в производстве радиофармпрепаратов требуется еще более глубокая очистка ^{90}Y от ^{90}Sr , полученные солянокислые десорбаты были подвергнуты дополнительной очистке с использованием ТОДГА-содержащего сорбента AXIONIT MND 40T. Сорбенты данного типа способны к эффективной сорбции РЗЭ и Y в сильноокислых, в том числе солянокислых, средах. В растворах кислот с концентрацией менее 0.1 моль/дм³ сорбция РЗЭ (Y) резко снижается, что позволяет проводить их десорбцию.

Для экспериментальной проверки этого был использован солянокислый десорбат, полученный после сорбции пары ^{90}Sr - ^{90}Y катионитом D5041 из раствора с концентрацией HNO_3 0.2 моль/дм³ и промывки 0.2 моль/дм³ HCl . Десорбат, содержащий 3 моль/дм³ HCl , десорбированный с первой колонки ^{90}Y и остаточные примеси, пропускали через пластиковую колонку, заполненную 4.5 см³ сорбента AXIONIT MND 40T. Затем сорбент промывали раствором 3 моль/дм³ HCl и десорбировали ^{90}Y раствором 0.01 моль/дм³ HCl . Скорость пропускания растворов – 3.0 к.о./час, объем растворов – 6 к.о. На рис. 3 приведены экспериментальная и расчетная зависимости относительной бета-активности ($A/A_{\text{исх}}$) от времени выдержки десорбата (0.01 моль/дм³ HCl) после сорбции сорбентом AXIONIT MND 40T.

Результаты, приведенные на рис. 3, показывают, что солянокислые десорбаты, полученные после дополнительной очистки сорбентом AXIONIT MND 40T, содержат только ^{90}Y . Остаточная активность десорбатов после выдержки в течение 45 сут находится на уровне пределов обнаружения регистрирующей аппаратуры. Доля активности ^{90}Sr в ^{90}Y -содержащем десорбате – менее 10⁻⁶%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволили разработать сорбционный метод глубокой очистки азотнокислого реэкстракта ^{90}Y после экстракционного разделения пары ^{90}Sr - ^{90}Y Д2ЭГФК от ^{90}Sr и химических примесей – продуктов коррозии аппарату-

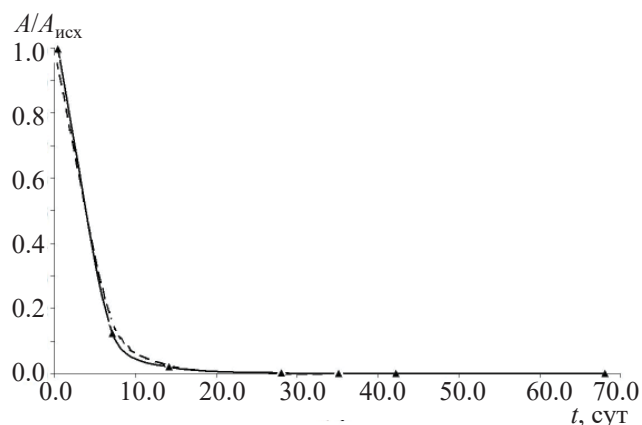


Рис. 3. Экспериментальная (сплошная линия) и расчетная (пунктирная линия) зависимость относительной бета-активности ($A/A_{\text{исх}}$) от времени выдержки десорбата (0.01 моль/дм³ HCl) после сорбции сорбентом AXIONIT MND 40T.

ры. Метод основан на особенностях сорбции ^{90}Y твердым экстрагентом на основе тетраоктилдигликольамида (ТОДГА) – сорбентом марки AXIONIT MND 40T. В растворах с концентрацией HNO_3 выше 3 моль/дм³ происходит полное извлечение иттрия, в то время как сорбции стронция и продуктов коррозии на данном сорбенте практически не происходит. Это позволяет на стадии сорбции осуществить глубокую очистку ^{90}Y от ^{90}Sr и широкого спектра химических примесей (хрома, марганца, никеля, свинца, железа, циркония).

Уникальные сорбционные свойства сорбента AXIONIT MND 40T позволяют получать чистые препараты ^{90}Y без использования сложного в аппаратурном исполнении экстракционного метода. Для этого на первой стадии процесса проводят селективную сорбцию ^{90}Y из слабоокислых сред на фосфорнокислом катионите, где происходит отделение основной части ^{90}Sr , который переходит в фильтрат. Проведение десорбции ^{90}Y с фосфорнокислого катионита 3 моль/дм³ HCl и его сорбции из солянокислого десорбата на сорбенте AXIONIT MND 40T позволяет осуществить глубокую очистку как от остаточных количеств ^{90}Sr , так и от химических примесей продуктов коррозии. Элюирование ^{90}Y с сорбента AXIONIT MND 40T легко осуществляется разбавленным раствором соляной кислоты, что является предпочтительной средой для получения радиофармпрепаратов на основе ^{90}Y .

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят центр коллективного пользования приборов ИФХЭ РАН за помощь в проведении масс-спектрометрических измерений.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при частичном финансировании Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кодина Г.Е.* Методы получения радиофармацевтических препаратов и радионуклидных генераторов для ядерной медицины: учеб. пособие для вузов. М.: МЭИ, 2014. 282 с.
2. *Wike J.S., Guyer C.E., Ramey D.W., Phillips B.P.* // *Appl. Radiat. Isot.* 1990. Vol. 41, N 9. P. 861.
3. *Изотопы: свойства, получение, применение.* / Под ред. В.Ю. Баранова. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. Т. 1. 600 с.
4. *Малинин А.Б., Курчатова Л.Н., Тронова И.Н., Басюра Н.А., Громова Н.П., Тихомирова Е.А., Куренков Н.В.* // *Радиохимия.* 1984. Т. 26, № 4. С. 500.
5. *Шановалов В.В., Мельниченко Н.А., Нерозин Н.А., Ткачев С.В., Тогаева Н.Р., Хамьянов С.В.* // *Радиохимия.* 2012. Т. 54, № 4. С. 357.
6. *Horwitz E.P., McAlister D.R., Bond A.H., Barrans R.E.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2005. Vol. 23. P. 219.
7. *Милютин В.В., Гелис В.М., Некрасова Н.А., Фирсова Л.А., Харитонов О.В., Баулин В.Е.* // *Радиохимия.* 2015. Т. 57, № 5. С. 438.
8. *Милютин В.В., Некрасова Н.А., Бессонов А.А.* // *Радиохимия.* 2021. Т. 63, № 1. С. 37.