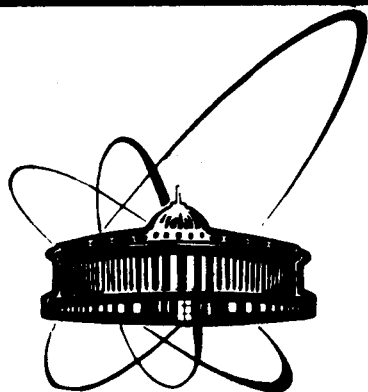


89-354



e
f

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

Д 358

Р6-89-354

Ч.Дептула, Н.Г.Зайцева, С.Миколаевский,
В.А.Халкин

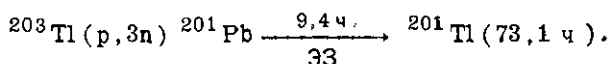
СОРБЦИОННЫЙ ВАРИАНТ ВЫДЕЛЕНИЯ
ТАЛЛИЯ-201 ИЗ ОБЛУЧЕННОГО ПРОТОНАМИ
ТАЛЛИЯ

Направлено в журнал "Isotopenpraxis"

1989

ВВЕДЕНИЕ

Производство необходимого в кардиодиагностике таллия- ^{201}Tl ^{1/} основывается в настоящее время преимущественно на ядерной реакции ускоренных протонов с высокообогащенным таллием- ^{203}Tl ^{2/}:



Методически вначале выделяют из мишени радионуклиды свинца и очищают их от загрязнений таллия за минимальное после конца облучения время, определяемое технологическими возможностями. Далее через 30-35 часов проводят выделение и концентрирование радиоталлия, накопившегося в результате распада свинца- ^{201}Pb . Для выполнения этих двух основных операций обычно используют в различных сочетаниях методы соосаждения^{3-7/}, экстракции^{8,9/}, ионообменной хроматографии^{5-7,10,11/}. Ни в одной из работ с использованием хроматографии не применяли хорошо известный, селективный по отношению к одновалентному таллию в сильнокислых растворах сорбент-12-молибдофосфат аммония /АМФ/ - $(\text{NH}_4)_3 \text{PMo}_{12} \text{O}_{40} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ^{12/}. Это, очевидно, связано с трудностями, возникающими при отфильтровывании мелкодисперсного порошка гетерополисоли или при изготовлении на ее основе ионобменных колонок. Однако эти трудности легко преодолимы, если для заполнения колонок взять АМФ, фиксированный в матрице пористого тефлона. Такой сорбент был разработан Москвиным Л.Н. с сотрудниками^{13/}.

Наш опыт использования АМФ-сорбента для одностадийного выделения и очистки радиоталлия из облученного протонами свинца^{14/} позволил сделать заключение, что не менее успешным может быть применение АМФ-сорбента в процессе получения таллия- ^{201}Tl из мишени таллия- ^{203}Tl как на стадии очистки препарата радиосвинца от примесей стабильного таллия, так и на стадии разделения радиогенного таллия- ^{201}Tl и свинца- ^{201}Pb . При такой организации процесса адсорбция одновалентного таллия на АМФ заменяет экстракцию трехвалентного таллия органическими реагентами^{3,7,9/}, что, на наш взгляд, делает методику по ряду параметров более эффективной, чем те, о которых имеются сведения в литературе, см., например, ^{3,5,10/}.

В настоящей работе представлены результаты исследований, позволившие предложить модифицированную методику выделения ^{201}Tl из облученных мишеней таллия. В основу было положено отделение ультрамикрочастиц свинца от макроколичеств таллия путем соосаждения ^{201}Pb с сульфатом свинца и проведение последующего разделения ^{201}Pb и накопившегося при его распаде ^{201}Tl сорбцией таллия на 12-молибдофосфате аммония.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выделение свинца из мишени таллия. Исследования проведены с использованием природного металлического таллия, облученного протонами с энергией 660 МэВ на фазотроне ОИЯИ или с энергией 65 МэВ на линейном ускорителе протонов ЛУ-100 в ИФВЭ /Серпухов/. После облучения мишени содержали все относительно долгоживущие ($T_{1/2} \geq 9$ ч) нейтронодефицитные изотопы свинца $^{200}, ^{201}, ^{203}\text{Pb}$. Масса таллия в каждом эксперименте составляла ~3 г. Мишень растворяли при $90 \pm 10^\circ\text{C}$ в 50 мл 5 моль \cdot л $^{-1}$ H_2SO_4 . К сернокислому раствору таллия добавляли при энергичном перемешивании от 1 до 20 мл 0,06 моль \cdot л $^{-1}$ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и выпавший осадок сульфата свинца отфильтровывали через стеклянный фильтр N3 или центрифугировали. Осадок отмывали от содержащего таллий исходного раствора водно-спиртовым раствором /1:1/ 2,5 моль \cdot л $^{-1}$ H_2SO_4 и спиртом.

Относительные количества радиоактивного свинца, захваченного осадками при различных условиях осаждения, определяли гамма-спектрометрически по интенсивности гамма-линий с энергиями 147 кэВ (^{200}Pb), 331 кэВ (^{201}Pb), 279 кэВ (^{203}Pb) в аликвотных частях растворов до осаждения и в фильтрах.

Очистка препарата радиосвинца от таллия. Осадки PbSO_4 обычно содержали до ~1 мг таллия, захваченного в результате окклюзии и, вероятно, неизоморфной сокристаллизации. Для удаления этих загрязнений сульфат свинца растворяли при 70°C в 20-30 мл 4 моль \cdot л $^{-1}$ HNO_3 . К раствору добавляли 1-2 мл 1 моль \cdot л $^{-1}$ Na_2SO_3 для стабилизации таллия в одновалентном состоянии. Таллий удаляли из раствора фильтрацией через колонку /высота - 60 мм, диаметр - 3 мм/ с 0,5 г АМФ-сорбента со скоростью 2-3 мл \cdot мин $^{-1}$. Содержание АМФ в сорбенте составляло 9,5%. Степень очистки определяли радиометрически с использованием растворов, содержащих около 1 мг таллия, меченного радионуклидами $^{200}, ^{201}, ^{202}\text{Tl}$.

Выделение радиогенного таллия из азотнокислого раствора. Накопление радиоталлия в результате распада изотопов свинца происходило в растворах 4 моль \cdot л $^{-1}$ HNO_3 . Стан-

дартное время накопления в экспериментах было 32 ± 2 часа. В конце этого периода к раствору добавляли 1-2 мл 1 моль. \cdot л $^{-1}$ Na_2SO_3 . Выделение радиоталлия из раствора и отделение его от свинца проводили на второй колонке с АМФ-сорбентом /0,5 г/ при фильтрации со скоростью 2-3 мл. \cdot мин $^{-1}$. Далее колонку промывали 1 моль. \cdot л $^{-1}$ HNO_3 для удаления следов свинца и водой для удаления азотной кислоты. Полноту выделения определяли гамма-спектрометрически по активности радиоталлия в растворах до и после фильтрации.

Очистка и концентрирование радиоталлия. Из колонки с АМФ-сорбентом радиоталлий вымывали концентрированным /25%/ раствором аммиака. Аммиачный раствор фильтровали со скоростью 1 мл. \cdot мин $^{-1}$ через колонку /высота - 50 мм, диаметр - 3 мм/, заполненную катионообменной смолой Дауэкс 50X4 /100-200 меш., NH_4^+ -форма/, на которой удерживался Tl^{1+} . При этом происходила очистка от фосфат- и молибдат-ионов, образующихся при разрушении АМФ в щелочной среде в процессе элюирования таллия аммиаком. Колонку отмывали от аммиачного раствора водой, несколькими миллилитрами 0,09% NaCl и затем вымывали радиоталлий 10 мл 1,8% NaCl , при этом таллий вымывался полностью в первых 5-6 мл раствора. Содержание примесей фосфора, молибдена, свинца и стабильного таллия в элюате определяли хорошо известными колориметрическими методами /15-17/.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для отделения радиосвинца от макроколичеств таллия мы осаждали микроэлемент с изотопным носителем. Произведение растворимости PbSO_4 , равное $1,6 \cdot 10^{-8}$ /18/, позволяет полностью перевести свинец из 5 моль. \cdot л $^{-1}$ H_2SO_4 раствора, содержащего ≥ 60 мг. \cdot мл $^{-1}$ таллия, в осадок. Полнота соосаждения радиосвинца с изотопным носителем из 50 мл 5 моль. \cdot л $^{-1}$ H_2SO_4 не зависела ни от времени перемешивания суспензии, ни от количества Pb^{2+} /см. таблицу/.

Касаясь поведения таллия, следует сказать, что если исходить только из величины произведения растворимости Tl_2SO_4 , равной $4 \cdot 10^{-3}$ /18/, то в этих условиях следовало ожидать частичного осаждения сульфата Tl^{1+} . Но этого не наблюдалось, по-видимому, из-за образования сульфатного комплекса $[\text{Tl}(\text{SO}_4)_2]^-$ /термодинамическая константа стабильности $K_1^0 = 15,7$ л. \cdot моль $^{-1}$ /19/, удерживающего таллий в растворе. Количество примеси таллия в относительно больших осадках сульфата свинца /~ до 200 мг/ не превышало 1 мг.

Соосаждение радиосвинца с $PbSO_4$ / 50 мл 5 моль·л⁻¹ H_2SO_4 ;
60 мг·мл⁻¹ Tl /

№ П/П	$Pb(NO_3)_2$ (мг)	Время контак- та осадка с раст- вором (мин)	Относительная радиоактивность						Средний выход со- осаждения радиосвин- ца, %
			перед осаждением			после осаждения			
			200 $\rho\beta$ $E\gamma=147$ кэВ	201 $\rho\beta$ $E\gamma=331$ кэВ	203 $\rho\beta$ $E\gamma=279$ кэВ	200 $\rho\beta$ $E\gamma=147$ кэВ	201 $\rho\beta$ $E\gamma=331$ кэВ	203 $\rho\beta$ $E\gamma=279$ кэВ	
1	20	30	51675	21500	39540	< 100	< 100	< 100	> 99,7
2	60	30	44335	19240	35580	< 100	< 100	< 100	> 99,7
3	100	30	46620	19365	37370	< 100	< 100	< 100	> 99,7
4	200	30	47380	19360	40690	< 100	< 100	< 100	> 99,7
5	100	0,5	36350	14435	32150	< 100	< 100	< 100	> 99,7
6	100	5	59885	22780	50490	< 100	< 100	< 100	> 99,7
7	100	10	37540	14000	32600	< 100	< 100	< 100	> 99,7

Свежевыпавший осадок $PbSO_4$ легко растворяется в $4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ HNO_3 благодаря двум факторам: исчезающе малым концентрациям $(SO_4)^{2-}$ -ионов в этих условиях ^{/20/} и образованию нитратных комплексов свинца ^{/21/}. Объем азотнокислого раствора не является строго лимитирующим фактором при отделении от свинца загрязнений таллия на АМФ-сорбенте, поскольку динамический коэффициент распределения Tl^{1+} в этих условиях имеет величину порядка 10^4 ^{/14/}. Поэтому катион полностью сорбируется из нескольких десятков миллилитров раствора на $0,5 \text{ г}$ АМФ-сорбента, содержащегося в колонке.

В первых сериях экспериментов было обнаружено, что азотнокислые растворы после АМФ-колонки содержали до 20-40% таллия от первоначально захваченных сульфатом свинца его примесных количеств. Единственным объяснением проскока таллия могло быть присутствие в растворе Tl^{3+} , не сорбирующегося на АМФ ^{/12/}. Действительно, после добавления к азотнокислому раствору восстановителя $/Na_2SO_3$ или $NH_2OH \cdot HCl$ / не сорбирующаяся на АМФ форма таллия исчезла. Содержание таллия в фильтрате было менее $1 \text{ мкг} \cdot \text{мл}^{-1}$. Частичная стабилизация элемента в трехвалентном состоянии наблюдалась и для радиогенного таллия, образующегося при распаде радионуклидов свинца в азотнокислом растворе. И в этом случае добавление восстановителя приводило к полной адсорбции ультрамикрочастиц таллия гетерополисомью.

Прочная адсорбция Tl^{1+} на колонке с АМФ создает определенные трудности при дальнейшем переводе радионуклида в раствор и получении препарата заданного химического состава. Наиболее оптимальный путь их преодоления, как было найдено ранее, это растворение АМФ в концентрированных растворах гидрата аммония ^{/14/}. Последующая сорбция таллия из аммиачного раствора на сульфокатионитах типа Дауэкс 50 с коэффициентами распределения $K_D \sim 10^3$ позволяет легко очистить его от загрязнений фосфат- и молибдат-ионами. С катионита Tl^{1+} отмывается раствором $1,8\% NaCl /K_D \sim 50/$, в первых 5-6 мл раствора содержится практически весь радиоталлий, ранее адсорбированный на ионообменной смоле.

Препарат, как показал анализ гамма-спектров, не содержит других радионуклидов, кроме таллия, в том числе и в тех случаях, когда выделение проводили из сложной смеси спалогенных элементов, образующихся при облучении мишени протонами с энергией 660 МэВ. Содержание примесей стабильных элементов было ниже пределов их обнаружения методами колориметрического анализа: Pb , Mo и $P < 1 \text{ мкг} \cdot \text{мл}^{-1}$. Содержание стабильного Tl не превышало $0,6-2,0 \text{ мкг} \cdot \text{мл}^{-1}$.

Контрольными опытами было показано, что таллий находится в изотоническом растворе только в одной форме Tl^{1+} , о чем свидетельствует полная адсорбция элемента на АМФ-сорбенте.

Благодаря построению процесса выделения Тl на основе сорбции высокоэффективными сорбентами, практически исключая потери свинца и таллия на всех стадиях извлечения элементов из раствора, химический выход радиоталлия был равен 98%.

Весь процесс выделения радиоталлия состоит из простых, быстро осуществляемых за биологической защитой операций. Затраты

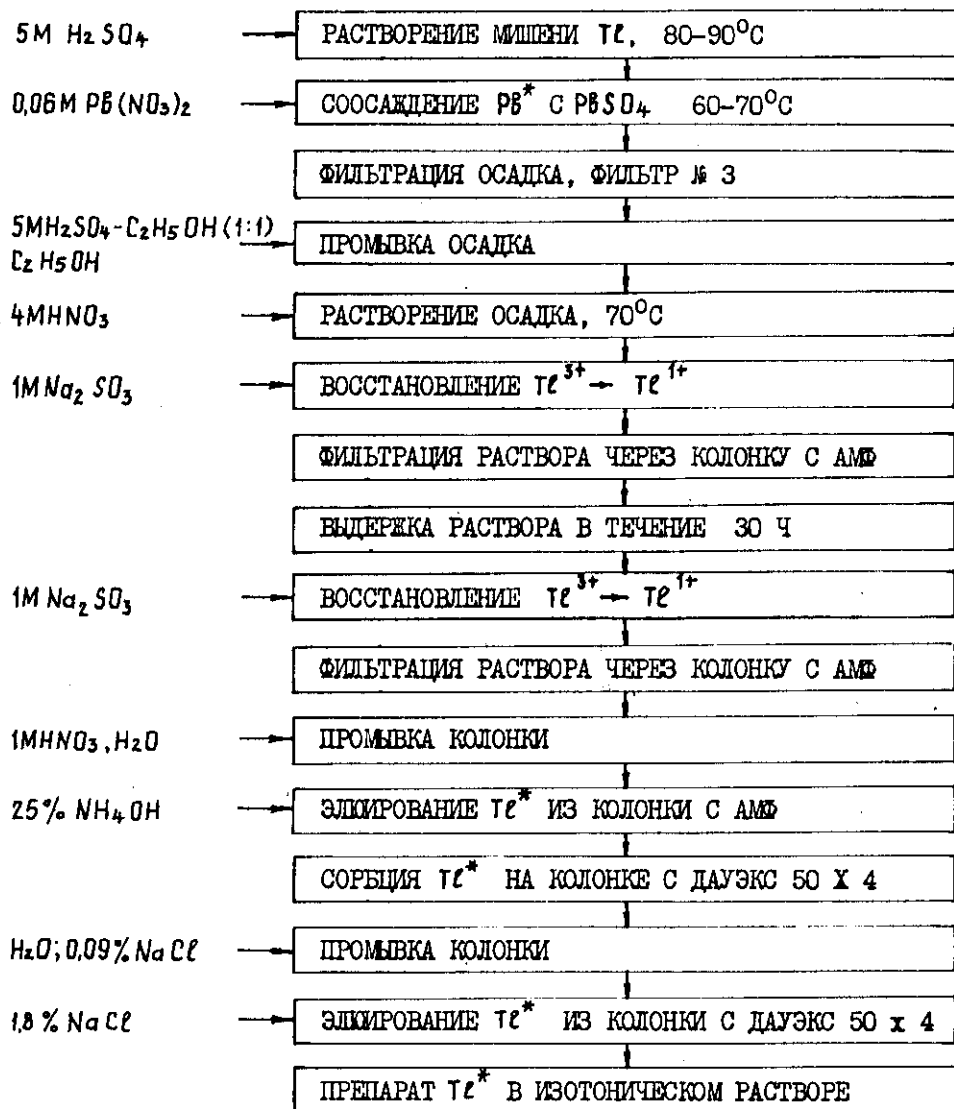


Схема выделения таллия-201 из облученных протонами мишеней таллия.

времени на первом этапе, от растворения мишени до получения чистого от примесей стабильного таллия азотнокислого раствора радиоактивного свинца, составляют менее 1,5 часов, а общая продолжительность всех химических операций до заключительного этапа получения препарата радиоталлия равна 2,5-3 часам. Рекомендуемая схема переработки таллиевой мишени приведена на рисунке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан новый вариант метода радиохимического выделения ^{201}Tl из облученных протонами мишеней металлического таллия, основанный на отделении ^{201}Pb с осадком PbSO_4 и последующем разделении ^{201}Pb и ^{201}Tl на колонке, содержащей 12-молибдофосфат аммония в матрице из пористого тефлона /АМФ-сорбент/. Химический выход радиоталлия - 98%, продолжительность химических операций - 2,5-3 ч; радионуклидная, радиохимическая и химическая чистота отвечают требованиям ядерной медицины. Метод прост в аппаратном оформлении для проведения технологических операций за биологической защитой. Он применим для переработки мишеней как металлического таллия, так и Tl_2O_3 , обычно используемых для производства ^{201}Tl .

В заключение авторы выражают благодарность В.И.Соболеву за помощь в работе и персоналу ускорителей ЛУ-100 и фазотрона за проведение облучений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Thallium-201 Myocardial Imaging. Eds. Ritchie J.L. et al. Raven Press, N.Y., 1978.
2. Cyclotron Facilities with Radionuclide Production Programmes in Member States. IAEA, Jan, 1983, Vienna.
3. Malinin A.B. et al. - Int. J. Appl. Rad. Isotopes, 1984, 35, p.685.
4. Qaim S.M., Weinreich R., Ollig H. - Int. J. Appl. Rad. Isotopes, 1979, 30, p.85.
5. Bonardi M. - Radiochem.Radioanal.Lett., 1980, 42, p.35.
6. Lagunas-Solar M.C., Little F.E., Goodart Ch.D. - Int. J. Appl. Rad. Isotopes, 1982, 33, p.1439.
7. Adilbish M. et al. - Radiochem.Radioanal.Lett., 1980, 45, p.227.
8. Sodd V.J., Scholz K.L., Blue J.W. - J.Radioanal.Chem., 1982, 68, p.277.

9. Kozlova M.D. et al. - Appl. Rad. Isotopes, 1987, 38, p.1090.
10. Ledowitz E. et al. - J.Nucl.Med., 1975, 16, p.151.
11. Ramamoorthy N., Watson I.A. - Radiochem.Radioanal.Lett., 1979, 39, p.309.
12. Пушкарев В.В., Никифоров А.С. - Сорбция радионуклидов солями гетерополикислот. М.: Энергоатомиздат, 1982, с.27.
13. Москвин Л.Н., Мельников В.А. - Радиохимия, 1974, 16, с.53.
14. Zaitseva N.G. et al. - J.Radioanal.Nucl.Chem.,Articles, 1988, 121, p.307.
15. Федоров А.А., Черняховская Ф.В., Вернидуб А.С. - Аналитическая химия фосфора. М.: Наука, 1974, с.46.
16. Бусев А.И. - Аналитическая химия молибдена. М.: АН СССР, 1962, с.107.
17. Сэндел Е. - Колориметрические методы определения следов металлов. М.: Мир, 1964, с.505, 746.
18. Свойства неорганических соединений. Справочник. Л.: Химия, 1983, с.361.
19. Rösch F. et al. - Isotopenpraxis, 1988, 24, p.386.
20. Daniele P.G., Rigano C.R., Sammitano S. - Talanta, 1983, 30, p.81.
21. Hugel R. - Bull.Soc.Chim.France, 1965, No.7, p.217.

Рукопись поступила в издательский отдел
19 мая 1989 года.