

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Ахмеда Хамди Али Харба на тему:
«Определение стронция-90 по дочернему изотопу иттрий-90 в карбонатно-щелочных средах», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.13 - Радиохимия.

Диссертационная работа Ахмеда Хамди Али Харба посвящена важной и до сих пор актуальной теме, связанной с радиометрическим определением стронция-90 по его дочернему изотопу иттрий-90. Актуальность данной задачи определяется тем, что загрязнение стронцием-90 (^{90}Sr), может не только вызвать большие дозы внешнего облучения, но, благодаря схожести стронция-90 с кальцием, в случае попадания в пищевую цепь, привести к внутреннему облучению организма человека вследствие концентрации стронция в костях и зубах.

Сложность определения ^{90}Sr радиометрическими методами связана с тем, что он является исключительно β -радиоактивным нуклидом, и его определение на основе измерения β -излучения требует высокой радионуклидной чистоты образца. Это связано с большими временными затратами, а кроме того, достаточно сложно методически. Аналитические методы, такие как масс-спектрометрия (МС), имеют, в свою очередь, минимальные пределы обнаружения, существенно более высокие, чем радиометрические методы.

Диссертант посвятил свою работу разработке нового, быстрого и безопасного метода выделения ^{90}Y из водной карбонатно-щелочной среды методом жидкостной экстракции для последующего радиометрического определения ^{90}Sr в образцах почвы по дочернему радионуклиду ^{90}Y .

Новизна данной работы состоит в том, что впервые изучен процесс выделения ^{90}Y из щелочно-карбонатных сред методом жидкостной экстракции и использования полученных данных для разработки радиометрической методики определения ^{90}Sr

в почве. Немаловажной является и практическая сторона данной исследовательской работы, которая заключается в применении предлагаемого метода для определения ^{90}Sr в образце почвы. В этом случае значительно сокращается время анализа, так как нет необходимости ожидать достижения равновесия $^{90}\text{Y}/^{90}\text{Sr}$. Предлагаемый метод основан на использовании селективного экстрагента для выделения ^{90}Y , его очистки от ^{90}Sr и концентрирования.

В обзоре литературы дано краткое описание химических свойств иттрия и стронция как элементов, а также ядерно-физические характеристики их основных изотопов. Основная часть обзора посвящена вопросам химического выделения и последующего аналитического определения изотопа ^{90}Sr , включая селективное осаждение $\text{Sr}(\text{II})$, жидкостную экстракцию с помощью различных органических лигандов, экстракционную хроматографию и ионный обмен, рассмотрены особенности радиохимического разделения (получение источников бета-излучения, в которых сумма активностей изотопов ^{89}Sr и ^{90}Sr может быть определена методами детектирования бета-излучения).

Методическая часть работы (Глава 3) полностью посвящена характеристике использованных в экспериментах лигандов (дигидроксинафталины, производные нафтолов, резорцина, замещённые катехины), вспомогательных соединений (неорганические кислоты и соли, органические растворители, карбонаты иттрия и стронция). Описаны методики, применявшиеся автором при изучении процесса растворения оксида иттрия, а также методики экспериментов по экстракции и рекстракции иттрия и стронция с последующей возможностью регенерации экстрагента.

Экспериментальная часть работы состоит из трёх глав (Главы 4 - 6).

В Главе 4 представлены результаты экспериментов по изучению растворимости оксида иттрия в карбонатной среде при комнатной температуре и после спекания. Автором установлено, что при комнатной температуре Na_2CO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ имеют значительно большую способность к растворению оксида, чем K_2CO_3 . В случае

спекания с эвтектической смесью $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ хорошее извлечение иттрия достигается в большинстве изученных автором условий. Определены численные значения растворимости оксида в карбонатной среде (Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) и соответствующих скоростей растворения.

В Главе 5 описан результат систематического изучения экстракции растворителями для извлечения и разделения пары иттрий - стронций в карбонатной среде. В качестве основных экстрагентов выбраны 8-гидроксихинолин (8ГХ) и 2,3-дигидрокси нафталин (2,3ДГН). С использованием данных соединений изучены такие особенности процессов извлечения иттрия и стронция из карбонатных сред, как влияние растворителей на экстракцию иттрия, влияние состава водной фазы, влияние рН водной фазы, а также вопросы растворимости лигандов в водной фазе. Отдельное внимание автор уделит исследованию структуры комплексов Y-8ГХ и Y-2,3ДГН. В качестве варианта синергетной экстракции предложено использование смеси 2,3ДГН/МТООАК и 8ГХ/МТООАК (МТООАК – метилтриоктиламмония карбонат), так как при этом МТООАК препятствует вымыванию лиганда в воду и способствует переносу в органическую фазу анионных комплексов Y-L. Исследована структура сольватов 2,3ДГН/МТООАК и 8ГХ/МТООАК.

В Главе 6 описана разработка и демонстрация метода прямого быстрого определения ^{90}Sr в почве по его дочернему ^{90}Y после карбонатного выщелачивания и экстракционного отделения от ^{90}Sr . Автором показано, что оптимальным выщелачивающим агентом для выделения иттрия из образцов песка и почв является карбонат калия с добавкой лимонной кислоты, обеспечивающий и хорошее выщелачивание иттрия и его последующую полную экстракцию и сделан вывод, что для максимально полного выделения из почвы и стабильного, и радиоактивного иттрия необходимо использовать карбонат калия - либо при спекании пробы, либо при выщелачивании иттрия.

В ходе изучения данной диссертации у меня возникли некоторые вопросы и замечания.

1) При описании химических свойств катионов редкоземельных элементов желательнее было бы привести конкретные значения координационных чисел, а не ограничиться общей фразой “Они обладают широким диапазоном координационных чисел”. Кроме того, уместно было бы сократить пространное и не всегда понятное описание коротким рассмотрением химического поведения катионов редких земель с точки зрения кислотности - основности по Льюису.

2) На стр. 150 и далее по тексту автор использует формулировки типа “весовые соотношения $Y(III)/NaOH$ ”. Получается, что автору удалось взять навеску чистого катиона иттрия. Наверное, везде надо было бы указать, что приводится весовое соотношение в пересчёте на иттрий.

3) В разделе 5.1.2.4 “Исследование структуры комплекса $Y-2,3ДГН$ ” (стр. 169) автор пишет, что использовал метод РФА для определения структуры и уже в следующем абзаце говорит про метод РСА. Возникает вопрос, какой именно метод был использован, и если РСА, почему не приводится молекулярная структура комплекса?

4) В разделе 5.1.4.7 (стр. 185) под заголовком “Исследование структуры сольватов $2,3ДГН/МТОАК$ и $8ГХ/МТОАК$ ” не приводится никаких вариантов структуры сольватов, а лишь дается отнесение некоторых ИК-полос.

5) В работе присутствует некоторое количество опечаток и формулировок, представляющихся не совсем корректными вследствие недостатка данных (например, при описании кинетики растворения оксида иттрия и изотермы экстракции иттрия не указана температура).

Следует отметить, что данные замечания не влияют на общее положительное впечатление о диссертации, и, на мой взгляд, во много связаны с языковым барьером. Работа является логически завершенной, систематичной и подробной с

точки зрения описания. Также хотелось бы отметить, что некоторые результаты данной работы будут полезны при разработке генератора иттрия-90.

Диссертация Харба Ахмеда Хамди Али на тему « Определение стронция-90 по дочернему изотопу иттрий-90 в карбонатно-щелочных средах» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Харб Ахмед Хамди Али заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.13 «Радиохимия». Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не установлены.



Член диссертационного совета
доктор химических наук,
профессор кафедры радиохимии СПбГУ
Мирославов Александр Евгеньевич
«11» июля 2023 года.