

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **Баймухановой Аягоз Елтаевны** на тему «Подбор пар радионуклидов III – IV валентных элементов для создания генераторов нового типа», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Актуальность

Значимость для науки и практики полученных автором результатов

Научная новизна работы состоит в следующем:

-предложен радионуклидный генератор $^{86}\text{Zr} \rightarrow ^{86}\text{Y}$. Разработана методика получения ^{86}Zr по реакции $\text{Y}(p, 4n)$ с протонами в диапазоне энергий 70–45 МэВ;

-предложена схема радионуклидного генератора $^{68}\text{Ge} \rightarrow ^{68}\text{Ga}$, основанная на анионообменной хроматографии в оксалатно–хлористоводородной среде с различными модами элюирования: прямой и реверсной;

-разработана химическая схема выделения изотопов Ge(IV) из мишеней галлия, облученных протонами на основе экстракции из жидкой мишени с последующей реэкстракцией на DGA Resin в среде трихлоруксусной кислоты.

-предложена реверсная схема радионуклидного генератора $^{90}\text{Sr} \rightarrow ^{90}\text{Y}$, основанная на катионообменной хроматографии в среде уксусной кислоты – ацетата аммония.

-разработана методика растворения тория в комплексообразующей трихлоруксусной кислоте в целях хроматографического выделения Ac(III) и Ra(II) на катионите. Разработана методика выделения изотопов Ac(III) и Ra(II) – продуктов реакции глубокого расщепления – из облученных протонами мишеней тория с возможностью масштабирования;

-впервые определены коэффициенты распределения Ge(IV), Zr(IV) и Y(III) на катионите Dowex 50×8 и анионите Dowex 1×8 в смесях этандиовой и хлористоводородной кислот; Zr(IV) и Y(III) на экстракционной смоле UTEVA Resin в растворах этандиовой кислоты; Th(IV), Ac(III) и Ra(II), а также Ac(III) и Ra(II) с макроколичеством тория на катионите Dowex 50×8 в среде трихлоруксусной кислоты; Sr(II) и Y(III) на катионите Dowex 50×8 и анионите Dowex 1×8 в растворах уксусной кислоты и смеси уксусной кислоты и ацетата аммония.

Практическая значимость диссертационной работы состоит в разработке радионуклидных генераторов $^{68}\text{Ge} \rightarrow ^{68}\text{Ga}$, $^{86}\text{Zr} \rightarrow ^{86}\text{Y}$ и $^{90}\text{Sr} \rightarrow ^{90}\text{Y}$, которые дают возможность получения медицинских радионуклидов ^{68}Ga , ^{86}Y и ^{90}Y ; разработке методики выделения ^{225}Ac из макроколичеств тория, позволяющей увеличить его наработку за счет использования массивных мишеней тория, а также попутно извлечь радиоизотопы радия; получении результатов проведенной оценки сорбционного поведения II, III и IV валентных элементов на ионообменных и экстракционных смолах в среде карбоновых кислот.

Оценка содержания диссертации, ее завершенности

Диссертационная работа изложена на 126 страницах машинописного текста, включает 44 рисунка и 16 таблиц и состоит из введения, 6 глав и заключения. Список использованных библиографических источников насчитывает 161 наименование.

Во введении отражена актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, описаны научная новизна и практическая значимость работы, методология, методы исследования, обоснована достоверность результатов исследования, а также приведены положения, выносимые на защиту, отражен личный вклад автора в работу, указаны апробация результатов, объем и структура диссертации. В литературном обзоре (**глава 1**) рассмотрены методы получения радионуклидов на ускорителях и из радионуклидных генераторов. Проанализированы экспериментальные данные по сорбции 2, 3, 4 валентных элементов в среде карбоновых кислот на ионообменниках. **Во второй главе** обсуждено обоснование выбора целевых радионуклидов, рассматриваемых в диссертационной работе. Приведена методика проведения экспериментов по определению коэффициентов распределения элементов, а также описаны использованные радиометрические и масс-спектрометрические методы анализа. **С третьей по шестую главы** представлено развернутое описание проведенных работ и разработанных методик.

В результате комплексного исследования автором поведения элементов в различных системах карбоновых кислот и сорбентов были разработаны радионуклидные генераторы позитрон-излучающих радионуклидов ^{86}Y и ^{68}Ga , а также терапевтического ^{90}Y . Кроме того были разработаны методики выделения радиоизотопов циркония из макроколичеств иттрия, германия из галлия, актиния и радия из тория. Разработанные генераторы ^{86}Y и ^{68}Ga основаны на анионите, в качестве элюента используется смесь щавелевой и соляной кислот. Известно, что комплексы трех-, четырехзарядных катионы с оксалат-ионами хорошо сорбируются на сильноосновных анионитах. Исследования сорбции элементов показали, что с добавлением хлорид-ионов в систему комплексы с трехзарядными катионами частично разрушаются, что позволяет их элюирование с анионита. Данный прием был успешно применен для разделения пар $^{68}\text{Ge} - ^{68}\text{Ga}$ и $^{86}\text{Zr} - ^{86}\text{Y}$. Разработанные генераторы показали очень высокий выход дочерних ($\geq 70\%$) радионуклидов.

Для генератора с долгоживущим материнским радионуклидом $^{90}\text{Sr} \rightarrow ^{90}\text{Y}$ предложена реверсная схема работы генератора, в данном случае материнский радионуклид удерживается в середине колонки. Для увеличения элюирующей силы в обратном направлении колонку промывали двумя растворами, финальная концентрация которых соответствовала смеси, которая была выбрана в качестве элюента основного целевого продукта ^{90}Y (0.1 М CH_3COOH / 0.5 М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$). Полученный радиопрепарат содержал 70% ^{90}Y с проскоком $^{90}\text{Sr} < 4 \cdot 10^{-3} \%$.

При выделении радионуклидов из облученных мишеней применялась система из связанных колонок. Данная система отличается тем, что является прямоточной с отсутствием промежуточных этапов перевода препарата из одной формы в другую и из одной фазы в другую. Разработка такого рода систем требует систематического исследования поведения ионов в различных системах сорбент-раствор, а также учета перехода целевых ионов из предыдущей системы в следующую. Автором разработаны и определены параметры такого рода схем для выделения целевых радиоизотопов (циркония, германия, актиния и радия). Кроме того, успешно продемонстрирована работа схем, где в первую очередь сбрасывается материал мишени (на первом этапе), далее происходит тонкая очистка от других радионуклидов и/или элементов аналогов. Для выделения радиоизотопов циркония из макроколичеств иттрия автором использованы связанные анионообменная-экстракционная (UTEVA) колонки в азотнокислой и солянокислой среде соответственно. По результатам работы был достигнута степень очистки $7 \cdot 10^6$. Для выделения радиоизотопов германия из макроколичеств галлия использовали связанные экстракционная (DGA)-катионообменная колонки в азотнокислой среде со степенью очистки $\sim 10^5$. Предложена дополнительная схема без полного растворения мишени галлия, при данной схеме радиогерманий переходит из жидкого галлия в среду трихлоруксусной кислоты. Далее доочищается на колонке DGA в той же среде. Вторая схема показала выход радиогермания 70% с содержанием галлия $<1\%$.

В заключительной главе продемонстрирована схема выделения изотопов актиния и радия из облученных мишеней тория протонами средних энергий. При облучении получено достаточно значимое количество целевых изотопов (13-14 МБк·ч⁻¹ с 1 г тория). Разработанная автором сложная схема, состоящая из катионитной, анионитной и экстракционных (DGA, SR) колонок позволила получить радионуклиды актиния и радия с высоким выходом ($\geq 95\%$). Растворение и комплексообразования тория в среде трихлоруксусной кислоты также является одним из главных преимуществ данной методики наравне и с использованием небольших количеств смолы (1 г) и растворов (10 мл) на 1 г тория.

В заключении приведены основные результаты и выводы по работе.

В целом диссертационная работа Баймухановой А.Е. производит хорошее впечатление, написана ясным и понятным научным языком.

Замечания и вопросы по работе:

1. п.3.3, с.69, «Анионообменная колонка применялась в качестве фильтра для очистки возможных коллоидных и нерастворенных частиц мишени». В чем смысл использования анионита в качестве механического фильтра. Можно было использовать более дешевые и эффективные материалы, например, активированные угли.

2. п.4.2, с.77. «Часть облученной мишени галлия (0.4 г) была растворена в 3 мл 10 М HNO₃. Растворение проводилось при нагреве в течении 2 ч, порядка ~ 30% галлия осталось нерастворенным». Причины неполного растворения галлия? Такие потери материала мишени предусмотрены в технологии переработки мишени?
3. п.4.2, с.84. «Использование схемы с реверсом (генератор III) предполагало уменьшение проскока ⁶⁸Ge, однако проскок ⁶⁸Ge возрос и во всем периоде был менее < 0.4%. Также в выходе ⁶⁸Ga не наблюдалось изменений, он находился в области 75 – 80%». В чем причина отсутствия повышения эффективности разделения с использованием реверсной схемы?
4. п.5.1, с.89. «Рабочими концентрациями раствора были выбраны 0.1 М СНЗСООН / 0.5 М СНЗСООНН₄, где КД для Sr(II) равен 32 и для Y(III) КД < 1». Не соответствия с рис. 35, с.87. По рис.35. (КД для Sr(II) ~200, для Y(III) КД ~10.
5. п.6.2, с.92. «Для методики выделения была выбрана рабочая концентрация 5 М ССІЗСООН, где КД Th(IV) ~ 100, Ac(III) 2800 и Ra(II) 540». Почему не 4 М ССІЗСООН, при котором КД Th(IV) еще меньше ~ 30 (рис.39).
6. п.6.2, с.97. «Анализ пластинок при помощи МС–ИСП показал чистоту тория 98.5% с содержанием лантаноидов 0.3%, кальция и индия 0.1%, а также 1% других примесей». Почему использовали такой грязный металл? Это вызывает дальнейшую сложную процедуру очистки от изотопов примесных металлов.

Сделанные замечания не влияют на общую положительную оценку данной диссертационной работы, выполненной на высоком научном и экспериментальном уровне. **Достоверность** полученных автором результатов подтверждается использованием методик эксперимента, соответствующих современному научному уровню, в том числе, масс-спектрометрии, ионообменной и твердофазной экстракционной хроматографиям, бета- и гамма-спектрометрии, воспроизводимостью результатов, а также согласованностью результатов с опубликованными данными, представленными в независимых источниках по близкой тематике. Основные выводы диссертации обоснованы и логично вытекают из содержания работы.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Результаты работы представлены в материалах 11 научных конференций и опубликованы в 4 статьях в журналах, в том числе в 3 статьях в журналах, входящих в международные базы данных научного цитирования (Web of Science, Scopus).

По своему содержанию диссертационная работа Баймухановой А.Е. соответствует паспорту научной специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов в части направлений исследований: п.8 «Конверсия достижений технологии редких металлов и ядерной технологии, использование опыта эксплуатации типичных для данной отрасли промышленности процессов (сорбция, экстракция, плазменные, пламенные процессы и т.п.) для создания малоотходных, ресурсосберегающих

технологических схем других отраслей промышленности».

Диссертация Баймухановой А. Е. представляет собой научно-квалификационную работу, в которой изложены научно обоснованные технологические решения задачи по разработке методов получения радионуклидов из радионуклидных генераторов и облученных мишеней, а также способов разделения радионуклидов и выделения микроколичества целевых радионуклидов из макроколичества вещества как основы создания новых эффективных технологий, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие страны.

По актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует требованиям Положения о присуждении учёных степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, **Баймуханова Аягоз Елтаевна** заслуживает присуждения ей учёной степени кандидата химических наук по специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Доктор химических наук (02.00.14 - Радиохимия), заведующий лабораторией хроматографии радиоактивных элементов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)

Милютин Виталий Витальевич

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), РФ, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4; <http://www.phyche.ac.ru> Тел.: +7(495)335-9288;

E-mail: vmilyutin@mail.ru

Подпись Милютина Виталия Витальевича удостоверяю:

Зав. канцелярией ИФХЭ РАН

Емельянова Наталья Александровна

“ 20 ” февраля 2024

