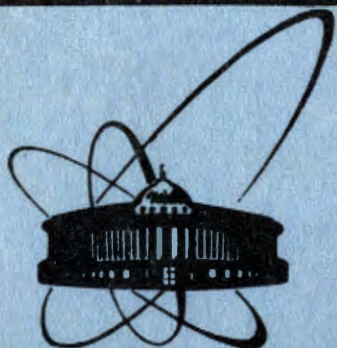


84-609



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

6-84-609

А.Ф.Новгородов, Г.-Ю.Байер, А.Зелински,
А.Колачковски, К.Шомекер

ПРОСТОЙ МЕТОД
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ^{111}In
ИЗ СЕРЕБРА

Направлено в журнал "Радиохимия"

1984

По объему использования в радиофармацевтике радионуклид ^{111}In входит в десятку наиболее употребляемых в ядерной медицине радионуклидов. Его получают, в основном, двумя путями - из обогащенных изотопов кадмия /облучение протонами или дейтронами/ или серебра /облучение α -частицами или ионами ^3He /. В последнем случае, хотя выход ^{111}In в ядерных реакциях значительно ниже, полностью исключается нежелательная примесь $^{114\text{m}}\text{In}$.

Для радиохимического выделения этого радионуклида использовались методы, включающие /1/ осаждение с гидроокисями железа или скандия, /2/ анионный обмен и экстракцию /3, 4/. Наиболее удачным окончанием способов, применяемых в настоящее время для производства ^{111}In , является экстракция бутилацетатом из растворов HBr и рекстракция его в 0,04 моль/л раствор HCl - удобную форму исходного препарата для получения радиофармпрепаратов. Недостатком всех методов выделения ^{111}In из серебра является их многостадийность.

Нам казалось, что для отделения ^{111}In от облученного серебра можно использовать гораздо более простой путь - высокотемпературное выделение индия в газовую фазу, содержащую хлорирующий агент. Предпосылками такого подхода явились работы Л.Вестгарда /5/, Г.Рудстама /6/ и Б.Айхлера /7/ с сотрудниками, посвященные исследованию термохроматографического поведения хлоридов. Было показано, что температура адсорбции (T_a) микроколичеств хлорида индия на поверхности кварца и температура конденсации хлорида серебра значительно различаются. Такой подход, хотя и не лучшим образом, был реализован в работе Г.А.Шевелева и др. /8/, в которой вакуумным испарением удалось выделить из AgCl около 30% ^{111}In со степенью обогащения 10^4 - 10^5 .

В настоящей работе нами предлагается метод выделения ^{111}In из облученного серебра, основанный на высокотемпературном переводе индия в газовую фазу, содержащую различные смеси хлористого водорода и воды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мишень - пластина из природного серебра толщиной 2 мм облучалась на ускорителе У-120 ЦИЯИ /Россендорф, ГДР/ α -частицами с энергией 28 МэВ, что приводило к активации поверхностного слоя на глубине не более 100 мкм. Из мишени вырезались участки с наибольшей радиоактивностью и использовались в дальнейшем как для изучения улетучивания макроколичеств материала мишени - серебра,

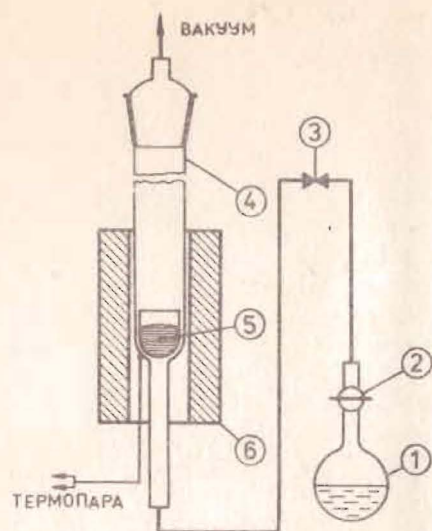
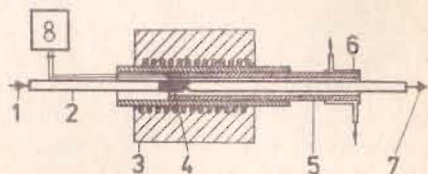


Рис.1. Схема аппаратуры для выделения высокотемпературного выделения ^{111}In из серебра, облученного α -частицами: 1 - генератор смеси газов $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$; 2 - кран; 3 - игольчатый вентиль; 4 - кварцевая труба; 5 - облученное серебро в кварцевом тигле; 6 - печь.

Рис.2. Схема аппаратуры для изучения термохроматографического поведения хлоридов индия, выделенных из серебра: 1 - смесь газов $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$; 2 - термохроматографическая колонка; 3 - печь; 4 - облученное серебро; 5 - металлическая трубка для создания плавного изменения температуры вдоль ТХК; 6 - холодильник; 7 - к вакуумному диффузионному насосу.



и микроколичеств ^{111}In в аппаратуре, схематически показанной на рис.1, так и для изучения распределения индия в термохроматографической колонке /ТХК/, схема которой дана на рис.2. Все опыты проводились в кварцевой аппаратуре при температуре материала мишени, равной 1315 ± 20 К, время достижения которой составляло 15-20 мин. Для хлорирования применялись газовые смеси HCl и H_2O , генераторами которых служили растворы соляной кислоты 7,2; 9,0 и 10,3 моль/л. Отношение упругостей паров HCl и H_2O над ними составляло - 1/10, 1/1 и 10/1 соответственно. Эксперименты проводились в течение 0,25-2,0 ч при динамическом давлении смеси газов в пределах от 0,4 до 13,3 Па, причем начальный вакуум в аппаратуре /рис.1 и 2/, создаваемый диффузионным масляным насосом, составлял $\sim 3 \cdot 10^{-3}$ Па. Определение улетучивания ^{111}In и его распределения в ТХК проводилось γ -спектрометрически с использованием Ge(Li) -детектора. Обработка результатов осуществля-

лась с учетом "геометрии" измерений, загрузки анализатора и самопоглощения γ -квантов в образцах. Ошибка измерений и обработки спектров составляла не более 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Таблица 1 показывает, что выделение ^{111}In из образцов облученного серебра весом около 0,3 г в газовую фазу количественное и не зависит от суммарного давления HCl и H_2O при их относительном содержании 1/10. Основная часть испаряющегося при этом серебра представляет собой металл и лишь незначительное количество его хлорируется, что можно было ожидать, исходя из термодинамических данных, касающихся взаимодействия материала мишени - серебра с парами HCl и H_2O /9,10/. Это подтверждается также тем, что скорость улетучивания серебра в наших условиях потока газа лишь на 15-20% выше, чем в вакууме /11,12/ или в газовой фазе, обогащенной HCl /генератор - 10,3 моль/л раствор HCl /.

Таблица 1

Выделение ^{111}In из 0,3 г облученного серебра при различных давлениях смеси паров HCl и H_2O ($p_{\text{HCl}}/p_{\text{H}_2\text{O}} = 1/10$), 1315 К, 1 ч

Суммарное давление паров HCl и H_2O , Па	0,40	1,33	4,0	6,67	13,3
Выделение ^{111}In , %	99,85	99,91	99,98	99,91	99,89
	$\pm 0,08$	$\pm 0,09$	$\pm 0,02$	$\pm 0,08$	$\pm 0,11$

Рис.3 представляет временную зависимость выделения ^{111}In и испарения серебра из образцов весом - 5,7 г. Видно, что 98% индия выделяется за 0,5 ч, причем испарение серебра в этих условиях составляет всего 0,6%. Столь быстрое и практически полное выделение ^{111}In из относительно больших количеств серебра объясняется тем, что, как указывалось выше, образующийся при облучении серебра ^{111}In находится в тонком /~100 мкм/ поверхностном слое мишени. Было также показано, что нет сколько-нибудь заметной зависимости скорости выделения индия из массивных образцов облученного серебра от состава газовой фазы в пределах отношения $p_{\text{HCl}}/p_{\text{H}_2\text{O}}$ от 1/10 до 10/1.

На рис.4 показаны термохроматограммы ^{111}In , выделенного в газовую фазу, которая генерировалась 7,2 моль/л раствором HCl . Там же показано распределение температуры и макроколичеств се-

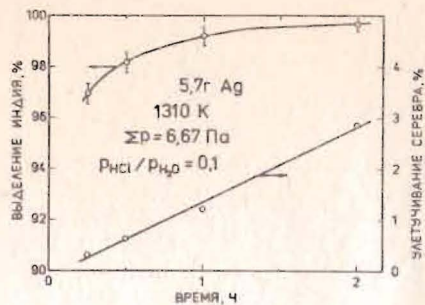
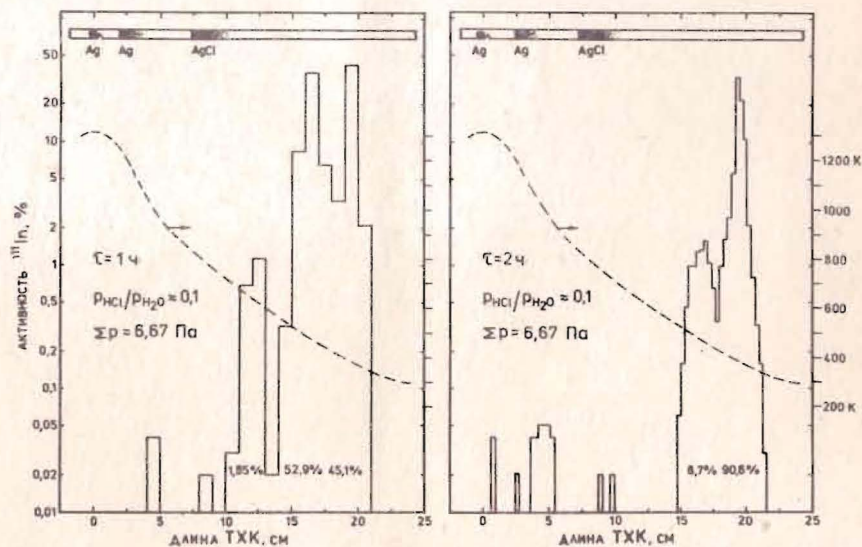


Рис.3. Временная зависимость выделения ^{111}In и испарения материала мишени - серебра.

Рис.4. Термохроматограммы хлоридов ^{111}In , выделенных из облученного серебра в газовую фазу.



ребра вдоль ТХК. Видно, что индий образует два ярко выраженных пика при температурах $T_a = 385 \pm 10$ и 475 ± 10 К, которые не перекрываются с видимой зоной осаждения AgCl . Кроме того, всегда виден слабый пик ^{111}In при $T_a \sim 655$ К, уменьшающийся как с увеличением времени термохроматографирования, так и с ростом $P_{\text{HCl}}/P_{\text{H}_2\text{O}}$. Таблица 2 показывает зависимость долей микроколичеств индия, адсорбированных в зонах с $T_a = 655, 475$ и 385 К, от условий термохроматографирования, и позволяет интерпретировать соединения, соответствующие этим зонам как окси-, моно- и трихлорид индия. Не исключено, однако, что предложенная интерпретация термохроматографического поведения микроколичеств индия в изученных условиях неверна, тем более, что нам неизвестны данные о летучести оксихлорида InOCl , а табличные величины температур кипения InCl /881 К/ и сублимации InCl_3 /771 К/, а также энтальпий сублимации /24,2 и 37,8 ккал/моль для InCl и InCl_3 соответственно /9/ с использованием известных корреляций /7/ не дают однозначного

Таблица 2

Распределение ^{111}In по зонам адсорбции на ТХК при различных условиях термохроматографирования; температура расплава серебра /0,3 г/ 1315 К

Суммарное давление, Па	Соотношение давлений паров HCl и H_2O	Продолжительность термохроматографирования, ч	Содержание ^{111}In /%/, адсорбированного в зонах с температурой:		
			655 К	475 К	385 К
0,67	10/1	0,5	0,97	65,8	32,8
0,67	10/1	1,0	0,80	53,3	45,3
6,67	10/1	0,5	0,68	31,2	66,9
6,67	10/1	1,0	0,35	27,5	71,6
6,67*	1/10	1,0	1,85	52,9	45,1
6,67*	1/10	2,0	0,10	8,7	90,6

* См. рис.4.

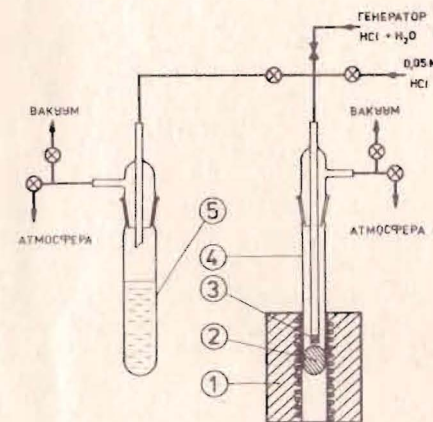


Рис.5. Схема аппаратуры для дистанционного выделения ^{111}In из облученного α -частицами серебра: 1 - печь; 2 - облученное серебро; 3 - кварцевый фильтр; 4 - кварцевая пробирка; 5 - сборник препарата ^{111}In .

ответа даже о взаимном расположении пиков адсорбции моно- и трихлорида индия на кварцевой ТХК.

Результаты проведенного исследования могут быть использованы для создания простой аппаратуры высокотемпературного выделения ^{111}In из серебра в газовую фазу и одновременной термохроматографической очистки индия. Однако нам казалось, что метод может быть еще более упрощен. На рис.5 показана аппаратура для дистанционного осуществления предлагаемого метода. Стружка метал-

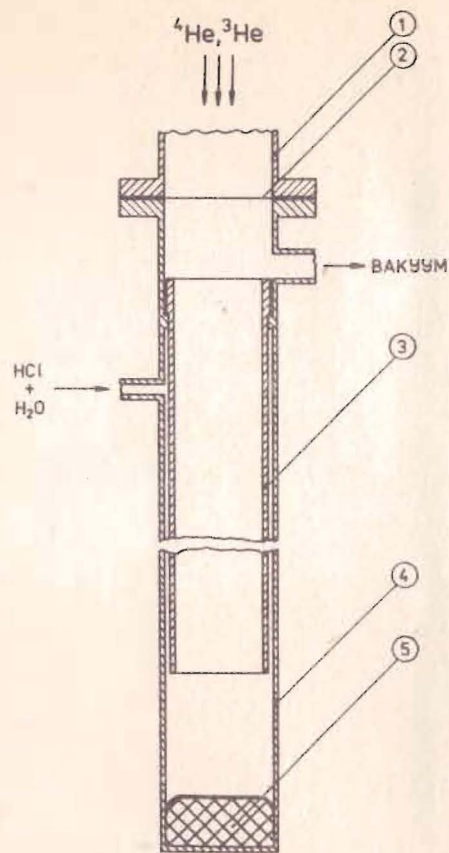


Рис.6. Возможная конструкция системы мишень - термохроматографическая колонка для выделения ^{111}In во время облучения серебряной мишени: 1 - ионопровод; 2 - разделяющая диафрагма; 3 - термохроматографическая колонка; 4 - корпус устройства; 5 - серебро.

лического серебра, снятая с поверхности мишени /100-150 мкм/, весом 5-10 г /2/ загружается в кварцевую пробирку /4/, которая закрывается и откачивается до $<10^{-2}$ Па. Через игольчатый вентиль подается смесь газов HCl и H_2O для создания общего динамического давления в системе -3 Па. Генератором смеси газов служит раствор соляной кислоты. Включается печь сопротивления /1/ и серебро выдерживается при температуре 1315 ± 20 К в течение получаса. Затем печь выключается и прекращается подача смеси газов через игольчатый вентиль. После охлаждения аппаратуры до $323-333$ К через систему трубок

и кранов пробирка заполняется 0,05 моль/л раствором HCl , который спустя 3-5 мин перекачивается через кварцевый фильтр /3/ в сборник препарата ^{111}In /5/. Двойная промывка пробирки приводит к практически полному смыву /~99%/ ^{111}In . Количество серебра в растворе после центрифугирования и фильтрации через тонкий ядерный фильтр /диаметр пор 0,1 мкм/ соответствует произведению растворимости AgCl . Если суммарный объем препарата составляет 20 мл, то содержание в нем серебра близко к 4 нг, а коэффициент очистки от материала мишени равен $\sim 10^9$. К сожалению, в данном исследовании не рассматривалось поведение микроколичеств ^{109}Cd , который может образовываться по реакциям $(\alpha, p 3n)$ и (α, pn) на изотопах серебра. Если содержание этого радионуклида будет выше допустимого, полученный раствор может быть очищен пропусканием его через колонку, заполненную анионитом Dowex 1x8 /Cl-форма/. При этом будет достигнута также доочистка от серебра. Все описанные операции по обработке мишени могут быть проведены за 1,5-2,0 ч.

В заключение следует указать на интересную возможность осуществления предлагаемого метода выделения ^{111}In непосредственно во время облучения серебра вертикальным или наклонным пучком α -частиц или ^3He , когда ТХК представляет собой одновременно и ионопровод. При соответствующем конструктивном оформлении такого устройства /например, рис.6/ не потребуется специального охлаждения мишени, будет возможно многократное использование устройства и материала мишени, а операция по отделению ^{111}In от серебра будет представлять собой простое механическое извлечение внутренней трубки - ТХК. Образующиеся по реакциям (α, xn) и (α, pxn) на хлоре и кислороде радиоактивные изотопы Ar , K , F и Ne быстро распадаются или могут быть просто отделены на малых колонках, заполненных катионитом или анионитом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Neirinckx R.D. Radiochem.Radioanal.Lett., 1970, 4,2, p.152.
2. Thakur M.L., Nunn A.D. Int.J.Appl.Radiat.Isotop., 1972, 23, 3, p.139.
3. Левин В.И. и др. Int.J.Appl.Radiat.Isotop., 1974, 25, 6, p.286.
4. Sharma H.L., Smith A.G. J.Radioanal.Chem., 1981, 64, 1-2, p.249.
5. Westgaard L., Rudstam G., Jonsson O.C. J.Inorg.Nucl.Chem., 1969, 31,12, p.3747.
6. Rudstam G., Grapengiesser B. Radiochim.Acta, 1973, 20, 3, p.97.
7. Айхлер Б., Доманов В.П. ОИЯИ, Р12-7775, Дубна, 1974.
8. Шевелев Г.А., Троицкая А.Г., Карташов В.М. Прикладная ядерная спектроскопия. Атомиздат, М., 1976, вып.6, с.295.
9. Верятин У.Д. и др. Термодинамические свойства неорганических веществ. Атомиздат, М., 1965.
10. Термические константы веществ. /Под ред. В.П.Глушко/. ВИНТИ, М., 1972, вып.VI.
11. Любимов А.П., Грановская А.А. ЖФХ, 1953, 27, 4, с.473.
12. Адилбиш М. и др. ОИЯИ, Р6-12746, Дубна, 1979.

Рукопись поступила в издательский отдел
30 августа 1984 года.

В Объединенном институте ядерных исследований начал выходить сборник "Краткие сообщения ОИЯИ". В нем будут помещаться статьи, содержащие оригинальные научные, научно-технические, методические и прикладные результаты, требующие срочной публикации. Будучи частью "Сообщений ОИЯИ", статьи, вошедшие в сборник, имеют /в отличие от препринтов/ статус официальных публикаций ОИЯИ.

Сборник "Краткие сообщения ОИЯИ" будет выходить регулярно.

The Joint Institute for Nuclear Research begins publishing a collection of papers entitled *JINR Rapid Communications* which is a section of the *JINR Communications* and is intended for the accelerated publication of important results on the following subjects:

Physics of elementary particles and atomic nuclei.
Theoretical physics.
Experimental techniques and methods.
Accelerators.
Cryogenics.
Computing mathematics and methods.
Solid state physics. Liquids.
Theory of condensed matter.
Applied researches.

Being a part of the *JINR Communications*, the articles of this new collection, in contrast to the *JINR Preprints*, have the status of official publications of the *JINR*.

JINR Rapid Communications will be issued regularly.



Новгородов А.Ф. и др.
Простой метод высокотемпературного выделения ^{111}In из серебра

6-84-609

Предложен метод количественного высокотемпературного выделения ^{111}In из облученного альфа-частицами серебра в газовую фазу, содержащую смесь HCl и H_2O , с суммарным давлением этих газов около 3 Па. Показано, что выделенный в газовую фазу индий находится, вероятно, в виде по крайней мере трех соединений: три-, моно- и оксихлорида с температурами адсорбции на кварце около 385, 475 и 655 К соответственно. Все эти соединения легко смываются с поверхности кварцевой аппаратуры слабым /0,05 моль/л/ раствором соляной кислоты.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Преприят Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1984

Перевод О.С.Виноградовой

Novgorodov A.F. et al.
A Simple Method for High Temperature Release of ^{111}In from Silver

6-84-609

We propose a method for the quantitative high temperature release of ^{111}In from α -bombarded silver. The release takes place in gaseous phase, containing mixtures of HCl and H_2O . The overall gas pressure of the two gases is of the order of 3 Pa. As it is shown, indium at least forms three compounds in the gaseous phase. Probably, these are In- tri-, mono- and oxochloride with adsorption temperatures on quartz of 385, 475 and 655 K, accordingly. All these compounds are easily dissolved from the quartz equipment with weak (0.05 mol/l) HCl -solution.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Problems, *JINR*.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1984