

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА

P6-86-745

Ч.Дептула, Н.Г.Зайцева, Ким Сен Хан,  
О.Кнотек, П.Микец, В.А.Халкин

ВЫДЕЛЕНИЕ РАДИОТАЛЛИЯ  
ИЗ ОБЛУЧЕННОГО ПРОТОНАМИ СВИНЦА  
МЕТОДАМИ СОРБЦИИ ИЗ РАСТВОРОВ  
НА 12-МОЛИБДОФOSФАТЕ АММОНИЯ  
И ГАЗОВОЙ ТЕРМОХРОМАТОГРАФИИ

Направлено в журнал "Радиохимия" и в Орг-  
комитет II Всесоюзной конференции по анали-  
тической химии радиоактивных элементов,  
Москва, 2 — 4 декабря 1986 года

1986

## ВВЕДЕНИЕ

Методы радиохимического выделения радиоталлия  $^{201}\text{Tl}$  для ядерной медицины, включающие процессы соосаждения, ионного обмена, экстракции, были рассмотрены в работе <sup>/1/</sup>. При использовании мишеней из обогащенного таллия <sup>/2,3/</sup> проводится двухступенчатая процедура: сначала выделяется радиоактивный Pb, тщательно очищенный от примесей стабильного Tl, и затем через 30-40 часов, необходимых для накопления  $^{201}\text{Tl}$  из  $^{201}\text{Pb}$ , радиоталлий отделяется от свинца.

Работы последних лет <sup>/4-7/</sup> показали достоинства другого, недавно предложенного метода получения  $^{201}\text{Tl}$  из Pb, облученного протонами с энергией  $\leq 100$  МэВ, в реакции:  $\text{Pb}(p, xn)^{201}\text{Bi} \rightarrow$   
 $\xrightarrow[93, \beta^+]{50 \text{ мин}; 1,8 \text{ ч}} ^{201}\text{Pb} \xrightarrow[93]{9,4 \text{ ч}} ^{201}\text{Tl} (73,5 \text{ ч})$ . При использовании мишеней Pb разделение материала мишени и ультрамикрочастиц Tl проводится в одной стадии с помощью некоторых избирательных методов, например, осаждением бромида свинца и адсорбцией анионных галогенидных комплексов Tl(III) на катионообменных смолах <sup>/4, 6/</sup> или отгонкой летучих фторидов и окислов таллия <sup>/8,9/</sup>.

В связи с дальнейшим развитием работ по получению  $^{201}\text{Tl}$  из Pb, облученного протонами, стали актуальными поиск и разработка новых селективных методов выделения радиоталлия из массивных (десятки граммов) мишеней свинца. С этой целью в качестве перспективных были предложены исследования в двух направлениях. Во-первых, для извлечения Tl из относительно больших объемов насыщенных свинцом азотнокислых растворов, получающихся при растворении облученного Pb, можно использовать катионный обмен на солях гетерополиоксидов. Исходя из известных данных об их избирательности по отношению к однозарядным ионам тяжелых металлов <sup>/10/</sup>, можно было ожидать эффективного разделения граммовых количеств Pb и ультрамикрочастиц Tl с минимальными его потерями при этом ( $\leq 5\%$ ), чего не удалось достичь в системе  $[\text{TlBr}_4]^- \cdot \text{PbBr}_2$  <sup>/4/</sup>. Во-вторых, применить известную принципиальную возможность высокотемпературного выделения летучих соединений Tl из расплава Pb с последующей газовой термохроматографией летучих продуктов <sup>/8,9/</sup>. Достоинство этого метода состоит в том, что он позволяет не разрушать материал мишени, благодаря чему сокращается объем работ с высокоактивным материалом, в том числе не требуется регенерации Pb в случае обогащенных мишеней <sup>/6,7/</sup>.

В соответствии с этими предпосылками цель настоящей работы заключалась: 1) в изучении процессов сорбции и десорбции ультрамикрочастиц Tl в азотнокислых растворах при использовании 12-молибдофосфата аммония в качестве сорбента и 2) в изучении процессов высокотемпературной возгонки Tl из расплавленного Pb и последующей его газовой термохроматографии в открытых кварцевых колонках. Результаты этих исследований легли в основу разработки методов выделения радиоталлия из облученных мишеней свинца.

## 1. ВЫДЕЛЕНИЕ РАДИОТАЛЛИЯ ИЗ СВИНЦА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ 12-МОЛИБДОФОСФАТА АММОНИЯ

### Экспериментальная часть

**Сорбент.** Как известно, высокоселективные неорганические катионообменники, содержащие труднорастворимые мелкодисперсные соли гетерополиоксидов, ограничено используются в радиохимических процессах из-за трудностей, связанных, главным образом, с плохой фильтрацией растворов через сорбенты. Исключение составляют сорбенты на основе пористого тефлона с прочно фиксированными на нем неорганическими ионообменниками, разработанные и введенные в радиохимическую практику Л.Н.Москвиным с сотрудниками <sup>/11/</sup>. Через заполненные таким сорбентом колонки можно фильтровать растворы со скоростью несколько десятков мл/см<sup>2</sup>·мин. В настоящей работе мы использовали сорбент, в котором относительное содержание 12-молибдофосфата аммония (АМФ) в тефлоновой матрице составляло по нашим определениям 9,5%.

**Растворы таллия.** Исходными растворами радиоталлия без носителя служили радиохимически чистые растворы Tl(I) в 0,1 моль/л HNO<sub>3</sub> или азотнокислые растворы облученного Pb, содержащие смесь радионуклидов, в том числе и радионуклиды Tl. Рабочие растворы готовили с различной концентрацией HNO<sub>3</sub> и Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Растворы неактивного таллия, TlNO<sub>3</sub> в 0,1 моль/л HNO<sub>3</sub>, концентрацию которого определяли весовым методом в виде Tl<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> <sup>/12/</sup>, использовали для определения обменной емкости АМФ.

**Определение обменной емкости АМФ — Tl(I).** Через колонки, содержащие известные количества сорбента, фильтровали со скоростью 0,5 мл/мин раствор TlNO<sub>3</sub> (0,4619 мг/мл 4 моль/л HNO<sub>3</sub>), меченый  $^{201,202}\text{Tl}$ . Растворы, выходящие из колонки, собирали фракциями по 1 мл и определяли в них активность и концентрацию стабильного Tl.

**Определение химических примесей в препаратах таллия.** Содержание примесей Mo, Pb и P в препаратах Tl, получаемых на конечном этапе его выделения из свинца, определяли колориметрическим методом соответственно с ксантогенатом калия <sup>/13/</sup>, дитизоном <sup>/14/</sup> и в виде фосфоромолибденовой сини <sup>/15/</sup> по известным методикам.

**Измерение активности образцов.** О поведении радиоталлия и других радионуклидов, которые образуются в Pb при облучении протонами, судили по распределению их активности в различных фракциях. Активность определяли гамма-спектрометрическим методом по интенсивности гамма-квантов с энергией 167 кэВ ( $^{201}\text{Tl}$ ), 367 и 1205 кэВ ( $^{200}\text{Tl}$ ), 439 кэВ ( $^{202}\text{Tl}$ ), 278 кэВ ( $^{203}\text{Pb}$ ), 183 кэВ ( $^{206}\text{Bi}$ )<sup>16/</sup>. Кроме того, в ряде экспериментов измеряли относительную активность образцов Tl на одноканальном анализаторе типа 20626 (Messelektronik, ГДР) с NaJ-детектором.

**Сорбция таллия на АМФ-сорбенте.** Сорбцию ультрамикроколичеств Tl исследовали в статических и динамических условиях. В первом случае 8 мл раствора встряхивали с 0,1 г сорбента в пробирках емкостью 10 мл в течение 2 мин. Предварительно было определено, что равновесная сорбция Tl достигалась через 45 с. В динамических условиях использовали колонки с диаметром 3 мм и высоту слоя меняли от 30 до 120 мм, что отвечало изменению его количества от 0,2 до 0,75 г. Колонку с сорбентом предварительно промывали 10 мл 1 моль/л  $\text{HNO}_3$ . После сорбции Tl колонку тщательно промывали раствором 1 моль/л  $\text{HNO}_3$ . Распределение Tl между раствором и сорбентом определяли по его активности в растворе до и после сорбции.

#### Результаты и их обсуждение

Динамическая емкость сорбента АМФ была рассчитана по экспериментальным результатам, приведенным на рис. 1. Средняя величина, равная 5,78 мг Tl на 1 г сорбента, отвечала значению 0,31 мг-экв. Tl(I) на 1 г  $(\text{NH}_4)_3\text{P Mo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , что составляло 20% от теоретической величины 1,53 мг-экв. Tl(I)/1 г АМФ.

Как видно из рис. 2, сорбция ультрамикроколичеств Tl на АМФ-сорбенте из азотнокислотных растворов, в том числе и содержащих Pb, происходила количественно с коэффициентом распределения  $> 10^4$  в диапазоне концентраций  $\text{HNO}_3$  от 0,2 до 6 моль/л и затем с увеличением концентрации  $\text{HNO}_3$  до 12 моль/л она уменьшалась, что можно объяснить как конкурирующей по отношению к Tl(I) сорбцией водородных ионов, так

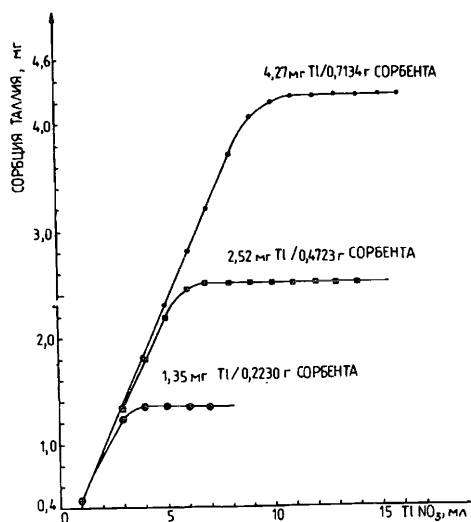


Рис. 1. Сорбция Tl на АМФ-сорбенте: TlNO<sub>3</sub> в 4 моль/л  $\text{HNO}_3$  (0,4619 мг/мл).

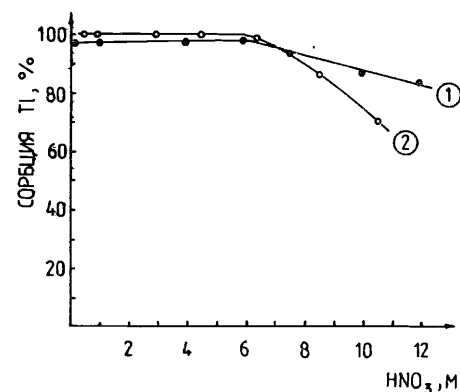


Рис. 2. Влияние концентрации  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  на сорбцию Tl АМФ-сорбентом: 1 —  $\text{HNO}_3$ , 2 —  $\text{HNO}_3 + 28,9$  г/л  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (статические условия).

и комплексобразованием Tl с нитрат-ионом. Присутствие в растворе  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  различной концентрации не влияло на величину сорбции Tl (табл. 1). Результаты исследования сорбции в динамических условиях показали, что полнота извлечения Tl(I) из азотнокислых растворов АМФ-сорбентом не зависела от высоты слоя сорбента и скорости фильтрации раствора (табл. 2). Количественная сорбция Tl на АМФ-сорбенте обусловлена, очевидно, как быстрой кинетикой обменного процесса, так и высокими коэффициентами распределения. При этом Pb не извлекался из азотнокислых растворов АМФ-сорбентом, и, таким образом, фильтрация активных растворов через колонки с сорбентом обеспечивала полное разделение радио-

Таблица 1  
Влияние содержания  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  на сорбцию Tl:  
АМФ-9,5 мг; 4 моль/л  $\text{HNO}_3$  — 8 мл, перемешивание 2 мин, 20 °С

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , г/л	0	1,1	5,4	10,8	21,7	43,4	65,1	86,7
Сорбция Tl, %	97	98	99	99	97	97	98	98

Таблица 2  
Влияние количества АМФ-сорбента и скорости фильтрации раствора через колонку ( $\varnothing$  3 мм) на сорбцию Tl (10 мл 4 моль/л  $\text{HNO}_3$ , 80 г/л  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ )

Вес сорбента (г)	Высота слоя (см)	Скорость фильтрации (мл/мин)	Сорбция (%)
0,75	12	1,7	99
0,40	6	2,1	99
0,20	3	3,7	100

таллия и материала мишени. Фильтрат, представляющий собой раствор  $Pb(NO_3)_2$  в  $HNO_3$ , удобен и для регенерации в случае мишеней из обогащенного Pb, и для переработки с целью захоронения.

Согласно литературным данным  $^{16}Tl$  сорбируемый Tl можно элюировать из АМФ раствором 0,1 моль/л  $Brg_2$  — 4 моль/л  $HBr$ , который окисляет  $Tl^{1+}$  до  $Tl^{3+}$  с образованием комплексного аниона  $[TlBr_4]^-$ . Однако и с этим элюентом, и с нейтральным раствором состава 0,1 моль/л  $Brg_2$  — 0,4 моль/л  $KBr$  были получены не очень удовлетворительные результаты при вымывании Tl из колонки, заполненной АМФ-сорбентом (табл. 3). Вероятно, гидрофобная теф-

Таблица 3

Влияние состава раствора и скорости его фильтрации через колонку с АМФ-сорбентом ( $\phi$  3 мм, 0,3 г АМФ) на выход Tl из колонки (%)

Раствор	Скорость фильтрации (мл/мин)	Выход Tl, %				
		Номер фракции раствора (по 2 мл)				
		1	2	3	4	5
0,1 моль/л $Brg_2$ в 4 моль/л $HBr$	0,2	34	14	4	2	2
	0,9	24	4	2	2	2
0,1 моль/л $Brg_2$ в 5% $KBr$	0,2	35	3	2	2	2
	0,3	27	3	2	2	1
25% $NH_4OH$ *	0,7	86	1	1	0	0
	1,5	85	1	0	0	0
	3,3	70	11	1	1	0
$NaOH$ *: 0,1 моль/л	2,0	0	3	76	5	1
	0,5 моль/л	1,7	87	2	0	0
	1,0 моль/л	2,0	90	4	1	0

\* Выход Tl по остаточной активности сорбента после промывки его растворами  $\geq 99\%$ .

лоновая матрица сорбента каким-то образом затрудняет гетерогенное окисление Tl бромом. Это заставило нас применить концентрированный раствор  $NH_4OH$  для растворения АМФ и вымывания его вместе с Tl из колонки. Эксперименты показали, что после промыв-

ки 0,3 г АМФ-сорбента 3-5 мл 25%  $NH_4OH$  или разбавленными растворами  $NaOH$  остающийся в колонке тефлон полностью дезактивировался (табл. 3).

Хорошо известно, что Tl(I) обладает сильнощелочными свойствами, поэтому в аммиачном растворе с  $pH \sim 12$  он будет находиться в катионной форме. Это позволило относительно просто выделить Tl из раствора и очистить его от загрязнений ионами молибдата и фосфата с помощью катионообменных смол типа "Дауэкс-50" или КУ-2. Согласно нашим определениям коэффициент распределения Tl(I) между смолой и аммиачным раствором равен  $\sim 10^3$ . Из колонки с катионитом Tl легко элюировался растворами  $NaCl$  (рис. 3). Такое окончание процедуры выделения, очистки и концентрирования Tl позволило получать необходимый для ядерной медицины препарат  $^{201}TlCl$  в изотоническом растворе.

Результаты проведенных исследований были использованы при разработке методики получения радиоталлия, основанной на отделении Tl от Pb на АМФ-сорбенте с последующей очисткой и концентрированием на катионообменной смоле (рис. 4).

Облученный Pb растворяли при 70–90°C в 4 моль/л  $HNO_3$  (25 мл на 1 г Pb). Полученный раствор, охлажденный до комнатной температуры, фильтровали со скоростью 3–4 мл/мин через колонку диаметром 3 мм, заполненную 0,3 г АМФ-сорбента. Следы Pb и  $HNO_3$  удаляли из колонки при последовательной промывке АМФ-сорбента 10 мл 1 моль/л  $HNO_3$  и 10 мл  $H_2O$ . Растворяли АМФ (Tl\*) в 10 мл 25% раствора  $NH_4OH$  при фильтрации его через колонку со скоростью 1–1,5 мл/мин. Радиоталлий из аммиачного раствора сорбировали

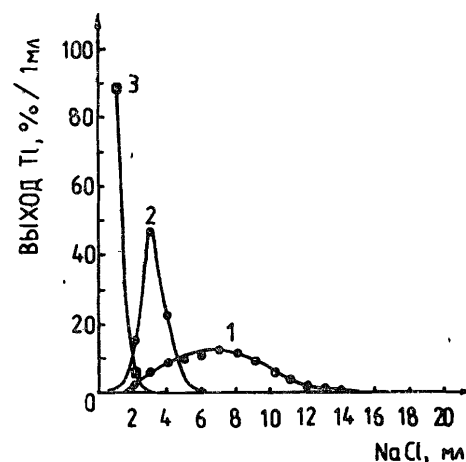


Рис. 3. Элюирование Tl из колонки с "Дауэкс 50 x 4" растворами  $NaCl$  (%): 1 — 0,9; 2 — 1,8; 3 — 6,6; скорость элюирования 1 мл/мин.

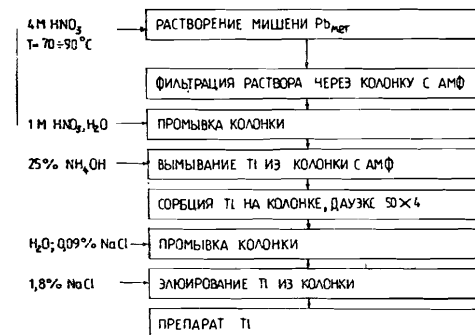


Рис. 4. Схема выделения радиоталлия из облученных мишеней Pb методом ионного обмена на АМФ-сорбенте и катионите.

затем в колонке диаметром 3 мм и высотой 50 мм, заполненной смолой "Дауэкс 50 x 4" в  $\text{NH}_4^+$ -форме. Скорость фильтрации аммиачного раствора через катионит была 1–2 мл/мин. С такой же скоростью смолу последовательно промывали 10 мл  $\text{H}_2\text{O}$  и 5 мл 0,09%  $\text{NaCl}$ . Радиоталлий элюировали 5 мл 1,8 %  $\text{NaCl}$ . При обработке мишени  $\text{Pb}$  массой 10 г химический выход  $\text{Tl}$  составлял  $(95 \pm 2)$  %, продолжительность методики не превышала 2 часов. Надо отметить, что использование колонок, требующих для их обслуживания относительно простых операций, позволяет проводить переработку высокоактивных мишеней за биологической защитой с помощью дистанционных инструментов и устройств.

При проверке методики на мишенях свинца, облученных протонами с энергией 680 МэВ и содержащих кроме радиоталлия большое количество спалогенных радионуклидов других элементов, было показано, что конечный препарат  $\text{TlCl}$  в 1,8 %  $\text{NaCl}$  имел высокую радионуклидную чистоту (рис. 5). Таллий в растворе находился в форме  $\text{Tl(I)}$ , о чем свидетельствовала, как показала проверка, практически полная его адсорбция на АМФ-сорбенте. Радиохимическая чистота препарата не менялась на протяжении 2 недель, а этот срок значительно превышает срок годности, установленный для радиофармацевтических препаратов  $^{201}\text{TlCl}$ , равный 8 дням. Проверка препарата на загрязнение  $\text{Mo}$ ,  $\text{Pb}$  и  $\text{P}$  показала, что количество этих примесей не превышало 1 мкг/мл, что было близко к уровню чувствительности применявшихся методов анализа. Примерно такие же концентрации этих загрязнений были найдены в исходном 1,8 % растворе  $\text{NaCl}$ , приготовленном из реактива квалификации ЧДА и бидистиллированной  $\text{H}_2\text{O}$ . Эти результаты говорят о высокой химической чистоте препарата радиоталлия, приготовленного по описанной методике.

## 2. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ РАДИОТАЛЛИЯ ИЗ ОБЛУЧЕННОГО СВИНЦА

### Экспериментальная часть

Исходными материалами служили металлический  $\text{Pb}$  марки ЧДА, из которого готовили мишени для облучения протонами с энергией 100 и 680 МэВ, и кристаллический порошок  $\text{PbF}_2$  марки ХЧ, 8

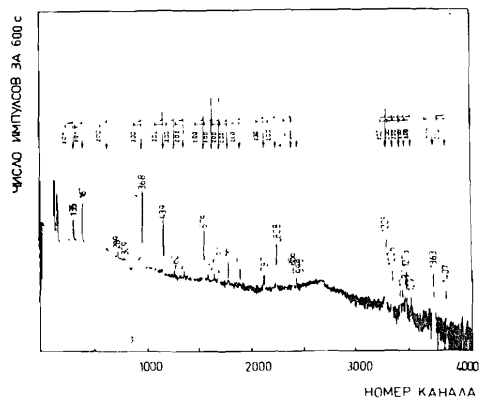


Рис. 5. Гамма-спектр препарата  $\text{Tl}$ , выделенного из  $\text{Pb}$ , облученного протонами с  $E_p = 680$  МэВ, через 60 ч после конца облучения, и измеренного через 5 ч после выделения.

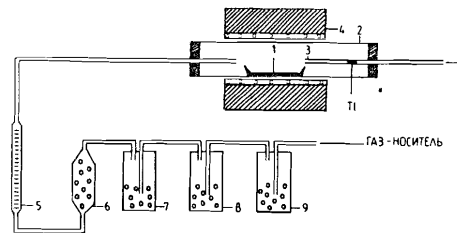


Рис. 6. Схема установки для высокотемпературной возгонки  $\text{Tl}$  из расплава  $\text{Pb}$ : 1 — кварцевая лодочка с  $\text{Pb}$ , 2 — кварцевая трубка, 3 — термохроматографическая колонка (ТХК), 4 — печь, 5 — ротаметр, 6-9 — ловушки с пирогаллолом,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Si}$ -гелем и активированным углем.

используемый как фторирующий агент. Установка, на которой проводились исследования, показана на рис. 6. Облученный  $\text{Pb}$  под слоем мелкодисперсного  $\text{PbF}_2$  плавил в кварцевой лодочке 1, помещенной в предварительно нагретую до необходимой температуры кварцевую трубку 2. Через нее пропускали инертный газ-носитель со скоростью  $\sim 100$   $\text{см}^3/\text{мин}$ , очищенный от влаги и кислорода с помощью ловушек 6-9. Газообразные продукты, выделяющиеся из расплава свинца, поступали в кварцевую трубку 3 с диаметром 3 мм и длиной 300 мм, имеющую отрицательный температурный градиент и служащую в качестве термохроматографической колонки (ТХК). Распределение осажденных на отдельных участках ТХК радиоактивных продуктов определяли гамма-спектрометрическим методом  $^{60}\text{Co}$ . Была проведена серия экспериментов с целью исследования улетучивания ультрамикроколичеств  $\text{Tl}$  из расплава  $\text{Pb}$  в зависимости от различных параметров: температуры и времени возгонки, количества  $\text{PbF}_2$ , массы и геометрических размеров жидкого свинца. В нескольких опытах изучалось выделение радиоталлия при использовании в качестве хлорирующего и фторирующего агентов добавок  $\text{PbCl}_2$  и  $\text{NaF}$ , а также азота и воздуха вместо гелия.

### Результаты и их обсуждение

В работе  $^{17}$  сообщалось о выделении радиоталлия из свинца в динамическом вакууме при использовании в качестве газа-реактанта паров  $\text{HF}$ . В настоящей работе решалась другая задача — поиск условий, при которых радиоталлий извлекался бы из расплавленного металлического  $\text{Pb}$  инертным газом (гелием или азотом), протекающим при нормальном давлении над поверхностью металла. Очевидно, что при таких условиях облегчается организация обработки высокоактивной мишени. Предварительные эксперименты показали, что применительно к граммowym количествам облученного  $\text{Pb}$  задачу нельзя решить только за счет испарения  $\text{Tl}$  в элементарной форме. Ранее было успешно осуществлено высокотемпературное выделение радиоталлия в атмосфере азота из нескольких сот граммов  $\text{PbF}_2$ , облученного протонами высоких энергий  $^{8}$ . Спалогенный  $\text{Tl}$  переходил в газовую фазу при  $645^\circ\text{C}$  в форме  $\text{TlF}$  и сорбировался при  $\sim 300^\circ\text{C}$  на стенках кварцевой ТХК. Однако фторид свинца не совсем

удобен в качестве материала мишени при облучении его интенсивными пучками протонов, которые требуются для производственных целей. Поэтому было решено использовать  $PbF_2$  только как фторирующий агент, с которым, по нашим предположениям, радиоталлий должен реагировать с образованием  $TlF$  на границе раздела фаз: расплавленный металл — твердая соль. Галлоидирование микропримесей добавками твердых солей — известный процесс, он используется в аналитической практике <sup>/18/</sup>, но в препаративной радиохимии он ранее не применялся. Опыты, поставленные с образцами  $Pb$ , облученного протонами с энергией 100 и 680 МэВ, подтвердили правильность сделанного предположения об эффективном воздействии фторирующих добавок на поведение ультрамикрочастиц  $Tl$  при высокой температуре.

Результаты, полученные при исследовании улетучивания  $Tl$  в зависимости от условий эксперимента, представлены на рис. 7а, б, в, г, д. Точки на кривых показывают средние значения  $\pm 3-6\%$  определенных с максимальными отклонениями. Видно, что выделение  $Tl$  из расплава  $Pb$  увеличивается в ростом температуры, времени возгонки, количества добавленного  $PbF_2$  и уменьшается с увеличением массы свинца. Рис. 8 показывает, что испарение  $Tl$  зависит не только от общего количества, но и от геометрических размеров расплавленного металла: чем толще слой при сохранении одной и той же поверхности, тем меньше  $Tl$  переходит из расплава в газовую фазу за одно и то же время. Это согласуется с нашим предположением о фторировании  $Tl$  на границе раздела фаз. Сравнение результатов, представленных на рис. 7а и д, показывает одинаковое поведение  $Tl$  в атмосфере инертных газов и заметное замедление улетучивания его в воздухе, что может быть вызвано образованием  $PbO$  или двойной системы  $PbO-PbF_2$ , в которой ранее уже отмечалось ухудшение условий для улетучивания таллия <sup>/8/</sup>.

Полученные результаты показали, что эффективное испарение  $Tl$  из расплавленного  $Pb$  происходило при  $700-750^\circ C$  с использованием в качестве фторирующего агента не только  $PbF_2$  ( $T_{пл.} = 822^\circ C$ ), но и добавок  $NaF$  ( $T_{пл.} = 996^\circ C$ ). Количественное испарение  $Tl$  было получено также в системе  $Pb-PbCl_2$  (рис. 7а,б). Однако при этом какая-то часть  $PbCl_2$  из-за более высокой упругости паров, чем у  $PbF_2$ , выносится током газа из высокотемпературной зоны и загрязняет ТХК, включая зону адсорбции  $Tl$ .

Исходя из известных общих представлений, можно полагать, что процесс, приводящий к улетучиванию ультрамикрочастиц  $Tl$  из расплава  $Pb$ , объединяет несколько отдельных процессов, в том числе такие, как диффузия атомов  $Tl$  в жидком  $Pb$ , реакции на поверхности и испарение продуктов с поверхности раздела фаз. Результаты, полученные при исследовании улетучивания  $Tl$  в различных газах-носителях ( $He$ ,  $N_2$ , воздух), а также в зависимости от массы и высоты слоя расплава  $Pb$  дают основание считать эти процес-

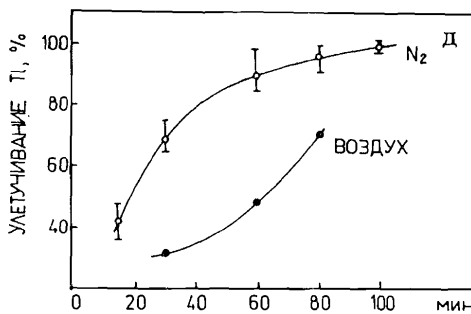
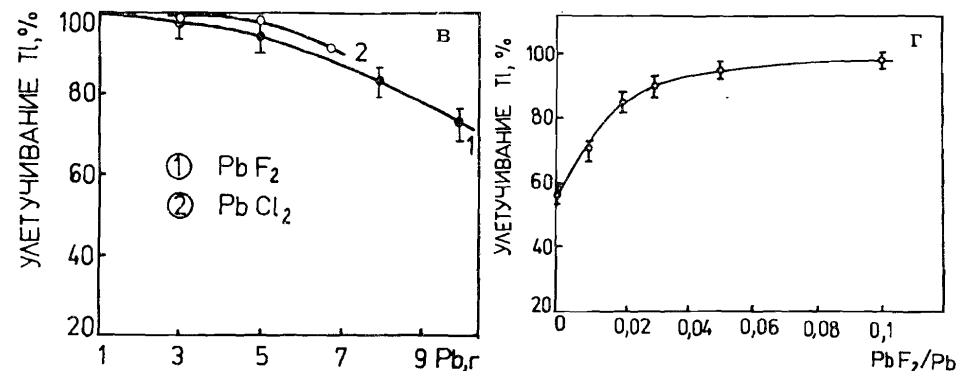
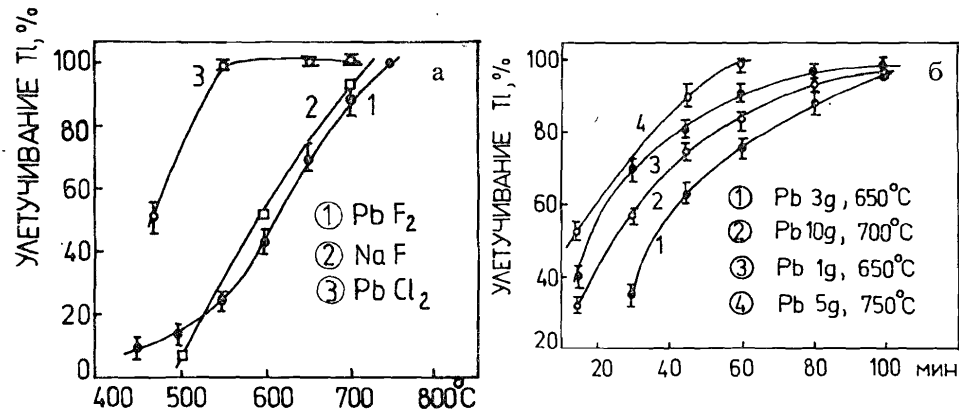


Рис. 7. Зависимость улетучивания  $Tl$  из расплава  $Pb$  в зависимости от температуры (а), времени возгонки (б), количества  $Pb$  (в) и  $PbF_2$  (г), газа-носителя (д): а) 1 — 5 г  $Pb + PbF_2$ , 2 — 3 г  $Pb + NaF$ , 3 — 3 г  $Pb + PbCl_2$ ,  $PbF_2(NaF, PbCl_2):Pb=0,1$ ; время возгонки 60 мин, газ-носитель — гелий; б) 1 — 3 г  $Pb$ ,  $650^\circ C$ ; 2 — 10 г  $Pb$ ,  $700^\circ C$ ; 3 — 1 г  $Pb$ ,  $650^\circ C$ ; 4 — 5 г  $Pb$ ,  $750^\circ C$ ;  $PbF_2:Pb = 0,1$ ; в) 1 —  $Pb + PbF_2$ ,  $700^\circ C$ ; 2 —  $Pb + PbCl_2$ ,  $650^\circ C$ ;  $PbF_2(PbCl_2):Pb = 0,1$ , время возгонки 60 мин; г) 3 г  $Pb$ ,  $700^\circ C$ , время возгонки 60 мин; д) 3 г  $Pb$ ,  $700^\circ C$ ;  $PbF_2:Pb = 0,1$ .

Рис. 8. Улегучивание Тl из расплава Рb в зависимости от высоты слоя: 700°C, время возгонки 60 мин, диаметр кварцевого тигля 8 мм.

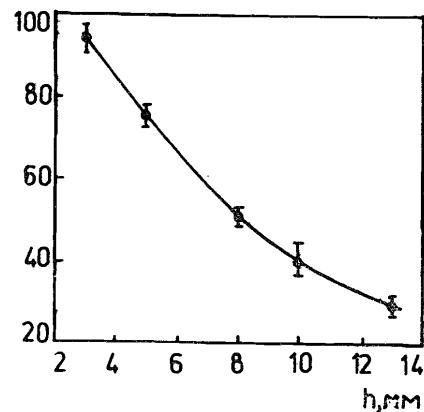
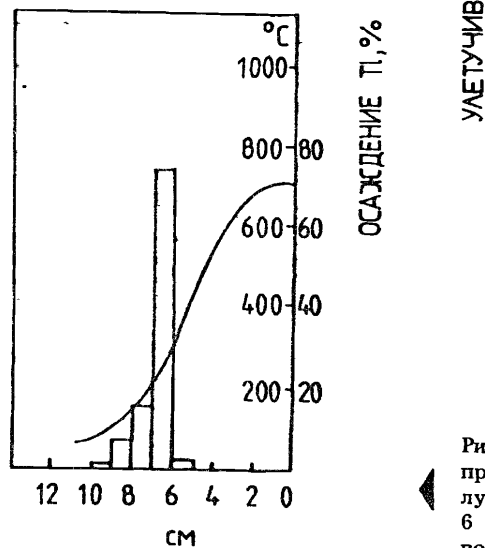


Рис. 9. Распределение Тl по длине ТХК при улегучивании из расплава Рb, облученного протонами с  $E_p = 680$  МэВ: 6 г Рb;  $PbF_2: Pb = 0,1$ ; 700°C, время возгонки 90 мин.

сы определяющими. Относительно диффузии атомов Тl как примесных атомов в свинце известна их аномально высокая диффузионная подвижность <sup>19/</sup>, поэтому можно предположить, что перенос Тl к поверхности расплава будет быстрым процессом.

Осаждение Тl из газовой фазы на стенках ТХК происходило при заданном градиенте температуры в относительно узкой зоне с полушириной ~1 см и максимумом при ~240°C (рис. 9). Гамма-спектрометрический анализ показал отсутствие в этой зоне примесей других радионуклидов.

Полученные результаты показывают возможность эффективного использования добавок  $PbF_2$  или NaF для фторирования Тl и выделения его ультрамикроколичеств из облученного Рb при 700 — 750°C с последующей газотермохроматографической очисткой и концентрированием. На рис. 10 приведена схема метода выделения Тl из Рb, основанного на этих данных. Надо отметить, что масса мишени будет зависеть от условий облучения: при  $E_p \leq 100$  МэВ она не будет превышать 10 г свинца <sup>6/</sup>, а при  $E_p = 680$  МэВ может быть на порядок больше. Количество свинца не вносит принципиальных изменений в методику выделения Тl, оно определяет лишь геометрические размеры высокотемпературной части установки и тигля для плавления Рb.

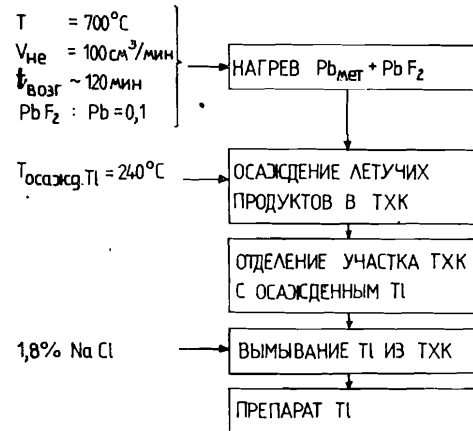


Рис. 10. Схема выделения радиоталлия из облученных мишеней Рb методом газовой термохроматографии.

При переработке мишеней массой около 10 г с добавкой 1 г  $PbF_2$  практически весь радиоталлий за 1,5 — 2 часа выносился током инертного газа (~100 см<sup>3</sup>/мин) из высокотемпературной зоны в ТХК. В кварцевой ТХК Тl сорбировался в температурной зоне (240 ± 20)°C и затем полностью смывался со стенок трубки раствором 1,8 % NaCl. Загрязнение этого раствора Рb было ≤ 1 мкг/мл. Радиоталлий был радионуклидно чистым и имел высокую радиохимическую чистоту — содержание Тl (I) ≥ 99 %.

Газотермохроматографический метод получения радиоталлия из облученного протонами свинца с использованием твердых фторидов в качестве фторирующего агента и инертных газов для переноса ТlF в ТХК сам по себе относительно сложнее жидкостной методики с применением АМФ-сорбента с точки зрения оборудования рабочего места за биологической защитой. Но при соответствующем техническом решении он представляется в эксплуатации более удобным, особенно при использовании мишеней большой массы. Прежде всего это связано с локализацией основной части радиоактивных продуктов (в ходе всего процесса) в Рb и  $PbF_2$  и, следовательно, с меньшей опасностью случайных загрязнений лаборатории.

Газотермохроматографический метод получения радиоталлия из облученного протонами свинца с использованием твердых фторидов в качестве фторирующего агента и инертных газов для переноса ТlF в ТХК сам по себе относительно сложнее жидкостной методики с применением АМФ-сорбента с точки зрения оборудования рабочего места за биологической защитой. Но при соответствующем техническом решении он представляется в эксплуатации более удобным, особенно при использовании мишеней большой массы. Прежде всего это связано с локализацией основной части радиоактивных продуктов (в ходе всего процесса) в Рb и  $PbF_2$  и, следовательно, с меньшей опасностью случайных загрязнений лаборатории.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований получены новые сведения об адсорбции ультрамикроколичеств Тl из азотнокислых растворов свинца 12-молибдофосфатом аммония, фиксированным в матрице из пористого тефлона (АМФ-сорбентом). Показано, что происходит полное разделение Тl и Рb в процессе адсорбции. Изучены процессы вымывания Тl из АМФ-сорбента и найдено, что наиболее эффективный путь — растворение АМФ в концентрированном водном растворе аммиака. Дальнейшая очистка и концентрирование таллия из аммиачного раствора легко достигается катионообменной хроматографией на ионитах типа "Дауэкс-50" или КУ-2.

При исследовании поведения ультрамикроколичеств Тl в расплаве Рb экспериментально показана возможность количественного выделения радиоталлия в форме ТlF в газовую фазу при использо-

вании в качестве фторирующих агентов твердых солей  $PbF_2$  или  $NaF$ , покрывающих поверхность расплава. Радиоталлий выносятся в токе  $He$  или  $N_2$  из зоны испарения в термохроматографическую колонку, где он образует ограниченную адсорбционную зону с максимумом при  $\sim 240^\circ C$ .

Показано, что радиоталлий, выделенный, очищенный и сконцентрированный жидкостным и газовым методами, характеризуется радионуклидной, радиохимической и химической чистотой, предъявляемой ядерной медициной к препаратам  $^{201}TlCl$ . Оба метода обеспечивают химический выход  $\sim 95\%$  и требуют для проведения каждого из них около двух часов.

В заключение авторы выражают благодарность персоналу ускорителя ЛУ-100 (ИФВЭ, Протвино) и фазотрона ОИЯИ за проведение облучений, Л.Н.Москвину за предоставление сорбента АМФ, В.И.Соболеву, А.Реш за помощь в работе, В.Б.Бруданину, А.Ф.Новгородову за обеспечение работы измерительного центра.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Malinin A.B. et al. — *Int. J. Appl. Radiat. Isotop.*, 1984, v.35, No.1, p.685.
2. Lagunas-Solar M.C. — *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 1983, v.NS-30, No.2, p.1805.
3. *Cyclotron Facilities with Radionuclide Production Programmes in Member States*, IAEA, Jan., 1983, Vienna.
4. Adilbish M. et al. — *Radiochem. Radioanalyt. Lett.*, 1980, v.45, No.3, p.227.
5. Lagunas-Solar M.C., Little F.E., Jungerman J.A. — *Int. J. Appl. Radiat. Isotop.*, 1981, v.32, No.11, p.817.
6. Зайцева Н.Г., Ковалев А.С., Кнотек О. и др. Препринт ОИЯИ, Р6-86-254, Дубна, 1985.
7. Зайцева Н.Г., Кнотек О., Ким Сен Хан и др. Препринт ОИЯИ, Р6-86-804, Дубна, 1985.
8. Вандлик Я., Вандлик Я., и др. — *Радиохимия*, 1973, т.15, №6, с.831.
9. Баяр Б., Зайцева Н.Г., Новгородов А.Ф. — *Радиохимия*, 1974, т.16, №6, с.901.
10. Пушкарев В.В., Никифоров А.С. Сорбция радионуклидов солями гетерополикислот. М.: Энергоатомиздат, 1982, с.27.
11. Москвин Л.Н., Мельников В.А. — *Радиохимия*, 1974, т.16, №1, с.53.
12. Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Практическое руководство по аналитической химии редких элементов. М.: Химия, 1966, с.29.
13. Бусев А.И. Аналитическая химия молибдена. М.: АН СССР, 1962, с.107.
14. Чупахин М.С. и др. — В кн.: *Методы анализа чистых реактивов*. М.: Химия, 1984, с.84.
15. Федоров А.А., Черняховская Ф.В., Вернидуб А.С. Аналитическая химия фосфора. М.: Наука, 1984, с.46.
16. Dutta Roy S., Sankar Das M. — *Analytica Chimica Acta*, 1970, v.51, No.3, p.509.
17. Новгородов А.Ф. и др. Препринт ОИЯИ, Р6-86-379, Дубна, 1986.
18. Золотарева Н.И., Кузяков Ю.А., Хлыстова А.Д., Чернова Н.А. — *ЖАХ*, 1986, т.41, №5, с.805.
19. Брик В.Б. Диффузия и фазовые превращения в металлах и сплавах. Киев: Наукова думка, 1985, с. 62.

Рукопись поступила в издательский отдел  
14 ноября 1986 года.

Дептула Ч. и др.

Р6-86-745

Выделение радиоталлия из облученного протонами свинца методами сорбции из растворов на 12-молибдофосфате аммония и газовой термохроматографии

Рассматриваются методы выделения радиоталлия из свинца, облученного протонами, позволяющие получать с высоким выходом и хорошей радионуклидной, радиохимической и химической чистотой препараты радиоталлия для ядерной медицины. Методы основаны на результатах исследования поведения ультрамикрочастиц таллия в ионообменных процессах на неорганических сорбентах и катионитах, а также в высокотемпературных газотермохроматографических процессах.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1986

Перевод О.С.Виноградовой

Deptula Ch. et al.

Р6-86-745

Separation of Radiothallium from the Proton Irradiated Lead by the Methods of Sorption and Gas-Thermochromatography

The methods of separation of radiothallium from proton irradiated lead which permit to obtain with a high yield and good radionuclidic and radiochemical purity thallium-201 specimens for nuclear medicine are considered. They are based on the results of the study of ultramicroamounts behaviour of thallium in ion-exchange processes on the inorganic sorbents and cationites, and also in the high-temperature gas-thermochromatographic processes.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1986