

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора ИФХЭ РАН

С.А. Кулюхин

2022 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, г. Москва на диссертационную работу **Буткалюк Ирины Львовны** "Получение ^{227}Ac и $^{228,229}\text{Th}$ из облученного в высокопоточном реакторе ^{226}Ra , выделенного из отработавших ресурс источников", представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.13 Радиохимия

Актуальность темы исследования. Активное развитие ядерной медицины создает предпосылки для поиска новых способов получения радионуклидов. Все больший интерес возникает к использованию альфа-излучающих радионуклидов в терапии злокачественных новообразований. Альфа-частицы обладают высокой линейной передачей энергии и в тоже время малым пробегом в организме. При использовании средств векторной доставки (моноклональные антитела, пептиды и др.) такая терапия может быть использована для избирательного уничтожения раковых клеток, не затрагивая здоровые органы и ткани. В 2014 году на рынок уже поступил препарат ^{223}Ra , который с успехом применяется при лечении костных метастазов при раке предстательной железы. ^{223}Ra хлорид стал первым в классе остеотропных радиофармацевтических препаратов на основе альфа-излучателей. Препараты на основе других альфа-эмиттеров, таких как ^{225}Ac , ^{227}Th , ^{213}Bi , ^{212}Pb , ^{211}At и др., в настоящее время проходят доклинические и клинические исследования.

Облучение ^{226}Ra в высокопоточном реакторе позволяет наработать изотопы ^{227}Ac , ^{228}Th и ^{229}Th , которые являются материнскими для целого спектра короткоживущих альфа-эмиттеров медицинского назначения. Облучение миллиграммовых количеств радия позволит получить ^{227}Ac , $^{228,229}\text{Th}$ в количествах, достаточных для регулярных поставок ^{225}Ac , ^{213}Bi , ^{227}Th , ^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{212}Bi , ^{212}Pb .

Научная новизна работы состоит в следующем:

- Определены выходы ^{227}Ac , ^{228}Th , ^{229}Th и ^{228}Ra , а также степень выгорания ^{226}Ra при облучении в высокопоточном реакторе СМ-3 в течение одной кампании. Установлен факт образования значимых количеств ^{228}Ra при облучении ^{226}Ra . Определено сечение захвата нейтронов ^{227}Ra $\sigma_{\text{эфф}}(^{227}\text{Ra}) \approx 1,5 \cdot 10^3$ Барн.
- Разработан способ перевода RaSO_4 в карбонат, заключающийся в его растворении в растворе ЭДТА, содержащем Na_2CO_3 , с последующим вытеснением Ra из комплекса с ЭДТА Pb^{2+} . Установлены оптимальные условия работы методики: $0,1 < [\text{Na}_2\text{CO}_3] < 0,6$ М; $[\text{RaSO}_4] < [\text{ЭДТА}] < [\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] < 0,002$ М.
- Разработана методика очистки радия от примесей на катионите BioRad AG50x8, определены оптимальные условия сорбции и десорбции. В статических условиях определены коэффициенты распределения бария и радия между катионообменной смолой BioRad AG 50x8 и растворами $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$ в зависимости от pH раствора, от концентрации ацетатно-аммиачного буферного раствора, а также от концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$.
- Впервые получены и охарактеризованы методом рентгенофазового анализа новые соединения радия: RaPbO_3 , RaNiO_3 , RaFeO_{3-x} . Для RaPbO_3 определены значения межплоскостных расстояний, параметр кристаллической решетки ($a=4,306$ Å) и

кристаллографическая плотность ($\rho=10,004 \text{ г/см}^3$). Проведено уточнение параметров кристаллической решетки хромата радия RaCrO_4 . Экспериментально измеренные параметры кристаллической решетки составляют: $a=9,260\pm 0,001 \text{ \AA}$, $b=5,5870\pm 0,0003$ и $c=7,4644\pm 0,0007 \text{ \AA}$.

Все выдвинутые на защиту положения научно обоснованы.

Теоретическая значимость работы Полученные данные о сечении реакции захвата нейтронов ^{227}Ra будут включены в базы данных сечений ядерных реакций, что позволит проводить расчетные оценки выходов радионуклидов при облучении с большей точностью. Данные о кристаллической структуре новых соединений радия, а также об условиях их образования вносят существенный вклад в понимание химических свойств соединений радия.

Практическая значимость работы. Результаты, полученные в ходе работы, будут положены в основу технологии создания регулярного производства альфа-эмиттеров медицинского назначения путем облучения ^{226}Ra в высокопоточном реакторе СМ-3 в АО «ГНЦ НИИАР». В настоящее время из накопленного ^{227}Ac проведено выделение опытных партий препаратов ^{227}Th и ^{223}Ra медицинского назначения, которые переданы заказчикам для дальнейших исследований.

Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, заключения и списка использованной литературы. Полный объем диссертации составляет 150 страниц, включая 26 таблиц, 36 рисунков и 3 приложения. Список литературы содержит 120 наименований.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы ее цель, поставленные задачи и основные защищаемые положения, отмечены ее научная новизна, практическая и теоретическая значимость, представлены апробация работы, ее структура и объем.

В обзоре литературы (**глава 1**) рассмотрено современное состояние исследований по теме диссертации. Представлены имеющиеся на сегодняшний день литературные данные о лабораторных и клинических исследованиях препаратов на основе ^{223}Ra , ^{212}Pb , ^{212}Bi , ^{225}Ac , ^{213}Bi . Рассмотрены генераторные, циклотронные и реакторные способы получения ^{229}Th , ^{225}Ac , ^{223}Ra , ^{212}Pb . Представлены результаты работ по нейтронному облучению радия. Рассмотрены вопросы утилизации отработавших свой ресурс радиевых источников, а также очистки радия от примесей.

В методической (**глава 2**) части описаны оборудование, материалы, методы и алгоритмы, примененные в проведенных исследованиях.

Глава 3 посвящена выделению радия из выдержанных источников, а также его очистке с целью последующего изготовления радиевой мишени. Разработана методика очистки радия от сопутствующих примесей. Приведены результаты по определению коэффициента распределения радия на сорбенте BioRad AG 50x8 в статических условиях от pH раствора, концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$ и буферного раствора.

В главе 4 посвящена изготовлению и исследованию образцов-имитаторов радиевой композиции. Показано, что при прокаливании как смеси нитратов, так и смеси карбонатов бария и свинца при температуре выше $500 \text{ }^\circ\text{C}$ барий образует соединение BaPbO_3 . Установлено, что синтез стартового материала для облучения необходимо проводить совместным прокаливанием смесей $\text{RaCO}_3/\text{PbCO}_3$ или $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ во избежание потери равномерности распределения радия по объему образца при температуре $600\text{-}700^\circ\text{C}$.

Глава 5 посвящена моделированию условий облучения и расчетным оценкам выхода продуктов активации радия. Приведены расчетные данные о выходах ^{227}Ac и $^{228,229}\text{Th}$ при облучении.

Глава 6 посвящена изготовлению, облучению радиевых мишеней, выделению фракций радия, актиния и тория, определению выхода ^{227}Ac , $^{228,229}\text{Th}$ и степени выгорания ^{226}Ra при облучении. Приведены результаты по изготовлению и облучению радиевых мишеней. Приведена конструкция разработанной оболочки для облучения из нержавеющей

стали, позволяющая заменить опасную операцию пересыпания радиоактивных порошков, которая приводит к образованию аэрозолей при фильтрации. Разработана методика выделения фракций радия, актиния и тория из раствора облученного материала.

Глава 7 посвящена выбору материала оболочки мишени для облучения радия. Установлено, что наиболее целесообразно в качестве материала оболочки мишени использовать нержавеющую сталь. Экспериментально было показано, что соединения радия легко переходят в раствор при обработке растворами азотной кислоты, при этом не происходит потерь как самого радия, так и целевых актиния и тория.

В заключении отмечено, что в результате выполненных исследований разработаны методики выделения и очистки радия из отработавших ресурс источников ионизирующего излучения разного состава. Проведено изготовление, облучение и радиохимическая переработка радиевых мишеней. Выделены и охарактеризованы партии ^{227}Ac и $^{228,229}\text{Th}$.

Диссертация и автореферат написаны хорошим языком. Автореферат в полной мере отражает цели, задачи, основные положения диссертации, полностью соответствует ей по содержанию и выводам.

По диссертации имеются следующие вопросы и замечания:

1. В методической части не приведены характеристики сорбента Ln-Resin, который использовали в работе.
2. С.53, п 2.2.2.3 Вызывает сомнение возможность использования бумажных фильтров для отделения осадка смеси $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в среде 16 М HNO_3 , ввиду химической нестойкости бумаги в этих условиях.
3. С.66, Рис.8. Экспериментальные данные по степени осаждения BaCO_3 и по доле BaSO_4 , перешедшего в BaCO_3 приведены в виде диаграмм, которые трудно воспринимаются. Более целесообразно было бы привести полученные результаты в виде таблиц.
4. С.74, Рис.15. На наш взгляд, недостаточно обоснован выбор оптимальной концентрации буферного раствора (1М) при сорбции на сорбенте BioRad AG 50x8 из 0,02 М раствора $(\text{NH}_4)_2\text{ЭДТА}$. При более низких концентрациях буферного раствора $K_d \text{ Ra}$ значительно выше.
5. С.80 Таблица 12. С чем связана большая (для некоторых компонентов в 5-7 раз) разница по содержанию примесей в партиях очищенных препаратов ^{226}Ra ?

Однако, высказанные выше замечания носят не принципиальный характер и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы, выполненной на высоком научном и экспериментальном уровне.

Публикации. Основное содержание диссертации изложено в 11 статьях, 4 из которых опубликованы в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных ВАК при Минобрнауки России для публикации основных научных результатов диссертации; получено два патента РФ.

Апробация. Основные результаты диссертации были представлены на международных и российских конференциях и опубликованы в 22 тезисах докладов в сборниках трудов этих конференций.

Заключение.

В диссертационном исследовании Буткалюк И. Л. решена научная задача о возможности получения ^{227}Ac и $^{228,229}\text{Th}$ путем облучения ^{226}Ra в высокопоточном реакторе, а также задача регенерации радия из отработавших ресурс источников, которые являются существенно важными для областей химии радиоактивных элементов, получения радиоизотопной продукции для нужд радиофармацевтической промышленности, а также изотопной медицины и радиоэкологии.

Тема и содержание диссертационной работы Буткалюк И.Л. соответствуют паспорту специальности 1.4.13 – радиохимия, конкретным областям исследований, предусмотренных паспортом этой специальности: 1. Соединения радиоактивных

элементов. Синтез. Строение. Свойства. Окислительно-восстановительные реакции радиоактивных элементов; 5. Методы выделения, разделения и очистки радиоактивных элементов и изотопов. Экстракционные, сорбционные, электрохимические, хроматографические процессы разделения в радиохимии. Ядерно-физические методы в радиохимии; 7. Определение радиоактивных элементов и изотопов. Методы радиохимического анализа. Авторадиография. Аналитический контроль радиохимических производств. Радиохимические аспекты радиационной безопасности.

Диссертационная работа Буткалюк И.Л. по своей актуальности, научной новизне, объему выполненных исследований, практической значимости полученных результатов является завершенной научно-квалификационной работой и соответствует требованиям п. 9 Постановления Правительства РФ от 24.09.2013 N 842 (ред. от 11.09.2021) "О порядке присуждения ученых степеней", предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор **Буткалюк Ирина Львовна** заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.13 – Радиохимия.

Отзыв рассмотрен, обсужден и одобрен на межлабораторном коллоквиуме лаборатории хроматографии радиоактивных элементов и лаборатории химии трансурановых элементов ИФХЭ РАН, председатель коллоквиума – д.х.н. Милютин В.В., секретарь - к.х.н. Фирсова Л. А. Протокол № 1 от 8 сентября 2022 г.

Отзыв ведущей организации подготовил **Милютин Виталий Витальевич**, доктор химических наук по специальности 02.00.14 – Радиохимия, заведующий лабораторией хроматографии радиоактивных элементов ИФХЭ РАН.

«12» сентября 2022 г.

/Милютин В.В./

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)

Адрес: 119071, Москва, Ленинский пр-т., 31, к.4

Тел.: +7 (495) 955-46-01

E-mail: dir@phyche.ac.ru

<http://www.phyche.ac.ru>

Ученому секретарю диссертационного совета
24.1.195.01 в Федеральном государственном
бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и
Ордена Октябрьской Революции Институте
геохимии и аналитической химии им. В.И.
Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ
РАН) Захарченко Е.А.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН) дает свое согласие выступить в качестве ведущей организации и дать официальное заключение на диссертационную работу **Буткалюк Ирины Львовны** "Получение ^{227}Ac и $^{228,229}\text{Th}$ из облученного в высокопоточном реакторе ^{226}Ra , выделенного из отработавших ресурс источников", представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.13 Радиохимия

Почтовый адрес: 119071, Москва, Ленинский пр-т., 31, к.4; тел.: +7(495) 955-46-01; E-mail: dir@phycbe.ac.ru; адрес интернет-страницы университета <http://www.phycbe.ac.ru>

**Список основных публикаций за последние 5 лет,
близких к теме работы диссертанта:**

1. В.В. Милютин, Н.А. Некрасова, И.И. Довгий, Н.А. Бежин, В.Е. Баулин, А.Ю. Цивадзе. Извлечение ^{90}Sr из азотнокислых растворов сорбентами на основе ди-трет-бутилдициклогексил-18-краун-6. // Радиохимия. 2017. Т.59. № 2. С. 147-149. DOI 10.1134/S1066362217020096.
2. Харитонов О.В., Фирсова Л.А., Козлитин Е.А. Выделение америция хроматографическим методом // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17. № 2. С. 279-284.
3. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Каптаков В.О. Новые сорбционные материалы в процессах извлечения ценных компонентов из растворов и очистки сточных вод // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. 2018. Т. 1(9). Ч.1. Вып. 2. С. 67-71. DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.67-71.
4. Третьякова С.Г., Виданов В.Л., Ткаченко В.А., Шмидт О.В., Харитонов О.В., Козлитин Е.А., Фирсова Л.А. Модель для расчета характеристик процесса разделения трансплутониевых и редкоземельных элементов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии // Радиохимия. 2018. Т. 60. № 3. С. 230-239.
5. Kharitonov O.V., Firsova L.A., Milyutin V.V., Kozlitin E.A. Modern Sulfocationites for Separation of Lanthanides and Transplutonium Elements Partitioning via Displacement Complexing Chromatography // J. Radioanal. and Nucl.Chem. 2018. Vol. 317. No. 1. P. 585-592. DOI: 10.1007/s10967-018-5906-1
6. Фирсова Л.А., Харитонов О.В., Козлитин Е.А. Использование мелкодисперсных сульфокатионитов ТОКЕМ и Chromalite для хроматографического разделения РЗЭ и ТПЭ // Сорбционные и хроматографические процессы. 2018. Т. 18. С. 381-387. DOI:10.17308/sorpchrom.2018.18/542
7. Харитонов О.В., Фирсова Л.А., Козлитин Е.А. Теоретический анализ изменения селективности ионного обмена для систем вытеснительной комплексобразовательной хроматографии // Журнал физической химии. 2019. Т. 93, № 3. С. 448-453. DOI: 10.1134/S0044453719030099.

8. Kharitonov O.V., Firsova L.A., Milyutin V.V., Kozlitin E.A. Separation of curium and americium from spent fuel reprocessing solutions via displacement complexing chromatography on sulfocationites // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2019. V. 321. No. 2. P. 511-518. First Online: 05 June 2019. DOI: 10.1007/s10967-019-06602-w. (WoS)
9. Фирсова Л.А., Харитонов О.В. Выделение плутония при разделении РЗЭ и ТПЭ методом вытеснительной комплексообразовательной хроматографии // Радиохимия. 2019. Т. 61. № 2. С. 127-129. DOI: 10.1134/S0033831119020060. Firsova L.A., Kharitonov O.V. Isolation of Plutonium in the Course of REE/TPE Separation by Displacement Complexing Chromatography // Radiochemistry. 2019. Vol. 61. No. 2. P. 177-179. DOI: 10.1134/S1066362219020073. (РИНЦ, WoS)
10. Харитонов О.В., Фирсова Л.А., Козлитин Е.А. Моделирование систем вытеснительной комплексообразовательной хроматографии // Журнал физ. химии. 2019. Т. 93. № 4. С. 594-600. DOI: 10.1134/S0044453719040162.
11. Milyutin V.V., Kharitonov O.V., Firsova L.A., Nekrassova N.A., Kozlitin E.A. Oxidative digestion of spent sulfocationites containing radioactive rare earth and transplutonium elements // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2020. Vol. 325. № 2. P. 667-671. DOI: 10.1007/s10967-020-07277-4 (Published online: 06 July 2020). WOS: 000545912000003.
12. Kharitonov O.V., Firsova L.A., Kozlitin E.A. All-chromatographic method for the recovery of Americium-241 from solutions of complex composition // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2020. Vol. 326. № 1. P. 627-636. DOI: 10.1007/s10967-020-07336-w. (Published online: AUG 2020). WOS: 000559227200002.
13. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Каптаков В.О. Современные сорбционные материалы для очистки жидких радиоактивных отходов от радионуклидов цезия и стронция // Радиоактивные отходы. 2020. № 4 (13), С.80-89. DOI: 10.25283/2587-9707-2020-4-80-89. Milyutin V.V., Nekrasova N.A., Kaptakov V.O. Modern Sorption Materials for Cesium and Strontium Radionuclide Extraction from Liquid Radioactive Waste // Radioactive Waste. 2020. № 4 (13). P. 66-73.
14. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Бессонов А.А. Исследование сорбции Eu(III) из различных сред на ТОДГА-содержащем сорбенте AXIONIT MND 40T // Радиохимия. 2021. Т. 63, № 1. С 37-41. DOI: 10.31857/S0033831121010068.
15. Милютин В.В., Харитонов О.В., Фирсова Л.А., Некрасова Н.А., Козлитин Е.А. Извлечение редкоземельных элементов из растворов после растворения сульфокатионитов на тетраэтилдигликольамид-содержащем сорбенте // Радиохимия. 2021. Т. 63, № 5. С. 464-468. DOI: 10.31857/S0033831121050063.
16. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Костикова Г.В. Сорбционный способ очистки препаратов ^{90}Y и разделения пары ^{90}Sr - ^{90}Y // Радиохимия. 2021. Т. 63, № 6. С. 553-558. DOI: 10.31857/S0033831121060071.
17. Милютин В.В., Федосеев А.М., Шилов В.П., Некрасова Н.А. Сорбция актинидов в различных степенях окисления на ТОДГА-содержащем ТВЭКСе из азотнокислых, солянокислых и хлорнокислых сред // Радиохимия. 2022. Т. 64, №2. С. 172-176. DOI: 10.31857/S0033831121060.

Заместитель директора ИФХЭ РАН

Кулюхин



С.А. Кулюхин