

СРАВНЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ТВЕРДЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРАОКТИЛДИГЛИКОЛЬАМИДА ПО ОТНОШЕНИЮ К ЛЮТЕЦИЮ И ИТТЕРБИЮ

© 2023 г. Н. А. Семенова*, Л. В. Красников,
А. А. Лумпов, Н. В. Сапожникова, О. Л. Жукова

Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр., д. 28
*e-mail: nsemenova@khlopin.ru

Поступила в редакцию 10.04.2023, после доработки 04.07.2023, принята к публикации 11.07.2023

Сопоставлены сорбционные характеристики твердых экстрагентов на основе N,N,N',N'-тетраоктилдигликольамида DGA Resin (Triskem, Франция) и AXIONIT MND 40T (Россия) в статических и динамических условиях по отношению к Lu и Yb. Показано, что для AXIONIT MND 40T (ТВЭКС-ТОДГА) в отличие от DGA Resin (ТВЭКС-ДГА) сорбционное равновесие достигается значительно медленнее и существенно зависит от температуры и размера гранул. Исследована десорбция иттербия и лютеция различными реагентами. Показано, что наиболее эффективными десорбентами являются растворы ДТПА и цитрата аммония. Найдены и апробированы на реальных растворах оптимальные условия концентрирования растворов, содержащих иттербий и лютеций.

Ключевые слова: твердые экстрагенты, сорбция, десорбция, N,N,N',N'-тетраоктилдигликольамид, иттербий, лютеций.

DOI: 10.31857/S0033831123050040, **EDN:** ХТАQRF

ВВЕДЕНИЕ

^{177}Lu является одним из перспективных радиоизотопов, применяемых в лечении и диагностике онкологических заболеваний. Медицинский препарат безносительный (пса) ^{177}Lu получают в результате радиохимической переработки изотопа ^{176}Yb , облученного в ядерном реакторе. Вследствие короткого периода полураспада ^{177}Lu ($T_{1/2}$ 6.73 сут) основными критериями приемлемости технологий, используемых для выделения ^{177}Lu из облученных иттербиевых мишеней, являются эффективность очистки лютеция от иттербия (более 10^5), время, затрачиваемое на эту очистку, и выход лютеция. Близость химических свойств Yb(III) и Lu(III) приводит к необходимости использования многостадийных методов, особенно для мишеней массой более 100 мг. Одним из перспективных направлений в разработке технологии выделения пса ^{177}Lu яв-

ляется экстракционная хроматография. Некоторые из существующих и разрабатываемых технологий выделения ^{177}Lu из массивных облученных иттербиевых мишеней используют твердофазный экстрагент (ТВЭКС) на основе N,N,N',N'-тетраоктилдигликольамида (ТОДГА). Например, в работах [1, 2] такой ТВЭКС используется для концентрирования и коррекции кислотности элюатов между стадиями хроматографического выделения лютеция из иттербиевой мишени. В этой связи представляется актуальным:

– сравнить сорбционные свойства ТВЭКСов с ТОДГА различных производителей, а именно: ТВЭКС-ТОДГА на основе сополимера стирола с дивинилбензолом (AXIONIT MND 40T производства ЗАО «АксионРДМ», Пермь) и ТВЭКС-ДГА (DGA Resin, Triskem) на основе полиакрильной матрицы;

Таблица 1. Характеристики ТВЭКСов

Название	AXIONIT MND 40T	DGA-Normal Resin
Матрица	стирол-дивинилбензольная	акрилатная
Удельный объем, см ³ /г	1.96	2.6
Емкость, мг-экв/г	0.5–0.7	0.6
Размер гранул, мм	0.315–0.50	0.05–0.1
Насыпная плотность, г/см ³	0.50–0.52	0.38
Содержание ТОДГА, мас%	40	40

– найти оптимальные условия концентрирования растворов, содержащих иттербий и лютеций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ТВЭКСы с представленными в табл. 1 характеристиками.

Для проведения сорбционных экспериментов в статических условиях навеску ТВЭКСа перемешивали при требуемой температуре с раствором металлов заданное время, затем образец центрифугировали и раствор анализировали.

Сорбционные эксперименты в динамических условиях осуществляли с помощью стеклянных хроматографических колонок (Omnifit). Колонки заполняли водной суспензией сорбента, которую предварительно дегазировали, затем насыщали азотной кислотой. Анализируемый раствор пропускали через колонку с заданной скоростью и собирали фракционно.

Концентрацию металлов в растворах определяли на спектрометре с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС) Varian 725 OES.

Статическую обменную емкость (СОЕ) рассчитывали по формуле (1):

$$\text{СОЕ} = (C_0 - C)V/m \text{ (мг/г)}, \quad (1)$$

где C_0 – исходная концентрация металла, мг/см³; V – объем раствора, см³; C – концентрация в растворе после сорбции, мг/см³; m – масса сорбента, г.

Степень извлечения ионов металлов из раствора рассчитывали по формуле (2):

$$\alpha_s = (C_0 - C)/C_0 (\%). \quad (2),$$

Степень извлечения ионов металлов из ТВЭКСа (десорбции) рассчитывали по формуле (3):

$$\alpha_d = 1 - (m_0 - m_i)/m_0 (\%), \quad (3),$$

где m_0 – исходная масса элемента на ТВЭКСе, мг; m_i – масса элемента в объеме десорбата, мг.

По объему до «проскока» и объему насыщения рассчитывали рабочую (ДОЕ) и полную (ПДОЕ) динамические обменные емкости сорбента:

$$\text{ДОЕ} = C_0 V_{s1}/m, \quad (4)$$

$$\text{ПДОЕ} = (V_{s2}C_0 - \Sigma V_{\text{sol}}C)/m, \quad (5)$$

где V_{s1} – объем раствора, пропущенный через сорбент до появления металлов в фильтрате, см³; m – масса воздушно-сухого сорбента, г; V_{s2} – объем раствора, пропущенный через сорбент до уравнивания концентраций ионов в фильтрате и исходном растворе, см³; ΣV_{sol} – суммарный объем порций фильтрата после появления ионов («проскока»), см³.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Параметры хроматографического процесса с использованием ТВЭКСов определяются их сорбционными свойствами. В работах [3–5] рассмотрены сорбционные свойства ТВЭКС-ТОДГА отечественного производства по отношению к некоторым лантанидам и актинидам. Однако ни лютеций, ни иттербий не вошли в их число. Поэтому с точки зрения перспектив использования отечественного ТВЭКС-ТОДГА для получения лютеция-177 медицинского назначения необходимо рассмотреть его сорбционные свойства как в статическом, так и в динамическом режиме и сравнить их со свойствами зарубежного аналога.

Статическая сорбция

Извлечение лютеция и иттербия из азотнокислых растворов происходит с практически одинаковой эффективностью. В то же время степень извле-

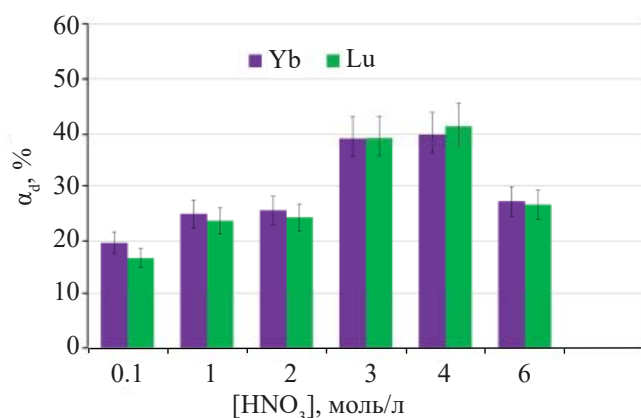


Рис. 1. Зависимость степени извлечения Yb и Lu на ТВЭКС-ТОДГА от концентрации азотной кислоты. Время контакта 2 ч, Т : Ж = 8 г/л; исходный раствор: Yb 0.8, Lu 0.06 г/л.

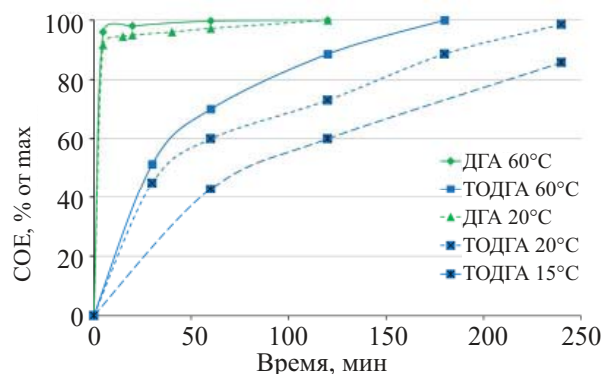


Рис. 2. Зависимость времени установления сорбционного равновесия от температуры. Сорбция из 3 моль/л HNO₃

чения существенно зависит от концентрации азотной кислоты, достигая максимальных значений в 3–4 моль/л HNO₃ (рис. 1).

Сорбционная обменная емкость как для иттербия, так и для лютеция на ТВЭКС-ТОДГА одинакова и напрямую зависит от времени контакта фаз и размера гранул (табл. 2). Полученные данные по статической обменной емкости объясняют такой большой разброс значений паспортной емкости – от 0.5 до 0.7 мг-экв/г. Максимальное значение (0.7 мг-экв/г) достигается для фракции с диаметром гранул от 0.25 до 0.5 мм за 3 ч, а минимальное (0.5 мг-экв/г) – за это же время для более крупной фракции ($d \geq 0.5$ мм). При этом, если за первые полчаса на ТВЭКСе с меньшим размером частиц сорбируется до 85% металла, то на более крупной фракции – только 50%.

Последующие эксперименты, учитывая такую зависимость свойств от размера частиц, проводили на мелкой фракции ТВЭКСа.

Для ТВЭКС-ДГА сорбционное равновесие устанавливается быстро (в течение нескольких минут) уже при комнатной температуре, а для ТВЭКС-ТОДГА для достижения максимального значения COE (табл. 3) даже при 60°C требуется более 3 ч (рис. 2).

Таким образом, хотя численные характеристики статической сорбции для обоих ТВЭКСов практически одинаковы, для ТВЭКС-ТОДГА их достижение требует существенно большего времени и повышенной температуры.

Статическая десорбция

Для десорбции иттербия и лютеция с ТВЭКСов на основе ТОДГА могут применяться разбавленные

Таблица 2. Зависимость времени установления сорбционного равновесия от размера частиц для ТВЭКС-ТОДГА. Т : Ж = 8 г/л, исходный раствор: Yb 0.8, Lu 0.06 г/л.

Диаметр гранул d , мм	Степень извлечения α , %						COE			
	Lu			Yb			Yb, мг/г		Yb, % от max*	
	время контакта, ч									
	0.5	1	3	0.5	1	3	0.5	3	0.5	3
$0.25 \leq d < 0.5$	31	31	39	33	32	39	34	38	85	95
$d \geq 0.5$	21	25	36	22	26	36	20	31	50	78

* Паспортные данные по емкости ТВЭКС-ТОДГА 0.5–0.7 мг-экв/г, что для Yb составляет 29–40 мг/г.

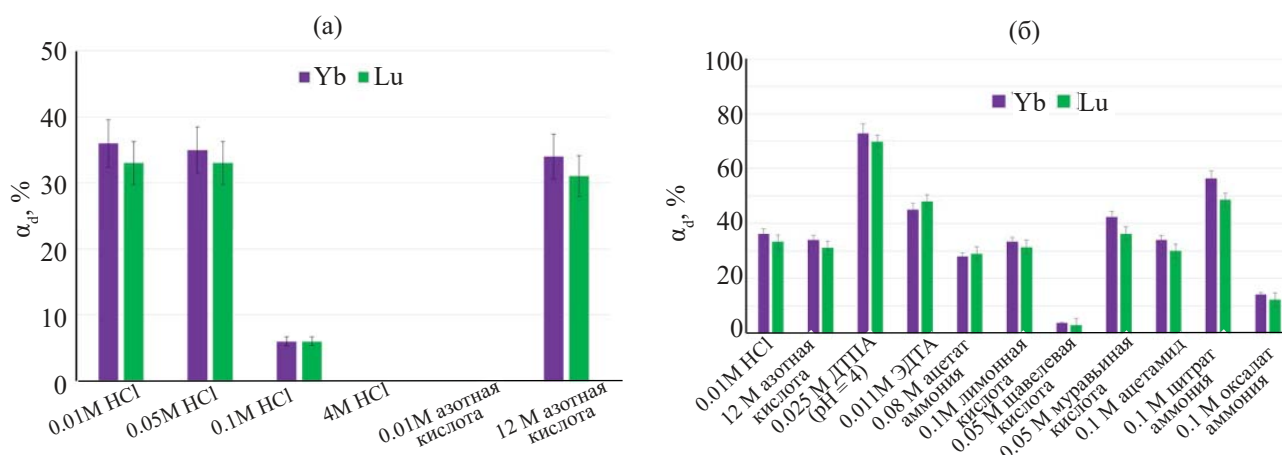


Рис. 3. Десорбция Yb и Lu с ТВЭКС-ТОДГА: (а) минеральными кислотами, (б) комплексообразователями. Масса сорбента 0.1 г; содержание Yb 3.5, Lu 0.3 мг; объем раствора 10 мл, время контакта 1 ч.

растворы минеральных кислот, концентрированная азотная кислота и растворы различных комплексообразователей [1–6]. Сравнение различных десорбентов показало, что такие комплексообразователи, как диэтилентриаминпентауксусная кислота

Таблица 3. Значения COE по Yb при сорбции из 3 моль/л HNO_3

Параметр	ТОДГА*	ДГА
COE, мг/г	35	35
COE, мг/см ³	18	14

* Достигается при более длительном (>3 ч) контакте фаз

Таблица 4. Десорбция Yb с ТВЭКС-ТОДГА растворами ДТПА (объем раствора 10 см³, масса ТВЭКСа 0,1 г, содержание Yb 3,5 мг, Lu 0,3 мг, время контакта 1 ч)

Параметр	0.0125 М ДТПА			0.025 М ДТПА		
	pH					
	2	4	6.6	2	4	6
α_d Yb, %	<1	~60	~60	<1	~70	~65
α_d Lu, %	<1	~60	~60	<1	~70	~60

Таблица 5. Зависимость α_d Yb и Lu с ТВЭКСов от концентрации раствора цитрата аммония (объем раствора 10 см³, масса ТВЭКСа 0.1 г, содержание Yb 3.5, Lu 0.3 мг, время контакта 1 ч)

Цитрат аммония, M	α_d , %			
	Lu		Yb	
	ДГА	ТОДГА	ДГА	ТОДГА
0.1	55	48	58	56
0.05	55	48	60	56
0.01	47	41	51	43

(ДТПА) и цитрат аммония, значительно лучше извлекают иттербий и лютеций с ТВЭКС-ТОДГА, чем растворы минеральных кислот (рис. 3).

ДТПА и цитрат аммония наиболее эффективно извлекают иттербий из слабокислых растворов (pH 4–6). В случае ДТПА для полной десорбции концентрация должна быть более 0.01, а для цитрата аммония – не менее 0.05 моль/л (табл. 4 и 5).

Анализ результатов экспериментов в статических условиях позволяет утверждать, что в основном различия отечественного и импортного ТВЭКСов обусловлены размером гранул и характером пор сорбентов. Максимальное значение COE у обоих ТВЭКСов из 3 моль/л HNO_3 ~35 мг/г, но время достижения этого значения разное. При фракционировании по размеру частиц и использовании наиболее мелкой фракции сорбционные характеристики ТВЭКС-ТОДГА по отношению к лютецию и иттербию становятся значительно ближе к зарубежному аналогу.

Сорбция в динамических условиях

Для осуществления концентрирования и коррекции кислотности элюатов между стадиями хроматографического выделения лютеция из иттербиевой мишени необходимо определить параметры сорбции и десорбции в динамических условиях. Сравнение полученных значений ПДОЕ выявило существенную разницу между отечественной и импортной смолами (рис. 4, табл. 6) как по величине, так

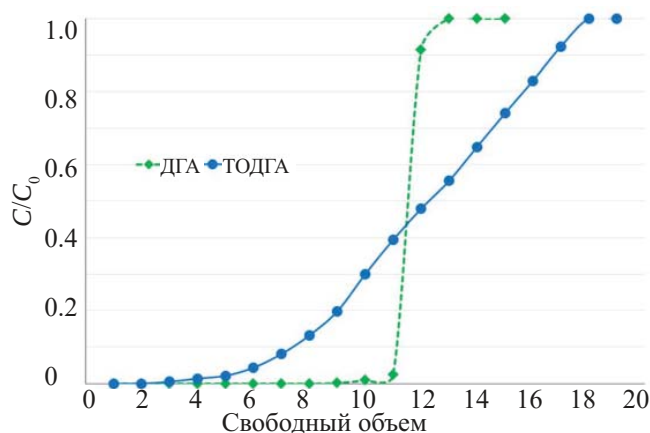


Рис. 4. Фронтальные кривые насыщения ТВЭКСов по Yb (3 моль/л HNO_3 , скорость $0.51 \text{ см}^3/(\text{мин} \cdot \text{см}^2)$, температура 20°C).

и по объему до «проскока». В отличие от статической сорбции в динамическом режиме существенно сказывается влияние концентрации азотной кислоты на извлечение металлов обоими ТВЭКСами. Значение ПДОЕ при сорбции из 4 моль/л HNO_3 выше, чем при извлечении из 3 моль/л HNO_3 : для ТВЭКС-ТОДГА на ~30% и для ТВЭКС-ДГА на 50%.

Отличие скорости достижения равновесной концентрации при определении ПДОЕ согласуется с данными по статической сорбции и обусловлено теми же причинами. Очевидно, что для ТВЭКС-ТОДГА для получения фронтальной выходной кривой потребуется существенно снизить скорость подачи раствора, что может оказаться неприемлемым для технологического применения.

Таблица 6. Значения ПДОЕ по Yb (скорость $0.51 \text{ см}^3/(\text{мин} \cdot \text{см}^2)$)

Параметр	ТОДГА	ДГА	ТОДГА	ДГА
	3 М HNO_3		4 М HNO_3	
ПДОЕ, мг/г	15	24	20	36
ПДОЕ, мг/см ³	7.6	10.3	10.1	15.4

Таблица 7. Зависимость значения ПДОЕ от скорости подачи раствора (4 моль/л HNO_3)

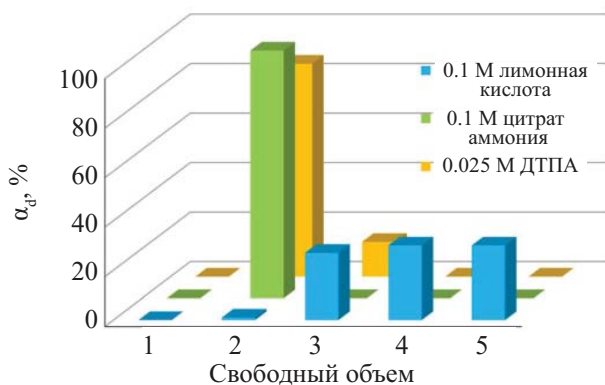
Скорость, $\text{см}^3/(\text{мин} \cdot \text{см}^2)$	ПДОЕ, мг/г	
	ТОДГА	ДГА
0.25	24.1	–
0.51	20	36
0.76	15.6	37

Действительно, при снижении скорости значения ПДОЕ для ТВЭКС-ТОДГА увеличиваются, а для ТВЭКС-ДГА не меняется (табл. 7).

В динамических условиях, так же как и в статических, наиболее эффективна десорбция растворами ДТПА и цитрата аммония (рис. 5, а). Однако при элюировании цитратом аммония более 95% иттербия и лютеция концентрируется в одном свободном объеме, а при элюировании ДТПА – в двух (рис. 5, б).

В найденных оптимальных для каждого сорбента условиях (исходный раствор и промывка – 4 моль/л HNO_3 , десорбент – 0.1 моль/л цитрат аммония) было проведено хроматографическое концентрирование раствора лютеция и иттербия. На

(а)



(б)

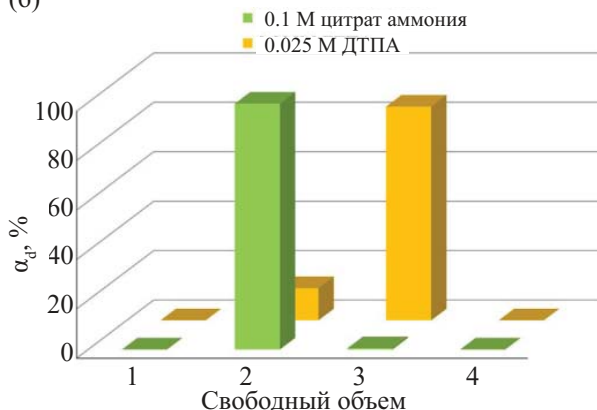


Рис. 5. Десорбция Yb различными элюентами в динамическом режиме: (а) с ТВЭКС-ДГА (скорость подачи растворов $0.76 \text{ см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$), (б) с ТВЭКС-ТОДГА (скорость подачи растворов $0.5 \text{ см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$).

Таблица 8. Состав модельного раствора.

Металл	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	P	Zn	Lu	Yb
Концентрация, мг/л	65	40	25	570	15	40	10	5	40	545

ТВЭКС-ТОДГА удается сконцентрировать 100 см³ раствора (25 мг Yb) в 11 раз (9 см³, 3 свободных объема) менее чем за 5 ч (рис. S1). В то же время на ТВЭКС-ДГА за счет большего ПДОЕ за 4 ч удалось сконцентрировать 400 см³ раствора (100 мг Yb) в ~30 раз (12 см³, 2 свободных объема) (рис. S2).

В рамках разрабатываемой технологической схемы выделения лютеция из массивной иттербиевой мишени [2] на стадию концентрации и коррекции исходного для хроматографического разделения раствора направляется продукт после экстракционного и выпарного передела. Соответственно, такой продукт содержит значимые количества примесей различных металлов, наличие которых может по-

влиять и на процесс концентрирования, и на качество конечного продукта. В экспериментах на модельном растворе (табл. 8) было показано, что в выбранных условиях удастся не только сконцентрировать раствор лютеция и иттербия, но и практически полностью очистить его от посторонних металлов (рис. 6 и 7) как на ТВЭКС-ДГА, так и на ТВЭКС-ТОДГА.

В значительных количествах в концентрированный элюат попадает только кальций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ полученных экспериментальных данных позволил констатировать принципиальное сходство отечественного и импортного ТВЭКСов по отношению к лютецию и иттербию и выявить существенные различия по таким параметрам, как скорость достижения сорбционного равновесия и предельная динамическая емкость. Такие отличия в сорбционных свойствах обусловлены структурой пор и размерами гранул сорбентов. Для обоих сорбентов найдены и апробированы [2] на реальных растворах оптимальные условия концентрирования растворов, содержащих иттербий и лютеций.

По нашему мнению, отечественный ТВЭКС при достижении сравнимых характеристик гранул будет иметь существенные экономические преимущества над импортной продукцией фирмы Triskem.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0033831123050040 для авторизованных пользователей.

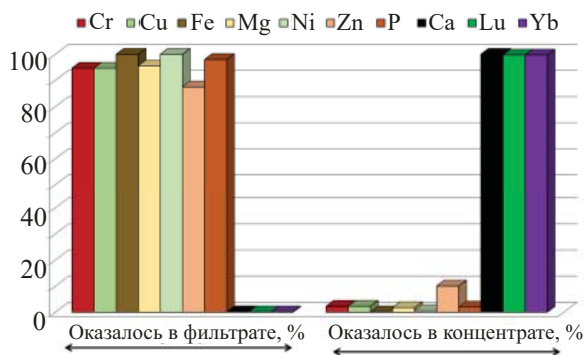


Рис. 6. Распределение элементов при концентрировании модельного раствора на ТВЭКС-ДГА (40% загрузка колонки по сумме Yb и Lu).

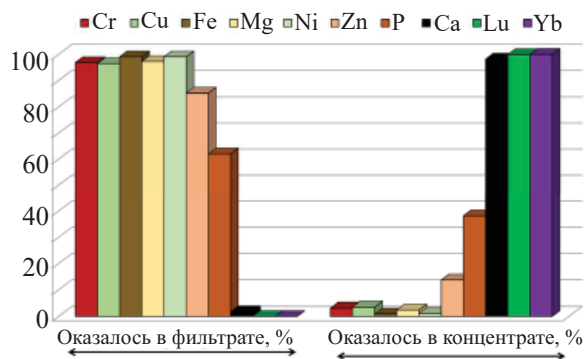


Рис. 7. Распределение элементов при концентрировании модельного раствора на ТВЭКС-ТОДГА (40% загрузка колонки по сумме Yb и Lu).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Horwitz E.P., McAlister D.R., Bond A.H., Barrans R.E., Williamson J.M. // *Appl. Radiat. Isot.* 2005. Vol. 63. P. 23–36.
2. Наумов А.А., Голецкий Н.Д., Пузиков Е.А., Амбул Е.В., Дедов Н.А., Сатищур Н.В., Семенова Н.А., Родионов С.А. // X Рос. конф. с междунар. участием «Радиохимия-2022»: Сб. тезисов. СПб., 2022. С. 120
3. Некрасова Н.А., Милютин В.В., Каптаков В.О. // *Тр. Кольского науч. центра РАН.* 2019. Т. 10, № 1–3. С. 220–225.
4. Некрасова Н.А., Милютин В.В., Зеленин П.Г. // *Тр. Кольского науч. центра РАН.* 2019. Т. 10, № 1–3. С. 226–229.
5. Баулин В.Е., Баулин Д.В., Усолкин А.Н., Ивенская Н.М., Власова Н.В., Козлов П.В., Ремизов М.Б., Чухланцева Е. В., Цивадзе А.Ю. // *Сорбц. и хроматограф. процессы.* 2018. Т. 18, № 5. С. 717–725.
6. Husain M.B., Ansari S.A., Mohapatra P.K., Gupta R.K., Parmar V.S., Manchanda V.K. // *Desalination.* 2008. Vol. 229. P. 294–301.

Comparison of Sorption Characteristics of Solid Extractants Based on Tetraoctyldiglycolamide with Respect to Lutetium and Ytterbium

N. A. Semenova*, L. V. Krasnikov, A. A. Lumpov, N. V. Sapozhnikova, O. L. Zhukova

Khlopin Radium Institute, St. Petersburg, 194021 Russia

**e-mail: nsemenova@khlopin.ru*

Received April 10, 2023; revised July 4, 2023; accepted July 11, 2023

The paper compares the sorption characteristics of solid extractants (extraction chromatographic resin (EXC)) based on tetraoctyldiglycolamide, DGA Resin (Triskem, France) and AXIONIT MND 40T (Russia), under static and dynamic conditions with respect to Lu and Yb. It was found that for AXIONIT MND 40T (EXC-TODGA), in contrast to DGA Resin (EXC-DGA), sorption equilibrium is attained much more slowly and significantly depends on the temperature and size of the extractant granules. The desorption of ytterbium and lutetium using various reagents was studied, and the solutions of DTPA and ammonium citrate were found to be the most effective. The optimal conditions for concentration ytterbium and lutetium with the given solid extractants were determined and tested using real radioactive solutions.

Keywords: ytterbium, lutetium, sorption, solid extractants, extraction chromatographic resin, DGA