

Синтетические титаносиликатные сорбенты как перспективные материалы в ядерной медицине для создания ^{90}Sr - матрицы радионуклидного генератора ^{90}Y

Трунов Д. В.¹, Калашникова Г. О.¹, Грязнова Д. В.¹, Елизарова И. Р.², Пахомовский Я. А.¹, Яковенчук В. Н.¹, Глазунова М. Ю.¹, Тананаев И. Г.³, Смирнов И. В.⁴

¹ Центр наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, d.trunov@ksc.ru

² Институт проблем промышленной экологии Севера ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, elizarir@yandex.ru

³ Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, i.tananaev@ksc.ru

⁴ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, igor.smirnov@spbu.ru

Аннотация. Иттрий-90 (^{90}Y) является востребованным радионуклидом для ядерной медицины, однако его широкое применение ограничено сложностью отделения от материнского ^{90}Sr в матрицах для генератора. Цель работы — поиск и исследование природных и синтетических титаносиликатных сорбентов для создания радиационно-безопасного двухконтурного $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ генератора. Четыре синтетических аналога минералов (SIV, AM-4, ETS-4, Natisite) были выделены для данной работы и синтезированы гидротермальным методом. На основе сорбентов проведены две серии экспериментов по сорбции Sr^{2+} и Y^{3+} из 2 М раствора Na_2CO_3 в статических условиях. Изучено влияние предварительной обработки сорбентов растворами NaOH и HCl . Дополнительно выполнены эксперименты с радиоизотопными метками ^{90}Sr и ^{90}Y . Максимальные значения K_d продемонстрировал сорбент SIV (по Sr $\sim 1.9 \cdot 10$ мл/г, и Y ~ 878 мл/г). Показано, что предварительная обработка SIV растворами NaOH и HCl увеличивает сорбцию Sr на два порядка. Экспериментально подтверждено, что сорбент SIV является перспективным материалом для сорбции материнского ^{90}Sr в генераторных системах, обеспечивая эффективное удержание стронция и возможность селективного выделения дочернего иттрия.

Ключевые слова: радионуклидный генератор, синтетический сорбент, SIV, сорбция, радионуклид.

Synthetic titanosilicate sorbents as promising materials in nuclear medicine for the creation of the ^{90}Sr matrix of the ^{90}Y radionuclide generator

Trunov D. V.¹, Kalashnikova G. O.¹, Gryaznova D. V.¹, Elizarova I. R.², Pakhomovsky Y. A.¹, Yakovenchuk V. N.¹, Glazunova M. Yu.¹, Tananaev I. G.³, Smirnov I. V.⁴

¹ Nanomaterials Research Centre, Apatity, d.trunov@ksc.ru

² Institute of North Industrial Ecology Problems, Apatity, elizarir@yandex.ru

³ Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences», Apatity, i.tananaev@ksc.ru

⁴ Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russia, igor.smirnov@spbu.ru

Abstract. Yttrium-90 (^{90}Y) is a highly demanded radionuclide for nuclear medicine; however, its widespread application is limited by the complexity of separating it from the parent ^{90}Sr in generator matrices. The aim of this study is to search for and investigate natural and synthetic titanosilicate sorbents for the development of a radiation-safe dual-circuit $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ generator. Four synthetic mineral analogues (SIV, AM-4, ETS-4, Natisite) were selected for this work and synthesized by the hydrothermal method. Two series of batch experiments were conducted using these sorbents to study the sorption of Sr^{2+} and Y^{3+} from 2 M Na_2CO_3 solution. The effect of pre-treatment of the sorbents with NaOH and HCl solutions was investigated. Additionally, experiments with radioactive tracers ^{90}Sr and ^{90}Y were performed. The highest K_d values were demonstrated by the SIV sorbent (for Sr : $\sim 1.9 \times 10$ mL/g, for Y : ~ 878 mL/g). It was shown that pre-treatment of SIV with NaOH and HCl solutions increases Sr sorption by two orders of magnitude. Experimental results confirm that the SIV sorbent is a promising material for the sorption of the parent ^{90}Sr in generator systems, providing efficient retention of strontium and enabling selective separation of the daughter yttrium.

Keywords: radionuclide generator, synthetic sorbent, SIV, sorption, radionuclide.

Введение

Ядерная медицина (ЯМ) – это перспективная область применения радионуклидов, которая приобретает особую значимость в современном мире. Рост заболеваемости болезнями с высокой летальностью, в первую очередь онкологическими и сердечно-сосудистыми, делает достижения ЯМ все более востребованными. Значительным фактором, стимулирующим развитие рынка ядерной медицины и его стремительный рост, является успех в диагностике и лечении данных заболеваний с использованием радиофармпрепаратов (РФП) (Бекман, 2016).

Высокий спрос на радионуклиды (РН) и РФП со стороны развивающихся стран, а также прогресс в различных областях научной и практической медицины, открывают обширные перспективы для дальнейшего расширения этого рынка. Особое внимание уделяется разработке сорбентов, способных селективно удерживать ^{90}Sr и эффективно выделять ^{90}Y , поскольку ^{90}Y в составе РФП – единственный медицинский радионуклид, для получения которого не нужны ни реактор, ни циклотрон (Денисов, 2021).

Препятствием для масштабного применения этого эффективного и доступного радионуклида являются недостаточно эффективные методы отделения ^{90}Y от материнского ^{90}Sr , а также отсутствие простой и надежной в эксплуатации матрицы для локализации материнского радионуклида ^{90}Sr .

Для проведения эффективного выделения ^{90}Y в рамках проекта РНФ № 24-63-00006 Смирновым И. В. предложены растворы карбоната натрия. Выбор такого раствора связан с возможностью локализации материнского ^{90}Sr в фазе сорбента в виде устойчивой к выщелачиванию карбонатной формы. Что может помочь обеспечить предпочтительное смывание с матрицы ^{90}Y с одновременной фиксацией ^{90}Sr в сорбенте.

На основе научно-технической информации для сорбции ^{90}Sr из водных сред установлено, что наиболее целесообразно использовать неорганические сорбенты, обладающие катионообменными свойствами и высокой радиационной стойкостью. Данные требования к сорбентам являются одной из причин повышения интереса исследователей в последние годы к синтетическим аналогам редких минералов: титано-, ниобо- и цирконосиликатов, наивысшее разнообразие которых часто связывают со щелочными массивами Кольского полуострова (Ловозеро, Хибины).

Структура микропористых титаносиликатов представлена каркасом из атомов титана, кремния и кислорода, крупные каналы в котором заняты как правило катионами натрия, калия, редкоземельных элементов, кальцием, а также молекулами воды. Катионы, расположенные вне основной структуры, могут быть удалены из материала без повреждения его кристаллической структуры, или же заменены на другие катионы. Например, стронций, рубидий, цезий, кобальт, серебро, таллий и лантаноиды, а также различные неорганические и органические молекулы (Unik et al., 2025).

Цель работы: поиск и исследование минералов, которые могут использоваться в качестве доступных и экологически безопасных природных сорбентов в составе матрицы для материнского ^{90}Sr в двухконтурном радиационно-безопасном генераторе высокочистого ^{90}Y для радиофармацевтической отрасли.

Материалы и методы

Все титаносиликатные сорбенты (ETS-4, AM-4, SIV, натисит) (рис. 1) синтезированы гидротермальным методом из Ti-содержащего сырья Мурманской области по разработанным методикам (Герасимова и др., 2019; Калашникова и др., 2025).

Фазовая чистота и кристалличность синтезированных порошков подтверждены методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Rigaku Miniflex II (Rigaku, Япония, ЦКП ФИЦ КНЦ РАН). Определение морфологии кристаллов проводили с помощью электронного микроскопа Leo-1450 с системой микроанализа AZtechLive Advanced Ultim Max 100 (ГИ ФИЦ КНЦ РАН) и сканирующего электронного микроскопа ZEISS EVO 25 UltimMax 100 (ЦКП ФИЦ КНЦ РАН). Исследование элементного состава растворов осуществляли при помощи квадрупольного масс-спектрометра ELAN 9000 DRC-e (ИППЭС ФИЦ КНЦ РАН).

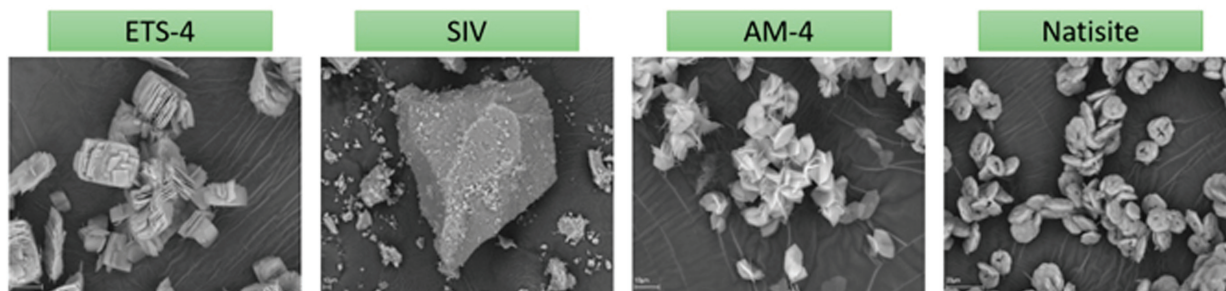


Рис. 1. Синтезированные в рамках работы титаносиликатные сорбенты

Fig. 1. Titanosilicate sorbents synthesized in the present investigation

Эксперименты по сорбции Sr и Y

Для каждого из 4 исходных синтезированных образцов: ETS-4, SIV, AM-4, натисита была проведена серия экспериментов, состоящих из нескольких последовательных стадий:

1. Первая серия экспериментов заключалась в обработке синтезированных порошков раствором NaOH (0.1M), затем раствором HCl (0.1M) в течение 10 мин. Далее проводили обработку смешанным раствором состава YCl_3 (1 мг/л по Y^{3+}), $SrCl_2$ (1 мг/л по Sr^{2+}), Na_2CO_3 (2M) при соотношении Т : Ж = 1:50 и 1:100 и постоянном перемешивании. После этого порошки обрабатывали раствором HCl (0.1M) в течение 2 часов.

2. Вторая серия экспериментов заключалась в обработке порошков раствором сложного состава YCl_3 (1 мг/л по Y^{3+}), $SrCl_2$ (1 мг/л по Sr^{2+}), Na_2CO_3 (2M) в течении суток при постоянном перемешивании. После контакта со смешанным раствором солей порошки были обработаны раствором HCl (0.1M) в течение 30 мин.

По окончании каждой стадии порошки промывали дистиллированной водой и высушивали при $T = 80^\circ C$ в течение 4 часов. При выполнении каждого из экспериментов отделение твердой фазы от жидкой проводили только центрифугированием без использования вакуумного фильтрования на бумажных или мембранных фильтрах.

Для контроля сорбции Sr и Y был проведен анализ состава экспериментальных растворов при помощи квадрупольного масс-спектрометра ELAN 9000 DRC-e (табл. 1).

Таблица 1. Значения K_d (мл/г) для исследуемых сорбентов

Table 1. K_d values (mL/g) for the studied sorbents

Схема обработки	K_d , мл/г	Сорбент			
		SIV	AM-4	ETS-4	Natisite
2 M Na_2CO_3 с содержанием Sr и Y	$K_d(Sr)$	$9.4 \cdot 10^3$	$1.3 \cdot 10^4$	$4.0 \cdot 10^3$	$4.7 \cdot 10^2$
	$K_d(Y)$	$5.58 \cdot 10^2$	$7.1 \cdot 10^3$	$3.1 \cdot 10^3$	$2.3 \cdot 10^2$
NaOH (1 ^{ый} этап) → HCl (2 ^{ой} этап) → 2 M Na_2CO_3 с содержанием Sr и Y (3 ^{ий} этап)	$K_d(Sr)$	$1.9 \cdot 10^5$	$2.2 \cdot 10^3$	$6.04 \cdot 10^2$	$7.37 \cdot 10^2$
	$K_d(Y)$	$8.78 \cdot 10^2$	$1.92 \cdot 10^2$	$2.93 \cdot 10^2$	$1.87 \cdot 10^2$

Для расчета коэффициента распределения, была использована формула:

$$K_d = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_e} \right) \times \frac{V}{m},$$

где C_0 – исходная концентрация элемента в растворе (мг/л); C_e – равновесная концентрация элемента в растворе (мг/л); V – объем раствора (мл); m – масса сорбента (г).

Наилучший результат по значениям K_d достигнут для сорбента SIV, который предварительно обрабатывали сначала раствором NaOH (0.1M), далее раствором HCl (0.1M) и в последующем 2 M раствором Na_2CO_3 , содержащем в своем составе Sr и Y. Также хороший результат в 2 M растворе Na_2CO_3 продемонстрировал сорбент AM-4, но, только в том случае, где не была проведена его предварительная обработка раствором NaOH (0.1M) и раствором HCl (0.1M). Снижение показателей K_d после обработки AM-4 соляной кислотой ожидаемы, так как кристаллохимические свойства сорбента AM-4 подразумевают изменение его кристаллической структуры и значительное сужение исходных каналов титаносиликатного каркаса.

Далее для подтверждения полученных данных для сорбента SIV были проведены дополнительные эксперименты с метками радиоизотопов ^{90}Sr и ^{90}Y . Работа с метками радиоизотопов выполнялась сотрудниками Радиового института им. В. Г. Хлопина (г. Санкт-Петербург).

Расчет коэффициента распределения в случае радиоизотопов $K_{\text{распр}}$ проводили по формуле:

$$K_{\text{распр}} = \frac{(I_{\text{исх}} - I_{\text{водн}}) \cdot V_{\text{водн}}}{I_{\text{водн}} \cdot m_R};$$

где $I_{\text{исх}}$ – удельная объемная скорость счета препарата (за вычетом фона) исходного раствора; $I_{\text{водн}}$ – удельная объемная скорость счета препарата (за вычетом фона) растворов после контакта с ионообменной смолой; $V_{\text{водн}}$ – объем раствора, см^3 ; m_R – навеска сорбента, г.

Результаты и обсуждение

В случае рассмотренных образцов необходимо отметить образец синтетического аналога иванюкита (SIV), коэффициент распределения которого для модельных стабильных изотопов Sr и Y достигает значений $1.9 \cdot 10^5$ и 878.17 мл/г, соответственно. Результаты эксперимента с метками радиоизотопов показали, что для сорбента SIV характерны удовлетворительные для рассматриваемых в работе задач значения коэффициентов распределения по иттрию – 591 $\text{см}^3/\text{г}$.

В сравнении с органическими катионитами различных типов, которые являются наиболее широко применяемыми сорбентами для ^{90}Sr и ^{90}Y из карбонатных и щелочных растворов сорбент SIV проявляет удовлетворительные показатели. Например, для катионитов Dowex 50WX8, Purolite C100, КУ-2-8 и КУ-23 показатели K_d в водных растворах с низкой ионной силой могут достигать интервала от 10^2 до 10^4 , в сильнощелочных карбонатных средах этот показатель может снижаться до единиц мл/г.

Необходимо отдельно отметить, что дополнительная предварительная подготовка сорбента SIV (дополнительное насыщение кристаллической структуры катионами Na^+ и последующая декатионизация) способствует улучшению сорбционных свойств сорбента на 2 порядка в случае катионов Sr^{2+} .

Проведенное исследование позволило получить результаты, развивающие и дополняющие проблемы в исследованиях, касающихся сорбционных свойств минералов и их синтетических аналогов в отношении радионуклидов ^{90}Sr и ^{90}Y в условиях карбонатных сред. Полученные данные могут быть использованы для разработки более новой, эффективной и безопасной с медицинской точки зрения технологии получения радиофармацевтических препаратов на основе ^{90}Y , что в последующем может помочь создать более простой и надежный в эксплуатации медицинский $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ генератор радионуклидов для диагностики и лечения онкологических и сердечно-сосудистых заболеваний.

Дальнейшие исследования могут быть направлены на оптимизацию методов синтеза сорбентов, изучение их радиационной стойкости, стабильности химического состава элюатов, допустимых циклов сорбции/десорбции матрицы и максимального времени её эксплуатации в условиях реального использования.

Благодарности

Авторы выражают глубокую благодарность М. Б. Малышевой (ИППЭС ФИЦ КНЦ РАН) за помощь в определении химического состава исследуемых растворов; к.г.-м.н. Е. А. Селивановой (ГИ ФИЦ КНЦ РАН) за помощь в интерпретации результатов порошкового рентгеноструктурного

анализа; руководству ЦПК ГИ ФИЦ КНЦ РАН за предоставление оборудования для определения морфологии синтезируемых образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ проект № 24-63-00006 «Радиационно-безопасный двухконтурный генератор радионуклидов для ядерной медицины: новые методы, материалы, конструкции» (рук. Смирнов Игорь Валентинович, Санкт-Петербургский государственный университет).

Литература

1. Бекман И. Н. Ядерная медицина: физические и химические основы: учебник для бакалавриата и магистратуры. М. Изд-во: Юрайт, 2016. 400 с.
2. Герасимова Л. Г., Николаев А. И., Щукина Е. С., Маслова М. В. Hydrothermal synthesis of framed titanosilicates with a structure of ivanyukite mineral structure // Доклады АН. 2019. Т. 487, № 1. С. 831–834. <https://doi.org/10.1134/S1028334X19070237>.
3. Денисов Е. И. Технологии производства радионуклидов в ядерной медицине: учебное пособие. Екатеринбург. Изд-во: Уральского университета, 2021. 108 с.
4. Kalashnikova G. O., Milyutin V. V., Nekrasova N. A., Selivanova E. A., Gryaznova D. V., Pakhomovsky Ya. A., Yakovenchuk V. N., Gerasimova L. G., Samburov G. O., Knyazeva A. I., Nikolaev A. I. Granules of SIV, AM-4, and ETS-4 titanosilicate sorbents based on the products of processing Ti-bearing raw materials of the kola peninsula and their sorption behavior with respect to ^{137}Cs and ^{90}Sr radionuclides // Applied Science. 2025. V. 16, No. 23. P. 12640. <https://www.mdpi.com/2076-3417/15/23/12640>.
5. Unik A., Tomar A. Inorganic Ion-Exchange Sorbents in the Treatment of Liquid Radioactive Wastes // Ion Exchange Processes for Water and Environment Management. 2025. P. 319–340. https://doi.org/10.1007/978-981-96-3989-2_13.