

Кислотные фосфорилподанды как компоненты сорбентов импрегнированного типа для выделения ^{99}Mo из азотнокислых растворов

© В. Е. Баулин^{а,б}, О. В. Коваленко^б, А. Н. Туранов^в, В. К. Карандашев^г, А. Н. Усолкин^д,
Н. Г. Яковлев^е, Ю. А. Ворошилов^е, А. Ю. Цивадзе^б

^а Институт физиологически активных веществ РАН, 142432, Черноголовка Московской обл., Северный проезд, 1;
e-mail: mager1988@gmail.com

^б Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, 119991, Москва, Ленинский пр., 31, корп. 4

^в Институт физики твердого тела РАН, 142432, Черноголовка Московской обл., ул. Акад. Осипьяна, 2

^г Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН,
142432, Черноголовка Московской обл., ул. Акад. Осипьяна, 6

^д ПО «Маяк», 456780, Озерск Челябинской обл., ул. Ленина, 31

Получено 11.03.2014

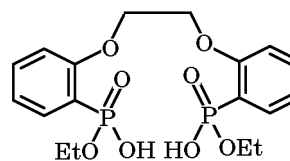
УДК 546.77:539.163

Синтезирован ряд фосфорилподандов кислотного типа, различающихся длиной полиэфирной цепи и строением концевой группы. Полученные соединения исследованы в качестве комплексообразующих компонентов сорбентов импрегнированного типа. Методом экстракционной хроматографии в динамическом режиме изучены зависимости сорбции молибдена из модельных растворов молибдата аммония в HNO_3 от качественного и количественного состава сорбентов. Разработан и оптимизирован состав, определены условия практического применения нового комплексообразующего сорбента импрегнированного типа для селективного извлечения молибдена из азотнокислых растворов. Установлено, что сорбент позволяет осуществить эффективное извлечение ^{99}Mo и его очистку от продуктов переработки облученных урановых материалов из технологических растворов ПО «Маяк», а также способен разделять ^{99}Mo и $^{99\text{m}}\text{Tc}$, что делает его потенциально пригодным для использования в генераторах $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ хроматографического типа.

Ключевые слова: фосфорилподанды, синтез, облученные урановые материалы, комплексообразующие сорбенты импрегнированного типа, экстракционная хроматография, молибден, технеций.

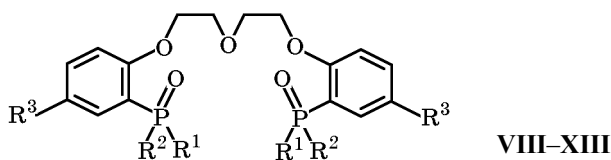
^{99}Mo является прекурсором $^{99\text{m}}\text{Tc}$, который находит широкое применение в ядерной медицине [1]. Одним из источников ^{99}Mo является облученное урановое топливо [2]. Высокая радиоактивность растворов, получаемых при его переработке, выдвигает ряд специфических требований к методам выделения содержащихся в них компонентов, которым в наибольшей степени соответствует метод экстракционной хроматографии с применением сорбентов различных типов, среди которых наибольшими перспективами практического применения обладают комплексообразующие сорбенты импрегнированного типа. Такие сорбенты изготавливаются путем нековалентного закрепления комплексообразующих органических соединений на поверхности макропористых носителей [3]. Основные характеристики сорбентов импрегнированного типа определяются химической структурой комплексообразующего соединения, оптимизация которой, как правило, производится на основании предварительного исследования экстракционной способности комплексообразующего соединения по отношению к широкому кругу элементов [4, 5]. В технологии получения ^{99}Mo применяются различные органические комплексообразующие соединения, в частности триоктиламин (ТОА) [6], ди(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК) [7], трибутилфосфат (ТБФ) [8]. Однако селективные свойства этих соединений

далеко не всегда соответствуют технологическим задачам выделения Mo из многокомпонентных растворов. Синтетически доступные ациклические аналоги краун-эфиров (поданды) с фосфорилсодержащими концевыми группами кислотного типа – весьма перспективный класс эффективных и селективных комплексообразующих соединений, способных избирательно связывать ионы d - и f -элементов из азотнокислых сред [9, 10]. В настоящей работе исследованы возможности применения фосфорилподандов кислотного (I–X, XIII), нейтрального типа (XI, XII) и карбоксилсодержащего поданда XIV (см. ниже), структуры которых различаются числом полиэфирных звеньев и строением концевой группы, в качестве комплексообразующих компонентов сорбционных материалов импрегнированного типа для селективного извлечения молибдена из азотнокислых растворов.

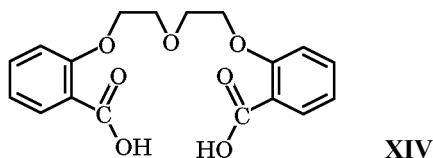


I–VII

I, $n = 1$; II, $n = 2$; III, $n = 3$; IV, $n = 4$; V, $n = 5$; VI, $n = 6$;
VII, $n = 7$



VIII, R¹ = OH, R² = OEt, R³ = Et; IX, R¹ = OH, R² = OEt, R³ = *t*-Bu; X, R¹ = OH, R² = OBu, R³ = Et; XI, R¹ = R² = Ph, R³ = H; XII, R¹ = R² = OEt, R³ = H; XIII, R¹ = R² = OH, R³ = H



Экспериментальная часть

Спектры ЯМР регистрировали на приборах Bruker CXP-200 и Bruker DXP-200 (200 МГц) относительно тетраметилсилана (¹H) и 85%-ной H₃PO₄ (³¹P).

Синтез соединений I–V описан нами ранее [11].

1,17-Бис[2-(оксиэтоксифосфорил)фенокси]-3,6,9,12,14-пентаоксапентадекан VI. К раствору 2.3 г (0.01 моль) 2-диэтоксифосфорилфенола в 25 мл сухого диоксана добавляли 0.44 г (0.01 моль) 55%-ной суспензии NaH в вазелиновом масле. Полученную смесь перемешивали 0.5 ч, затем добавляли раствор 2.9 г (0.005 моль) дитозилата гексаэтиленгликоля в 15 мл диоксана. Смесь нагревали до кипения и перемешивали 15 ч. После охлаждения смесь выливали в 75 мл воды, подкисляли концентрированной HCl до pH 1 и экстрагировали CHCl₃ (3 × 25 мл). Экстракт промывали водой (3 × 25 мл), удаляли растворитель в вакууме. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем (элюент – CHCl₃ и CHCl₃ : *i*-C₃H₇OH в соотношении 100 : 1). Элюат упаривали в вакууме. Остаток растворяли в 5 мл этанола, добавляли раствор 4.0 г (0.1 моль) NaOH в 10 мл воды. Смесь кипятили 6 ч, подкисляли концентрированной HCl до pH 1, экстрагировали CHCl₃ (2 × 15 мл), экстракт тщательно упаривали в вакууме. Выход VI 2.3 г (70%), стекло. Найдено, %: C 51.6, 51.5; H 6.5, 6.9; P 9.4, 9.8. C₂₈H₄₄O₁₃P₂. Вычислено, %: C 51.7; H 6.8; P 9.5. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 1.33 т (6H, ³J_{HH} = 7.0, 2OCH₂CH₃), 4.17 м (4H, 2OCH₂CH₃), 3.60–4.20 м (24H, OCH₂CH₂), 6.98 м (4H, Ar–H), 7.49 м (2H, Ar–H), 7.85 м (2H, Ar–H). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃, δ, м.д.): 19.21.

1,20-Бис[2-(оксиэтоксифосфорил)фенокси]-3,6,9,12,14,17-гексаоксагексадекан VII получен аналогично соединению VI из 2.3 г (0.01 моль) 2-диэтоксифосфорилфенола, 0.44 г (0.01 ммоль) 55%-ной суспензии NaH в вазелиновом масле, 3.17 г

(0.005 моль) дитозилата гептаэтиленгликоля в 50 мл сухого диоксана. Время реакции 7 ч. Выход VIII 2.63 г, стекло. Найдено, %: C 51.5, 51.7; H 6.7, 6.9; P 8.8, 8.6. C₃₀H₄₈O₁₄P₂. Вычислено, %: C 51.8; H 7.0; P 8.9. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 1.34 т (6H, ³J_{HH} = 7.0, 2OCH₂CH₃), 4.16 м (4H, 2OCH₂CH₃), 3.63–4.22 м (24H), 6.99 м (4H, Ar–H), 7.44 м (2H, Ar–H), 7.80 м (2H, Ar–H). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃, δ, м.д.): 19.30. Получение фосфорилподандов VIII и IX описано в работах [9, 10].

1,5-Бис(2-оксибутоксифосфорил-4-этилфенокси)-3-оксапентан X получен аналогично соединению VIII. Выход 72%, т.пл. 140–143°C (этанол–вода). Найдено, %: C 53.0, 52.9; H 7.2, 7.4; P 10.4, 10.3. C₂₈H₄₄O₉P₂. Вычислено, %: C 57.3; H 7.6; P 10.6. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 0.90 т (³J_{HH} = 7.5, 6H, 2OCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.38 т (4H, ³J_{HH} = 7.5, 2Ar–CH₂CH₃), 1.46 м (4H, 2OCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.70 м (4H, 2OCH₂CH₂CH₂CH₃), 2.50 м (4H, 2Ar–CH₂CH₃), 4.25 м (8H, 2OCH₂CH₂O + 2OCH₂CH₂CH₂CH₃), 6.90 м (2H, Ar–H), 7.32 д (2H, ³J_{HH} = 7.5, Ar–H), 7.80 дд (2H, J = 16, Ar–H). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃, δ, м.д.): 17.80.

Синтез нейтральных фосфорилподандов XI и XII описан в работе [12]. Дифосфовую кислоту XIII синтезировали по методу [11].

1,5-Бис(2-карбоксифенокси)-3-оксапентан XIV. К раствору 5.37 г (0.03 моль) изопропилового эфира салициловой кислоты в 35 мл сухого диоксана добавляли 1.31 г (0.03 ммоль) 55%-ной суспензии NaH в вазелиновом масле, перемешивали 0.5 ч, затем добавляли раствор 6.21 г (0.0015 ммоль) дитозилата диэтиленгликоля в 15 мл диоксана. Смесь нагревали до кипения и перемешивали 8.5 ч. После охлаждения смесь выливали в 75 мл воды, подкисляли концентрированной HCl до pH 1 и экстрагировали CHCl₃ (3 × 25 мл). Экстракт промывали водой (3 × 25 мл) и удаляли растворитель в вакууме. Остаток растворяли в 10 мл этанола, добавляли раствор 2.0 г NaOH в 5 мл воды. Смесь кипятили 6 ч, подкисляли концентрированной HCl до pH 1 и экстрагировали CHCl₃ (2 × 15 мл). Выход соединения XIV 2.6 г (50.1%), т.пл. 95–98°C (ацетон–гексан). Найдено, %: C 62.2, 62.0; H 5.0, 5.0. C₁₈H₁₈O₇. Вычислено, %: C 62.4; H 5.2. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 4.00 м (4H, 2Ar–OCH₂CH₂O), 4.39 м (4H, 2Ar–OCH₂CH₂O); 7.51 м (4H, Ar–H), 7.48 м (2H, Ar–H), 8.13 м (2H, Ar–H).

Приготовление сорбентов. Навеску комплексобразующего соединения растворяли в хлороформе, затем прибавляли к суспензии макропористого носителя в хлороформе. Смесь перемешивали в течение 1 ч и оставляли медленно сушиться на воздухе до постоянной массы. В качестве матрицы использовали сферический гранулированный сополимер стирола с

дивинилбензолом марки LPS-500 производства ООО «Техносорбент» (размер частиц 40–315 мкм, удельная поверхность 600–700 м²/г), углеродный наноматериал «Таунит» производства ООО «НаноТехЦентр», а также силикагели марки «Эксклюзив» и силикагель для хроматографии (Acros Organics).

Растворы. Азотнокислые растворы стабильного молибдена готовили путем растворения точных навесок (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O в растворах HNO₃ соответствующих концентраций.

Проведение сорбции. Сорбцию стабильного молибдена изучали в динамических условиях на автоматизированной хроматографической установке фирмы Clarity Chrome, состоящей из трех насосов высокого давления, крана-дозатора, хроматографической колонки и спектрофотометрического детектора.

Сорбцию ⁹⁹Mo в присутствии изотопов ⁹⁵Zr, ⁹⁵Nb, ¹⁰³Ru, ¹³²Te, ¹³²I, ¹⁴⁰La, ¹⁴¹Ce изучали на производственных пробах ПО «Маяк».

Динамические коэффициенты распределения K_d молибдена определяли по формуле 1 [8]

$$K_d = V_{0.5}/m_3,$$

где $V_{0.5}$ – объем раствора до половинного проскока, мл; m_3 – масса комплексообразующего компонента в сорбенте, г.

В работе использовали хроматографические колонки с внутренним диаметром 4 мм, длиной 5 см. Колонки набивали «сухим» способом. Концентрацию молибдена в растворах определяли фотометрически с сульфохлорфенолом С [13].

Выделение ⁹⁹Mo из технологических растворов ПО «Маяк». Хроматографическую колонку, набитую «сухим» способом, промывали раствором 0.5 моль/л HNO₃ до полного удаления воздуха. Затем в колонку вводили пробу анализируемого раствора и снова промывали колонку раствором 0.5 моль/л HNO₃ для удаления слабосорбируемых компонентов. ⁹⁹Mo десорбировали раствором (NH₄)₂C₂O₄ в 0.5 моль/л HNO₃. Концентрацию ⁹⁹Mo, ¹⁰³Ru, ¹³²Te, ¹³²I, ¹⁴⁰La и ¹⁴¹Ce в элюатах определяли с помощью полупроводникового γ -спектрометра СЕГ-01 ППД 03-02 фирмы Canberra.

Результаты и обсуждение

Известно, что сорбционные свойства импрегнированных сорбентов в значительной степени определяются комплексообразующими и экстракционными свойствами органических соединений по отношению к извлекаемым ионам металлов [14, 15]. Поэтому предварительно были исследованы некоторые закономерности распределения молибдена

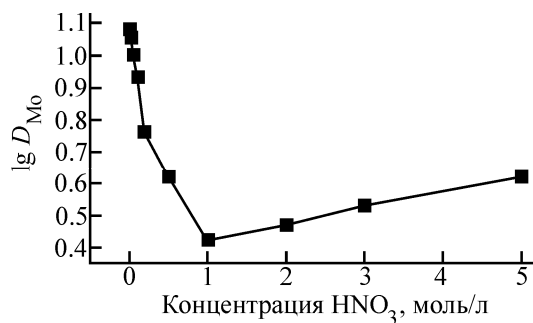


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения Mo ($\lg D_{Mo}$) от концентрации HNO₃ в водной фазе при экстракции раствором 0.02 моль/л поданда VIII в дихлорэтане. Концентрация Mo $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

между водными растворами HNO₃ и растворами синтезированных фосфорилподандов в дихлорэтане. При экстракции из раствора 0.2 моль/л HNO₃ растворами 0.01 моль/л фосфорилподандов в дихлорэтане значения коэффициентов распределения Mo (D_{Mo}) возрастают в ряду III (0.27) < II (0.58) < IV (0.95) < IX (1.62) < VIII (2.10).

Эффективность экстракции Mo существенно зависит от концентрации HNO₃ в водной фазе. При экстракции раствором соединения VIII в дихлорэтане D_{Mo} уменьшается с ростом концентрации HNO₃ в равновесной водной фазе до 1 моль/л (рис. 1), что соответствует переходу Mo в органическую фазу по катионообменному механизму.

Дальнейшее увеличение концентрации HNO₃ приводит к возрастанию коэффициентов распределения Mo, что, по-видимому, связано с изменением состояния Mo в растворе, а также с тем, что при высоких концентрациях кислоты взаимодействие Mo с кислотным фосфорилподандом VIII происходит по сольватному механизму.

С целью изучения влияния числа этиленгликолевых звеньев в фосфорилподандах I–VII – полуэфиров дифосфоновых кислот – на сорбционные характеристики комплексообразующих сорбентов импрегнированного типа были приготовлены сорбенты с одинаковым (33%-ным) содержанием этих соединений. В качестве матрицы применяли сополимер стирола с дивинилбензолом марки LPS-500. Первичное тестирование сорбции Mo изготовленными сорбентами проводили на модельном растворе молибдата аммония в 0.2 моль/л HNO₃ методом экстракционной хроматографии, анализируя значения динамических коэффициентов распределения молибдена (K_d), полученных в результате обработки фронтальных выходных кривых по методу [8]. Зависимость K_d молибдена от длины полиэфирной цепи для комплексообразующих сорбентов, изготовленных на основе фосфорилподандов I–VII,

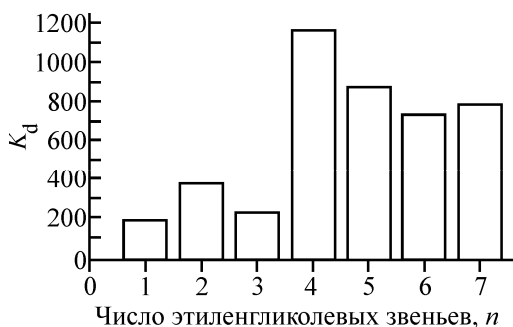


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения Мо (K_d) от числа полиэфирных звеньев цепи (n). 50 мг сорбента, 33% поданда, носитель – сополимер стирола с дивинилбензолом (100–150 мкм), 5 мг Мо/л, 1 мл/мин, 0.2 моль/л HNO_3 .

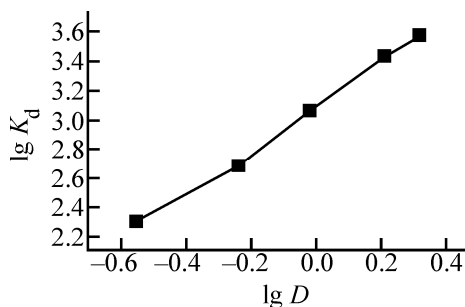


Рис. 3. Соотношения между коэффициентами распределения (K_d) при сорбции Мо(VI) из раствора 0.2 моль/л HNO_3 импрегнированными сорбентами, содержащими 33% подандов, и коэффициентами распределения (D), полученными при экстракции Мо растворами 0.01 моль/л подандов в дихлорэтано.

имеет максимум при $n = 4$ (рис. 2). Следует отметить, что аналогичные экстремальные зависимости коэффициентов распределения от числа полиэфирных звеньев наблюдались и ранее при исследовании экстракции Sc [16] и Pd [17] из хлоридных растворов, следовых количеств Au [18] и Re(VII) [19] фосфорилсодержащими подандами нейтрального типа в дихлорэтано. Хотя максимальным значением K_d обладает сорбент, изготовленный на основе производного тетраэтиленгликоля IV, вследствие синтетической доступности в качестве «базовой» структуры для дальнейшей оптимизации было выбрано производное диэтиленгликоля II. Это соединение весьма плохо растворимо в органических растворителях, склонно выпадать из растворов в хлороформе в виде кристаллов, поэтому при изготовлении импрегнированных сорбентов очень трудно получить его однородную пленку на поверхности полимерного носителя, что в свою очередь негативно сказывается на сорбционных свойствах материалов, получаемых на его основе. Поэтому основным направлением модификации фосфорилподанда II стало уменьшение температуры плавления и повышение растворимости в органических средах, что и было реализовано путем введения алкильных заместителей в бензольное кольцо (фосфорилподанды VIII, IX) и увеличением

Таблица 1. Зависимость коэффициента распределения Мо (K_d) от строения комплексообразующего соединения (масса сорбента 50 мг, содержание комплексообразующего соединения в сорбенте 33%, носитель LPS-500, фракция 100–150 мкм, концентрация раствора Мо в 0.2 моль/л HNO_3 5 мг Мо/л, скорость пропускания раствора через колонку 1 мл/мин)

Комплексообразующее соединение	K_d Мо
II	400
VIII	3700
IX	2720
X	4470
XI	360
XII	360
XIII	390
XIV	150

длины алкоксильного заместителя при фосфорильной группе (соединение X). Значения K_d Мо для сорбентов, изготовленных на основе как фосфорилподандов нейтрального типа XI, XII, так и дифосфоновой кислоты XIII невелики и практически не отличаются от таковых для соединения II, а сорбент на основе карбоксилсодержащего соединения XIV практически не извлекает Мо (табл. 1). Введение этильного и *трет*-бутильных заместителей в бензольное кольцо (соединения VIII, IX) существенно повышает K_d Мо по сравнению с соединением II. Дальнейшее увеличение липофильности экстрагента путем замены этокси- на буюкси- группы при фосфорильной группе (соединение X) приводит к дальнейшему увеличению K_d Мо (табл. 1).

Максимальное значение $K_d = 4470$ получено при выделении Мо сорбентом, импрегнированным фосфорилподандом X. Однако исходя из анализа особенностей получения и применения фосфорилподанд VIII оказался наиболее перспективным для использования в качестве комплексообразующего компонента сорбционного материала импрегнированного типа для извлечения молибдена из азотнокислых растворов.

Следует отметить, что в логарифмической шкале наблюдается линейная корреляция между значениями коэффициентов распределения Мо при жидкостной экстракции растворами фосфорилподандов кислотного типа в дихлорэтано ($D_{\text{Мо}}$) и при сорбции молибдена импрегнированными сорбентами (K_d) (рис. 3).

Стехиометрическое соотношение Мо : поданд определено методом разбавления. Тангенс угла наклона зависимости $\lg D_{\text{Мо}} - \lg C_{\text{VIII}}$ близок к 2 (рис. 4), что соответствует составу экстрагируемого комплекса Мо : поданд VIII = 1 : 2.

Исследована сорбция молибдена из растворов 0.2 моль/л HNO_3 сорбентами с одинаковым содержа-

Таблица 2. Коэффициенты распределения Mo, полученные на сорбентах с различными носителями (масса сорбента 50 мг, содержание соединения VIII в сорбенте 33%, концентрация раствора Mo в 0.2 моль/л HNO₃ 5 мг Mo/л, скорость пропускания раствора через колонку 1 мл/мин)

Носитель	K_d Mo
Таунит	210
Силикагель «Эксклюзив»	470
Силикагель, полученный из рисовой шелухи	910
Силикагель для хроматографии	1040
Сополимер стирола с дивинилбензолом	3700

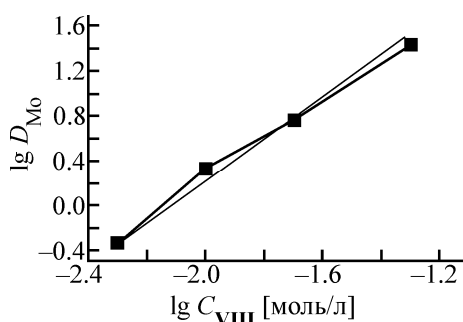


Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения Mo от концентрации фосфорилподанда VIII в дихлорэтане при экстракции из раствора 0.2 моль/л HNO₃. Концентрация Mo $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

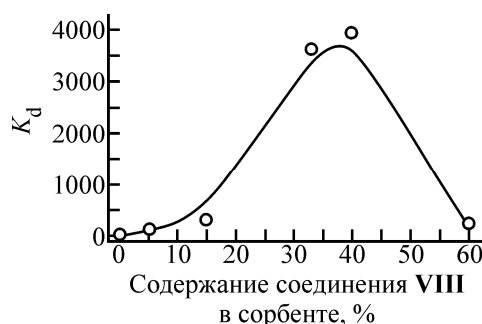


Рис. 5. Зависимость коэффициента распределения Mo (K_d) от содержания поданда VIII в сорбенте. Масса сорбента 50 мг, носитель LPS-500, фракция 100–150 мкм, концентрация Mo в 0.2 моль/л HNO₃ 5 мг Mo/л, скорость пропускания раствора через колонку 1 мл/мин.

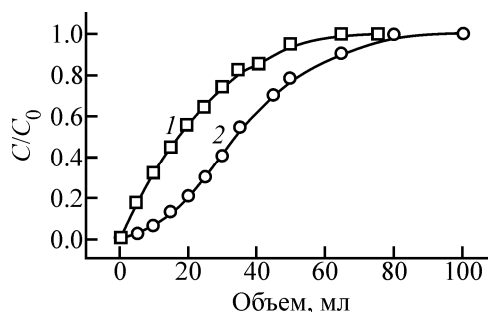


Рис. 6. Фронтальные выходные кривые Mo. 1 – 600 мг Термоксида-T5; 2 – 580 мг сорбента, содержащего 33% поданда VIII, носитель – сополимер стирола с дивинилбензолом, фракция 150–315 мкм. Концентрация раствора молибдена в 1 моль/л HNO₃ 50 мг Mo/л, скорость пропускания раствора 1 мл/мин.

нием (33%) фосфорилподанда VIII и различными носителями синтетического и природного происхождения. При этом наибольшие значения K_d получены при использовании в качестве носителя сополимера стирола с дивинилбензолом марки LPS-500 (табл. 2), дополнительными преимуществами которого являются химическая стойкость в растворах щелочей и кислот, механическая прочность и низкое гидравлическое сопротивление.

При использовании в качестве носителя сополимера стирола с дивинилбензолом марки LPS-500 наибольшие значения K_d Mo достигаются при содержании соединения VIII в сорбенте в интервале 33–43% (рис. 5). Дальнейшее увеличение количества поданда VIII в сорбенте приводит к уменьшению K_d Mo, что, вероятно, связано с полислойной адсорбцией соединения VIII на поверхности носителя.

В литературе известны примеры применения неорганических сорбентов марки «Термоксид», изготовленных на основе гидратированных оксидов циркония, титана и олова, для получения концентратов ⁹⁹Mo из азотнокислых сред [20]. Сравнение сорбции ⁹⁹Mo сорбентом с 33%-ным содержанием фосфорилподанда VIII и сорбентом марки «Термоксид-T5», применяемым для выделения ⁹⁹Mo на ПО «Маяк», проводили на основании фронтальных выходных кривых. Установлено, что значения динамических коэффициентов распределения Mo составляют 58.6 и 26.7 соответственно. Более того, в одинаковых условиях насыщение разработанного нами сорбента наступает при пропускании 100 мл раствора Mo с концентрацией 50 мг Mo/л, что выше, чем для сорбента марки «Термоксид-T5» (рис. 6).

Исследована возможность селективного извлечения ⁹⁹Mo из маточных азотнокислых растворов, полученных после первичного отделения урана методом экстракционной хроматографии. Установлено, что изотопы ¹⁰³Ru, ¹³²Te, ¹³²I, ¹⁴⁰La, ¹⁴¹Ce слабо сорбируются на колонке с сорбентом, содержащим 33% фосфорилподанда VIII, и количественно вымываются раствором 0.5 моль/л HNO₃, при этом проскока ⁹⁹Mo не наблюдается. Сорбированный ⁹⁹Mo количественно элюируется раствором оксалата аммония в 0.5 моль/л HNO₃ (рис. 7, 8). Технологический выход ⁹⁹Mo составил 99.3%.

Так как ⁹⁹Mo непрерывно превращается в ^{99m}Tc, то очищенный от осколочных элементов раствор Mo одновременно содержит оба этих элемента. При пропускании этого раствора через колонку с сорбентом на основе соединения VIII ^{99m}Tc вымывается из колонки 0.5 моль/л HNO₃ по мере своего образования из ⁹⁹Mo, в то время как ⁹⁹Mo в присутствии 0.5 моль/л HNO₃ прочно удерживается на сорбенте (рис. 9). ⁹⁹Mo элюируется при добавлении к 0.5 моль/л HNO₃

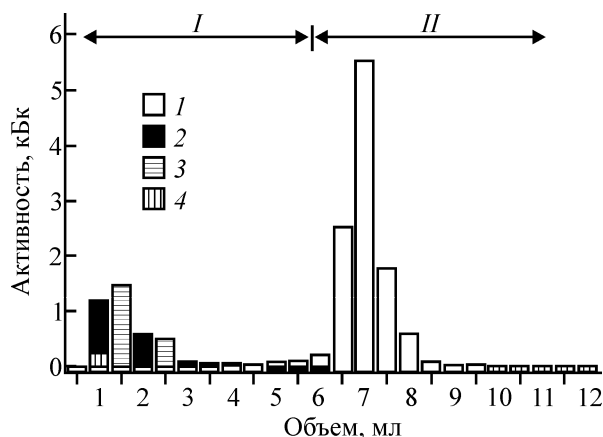


Рис. 7. Экстракционно-хроматографическое отделение ^{99}Mo (1) от ^{103}Ru (2), ^{132}Te (3) и ^{132}I (4). 120 мг сорбента, 33% поданда VIII, носитель – сополимер стирола с дивинилбензолом, фракция 40–70 мкм; расход элюента 0.5 мл/мин; то же на рис. 8–10. Элюент: I – 0.5 моль/л HNO_3 , II – 0.5 моль/л HNO_3 + 2 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$; то же на рис. 8, 9.

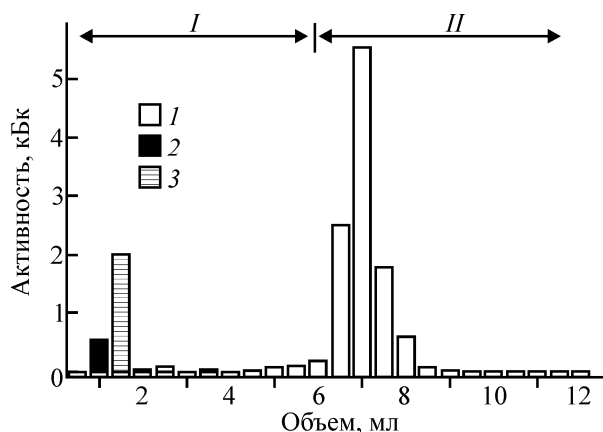


Рис. 8. Экстракционно-хроматографическое разделение ^{99}Mo (1), ^{140}La (2) и ^{141}Ce (3).

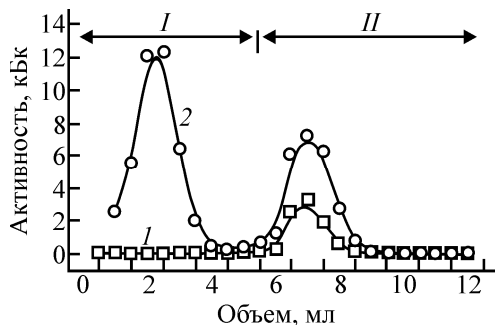


Рис. 9. Экстракционно-хроматографическое разделение ^{99}Mo (1) и ^{99m}Tc (2).

раствора оксалата аммония. При этом элюаты содержат одновременно ^{99}Mo и образовавшийся из него ^{99m}Tc . Вымывание ^{99m}Tc 0.5 моль/л HNO_3 продолжается до тех пор, пока в него не превратится весь ^{99}Mo , нанесенный на сорбент.

Еще одной потенциальной возможностью практического применения разработанного нами экстракционно-хроматографического материала является его

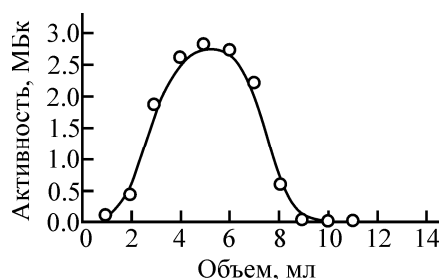


Рис. 10. Десорбция ^{99m}Tc 0.9%-ным раствором NaCl .

использование в хроматографических генераторах радиоизотопов, в частности в генераторе $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$, в котором в настоящее время, как правило, применяют оксид алюминия [21]. Для оценки возможности использования разработанного нами сорбента в генераторах $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ пробу раствора ^{99}Mo в 0.5 моль/л HNO_3 , очищенную от осколочных элементов, вводили в колонку с сорбентом, предварительно промытую 0.9%-ным раствором NaCl для удаления воздуха. Так как объем введенной в колонку пробы раствора ^{99}Mo в 0.5 моль/л HNO_3 составлял всего 50 мкл, что значительно меньше свободного объема колонки (1 мл), то нейтрализацию пробы раствора ^{99}Mo не проводили. Установлено, что ^{99m}Tc количественно десорбируется 12 мл 0.9%-ного раствора NaCl , который используется в генераторах $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ медицинского назначения [22]. Активность элюата ^{99m}Tc составила $(3-5) \cdot 10^6$ Бк (рис. 10), что подтверждает потенциальную возможность использования разработанного нами сорбента в генераторах $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$. Однако окончательные выводы о пригодности синтезированного сорбционного материала для решения данной задачи могут быть сделаны только после проверки его радиационной устойчивости, проведения полномасштабных экспериментов по зарядке генераторов требуемых номиналов и проверки качества получаемых элюатов ^{99m}Tc .

Таким образом, в результате проведенных экспериментов был разработан, оптимизирован и впоследствии запатентован состав экстракционно-хроматографического материала импрегнированного типа для селективного извлечения ^{99}Mo из облученного уранового топлива, в котором в качестве комплексообразующего соединения используется фосфорилподанд кислотного типа – 1,5-бис(2-оксиэтоксифосфорил-4-этилфенокси)-3-оксапентан (соединение VIII), а в качестве инертного носителя – сополимер стирола с дивинилбензолом марки LPS-500 [23].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 12-08-00978-а и 12-03-31846_мол).

Список литературы

- [1] Shikata E., Iguchi A. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1986. Vol. 102, N 2. P. 530–550.

- [2] Гусев Н. Г., Рубцов П. М., Коваленко В. В. и др. Радиационные характеристики продуктов деления. М.: Атомиздат, 1974.
- [3] Мясоедова Г. В. // Рос. хим. журн. 2005. Т. 49, N 2. С. 72–75.
- [4] Туранов А. Н., Карандашев В. К., Баулин В. Е., Носенко С. В. // Радиохимия. 2010. Т. 52, N 5. С. 415–419.
- [5] Туранов А. Н., Карандашев В. К., Баулин В. Е., Носенко С. В. // Радиохимия. 2009. Т. 51, N 3. С. 234–238.
- [6] Maiti M., Lahiri S. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2010. Vol. 283. P. 661–663.
- [7] Phathak S. K., Suman K. S., Arvind M., Tripathi S. C. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2010. Vol. 284. P. 597–603.
- [8] Браун Т., Герсини Г. Экстракционная хроматография. М.: Мир, 1978. С. 630.
- [9] Цивадзе А. Ю., Баулин В. Е., Баулин Д. В. и др. Патент РФ 2391349 // Б.И. 2010. N 16.
- [10] Баулин Д. В., Баулин В. Е., Сафиулина А. М., Цивадзе Г. А. Патент РФ 2352576 // Б.И. 2009. N 11.
- [11] Баулин В. Е., Сюдюкова В. Х., Цветков Е. Н. // ЖОХ. 1989. Т. 59, N 1. С. 62–67.
- [12] Цветков Е. Н., Сюдюкова В. Х., Баулин В. Е. // ЖОХ. 1987. Т. 57, N 11. С. 2456–2461.
- [13] Саввин С. Б. Органические реагенты группы арсеназо III. М.: Атомиздат, 1971. С. 348.
- [14] Corina J. L., Warchavsky A. // Ion Exch. Solvent Extr. 1997. Vol. 13. P. 195–193.
- [15] Horwitz E. P., McAlister D. R., Dietz M. L. // Sep. Sci. Technol. 2006. Vol. 41. P. 2163–2182.
- [16] Туранов А. Н., Евсеева Н. К., Баулин В. Е. и др. // ЖНХ. 1995. Т. 40, N 5. С. 861–865.
- [17] Туранов А. Н., Баулин В. Е., Солотнов А. Ф. и др. // ЖНХ. 1995. Т. 40, N 5. С. 866–871.
- [18] Туранов А. Н., Карандашев В. К., Баулин В. Е. и др. // ЖНХ. 1995. Т. 40, N 11. С. 1926–1930.
- [19] Туранов А. Н., Карандашев В. К., Баулин В. Е. // ЖНХ. 2006. Т. 51, N 4. С. 735–742.
- [20] Ровный С. И., Логунов М. В., Ворошилов Ю. А. и др. Патент РФ 2288516 // Б.И. 2006. N 33.
- [21] Коробочкин В. В., Нестеров Е. А., Скуридин В. С. и др. // Радиохимия. 2004. Т. 46, N 2. С. 144–148.
- [22] Lavi N. // J. Radioanal. Chem. 1978. Vol. 42. P. 25–34.
- [23] Баулин В. Е., Баулин Д. В., Коваленко О. В. и др. Патент РФ 22489501 // Б.И. 2013. N 22.