

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-3-148-152>

УДК 669.28; 631.432.33

ВЫБОР ВЫЩЕЛАЧИВАЮЩЕЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА-98 ИЗ ОТРАБОТАННЫХ $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ – ГЕЛЬ-ГЕНЕРАТОРОВ

Д. С. Сайранбаев^{1*}, А. Н. Гурин¹, Е. Т. Чакрова¹, З. В. Медведева¹, П. Рисс²,
М. Т. Айткулов¹, А. В. Кулаков¹, В. А. Захаров¹, Ж. Т. Бугыбай¹

¹ Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан

² Майнцский университет имени Иоганна Гутенберга, Майнц, Германия

*E-mail для контактов: d.sairanbayev@inp.kz

Производство радиофармпрепарата «Натрия пертехнетат $^{99\text{m}}\text{Tc}$, раствор для инъекций» из транспортируемого генератора $^{99\text{m}}\text{Tc}$ – это сложный многостадийный процесс, который включает в себя сбор и утилизацию радиоактивных отходов, образующихся на различных технологических стадиях производства, а также после возвращения отработанного в клиниках генератора. В настоящее время для наработки материнского изотопа ^{99}Mo на исследовательском реакторе ВВР-К используется оксид молибдена природного состава, но по мере увеличения потребности клиник Казахстана в генераторах $^{99\text{m}}\text{Tc}$, встает вопрос об использовании дорогостоящего оксида молибдена, обогащенного изотопом ^{98}Mo , поэтому возникает задача регенерации облученного молибдена. В работе представлены экспериментальные данные по выбору оптимальной системы выщелачивания для выделения молибдена-98 из отработанных $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ – генераторов.

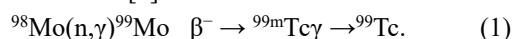
Ключевые слова: $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ – генератор, радиохимия, отработанное сырьё, переработка, выщелачивание, молибден-98.

ВВЕДЕНИЕ

Использование дорогостоящего оксида молибдена, обогащенного изотопом ^{98}Mo , дает ряд преимуществ в отрасли производства $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ – генераторов. Обогащение оксида молибдена изотопом ^{98}Mo позволяет повысить производительность и эффективность ядерно-физических исследований и методов диагностики в ядерной медицине [1]. Использование этого обогащенного изотопа может значительно повысить эффективность и производительную мощность в радиофармацевтической отрасли.

Получают радиоизотоп $^{99\text{m}}\text{Tc}$ в результате β -распада ^{99}Mo , который в свою очередь получают двумя путями:

- получение изотопа ^{99}Mo как одного из продуктов осколков деления;
- получение изотопа ^{99}Mo путем захвата нейтрона на изотопе ^{98}Mo [2]:



В Институте ядерной физики г. Алматы производят наработку радиоизотопа ^{99}Mo , используя второй метод на основе мишени природного состава оксида молибдена (VI). Выбор оксида молибдена (VI) в качестве мишени обуславливается тем, что при облучении образуются продукты распада в основном молибдена, что обеспечивает чистоту производимого генератора. При производстве ^{99}Mo из продуктов деления, процесс сопровождается сложной радиохимией и большим количеством радиоактивных отходов [3], что в свою очередь исключено при использовании оксида молибдена (VI).

Однако использование дорогостоящего оксида молибдена, обогащенного изотопом ^{98}Mo , вызывает опасения относительно стоимости и экономической

целесообразности. Производство и обогащение оксида молибдена (VI) изотопом ^{98}Mo может быть дорогостоящим процессом, что может ограничивать его широкое использование в определенных отраслях промышленности. Необходимо также учитывать наличие и доступность этого обогащенного изотопа, поскольку он может создавать проблемы с точки зрения спроса и предложения. Поэтому необходим тщательный анализ затрат и результатов и рассмотрение альтернативных вариантов для определения экономической целесообразности использования этого обогащенного изотопа.

Несмотря на соображения стоимости, существуют потенциальные области применения и отрасли, которые могут извлечь выгоду из использования оксида молибдена, обогащенного изотопом ^{98}Mo . Например, в области ядерной медицины производство технеция- $^{99\text{m}}$, жизненно важного радиоизотопа, используемого в диагностической визуализации, в значительной степени зависит от молибденовых мишеней, обогащенных изотопом ^{98}Mo [1]. Кроме того, исследования и разработки в области материаловедения и металлургии могут найти ценность в использовании оксида молибдена (VI), обогащенного изотопом ^{98}Mo , для конкретных применений. Таким образом, хотя стоимость остается важным фактором, существуют потенциальные выгоды и преимущества в различных областях, которые могут быть реализованы за счет использования этого обогащенного изотопа.

Сравнительно невысокая стоимость изготовления и эксплуатации генераторов $^{99\text{m}}\text{Tc}$. Доступность генераторов $^{99\text{m}}\text{Tc}$ для любых подразделений радионуклидной диагностики, благодаря налаженной системе регулярных поставок [4]. Простота технологии полу-

чения элюата $^{99\text{m}}\text{Tc}$ из генератора, делает технологию производства $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ – генераторов наиболее востребованной в ядерной медицине. В связи с тем, что значительная часть молибдена-98 не активируется в ходе облучения обогащенной по изотопу молибдена-98 мишени, необходимо разработать процесс регенерации и возврат в процесс производства $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ – генераторов, а при переходе от мишени природного состава к обогащенной данная задача становится более актуальной.

При элюировании колонки физиологическим раствором (элюентом) происходит обмен ионами Cl^- и $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$, давая на выходе элюат $^{99\text{m}}\text{Tc}$ в виде пертехнетата натрия $\text{Na}^+(\text{^{99m}TcO}_4^-)$, оставляя молибден-98 в структуре геля. Через 10 - 12 часов в генераторе снова накапливается $^{99\text{m}}\text{Tc}$, и тогда можно снова повторять процесс элюирования, подобная процедура может производиться несколько раз в день в течение двух недель, после чего требуется замена генераторных колонок. Отработанный генератор может ещё некоторое время использоваться в исследовательских целях, но становится непригодным для медицинских нужд.

Данная работа по сравнению с аналогичными позволяет повысить выход целевого продукта и сократить, времена процесса, и, в конечном счёте, повысить эффективность процесса выщелачивания.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Анализ образующихся при производстве радиофармпрепарата «Натрия пертехнетат $^{99\text{m}}\text{Tc}$, раствор для инъекций» из $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ – генератора на всех технологических стадиях и способы обращения с ними показали следующее. Твердые радиоактивные отходы в виде отработанных кварцевых ампул из-под облученного оксида молибдена, упаковочной алюминиевой фольги и фильтровальной бумаги собирают в полиэтиленовую коробку и захоранивают на площадке захоронения радиоактивных отходов согласно Санитарным правилам [5]. Отработанный гель (^{99}Mo) полимолибдата циркония собирают в емкости и хранят в специальных сейфах.

Структура геля – аморфная, химически устойчивый катионит с открытой структурой, при пропускании через который физиологического раствора ион $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ свободно диффундирует в раствор. Химическая связь в структуре геля между цирконием и молибденом, в отличие от хроматографических генераторов, где молибден удерживается лабильной связью адсорбции, не позволяет молибдену переходить в раствор с пертехнетатом, но позволяет получать чистый пертехнетат, что является сущностью использования такого типа генераторов. Трехмерная структура геля состоит из сшитых цепей, $[\text{ZrO}_3(\text{OH})_2\text{O}_2]$ пятиугольных и бипирамидальных искаженных $[\text{cis-MoO}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ – октаэдров, что обуславливает его химическую и механическую стойкость.

Для определения качественного и количественного состава жидких радиоактивных отходов полного цикла производства одной серии генераторов $^{99\text{m}}\text{Tc}$,

полученной из 15 г облученного природного оксида молибдена, действующая установка была доукомплектована емкостью для сбора жидких радиоактивных отходов. В полиэтиленовую емкость были собраны все фильтраты и жидкие отходы после промывки геля полимолибдата(^{99}Mo) циркония и установки. Объем отходов составил 10,5 литров. Для уменьшения активности отходы отстаивались в хранилище РХК в течение двух месяцев.

Через два месяца радиоактивные отходы были отфильтрованы через фильтр «красная лента» с помощью перистальтического насоса. Твердые отходы, оставшиеся на фильтре, высушены и взвешены. Вес твердых отходов составил 0,1 г. Твердые отходы были проанализированы методами γ -спектрометрии и рентгенофлуоресцентного анализа. Жидкие отходы – методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Навеска 0,0145 г была взята для приготовления мишени для γ -спектрометрии, остальные 0,0855 г проанализированы рентгенофлуоресцентном спектрометре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты γ -спектрометрии: сухой остаток содержит $^{92\text{m}}\text{Nb}$ ($T_{1/2}=10$ дней) : $1,95 \cdot 10^5$ Бк, ^{95}Nb ($T_{1/2}=35$ дней): $9,79 \cdot 10^4$ Бк. Результаты рентгено-флуоресцентного анализа: сухой остаток состоит на 99% из молибдена, на 1 % – из железа и меди.

Отфильтрованная жидкая фаза проанализирована методами γ -спектрометрии и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Результаты γ -спектрометрии: жидкая фаза содержит $^{99\text{m}}\text{Tc}$ – $3,57 \cdot 10^4$ Бк в объеме 10,5 л. Результаты АЭС-ИСП: Концентрация ионов железа в жидких отходах – 7,1 мкг/мл; ионов марганца – 1,6 мкг/мл; ионов никеля – 2,1 мкг/мл; ионов свинца – 34,5 мкг/мл. Молибден в жидких радиоактивных отходах не обнаружен.

Результаты анализа жидких и твердых радиоактивных отходов показали, что интерес для дальнейшей регенерации представляют только отфильтрованные твердые отходы. Жидкие отходы для дальнейшей регенерации не нужны, содержат незначительную концентрацию тяжелых металлов и могут быть слиты в спецканализацию.

Для разработки технологии переработки радиоактивных отходов производства $^{99\text{m}}\text{Tc}$ (рисунок 1) была проведена серия экспериментов с целью выбора условий выщелачивания молибдена из отработанного геля молибдата (^{99}Mo) циркония для дальнейшей регенерации молибдена.

Проведено экспериментальное определение коэффициента выщелачивания молибдена и циркония различными растворителями: дистиллированной водой, растворами соляной кислоты и гидроксида аммония. Выбор растворителя был обусловлен доступностью на рынке реактивов, а также химической природой молибдена. Основным критерием было селек-

тивное выщелачивание молибдена, в то время как другие элементы должны были находиться в твердой фазе. Эксперимент продолжался в течение 32 рабочих дней и заключался в выщелачивании молибдена из геля ежедневными свежими порциями растворителей, при комнатной температуре и периодическом перемешивании вручную. Перед добавлением свежей порции растворителя, отстоявшийся раствор над осадком геля декантировали для анализа методом атомно-эмиссионной спектроскопии.

Основная задача процесса выщелачивания – селективно извлечь молибден из отработанного геля генератора в виде оксида молибдена (IV) с предельно допустимым количеством примесей:



Для проведения эксперимента взят отработанный гель из нескольких серий производства генераторов $^{99\text{m}}\text{Tc}$. Методом квартования отобрана навеска в количестве 25 г. Гель размолот до однородного порошка, просеян и высушен при температуре 100 °С до постоянного веса. Определено соотношение молибдена и циркония в подготовленной пробе методом рентгенофлуоресцентного анализа, которое составило $\text{Mo}:\text{Zr} = 0,46:0,54$.

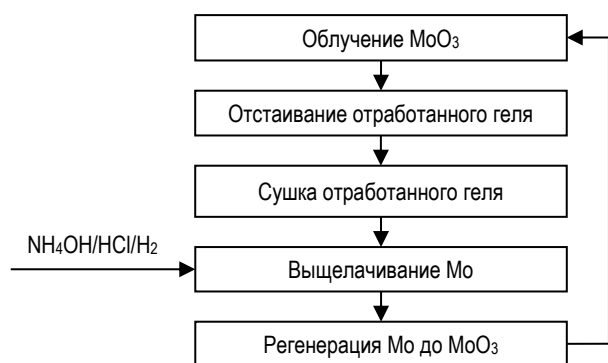


Рисунок 1. Технологическая схема процесса

Для проведения эксперимента по выщелачиванию геля дистиллированной водой взяты 3 навески по 1,0 г, помещены во флаконы и залиты 20 мл воды. Через каждые 24 часа 15 мл отстоявшегося раствора над пробой декантировали для анализа на содержание молибдена и циркония методом атомно-эмиссионной спектроскопии. После декантации в пробу с остатком раствора добавляли свежую порцию 15 мл дистиллированной воды.

Для проведения эксперимента по выщелачиванию геля 0,1М раствором соляной кислоты взяты 3 навески геля по 1,0 г, помещены во флаконы и залиты 20 мл 0,1М раствора соляной кислоты для выщелачивания металлов при перемешивании и последующем отстаивании. Через каждые 24 часа 15 мл отстоявшегося над пробой раствора декантировали для проведения анализа. После декантации в пробу с остатком раствора добавляли свежую порцию 15 мл 0,1М раствора соляной кислоты.

Аналогично проведен эксперимент по выщелачиванию геля 0,1М раствором гидроксида аммония.

Методом атомно-эмиссионной спектроскопии проведен анализ проб растворов воды, 0,1М раствора соляной кислоты и 0,1М раствора гидроксида аммония, декантируемых ежедневно с поверхности проб геля в течение 30 дней.

Результаты измерения концентраций молибдена и циркония показали, что выщелачивание молибдена заканчивается на 10 день при действии на гель 0,1М раствором гидроксида аммония, влияние соляной кислоты и дистиллированной воды на выщелачивание незначительно. Цирконий незначительно выщелачивался раствором соляной кислоты, в среде гидроксида аммония и воды выщелачивание практически не обнаружено. Результаты эксперимента представлены на рисунках 2 и 3.

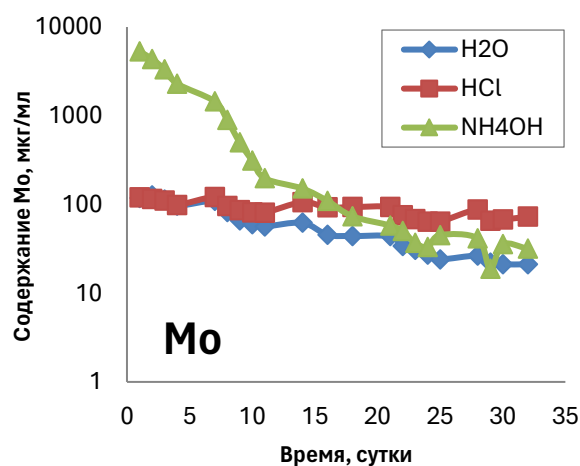


Рисунок 2. Результаты выщелачивания Mo из отработанного геля различными растворителями, достоверность различий результатов при применении каждого растворителя $p < 0,05$

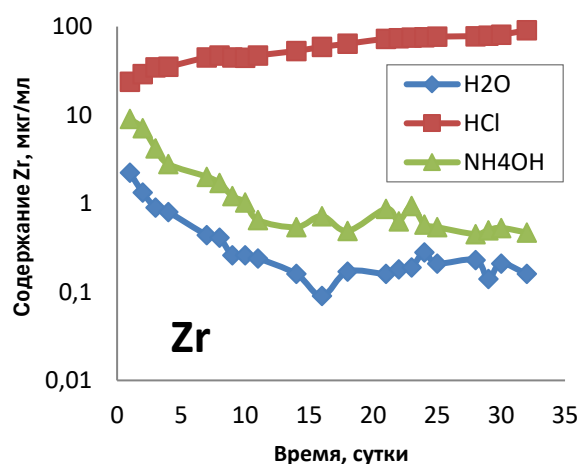


Рисунок 3. Результаты выщелачивания Zr из отработанного геля различными растворителями, достоверность различий результатов при применении каждого растворителя $p < 0,05$

ВЫВОДЫ

Результаты эксперимента подтверждены результатами рентгенофлуоресцентного анализа. После выщелачивания проб отработанного геля молибдата (^{99}Mo) циркония дистиллированной водой, раствором соляной кислоты и раствором гидроксида аммония в течение 32 дней пробы геля были отфильтрованы и высушены на воздухе. Определено соотношение содержания молибдена и циркония в пробах методом РФА. После ежедневного выщелачивания дистиллированной водой соотношение Mo:Zr в пробе равно 0,41:0,59. В исходной пробе геля соотношение Mo:Zr было равно 0,46:0,54. Коэффициент выщелачивания молибдена составил 10,9%. После выщелачивания 0,1М раствором соляной кислоты соотношение Mo:Zr в пробе равно 0,42:0,58. Коэффициент выщелачивания молибдена составил 8,7%. После выщелачивания 0,1М раствором гидроксида аммония соотношение Mo:Zr в пробе равно 0,16:0,84. Коэффициент выщелачивания молибдена составил 65,2%. Влияние дистиллированной воды и соляной кислоты на извлечение молибдена незначительно. Раствор гидроксида аммония значительно извлек молибден из отработанного геля. Извлечение циркония незначительно при воздействии воды и гидроксида, а при извлечении раствором соляной кислоты достигло 5,5%.

Проведенный длительный эксперимент показал, что даже при пассивном выщелачивании 0,1М раствором гидроксида аммония из отработанного геля возможно извлечение более 65% молибдена за один этап выщелачивания, очевидно, что при повторном процессе можно получить более высокий выход. Данная работа будет продолжена по определению оптимальных параметров выщелачивания и очистки молибдена от незначительных количеств циркония. В настоящее время, были проведены предварительные эксперименты по осаждению молибдена, без осажде-

ния циркония, цирконий остается в растворе, результаты которых будут опубликованы в следующей статье.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан в рамках программы грантового финансирования по научным и научно-техническим проектам № AP19679975.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Kelmar R., Manukyan K.V., Simon A., Aprahamian A. Preparation and Characterization of Isotopically Pure Mo targets for nuclear science measurements // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 2022. – Vol. 1034. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2022.166763>
2. Stene, Riane Elizabeth. Development of dry and non-aqueous techniques for the separation of molybdenum from uranium and investigations of group six metal fluoride and oxyfluoride chemistry. Technische University München (TUM) (Germany). Fakultät für Physik. 28 Jul 2020; 290 p; Available from: <http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn:nbn:de:bvb:91-diss-20200909-1550342-1-5>; Diss. (Dr.rer.nat.)
3. Welsh J, Bigles CI, Valderrabano A, Future US (2015) Supply of Mo-99 production through fission-based LEU/LEU technology. J Radioanal Nucl Chem.:305(1):9–12. <https://doi.org/10.1007/s10967-015-4090-9>
4. Ross, Carl K. and William T. Diamond. “Predictions regarding the supply of ^{99}Mo and $^{99\text{m}}\text{Tc}$ when NRU ceases production in 2018” *arXiv: Medical Phys.* (2015): n. pag.
5. Приказ Министра здравоохранения Республики Казахстан от 25 августа 2022 года № ҚР ДСМ-90. Зарегистрирован в Министерстве юстиции Республики Казахстан 26 августа 2022 года № 29292. [Приказ Министра здравоохранения Республики Казахстан от 25 августа 2022 года №. ҚР ДСМ-90. Зарегистрирован в Министерстве юстиции Республики Казахстан 26 августа 2022 года № 29292. (In Russian)]

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ ГЕЛЬ ГЕНЕРАТОРЛАРЫНАН МОЛИБДЕН-98 ОҚШАУЛАУ ҮШІН ШАЙМАЛАУ ЖҮЙЕСІН ТАҢДАУ

Д. С. Сайранбаев^{1*}, А. Н. Гулин¹, Е. Т. Чакрова¹, З. В. Медведева¹, П. Рисс²,
М. Т. Айтқұлов¹, А. В. Кулаков¹, В. А. Захаров¹, Ж. Т. Бұғыбай¹

¹ *Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан*

² *Иоганн Гутенберг атындағы Майнц университеті, Майнц, Германия*

*Байланыс үшін E-mail: d.sairanbayev@inp.kz

$^{99\text{m}}\text{Tc}$ тасымалданатын генератордан «Натрий пертехнетаты $^{99\text{m}}\text{Tc}$, инъекцияға арналған ерітінді» радиофармацевтикалық препаратын өндіру-бұл өндірістің әртүрлі технологиялық кезеңдерінде, сондай-ақ клиникаларда пайдаланылған генератор қайтарылғаннан кейін пайда болатын радиоактивті қалдықтарды жинау мен жоюды қамтитын күрделі көп сатылы процесс. Қазіргі уақытта ВВР-К реакторында ^{99}Mo аналық изотопын жасау үшін табиғи құрамдағы Молибден оксиді пайдаланылады, бірақ Қазақстан клиникаларының $^{99\text{m}}\text{Tc}$ генераторларына қажеттілігі артқан сайын ^{98}Mo изотопымен байытылған қымбат Молибден оксидін пайдалану туралы мәселе туындайды, сондықтан Сәулеленген молибденді қалпына келтіру міндеті туындайды. Жұмыста пайдаланылған $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ генераторларынан молибден-98 оқшаулау үшін оңтайлы шаймалау жүйесін таңдау бойынша эксперименттік деректер берілген.

Түйін сөздер: $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ – генератор, радиохимия, қалдық шикізат, қайта өңдеу, шаймалау, молибден-98.

SELECTION OF A LEACHING SYSTEM FOR THE EXTRACTION OF MOLYBDENUM-98
FROM USED $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ GEL GENERATORS

D. S. Sairanbayev^{1*}, A. N. Gurin¹, Ye. T. Chakrova¹, Z. V. Medvedeva¹, P. Riss²,
M. T. Aitkulov¹, A. V. Kulakov¹, V. A. Zakharov¹, Zh. T. Bugybay¹

¹ *Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan*

² *Johannes Gutenberg University Mainz, Mainz, Germany*

**E-mail for contacts: d.sairanbayev@inp.kz*

The production of the radiopharmaceutical “Sodium pertechnetate $^{99\text{m}}\text{Tc}$, solution for injection” from the transported $^{99\text{m}}\text{Tc}$ generator is a complex multi-stage process that includes the collection and disposal of radioactive waste generated at various technological stages of production, as well as after the return of the generator used in clinics. Currently, natural molybdenum oxide is used for the development of the parent isotope ^{99}Mo at the WWR-K reactor, but as the need for $^{99\text{m}}\text{Tc}$ generators in Kazakhstan increases, the question arises about the use of expensive molybdenum oxide enriched with the isotope ^{98}Mo , therefore, the task of regenerating irradiated molybdenum arises. The paper presents experimental data on the choice of an optimal leaching system for the isolation of molybdenum-98 from spent $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ generators.

Keywords: $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ generator, radiochemistry, waste raw materials, processing, leaching, molybdenum-98.