

На правах рукописи



Васильев Александр Николаевич

ПОЛУЧЕНИЕ ^{225}Ac И ^{223}Ra ИЗ ОБЛУЧЕННОГО ПРОТОНАМИ
ПРИРОДНОГО ТОРИЯ

Специальности: 02.00.14 – радиохимия

02.00.09 – химия высоких энергий

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва

2016

Работа выполнена в лаборатории дозиметрии и радиоактивности окружающей среды кафедры радиохимии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова»

Научные руководители:

Калмыков Степан Николаевич доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой радиохимии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова»

Ермолаев Станислав Викторович кандидат технических наук, заведующий сектором радиохимических исследований лаборатории радиоизотопного комплекса Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт ядерных исследований Российской Академии Наук»

Официальные оппоненты:

Сидоренко Георгий Васильевич доктор химических наук, ведущий научный сотрудник АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»

Эпштейн Наталья Борисовна доктор фармацевтических наук, доцент, заведующая кафедрой фармацевтической и радиофармацевтической химии Обнинского института атомной энергетики Национального исследовательского ядерного университета МИФИ

Ведущая организация: Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова
Объединенного института ядерных исследований

Защита состоится 12 мая 2016г. в 15:30 на заседании диссертационного совета Д 501.001.42 по защите докторских и кандидатских диссертаций при Московском Государственном Университете имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991 Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 10, аудитория 308.

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке Московского Государственного Университета имени М.В.Ломоносова, на сайте химического факультета <http://www.chem.msu.ru/> и ИСТИНА <http://istina.msu.ru/dissertations/18665178/>.

Автореферат разослан « » марта 2016г.

Учёный секретарь
диссертационного совета Д 501.001.42



Северин
Александр Валерьевич

Общая характеристика работы

Актуальность темы

Ядерная медицина, использующая радионуклиды для диагностических и терапевтических целей, в настоящее время развивается чрезвычайно интенсивно. Терапевтическое воздействие радионуклидов обусловлено деструктивным по отношению к раковым клеткам ионизирующим излучением. Альфа-эмиттеры, будучи доставленными к клеткам опухоли с использованием векторов адресной доставки (пептиды, моноклональные антитела, простые низкомолекулярные соединения, модульные нанотранспортеры и пр.), обеспечивают их разрушение при минимальном поражении окружающих органов. Их воздействие определяется свойствами альфа-излучения, которое характеризуется очень высокой линейной передачей энергии (ЛПЭ) и коротким пробегом в биологических тканях. Это позволяет адресно уничтожать опухоли в начальной стадии развития, микрометастазы после хирургически удаленных раковых образований, опухоли в виде тонких слоёв и мелкоклеточные новообразования.

Среди множества α -излучающих радионуклидов лишь некоторые обладают свойствами, которые позволяют использовать их в ядерной медицине:

- период полураспада соотносится с фармакокинетикой вектора, осуществляющего адресную доставку (десять минут – единицы суток);
- возможность получения больших количеств (единицы – десятки Ки) радионуклида в химически, радиохимически и изотопно чистом состоянии;
- распад ядер не сопровождается интенсивным высокоэнергетическим γ -излучением;
- химические свойства радионуклида должны обеспечивать прочное биоконъюгирование с векторами адресной доставки.

Перечисленным выше требованиям удовлетворяют ^{225}Ac , ^{223}Ra и полученные из них посредством изотопных генераторов ^{213}Bi и ^{211}Pb . Радиофармацевтические препараты (РФП) на основе пептидов, содержащих ^{213}Bi и ^{225}Ac , показывают свою эффективность в лечении таких онкологических заболеваний, как миелоидная лейкемия, лимфома, меланома, глиома и пр. Однако существующие способы получения ^{225}Ac и ^{223}Ra не могут в полной мере удовлетворить растущий спрос.

На сегодняшний день ^{225}Ac в значимых количествах производится лишь в нескольких научных центрах: в Институте трансураниевых элементов (ЕС), Окриджской Национальной Лаборатории (США) и в Физико-энергетическом институте им. А.И. Лейпунского (Россия). В этих организациях используют генератор $^{229}\text{Th}/^{225}\text{Ac}$. Совокупное количество производимого актиния составляет около 63 ГБк (1,7 Ки) в год, что достаточно для лечения лишь 100-200 пациентов. Для перехода от клинических испытаний к внедрению соответствующих РФП в клиническую практику необходимо создание новых эффективных способов наработки ^{225}Ac .

^{225}Ac может быть получен при облучении природного ^{232}Th протонами средних энергий. Для этого необходимы ускорители протонов с энергией не менее 100 МэВ на входе в мишень. Удовлетворяющими этому требованию характеристиками, помимо линейного ускорителя в Институте Ядерных Исследований РАН, на котором выполняли облучение мишеней в настоящей работе, обладают лишь 3 ускорителя: в Букхейвенской национальной лаборатории (США), TRIUMF (Канада) и в Лос-Аламосе (США).

Высокое кумулятивное сечение образования ^{225}Ac делает этот способ производства радионуклида перспективным для получения больших (более 1 Ки одно за 10-дневное облучение) количеств ^{225}Ac . При этом необходима разработка химической технологии переработки высокоактивных мишеней с выделением химически и радиохимически чистых ^{225}Ac наряду с ^{223}Ra , который также образуется при облучении.

^{223}Ra в виде хлорида уже используют в составе препарата Xofigo (Bayer), разработанного норвежской компанией Algeta для терапии костных метастаз, различных

форм рака костей, простаты и молочной железы. Существующий генераторный способ его получения из ^{227}Ac в настоящее время не удовлетворяет растущий спрос на данный радионуклид.

Предлагаемый в настоящей диссертационной работе способ одновременного получения больших количеств ^{225}Ac и ^{223}Ra должен способствовать преодолению разрыва между растущим рынком потребления данных перспективных радионуклидов и их ограниченным производством существующими методами.

Цель и задачи исследования

В облученной протонами ториевой мишени с помощью альфа- и гамма-спектрометрии обнаружено около 80 радионуклидов (30 химических элементов) – продуктов ядерных реакций скалывания и деления ядер тория. Поэтому для получения химически и радиохимически чистых ^{225}Ac и ^{223}Ra необходима разработка быстрого, технологичного и эффективного способа их выделения из облученных мишеней.

Целью настоящей работы явилось создание научных основ технологии эффективного выделения ^{225}Ac и ^{223}Ra из растворов сложного состава, содержащих продукты облучения тория протонами средних энергий.

Подобная технология должна отвечать следующим требованиям:

- Обеспечивать высокий выход целевых продуктов – ^{225}Ac и ^{223}Ra (не менее 80-85%);
- Получаемые препараты должны обладать высокой химической и радиохимической чистотой для их дальнейшего использования в радиофармацевтике;
- Периоды полураспада целевых радионуклидов (9,9 и 11,4 суток, соответственно) накладывают требования к экспрессности процедуры выделения;
- Особенности работы с высокоактивной мишенью (общая активность более 200 Ки), относящиеся к I классу, требуют проведения работ в условиях горячих камер с помощью копирующих манипуляторов. В соответствии с этим процедура выделения ^{225}Ac и ^{223}Ra должна быть масштабируемой для промышленных мишеней и, по возможности, включать минимальное число стадий.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Выбор оптимальных условий количественного отделения тория из растворов после растворения облученных мишеней;
2. Определение коэффициентов распределения (D_m) и удерживания (k') продуктов реакций скалывания и деления, образующихся в ториевой мишени под действием протонов с энергией 140-60 МэВ, на экстракционно-хроматографических смолах, а также емкостей этих смол по отношению к Th(IV);
3. Определение условий группового выделения фракций Ac(III)/PЗЭ(III) и Ra(II)/Ba(II) из растворов различного состава;
4. Получение радиохимически и химически чистых растворов ^{225}Ac и ^{223}Ra и апробирование разработанного в лабораторных условиях способа их выделения для облученных мишеней в условиях горячей камеры.

Научная новизна работы

Научная новизна работы заключается в следующих положениях, выносимых на защиту:

- получены значения обменной ёмкости по Th(IV) для экстракционно-хроматографических сорбентов на основе N,N,N',N'-тетра-н-октилдигликольамида (DGA Resin), хлорида трикаприлметиламмония (TEVA Resin), октилфенил-N,N-диизобутилкарбамоилфосфин оксида в ТБФ (TRU Resin) и ди-2-(этилгексил)-фосфорной кислоты (Ln Resin) в статических и динамических условиях;
- получены значения коэффициентов удерживания Ac(III), La(III) и Ce(III) для экстракционно-хроматографических сорбентов на основе N,N,N',N'-тетра-н-октилдигликольамида (DGA Resin), Д-2-ЭГФК (Ln Resin), октилфенил-N,N-

диизобутилкарбамоилфосфин оксида в ТБФ (TRU Resin) и N,N-ди-н-октилдигликольамидной кислоты (MGA Resin) при сорбции из азотнокислых, хлорнокислых и солянокислых растворов;

- впервые определены массовые коэффициенты распределения Ra(II), Ba(II), Ag(I), Cs(I), Te(IV), а также Sb и Ru в зависимости от концентрации хлорной и винной кислот при их совместном присутствии на катионообменном сорбенте Dowex 50x8, а также на сорбенте на основе 4,4'(5')-дитретбутилциклогексано-18-краун-6 эфира (Sr Resin) при сорбции из хлорнокислых растворов в статических условиях;
- показана радиационная стойкость используемых для разделения продуктов облучения экстракционно-хроматографических сорбентов на основе N,N,N',N'-тетра-н-октилдигликольамида (DGA Resin) и на основе 4,4'(5')-дитретбутилциклогексано-18-краун-6 эфира (Sr Resin);
- на основании полученных экспериментальных данных впервые разработан способ одновременного выделения ^{225}Ac и ^{223}Ra из облученного протонами средних энергий природного тория. Определены выходы, химическая и радиохимическая чистота целевых продуктов облучения.

Практическая значимость работы

Полученные в рамках настоящей работы значения коэффициентов распределения тория и продуктов его облучения при их разделении методом жидкость-жидкостной экстракции, их коэффициентов удерживания на ряде сорбентов в статических и динамических условиях могут быть использованы в аналитической химии и химической технологии, в широком спектре работ, связанных с концентрированием и выделением данных элементов.

Разработанная процедура одновременного получения ^{225}Ac и ^{223}Ra была апробирована в Научно-исследовательском физико-химическом институте им. Л.Я. Карпова для выделения данных радионуклидов из массивной облученной мишени.

Апробация работы и публикации

Основное содержание работы изложено в 19 публикациях (из них 4 статьи в международных журналах, которые входят в перечень рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК, и 15 тезисов докладов).

Результаты настоящей работы в виде устных и стендовых докладов представлены на следующих российских и международных конференциях: Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2010», «Ломоносов-2011», «Ломоносов-2012», «Ломоносов-2013»; VII Российской конференции по радиохимии «Радиохимия-2012»; 7-th European summer school on supramolecular, intermolecular, interaggregate interactions and separation chemistry (2012); Первой Российской конференции по медицинской химии (MedChem Russia) с международным участием (2013); The First Russian-Nordic Symposium on Radiochemistry “RNSR-2013”; APSORC13, 5-th Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry (2013); 4-th International Nuclear Chemistry Congress (2014); 9-th Symposium on Targeted Alpha Therapy, (2015); VIII Всероссийской конференции по радиохимии «Радиохимия-2015»; X Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия – 2015».

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, четырех глав обсуждения результатов, выводов, списка сокращений и обозначений, списка цитируемой литературы и приложения. Материал диссертации изложен на 163 страницах печатного текста, содержит 90 рисунков и 32 таблицы, в списке цитируемой литературы 178 наименований.

Основное содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность и цель работы, ее научная новизна и практическая значимость.

Глава II (обзор литературы) состоит из четырех разделов. Рассмотрены перспективы применения α -эмиттеров в терапии онкологических заболеваний, методы получения и выделения ^{225}Ac и ^{223}Ra и результаты доклинических и клинических испытаний РФП на их основе. Представлены кумулятивные сечения образования ^{225}Ac и ^{223}Ra при облучении тория протонами и способы их выделения. Приведенный обзор показывает, что ранее методика одновременного выделения актиния и радия из облученной ториевой мишени разработана не была.

Промышленно производимые в настоящее время экстракционно-хроматографические сорбенты представляются перспективными для разделения смеси радионуклидов, образующихся в облученной ториевой мишени после отделения макроколичеств тория.

Рассмотрены литературные данные по методам выделения тория (IV) из растворов кислот. Отделение тория методами анионообменной и экстракционной хроматографии основываются на том, что торий образует анионный комплекс в крепких азотнокислых растворах и не образует анионных комплексов в солянокислых растворах. Метод жидкость-жидкостной экстракции (ЖЖЭ) имеет существенное преимущество перед хроматографическими методами, так как он позволяет отделять относительно большие количества тория.

Глава III (экспериментальная часть) содержит описание использованных в настоящей работе оборудования, веществ и материалов, а также методики проведения экстракционных и хроматографических экспериментов, определения коэффициентов распределения и удерживания радионуклидов, ёмкости сорбентов.

Для разработки процедуры выделения ^{225}Ac и ^{223}Ra фольги из природного ^{232}Th массой 100-300 мг и толщиной 50-70 мкм облучали протонами с энергией до 160 МэВ на отведенном пучке линейного ускорителя в Институте ядерных исследований Российской академии наук (ИЯИ РАН, Троицк). Рабочие параметры ускорителя: ток 130 мкА, импульсный ток 50 мА, длительность импульса 200 мкс, частота повторения импульсов 50 Гц.

Разработанную и представленную ниже процедуру выделения ^{225}Ac апробировали в горячих камерах в Научно-исследовательском физико-химическом институте им. Л.Я. Карпова (Обнинск). Для этого металлический торий в виде монолитного образца массой 17,5 г в герметичной оболочке, выполненной из никелированного графита, облучали протонами с энергией 120-95 МэВ, средним током 30 мкА и общим интегралом 657 мкА·ч (рис. 1). После облучения мишень выдерживали 10 суток для распада короткоживущих продуктов облучения.

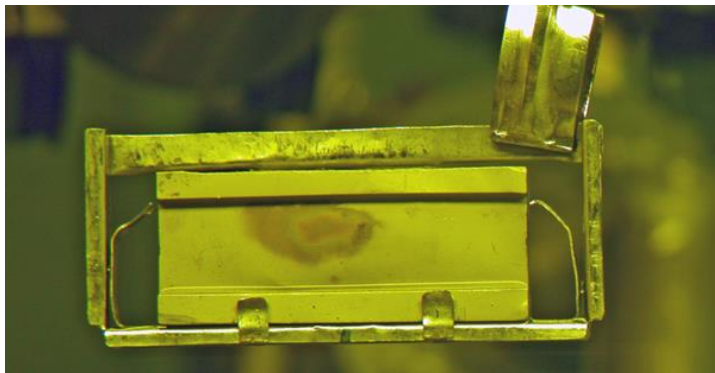


Рисунок 1. Облученная ториевая мишень в графитовой оболочке.

В работе использовали следующие сорбенты:

1. *Ln Resin* (TrisKem). Сорбент представляет собой Д-2-ЭГФК, нанесенную на экстракционно-хроматографический полимерный материал Amberchrome CG-71.
2. *TRU Resin* (TrisKem). Представляет собой октилфенил-N,N-диизобутилкарбамоилфосфин оксид, растворенный в ТБФ, нанесенный на полимерный материал.
3. *TEVA Resin* (TrisKem). В качестве экстрагента используется соль четвертичного амина хлорид трикаприлметиламмония, называемого также Aliquat 336, нанесенная на полимерный носитель.
4. *DGA Resin* (TrisKem). Представляет собой N,N,N',N'-тетра-н-октилдигликольамид (ТОДГА), нанесенный на полимерный носитель.
5. *Sr Resin* (TrisKem). Представляет собой экстракционно-хроматографический материал на основе 4,4'(5')-дитретбутилциклогексано-18-краун-6 (ДтБЦГ-18-к-6), растворенного в октаноле.
6. AG 50x4 (Bio Rad). Сильнокислый катионит на основе сополимера стирола и дивинилбензола, обработанного серной кислотой. Функциональной группой на AG 50 является $-\text{SO}_3\text{H}$, которая обменивается ионами H^+ на катионы металлов. Степень сшивки 4%.
7. *Dowex 50x8* (Dow). Сильнокислый катионит на основе сополимера стирола и дивинилбензола, обработанного серной кислотой. Функциональной группой на Dowex 50 также является $-\text{SO}_3^-$, которая обменивается ионами H^+ на катионы металлов. Степень сшивки 8%.

8. *MGA Resin*. Представляет собой комплексообразующий компонент на основе N,N-ди-н-октилдигликольамидной кислоты (ДОДГА), иммобилизованной на носителе из сополимера стирола с дивинилбензолом, с содержанием компонента 33 %.

Основным способом идентификации радионуклидов, определения их радиоактивности и радионуклидной чистоты на всех этапах работы служил метод γ -спектрометрии. При этом вводили поправки на распад определяемого радионуклида с момента проведения эксперимента до начала измерения, а также при необходимости учитывали накопление в образце дочерних продуктов распада. Радионуклидную чистоту полученных продуктов ^{225}Ac и ^{223}Ra также контролировали методом α -спектрометрии. Химическую чистоту полученных растворов определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС).

В **главе IV** описаны результаты экспериментов по растворению облученного тория в различных минеральных кислотах и их смесях. Оптимальным является растворение тория в 7-8 М азотной кислоте с содержанием HF 10^{-3} - 10^{-2} М при нагревании.

Для фольги, облученной протонами с энергией 135 МэВ, током 0,4 мкА и общим интегралом по току 2,7 мкА·ч, рассчитаны активности и сечения образования некоторых продуктов скалывания и деления тория на основании расшифровки спектра γ -излучения, полученного через 20 суток после окончания облучения (ЕОВ).

Отделение макроколичеств тория (IV) после растворения мишени является первой стадией выделения целевых продуктов, для осуществления которой был выбран метод жидкость-жидкостной экстракции. В **главе V** исследована экстракция 50% растворами ТБФ и Д-2-ЭГФК в толуоле (по объему), а также 0,1 М ТОФО в толуоле из растворов, содержащих микроколичества продуктов скалывания и деления и макроколичества Th(IV) в среде минеральных кислот (HNO_3 , HCl , HClO_4).

Обнаружено, что оптимальными условиями для селективного отделения тория с ТБФ являются 7-9 М азотнокислые растворы, при этом двукратной экстракцией из раствора после вскрытия мишени (0,4 М по Th) отделяется 98,8% тория, а также частично протактиний, цирконий, молибден, ниобий и йод, экстракция которых подавляется в присутствии тория. С каждой последующей стадией извлечение тория падает.

Отделение тория (IV) с 0,1 М ТОФО в толуоле можно осуществлять из 2-7 М азотнокислых или 6-9 М солянокислых растворов. По причине низкой ёмкости ТОФО не может быть использован как единственный экстрагент для отделения тория, однако весьма эффективен для доочистки от следов тория после удаления его основного количества, например, с помощью ТБФ.

Раствор Д-2-ЭГФК почти полностью удаляет торий (IV) из водного раствора уже при первой экстракции. Оптимальный состав водной фазы для отделения тория соответствует 1-8 М HNO_3 , 0,1-7 М HCl или 0,5-5 М HClO_4 . Экстракция из 7 М азотнокислого раствора апробирована в условиях горячей камеры. В результате двукратной экстракции полностью удаляется торий, протактиний и цирконий, а также частично молибден, ниобий, йод и сурьма, а экстракция продуктов облучения, в отличие от ТБФ, не подавляется присутствием макроколичеств тория.

После экстракционного отделения макроколичеств тория (IV) с помощью ТБФ или ТОФО в растворе остаются следовые количества тория. В этом случае необходима дополнительная хроматографическая очистка от тория. Получены значения ёмкости смол TEVA Resin, Ln Resin, TRU Resin и DGA Resin в статическом режиме из 7 М HNO_3 , а также для TEVA Resin и DGA Resin в динамическом режиме сорбции по отношению к торью (таблица 1). Обнаружено, что максимальными ёмкостями обладают TEVA Resin и DGA Resin.

Таблица 1. Ёмкость экстракционно-хроматографических материалов по торью (IV) при сорбции из азотнокислых растворов

	Условия сорбции	Статическая ёмкость, мг/г	Динамическая ёмкость, мг/г	
			Нитрат тория	Остаток после ЖЖЭ ТБФ
TEVA Resin	6 М HNO_3	70±1	60±2	59±3
Ln Resin	0,05 М HNO_3 6 М HNO_3	55±1	-	-
DGA Resin	0,01 М HNO_3 6 М HNO_3	95±2	91±3	88±3
TRU Resin	3 М HNO_3	55±1	-	-

В главе VI обсуждаются результаты экстракционно-хроматографического выделения и очистки актиния с помощью перспективных для этой цели сорбентов: Ln Resin, DGA Resin, MGA Resin, TRU Resin. Для каждого сорбента определены коэффициенты удерживания, k' , для Ac(III), La(III) и Ce(III) из растворов минеральных кислот в статических условиях и на основании полученных данных предложены и протестированы различные варианты колоночного группового концентрирования актиния и лантанидов и их дальнейшего разделения.

Для сорбента DGA Resin определена зависимость коэффициентов удерживания k' для Ac(III), La(III) и Ce(III) от концентрации азотной (рис. 2) и хлорной кислот. В азотнокислых растворах лишь эти ионы проявляют сродство к сорбенту, причем сорбция повышается в ряду Ac-La-Ce по мере увеличения жесткости иона. Из хлорнокислых растворов также сорбируются Ba(II) и Ra(II), коэффициенты удерживания которых превышают 10^3 свободных колоночных объемов для разбавленной кислоты.

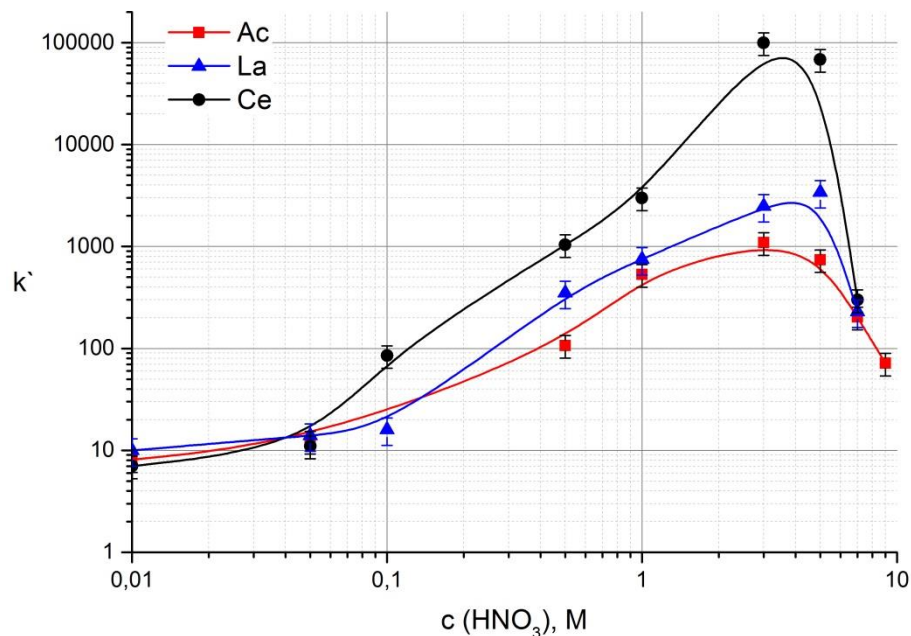


Рисунок 2. Зависимость коэффициентов удерживания, k' , для Ac(III), La(III) и Ce(III) при сорбции на смоле DGA Resin от концентрации HNO_3 .

Высокая сорбция актиния и РЗЭ из 1-6 М азотнокислых растворов с последующей десорбцией раствором HNO_3 с концентрацией менее 0,1 М позволяет проводить концентрирование и выделение актиний-лантанидной фракции из раствора.

ДОДГА, входящая в состав сорбента MGA Resin, относится к классу кислых экстрагентов, в отличие от нейтрального ТОДГА (DGA Resin). Несмотря на это, полученная в настоящей работе зависимость массовых коэффициентов распределения D_m от концентрации азотной и соляной кислот на MGA Resin имеет сходный с DGA Resin характер: при концентрациях кислоты 0,01-1 М ионы почти не сорбируются, при концентрации выше 1 М – эффективность сорбции возрастает. Из азотнокислых растворов при концентрации более 3 М для РЗЭ коэффициенты распределения на MGA Resin на порядок ниже, чем на DGA Resin. В солянокислых растворах наблюдается схожая тенденция, сорбция на MGA Resin ниже, чем на DGA Resin. Это можно объяснить повышением отрицательного заряда на атоме карбонильного кислорода, участвующего в комплексообразовании, при переходе от амидной группы к карбоксильной. Максимально достигаемые коэффициенты распределения в HCl выше, чем в азотнокислых растворах, однако помимо актиния и РЗЭ из HCl также сорбируется сурьма и ниобий.

Определена зависимость сорбции продуктов облучения тория на смоле Ln Resin от концентрации азотной и хлорной кислот в статических условиях. В данных условиях лишь Ac (III) и лантаниды проявляют ярко выраженное сродство к сорбенту. Их коэффициенты удерживания превышают 10^5 для разбавленных растворов азотной кислоты. Представленные результаты хорошо согласуются с литературными данными [1], которые имеются лишь для области, где ионы экстрагируются по ионообменному механизму (при $c(\text{HNO}_3) < 1$ М). При $c(\text{HNO}_3) > 3$ М, когда диссоциация экстрагента полностью подавляется, экстракция протекает по механизму сольватации, а азотная кислота выступает в роли высаливателя, коэффициенты удерживания для всех трех ионов снова возрастают.

Общая зависимость сорбции Ac, La и Ce от концентрации кислоты в водной фазе при сорбции из хлорнокислых растворов сохраняется, однако значения k' для Ac в разбавленной хлорной кислоте несколько выше, чем в азотной.

Полученные значения позволяют предложить два варианта использования сорбента, которые были проверены экспериментально. Первый: выделение актиний-лантанидной фракции, когда сорбция происходит из разбавленных 0,01-0,05 М растворов, а десорбция - 1-3 М растворами кислоты, продуктом является смесь актиния, лантана и церия. Второй: проводя десорбцию децимолярным азотнокислым раствором возможно выделить чистую актиниевую фракцию.

В настоящей работе определены коэффициенты удерживания Ac(III), La(III) и Ce(III) на сорбенте TRU Resin из азотно- (рис. 3), соляно- и хлорноокислых растворов в зависимости от концентрации кислот.

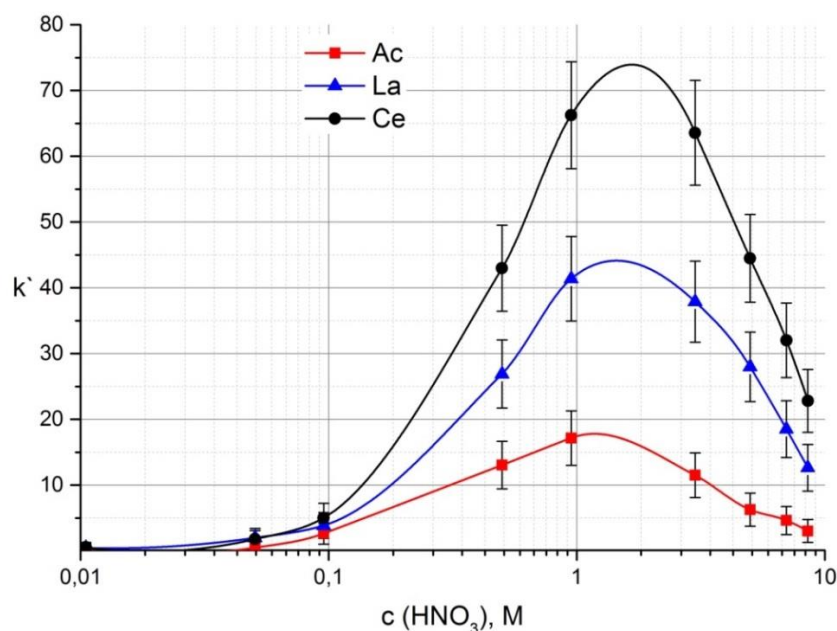


Рисунок 3. Зависимости коэффициентов удерживания, k' , для Ac(III), La(III) и Ce(III) при сорбции на смоле TRU Resin от концентрации HNO_3 .

Для азотнокислых растворов максимальная сорбция всех трех ионов соответствует 1-4 М HNO_3 , при этом достигается максимальная селективность, позволяющая провести их разделение.

Полученные в настоящей работе результаты показывают, что из солянокислых растворов сорбция Ce(III), La(III) и особенно Ac(III) мала. Максимум сорбции смещается в область более высоких концентраций кислоты по сравнению с азотнокислыми растворами, в 7 М HCl , а максимально достигаемые коэффициенты удерживания не позволяют проводить разделение или селективное отделение этих ионов с помощью колонок объемом 1-2 мл. Из хлорноокислых растворов, напротив, сорбция актиния и РЗЭ высока для всего диапазона исследуемых концентраций кислоты (0,01-10 М), что позволяет провести групповое выделение рассматриваемых радионуклидов из раствора, но не позволяет провести их разделение. Сравнивая результаты, полученные для Ac(III) в трех средах, можно сделать вывод, что сорбция изучаемых радионуклидов на TRU Resin уменьшается в ряду $\text{HClO}_4 > \text{HNO}_3 > \text{HCl}$, то есть в порядке уменьшения устойчивости комплексов соответствующего лиганда с актинием (III) ($\beta(\text{AcNO}_3^{2+}) = 1,31 \pm 0,12$ [2], $\beta(\text{AcCl}^{2+}) = 0,9$ [3]).

Анализ профилей элюирования Ac(III), La(III) и Ce(III) азотнокислыми растворами с концентрацией 2-4 М для колонок одинакового размера позволяет заключить, что оптимальной средой для разделения этих радионуклидов является 2-3 М кислота (рис. 4). При этом удастся получить чистую актиниевую фракцию без примесей лантана и церия.

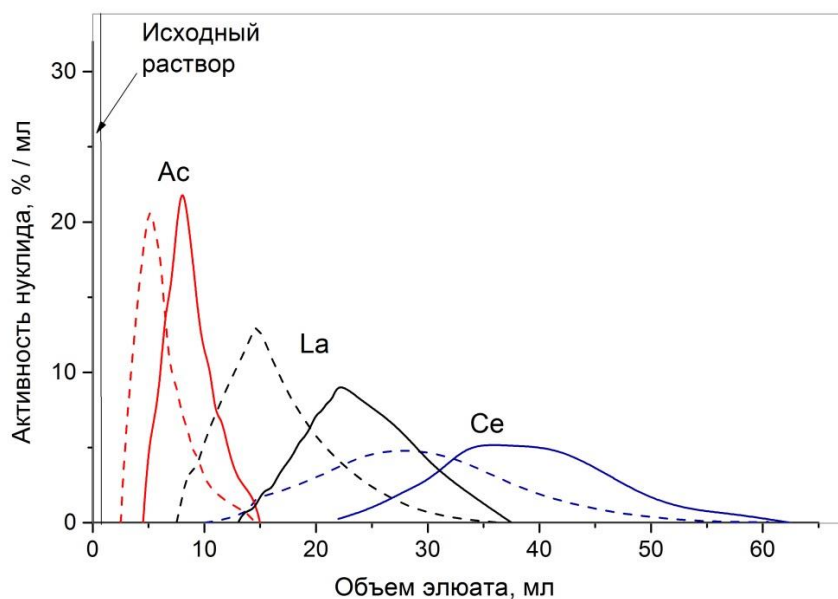


Рисунок 4. Сравнительные профили элюирования Ac(III), La(III) и Ce(III) с помощью 2 М (сплошные линии) и 4 М (пунктирные линии) HNO₃ с колонки TRU Resin. Исходный раствор – десорбат 0,05 М HNO₃ с DGA Resin, V_{сорб} = 0,8 мл, d = 4 мм, v = 0,20-0,25 мл/мин.

Помимо хроматографических методов группового концентрирования и разделения актиния и лантанидов, о которых шла речь выше, может быть использован метод ЖЖЭ. В рамках настоящей работы для этой цели рассмотрены каликсарены - макроциклические соединения, продукты циклической олигомеризации фенола с формальдегидом. В качестве аналога актиния исследовали экстракцию америция (III), так как они имеют сходное хроматографическое и экстракционное поведение.

Макроцикл **1** (рис. 5) является каликс[4]ареном, модифицированным по верхнему ободу четырьмя остатками карбамоилдифосфин оксида (КМФО). Фенольные группы нижнего обода защищены пентильными радикалами, что предотвращает внутримолекулярную инверсию макроцикла. Модификацией каликс[4]арена КМФО-функциями по нижнему ободу и введением трет-бутильных заместителей на верхний обод получили каликсарен **2**. Получены значения коэффициентов распределения при экстракции америция (III) каликс[4]аренами **1** и **2** ($c = 10^{-3}$ М в 1,2-дихлорэтане) из азотнокислых растворов различной концентрации. Диаметр иона америция (2,14 Å) превышает диаметр полости нижнего обода каликс[4]арена (1,0 Å), вследствие чего катион америция (и актиния) слишком велик для связывания внутри квадрата из четырех кислородных атомов каликс[4]арена, однако этот катион соответствует полости каликсарена **1**, будучи стабилизированным сильными катион-π-взаимодействиями. В случае каликсарена **2** катион, зафиксированный четырьмя КМФО-функциями, в силу своего размера лишен подобной дополнительной стабилизации, что может объяснить более низкую эффективность экстракции раствором этого каликсарена по сравнению с раствором макроцикла **1**.

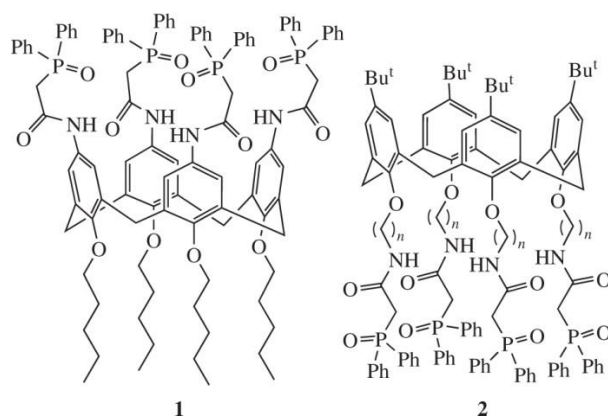


Рисунок 5. Используемые в работе каликсарены.

При ЖЖЭ раствором каликсарена **1** проведено групповое концентрирование актиния и лантанидов даже при небольшой концентрации экстрагента. При однократной экстракции из раствора 3 М HNO_3 в органическую фазу переходит около 95 % актиния ($D = 19$), а также лантаниды и следы рутения, что позволяет провести их групповое концентрирование даже при столь малом содержании экстрагента в органической фазе (10^{-3} М). Однако присутствие в растворе тория подавляет экстракцию актиния. Поскольку в условиях горячей камеры экстракционная хроматография является более удобным и экспрессным методом для проведения разделения по сравнению с ЖЖЭ, предпочтение было отдано именно колоночному разделению.

Глава VII посвящена выделению радия из двух растворов, полученных после выделения ^{225}Ac из облученной протонами ториевой мишени. Фракция, полученная пропусканием азотнокислого раствора через колонку с DGA Resin и промыванием колонки 6 М HNO_3 , содержит все количество ^{223}Ra на момент выделения актиния. В органической фазе после отделения макроколичеств тория ЖЖЭ ^{223}Ra накапливается в результате распада ^{227}Th ($T_{1/2} = 18,7$ сут).

Для выделения и доочистки радия из указанных растворов исследовались экстракционно-хроматографический сорбент Sr Resin и катионообменный сорбент Dowex 50x8.

Ra-Ba фракцию можно выделить, проводя элюирование сорбента Dowex 50x8 растворами любой минеральной кислоты – HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 или их комбинациями. При этом чистота полученного Ra-Ba раствора будет различна. Показано, что наименьшее количество примесей содержит фракция, полученная в результате градиентного элюирования серной кислотой, а затем десорбции Ra(II) и Ba(II) 3 М раствором азотной кислоты. Так как наилучшее разделение Ra и Ba на сорбенте Sr Resin достигается из хлорнокислых растворов, далее рассматриваются растворы этой кислоты в качестве элюента.

В настоящей работе определены массовые коэффициенты распределения основных радионуклидов в элюате DGA Resin в зависимости от концентрации хлорной и винной кислот на Dowex 50x8. Винная кислота вводилась для маскирования Sb, образующей с ней прочные комплексы. Для определения влияния винной кислоты в сильноокислых средах на сорбцию других продуктов облучения были проведены три серии экспериментов:

- сорбция из хлорнокислых растворов ($c(\text{HClO}_4) = 5 \cdot 10^{-3} - 4$ М) в отсутствие винной кислоты;
- сорбция из растворов с постоянной концентрацией хлорной кислоты (1 М) и переменной концентрацией винной кислоты ($10^{-3} - 1$ М);
- сорбция из растворов с постоянной концентрацией винной кислоты (1 М) и переменной концентрацией хлорной кислоты (0,5 – 4 М).

При увеличении концентрации винной кислоты происходит заметное снижение коэффициентов распределения всех присутствующих в растворе ионов. Оптимальным для

сорбции Ra-Ba и элюирования Sb с колонки Dowex 50x8 является раствор, содержащий 0,5-1 М хлорную и 1 М винную кислоту. Указанным раствором, по данным статических экспериментов, также можно десорбировать Cs, Ru и Te, в то время как Ag в форме Ag(I) останется на колонке.

Экспериментально установлено, что коэффициенты удерживания радия на сорбенте Sr Resin из азотнокислых растворов недостаточно высоки, чтобы очистить радий от ионов, которые не проявляют сродства к смоле в этих условиях. В настоящей работе определены коэффициенты удерживания радия и сопутствующих радия катионов в статических условиях из растворов хлорной кислоты (рис. 6).

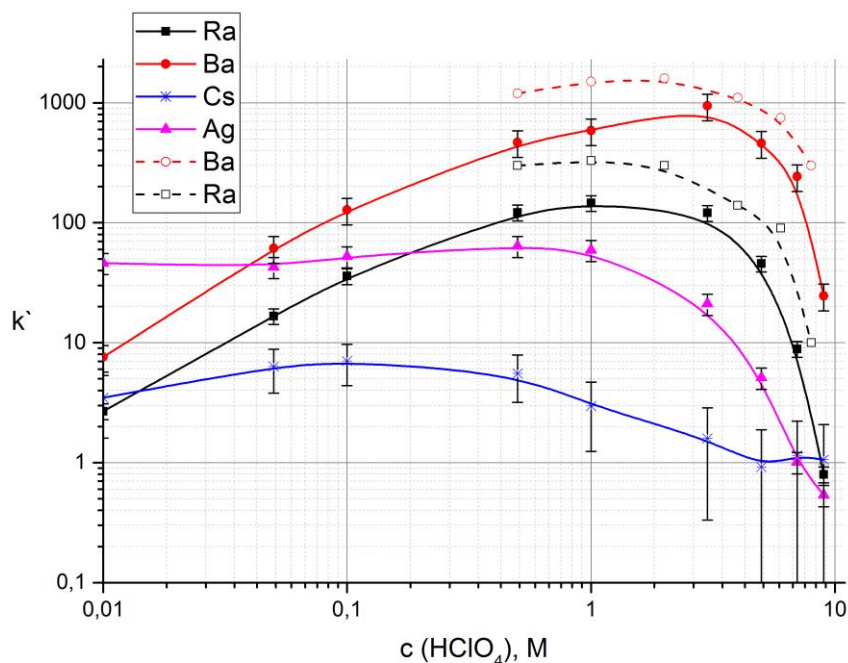


Рисунок 6. Зависимости коэффициентов удерживания, k' , для Ba, Ra, Ag и Cs при сорбции на смоле Sr resin от концентрации HClO_4 . Штриховой линией показаны данные работы [4].

Полученные значения k' позволили предложить три варианта колоночного выделения радия:

- сорбция Ra (а также Ba и Ag) из 0,5-3 М HClO_4 , затем элюирование радия концентрированным раствором хлорной кислоты;
- сорбция Ra (а также Ba и Ag) из 0,5-2 М HClO_4 , затем элюирование радия 3 М азотной кислотой;
- сорбция Ra и Ba из 4 М HClO_4 , элюирование серебра 4 М хлорнокислым раствором, затем десорбция радия 3 М азотной кислотой.

В последнем случае была получена наиболее чистая радиевая фракция, в которой не были выявлены радионуклидные примеси даже при длительных измерениях методом γ -спектрометрии.

Определены закономерности реэкстракции Ra(II), Th(IV), Zr(IV), Ce(IV), Nb(V), а также Sb и Ru из 50% растворов ТБФ и Д-2-ЭГФК в толуоле, полученных после отделения тория ЖЖЭ, растворами азотной, соляной и хлорной кислот в зависимости от их концентрации.

В случае реэкстракции из раствора ТБФ радий переходит в водную фазу количественно, реэкстракция прочих радионуклидов зависит от концентрации кислоты и почти не зависит от выбора минеральной кислоты. Обнаружено, что наиболее чистая радиевая фракция получена при реэкстракции 8-9 М раствором HCl . Реэкстракт при этом содержит 3-5% тория, церий и рутений.

При реэкстракции из растворов Д-2-ЭГФК полученные водные фазы помимо радия (который также количественно реэкстрагируется) содержат меньше других продуктов облучения, чем в случае ТБФ. В широком диапазоне концентраций хлорнокислые растворы помимо радия реэкстрагируют только церий, сурьму и йод и, таким образом, являются наиболее подходящими для проведения реэкстракции радия.

Полученные результаты позволили предложить оригинальный способ одновременного выделения радия и актиния из облученной ториевой мишени (рис. 7).

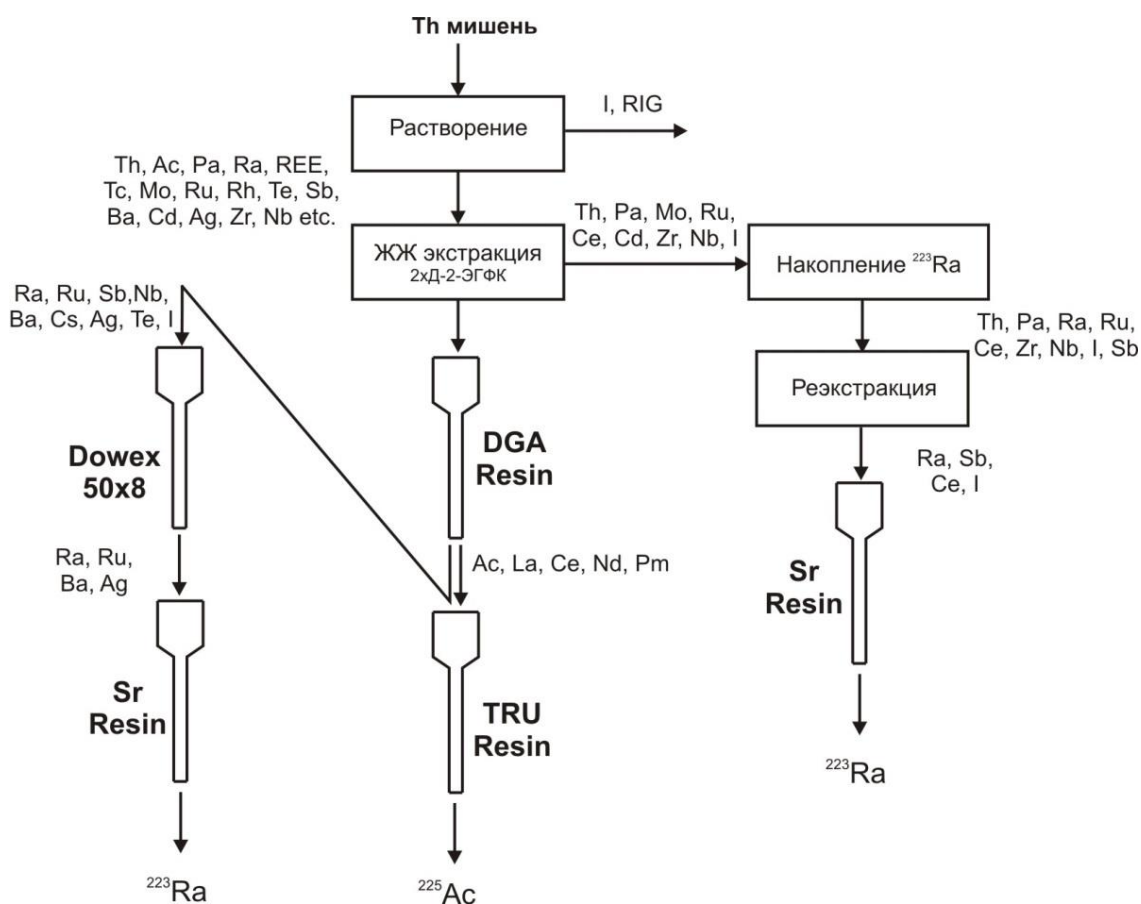


Рисунок 7. Схема выделения ^{225}Ac и ^{223}Ra из облученной протонами ториевой мишени.

Принципиальная схема разделения включает стадии:

1. Вскрытие оболочки и растворение мишени в 7 М HNO_3 с добавлением каталитических количеств HF ($< 10^{-2}$ М).
2. Отделение Th(IV) двукратной жидкость-жидкостной экстракцией раствором Д-2-ЭГФК в толуоле (1:1). В результате этого из раствора количественно удаляются Th(IV) , Pa(V) , Zr(VI) , а также частично Sb , I , Mo(VI) и Nb(V) (рис. 8).

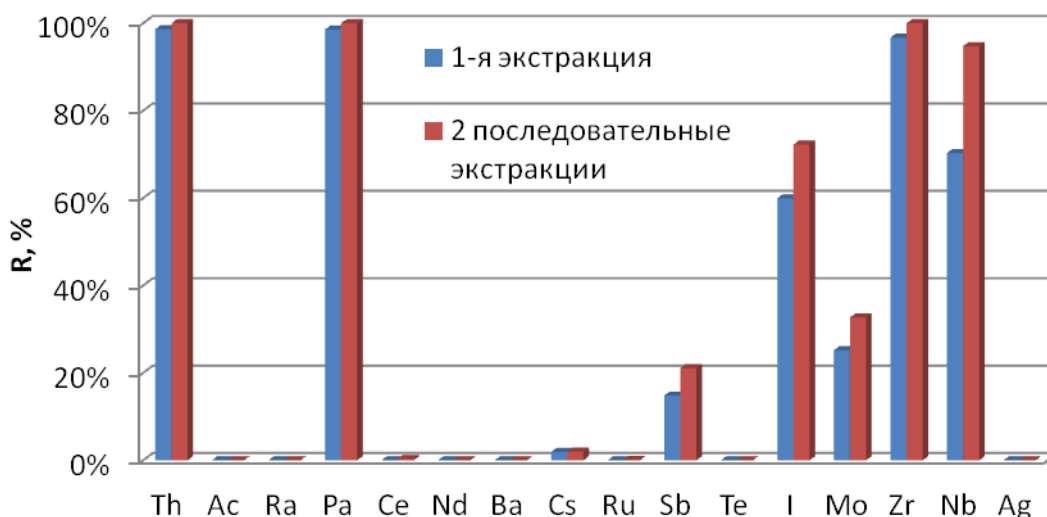


Рисунок 8. Степень извлечения Th(IV) и продуктов облучения для двух последовательных экстракций 50% раствором Д-2-ЭГФК в толуоле (по объему) из 7 М HNO_3 в горячей камере. $V_{\text{орг}} = V_{\text{водн}}$, $c_0(\text{Th}) = 0,4 \text{ М}$.

3. Выделение актиний-лантанидной фракции на колонке DGA Resin (сорбция радионуклидов из рафината в 6 М HNO_3 , десорбция 0,01 М HNO_3) (рис. 9). При элюировании 0,01 М азотнокислым раствором последовательно десорбируются Ac(III), La(III), Ce(III), Nd(III), Pm(III), Sm(III) и Eu(III). Для этих радионуклидов были рассчитаны коэффициенты удерживания из 0,01 М HNO_3 , исходя из допущения, что все ионы сорбированы в верхнем слое колонки, т.е. k' из 6 М HNO_3 бесконечно велико (рис. 10).

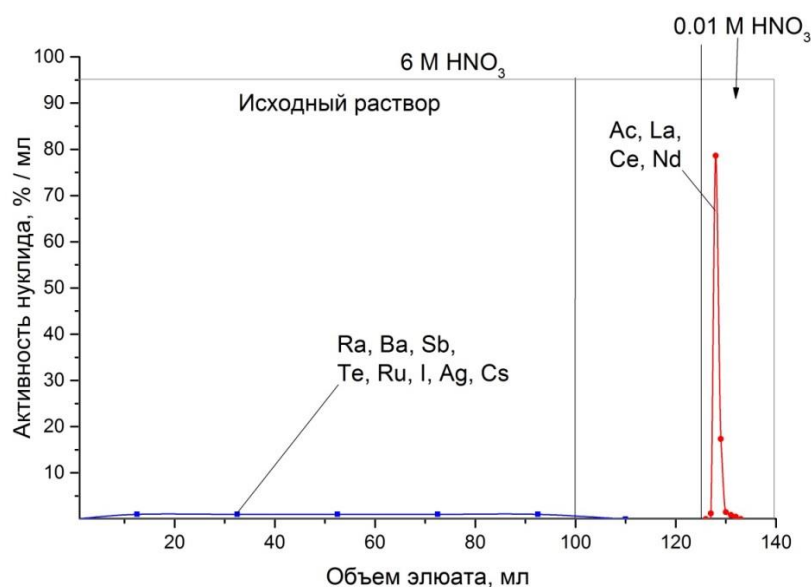


Рисунок 9. Профиль элюирования актиния и примесей других радионуклидов с колонки DGA Resin. Исходный раствор – после двукратной экстракции Д-2-ЭГФК, $V_{\text{сорб}} = 2,5 \text{ мл}$, $d = 6 \text{ мм}$, $v = 0,3-0,4 \text{ мл/мин}$.

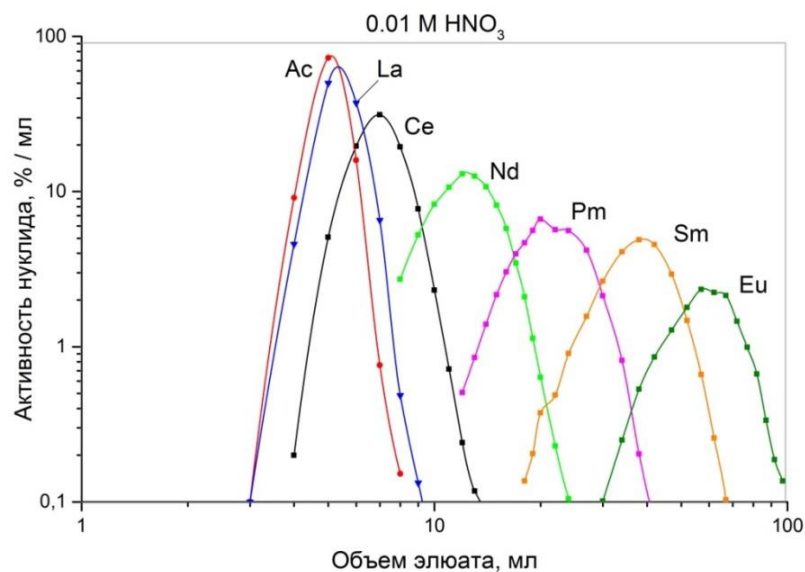


Рисунок 10. Профиль элюирования актиния и РЗЭ с колонки DGA Resin 0,01 М HNO₃. Исходный раствор – после двукратной экстракции Д-2-ЭГФК, V_{сорб} = 2,5 мл, d = 6 мм, v = 0,3 мл/мин.

4. Доочистка ²²⁵Ac от лантанидов на колонке TRU Resin в 3 М HNO₃ (рис. 4).
5. Выпаривание радийсодержащего элюата с колонки DGA Resin, растворение остатка в растворе, содержащем 1 М HClO₄ и 1 М винную кислоту.
6. Выделение Ra-Ba фракции из полученного раствора на колонке Dowex 50x8 (элюирование раствором, содержащем 1 М HClO₄ и 1 М винную кислоту, затем 2 М HClO₄ и 4 М HClO₄) (рис. 11).

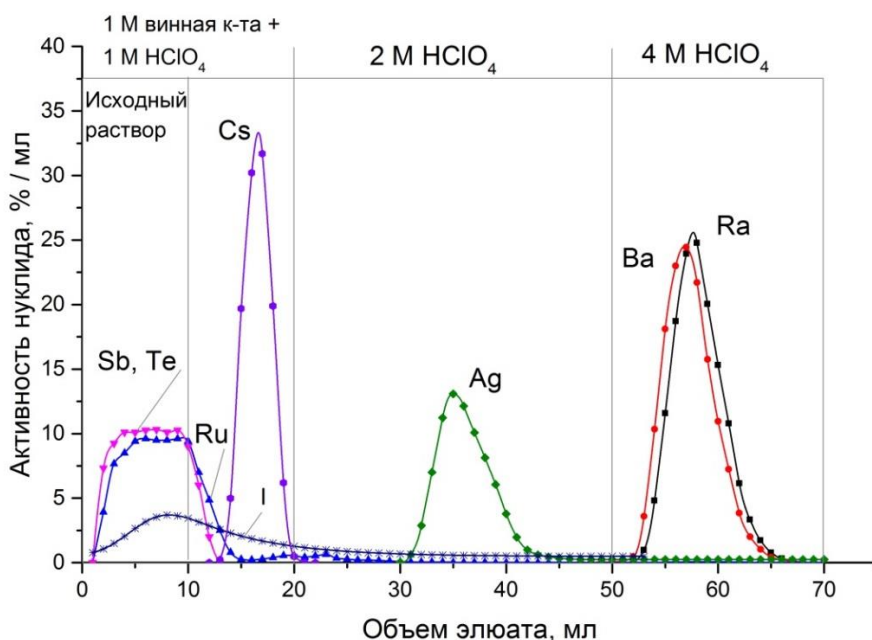


Рисунок 11. Профиль элюирования радия и примесей других радионуклидов с колонки Dowex 50x8. Исходный раствор – элюат DGA Resin в 1 М HClO₄ + 1 М винная к-та, V_{сорб} = 2,0 мл, d = 6 мм, v = 0,4-0,5 мл/мин.

7. Доочистка ^{223}Ra от бария и следов серебра и рутения на колонке Sr Resin (колонка промывается 4 М HClO_4 , ^{223}Ra десорбируется 3 М HNO_3) (рис. 12).

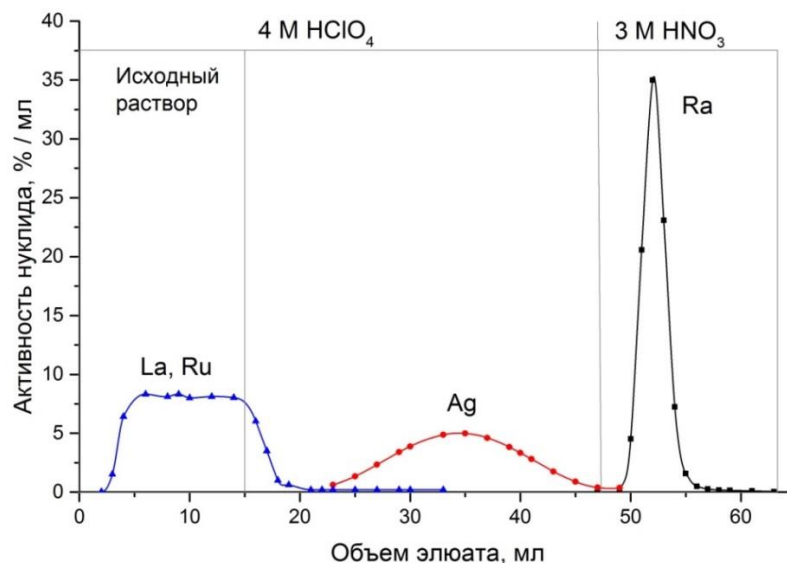


Рисунок 12. Профиль элюирования радия и примесей других радионуклидов с колонки Sr Resin. Исходный раствор – элюат Dowex 50x8 в 4 М HClO_4 , $V_{\text{сорб}} = 2,5$ мл, $d = 6$ мм, $v = 0,4-0,5$ мл/мин.

8. Выдерживание органической фракции после ЖЖЭ Th(IV) 21 день для накопления радия, который реэкстрагируют 2 М HClO_4 ;
9. Доочистка полученного реэкстракта ^{223}Ra (сорбируют на колонке со Sr Resin, а затем элюируют 3 М HNO_3).

В результате переработки мишени по описанной методике в качестве продуктов получены растворы нитрата актиния (III) и нитрата радия (II) в 3 М азотной кислоте (рис. 7).

На основе γ -спектрометрии аликвоты полученного препарата ^{225}Ac определили значение минимально детектируемой активности (МДА, в % от акт ^{225}Ac), ниже которого находится содержание основных радионуклидных примесей. Суммарная МДА по детектированным в облученной мишени радионуклидам составила менее 0,1 % от активности ^{225}Ac в аликвоте (менее $10^{-4}-3 \cdot 10^{-2}$ % для каждого радионуклида). Средний химический выход ^{225}Ac составил 85%. Содержание химически неотделимой примеси ^{227}Ac , определенное α -спектрометрически, составило 0,1 % от активности ^{225}Ac на ЕОВ.

Методом ИСП-АЭС установлено относительно высокое (около 1 мг/л) содержание тяжелых нерадиоактивных металлов (Fe, Pb, Al, Cr). Концентрация тория в препарате ^{225}Ac была ниже предела обнаружения.

Первая часть радия, которая накопилась в растворе мишени к началу выделения, не экстрагируется Д-2-ЭГФК и отделяется из раствора с помощью хроматографических колонок DGA Resin, Dowex 50x8 и Sr Resin. Наличие изотопной примеси долгоживущего ^{225}Ra (14,9 сут) не позволяет использовать полученный продукт для изготовления радиофармпрепаратов на основе ^{223}Ra для непосредственного введения в организм. Вместе с тем полученный препарат может служить источником ^{211}Pb , который также возможно использовать в альфа-терапии. Средний выход ^{223}Ra на основании нескольких переработок облученных фольг в лабораторных условиях составил не менее 85%.

После экстракционного отделения тория в нем начинает накапливаться радий. Через 21 день, когда количество ^{223}Ra достигло максимума, его отделяли реэкстракцией в

2 М HClO₄ и доочищали на колонке Sr Resin. Средний выход ²²³Ra на основании нескольких переработок облученных фольг в лабораторных условиях составил не менее 90%.

Суммарные МДА по детектированным в облученной мишени радионуклидам составили менее 0,4 % и менее 0,15 % от активности ²²³Ra для радия, накопившегося к моменту выделения актиния и полученного через 21 день из ²²⁷Th, соответственно (менее 10⁻⁴-8·10⁻² % для каждого радионуклида). Методом ИСП-АЭС установлено сравнительно высокое содержание железа (1,3 и 4,3 мг/л). Концентрации Th, Pb, Cr, Mn, Zn, Cu, Ni и Cd в препарате ²²³Ra были ниже предела обнаружения.

Исходя из опубликованных данных по кумулятивным сечениям образования радионуклидов [5], можно рассчитать, что на ускорителе протонов ИЯИ РАН при 10-суточном облучении 80 г ториевой мишени (толщиной 9 мм) током 100 мкА, протонами с энергией 140-60 МэВ и последующей 5-суточной выдержке может быть получено до 95 ГБк (2,6 Ки) ²²⁵Ac с примесью ²²⁷Ac менее 0,1%.

Из элюата DGA Resin может быть получено около 140 ГБк (3,8 Ки) ²²³Ra. Данный продукт также будет содержать примерно 19% ²²⁴Ra (от активности целевого нуклида) и 0,78% ²²⁵Ra. Выделенный из органической фазы препарат ²²³Ra содержит около 122 ГБк (3,3 Ки) ²²³Ra. Данная фракция радия содержит около 25% (0,8 Ки) ²²⁴Ra от активности ²²³Ra, но не содержит долгоживущих изотопов радия, что увеличивает ее ценность.

Предложенная в настоящей работе методика одновременного выделения ²²⁵Ac и ²²³Ra из облученных протонами ториевых мишеней послужит основой для дальнейшей разработки соответствующей технологии. Многие возникающие при этом вопросы технологического характера, связанные с изготовлением и облучением мишени, автоматизацией процесса выделения целевых продуктов облучения и т.п., выходят за рамки данной диссертации. Тем не менее, в настоящей работе проведено определение радиационной устойчивости используемых для разделения продуктов облучения экстракционно-хроматографических материалов, поскольку при масштабировании процесса она становится важной характеристикой сорбента.

Проводилось облучение сорбентов DGA Resin и Sr Resin внешним источником γ -излучения ¹³⁷Cs с активностью около 300 Ки. Для этого сорбенты помещались в растворы кислот соответствующей концентрации (6 М HNO₃ и 3 М HClO₄, соответственно). Для DGA Resin измерялся к⁺ Am(III), который при сорбции из 6 М HNO₃ составил 5·10³, а для Sr Resin к⁺ Sr(II) из 3 М HClO₄ – 180 свободных колоночных объемов. Установлено, что при поглощенной дозе до 44 кГр коэффициенты удерживания радионуклидов не изменяются.

В отличие от коэффициентов разделения ёмкость сорбентов снижается даже для сравнительно небольших доз. Так, в настоящей работе установлено, что при поглощенной дозе равной 44 кГр сорбционная ёмкость Sr Resin по отношению к Sr снижается на 4-7%. Для необлученного сорбента ёмкость составляет 9,0±0,1 мг/мл сорбента, после облучения - 8,6±0,1 мг/мл. В случае сорбента DGA Resin обнаружено снижение ёмкости на 20-22% (с 9,8±0,7 мг/мл сорбента до 7,7±0,2 мг/мл).

ВЫВОДЫ

1. Разработан способ одновременного выделения ²²⁵Ac и ²²³Ra высокой чистоты из облученного протонами средних энергий природного тория. Средний химический выход ²²⁵Ac составил не менее 85%, ²²³Ra – 85-90%, радиохимическая чистота – не менее 99,9 % и 99,6 %, соответственно.
2. Полученные значения сорбционной ёмкости по Th(IV) для сорбентов на основе N,N,N',N'-тетра-н-октилгликольамида, хлорида трикаприлметиламмония, октилфенил-N,N-диизобутилкарбамоилфосфин оксида в ТБФ и Д-2-ЭГФК в статических условиях составили 95±2, 70±1, 55±1, 55±1 мг Th/г сорбента,

соответственно. Для первых двух сорбентов определена емкость по торью в динамических условиях – 90 ± 3 и 60 ± 2 мг Th/г сорбента, соответственно.

3. Получены значения коэффициентов удерживания Ac(III) и PЗЭ(III) в статических и динамических условиях для указанных сорбентов, что позволяет предложить условия их группового концентрирования и разделения.
4. Определены значения коэффициентов удерживания Ra(II), Ba(II), Ag(I) и Cs(I) на сорбенте на основе 4,4'(5')-дитретбутилциклогексано-18-краун-6 эфира (Sr Resin) при сорбции из хлорнокислых растворов, а также на катионообменном сорбенте Dowex 50x8 в зависимости от концентрации хлорной и винной кислот в статических условиях. Максимум удерживания радия и бария на Sr Resin соответствует 0,5-3 М HClO₄, причем для Ra максимальный k' превосходит 10², а для Ba достигает 10³ свободных колоночных объемов.
5. Показана высокая радиационная стойкость (внешнее γ -облучение, поглощенная доза 44 кГр) экстракционно-хроматографических сорбентов на основе N,N,N',N'-тетра-н-октилдигликольамида и 4,4'(5')-дитретбутилциклогексано-18-краун-6 эфира, используемых для разделения продуктов облучения.

Список цитированной литературы

1. Horwitz E.P., Bloomquist C.A. Chemical separation for super-heavy element searches in irradiated uranium targets. // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1975. – V.37. – P. 425-434.
2. Shahani C.J., Mathew K.A., Rao C.L., Ramaniah M.V. Chemistry of Actinium. // Radiochim. Acta. – 1968. – V.10. – N.3-4. – P.165-167.
3. Sekine T., Sakairi M., Studies of Actinium (III) in Various Solutions. III. Actinium (III) Complexes with Oxalate, Sulfate, Chloride, and Thiocyanate Ions in Perchlorate Media. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1969. – V. 42. – N.9. – P.2712-2713.
4. Horwitz E.P., Radium Separation Method. // 57th Radiobioassay & Radiochemical Measurements Conference. – Sandestin. – 2011. – P.431-435.
5. Ermolaev S.V., Zhuikov B.L., Kokhanyuk V.M., Matushko V.L., Kalmykov S.N., Aliev R.A., Tananaev I.G. and Myasoedov B.F. Production of actinium, thorium and radium isotopes from natural thorium irradiated with protons up to 141 MeV. // Radiochim. Acta. – 2012. – V. 100. – P.1–7.

Основные результаты диссертационной работы изложены в публикациях:

1. Aliev R.A., Ermolaev S.V., **Vasiliev A.N.**, Ostapenko V.S., Lapshina E.V., Zhuikov B.L., Zakharov N.V., Pozdeev V.V., Kokhanyuk V.M., Myasoedov B.F., Kalmykov S.N. Isolation of medicine-applicable actinium-225 from thorium targets irradiated by medium-energy protons. // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2014. – V. 32. – P. 468-477.
2. **Vasiliev A.N.**, Ostapenko V.S., Lapshina E.V., Ermolaev S.V., Danilov S.S., Zhuikov B.L. and Kalmykov S. N. Recovery of Ra-223 from natural thorium irradiated by protons. // Radiochimica Acta. – 2016. – doi: 10.1515/ract-2015-2549.
3. Ostapenko V., **Vasiliev A.**, Lapshina E., Ermolaev S., Aliev R., Totkiy Yu., Zhuikov B., Kalmykov S. Extraction chromatographic behavior of actinium and REE on DGA, Ln and TRU resins in nitric acid solutions. // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2015. – V.306. – N.3. – P.707-711.
4. Abramov A.A., **Vasiliev A.N.**, Dubovaya O.V., Kovalev V.V. and Vatsouro I.M. Extraction of americium(III), plutonium(IV, V) and neptunium(V) with calixarenes. // Mendeleev Communications. – 2012. – V.22. – P.260–262.
5. **Васильев А.Н.** Получение Ac-225 и Ra-223 из облученного протонами средних энергий природного тория. // X Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия – 2015». – Москва. – 2015. – С.89-90.

6. **Васильев А.Н.**, Остапенко В.С., Лапшина Е.В., Ермолаев С.В., Жуйков Б.Л., Данилов С.С., Калмыков С.Н. Выделение ^{223}Ra из природного тория, облученного протонами. // VIII Всероссийская конференция по радиохимии "Радиохимия 2015". – Железногорск. – 2015. – С.102.
7. **Vasiliev A.N.**, Ostapenko V.S., Lapshina E.V., Severin A.V., Ermolaev S.V., Zhuikov B.L., Kalmykov S.N. Evaluation of hydroxyapatite particles as carriers for ^{223}Ra recovered from proton-irradiated thorium. // 9th Symposium on Targeted Alpha Therapy. – Warsaw. – 2015. – P.59.
8. Ostapenko V.S., **Vasiliev A.N.**, Lapshina E.V., Ermolaev S.V., Zhuikov B.L., Aliev R.A., Kalmykov S.N. Extraction chromatographic behavior of actinium and REE. // 9th Symposium on Targeted Alpha Therapy. – Warsaw. – 2015. – P.50.
9. Lapshina E.V., Ermolaev S.V., Zhuikov B.L., **Vasiliev A.N.**, Ostapenko V.S., Aliev R.A., Kalmykov S.N. β – Emitting radionuclides from natural thorium irradiated with protons. // 9th Symposium on Targeted Alpha Therapy. – Warsaw. – 2015. – P.46.
10. Ostapenko V.S., **Vasiliev A.N.**, Lapshina E.V., Ermolaev S.V., Aliev R.A., Kalmykov S.N., Zhuikov B.L. Separation of ^{225}Ac from rare earth elements generated by proton irradiation of natural thorium. // 4-th International Nuclear Chemistry Congress. – San Paulo. – 2014. – P. 67.
11. Lapshina E.V., Ermolaev S.V., Zhuikov B.L., **Vasiliev A.N.**, Ostapenko V.S., Aliev R.A., Kalmykov S.N. Recovery of actinium-225 and radium-223 from natural thorium irradiated with protons. // 4-th International Nuclear Chemistry Congress. – San Paulo. – 2014. – P.65.
12. **Vasiliev A.N.**, Ostapenko V.S., Aliev R.A., Kalmykov S.N., Lapshina E.V., Zhuikov B.L., Ermolaev S.V. Production of actinium-225 from natural thorium irradiated with protons. // 5-th Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry. – Kanadzawa. – 2013. – P.334.
13. Ostapenko V.S., **Vasiliev A.N.**, Lapshina E.V., Ermolaev S.V., Kalmykov S.N., Aliev R.A. Separation and preconcentration of actinides and rare earth elements by extraction chromatography. // The First Russian-Nordic Symposium on Radiochemistry "RNSR-2013". – Moscow. – 2013. – P.103.
14. Лапшина Е.В., Ермолаев С.В., Жуйков Б.Л., Калмыков С.Н., Алиев Р.А., Остапенко В.С., **Васильев А.Н.** Экстракционно-хроматографическое отделение Ac-225 от радионуклидов, образующихся при облучении протонами природного тория. // Первая Российская конференция по медицинской химии (MedChem Russia) с международным участием. – Москва. – 2013. – С.83.
15. **Васильев А.Н.**, Остапенко В.С., Калмыков С.Н., Алиев Р.А., Лапшина Е.В., Ермолаев С.В. Экстракционное разделение радионуклидов, образующихся в облученной протонами ториевой мишени. // VII Российской конференции по радиохимии "Радиохимия-2012". – Димитровград. – 2012. – С.362.
16. Остапенко В.С., **Васильев А.Н.**, Калмыков С.Н., Алиев Р.А., Лапшина Е.В., Ермолаев С.В. Хроматографическое разделение радионуклидов, образующихся в тории, облученном протонами. // VII Российской конференции по радиохимии "Радиохимия-2012". – Димитровград. – 2012. – С.388.
17. **Васильев А.Н.** Экстракция америция плутония и нептуния каликсаренами. // Материалы Международного молодежного научного форума "Ломоносов-2012". – Москва. – 2012. – ISBN 978-5-317-04041-3.
18. **Васильев А.Н.** Выделение ^{223}Ra из природного тория облученного протонами. // Материалы Международного молодежного научного форума "Ломоносов-2013". – Москва. – 2013. – ISBN 978-5-317-04429-9.
19. Данилов С.С., **Васильев А.Н.** Выделение радия из облученного протонами природного тория. // Материалы Международного молодежного научного форума "Ломоносов-2014". – Москва. – 2014. – ISBN 978-5-317-04715-3.