



№14  
09/2015

## Содержание

- Смолы ТК100 и ТК101.....стр.1
- Новинка: колонки РЕЕК...стр.2
- Новинка: Смола Zr.....стр.2
- План мероприятий.....стр.4

### Уважаемые коллеги,

Мы рады сообщить вам, что Triskem принимает участие в консорциуме по альфа-радиотерапии (CARAT). Проект будет финансироваться в рамках программы инвестиций для будущего, руководимой Генеральным Комиссариатом Инвестиций (CGI), исполнителем данного проекта является Vrifrance.

Проект CARAT направлен на развитие французского технологического комплекса по производству Pb-212 и использованию данного радионуклида для терапии онкологических заболеваний, против которых технический арсенал в настоящее время ограничен.

Проект CARAT, руководимый компанией AREVA Med, объединяет компании EVEON, Triskem International, а также УБЦ г. Лимож, лабораторию CRIBL\* Университета г. Лимож и Subatech.

Участие в данном проекте позволило Triskem выделить средства на НИР, стратегическое направление компании и принять на работу специалистов узкого профиля.

*Michaela Langer*  
Генеральный директор TRISKEM

## ● СМОЛЫ ТК100 / 101

Для упрощения выделения Sr-90 и Pb-210 были разработаны две новые экстракционно-хроматографические смолы ТК100 и ТК101 с расширенным рабочим диапазоном pH, позволяющие осуществить прямое выделение аналитов из водных проб (pH = 2 – 8) с последующей очисткой в той же колонке.

Смола ТК100 содержит краун-эфир с высокой селективностью к Sr и Pb и жидкий катионо-обменный экстрагент Д2ЭГФК (см. рис. 1). Кинетика экстракции на смоле (рис. 2) сходна с кинетикой других Экстракционно-Хроматографических (ЭХ) смол<sup>(3)</sup>.

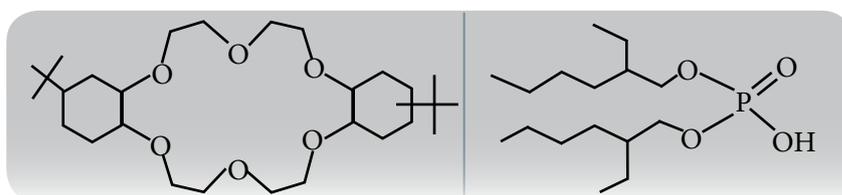


Рис. 1: Экстракционная система ТК100: Ди-трет-бутил дициклогексил-18-краун-6 и Ди(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК)<sup>(1)</sup>

Surman и др. также определяли величины  $D_w$  смолы по отношению к Sr при различных pH при  $pH \geq 2$  (рис. 3), а также при концентрациях  $HNO_3$  и  $HCl$  более 0.01M (рис. 4).

Для смолы ТК100 характерны высокие значения  $D_w$  для Sr в интервале pH от 2 до 8. Согласно рис. 4, Sr хорошо экстрагируется при  $pH=2$ , особенно из  $HNO_3$ . Таким образом, рекомендуется использовать азотную кислоту для консервации водных проб, если их не предполагается анализировать сразу. При кислотности от 0,01M до ~1M Y экстрагируется лучше, чем Sr.

И для Sr, и для Y характерно резкое снижение величин  $D_w$  в этом диапазоне pH, что типично для Д2ЭГФК, экстрагирующего по механизму катионного обмена. При большей кислотности, как в  $HCl$ , так и в  $HNO_3$ , для Y наблюдается плато со значениями  $D_w \sim 10$ .

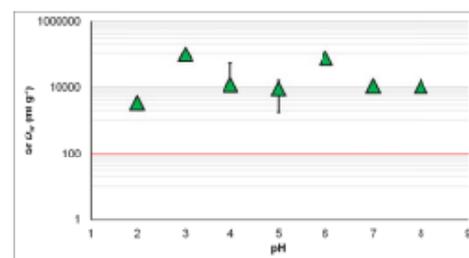
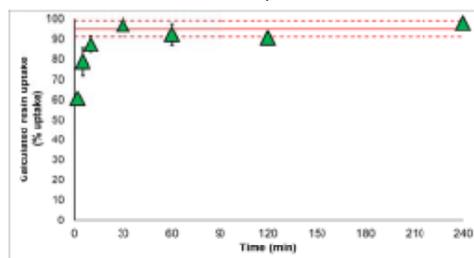


Рис. 2: Кинетика экстракции Sr смолой ТК100<sup>(1)</sup> Рис. 3: Значения  $D_w$  для Sr на смоле ТК100 при различных значениях pH<sup>(1)</sup>

Для Sr характерно небольшое снижение  $D_w$  в  $HCl$  до значений  $D_w$  порядка 30 или 40, что недостаточно для выделения Sr. С другой стороны, в  $HNO_3$  наблюдается увеличение значений  $D_w$  до 100 при концентрации  $HNO_3$  8 – 10M. Таким образом, смола ТК100 в этих условиях ведет себя аналогично смоле SR.



## ● Новости:

**Новинка:** Смола для выделения Zr в процессе опреснения.

**Новые аксессуары:** колонки РЕЕК в наличии под заказ.



Для получения дополнительной информации: [contact@triskem.fr](mailto:contact@triskem.fr)

## ● Литература:

Далее список публикаций по выделению  $^{226}\text{Ra}$  в воде и использованию сплавления со щелочью для определения U/Th в пробах почв:

• Lorenzo Copia et al., **Journal of Analytical Science and Technology**, 2015, 6:22 - DOI: 10.1186/s40543-015-0062-5 (<http://www.jast-journal.com/content/6/1/22>)

• Silvia Dulanská et al., **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 2015, Vol. 303 (1), pp 47-51 - DOI: 10.1007/s10967-014-3454-x (<http://link.springer.com/article/10.1007/s10967-014-3454-x>)

• Sherrod L. Maxwell et al., **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 2015, Vol. 305 (2), pp 631-641 - DOI: 10.1007/s10967-015-3972-1 (<http://citations.springer.com/item?doi=10.1007/s10967-015-3972-1>)

• Sherrod L. Maxwell et al., **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 2015, Vol. 305 (2), pp 599-608 - DOI: 10.1007/s10967-015-3992-x (<http://link.springer.com/article/10.1007/s10967-015-3992-x>)

Если Вы хотите написать о вашей научной работе в данной рубрике, пожалуйста, отправляйте запрос на [mailretd@triskem.fr](mailto:mailretd@triskem.fr)

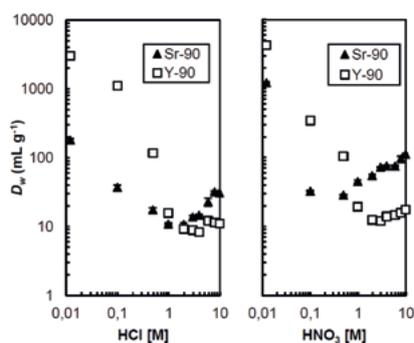


Рис. 4: Значения  $D_w$  для Sr и Y на смоле TK100 при различных концентрациях  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HCl}$ <sup>(2)</sup>

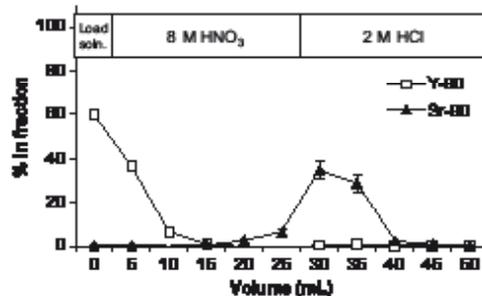


Рис. 5: Разделение Sr / Y на смоле TK100<sup>(2)</sup>

Поскольку реэкстракция Sr водой или разбавленной азотной кислотой невозможна, был протестирован ряд реэкстрагирующих растворов; 2M HCl, 3M HCl и 0.1M ЭДТА оказались наилучшими из испытанных<sup>(1)</sup>. Как показали Surman и др., на смоле TK-100 возможно разделение Sr / Y (рис. 5); также было подтверждено, что 2M HCl является подходящим раствором для реэкстракции Sr.

Как и ожидалось, ряд других элементов, таких как Ra, Th, Bi, Nd и Ba, также обладает сродством к смоле TK100 при pH = 7, поэтому для получения чистой фракции Sr требуется дополнительная очистка.

Поскольку смола селективна не только к Sr, было изучено поведение типичных элементов матрицы на смоле TK100 при pH = 7. Результаты представлены на рис. 6 – 8.

Даже если бы предельные концентрации для сочетания данных мешающих элементов были ниже, смола всё равно хорошо подошла бы для анализа поверхностных и особенно питьевых вод.

Смола позволяет отделять Sr от ряда элементов, таких как Ca, K, Mg, Ba, Co, Am, Cs и Pb, что было показано при изучении экстракции, результаты которого показаны на рис. 9 и 10. Следует обратить внимание, что Pb не реэкстрагируется при выбранных условиях.

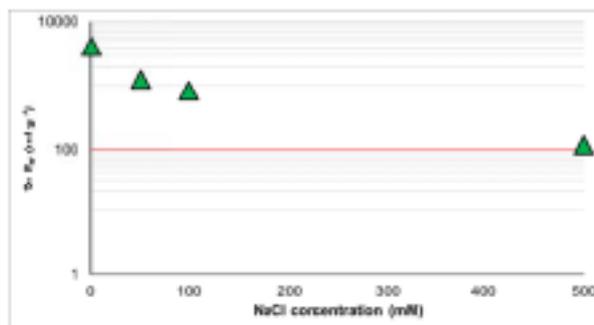


Рис. 6:  $D_w$  для Sr на смоле TK100 в зависимости от концентрации  $\text{NaCl}$ <sup>(1)</sup>

Дополнительные исследования, проведенные Dirks и др.<sup>(4)</sup> на 1-л пробах при pH = 7, пропущенных через 2-мл колонки со смолой TK100 порциями по 100 мл при расходе 5 мл/мин (рис. 11), показали, что K и Ca непосредственно проходят через колонку при пропускании пробы, не экстрагируясь смолой.

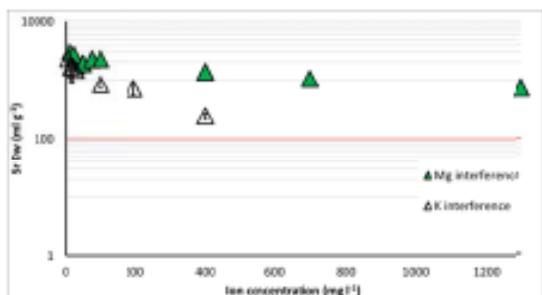


Рис. 7:  $D_w$  для Sr на смоле TK100 в зависимости от концентраций K и Mg<sup>(1)</sup>

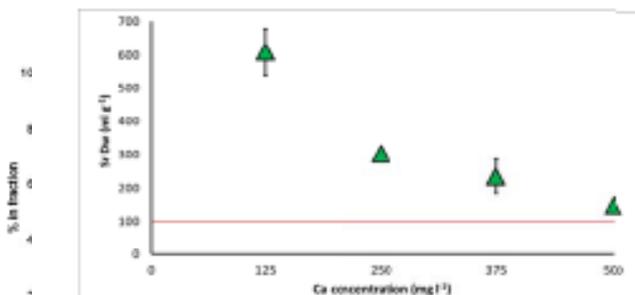


Рис. 8:  $D_w$  для Sr на смоле TK100 в зависимости от концентрации Ca<sup>(1)</sup>

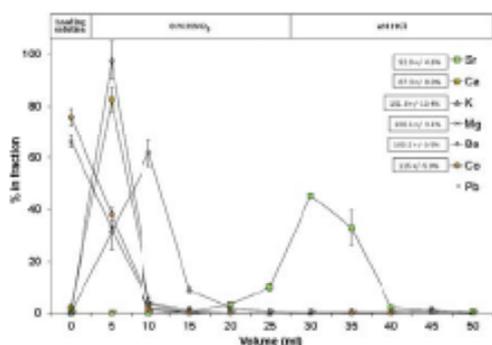


Рис. 9: Изучение экстракции, различные элементы, смола TK100<sup>(1)</sup>

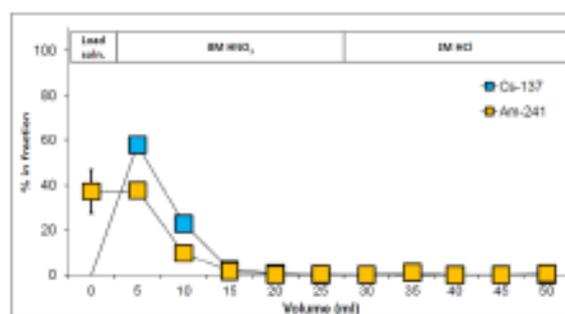


Рис. 10: Изучение экстракции, Am and Cs, смола TK100<sup>(1)</sup>

К сожалению, пропуск Sr начинается после пропуска примерно 600 мл пробы, что указывает на то, что максимальный объем пробы, пропускаемой через 2-мл колонку при анализе Sr составляет 500 мл.

С другой стороны, Y, Pb и U очень хорошо удерживаются на смоле даже после пропуска 1 л пробы. Y количественно вымывается 8M раствором HNO<sub>3</sub>. Pb и U остаются на смоле даже после реэкстракции Sr и могут быть реэкстрагированы 6M HCl, например, в случае определения Pb-210 на жидкостных сцинтилляционных счетчиках (ЖСС) с α/β-дискриминацией.

Чтобы усовершенствовать разделение Pb и U от остальной матрицы была проведена попытка замещения Д2ЭГФК ионными жидкостями. Dietz и др.<sup>(5)</sup> показали на примере Sr что механизм экстракции краун-эфиром, растворенным в ионных жидкостях, сильно зависит от длины углеродной цепи в ионной жидкости.

Ионные жидкости с длинной цепью обеспечивают преимущественно сольватационный механизм экстракции с высокими коэффициентами распределения Sr при высоких концентрациях азотной кислоты.

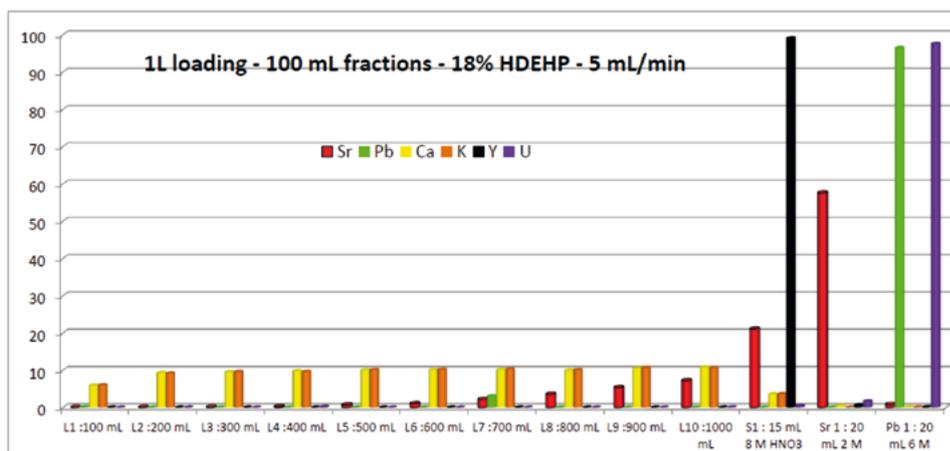


Рис. 11: Изучение экстракции, проба 1 л, аликвоты по 100 мл, различные элементы, смола TK100<sup>(4)</sup>



### ● Анонс мероприятий :

Мы планируем принять участие в следующих конференциях и будем рады встретиться и пообщаться с Вами!

**ENVIRA2015** – 21-25/09/2015

г.Салоники (Греция):

<https://www.envira2015.gr/>

**EANM'15** – 10-14/10/2015 г.Гамбург

(Германия):

[http://eanm15.eanm.org/abstracts/abstract\\_subm.php?navId=25](http://eanm15.eanm.org/abstracts/abstract_subm.php?navId=25)

**RRMC 2015** – 25-30/10/2015 штат

Айова (США):

<http://www.rrmc.co/index.cfm>

**CARM 2015** – 10-12/11/2015

г.Теддингтон (Великобритания):

<http://www.npl.co.uk/events/10-12-nov-2015-carm-2015>

**Радиохимия 2015** – 28/09/2015-

02/10/2015 г.Железногорск

(Россия):

<http://radiochemistry2015.ru/>

Обновление информации о нашем участии в конференциях Вы можете найти на нашем сайте:

[www.triskem-international.com](http://www.triskem-international.com)

В то же время в ионных жидкостях с короткой цепью проявляется дополнительный катионо-обменный механизм, обеспечивающий очень хорошую экстракцию Sr при низких значениях pH. При увеличении кислотности коэффициент распределения Sr снижается, достигая минимальных значений в области 1M HNO<sub>3</sub>. При дальнейшем росте концентрации HNO<sub>3</sub> величины D возрастают, что характерно для сольватационного механизма экстракции.

Это поведение очень хорошо согласуется с поведением системы «краун-эфир – Д2ЭГФК». Однако, поскольку по сравнению со смолой ТК100 ионная жидкость дает существенно меньшую дополнительную селективность, становится гораздо легче получить чистую фракцию Pb. К несчастью, экстракция Sr на данной смоле становится существенно хуже, чем на смоле ТК100, что ограничивает область применения данной системы только выделением Pb. Экстракционно-хроматографическая смола на основе краун-эфира и ионной жидкости получила название ТК101.

Изучение экстракции (рис. 12), проведенное Dirks и др.<sup>(4)</sup>, показало, что можно получить действительно чистую фракцию Pb при применении той же схемы разделения, что была предложена для смолы ТК100. При использовании смолы ТК101 можно получить высокий химический выход Pb даже при объеме пропущенной пробы 1 л и расходе 5 – 10 мл/мин.

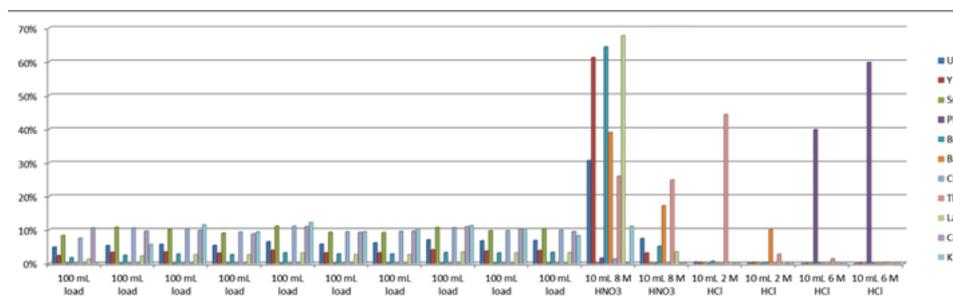


Рис. 12 : Изучение экстракции, 1л пробы, аликвоты по 100 мл, смола ТК101<sup>(4)</sup>.

### Литература:

- (1) Jake Surman, Jackie Pates, Hao Zhang and Steffen Happel: "Development of a new resin for the rapid determination of strontium-90 in environmental waters", oral presentation at the INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ENVIRONMENTAL RADIOACTIVITY, PLYMOUTH (UK), 4-5 September, 2012
- (2) J.J.Surman, J.M.Pates, H.Zhang, S.Happel: "Development and characterisation of a new Sr selective resin for the rapid determination of <sup>90</sup>Sr in environmental water samples", Talanta, 129 (2014) 623–628
- (3) E. P. Horwitz, M. L. Dietz, R. Chiarizia, H. Diamond, S. L. Maxwell, M. R. Nelson: "Separation and Preconcentration of Actinides by Extraction Chromatography Using a Supported Liquid Anion Exchanger: Application to the Characterization High-Level Nuclear Waste Solutions", Anal. Chim. Acta 310 (1995) 63-78.
- (4) Carina Dirks, Jake Surman, Jackie Pates, Steffen Happel: Rapid determination of Pb-210 and Sr-90 in water samples using new crown-ether based extraction chromatographic resins", oral presentation, TrisKem International UGM, 6.10.14, Moscow (RU), [http://www.triskem-international.com/ru/iso\\_album/8\\_rapid\\_determination\\_of\\_pb-210\\_and\\_sr-90\\_in\\_water\\_samples\\_using\\_new\\_crown-ether\\_based\\_extraction\\_chromatographic\\_resins.pdf](http://www.triskem-international.com/ru/iso_album/8_rapid_determination_of_pb-210_and_sr-90_in_water_samples_using_new_crown-ether_based_extraction_chromatographic_resins.pdf)
- (5) Mark L. Dietz, Julie A. Dzielawa, Ivan Laszak, Blake A. Young and Mark P. Jensen: „Influence of solvent structural variations on the mechanism of facilitated ion transfer into room-temperature ionic liquids”, Green Chemistry, 2003, 5, 682–685