

P12-2004-210

А. В. Сабельников, О. Д. Маслов,
Л. Г. Молоканова, М. В. Густова, С. Н. Дмитриев

ПОЛУЧЕНИЕ ^{99}Mo И ^{99m}Tc В ФОТОЯДЕРНОЙ
РЕАКЦИИ $^{100}\text{Mo}(\gamma, n)$ НА УСКОРИТЕЛЕ
ЭЛЕКТРОНОВ — МИКРОТРОНЕ МТ-25

Направлено в журнал «Радиохимия»

Сабельников А. В. и др. P12-2004-210
Получение ^{99}Mo и ^{99m}Tc в фотоядерной реакции $^{100}\text{Mo}(\gamma, n)$
на ускорителе электронов — микротроне МТ-25

^{99}Mo был получен в реакции $^{100}\text{Mo}(\gamma, n)$ на ускорителе электронов — микротроне МТ-25 ЛЯР. В качестве мишени использовали фольгу из $^{\text{nat}}\text{Mo}$ (9,6 % ^{100}Mo) и $^{100}\text{MoO}_3$ с 100%-м содержанием ^{100}Mo . Радиационный выход ^{99}Mo в условиях облучения составил 3,2 кБк/мкА·ч·мг ^{100}Mo . Очистку ^{99m}Tc от материала мишени и сопутствующих радиоактивных примесей проводили с применением ионного обмена. Исследована возможность использования генератора ^{99m}Tc на основе карбонила молибдена. Содержание радиоактивных примесей в конечных препаратах ^{99m}Tc не превышало 10^{-5} Бк/Бк.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций им. Г. Н. Флерова ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2004

Sabelnikov A. V. et al. P12-2004-210
Production of ^{99}Mo and ^{99m}Tc in the $^{100}\text{Mo}(\gamma, n)$ Photonuclear
Reaction at the Electron Accelerator — МТ-25 Microtron

^{99}Mo was obtained in the $^{100}\text{Mo}(\gamma, n)$ reaction at the electron accelerator — МТ-25 microtron of the LNR. A foil of $^{\text{nat}}\text{Mo}$ (9.6% ^{100}Mo) and $^{100}\text{MoO}_3$ powder (100% ^{100}Mo) were used as targets. The ^{99}Mo radiation yield under experimental conditions amounted to 3.2 kBq/ $\mu\text{A}\cdot\text{h}\cdot\text{mg}$ of ^{100}Mo . The ^{99m}Tc isolation from the target material and other radioactive impurities was realized by means of ion exchange. A possibility of use of the $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ generator based on molybdenumcarbonyl was investigated. The radioactive impurity content in the final ^{99m}Tc preparations did not exceed 10^{-5} Bq/Bq.

The investigation has been performed at the Flerov Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2004

Радиофармацевтическая промышленность практически всех промышленно развитых стран использует молибден-99 для изготовления генераторов ^{99m}Tc , который применяется почти в 80 % всех диагностических процедур ядерной медицины [1].

В настоящее время мировое потребление этого радионуклида превышает $2 \cdot 10^5$ Ки ($7,4 \cdot 10^{15}$ Бк) в год [2] и производство ^{99m}Tc остается крайне актуальной задачей.

Реакторные методы являются основными для получения материнского нуклида ^{99}Mo , в которых используется реакция деления ^{235}U под действием тепловых и быстрых нейтронов $^{235}\text{U}(n, f)^{99}\text{Mo}$ [3, 4].

Производство молибдена-99, который является продуктом деления урана, сопровождается значительными экологическими проблемами. Поэтому в мировой практике рассматриваются альтернативные пути производства молибдена-99 и технеция-99m.

В литературе описаны способы получения ^{99}Mo при облучении природного и обогащенного молибдена протонами с $E_p = 30$ МэВ [5–7] и $E_p = 70$ МэВ [8, 9].

Получение ^{99}Mo возможно также в результате фотоядерной реакции $^{100}\text{Mo}(\gamma, n)^{99}\text{Mo}$ [10] на ускорителе электронов с удельным выходом порядка 90 Бк/мкА·ч·мг ^{100}Mo . При облучении 100 г мишени обогащенного молибдена ^{100}Mo (95–98 %) током электронов 20–25 мкА с энергией 20 МэВ в течение 100 ч можно наработать $\sim 7,4 \cdot 10^9$ – $1,1 \cdot 10^{10}$ Бк (37–56 Бк/мкА·ч·мг) ^{99}Mo .

В работе [11] при облучении мишени из природного молибдена потоком фотонов на линейном ускорителе электронов был получен максимальный выход ^{99}Mo , равный 370 Бк/мкА·ч·мг $^{\text{nat}}\text{Mo}$, что примерно в 40 раз выше данных работы [10].

В настоящей работе уточняются выходы ^{99}Mo в реакции $^{100}\text{Mo}(\gamma, n)^{99}\text{Mo}$ на компактном ускорителе электронов — микротроне МТ-25 ЛЯР ОИЯИ и рассматриваются некоторые варианты разделения ^{99m}Tc и ^{99}Mo .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение выхода ^{99}Mo . Облучение мишеней из молибдена проводили в мишенном блоке, описанном в работе [12]. В качестве мишени использовали фольгу из $^{\text{nat}}\text{Mo}$ (9,6 % ^{100}Mo) и $^{100}\text{MoO}_3$ с 100%-м содержанием ^{100}Mo . В случае фольги мишень располагали непосредственно в мишенном

блоке, а в случае оксида молибдена мишень помещали в цилиндрический алюминиевый контейнер, который затем закрепляли в мишенном блоке. Энергия электронов составляла 25 МэВ, ток электронов — 15 мкА.

Выделение ^{99m}Tc . Для выделения ^{99m}Tc использовали методику, предложенную Михеевым Н. Б. [13]:

1. Растворение 1 г $^{\text{nat}}\text{MoO}_3$ ($^{\text{nat}}\text{Mo}$) в 10 мл раствора 2 М NaOH.
2. Осаждение Nb на гидроокиси железа (20 мг железа в виде $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$).
3. Разделение осадка и раствора.
4. Добавление 2 мл раствора гидрофосфата натрия с концентрацией 50 мг/мл.
5. Добавление 2 мл раствора 5 М HCl в процессе перемешивания на водяной бане.
6. Доведение pH раствора до 2–3.
7. Добавление 1 мл бромной воды и 10 г Al_2O_3 для хроматографии.
8. Перемешивание и нагревание на водяной бане в течение 1 ч.
9. Фильтрация осадка окиси алюминия и промывка 15 мл раствора 0,03 М HCl, смешанной с бромной водой в соотношении 10:1.
10. Перенесение окиси алюминия с сорбированным ^{99}Mo на колонку с 5 г Al_2O_3 , обработанным 0,1 М HCl.
11. Промывка колонки 3 мл раствора 0,03 М HCl с бромом.
12. Промывка колонки 20 мл H_2O .
13. Элюирование ^{99m}Tc 0,85%-м раствором NaCl. Выход ^{99m}Tc в данной методике составляет 80–90 %, содержание радиоактивных примесей не превышает 10^{-5} Бк/Бк.

Получение ^{99}Mo в реакции $^{\text{nat}}\text{Mo}(\gamma, n)^{99}\text{Mo}$ на мишени из карбонила молибдена. Мишени, содержащие 60 и 37 мг кристаллического порошка $^{\text{nat}}\text{Mo}(\text{CO})_6$, облучали потоком фотонов МТ-25 с максимальной энергией электронов 25 МэВ. Время облучения составило 30 мин. Затем облученный порошок карбонила молибдена помещали в перегонную установку (рис. 1) и

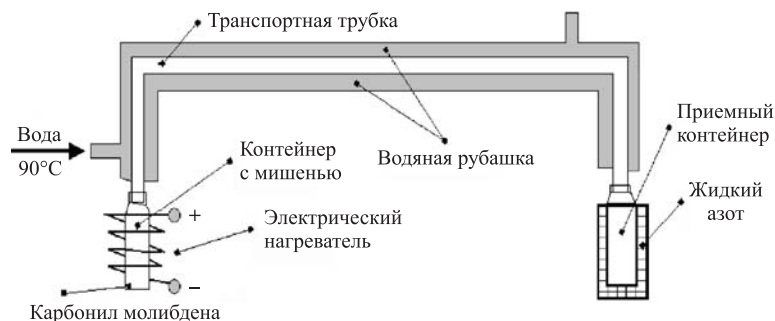


Рис. 1. Схема перегонной установки

проводили отгонку карбоната молибдена из мишенного контейнера в приемный контейнер. Схема разделения Мо и Тс дана на рис. 2.

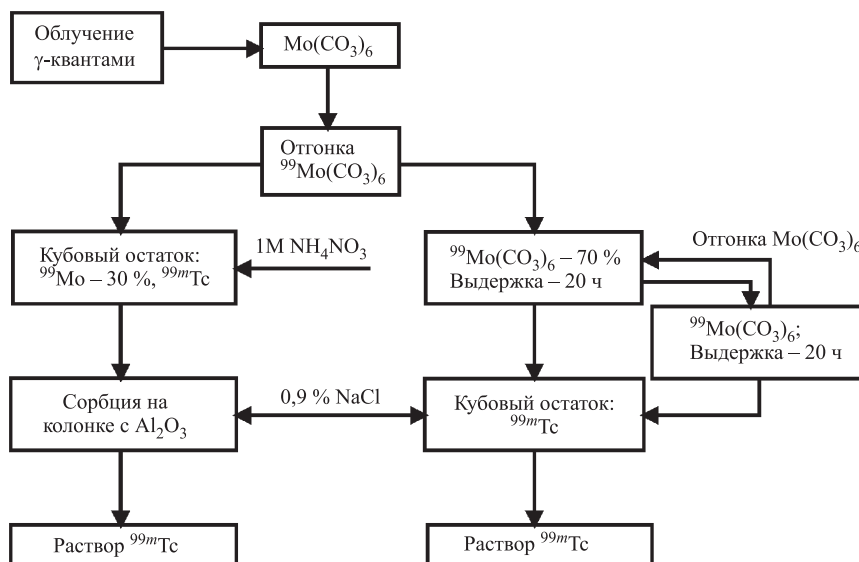


Рис. 2. Схема выделения ^{99m}Tc из облученной мишени

Температуру в процессе отгонки поддерживали в интервале $90\text{--}100^\circ\text{C}$. Приемный контейнер охлаждали жидким азотом. Время отгонки составило 1 ч.

Спектрометрия ^{99}Mo и ^{99m}Tc . Гамма-спектрометрические измерения исследуемых образцов проводили с использованием детектора из сверхчистого Ge с разрешением 1,5 кэВ на линии 1,33 МэВ (^{60}Co). Детектирование ^{99}Mo производили по линии $E_\gamma = 181,1$ кэВ (6,06 %), ^{99m}Tc — $E_\gamma = 140,5$ кэВ (88,9 %), ^{96}Nb — $E_\gamma = 569$ кэВ (55,7 %) [14]. Измерения рентгеновских спектров препаратов проводили на Si(Li)-детекторе с разрешением ~ 200 эВ на линии $\text{FeK}_{\alpha 1}$ ($E_\gamma = 6,4$ кэВ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены условия облучения молибденовых мишеней гамма-квантами на микротроне МТ-25 и результаты выхода ^{99}Mo .

В табл. 2 даны выходы изотопов ниобия, образующихся по реакции $\text{Mo}(\gamma, p)$.

Таблица 1. Условия облучения молибденовых мишеней гамма-квантами на микро-троне МТ-25 и результаты выхода ^{99}Mo

Мишень	Ток, мкА	Время облучения, ч	Содержание ^{100}Mo , мг	Выход ^{99}Mo (кБк/мкА·ч·мг ^{100}Mo)
$^{\text{nat}}\text{Mo}$ -фольга	15	1,5	12,05	3,2
$^{100}\text{MoO}_3$	15	2	10,52	3,1

Таблица 2. Выходы изотопов ниобия, образующихся по реакции $\text{Mo}(\gamma, p)$

Ядерная реакция	$T_{1/2}$	$\sigma_m, m\sigma [10]$	Выход изотопа, Бк
$^{100}\text{Mo}(\gamma, n)^{99}\text{Mo}$	66,02 сут	390	200
$^{100}\text{Mo}(\gamma, p)^{99}\text{Nb}$	15 с	67	—
$^{100}\text{Mo}(\gamma, p)^{99m}\text{Nb}$	2,6 мин	16	—
$^{98}\text{Mo}(\gamma, p)^{97}\text{Nb}$	72 мин	19	793
$^{98}\text{Mo}(\gamma, p)^{97m}\text{Nb}$	1 мин	11	—
$^{97}\text{Mo}(\gamma, p)^{96}\text{Nb}$	23,35 ч	21	11,6
$^{96}\text{Mo}(\gamma, p)^{95}\text{Nb}$	35 сут	21	0,58
$^{92}\text{Mo}(\gamma, p)^{91m}\text{Nb}$	64 сут	40	0,57

При облучении природного молибдена гамма-квантами с $E_\gamma = 24$ МэВ происходит наработка не только ^{99}Mo , но и накопление долгоживущих примесей ($^{90,91,91m,93m}\text{Mo}$) в следующих пропорциях (отн.ед.): $^{99}\text{Mo} : ^{93m}\text{Mo} : ^{91}\text{Mo} : ^{91m}\text{Mo} : ^{90}\text{Mo} = 1 : 6,4 : 2 : 1,2 : 0,4$ [10], а также в результате реакции $^{\text{nat}}\text{Mo}(\gamma, p)^{97,96,95,91m}\text{Nb} \rightarrow ^{99}\text{Mo} : ^{97}\text{Nb} : ^{96}\text{Nb} : ^{95}\text{Nb} : ^{91m}\text{Nb} = 1 : 4 : 6 \cdot 10^{-2} : 3 \cdot 10^{-3} : 2,9 \cdot 10^{-3}$. В этом случае необходимо проводить очистку молибдена от радиоизотопов ниобия при изготовлении ^{99}Mo (^{99m}Tc)-генераторов. При применении в качестве мишени ^{100}Mo образуются нуклиды ^{99m}Nb и ^{99}Nb с периодом полураспада 2,6 мин и 15 с соответственно, которые распадаются в ^{99}Mo . При взаимодействии электронов с материалом тормозной мишени, γ -квантов с облучаемым препаратом и конструкционными материалами мишенного блока образуются нейтроны. Для представленных экспериментальных условий поток тепловых нейтронов, равный $10^5 \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, оценен нами с использованием реакции $^{197}\text{Au}(n, \gamma)^{198}\text{Au}$. Нуклиды, образующиеся в результате реакции $^{100}\text{Mo}(n, \gamma)^{101}\text{Mo}$ ($T_{1/2} = 14,6$ мин) $\xrightarrow{\beta^-}$ ^{101}Tc ($T_{1/2} = 14,2$ мин) $\xrightarrow{\beta^-}$ ^{101}Ru (стаб.), через несколько часов после активации полностью распадаются в стабильный ^{101}Ru . Таким образом, радиохимическая чистота препарата ^{99m}Tc определяется только изотопной чистотой ^{100}Mo .

Образцы молибдена-99 (см. табл. 1) после 20 ч «охлаждения» растворяли в 2 М NaOH и перерабатывали по схеме, описанной выше. Содержание ^{99}Mo во фракции ^{99m}Tc не превышало 10^{-5} Бк/Бк.

Из результатов опытов следует, что облучение 10 г ^{100}Mo (обогащение 100 %) в течение 100 ч при токе 25 мкА и энергии электронов 25 МэВ приведет к накоплению активности ^{99}Mo , равной $8 \cdot 10^{10}$ Бк (80 ГБк).

Облучение 10 г природного молибдена (9,6 % ^{100}Mo) в тех же условиях приведет к накоплению активности ^{99}Mo , равной $7,7 \cdot 10^9$ Бк (7,7 ГБк), что вполне соответствует характеристикам промышленных генераторов ^{99m}Tc [1].

Результаты опытов с мишенями из карбонила молибдена даны в табл. 3.

Таблица 3. Результаты опытов с $\text{Mo}(\text{CO})_6$

Образец, мг	Опыт	Содержание Mo, %	Содержание Tc, %
60	Куб. остаток	34	70
	Отгон	66	30
37	Куб. остаток	30	64
	Отгон	70	36

После отгонки карбонила молибдена в кубовом остатке остаются ^{99m}Tc ($\sim 67 \pm 3\%$), $\sim 32 \pm 2\%$ активности ^{99}Mo (фактор обогащения ^{99}Mo — 10^4), а также радиоизотопы $^{95-97}\text{Nb}$, образовавшиеся по реакции $^{96-98}\text{Mo}(\gamma, p)$. После накопления ^{99m}Tc в приемном контейнере снова проводили отгонку карбонила молибдена. При этом в приемном контейнере оставался только ^{99m}Tc (70 %), который смывали 0,9%-м раствором NaCl.

Кроме того, облученный карбонил молибдена растворяли в гексане, затем ^{99}Mo и ^{99m}Tc экстрагировали водой. Выход ^{99}Mo в воду равнялся 35 %, ^{99m}Tc — 70 %. Из ^{99}Mo (35 %) была изготовлена колонка для выделения ^{99m}Tc по методике, описанной в работе [1].

Количество молибдена в полученных препаратах ^{99}Tc определяли рентгенофлуоресцентным методом [15]. Содержание молибдена в препаратах не превышало 10^{-6} г. Результаты измерения рентгеновских и гамма-спектров препаратов ^{99m}Tc , полученных в опытах, представлены на рис. 3, 4. Содер-

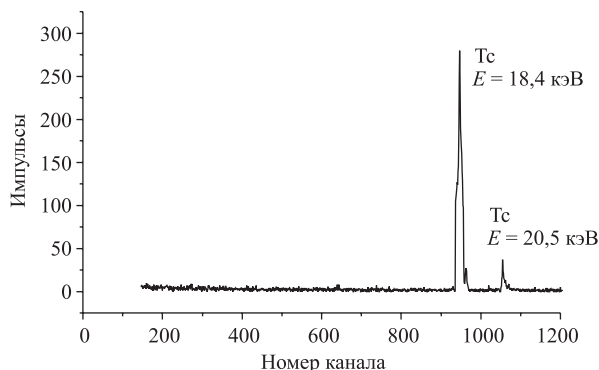


Рис. 3. Рентгеновский спектр препарата ^{99m}Tc

жание радиоактивных примесей в конечном продукте не превышало 10^{-5} Бк/Бк.

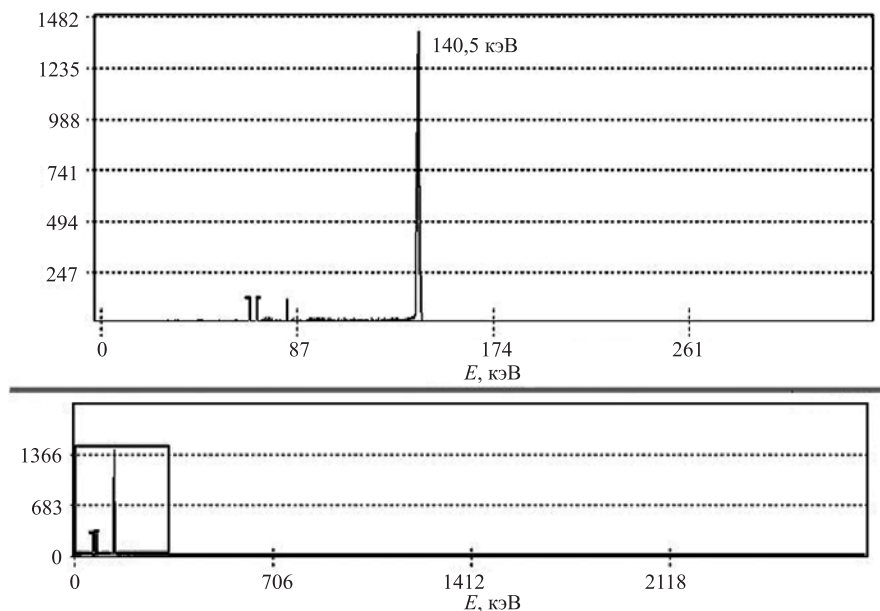


Рис. 4. Гамма-спектр препарата ^{99m}Tc

Полученные результаты не противоречат данным работ [16, 17], в которых изучали поведение карбонила молибдена, облученного нейтронами. Было показано, что 34 % ^{99}Mo не входит в состав карбонила молибдена и фактор обогащения при экстрагировании в водную фазу из хлороформенного раствора карбонила равен $3 \cdot 10^4$. В этом случае окончательной формой стабилизации радиоактивных атомов молибдена является MoO_4^{2-} . ^{99m}Tc стабилизируется в формах комплексного катиона $[\text{}^{99m}\text{Tc}(\text{CO}_5)]^+$, пертехната $^{99m}\text{TcO}_4$ (~67 %) и $\text{Tc}_2(\text{CO}_{10})$ (~33 %), который является летучим соединением и не экстрагируется в водную фазу [18].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Облучение 10 г ^{100}Mo (обогащение 100 %) в течение 100 ч при токе 25 мкА и энергии электронов 25 МэВ приведет к накоплению активности ^{99}Mo , равной $8 \cdot 10^{10}$ Бк (80 ГБк).

Облучение 10 г природного молибдена (9,6 % ^{100}Mo) в тех же условиях приведет к накоплению активности ^{99}Mo , равной $7,7 \cdot 10^9$ Бк (7,7 ГБк).

При использовании в качестве мишени ^{100}Mo получаемый продукт практически не содержит мешающих примесей и общая активность мишени определяется только активностью ^{99}Mo и ^{99m}Tc , что значительно снижает дозовые нагрузки при работе с мишенью и ^{99m}Tc .

2. Преимуществом использования фотоядерной реакции для получения ^{99}Mo является относительно большая доступность и меньшие энергозатраты ускорителей электронов. Этот метод имеет перспективы для регионального применения при создании центров на базе микротронов или линейных ускорителей электронов.

3. Применение высокообогащенных молибденовых мишеней требует разработки новых радиохимических методов разделения ^{99m}Tc и ^{99}Mo .

4. Возможно использование генератора ^{99m}Tc на основе карбонила молибдена.

5. Имеются возможности по увеличению выхода ^{99}Mo путем учета конкретных геометрических характеристик пучка фотонов и оптимизации геометрических параметров мишени.

ЛИТЕРАТУРА

1. Куренков Н. В. // Атомная техника за рубежом. 2001. № 11. С. 11–15.
2. Зыков М. П., Кодина Г. Е. // Радиохимия. 1999. Т. 41, № 3. С. 193–204.
3. Richards P. Report BNL № 9601. Brookhaven National Laboratory, 1965.
4. Tucker W. D. et al. // Atompraxis. 1962. № 5. P. 163.
5. Beyer G. J., Hermann E., Molnar F. // Radioch. & Radioanal. Letters. 1972. V. 12. P. 259.
6. Poskanzer A. M., Foreman B. M. // J. Inorg. & Nucl. Chem. 1961. V. 16. P. 323–336.
7. Каралова З. К. и др. // Радиохимия. 1977. Т. 19, № 1. С. 4.
8. Дмитриев С. Н., Зайцева Н. Г. // Физика элементарных частиц и атомного ядра. 1996. Т. 27, вып. 4. С. 977–1042.
9. Lagunas-Solar M. C. et al. // Trans. Amer. Nucl. Soc. 1996. V. 74. P. 134–135.
10. Давыдов М. Г., Марескин С. А. // Радиохимия. 1993. Т. 35, № 5. С. 91–96.
11. Dikiy N. P., Dovbnya A. N., Uvarov V. L. // Proceedings of the Conference. EPAC-98, 6th European Particle Accelerator Conference, Stockholm, 22–26 June 1998. P. 2389–2391.
12. Дмитриев С. Н. и др. // Радиохимия. 1998. Т. 40, № 6. С. 533–537.
13. Михеев Н. Б. и др. // Радиохимия. 1971. Т. 13, № 4. С. 631.
14. Схемы распада радионуклидов. Энергия и интенсивность излучения: Публикация 38 МКРЗ: В 1 ч., 3 кн. / Под ред. А. А. Моисеева. Пер. с англ. М.: Энергоатомиздат. 1987. С. 283, 305.

15. Кудряшов В. И., Журавлева Е. Л., Маслов О. Д. // Зав. лаб. 1997. № 9. С. 15–19.
16. Нефедов В. Д., Торопова М. А. // ЖНХ. 1958. Т. 3, вып. 1. С. 175–180.
17. Нефедов В. Д., Торопова М. А. // ЖНХ. 1958. Т. 3, вып. 1. С. 231–234.
18. Нефедов В. Д., Микулай В. // Радиохимия. 1973. Т. 15, № 6. С. 845–852.

Получено 27 декабря 2004 г.

Корректор *Е. В. Сабаява*

Подписано в печать 18.02.2005.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 0,63. Уч.-изд. л. 0,76. Тираж 200 экз. Заказ № 54794.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: publish@pds.jinr.ru

www.jinr.ru/publish/