

⑤1

Int. Cl.: C 01 g, 39/00

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND


 DEUTSCHES PATENTAMT

⑤2

Deutsche Kl.: 12 n, 39/00

⑩

Offenlegungsschrift 2231 976

⑪

⑫

Aktenzeichen: P 22 31 976.2

⑬

Anmeldetag: 29. Juni 1972

⑭

Offenlegungstag: 11. Januar 1973

Ausstellungspriorität: —

⑳

Unionspriorität

㉑

Datum: 30. Juni 1971

㉒

Land: V. St. v. Amerika

㉓

Aktenzeichen: 158396

④4

 Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von radioaktivem
Molybdän-99-Spaltprodukt

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder: Union Carbide Corp., New York, N. Y. (V. St. A.)

 Vertreter gem. § 16 PatG: Jung, E., Dipl.-Chem. Dr. phil.; Schirdewahn, J., Dipl.-Phys.
Dr. rer. nat.; Patentanwälte, 8000 München

⑦2

 Als Erfinder benannt: Arino, Hirofumi, New Windsor, N. Y.; Kramer, Henry Herman,
Mahwah, N. J.; McGovern, James Joseph, Monroe;
Thornton, Alfred Kirk, New Hampton; N. Y. (V. St. A.)

DT 2231 976

PUBLISHED BY

DIPL.-CHEM. DR. ELISABETH JUNG
DIPL.-PHYS. DR. JÜRGEN SCHIRDEWAHN
PATENTANWÄLTE

8 MÜNCHEN 40,
CLEMENSSTRASSE 30
TELEFON 34 50 67
TELEGRAMM-ADRESSE: INVENT/MÜNCHEN
TELEX 5-29 636

2231976

u.Z.: H 022 C (J/WS/k)

29. Juni 1972

UNION CARBIDE CORPORATION
New York, N.Y., V.St.A.

" Verfahren zur Herstellung von radioaktivem Molybdän-99-
Spaltprodukt "

Priorität: 30. Juni 1971, V.St.A., Nr. 158 396

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von radioaktivem Molybdän-99-Spaltprodukt. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von hochreinem Molybdän-99 mit hoher spezifischer Aktivität.

Molybdän-99 wird in der Kernmedizin wegen seines Zerfallproduktes Technetium-99m, das in der Diagnostik als radioaktiver Indikator für "in vivo" vorgenommene diagnostische Untersuchungen wie z.B. Gehirntumor-, Leber-, Nieren-, Lungen- und Schilddrüscanning (Radiographien nach einem Abtastverfahren) verwendet wird, angewendet. Zur Verwendung in solchen radiopharmazeutischen Generatoren muss Molybdän-99 (^{99}Mo) einen ausserordentlich hohen Reinheitsgrad aufweisen und sollte eine ver-

209882/1089

BAD ORIGINAL

hältnismässig hohe spezifische Aktivität haben. Ein herkömmliches Verfahren zur Herstellung von ^{99}Mo besteht in der Bestrahlung von Uran in einem Kernreaktor. Ein bei der auf diese Weise erfolgenden Herstellung von ^{99}Mo auftretendes Problem ist, dass dabei mehr als 50 Elemente und mehr als 100 radioaktive Isotopendurch Kernspaltung gebildet werden. Die Abtrennung eines einzelnen radioaktiven Isotops aus einem solchen Gemisch kann ausserordentlich schwierig sein. Bisher wurde ^{99}Mo aus bestrahltem Uran unter anderem durch Aluminiumoxidsäulenchromatographie abgetrennt. Bei diesem Verfahren ist jedoch die Ausbeute klein und besitzt das hergestellte, signifikante Mengen an radioaktivem Jod und Ruthenium enthaltende ^{99}Mo keine für medizinische Zwecke ausreichende Reinheit. Weiter wurde versucht, ^{99}Mo durch Extraktion des Molybdäns aus einer sauren wässrigen Lösung in ein organisches Di-2-äthylhexylphosphorsäure enthaltendes Lösungsmittel zu isolieren. Dieses Verfahren erfordert jedoch wiederholte Extraktion und Rückextraktion, was zu einer verhältnismässig grossen Menge flüssiger radioaktiver Abfallprodukte führt, die beseitigt werden müssen.

Es ist deshalb ein Ziel dieser Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von radioaktivem Molybdän-99 zur Verfügung zu stellen. Ein weiteres Ziel dieser Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Molybdän-99-Spaltprodukt mit hohem Reinheitsgrad und einer hohen spezifischen Aktivität zur Verfügung zu stellen. Ausserdem ist es ein Ziel dieser Erfindung, ein Verfahren zur Abtrennung des Molybdän-99 von anderen radioaktiven

Spaltprodukten unter Herabsetzung des radioaktiven Abfalls auf einen Mindestwert zur Verfügung zu stellen. Ferner ist es ein Ziel dieser Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von für diagnostische Zwecke geeignetem Molybdän-99 zur Verfügung zu stellen.

Die Erfindung betrifft demgemäss ein Verfahren zur Herstellung von radioaktivem Molybdän-99-Spaltprodukt, das dadurch gekennzeichnet ist, dass es in folgenden Stufen durchgeführt wird :

- (1) Bestrahlen eines Uranmaterials,
- (2) Lösen des bestrahlten Uranmaterials in wässriger anorganischer Säure,
- (3) Ausfällen des Molybdän-99 aus der erhaltenen Lösung mit α -Benzoinoxim,
- (4) Abtrennen und Lösen des Molybdän-Niederschlags in einer wässrigen Lauge,
und (6)
- (5)/Kontaktieren der basischen Molybdän-99-Lösung mit mindestens einem Adsorptionsmittel zur selektiven Entfernung von Verunreinigungen, nämlich mit
 - (i) silberbeschichteter Kohle,
 - (ii) einem anorganischen Ionenaustauscher und/oder
 - (iii) Aktivkohle, und
- (7) Isolieren des radioaktiven Molybdän-99.

Die Erfindung wird weiter unter Bezugnahme auf die Zeichnung erläutert. Die Zeichnung stellt ein Fließdiagramm des erfindungsgemässen Verfahrens zur Herstellung von radioaktivem Molybdän-99 dar. Wie gezeigt, umfassen die Stufen 1, 2, 3 und 4 die Bestrahlung, Lösung in Säure, Ausfällung und Lösung des Molybdän-99 in alkalischer Lösung. Die Stufen 5 und 6 betreffen die Kontaktierung der alkalischen Lösung mit Adsorptionsmitteln. Die genaue Verfahrensfolge bei der Adsorption ist nicht von Bedeutung, und es kann entweder silberbeschichtete Kohle oder der anorganische Ionenaustauscher zuerst verwendet werden. Zur Herstellung eines hochreinen Molybdänprodukts kann das Molybdän in Stufe 4(a) wieder ausgefällt und die alkalische Lösung in Stufe 6(a) nach Durchlaufen der Stufen 5 und 6 mit Aktivkohle kontaktiert werden. In den Stufen 2, 3, 4 oder 4(a) können auch verschiedene Rückhaltemittel zur Erzielung eines Produktes von höchster Reinheit verwendet werden.

Die in der Zeichnung gezeigte Stufenfolge kann erheblich abgewandelt werden und die im einzelnen verwendete Folge hängt unter anderem in hohem Masse vom erwünschten Reinheitsgrad ab. Zum Beispiel kann von Stufe 4 direkt zu Stufe 6(a) und dann zu Stufe 7 übergegangen werden. Bei einer anderen Ausführungsform des Verfahrens kann nach Stufe 6(a) zu Stufe 4(a) zurückgegangen und dann direkt zu den Stufen 5 und 6 oder gleich zu Stufen 6/ und 7 oder über eine beliebige Stufenfolge weitergegangen werden. Nach Stufe 6 kann auch zu Stufe 4(a) zurückgegangen werden, und die Wiederausfällung wiederholt werden.

Von Stufe 4(a) kann auch direkt über eine andere angezeigte Verfahrensfolge zu den Stufen 6(a) und 7 übergegangen werden.

Mittels des erfindungsgemässen Verfahrens hergestelltes Molybdän-99 weist einen hohen Reinheitsgrad und eine hohe spezifische Aktivität auf. Reinheitsgrade von bis zu 99,9999 % können ohne weiteres durch das in der Zeichnung gezeigte Verfahren erreicht werden. Darüber hinaus ist aus der Beschreibung und den Beispielen ersichtlich, dass das gesamte Verfahren nach der Bestrahlungsstufe ohne weiteres in einer einzigen heissen Zelle unter Herabsetzung des radioaktiven Abfalls auf ein Mindestmass durchgeführt werden kann. Da die in den verschiedenen Verfahrensstufen verwendeten Lösungsmittelvolumina klein sind und die spezifische Aktivität von Molybdän-99 hoch ist, kann das Verfahren schnell, mit guter Ausbeute und unter Herabsetzung des radioaktiven Abfalls auf eine Mindestmenge durchgeführt werden. Zum Beispiel können pro Verfahren nach weniger als 8 Stunden mehrere hundert Curie Molybdän-99 gewonnen werden. Ausserdem beträgt die spezifische Aktivität pro Gramm mehr als 10 000 Curie.

Wie vorstehend dargelegt, betrifft die Erfindung ein mehrere Stufen umfassendes Verfahren zur Herstellung hochreinen Molybdän-99-Spaltprodukts mit hoher spezifischer Aktivität.

Die erste Verfahrensstufe ist die Bestrahlung eines Uranmaterials, das insbesondere mit dem zu Molybdän-99 spaltbaren

Isotop angereichert ist. Die Bestrahlung von Verbindungen zur Herstellung von Molybdän-99-Spaltprodukt stellt eine allgemein bekannte Verfahrenstechnik dar und kann durch Bestrahlung der geeigneten Verbindung in der Bestrahlungszone eines Kernreaktors, Teilchengenerators oder eines Neutronen abstrahlenden Isotops durchgeführt werden. Wenn auch eine Vielzahl von Verbindungen für die Verwendung im erfindungsgemässen Verfahren geeignet sind, wird doch vorzugsweise ein Uranmaterialtarget wie Uran-235, verwendet. Bei Anwendung anderer Verbindungen ist es häufig erforderlich, zur Erzielung eines Endproduktes der gewünschten Reinheit die Molybdänkomponente nach der Bestrahlung abzutrennen. Als spaltbare Ausgangsprodukte zur Herstellung von Molybdän-99 sind unter anderem Uran-235, Uran-238 und Plutonium-239 geeignet.

In der Praxis wurde beobachtet, dass das Uranmaterial ohne weiteres in einem Kernreaktor bestrahlt werden kann, wenn das primäre Target aus einem geschlossenen Edelstahlzylinder besteht, auf dessen Innenwände vorzugsweise eine dünne, zusammenhängende, einheitliche Schicht spaltbaren Materials als integraler Bestandteil aufgebracht ist und dessen Inneres durch eine verschliessbare Öffnung zugänglich ist. Bei dieser Art von ^{primärem} Target wird die gute Wärmeübertragung des herkömmlichen Aluminium-Sandwichverfahrens beibehalten, die Nachteile dieses Verfahrens werden jedoch vermieden. Das spaltbare Material wird als anhaftende Schicht auf die innere Oberfläche des zylindrischen Gefässes aufgebracht. Die geringe Dicke von gegebenenfalls einem Tausendstel Zentimeter und ihr enger Kontakt mit dem Gefäss führen zu einer guten Wärmeübertragung von der aufgebracht-

ten Schicht zu dem mit der äusseren Oberfläche des Gefässes in Kontakt stehenden Kühlmittel.

Eine vorzugsweise verwendete Ausführungsform des primären Targets wird aus vergüteten, nahtlosen Edelstahlrohren von etwa 46 cm Länge, mit einem Aussendurchmesser von etwa 2,5 bis 5 cm und einer Wanddicke von etwa 0,07 bis 0,25 cm hergestellt. Der Kopf des Gefässes ist mit einem Deckel oder Verschluss versehen, der Zugang in das Innere gestattet. Der Verschluss besteht vollständig aus Metall, vorzugsweise aus Edelstahl, und muss gegen die während der Bestrahlung des primären Targets mit Neutronen auftretenden Belastungen und Temperaturen beständig sein. Es wurde beobachtet, dass während der Bestrahlung Temperaturen bis zu etwa 300°C erzeugt werden. Das primäre Target sollte deshalb gegen mindestens eine Stunde lang auftretende Temperaturen von mindestens etwa 500°C beständig sein.

Wie nachstehend gezeigt, enthält das primäre Target eine vorbestimmte Menge auf die Innenseite seiner Wände aufgebracht spaltbares Material. Wie in den Beispielen erklärt, kann das Uranmaterial elektrolytisch aufgebracht werden. Wenn gewünscht, können auch andere Verfahren zur Aufbringung des spaltbaren Materials, wie z.B. Uran oder Plutonium auf die inneren Wände des Gefässes angewendet werden. Zum Beispiel kann das Metall durch bekannte Verfahren auf Metalloberflächen gesprüht, galvanisch aufgebracht oder aufgedampft werden.

In der Praxis wurde beobachtet, dass mit einem 46 cm langen

primären Target von 2,5 cm Durchmesser aus einer zylindrischen Uranbeschichtung von 38 cm Länge und einer Dicke von etwa 20 mg Uran pro cm^2 höchstens etwa 10 000 Curie Radioaktivität gewonnen werden können. Eine solche Schicht wiegt von etwa 7 bis etwa 10 g. Es werden auch Uranbeschichtungen mit einer Dicke von bis zu etwa 50 mg/cm^2 bei primären Targets der gleichen Grösse verwendet, wobei sich Ausbeuten von etwa 25 000 Curie Radioaktivität, bezogen auf eine Beschichtung von 38 cm Länge auf der inneren Wand eines Edelstahlrohrs mit einem Außendurchmesser von 2,5 cm ergeben. Das Gewicht solcher Schichten beträgt von etwa 18 bis etwa 25 g. Ausserdem dient das primäre Target sowohl als Gefäss zur Bestrahlung wie zur chemischen Lösung des Urans. Nach der Bestrahlungsstufe wird das primäre Target in eine heisse Zelle überführt und dort werden die chemischen Aufarbeitungsstufen durchgeführt.

Wegen der Verwendung eines zylindrischen Gefässes löst sich das bestrahlte Material in der zweiten Verfahrensstufe ohne weiteres und quantitativ. Die verdünnte Säurelösung kann durch den Verschluss des Zylinders in dem zur Lösung des bestrahlten Materials erforderlichen Volumen zugesetzt werden. Bei Verwendung des richtigen Lösungsmittels kann die Schicht des bestrahlten Materials gelöst werden, ohne dass das Gefäss selbst in irgendeiner Weise angegriffen wird. Die grosse Oberfläche des bestrahlten Materials führt zu einer schnellen Lösung innerhalb von z.B. 15 Minuten, was eine Einsparung an Aufarbeitungszeit und geringere Produktverluste durch radioaktiven Zerfall zur Folge hat. Die erhaltene Lösung enthält nur eine zu vernachlässigende

Menge von aus dem Gefäss selbst herausgelöstem Material, so dass die anschliessende chemische Aufarbeitung erheblich vereinfacht und die Anwendung hochentwickelter Trennverfahren zur Erzielung hochreiner Produkte ermöglicht wird.

Wie vorstehend erläutert, ist die nächste Verfahrensstufe die Lösung der innen auf das Gefäss aufgebrachtten bestrahlten Schicht. In der Praxis wird das bestrahlte Material durch Zusatz eines Gemisches aus Salpeter- und Schwefelsäure durch die mit Verschluss versehene Öffnung des zylindrischen Gefässes ohne weiteres gelöst. Der Transport der Lösungen und das Auffangen und Isolieren ^{Isolieren} der Gase werden in einem geschlossenen System vorgenommen. Seltener wird zur Lösung ein Gemisch aus konzentrierter Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid verwendet. Beim Target mit dem vorstehend beschriebenen Volumen reichen 60 ml 2n Schwefelsäure, die 2,5 ml konzentrierter Salpetersäure enthalten, zur Lösung des Urans aus. Die Lösung wird durch Rotieren des Targets unter Erhitzen auf 90 bis 95°C für etwa 45 Minuten gefördert. Nach Abkühlen wird ein gegebenenfalls vorhandener Abfall aus gasförmigen Spaltprodukten durch Destillation in eine mit dem Target verbundene Ausfrieretasche in flüssigem Stickstoff aus dem primären Target entfernt.

Die Uranlösung wird jetzt aus dem Target in eine Vorlage zur Durchführung der dritten Stufe, d.h. zur Ausfällung des Molybdän-99, abgezogen. Es wurde beobachtet, dass das Molybdän durch α -Benzoinoxim selektiv aus saurer Lösung ausgefällt wird und deshalb ohne weiteres von der Lösung und den darin

enthaltenen Verunreinigungen abgetrennt werden kann. Die Uranlösung wird deshalb vom Target in eine Flasche abgezogen, das Target mit Schwefelsäure gewaschen und die zum Waschen verwendete Schwefelsäure ebenfalls in die Flasche überführt.

Vor dem Zusatz des α -Benzoinoxims wird die Lösung vorzugsweise in einem Eisbad gekühlt. Es ist auch wünschenswert, eine zur Entfernung der durch Radiolyse gebildeten Radikalen ausreichende Menge an Reduktionsmittel zuzusetzen. Es wurde gefunden, dass sich für diesen Zweck eine wässrige Natriumsulfitlösung eignet, wenn auch andere bekannte Reduktionsmittel verwendet werden können.

Nun wird das α -Benzoinoxim zur Ausfällung des Molybdän-99 zugesetzt. In der Praxis wurde gefunden, dass mit einer zwei-prozentigen α -Benzoinoximlösung in 0,4 n Natronlauge befriedigende Ergebnisse erhalten werden. Es können aber auch andere Konzentrationen von α -Benzoinoxim in alkalischer Lösung verwendet werden. Nach der Bildung des Niederschlags wird die Lösung durch eine mit einer Fritte versehene Glassäule filtriert und einige Male mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen.

In der vierten Stufe wird der gebildete Niederschlag in einer alkalischen Lösung, wie 0,6 n Natronlauge gelöst. Ein Erhitzen der Lösung auf etwa 90 bis 95°C unter Entlüftung der Säule über einen Kohlefilter gewährleistet eine rasche und vollständige Lösung des Niederschlags. Die Säule wird dann mit verdünnter Natronlauge und/oder Wasser gewaschen. Die Waschflüs-

sigkeit und die Molybdän-99-Lösung können durch einen Kohlefilter oder eine mit silberbeschichteter Kohle gefüllte Säule geleitet werden. Dies gewährleistet die Entfernung organischen Materials aus dem gelösten Niederschlag und ermöglicht eine zweite Ausfällung mit α -Benzoinoxim, wenn ein hochreines Produkt gewünscht wird. Es wurde gefunden, dass der höchste Reinheitsgrad des Radionuklids erzielt wird, wenn das Molybdän-99 zweimal aus der Lösung mit α -Benzoinoxim ausgefällt wird. Obwohl die zweite Ausfällung nicht unbedingt erforderlich ist, führt sie doch zu einem Produkt mit höchstem Reinheitsgrad.

Ausserdem wird eine höhere Ausbeute erzielt, wenn vor der zweiten Ausfällung ein Oxydationsmittel, wie z.B. Kaliumpermanganat oder Bromwasser, zur Überführung des Molybdäns in seinen höchsten Oxydationszustand zugesetzt wird.

Die fünfte Verfahrensstufe der vorliegenden Erfindung besteht aus der Kontaktierung der das Molybdän-99 enthaltenden Lösung mit einem oder mehreren Adsorptionsmitteln zur selektiven Entfernung der Verunreinigungen. Es wurde gefunden, dass besonders zwei Arten von Adsorptionsmitteln für die Entfernung der Verunreinigungen und zur Erzielung einer Molybdän-Lösung von höchstem Reinheitsgrad geeignet sind. Diese in idealer Weise für die Erzielung einer bestmöglichen Reinheit der Lösung des gewünschten Isotops geeigneten Adsorptionsmittel sind silberbeschichtete Kohle und anorganische Ionenaustauscher.

Die verwendete silberbeschichtete Kohle besteht aus mit Silber beschich-

teter Aktivkohle. Die Aktivkohle wird vorzugsweise als Pulver verwendet, obwohl sie, sofern gewünscht, auch in anderen Formen verwendet werden kann. Das Aktivkohlepulver weist vorzugsweise eine Teilchengrösse von etwa 37 Mikron bis 4 mm und insbesondere von etwa 74 bis 290 Mikron auf.

Zur Herstellung des Adsorptionsmittels ist jede Aktivkohleart geeignet. Alle Aktivkohlearten scheinen etwa die gleiche Reinigungskraft zu haben, wenn die Adsorptionskapazität auch direkt von der Menge des in der Kohle enthaltenen Sauerstoffs abzuhängen scheint. Es wurde gefunden, dass vorzugsweise die durch bekannte Verfahren aus Kokosnußschalen hergestellte Aktivkohle geeignet ist.

Die Aktivkohle kann durch bekannte Verfahren mit elementarem Silber beschichtet werden. Zum Beispiel kann die Kohle zur Entfernung aller Verunreinigungen zunächst mit reinem Wasser gewaschen und dann mit einer wässrigen Silbernitratlösung kontaktiert werden, die zur Verhinderung eines Silberniederschlages verdünnte Salpeter- oder Schwefelsäure enthalten kann. Ausserdem wird ein Reduktionsmittel, wie Natriumsulfit und anschliessend Natriumhydroxid zugesetzt. Das Gemisch wird etwa 30 Minuten lang auf Temperaturen von etwa 40 bis 100°C und vorzugsweise von etwa 80 bis 90°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Überschuss an Flüssigkeit z.B. durch Dekantieren entfernt und die mit niedergeschlagenem Silber beschichtete Aktivkohle einige Male mit gereinigtem Wasser gewaschen. Die silberbeschichtete Aktivkohle sollte zur Verhinderung einer Verun-

reinigung bis zur Verwendung unter Wasser aufbewahrt werden.

Bei der Beschichtung der Aktivkohle mit Silber wird das Alkalihydroxid zur Gewährleistung der Aufbringung einer höchstmöglichen Silbermenge und das Reduktionsmittel zur Gewährleistung der Silberablagerung in elementarer Form (und nicht als Oxid oder Hydroxid) verwendet.

Die Menge an auf die Aktivkohle aufgebrachtem Silber schwankt üblicherweise von etwa 0,01 bis 2 und vorzugsweise von etwa 0,1 bis 1,5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der Aktivkohle.

Die silberbeschichtete Aktivkohle kann im Gemisch mit Aktivkohle (ohne Silberbeschichtung) beim erfindungsgemässen Verfahren als Adsorptionsmittel verwendet werden. In vielen Fällen wird die Adsorptionskapazität dadurch erhöht. Der Anteil an Aktivkohle kann dabei z.B. etwa 70 und vorzugsweise von etwa 40 bis 60 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der silberbeschichteten Aktivkohle plus der nicht-silberbeschichteten Aktivkohle, betragen.

Eine eingehendere Beschreibung der Herstellung von silberbeschichteter Aktivkohle findet sich in der US-Patentanmeldung 64 567 mit dem Titel "Production of High Purity Molybdenum Using Silver Coated Carbon as Adsorbent" vom 17. August 1970.

Die Verwendung eines anorganischen Ionenaustauschers als zweites Adsorptionsmittel führt zu einem höchstmöglichen Reinheitsgrad.

Der Ionenaustauscher wirkt dabei als Kationenaustauscher und als schwaches und bei Kontaktierung mit einer Base als starkes Moleküladsorptionsmittel. Der anorganische Ionenaustauscher wird vorzugsweise zur Entfernung der Kationen und einiger Anionen verwendet. Insbesondere ist er zur Entfernung solcher Elemente wie Tellur, Ruthenium, Silber, Zirkonium und seltener Erden aus der Molybdän-99-Lösung geeignet. Solche anorganische Ionenaustauscher sind unter anderem Silikate, Metalloxide und -phosphate, wie z.B.

Silicagel, Zirkonoxid, Aluminiumoxid, Eisenoxid, Titanoxid, Aluminiumphosphat, Aluminiumsilicate und Molekülsiebe.

Diese anorganischen Ionenaustauscher sind im Handel unter Namen wie HZO-1 (Hersteller: Bio-Rad Laboratories), ABEDEM HTO (Hersteller: S.E.R.A.I., Belgien) erhältlich. Die Molybdän-99 enthaltende Lösung wird mit dem Adsorptionsmittel kontaktiert, indem man die Lösung z.B. durch eine das Adsorptionsmittel enthaltende Säule laufen lässt. Es kommt nicht darauf an, welches Adsorptionsmittel die Molybdän enthaltende Lösung zuerst durchläuft. Wie in der Zeichnung gezeigt, kann die Lösung nach Verfahrensstufe 4 oder 4(a) entweder zuerst mit der silberbeschichteten Aktivkohle oder dem anorganischen Ionenaustauscher kontaktiert werden.

Das Adsorptionsmittel wird in einer für die praktisch vollständige Entfernung der Verunreinigungen und zur Erzielung einer hochreinen Molybdän-99 ausreichenden Menge verwendet. Die in der Praxis verwendete Menge hängt u.a. von der in der nach der Lösung des Molybdänniederschlags erhaltenen alkalischen Lösung enthaltenen Verunreinigungen

und der Lösungsmittelmenge ab, mit der das Molybdän kontaktiert wird.

Um eine Entfernung aller organischen Spuren aus der Molybdänlösung zu gewährleisten, ist ausserdem die Einführung einer zusätzlichen Verfahrensstufe vor der Abtrennung des Molybdäns wünschenswert, bei der die Lösung durch Aktivkohle geleitet wird. Die Aktivkohle kann auch nach der ersten und vor der zweiten Ausfällung mit α -Benzoinoxim verwendet werden. Dies sichert die Entfernung verbliebener organischer Verbindungen und erleichtert gegebenenfalls die Durchführung der zweiten Ausfällungsstufe. Das Molybdän-99 wird in der letzten Stufe aus den Adsorptionsmitteln isoliert.

Wegen der Schwierigkeit, Verunreinigungsmengen in Lösungen mit einer so hohen spezifischen Aktivität zu messen, werden Molybdän-Technetium-Generatoren durch bekannte Verfahren hergestellt und das Technetium-99m-Eluat analysiert. Die einzigen in dem Eluat beobachteten Verunreinigungen sind Jod-131 und Ruthenium-103 mit relativen Konzentrationen von 0,002 % (20 Mikrocurie Verunreinigung pro 1 Million Mikrocurie Technetium-99m). Die Anwesenheit von Rückhaltemitteln, wie Ruthenium- und Jodverbindungen, in der Ausfällungsstufe vermindert die Konzentration von Ruthenium- und Jodverunreinigungen im Eluat auf weniger als $0,2 \cdot 10^{-4}$ %. Obwohl die Rückhaltemittel während verschiedener Verfahrensstufen zugesetzt werden können, wird die Rutheniumverbindung zweckmässigerweise vor der Ausfällungs- oder der Wiederausfällungsstufe zugesetzt.

Die Jodverbindung wird vorzugsweise zusammen mit einem Stabilisationsmittel zugegeben.

Die Rückhaltemittel können als Feststoffe, Pulver oder vorzugsweise als wässrige Lösung zugesetzt werden. In der Praxis werden sie in einer "Rückhaltemittel-Menge" zugegeben.

Durch diesen Begriff wird eine zur Zurückhaltung der Verunreinigungen ausreichende Menge gekennzeichnet, durch die sich die gesamte Verunreinigungskonzentration der erhaltenen Molybdän-99-Lösung herabsetzen lässt. In der Praxis werden Mengen von etwa 10 bis 200 und insbesondere von etwa 50 bis 100 Mikrogramm als geeignet verwendet.

Wie gezeigt, sind die Rückhaltemittel Ruthenium- und Jodverbindungen und vorzugsweise die Salze dieser Elemente. Solche Verbindungen sind unter anderem Rutheniumchlorid, Rutheniumnitrat, Rutheniumsulfat, Natriumjodid und Kaliumjodid.

Das durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellte Molybdän-Spaltprodukt ist in idealer Weise zur Herstellung von Aluminiumoxidträger verwendenden Generatoren geeignet. Im Gegensatz zu bekannten Generatoren, deren Herstellung mindestens 2 Stunden erfordert, können die erfindungsgemässen Generatoren bequem in weniger als 5 Minuten hergestellt werden. Darüber hinaus ist bei der Beladung des Aluminiumoxids mit dem ^{99}Mo -Spaltprodukt bei einem pH-Wert von 4 bis 9 keine Behandlung des Trägermaterials erforderlich, und man erhält einen $^{99}\text{Tc}^m$ -Generator mit einer hohen Aktivität und einem hohen Trennfaktor.

Durch Fortfall der Trägerbehandlung können $^{99}\text{Tc}^m$ -Generatoren in erheblich kürzerer Zeit hergestellt werden. Da Molybdän-99-Spaltprodukt verwendet wird, weist die aus dem Generator erhaltene Technetium-99m-Lösung eine erheblich höhere Konzentration auf als dies bisher möglich war. Die üblicherweise höchste erreichte Konzentration beträgt weniger als 50 Millicurie pro ml. Im Gegensatz dazu können mit Molybdän-99m verwendenden Generatoren Konzentrationen von 1000 Millicurie pro ml und mehr hergestellt werden.

Das Technetium-99m in der Säule oder dem Behälter, welcher ^{99}Mo - $^{99}\text{Tc}^m$ -Aktivität enthält, kann zur Gewinnung des Technetiums-99m, sobald dieses sich in saurer, neutraler oder basischer Lösung nachgebildet hat, anschliessend z.B. durch Abmelken, Filtrieren oder Zentrifugieren abgetrennt werden. Die besten Ergebnisse erhält man, wenn das System mit 4 ml-Portionen von Salzlösungen eluiert wird. Dies wird durch Kontaktierung des Trägers mit dem gewünschten Volumen Salzlösung und Sammeln des flüssigen Anteils durchgeführt.

Ein weiterer charakteristischer Vorteil des Verfahrens ist, dass der Träger und/oder das gesamte Elutionssystem beispielsweise im Autoklaven bei den normalerweise vorgeschriebenen Temperaturen und Drücken sterilisiert werden kann.

Die radiometrische Analyse des eluierten Technetium-99m zeigt, dass es bis zu 99 % des vorhandenen Technetium-99m enthält und das Radionuklid in einer Reinheit von mehr als 99,99 % vorliegt. Die Gesamtverunreinigung mit Metallelementen beträgt

weniger als $10^{-4}\%$, wie durch eine emissionsspektroskopische Untersuchung festgestellt wurde.

Wird das Molybdän-99 noch einmal mit α -Benzoinoxim ausgefällt und die Lösung mit Aktivkohle kontaktiert, liegt das Radionuklid üblicherweise in einer Reinheit von mindestens 99,99 % vor. Wird die Ausfällung nur einmal vorgenommen und die Lösung mit silberbeschichteter Kohle, Ionenaustauscher und Aktivkohle kontaktiert, beträgt der Reinheitsgrad ebenfalls mindestens 99,99 %. Wird das Molybdän-99 zweimal ausgefällt und mit den drei Adsorptionsmitteln kontaktiert, liegt es in einer Reinheit von mehr als 99,999 % vor.

Die Beispiele erläutern die Erfindung.

B e i s p i e l 1

Herstellung des primären Targets

Ein 45,7 cm langes vergütetes, nahtloses (Nr. 304) Edelstahlrohr (MIL-T-8504A) mit einem Aussendurchmesser von 2,54 cm wird in Schwefelsäurelösung gereinigt und gewaschen. Das Rohr wird innen über 38,1 cm Länge galvanisch mit einem einheitlichen dünnen Film aus bis zu 93 % mit Uran-235 angereichertem Uranoxid beschichtet. Die galvanische Beschichtung wird durchgeführt, indem zuerst aus einem Uranylнитrat in einer Konzentration von 0,042 Mol pro Liter und Ammoniumoxalat in einer Konzentration von 0,125 Mol pro Liter enthaltenden wässrigen Bad, dessen pH mit Ammoniak auf 7,2 eingestellt worden ist, ein dünner Uranfilm auf die Innenfläche des Rohres aufgebracht wird. Dies geschieht durch

60 minütiges Anlegen eines elektrischen Stromes von 0,9 Amp. mit einer Spannung von 1,5 V bei einer Temperatur von $93 \pm 1^{\circ}\text{C}$. Der Zylinder wird jetzt aus dem galvanischen Bad entfernt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Die endgültige Uranbeschichtung wird mit einem ähnlichen galvanischen Bad durchgeführt, wie es bei der Vorbeschichtung verwendet worden ist. Die verwendete Temperatur beträgt $93 \pm 1^{\circ}\text{C}$ und eine konstante Spannung von 1,5 V wird angelegt. Die Stromstärke ändert sich alle 15 Minuten von 0,3 auf 0,6, 0,9 und wieder 0,3 Amp. und wird durch ein Uhrwerk geregelt. Der Elektrolyt fließt mit einem Durchsatz von 200 ml/Stunde durch den Zylinder. Die galvanische Beschichtungsgeschwindigkeit beträgt etwa 1,2 g Uranoxid pro Stunde. Nach etwa 8 Stunden wird der Zylinder aus dem galvanischen Bad entfernt, gewaschen und getrocknet. Die Zylinderenden werden in Salpetersäure getaucht, dadurch etwa 3,8 cm der Uranoxidbeschichtung entfernt und auf diese Weise eine Beschichtung auf der Innenseite des Rohrs von 38,1 cm erhalten. Die Länge der Beschichtung ist willkürlich gewählt. Es wird eine Schicht mit einer Dicke von $20 \text{ mg } ^{235}\text{U}$ pro cm^2 Röhrenoberfläche erhalten, d.h. eine Beschichtung von insgesamt 7 g Uran-235. Das Gesamtgewicht der Uranbeschichtung wird gravimetrisch bestimmt. Das beschichtete Rohr wird dann in Stickstoff auf 500°C erhitzt. Die Haftkraft der Beschichtung wird durch einen Vibrationstest geprüft. Die Beschichtung bleibt trotz Temperaturschwankungen zwischen Raumtemperatur und 500°C angehaftet. Die letztgenannte Temperatur von 500°C liegt dabei erheblich über der bei der Bestrahlung erwarteten Temperatur von 330°C .

Durch die Temperaturschwankungen und den Vibrationstest lösen sich weniger als 1 % der Uranbeschichtung des Rohres als pulverige Körner.

Auf die beiden Enden des Rohres werden an Ort und Stelle Abschlusskappen in einer Heliumatmosphäre aufgeschweisst. Die plattenartigen Teile für den Rohrverschluss und den Deckelverschluss für die Bedienungsöffnung bestehen aus Stahl Nr.316 S/S. Der höchstzulässige Betriebsdruck in einem solchen Stahlrohr beträgt 63 kg/cm^2 (ASME-Code für Kernreaktoren der Klasse B bei 340°C).

Der beschichtbare Rohrbehälter wird dann auf etwa 1 Atm mit Helium gefüllt, verschlossen und dann mit einem massenspektrometrischen Leckagegerät auf Undichtigkeit geprüft. Der höchstzulässige Verlust durch Undichtigkeit beträgt 10^{-8} sec/Sekunde. Die Unversehrtheit der Edelstahlverschlusskappen und der Schweissnähte wird bis zu 250 Stunden lang bei 300°C , in einem Kurztest bei 500°C und in einem 214stündigen, durch Instrumente kontrollierten Bestrahlungsversuch, in dessen Verlauf die Strahlungsüberwachungseinrichtung keine Undichtigkeit des primären Targets anzeigte, bestätigt.

B e i s p i e l 2

Bestrahlung des Molybdän-99

Die zur Bestrahlung verwendete Einheit besteht aus einem das Uran-235 enthaltenden, verschlossenen, primären Target, das von einem Sekundärbehälter eng umschlossen wird. Die im primären Target erzeugte Wärme wird durch den engen Gasschlitz zwischen dem primären Target und dem Sekundärbehälter hindurchgeleitet. Zum Kopf und Boden des Sekundärbehälters führende Gasleitungen

209882/1089

BAD ORIGINAL

erlauben den Aufbau einer Heliumatmosphäre und die Abnahme eines kleinen Nebenstroms für die Überwachungsanlage auf der Reaktorbrücke.

Druck, Durchsatz und Radioaktivität des Gases werden gemessen. Das abfliessende Gas wird vor seiner Einleitung in die Abzugseitung des Reaktorgebäudes über ein Solenoid-geregeltes Absperrventil einem Filter zugeführt. Der Sekundärbehälter wird zentriert in einem Hüllrohr im Reaktorkern angeordnet und mit Primärwasser gekühlt, welches durch die dabei gebildete ringförmige Öffnung fliesst. Die Bestrahlungseinheit ist so angelegt, dass sie nach der Entfernung aus dem Reaktor etwa 400 Curie Molybdän-99 enthält.

Das gemäss Beispiel 1 als primäres Target verwendete verschlossene Rohr wird in einem aus für medizinische Zwecke geeignetem Edelstahl Nr. 304 hergestellten Sekundärbehälter angeordnet. Zur Erleichterung der genauen Placierung und zur Verhinderung des Treibens der Einheit im Wasser wird ein Bleigewicht angebracht. Eine Gasleitung befindet sich an der oberen Verschlusskappe und eine zweite in der Nähe des unteren Endes der Kapsel (Gasleitungen 6,35 und 3,17 mm, OD Nr. 304 S/S). Durch diese Gasleitungen fliesst das als Wärmeübertragungsmedium zwischen dem primären Target und dem Sekundärbehälter zur Begrenzung der Temperatur des primären Targets auf den berechneten Wert von 330°C dienende Heliumgas.

Die obere Verschlusskappe besteht aus einem "CAJON"-Verschlussstück des Typs VCO, das unter Verwendung des WIG-Schweissverfahrens auf den Behälterkörper aufgeschweisst worden ist. Dieses

Verschlußstück wird durch einen versilberten Edelstahl-O-Ring abgedichtet. Der O-Ring wird nach seiner Verwendung weggeworfen. Alle Schweissnähte und Durchgriffsstellen des Sekundärbehälters werden mit Helium auf Undichtigkeit geprüft.

Der das primäre Target enthaltende Sekundärbehälter wird in einem Hüllrohr im Reaktorkern angeordnet. Dieses Aluminiumrohr (Nr. 6061) bildet einen 6,35 mm breiten Spalt, durch den das Kühlwasser an dem Sekundärbehälter mit einer Mindestgeschwindigkeit von 1,07 m/Sekunde vorbeifliesst. Es wird das Primärkühlwasser des Reaktors mit Schwerkraftgefälle verwendet. Prüfstandmessungen zeigen, dass eine Fließgeschwindigkeit von mindestens 1,19 m/Sekunde erreicht wird.

Das den Sekundärbehälter und das primäre Target enthaltende Hüllrohr wird dann in den Kernreaktor hinabgelassen und mit einem Neutronenfluss von 3×10^{13} n/cm². sec 100 Stunden lang bestrahlt. Anschliessend wird das primäre Target aus dem Reaktor entfernt, in eine heisse Zelle gebracht, der plattenartige Verschluss geöffnet und das primäre Target mit einer selbstschliessenden Eingangsöffnung verbunden.

B e i s p i e l 3

Chemische Verarbeitung von Molybdän-99

Nach 24stündigem Abklingen der Radioaktivität des bestrahlten Target-Rohres wird es 10 Minuten lang in flüssigen Stickstoff getaucht. Anschliessend wird die Ausgangsöffnung des Rohres mit einem Schlüssel geöffnet und an ein mit einem Mano-

meter verbundenes röhrenartiges "T"-Transferteil angeschlossen, welches zwei verschliessbare Ausgangsöffnungen an den Enden des "T" aufweist. Eine evakuierte 275 ml fassende Flasche wird mittels eines Ventils an das andere Ende des "T" angeschlossen und der gasförmige Spaltproduktabfall aus dem Behälter entfernt. In dem Behälter wird dabei ein Unterdruck von weniger als 254 mm Quecksilbersäule aufrechterhalten.

Nach Abkühlung des Target-Rohres auf Raumtemperatur werden mit einem Heber 60 ml Schwefelsäure 2 n, welche 2,5 ml konzentrierte Salpetersäure enthalten, in das Target-Rohr gegeben.

Das Target-Rohr wird dann auf einer Rotiermaschine mit einer Wärmequelle eingespannt. Das Target wird rotiert, auf Temperaturen von 90 bis 95°C erwärmt und bei diesen Temperaturen bei einem nicht über 5,9 kg/cm² hinausgehenden Druck 45 Minuten lang weiterrotiert. Anschliessend wird das Target auf 70°C abgekühlt.

Das Target wird dann in einen Schraubstock gespannt und eine Ausfriertasche an das T-Stück angeschlossen. Die zur Ausfriertasche führende Leitung ist mit einer Aluminiumoxidfalle zur Entfernung des Jods versehen. Zur Entfernung des Wassers, des verbliebenen Jods und anderer radioaktiver Abfallprodukte enthält die Ausfriertasche Calciumoxid, Calciumsulfat und Zeolithe. Das Ventil im T-Stück wird bis zur Erreichung eines Druckes von etwa 1,7 kg/cm² geöffnet. Eine die Ausfriertasche umgebende Dewar-Flasche wird 10 Minuten lang bis zur 50,8 mm-Marke und anschliessend bis zur 101,6 mm-Marke mit flüssigem Stickstoff gefüllt. Nach weiteren 10 Minuten wird sie vollständig mit flüs-

BAD ORIGINAL

209882/1089

sigem Stickstoff gefüllt. Nach der vollständigen Entgasung beträgt der Druck im Target weniger als 254 mm Quecksilbersäule. Die Ausfriertasche wird nach einer halben Stunde entfernt und in der heissen Zelle mit Hilfe eines Hebers der Druckausgleich zwischen Target und Atmosphäre vorgenommen.

Anschliessend wird das Target-Rohr umgekippt und die das gelöste Uran und die Spaltprodukte enthaltende Säurelösung mittels eines Ventils in eine 275 ml fassende, plastikbeschichtete, evakuierte Flasche überführt. Das Target-Rohr wird jetzt auf der Rotiermaschine eingespannt und mit einem Heber werden 25 ml 0,4 n Schwefelsäure zugesetzt. Nach 5minütigem Rotieren wird der Druckausgleich zwischen dem Target und der Atmosphäre vorgenommen. Die saure Waschlösung wird in die plastikbeschichtete Flasche überführt und das Target auf einer dafür vorgesehenen Lagerfläche abgestellt. Zur Uranlösung werden 10 ml 20prozentiger Natriumsulfatlösung zugesetzt und das Ganze durch Schütteln vermischt. Danach werden 15 ml einer 2%igen Lösung von α -Benzoinoxim in 0,4 n Natronlauge zur Ausfällung des Molybdäns zugegeben. Nach gutem Durchschütteln wird die Lösung 5 Minuten lang stehen gelassen. Die Säurekonzentration beträgt etwa 8 %. Die Lösung wird dann noch einmal 5 Minuten lang in ein Eisbad gestellt.

Der Niederschlag wird mittels einer mit einer Fritte versehenen Glassäule (mittelfein) abfiltriert und die Flasche dann zweimal mit 20 ml 0,1 n Schwefelsäure gewaschen. Die Waschflüssigkeit wird über eine regelbare Vakuumleitung durch die Säule gezogen. Der Niederschlag in der Säule wird dreimal mit 10 ml 0,1 n Schwefel-

säure gewaschen. Dann wird der Druckausgleich hergestellt und 10 ml 0,6 n Natronlauge (die 1 ml 30prozentigen Wasserstoffperoxid pro 100 ml enthält) in die Säule injiziert. Der gelöste Niederschlag wird in eine saubere, 20 ml Wasser enthaltende Flasche überführt. Die Säule wird mit 10 ml NaOH-Lösung und 10 ml Wasser gewaschen und die Waschflüssigkeit ebenfalls in die Flasche überführt. Die Lösung wird dann durch eine 1 x 8 cm Kohlesäule geleitet und diese mit 20 ml 0,2 n Natronlauge gewaschen. Nach 5 minütigem Abkühlen in einem Eisbad werden zur Lösung langsam 44 ml 9 n Schwefelsäure zugesetzt. Dann wird 2,5prozentige Kaliumpermanganatlösung bis zu einer gut sichtbaren rosa oder braunen Farbe in kleinen Mengen zugesetzt. Nach 10 minütigem Abkühlen in einem Eisbad wird das Kaliumpermanganat durch tropfenweisen Zusatz von frisch hergestellter schwefliger Säure reduziert.

Sofort danach werden 15 ml einer gekühlten Lösung von 2 % α -Benzoinoxim in 0,4 n Natronlauge zugesetzt, die Lösung geschüttelt und 5 Minuten lang in ein Eisbad gestellt. Der Niederschlag wird wieder abfiltriert und, wie oben beschrieben, wieder in Natronlauge gelöst. Die Lösung wird dann durch eine 2 x 8 cm silberbeschichtete Kohle enthaltende Säule und eine 1 x 8 cm anorganische Ionenaustauschersäule (HZO, Hersteller: Bio-Rad Laboratories) geleitet. Die Säulen werden dann mit 25 ml 0,2 n Natronlauge gewaschen. Zum Schluss wird die Lösung durch eine Aktivkohle enthaltende Säule in einen Behälter überführt.

Die auf diese Weise erhaltene Molybdän-Lösung wird auf ihre Konzentration und die Reinheit des Radionuklids (Millicurie/ml) untersucht. Die Molybdän-99-Konzentration wird durch Gammastrahlenspektroskopie bestimmt und weist einen Wert von mehr als 1000 Millicurie/ml auf. Insgesamt ist weniger als 1 Microcurie pro Curie Molybdän-99 an anderen Spaltprodukten vorhanden.

P a t e n t a n s p r ü c h e :

- ①. Verfahren zur Herstellung von radioaktivem Molybdän-99-Spaltprodukt, dadurch gekennzeichnet, dass es in folgenden Stufen durchgeführt wird :
- (1) Bestrahlen eines Uranmaterials,
 - (2) Lösen des bestrahlten Uranmaterials in wässriger anorganischer Säure,
 - (3) Ausfällen des Molybdän-99 aus der erhaltenen Lösung mit α -Benzoinoxim,
 - (4) Abtrennen und Lösen des Molybdän-Niederschlags in einer wässrigen Lauge,
und (6)
 - (5) Kontaktieren der basischen Molybdän-99-Lösung mit mindestens einem Adsorptionsmittel zur selektiven Entfernung von Verunreinigungen, nämlich mit
 - (i) silberbeschichteter Kohle,
 - (ii) einem anorganischen Ionenaustauscher und/oder
 - (iii) Aktivkohle, und
 - (7) Isolieren des radioaktiven Molybdän-99.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Uranoxid als Uranmaterial verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Uranmetall als Uranmaterial verwendet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganische Säure aus einem Gemisch von Schwefel- und Salpetersäure besteht.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganische Säure aus einem Gemisch von Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure besteht.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausfällung mit α -Benzoinoxim in Gegenwart eines Stabilisators durchgeführt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Stabilisator Natriumsulfit ist.
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Stabilisator schweflige Säure ist.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die alkalische Lösung Natronlauge ist.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die alkalische Lösung Kalilauge ist.
11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige alkalische Lösung angesäuert wird und die Stufen (3) und (4) dann wiederholt werden.
12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Ionenaustauscher Zirkoniumoxid ist.

13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung mit dem Adsorptionsmittel (i) vor der mit dem Adsorptionsmittel (ii) durchgeführt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung mit dem Adsorptionsmittel (i) nach der mit dem Adsorptionsmittel (ii) durchgeführt wird.
15. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige alkalische Lösung nach Stufe (5) bzw. (6) angesäuert wird und dann die Stufen (3), (4) und (5) bzw. (6) wiederholt werden.
16. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Rückhaltemittel zur Verbesserung des Reinheitsgrades von Molybdän-99 verwendet wird.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Rückhaltemittel eine Rutheniumverbindung ist.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Rückhaltemittel eine wässrige Lösung von Rutheniumchlorid ist.
19. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Rückhaltemittel nach Stufe (2) zugesetzt wird.
20. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Rückhaltemittel im Verlauf von Stufe (3) zugesetzt wird.

21. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Rückhaltemittel im Verlauf von Stufe (5) zugesetzt wird.
22. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Rückhaltemittel ein Jodid ist.
23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass das Rückhaltemittel nach Stufe (2) zugesetzt wird.
24. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass das Rückhaltemittel im Verlauf von Stufe (3) zugesetzt wird.
25. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass das Rückhaltemittel nach Stufe (4) zugesetzt wird.
26. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass das Rückhaltemittel gleichzeitig mit Natriumsulfid gemäss Anspruch 7 zugesetzt wird.
27. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige alkalische Lösung angesäuert, ein Oxydationsmittel zugesetzt wird und dann die Stufen (3) und (4) wiederholt werden.

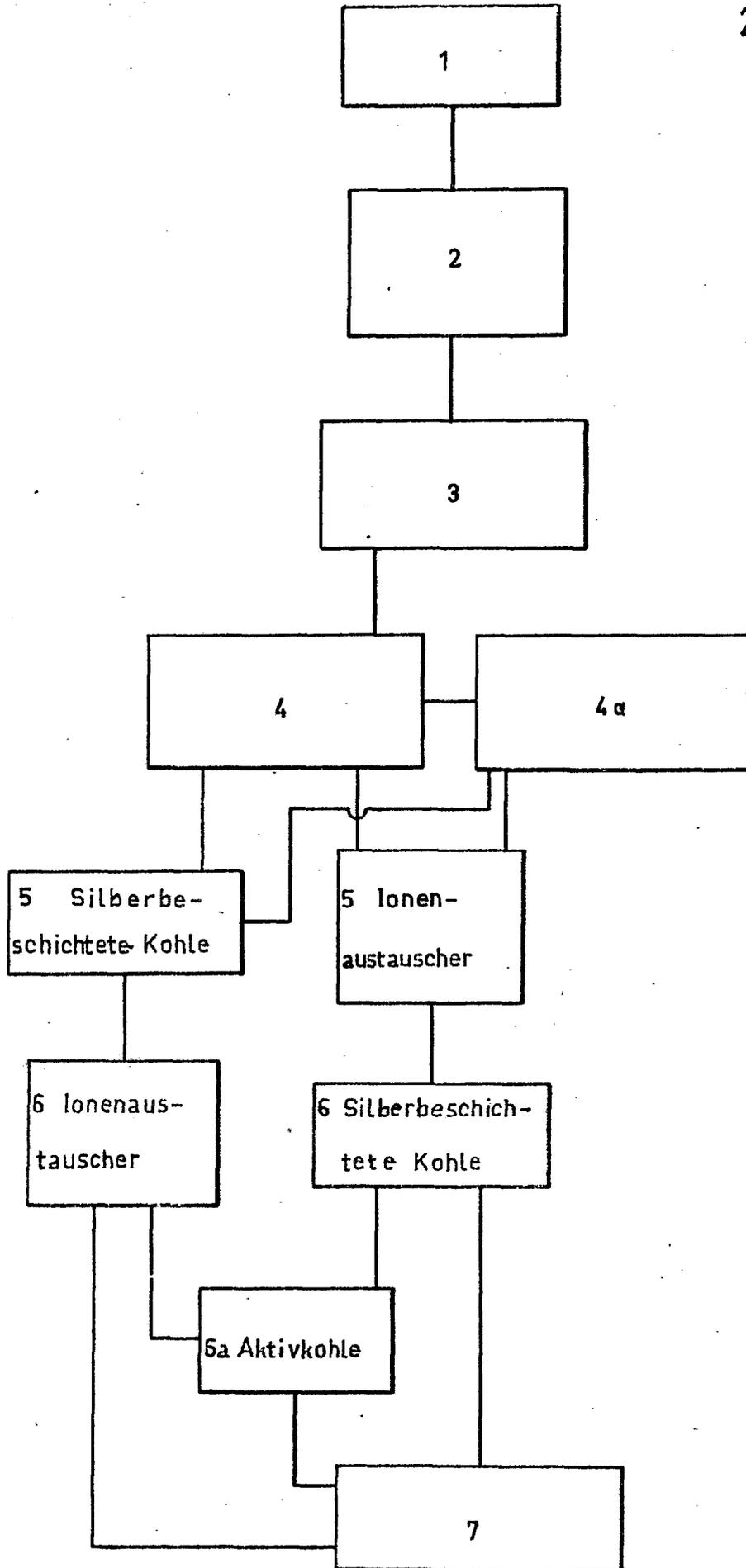
28. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige alkalische Lösung nach Stufe (5) angesäuert, dann ein Oxydationsmittel zugesetzt wird und anschliessend die Stufen (3), (4) und (5) wiederholt werden.
29. Verfahren nach Anspruch 27 und 28, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxydationsmittel Kaliumpermanganat ist.
30. Verfahren nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxydationsmittel Bromwasser ist.
31. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es in folgenden Stufen durchgeführt wird:

(1) Bestrahlen von Uranoxid, das auf die Innenwände eines verschlossenen, zylindrischen Edelstahl-Targets aufgebracht ist,

(2) Lösen des bestrahlten Uranoxids in einem wässrigen Gemisch aus Schwefel- und Salpetersäure,

(3) Zusatz eines Natriumsulfitstabilisators und eines Rückhaltemittels aus Rutheniumchlorid und Natriumjodid zur erhaltenen Lösung,

- (4) Ausfällen des Molybdän-99 in Gegenwart eines Stabilisators aus der erhaltenen Lösung mit α -Benzoinoxim,
- (5) Abtrennen und Lösen des Molybdän-Niederschlags in wässriger Natronlauge,
- (6) Kontaktieren der Lösung mit silberbeschichteter Kohle,
- (7) Ansäuern der Lösung durch Zusatz eines Oxydationsmittels und Wiederholen der Stufen (4) und (5),
- (8) Kontaktieren der molybdänhaltigen Natronlauge mit silberbeschichteter Kohle und Zirkoniumoxid,
- (9) Kontaktieren der molybdänhaltigen Natronlauge mit Aktivkohle, und
- (10) Abtrennen von Molybdän-99.



209882/1089