

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

Zveřejněná podle §31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19) <b>ČESKÁ REPUBLIKA</b>    ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ	(22) Přihlášeno: <b>16.03.2016</b> (40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: <b>24.05.2017</b> <b>(Věstník č. 21/2017)</b>
--	--

- (71) Přihlašovatel:  
 České vysoké učení technické v Praze, Praha 6 -  
 Dejvice, CZ  
 ÚJV Řež, a.s., Husinec - Řež, CZ  
 Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká  
 fakulta, Praha 1 - Staré Město, CZ
- (72) Původce:  
 RNDr. Ján Kozempel, Ph.D., Uherský Brod, CZ  
 RNDr. Martin Vlk, Ph.D., Unín, CZ  
 Ing. Petra Mičolová, Rtyně v Podkrkonoší, CZ  
 Ing. Ekaterina Kukleva, Karlovy Vary, CZ  
 Kateřina Fialová, Blovice, CZ  
 Bc. Lucie Kománková, Praha 6 - Nebušice, CZ  
 Bc. Anna Bajzáková, Liberec, CZ  
 Ing. Josef Podlaha, Klecany, CZ  
 Karel Svoboda, Kladno, CZ  
 Patrick Burian, Chlumín, CZ  
 Michal Hoffmann, Roztoky u Prahy, CZ  
 Stanislav Smrk, Praha 4 - Krč, CZ
- (74) Zástupce:  
 INVENTIA s.r.o., RNDr. Kateřina Hartvichová, Na  
 Bělidle 3, 150 00 Praha 5

obsah síťovacího činidla je v rozsahu 5 až 50 %, výhodně  
 8 % až 16 % (např. Dowex 1x8 – silný anex síťovaný 8 a  
 více % divinylbenzenem), v nitrátovém cyklu a eluuje se  
 elučním roztokem obsahujícím směs 0,6 až 0,8 M  
 vodného roztočku kyseliny dusičné a methanolu  
 v objemových poměrech roztok kyseliny  
 dusičné:methanol = 30:70 až 10:90, c) eluát z kroku b),  
 obsahující  $^{226}\text{Ra}$ , se izoluje, s výhodou pro recyklaci pro  
 opakování ozářování, d) Ac a/nebo Th se ze separační i  
 dočišťovací kolony vymyje elučním roztokem  
 obsahujícím 5 až 10 M minerální kyselinu a popřípadě  
 alespoň jedno komplexační činidlo, s výhodou je  
 minerální kyselinou  $\text{HNO}_3$  a/nebo HCl. Pokud je  
 výstupem kroku d) směs Ac a Th, dále se dělí v dalších  
 krocích postupu.

(21) Číslo dokumentu:  
**2016-151**

(13) Druh dokumentu: **A3**  
 (51) Int. Cl.:

<b>B01D 15/42</b>	(2006.01)
<b>B01D 15/36</b>	(2006.01)
<b>B01D 15/04</b>	(2006.01)
<b>C22B 60/02</b>	(2006.01)
<b>C22B 3/42</b>	(2006.01)
<b>G21G 1/04</b>	(2006.01)

16.00  
~~TV 2016-01~~

## Způsob izolace Ac ze směsi radia, aktinia a thoria

### Oblast techniky

Předkládaný vynález se týká způsobu přípravy a získání  $^{227}\text{Ac}$  a jeho dceřiných produktů, a recyklace terčového  $^{226}\text{Ra}$ , který umožňuje zvýšení výtěžku  $^{227}\text{Ac}$ .

### Dosavadní stav techniky

Aktinium-227 se získává ozařováním  $^{226}\text{Ra}$  v jaderném reaktoru pomalými neutrony, přičemž vzniká nejprve  $^{227}\text{Ra}$  (42 min), které se následně rozpadá na  $^{227}\text{Ac}$  (21,8 roku), které je v rovnováze s dceřiným  $^{227}\text{Th}$  (18,6 dne), které se rozpadá přeměnou alfa na  $^{223}\text{Ra}$  (11,4 dne) a jeho další produkty rozpadu. Jako produkt parazitní reakce také vzniká  $^{228}\text{Ac}$  (6,1 h) rozpadající se na  $^{228}\text{Th}$  (1,9 roku), které je v rovnováze s  $^{224}\text{Ra}$  (3,6 dne). Rozpadové schéma je znázorněno na obrázku 1. Aktinium-227 je však i členem přírodní uranové rozpadové řady. Rozpadové schéma je znázorněno na obrázku 1.

Je známo několik postupů získávání aktinia z takto vznikajících směsí, založených na srážení z homogenních roztoků ve formě méně rozpustných solí  $\text{Ac}(\text{Ox})_3$  nebo spolusrážením s  $\text{PbSO}_4$  (*Anal Chem* **28**, 11, 1780-1782, 1956 a Report MLM-967, 1954). Komplementární metodou získávání aktinia je spolusrážení  $\text{RaCO}_3$ , kdy se aktinium hromadí v matečném roztoku (Baetslé, L. H. and Droissart, A. (1973) Production and Applications of  $^{227}\text{Ac}$ . Report BLG-483). Avšak tyto metody nejsou optimální z hlediska kvantity získaného aktinia a množství prováděných separačních kroků a jsou vhodné pro velká množství radionuklidů. Popsány byly rovněž postupy získávání aktinia pomocí kolonové chromatografie na měničích iontů s využitím anexu MP1 v  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{Cl}^-$  cyklu pro získání beznosičového aktinia (*Applied Radiation and Isotopes* **62**, 667-679, 2005). V dalších pracích je popisováno využití anexu na bázi styrénu síťovaného divinylbenzenem v  $\text{NO}_3^-$  cyklu, např.: Dowex 50 nebo Dowex 1, kdy jako eluční činidla byly použity roztoky silných kyselin (*Radiochim Acta* **9**, 4, 181-186, 1968), eventuálně byla používána kombinace katechu a titaničnatého fosfátu  $\text{TiP}$  v 1N  $\text{HNO}_3$  (*J Radioanal Chem* **35**, 185-196, 1977). Další postupy získávání aktinia jsou založeny zejména na extrakční chromatografii a použití extrakčních činidel. Při separaci pomocí extrakční chromatografie se stacionární fází impregnovanou extrakčním činidlem dochází také k vymývání extrakčního činidla ze sorpčního lože kolony a tím jednak k degradaci sorpční účinnosti a také ke zhoršení chemické čistoty eluátu. U separačních metod založených na rozdělování pomocí iontoměničů zejména na bázi styrenu síťovaného divinylbenzenem, např. Dowex 1 a Dowex 50, byly pozorovány problémy s vymýváním Th a Ac při dlouhodobém používání, nebo ztráty těchto radionuklidů (*J Radioanal Nucl Chem*, 260, 167-172, 2004 a *J Radioanal Nucl Chem*, 285, 667-673, 2010).

### Podstata vynálezu

Předkládaný vynález poskytuje způsob izolace Ac, například radionuklidu  $^{227}\text{Ac}$ , ze směsi radia, aktinia a thoria (např.  $^{226}\text{Ra}/^{223}\text{Ra}/^{227}\text{Ac}/^{227}\text{Th}/^{228}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ ). Výhodou této metody je mimo jiné to, že se při ní izoluje  $^{226}\text{Ra}$ , které je tak možno recyklovat pro opakované ozařování.

Způsob podle vynálezu zahrnuje následující kroky:

- a) směs Ra/Ac/Th, např.  $^{226}\text{Ra}/^{227}\text{Ac}/\text{Th}$ , se nanese na separační kolonu obsahující anex na bázi styrenu síťovaného divinylbenzenem, kde obsah síťovacího činidla je v rozsahu 5 až 50 %, výhodně 8 až 16 % (např. Dowex 1×8 - silný anex síťovaný 8 a více % divinylbenzenem), v nitrátovém cyklu a eluuje se elučním roztokem obsahujícím směs 0,6 až 0,8 M vodného roztoku kyseliny dusičné a methanolu v objemových poměrech roztok kyseliny dusičné:methanol = 30 : 70 až 10 : 90,
- b) eluát ze separační kolony se provádí přes dočišťovací kolonu obsahující anex na bázi styrenu síťovaného divinylbenzenem, kde obsah síťovacího činidla je v rozsahu 5 až 50 %, výhodně 8 až 16 % (např. Dowex 1×8 - silný anex síťovaný 8 a více % divinylbenzenem), v nitrátovém cyklu a eluuje se elučním roztokem obsahujícím směs 0,6 až 0,8 M vodného roztoku kyseliny dusičné a methanolu v objemových poměrech roztok kyseliny dusičné:methanol = 30 : 70 až 10 : 90,
- c) eluát z kroku b), obsahující Ra, se izoluje, s výhodou pro recyklaci pro opakované ozařování,
- d) Ac a/nebo Th se ze separační i dočišťovací kolony vymyejte elučním roztokem obsahujícím 5 až 10 M minerální kyselinu a popřípadě alespoň jedno komplexační činidlo, s výhodou je minerální kyselinou  $\text{HNO}_3$  a/nebo  $\text{HCl}$ .

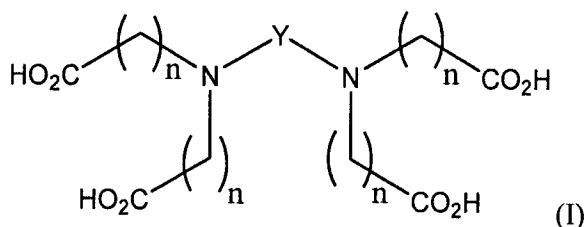
Eluce v kroku d) se obvykle provádí za jímání jednotlivých frakcí, přičemž přední frakce typicky obsahují aktinium, střední frakce typicky obsahují směs aktinia a thoria, a zadní frakce typicky obsahují thorium. Může dojít i k úplnému rozdělení Ac a Th. Frakce obsahující izolované aktinium lze potom použít odpovídajícím způsobem dále, například jako zdroj  $^{223}\text{Ra}$ . Frakce obsahující izolované thorium lze případně také použít dále pro odpovídající účely.

Frakce eluátu obsahující Ac mohou popřípadě obsahovat malou příměs Ra vzniklého rozpadem Ac nebo Th. Zbytky Ra pak lze odstranit z roztoku Ac známými způsoby, např. sorpcí na  $\text{MnO}_2$  při pH 4 až 8, přičemž Ac se následně eluuje 0,2M  $\text{HNO}_3$ .

Z celého eluátu z kroku d), nebo (pokud byly jímány frakce) z frakcí obsahujících směs aktinia a thoria lze izolovat aktinium dalšími kroky postupu, kdy se směs nanese na kolonu obsahující polymerní nosič obsahující komplexační činidlo, s výhodou je komplexační činidlo na polymerním nosiči kovalentně vázáno, a nanesená směs se eluuje 0,1 až 10 M minerální kyselinou, s výhodou vybranou ze skupiny zahrnující  $\text{HNO}_3$  a/nebo  $\text{HCl}$ . Při kovalentní vazbě komplexačního činidla nedochází k jeho uvolňování z kolony.

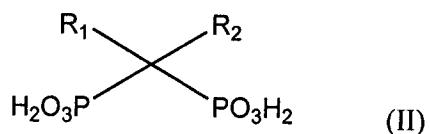
Jako polymerní nosič v případě kovalentně vázaného komplexačního činidla může být použit polymer s aminovými nebo nitrilovými funkčními skupinami, ve formě kuliček, vláken nebo tkanin.

Komplexační činidlo je vybráno ze skupiny zahrnující polyaminokarboxylové kyseliny obecného vzorce  $\text{I}^\star$



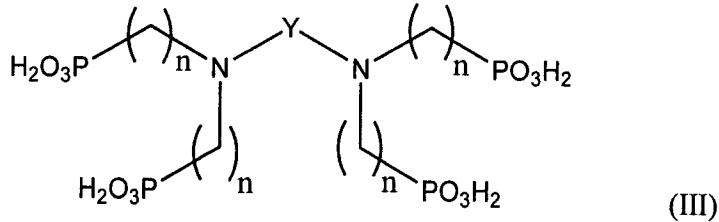
přičemž  $n$  může být 1-5,  $Y$  může být ze skupiny obsahující C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alkan-1,1-diyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> alkan-1,2-diyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> alkan-1,3-diyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> alken-1,1-diyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> alken-1,2-diyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> alken-1,3-diyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> alkyn-1,1-diyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> alkyn-1,2-diyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> alkyn-1,3-diyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> cykloalk-1,1-diyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> cykloalk-1,2-diyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> cykloalk-1,3-diyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> ar-1,2-diyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> ar-1,3-diyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> heteroar-1,2-diyl obsahující alespoň jeden heteroatom, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> heteroar-1,3-diyl obsahující alespoň jeden heteroatom, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> heterocykl-1,2-diyl obsahující alespoň jeden heteroatom, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> heterocykl-1,3-diyl obsahující alespoň jeden heteroatom, kde heteroatomy jsou vybrány ze skupiny zahrnující O, S, N, P; a/nebo sole polyaminokarboxylových kyselin s Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>;

polyfosfonové kyseliny obecného vzorce  $\text{II}^\star$



přičemž R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> mohou být stejné nebo různé, vybrané ze skupiny zahrnující vodík, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> heteroalkyl obsahující alespoň jeden heteroatom, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> heteroaryl obsahující alespoň jeden heteroatom, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> heterocykyl obsahující alespoň jeden heteroatom, kde heteroatomy jsou vybrány ze skupiny zahrnující O, S, N, P, hydroxyl, nitril, amin, halogenid (F, Cl, Br, I);

polyfosfonové kyseliny obecného vzorce  $\text{III}^\star$

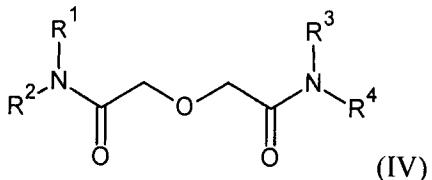


přičemž  $n$  může být 1-5,  $Y$  může být ze skupiny obsahující C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alkan-1,1-diyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> alkan-1,2-diyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> alkan-1,3-diyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> alken-1,1-diyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> alken-1,2-diyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> alken-1,3-diyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> alkyn-1,1-diyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> alkyn-1,2-diyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> alkyn-1,3-diyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> cykloalk-1,1-diyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> cykloalk-1,2-diyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> cykloalk-1,3-diyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> ar-1,2-diyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> ar-1,3-diyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>

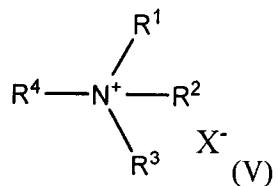
heteroar-1,2-diyl obsahující alespoň jeden heteroatom, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> heteroar-1,3-diyl obsahující alespoň jeden heteroatom, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> heterocykl-1,2-diyl obsahující alespoň jeden heteroatom, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> heterocykl-1,3-diyl obsahující alespoň jeden heteroatom, kde heteroatomy jsou vybrány ze skupiny zahrnující O, S, N, P;

estery kyseliny fosforité s C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> heteroalkyl obsahující alespoň jeden heteroatom, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> heteroaryl obsahující alespoň jeden heteroatom, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> heterocykyl obsahující alespoň jeden heteroatom, kde heteroatomy jsou vybrány ze skupiny zahrnující O, S, N, P, hydroxyl, nitril, amin, halogenid (F, Cl, Br, I), s výhodou např. bis-(2-ethyl-hexyl)-fosforitou kyselinu (HDEHP); amino tris(methylenfosforitou) kyselinu (ATMP) a její estery s C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> heteroalkyl obsahující alespoň jeden heteroatom, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> heteroaryl obsahující alespoň jeden heteroatom, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> heterocykyl obsahující alespoň jeden heteroatom, kde heteroatomy jsou vybrány ze skupiny zahrnující O, S, N, P, hydroxyl, nitril, amin, halogenid (F, Cl, Br, I);

diglykolylamidy obecného vzorce (IV)



přičemž R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> mohou být stejné nebo různé, vybrané ze skupiny zahrnující vodík, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> aryl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> heteroaryl obsahující alespoň jeden heteroatom, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> heterocykyl obsahující alespoň jeden heteroatom, kde heteroatomy jsou vybrány ze skupiny zahrnující O, S, N, P, R<sub>4</sub> symbolizuje zbytek molekuly polymerního nosiče nebo má stejný význam jako R<sub>1</sub> až R<sub>3</sub>. Výhodným diglykolylamidem může být například *N,N,N'N'*-tetraoktyldiglykolylamid (TODGA); kvarterní amoniové sole



přičemž R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> mohou být stejné nebo různé, vybrané ze skupiny zahrnující vodík, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> aryl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> heteroaryl obsahující alespoň jeden heteroatom, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> heterocykyl obsahující alespoň jeden heteroatom, kde heteroatomy jsou vybrány ze skupiny zahrnující O, S, N, P, X může být Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> a I<sup>-</sup>, s výhodou např.: N-Methyl-N,N,N-trioctylamonium chlorid (Aliquat 336).

S výhodou lze také použít dikarbolidy, thenoyltrifluoracetone (TTA) nebo nitriloctovou kyselinou (NTA), fenyloctovou kyselinou (FOK).

Provedení pro separaci směsi Ac a Th lze rovněž provádět na dvou za sebe zařazených kolonách, přičemž jedna z nich obsahuje polymerní nosič s kovalentně vázaným komplexačním činidlem a jedna z nich obsahuje anex.

Takto lze dosáhnout snadného a spolehlivého oddělení Ac a Th po předchozím oddělení Ra.

Pro kroky a) a b) lze s výhodou použít zařízení podle přihlášky užitného vzoru PUV 2015-31943.

Přítomnost separační i dočišťovací kolony v krocích a) a b) je důležitá pro spolehlivé odstranění radia od směsi aktinia a thoria. Zejména při dlouhodobém používání separační kolonky se sorbentem může v důsledku radiační degradace sorbantu, atomovému odrazu dceřiných nuklidů a chemickým stopovým nečistotám docházet k vymývání aktinia a thoria spolu s radiem, ale druhé dělení na dočišťovací kolonce tento problém odstraňuje, a to i při dlouhodobém používání obou kolon.

### Objasnění výkresů Stručný popis vyobrazení

Obrázek 1: Rozpadové schéma  $^{235}\text{U}$ .

Obrázek 2: Znázorňuje schematicky uspořádání kolon pro separaci Ac, Th, Ra (1 – zásobník elučního roztoku, 3 – separační kolonka, 5 – dočišťovací kolonka, 2, 4, 6 – ventily).

Obrázek 3: Porovnání gama spekter čisté frakce  $^{223}\text{Ra}$  a směsi  $^{227}\text{Ac}$  a  $^{227}\text{Th}$  zachycených na separační kolonce.

Obrázek 4: Porovnání alfa spekter čisté frakce  $^{223}\text{Ra}$  a směsi  $^{227}\text{Ac}$  a  $^{227}\text{Th}$  zachycených na separační kolonce.

Obrázek 5: a) Gama spektrum frakce  $^{227}\text{Ac}$  ihned po separaci - na úrovni přirozeného pozadí, b) Spektrum  $^{227}\text{Ac}$  po ustavení radioaktivní rovnováhy  $^{227}\text{Ac}/^{227}\text{Th}/^{223}\text{Ra}/^{211}\text{Pb}$  měřeno po 1 roce od separace.

Obrázek 6: Gama spektrum čisté frakce  $^{227}\text{Th}$  ihned po separaci.

### Ukázkování Příklady provedení vynálezu

#### **Metodika měření:**

Aktivity eluovaných frakcí byly měřeny pomocí scintilačního studnového detektoru NaI(Tl) typu CII CRC-55tW (Capintec®). Jímány byly vždy frakce o elučním objemu (specifikováno u příkladu provedení vynálezu) do PE scintilačních lahviček. Gama spektra jednotlivých frakcí byla měřena pomocí mnohokanálového analyzátoru (mnohokanálová vyrovnávací paměť Ortec 919 Spectrum Master, který je připojen k PC s řídícím programem MAESTRO) s koaxiálním polovodičovým

detektorem, který je tvořen vysoce čistým krystalem germania HPGe (Princeton Gamma Technologies), se zdrojem vysokého napětí Camberra 2100, zabudovaným předzesilovačem a spektroskopickým zesilovačem Ortec 672 v rozmezí energií fotonů 0,2000 keV. Jednotlivé vzorky nebyly před měřením nijak upravovány. K měření alfa spekter byl využit alfa-spektrometrický systém Octete (Ortec, USA). Před samotným měřením byly vzorky naneseny příslušného alikvoutu ( $10 \mu\text{l}$ ) na kovovou podložku a odpařeny.

Měření  $^{227}\text{Ac}$  se zpravidla (z důvodů nízké intenzity emitovaného záření) provádí nepřímo – aktivita byla stanovena z nárůstu aktivity dceřiného  $^{227}\text{Th}$ ,  $^{223}\text{Ra}$  a  $^{211}\text{Pb}$  v časovém odstupu aspoň 1 měsíc po separaci.

Pro všechny uvedené příklady byla jako modelový roztok zvolena směs  $^{227}\text{Ac}/^{227}\text{Th}/^{223}\text{Ra}$ , která má chemicky stejné vlastnosti jako  $^{226}\text{Ra}/^{227}\text{Ac}/^{227}\text{Th}$ .

#### Příklad 1: Separace $^{223}\text{Ra}$ od Ac/Th

Připraví se separační kolonka  $\underline{3}$ . 5 g sorbentu Dowex  $1\times 8$ , 100×200 mesh v  $\text{Cl}^-$  cyklu se nechá bobtnat v 0,1M  $\text{HNO}_3$ , následně se převede do nitrátového cyklu ve směsi 0,7M  $\text{HNO}_3$  a 80% methanolu. Sorbent se nanese na prázdnou plastovou nebo skleněnou kolonku o objemu cca 2,5 mL a promyje se cca 30 mL stejnou směsí, tím se připraví separační kolonka  $\underline{3}$ . Uspořádání experimentu je takové, že eluát ze separační kolonky  $\underline{3}$  vstupuje přes připouštěcí a/nebo odvzdušňovací ventil  $\underline{4}$  na dočišťovací kolonku  $\underline{5}$  a z ní je jímán do připravených nádob. Zásobní roztok Ac, Th, Ra se převede do 0,7M  $\text{HNO}_3$  v 80% methanolu a takto se nanese na separační kolonu  $\underline{3}$  až do úplného vsáknutí, přičemž jsou sbírány jednotlivé frakce 0,5 až 1 ml. Eluce 0,7 M  $\text{HNO}_3$  v 80% methanolu se provádí gravitační silou při laboratorní teplotě, ale s výhodou lze použít i peristaltické čerpadlo. Celkové ztráty Ra při první separaci na kolonce  $\underline{3}$  a dočišťovací kolonce  $\underline{5}$  nepřesahují 5 %. Na kolonkách zachycená směs Ac/Th se z iontoměniče vymyje 8M  $\text{HNO}_3$ .

#### Příklad 2: Čištění Ac od Th

Připraví se kolonka. 2 g sorbentu Dowex  $1\times 8$ , 100×200 mesh v  $\text{Cl}^-$  cyklu se nechá bobtnat v 0,1M  $\text{HNO}_3$ , následně se převede do nitrátového cyklu ve směsi 8M  $\text{HNO}_3$  až 1M  $\text{HNO}_3$ . Část sorbentu se nanese na prázdnou plastovou kolonku o objemu cca 0,5 mL a promyje se cca 30 mL stejnou směsí, tím se připraví kolonka. Uspořádání separace je takové, že eluát proudí přes kolonku a jsou jímány frakce. Odpařený eluát (směs Ac/Th vymytá 8M  $\text{HNO}_3$ ) z příkladu 1 je rekonstituován v 0,5 ml 8M  $\text{HNO}_3$  a nanesen na kolonku až do úplného vsáknutí, přičemž eluát proudí přes kolonku a jsou jímány frakce 0,5 až 1 ml. Eluce se provádí gravitační silou při laboratorní teplotě, ale s výhodou lze použít i peristaltické čerpadlo. Nejprve se ze separační a záhytné kolonky vymývá Ac s malou příměsí Ra, Th se eluuje 0,5M  $\text{HNO}_3$ . Zbytky Ra lze odstranit z roztoku Ac např. sorpcí na  $\text{MnO}_2$  při pH 4×8, přičemž Ac se následně eluuje 0,2M  $\text{HNO}_3$ .

Tento příklad je modelový a obdobně lze směs Ac a Th zachycenou na kolonkách v příkladu 1 přímo rozdělit změnou elučního roztoku na 8M HNO<sub>3</sub> a 0,5M HNO<sub>3</sub> po vymytí Ra.

### Příklad 3: Čištění Ac od Th

1 g sorbentu polymerního nosiče s kovalentně vázaným komplexačním činidlem (TODGA) se nechá bobtnat v 0,1M HCl. Sorbent se nanese na prázdnou plastovou kolonku o objemu cca 1,5 mL a promyje se cca 30 mL 1M HCl. Uspořádání separace je takové, že eluát proudí přes kolonku a jsou jímány frakce. Vymyté frakce s obsahem Ac a Th po separaci Ra (odpařený eluát z příkladu 1) jsou rekonstituovány v 1 ml 1M HCl a je nanesený na kolonku až do úplného vsáknutí, přičemž jsou jímány frakce 0,5 až 1,5 ml. Eluce se provádí roztokem 1M až 10M minerálních kyselin, např. HNO<sub>3</sub> nebo HCl, gravitační silou při laboratorní teplotě, ale s výhodou lze použít i peristaltické čerpadlo. Z kolony se nejdříve eluuje Ac a následně pak s delším retenčním časem Th.

### Průmyslová využitelnost

Postup přípravy a získání <sup>227</sup>Ac z ozářených terčů <sup>226</sup>Ra poskytuje aktinium v radiochemické a radionuklidové čistotě postačující pro využití <sup>227</sup>Ac jak v radionuklidových generátorech pro získávání <sup>223</sup>Ra pro účely nukleární medicíny, tak v průmyslových aplikacích jako např. výroba Ac-Be neutronových zdrojů nebo radionuklidových baterií pro využití v kosmonautice, popř. vojenství.

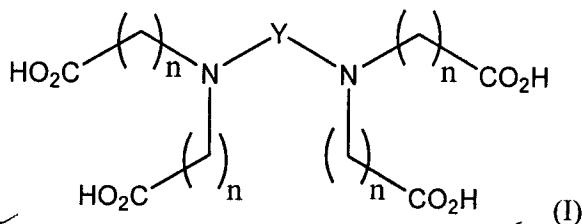
21. 11. 16.

-8-

~~TV 2-16-87~~

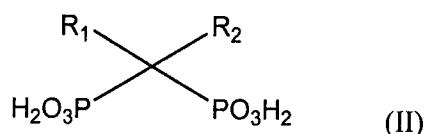
## PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob izolace Ac ze směsi radia, aktinia a thoria, vyznačující se tím, že zahrnuje následující kroky:
    - a) směs Ra/Ac/Th se nanese na separační kolonu obsahující anex na bázi styrenu síťovaného divinylbenzenem, kde obsah síťovacího činidla je v rozsahu 5 až 50 %, výhodně 8 ~~%~~ až 16 %, v nitrátovém cyklu a eluuje se elučním roztokem obsahujícím směs 0,6 až 0,8 M vodného roztoku kyseliny dusičné a methanolu v objemových poměrech roztok kyseliny dusičné:methanol = 30 : 70 až 10 : 90,
    - b) eluát ze separační kolony se provádí přes dočišťovací kolonu obsahující anex na bázi styrenu síťovaného divinylbenzenem, kde obsah síťovacího činidla je v rozsahu 5 až 50 %, výhodně 8 ~~%~~ až 16 %, v nitrátovém cyklu a eluuje se elučním roztokem obsahujícím směs 0,6 až 0,8 M vodného roztoku kyseliny dusičné a methanolu v objemových poměrech roztok kyseliny dusičné:methanol = 30 : 70 až 10 : 90,
    - c) eluát z kroku b), obsahující  $^{226}\text{Ra}$ , se izoluje, s výhodou pro recyklaci pro opakované ozařování,
    - d) Ac a/nebo Th se ze separační i dočišťovací kolony vymyejte elučním roztokem obsahujícím 5 až 10  $\mu\text{M}$  minerální kyselinu, s výhodou je minerální kyselinou  $\text{HNO}_3$  a/nebo  $\text{HCl}$ , a popřípadě alespoň jedno komplexační činidlo vybrané ze skupiny zahrnující:
- polyaminokarboxylové kyseliny obecného vzorce (I)



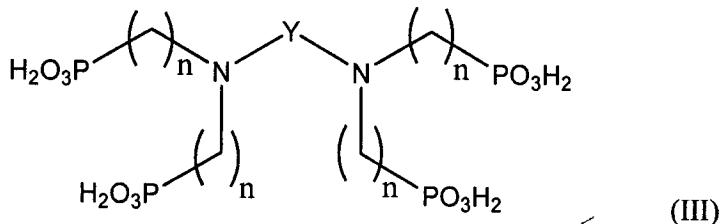
přičemž n může být 1-5, Y může být ze skupiny obsahující C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alkan-1,1-diyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> alkan-1,2-diyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> alkan-1,3-diyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> alken-1,1-diyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> alken-1,2-diyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> alken-1,3-diyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> alkyn-1,1-diyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> alkyn-1,2-diyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> alkyn-1,3-diyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> cykloalk-1,1-diyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> cykloalk-1,2-diyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> cykloalk-1,3-diyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> ar-1,2-diyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> ar-1,3-diyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> heteroar-1,2-diyl obsahující alespoň jeden heteroatom, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> heteroar-1,3-diyl obsahující alespoň jeden heteroatom, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> heterocykl-1,2-diyl obsahující alespoň jeden heteroatom, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> heterocykl-1,3-diyl obsahující alespoň jeden heteroatom, kde heteroatomy jsou vybrány ze skupiny zahrnující O, S, N, P; a/nebo sole polyaminokarboxylových kyselin s  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ;

- polyfosfonové kyseliny obecného vzorce (II)



přičemž R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> mohou být stejné nebo různé, vybrané ze skupiny zahrnující vodík, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> heteroalkyl obsahující alespoň jeden heteroatom, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> heteroaryl obsahující alespoň jeden heteroatom, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> heterocykyl obsahující alespoň jeden heteroatom, kde heteroatomy jsou vybrány ze skupiny zahrnující O, S, N, P, hydroxyl, nitril, amin, halogenid (F, Cl, Br, I),

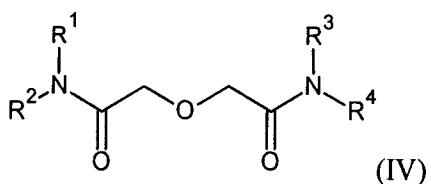
- polyfosfonové kyseliny obecného vzorce (III)



přičemž n může být 1-5, Y může být ze skupiny obsahující C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alkan-1,1-diyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> alkan-1,2-diyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> alkan-1,3-diyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> alken-1,1-diyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> alken-1,2-diyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> alken-1,3-diyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> alkyn-1,1-diyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> alkyn-1,2-diyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> alkyn-1,3-diyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> cykloalk-1,1-diyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> cykloalk-1,2-diyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> cykloalk-1,3-diyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> ar-1,2-diyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> ar-1,3-diyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> heteroar-1,2-diyl obsahující alespoň jeden heteroatom, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> heteroar-1,3-diyl obsahující alespoň jeden heteroatom, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> heterocykl-1,2-diyl obsahující alespoň jeden heteroatom, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> heterocykl-1,3-diyl obsahující alespoň jeden heteroatom, kde heteroatomy jsou vybrány ze skupiny zahrnující O, S, N, P;

- estery kyseliny fosforité s C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> heteroalkyl obsahující alespoň jeden heteroatom, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> heteroaryl obsahující alespoň jeden heteroatom, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> heterocykyl obsahující alespoň jeden heteroatom, kde heteroatomy jsou vybrány ze skupiny zahrnující O, S, N, P, hydroxyl, nitril, amin, halogenid (F, Cl, Br, I), s výhodou např. bis-(2-ethyl-hexyl)-fosforitou kyselinu (HDEHP); amino tris(methylenfosforitou) kyselinu (ATMP) a její estery s C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> heteroalkyl obsahující alespoň jeden heteroatom, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> heteroaryl obsahující alespoň jeden heteroatom, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> heterocykyl obsahující alespoň jeden heteroatom, kde heteroatomy jsou vybrány ze skupiny zahrnující O, S, N, P, hydroxyl, nitril, amin, halogenid (F, Cl, Br, I),

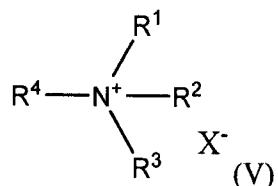
- diglykolylamidy obecného vzorce (IV)



přičemž R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> mohou být stejné nebo různé, vybrané ze skupiny zahrnující vodík, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> heteroaryl obsahující alespoň jeden heteroatom, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> heterocykyl obsahující alespoň jeden heteroatom, kde heteroatomy jsou vybrány ze skupiny zahrnující O, S, N,

P, R4 symbolizuje zbytek molekuly polymerního nosiče nebo má stejný význam jako R1 až R3, výhodným diglykolylamidem je *N,N,N'N'*-tetraoktyldiglykolylamid (TODGA);

- kvarterní amoniové sole



přičemž R1, R2, R3, R4 mohou být stejné nebo různé, vybrané ze skupiny zahrnující vodík,  $\text{C}_{1-10}$  alkyl,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_{1-10}$  aryl,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{C}_{1-10}$  heteroaryl obsahující alespoň jeden heteroatom,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{C}_{1-10}$  heterocykyl obsahující alespoň jeden heteroatom, kde heteroatomy jsou vybrány ze skupiny zahrnující O, S, N, P, X může být  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  a  $\Gamma$ , s výhodou např.: N-Methyl-N,N,N-trioktylamonium chlorid.

2. Způsob podle nároku 1, vyznačený tím, že je-li výstupem z kroku d) směs Ac a Th, nanese se tato směs na kolonu obsahující polymerní nosič obsahující komplexační činidlo, s výhodou je komplexační činidlo na polymerním nosiči kovalentně vázáno, a nanesená směs se eluuje 0,1 až 10 M minerální kyselinou, s výhodou vybranou ze skupiny zahrnující  $\text{HNO}_3$  a/nebo  $\text{HCl}$ .

3. Způsob podle nároku 2, vyznačený tím, že separace směsi Ac a Th se provede na dvou za sebe zařazených kolonách, přičemž jedna z nich obsahuje polymerní nosič s kovalentně vázaným komplexačním činidlem a jedna z nich obsahuje anex.

PV 151-2016

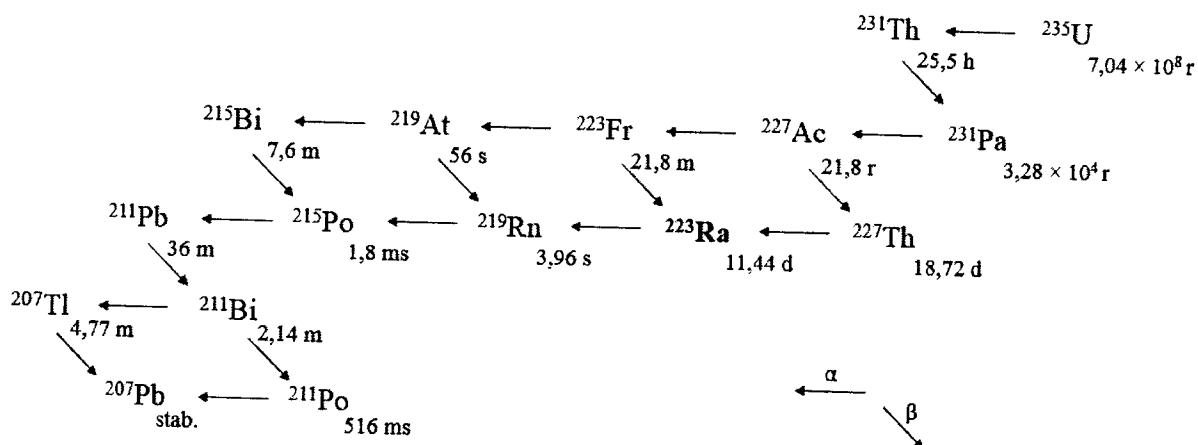
13

12

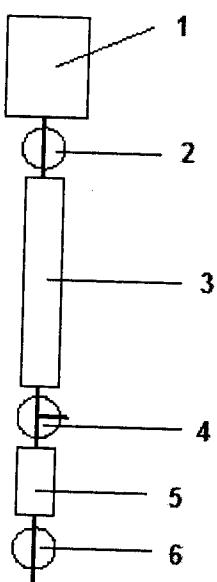
16.03.16.

PV 2016-157

Obrázek 1 - Rozpadová řada  $^{235}\text{U}$



Obrázek 2 – Uspořádání separace pro Metodu 1A a 1B



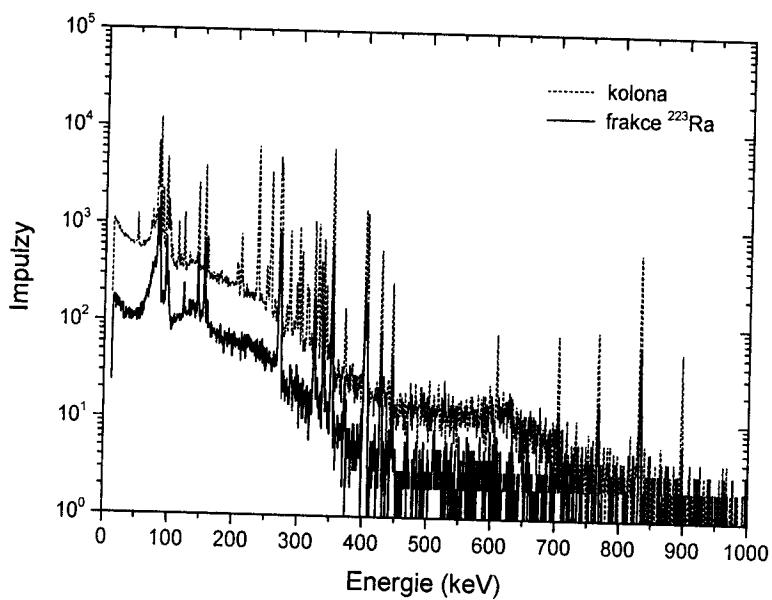
213

13

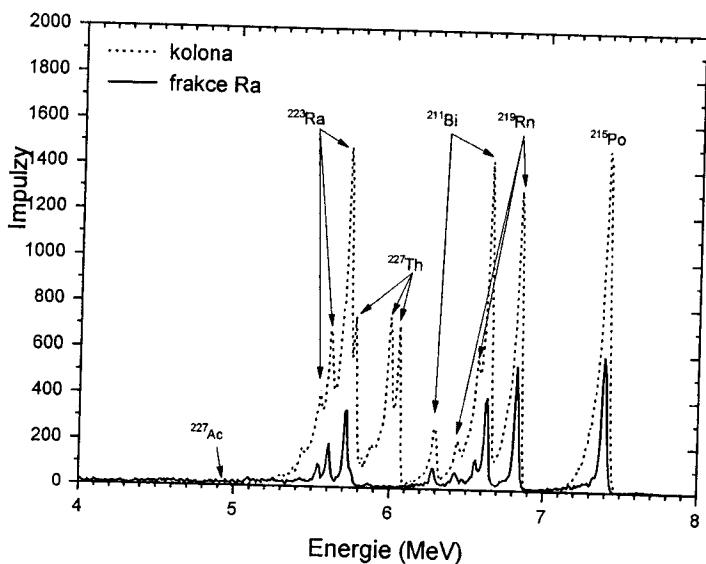
16.03.11

?v 2016 - 157

Obrázek 3



Obrázek 4



313

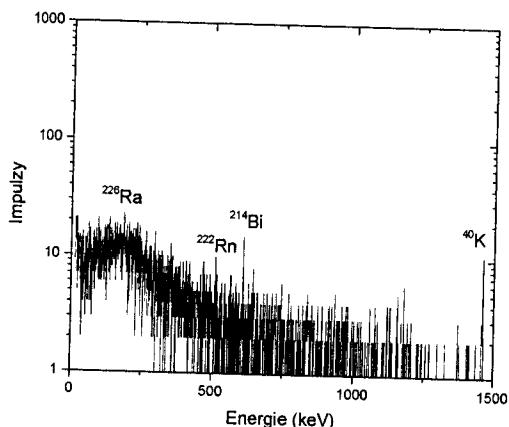
14

16.03.

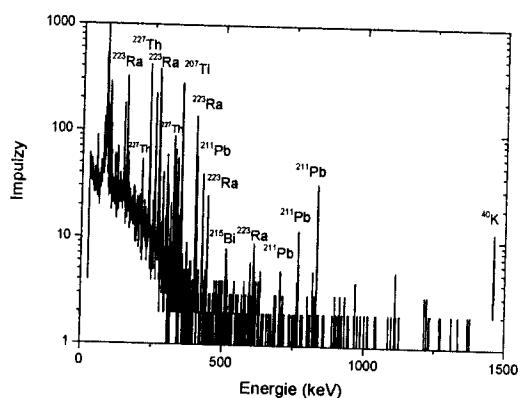
$\gamma\nu$  2016 - 157

Obrázek 5

a)



b)



Obrázek 6

