

Ústav jaderného výzkumu - odd. radionuklidů, Řež

Úseková závěrečná zpráva
výzkumné etapy P-09-335-053-07-1

Příprava radioaktivních preparátů ^{72}Se bez nosiče

Odpovědný řešitel výzkumné etapy : RNDr. Kristián Svoboda CSc.

Spolupracovali :

Ing. Blažena Múdrová CSc.

Ing. Petr Kopecký

Řež 1973

O B S A H

	strana
1. Ú V O D	1
2. PŘÍPRAVA ^{72}Se OZAŘOVÁNÍM NA CYKLOTRONU	4
3. VÝBĚR TERČOVÉ LÁTKY PRO OZAŘOVÁNÍ NA CYKLOTRONU.	7
4. VLASTNÍ CHEMICKÁ SEPARACE ^{72}Se Z ROZTOKU OZÁŘENÉHO TERČE	8
4.1. Rozdělení Se, As a Ge extrakcí z prostředí HCl	8
4.2. Přímá separace ^{72}Se z roztoku ozářeného terče	15
4.3. Chemický stav selenu v konečném produktu	22
4.4. Doporučovaný pracovní postup při zpracování ozářených terčů	23
5. Z Á V Ě R	24
L I T E R A T U R A	25
SEZNAM OBRAZOVÝCH PŘÍLOH	26

1. Ú V O D

Přednosti generátorových systémů pro získávání preparátů krátkodobých radionuklidů jsou dnes již všeobecně uznávané; patří k nim především možnost práce s krátkodobými radionuklidy i na pracovištích značně vzdálených od produkčních center a skutečnost, že získávaný radionuklid je v preparátu obvykle obsažen v beznosičové formě. Nepřekvapuje proto, že přípravě nových generátorových systémů a zlepšení funkce generátorů již používaných je v posledních letech věnována značná pozornost.

Práce na vývoji každého nového generátoru zahrnují dvě etapy : příprava preparátu mateřského nuklidu a příprava vlastního generátoru. I když z hlediska uživatele jsou důležité především výsledky řešení druhé etapy, z hlediska výrobce představuje někdy první etapa klíčový problém, na jehož vyřešení závisí úspěch celé práce. Nejzávažnější situace bývá v těch případech, kdy mateřský radionuklid je získáván ozařováním na urychlovačích; v těchto případech otázky terčové techniky a separace beznosičového preparátu připravovaného radionuklidu od makromnožství terčové látky a případných radioaktivních příměsí reprezentují samostatný, časově i technicky náročný úkol.

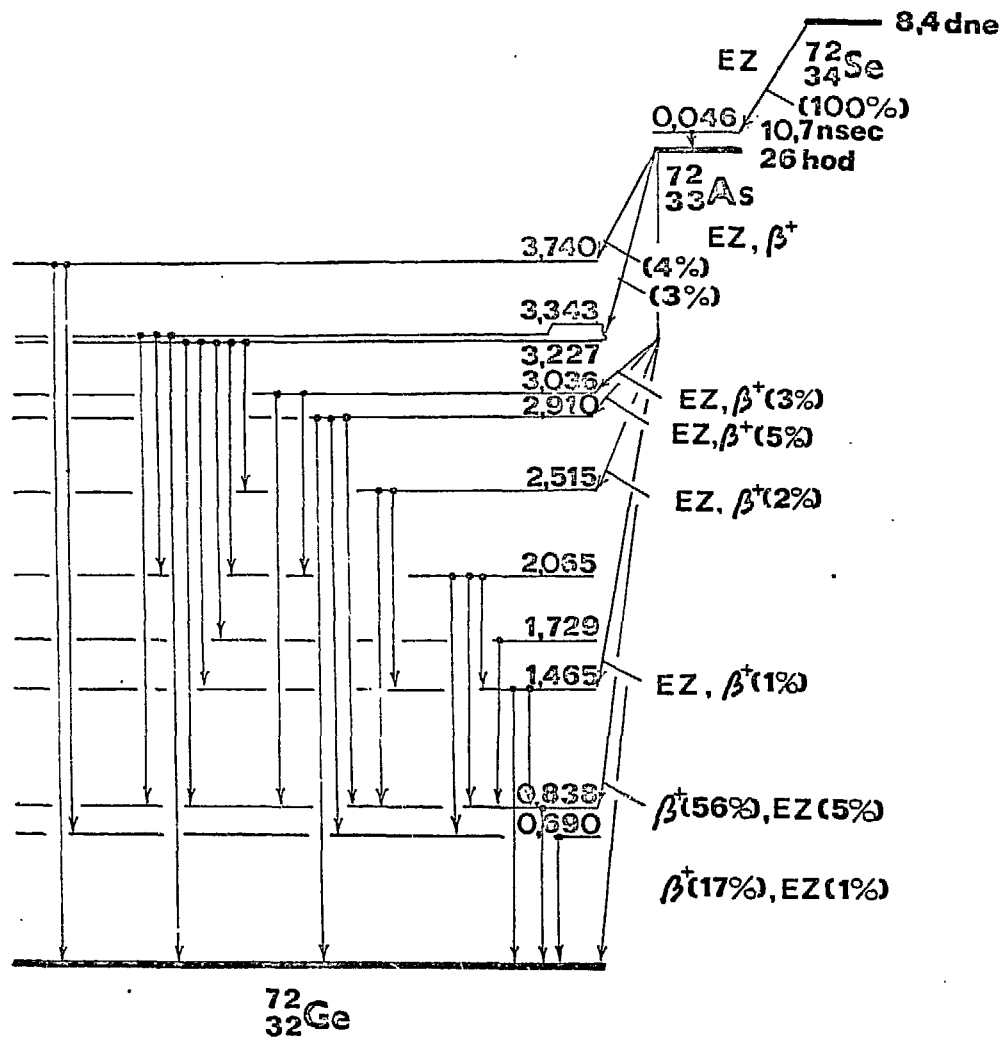
Před podobný úkol jsme byli postaveni při řešení otázky přípravy $^{72}\text{Se} - ^{72}\text{As}$ generátoru. Jak je zřejmé z tab. 1 a obr. 1, ve kterých jsou uvedeny základní rozpádové charakteristiky obou nuklidů, mohl by tento generátor sloužit na pracovištích nukleární medicíny jako zdroj beznosičových preparátů ^{72}As pro výzkumné a diagnostické účely (např. scintigrafii mozkových nádorů). Potíže spojené

Tabulka 1

Základní rozpadové charakteristiky ^{72}Se a ^{72}As
(údaje převzaty z /1/)

isotop	poločas rozpadu (hod)	typ rozpadu	druhy emitovaného záření	hlavní energie (MeV) a intenzity záření		
				β^+	e^-	γ
^{72}Se	201.6	EC	γ As-X paprsky e^- dceřinné záření ^{72}As	-	0.034 0.044	0.046(100%)
^{72}As	26.0	β^+ EC	β^+ γ e^- Ge-X paprsky	3.34(17%) 2.50(56%) 1.84 0.67 0.27	0.679	0.511(150%) 0.630(8%) 0.835(78%) ostatní se zastoupením < 3 %

jak s přípravou vlastního generátoru, tak i vlastního výchozího preparátu mateřského nuklidu jsou zřejmě příčinou toho, že tento generátor je zatím v literatuře pouze teoreticky doporučován. Stejně tak nejsou zatím v literatuře dostupné žádné práce, zabývající se přípravou výchozích beznosičových preparátů ^{72}Se . Předkládaná úseková závěrečná zpráva popisuje a shrnuje výsledky prací na přípravě těchto preparátů, realizovaných v rámci výzkumné etapy P-09-335-053-07-1 "Vývoj metod přípravy nových radionuklidů na cyklotronu". Práce byly zahájeny v lednu 1972 a skončeny v srpnu 1973; odpovědným řešitelem výzkumné etapy je Dr. K. Svoboda CSc., na řešení uzavírané části spolupracovali Ing. B. Mádrová CSc. a Ing. Petr Kopecký, technicky spolu-



Obr. 1 Rozpadové schema genetické dvojice $^{72}\text{Se} - ^{72}\text{As}$

pracovali (příprava terčů, ozařování na cyklotronu, chemické experimenty) též L. Pavlis, Z. Šebek, V. Tejnecká a E. Škarýd, pracovníci odd. radionuklidů ÚJV.

2. PŘÍPRAVA ^{72}Se OZAŘOVÁNÍM NA CYKLOTRONU

Radioaktivní selen ^{72}Se vzniká při ozařování germaniového terče alfa - částicemi nebo ^3He . Příslušné produkční reakce pro energie dostupné na cyklotronu v Řeži jsou $^{70}\text{Ge}(\alpha, 2n)^{72}\text{Se}$ a $^{70}\text{Ge}(^3\text{He}, n)^{72}\text{Se}$. Vzhledem k tomu, že na cyklotronu Ústavu jaderné fyziky v Řeži není k dispozici vyvedený svazek helia-3, byla pro přípravu ^{72}Se používána reakce s α - částicemi o energii 25 MeV. Terčový prvek - germanium - je v přirozené směsi zastoupen pěti stabilními isotopy : ^{70}Ge - 20,52 %, ^{72}Ge - 27,43 %, ^{73}Ge - 7,67 %, ^{74}Ge - 36,54 % a ^{76}Ge - 7,76 %. Při ozařování germaniového terče α - částicemi bude tedy vedle ^{72}Se vznikat řada dalších radionuklidů selenu a arsenu, z nichž nejdůležitější z hlediska následujících chemických separací jsou radioaktivní nuklidy arsenu ^{72}As , ^{76}As , ^{77}As a z hlediska radionuklidické čistoty a s ní související celkové aktivity výsledného (žádaného) produktu kontaminující radionuklidy selenu ^{73}Se a ^{75}Se . Přehled jaderných reakcí, probíhajících při ozařování přirozené směsi germania alfa-částicemi s příslušnými produkty reakce a prahovou energií jsou uvedeny v tab. 2.

Vzájemný poměr tří vznikajících radionuklidů selenu je určen energií ozařujících částic, dobou ozařování a vymírání. I když není možné připravit ozařováním germania α - částicemi radionuklidicky čistý preparát ^{72}Se , není to dalším použitím preparátu pro přípravu generátoru nikterak na závaží. Přítomnost poměrně dlouhodobého radio-

Tabulka 2

Přehled jaderných reakcí, probíhajících při ozařování germaniového terče α -částicemi s energií ~ 25 MeV

Reakce	Produkt	Q [MeV]	(E) prah [MeV]
$^{70}\text{Ge} (\alpha, n)$	$^{73}\text{Se} \xrightarrow[7.1 \text{ h}]{\beta^+} ^{73}\text{As} \xrightarrow[76 \text{ d}]{EX, \beta^+} ^{73}\text{Ge}$	- 7.9	~ 10 **
$^{70}\text{Ge} (\alpha, p)$	$^{73}\text{As} \xrightarrow[76 \text{ d}]{EX, \beta^+} ^{73}\text{Ge}$	- 4.5	~ 7 **
$^{70}\text{Ge} (\alpha, 2n)$	$^{72}\text{Se} \xrightarrow[8.5 \text{ d}]{EZ} ^{72}\text{As} \xrightarrow[26 \text{ h}]{\beta^+} ^{72}\text{Ge}$	-16.1	~ 20 ** *
$^{70}\text{Ge} (\alpha, pn)$	$^{72}\text{As} \xrightarrow[26 \text{ h}]{\beta^+} ^{72}\text{Ge}$	-15.3	~ 19 ** *
$^{72}\text{Ge} (\alpha, n)$	$^{75}\text{Se} \xrightarrow[120 \text{ d}]{EX} ^{75}\text{As}$	- 6.3	~ 8 **
$^{72}\text{Ge} (\alpha, pn)$	$^{74}\text{As} (17.7\text{d}) \begin{cases} \xrightarrow{\beta^-} ^{74}\text{Se} \\ \xrightarrow{EX, \beta^+} ^{74}\text{Ge} \end{cases}$	-14.6	~ 18 **
$^{73}\text{Ge} (\alpha, p)$	$^{76}\text{As} \xrightarrow[26.4 \text{ ch}]{\beta^-} ^{76}\text{Se}$	- 3.8	~ 5.5 **
$^{73}\text{Ge} (\alpha, 2n)$	$^{75}\text{Se} \xrightarrow[120 \text{ d}]{EZ} ^{75}\text{As}$	-12.7	~ 15 **
$^{73}\text{Ge} (\alpha, 2p)$	$^{75}\text{Ge} \xrightarrow[83 \text{ m}]{\beta^-} ^{75}\text{As}$	-11.6	-
$^{74}\text{Ge} (\alpha, p)$	$^{77}\text{As} \xrightarrow[38.8 \text{ h}]{\beta^-} ^{77}\text{Se}$	- 4.5	~ 7 **
$^{74}\text{Ge} (\alpha, pn)$	$^{76}\text{As} \xrightarrow[26.4 \text{ h}]{\beta^-} ^{76}\text{Se}$	-14.2	~ 17 **
$^{76}\text{Ge} (\alpha, n)$	$^{79}\text{Se} \xrightarrow[6.5 \times 10^4 \text{ r}]{\beta^-} ^{79}\text{Br}$	- 2.9	~ 4.5 **
$^{76}\text{Ge} (\alpha, p)$	$^{79}\text{As} \xrightarrow[9 \text{ m}]{\beta^-} ^{79}\text{Se} \xrightarrow[6.5 \times 10^4 \text{ r}]{\beta^-} ^{79}\text{Br} - 4.4$	- 4.4	~ 7 **

pokračování Tabulky č.2

Reakce	Produkt	Q [MeV]	(E)prah [MeV]
$^{76}\text{Ge} (\alpha, 2p)$	$^{78}\text{Ge} \xrightarrow[\text{88 m}]{\beta^-} ^{78}\text{As} \xrightarrow[\text{1.5 h}]{\beta^-} ^{78}\text{Se}$	-13.5	-
$^{75}\text{Ge} (\alpha, pn)$	$^{76}\text{As} \xrightarrow[\text{1.5 h}]{\beta^-} ^{76}\text{Se}$	-13.3	~16.5 ²¹

²¹ údaje převzaty z práce /2/

²² údaje převzaty z práce /3/

nuklidu ^{75}Se bude ovšem klást zvýšené nároky na spolehlivost separační funkce generátoru.

3. VÝBĚR TERČOVÉ LÁTKY PRO OZAŘOVÁNÍ NA CYKLOTRONU

Při výběru vhodné terčové látky pro ozařování je nutno brát v úvahu jednak technické požadavky vlastního ozařování (snadnost přípravy terče, dostatečně vysoký bod tání terčové látky, vysoký obsah germania), jednak požadavky vyplývající z následného chemického zpracování (způsob převedení terčové látky do roztoku, co nejjednodušší sběžení výchozího roztoku). Z posuzování všech možností vyplynula tři možná řešení: čisté kovové germanium, eutektická směs germania a mědi (65 % Ge a 35 % Cu) a kysličník germaničitý. Čisté germanium splňuje nejlépe technické požadavky ozařování, je však těžko rozpustné a rozpustnost se zhoršuje se stoupající čistotou germania. Eutektická směs germania s mědí se rozpouští dobře v lučavce královské za horka, při tom však může docházet ke ztrátám selenu v důsledku odpaření SeCl_4 a SeOCl_2 . Proč toho obsah germania je pouze 65 % a složení vzniklého roztoku je z hlediska separace dosti komplikované. Kysličník germaničitý má sice váhový obsah germania o 30 % nižší než kovové germanium, rozpouští se však dobře v louhu nebo čpavku a po přetavení do modifikace germaniového skla splňuje i technické požadavky na vlastnosti cyklotronového terče. Po experimentálním ověření se jako nejvhodnější pro naše podmínky ukázala třetí alternativa. V konečném uspořádání terč sestával z kruhové niklové podložky, na kterou byla v atmosféře argonu při teplotě 1150°C natavena tenká ($\sim 0,5$ mm) vrstva GeO_2 . Tato vrstva se i po ozaření alfa-částicemi snadno rozpouští za tepla ve zředěném hydroxidu sodném (0,1 - 1 M). Niklová podložka není tímto roztokem chemicky porušována. Průměrnou navážku 500 mg GeO_2 na jednom terči bylo možno rozpustit v ~ 10 ml roztoku hydroxidu sodného.

4. VLASTNÍ CHEMICKÁ SEPARACE ^{72}Se Z ROZTOKU OZÁŘENÉHO TERČE

Základním chemickým problémem je separace mikromnožství selenu (^{72}Se doprovázený ^{73}Se a ^{75}Se) od makromnožství terčové látky a stopových množství arsenu. Zmínili jsme se už výše, že v literatuře zatím nebyla popsána žádná speciální separační metoda pro přípravu ^{72}Se z ozářeného germaniového terče. Separace stopových množství selenu od arsenu a germania vzhledem k vlastnostem těchto prvků představuje z chemického hlediska dosti složitý problém. Separací postupy, používané např. v analytické chemii pro rozdělení těchto tří elementů, jsou vešměs pracné a zdoluhavé, při čemž výtěžek a čistota selenové frakce obvykle nesplňují požadavky běžně kladené na radiochemické separační postupy. Potřebnou separaci je obecně možno řešit dvěma způsoby :

- a) z roztoku se kvantitativně odseparují nežádoucí příměsi, takže v něm zůstává pouze žádaný produkt,
- b) z roztoku se separuje pouze žádaný produkt.

Při řešení daného úkolu jsme postupně vyzkoušeli obě cesty - v prvním případě byly z prostředí kyseliny chlorovodíkové rozděleny frakce chloridů Se, Ge a As extrakcí do organických rozpouštědel, v druhém případě byly z prostředí kyseliny chlorovodíkové extrahovány pouze komplexy Se s ketony.

4.1. Rozdělení Se, As a Ge extrakcí z prostředí HCl.

Je známo, že germanium je možno odseparovat ve formě GeCl_4 z prostředí koncentrované HCl extrakcí do CCl_4 , CHCl_3 , C_6H_6 , isopropyletheru a pod. Obdobně se chová i trojmocný arsen, zatímco selen se za těchto podmínek prakticky neextrahuje /4/. Pro zjištění kvantitativních

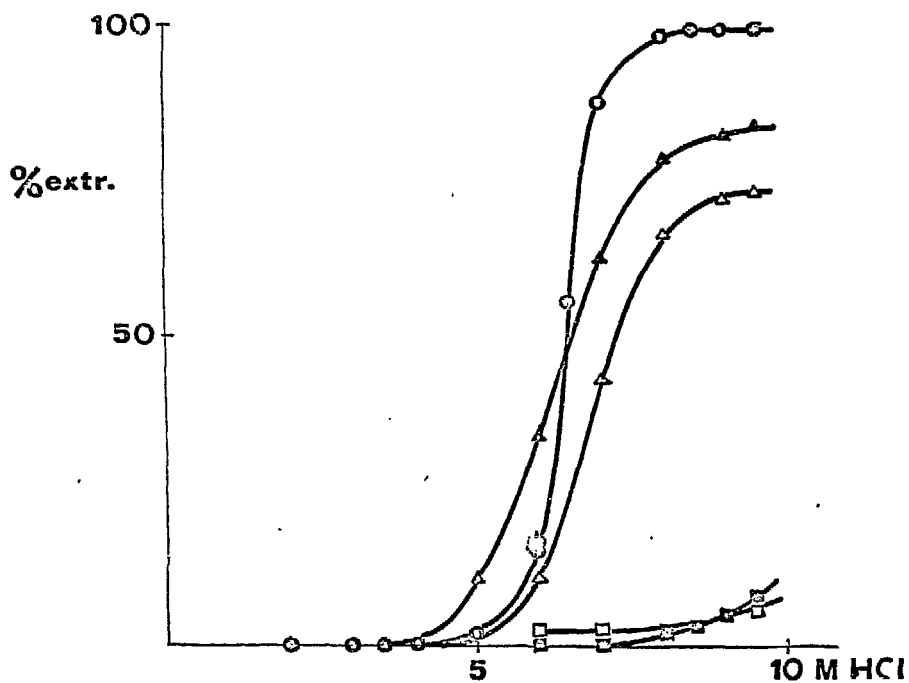
údajů jsme provedli řadu experimentů, při nichž byly jako radioaktivní indikátory používány radionuklidy ^{75}Se , ^{75}Ge a ^{76}As , připravované ozařováním příslušných neaktivních kysličníků (SeO_2 , GeO_2 , As_2O_3 ; čistoty p.a) v jaderném reaktoru.

Nejprve byl sledován vliv koncentrace kyseliny chlorovodíkové ve vodné fázi na extrakci všech tří elementů do několika organických rozpouštědel. Při těchto experimentech byla počáteční koncentrace elementů ve vodné fázi $\sim 1 \text{ mg/ml}$, poměr objemů vodné a organické fáze byl 5:3 a doba extrakce 10 min. Výsledky jsou uvedeny na obr. 2. Pětimocný arsen se za daných podmínek vůbec neextrahoval. V extrakci germania do všech tří rozpouštědel nebyl zjištěn žádný podstatný rozdíl, v případě As(III) bylo nejučinnější separace dosaženo extrakcí do benzenu. Jak vyplývá z těchto výsledků, optimální separační podmínky jsou v oblasti kolem 9 M koncentrace HCl, kdy je extrakce germania a arsenu maximální. Při této koncentraci HCl ve vodné fázi byla sledována kinetika extrakce Ge, As a Se do studovaných rozpouštědel - ve všech případech bylo dosaženo rovnováhy během dvou minut.

Vzhledem k vysoké toxicitě germania musí být jeho separace od selenu prakticky úplná. Jak bylo zjištěno, při jedné extrakci zůstává ve vodné fázi nejméně 1% z původního množství germania. Rozdílnost v kinetice extrakce nelze ke zvýšení oddělení použít neboť je prakticky totožná pro všechny tři elementy. Proto byly hledány další možnosti zvýšení účinnosti vzájemně separace.

Nejprve byla sledována závislost retence jednotlivých elementů ve vodné fázi na počtu konsektivně provedených extrakcí. Experimentální podmínky byly stejné jako při studiu kinetiky ($V_{\text{vod}}/V_{\text{org}} = 5/3$, $[\text{HCl}] = 9 \text{ M}$, $[\text{Ge}] = [\text{Se}] = [\text{As}] = 1 \text{ mg/ml}$). Výsledky pro extrakci do CCl_4 jsou uvedeny

Obr. 2 Závislost extrakce Ge, Se a As
do CHCl_3 , CCl_4 a C_6H_6 na
koncentraci HCl ve vodné fázi



- o - systém Ge + CHCl_3 nebo CCl_4
- ◐ - systém Ge + C_6H_6
- △ - systém As + CHCl_3 nebo CCl_4
- ▲ - systém As + C_6H_6
- - systém Se + CHCl_3 nebo CCl_4
- - systém Se + C_6H_6

(pozn.: u všech tří elementů byly získány prakticky shodné výsledky pro extrakci do CHCl_3 a CCl_4)

v tab. 3. V případě extrakce do benzenu měla závislost retence Se a Ge obdobný průběh, pouze % retence As(III) byla nižší úměrně příslušným hodnotám na obr. 2. Trojnásobnou extrakcí do CCl_4 nebo benzenu je tedy za uvedených podmínek možné snížit koncentraci Ge z počáteční hodnoty 1 mg/ml ($1,4 \times 10^{-2}\text{M}$) více než 1000x.

Tabulka 3

Závislost % retence kovů ve vodné fázi
na počtu extrakcí do CCl_4

počet extrakcí	% retence Se	% retence As	% retence Ge
1	95	27	1
2	95	11,5	~0,1
3	95	8	- #

Pozn. : retence je vyjadřována v % počátečního množství kovu ve vodné fázi před 1. extrakcí.

pod hranicí detekovatelnosti použitou radiometrickou metodou

V praxi ovšem, pokud se chceme vyhnout práci s velkými objemy, získáme rozpuštěním ozářeného GeO_2 terče (s obsahem až 1000 mg GeO_2) roztoky podstatně koncentrovější (0,5 M). Z tohoto důvodu byla sledována závislost extrahovaného podílu Ge (v %) na počáteční koncentraci Ge ve vodné fázi. Výsledky pro extrakci Ge z 9 M HCl do CCl_4 při dodržení poměru $V_{\text{vod}}/V_{\text{org}} = 5/3$ jsou uvedeny v tab. 4. Z tabulky je zřejmé, že se stoupající koncentrací Ge dochází ke značnému poklesu extrahovaného podílu Ge ani několika násobná extrakce v tomto případě nepřinese snížení konečné koncentrace Ge pod přípustnou mez. Není tedy možné provádět separaci z roztoků o vyšší počáteční koncentraci germania než $\sim 1 \times 10^{-2}$ M.

Tabulka 4

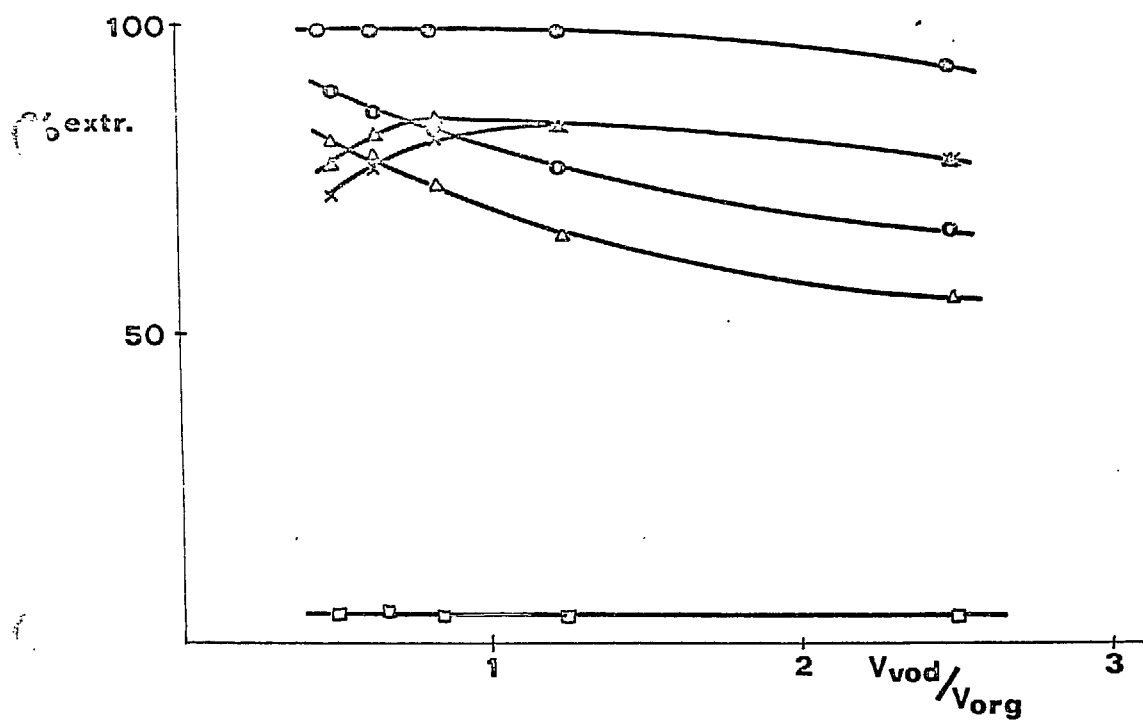
Závislost % extrakce germania na jeho koncentraci ve vodné fázi

koncentrace Ge ve vodné fázi	% extrakce
1×10^{-1} M	94
5×10^{-2} M	97,5
1×10^{-2} M	98,7
5×10^{-3} M	99,0

Uvedený požadavek v praxi znamená pracovat s objemy zhruba 1000 ml vodné a 600 ml organické fáze, což je z hlediska separační techniky velmi nevýhodné. Proto byla hledána možnost zmenšení celkového objemu cestou změny v literatuře doporučeného poměru $V_{\text{vod}}/V_{\text{org}} = 5/3$. Stanovená závislost na poměru vodné a organické fáze extrakce Ge, Se a A z prostředků 9 M HCl je uvedena na obr. 3. Vliv poměru vodné a organické fáze na extrahovaný podíl byl sledován jak pro čistá rozpouštědla, tak pro rozpouštědla předběžně třepaná s 9 M HCl. Extrakce germania a selenu nebyla při tom předběžnou acidifikací ovlivněna, extrakce As(III) do acidifikovaného CCl_4 a benzenu byla nižší v porovnání s extrakcí do čistých rozpouštědel. Z obr. 3 je zřejmé, že v literatuře doporučený poměr objemů $V_{\text{vod}}/V_{\text{org}} = 5/3$ je v případě extrakce Ge do CCl_4 a benzenu ve skutečnosti limitní hodnotou. Každé další zvyšování tohoto poměru způsobí snížení extrahovaného podílu, a proto není možné tímto způsobem zmenšit celkový objem extrakčních kapalin.

Z uvedených experimentálních výsledků vyplývá, že první způsob separace, t.j. oddělení nežádoucích příměsí z roztoku rozpouštěného terče tak, že v něm zůstane jenom žádaný produkt, není vhodný. Kontaminaci radioaktivními isotopy arsenu je sice možno snížit na minimum avšak kvantitativní odstranění germania vyžaduje manipulaci s velkými objemy extrakčních kapalin, což je časově a technicky velmi náročné. Navíc, po ukončení vlastní separace se produkt nachází ve velkém objemu 9 M HCl, takže po neutralizaci na aciditu danou farmaceutickými požadavky by obsahoval značné množství NaCl. Proto by objemová aktivita produktu byla velmi nízká.

Obr. 3 Závislost extrakce Ge, Se a As z prostředí 9 M HCl na objemu organické fáze



- - systém Ge + CHCl_3 , CCl_4 , C_6H_6 (čisté i acidifikované)
- - systém As + CHCl_3 , CCl_4
- △ - systém As + CHCl_3 , CCl_4 acidifikované
- ▲ - systém As + C_6H_6
- x - systém As + C_6H_6 acidifikovaný
- - systém Se + CHCl_3 , CCl_4 , C_6H_6 (čisté i acidifikované)

4.2. Přímá separace ^{72}Se z roztoku ozářeného terče

Neuspokojivé výsledky separačního postupu, popsaného v předchozí kapitole, vedly k hledání jiné, perspektivnější cesty. Na podkladě získaných výsledků bylo možno oprávněně předpokládat, že problém kvantitativní separace relativně značných množství germania z výchozího roztoku terče bude velmi obtížně řešitelný i jinými metodami téhož separačního schématu, proto byla zaměřena pozornost na druhý způsob řešení - přímou separaci ^{72}Se .

Nejprve byla vyzkoušena metoda extrakce komplexu Se(IV) s 2-thenyltrifluoracetone m do xylenu, doporučovaná pro separaci a přímé spektrofotometrické stanovení stopových množství selenu /5/. Podle autorů dochází z vodného prostředí při pH 1,0 - 4,5 ke kvantitativní extrakci selenu (IV) do organické fáze, tvořené 0,03 M roztokem 2-thenyltrifluoracetonu v xylenu. V našich pokusech se nám však nepodařilo v literatuře uvedené výsledky zreprodukovat; v celé oblasti pH doporučované autory, selen zůstával ve vodné fázi při dodržení všech ostatních uvedených pracovních podmínek. Ani detailní studium vlivu jednotlivých faktorů (složení roztoku, teplota, doba extrakce, atd.) na separaci nepřineslo pozitivní výsledky.

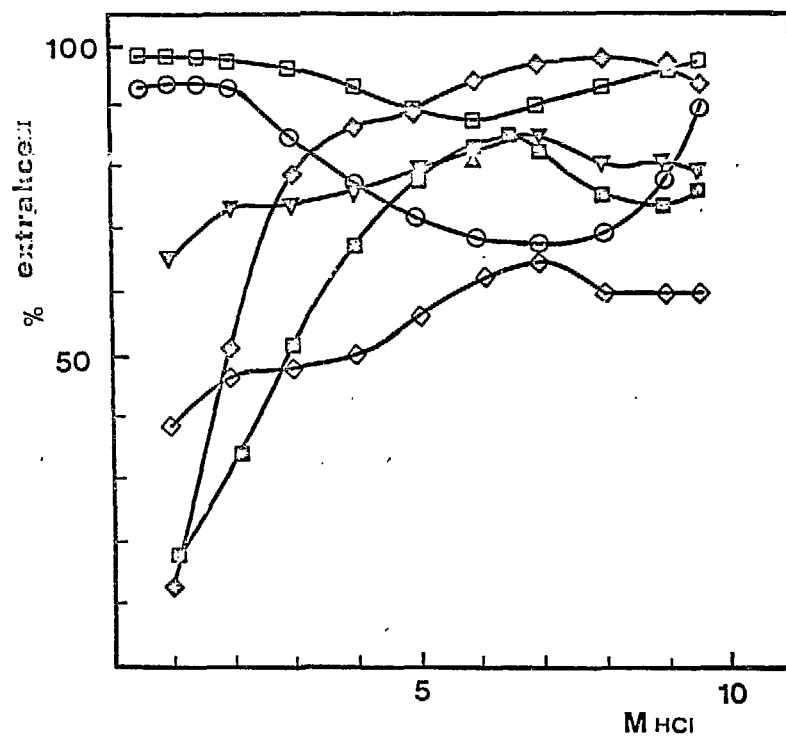
Tato okolnost si vynutila hledání dalších postupů. Byla proto dále zkoušena aplikace rychlé a vysoce specifické separační metody, založené na tvorbě komplexů selenu s ketony v prostředí kyseliny chlorovodíkové a jejich extrakci do vhodného organického rozpouštědla. Použití reakce Se(IV) s ketony k extrakční separaci a spektrofotometrickému stanovení selenu bylo nedávno navrženo několika autory /6 - 10/; cílem našich experimentů bylo nalézt nejvhodnější keton a experimentální podmínky pro separaci selenu z roztoku ozářeného terče.

V experimentech byly opět používány ^{75}Se , ^{75}Ge a ^{76}As jako radioaktivní indikátory; zvolené ketony - methylethylketon, acetofenon a cyklohexanon - byly čišťeny destilací a poté přechovávány ve tmě.

Nejprve byla zjištěna závislost extrakce organoselenové sloučeniny do vybraných organických rozpouštědel (CHCl_3 , CCl_4) na koncentraci kyseliny chlorovodíkové ve vodné fázi. Vodná fáze, obsahující 0,5 ml zásobního roztoku 1×10^{-5} M Se(IV) , značeného ^{75}Se , a 0,5 ml ketonu byla okyselena koncentrovanou kyselinou solnou na požadovaný stupeň, doplněna vodou na 10 ml a po důkladném proptřepání ponechána 20 min. stát při pokojové teplotě; po té byla třepána 15 minut se stejným objemem organické fáze. Na scintilačním počítací byla změřena aktivita vodné fáze před a po extrakci a ze získaných výsledků byla vypočtena hodnota % extrakce.

Maximální extrakce (okolo 98 %) byla dosažena v oblasti 0,5 - 2 M koncentrace HCl pro systém cyklohexanon - chloroform, a v oblasti 8 - 9 M koncentrace HCl pro systém acetofenon - chlorid uhličitý, zatímco extrakce komplexu s methylethylketonem do obou organických rozpouštědel byla značně neúplná v celé studované oblasti koncentrací HCl (obr. 4). Vzhledem ke složení výchozího roztoku při provozním zpracování ozářeného terče byl na základě těchto výsledků vybrán jako nejvhodnější systém 0,5 - 2 M HCl - cyklohexanon - chloroform. V dalších pokusech bylo zjištěno, že hodnota % extrakce v tomto systému nezávisí na poměru objemů vodné a organické fáze v rozmezí $V_{\text{vod}}/V_{\text{org}}$ od 5 : 1 do 1 : 1 ani na parciálním objemu cyklohexanonu v rozmezí 0,1 do 1,0 ml cyklohexanonu na 10 ml vodné fáze.

Obr. 4 Závislost extrakce komplexů s ketony (methylethylketon, acetofenon, cyklohexanon) do CHCl_3 a CCl_4 na koncentraci HCl ve vodné fázi.



- - cyklohexanon, chloroform
- - cyklohexanon, chlorid uhličitý
- - acetofenon, chloroform
- ◆ - acetofenon, chlorid uhličitý
- ▼ - methylethylketon, chloroform
- ◇ - methylethylketon, chlorid uhličitý

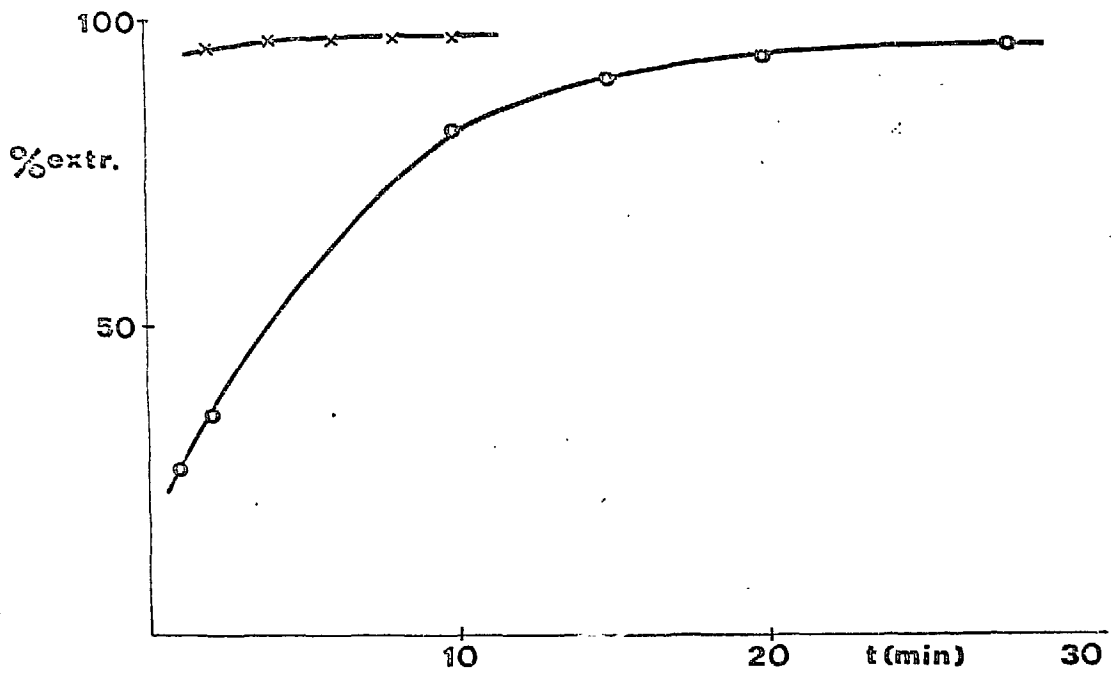
Kinetika tvorby organoselenového komplexu a kinetika jeho extrakce do chloroformu byly studovány odděleně. V prvním případě bylo 10 ml vodné fáze (2 M HCl, 0,5 ml cyklohexanonu) po důkladném protřepání necháno stát různě dlouhou dobu při pokojové teplotě a po té třepáno 15 minut se stejným objemem organické fáze. Ze získaných výsledků, uvedených na obr. 5 vyplývá, že při pokojové teplotě je selen skoro kvantitativně převeden do komplexu asi za 25 minut. Je známo /10/, že tvorbu komplexu je možno urychlit zvýšením teploty; rychlost tvorby komplexu při 100°C (vodná fáze byla zahřívána po danou dobu na vroucí vodní lázni) je skutečně asi 5 x vyšší - oproti rychlosti tvorby komplexu při pokojové teplotě, jak je zřejmé ze závislosti na obr. 5.

Ve druhém případě bylo 10 ml vodné fáze zahříváno 5 minut na vroucí vodní lázni a po ochlazení třepáno různě dlouhou dobu s 10 ml chloroformu. Bylo zjištěno, že během jedné minuty je dosaženo zhruba 93 % extrakce, během 15 minut 95 % extrakce.

Extrakční chování stopových množství As(III) a makromnožství Ge(IV) v systému cyklohexanon - chloroform bylo studováno v celém rozsahu koncentrací HCl (0 - 10 M). Bylo zjištěno, že v oblasti 0 - 2 M koncentrace HCl nedochází k extrakci germania a arsenu do chloroformu jak v přítomnosti tak v nepřítomnosti cyklohexanonu ve vodné fázi.

Těmito pokusy byla v modelovém měřítku vyřešena otázka separace selenu od germania a arsenu; otevřena však zůstala otázka následujícího kroku separačního procesu t.j. reextrakce selenu. Metoda doporučená pro rozrušení organoselenové sloučeniny - opakované odpařování organické fá-

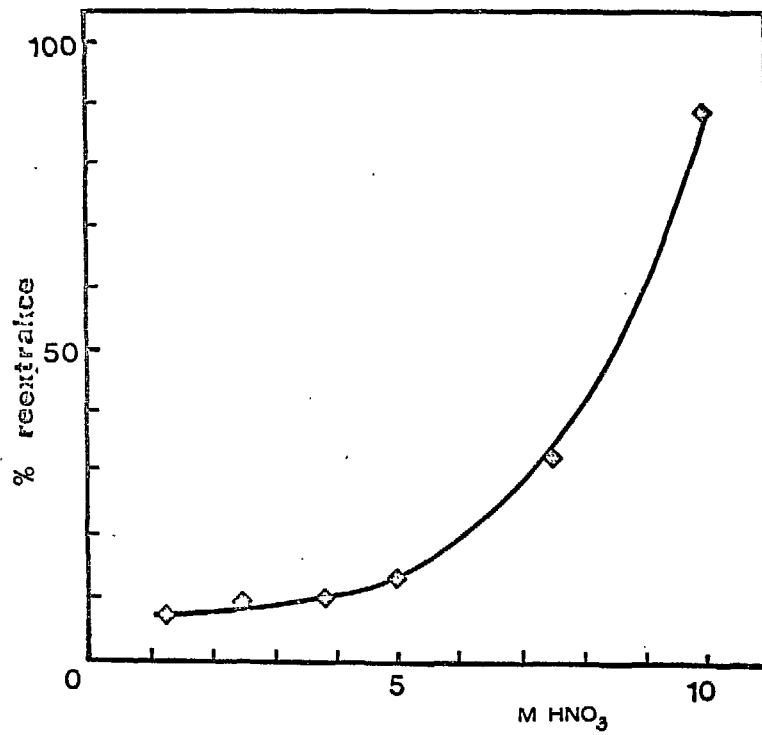
Obr. 5 Rychlost tvorby chlorokomplexu selenu s cyklohexanonem.



o - při pokojové teplotě
x - při teplotě 100°C

ze s přidavkem kyseliny dusičné a sírové /9/, je pro sledovaný účel těžko použitelná. Úplné rozložení komplexní sloučeniny a odstranění všech produktů rozkladu odpařováním je značně zdoluhavý proces a přes všechnu opatrnost často při něm dochází k podstatným ztrátám selenu. Byla proto zkoumána možnost reextrakce selenu do celé řady látek; předběžné výsledky ukázaly, že pro reextrakci selenu lze uvažovat pouze o kyselině dusičné. Při dalším zkoumání této možnosti reextrakce bylo zjištěno, že při zvyšování koncentrace HNO_3 z 1 M do 10 M stoupá obsah selenu v této fázi z 8 % až na 90 % (viz obr. 6). Hodnota % reextrakce selenu do 10 M HNO_3 byla nezávislá na poměru objemu organické a vodné fáze v rozmezí $V_{\text{org}}/V_{\text{vod}}$ od 1:2 do 3:1 a rovnováha v tomto systému se ustavovala během jedné minuty třepání. Při odpařování vodné a organické fáze po reextrakci je odparek vodné fáze minimální, zatímco odparek organické fáze je velmi objemný a těžko odstranitelný opakovaným odpařováním. Z této skutečnosti možno usuzovat na to, že při reextrakci do koncentrované kyseliny dusičné zůstávají prakticky všechny produkty rozkladu organoselenové sloučeniny i nadbytečný cyklohexanon v organické fázi. Malý zbytek, zůstávající na dně nádobky při odpařování vodné fáze se lehce odstraní opakovaným odpařením po přidání několika kapek koncentrované kyseliny solné. Pokud bylo k roztoku před posledním odpařováním přidáno ještě malé množství chloridu sodného, je získán produkt s požadovanou čistotou bez postřehnutelných ztrát selenu při odpařování.

Obr. 6 Závislost % reextrakce selenu na koncentraci kyseliny dusičné



4.3. Chemický stav selenu v konečném produktu

Otázka chemického stavu selenu v konečném produktu, připravovaném z roztoku ozářeného terče vypracovanou separační metodou je důležitá především z hlediska dalšího použití preparátu. Z analogie chemického chování selenu v makromnožství je možno předpokládat, že po výše popsaných úpravách bude selen v konečném roztoku v iontové formě, nicméně existuje určitá pravděpodobnost, že vzhledem k velmi nízké koncentraci selenu v produktu mohou se vyskytnout i jiné formy (např. vyredukovaný kovový selen, nerozrušené zbytky komplexní formy a pod.). Pro objasnění této otázky byly zvoleny dvě rozdílné experimentální cesty :

- a) v prvním případě byl vzorek konečného produktu okyselen koncentrovanou kyselinou solnou na požadovanou koncentraci 1 M HCl, zahříván 5 minut na vroucí vodní lázni a poté provedena extrakce do chloroformu. Protože veškerý selen zůstal i po extrakci ve vodné fázi, je možno učinit závěr, že v konečném produktu nejsou přítomny žádné komplexní sloučeniny selenu s cyklohexanonem. Pokud bylo ke vzorku konečného produktu přidáno několik kapek cyklohexanonu a opakován stejný postup, přecházel naopak prakticky veškerý selen do organické fáze. V konečném produktu tedy selen nemůže být v kovové formě, protože ta za daných podmínek do komplexu s cyklohexanonem nepřechází.
- b) v druhém případě byl vzorek konečného produktu zkoumán papírovou chromatografií. Na chromatografický papír Whatman No. 3 byly nanесeny vzorky zásadního roztoku Se(IV), značeného ^{75}Se a okyseleného na 1 M koncentraci HCl, vodné fáze před extrakcí, obsahující selen ve formě chlorokomplexu s cyklohexanonem a vzorky konečného produktu opět okyselené na 1 M koncentraci HCl. Chromatogram byl v sestupném uspořádání vyvíjen chloroformem,

po usušení a vystříhání proměřen na aktivitu ^{75}Se . Pouze u vzorku vodné fáze před extrakcí putovala veškerá aktivita s čelem; u zbývajících dvou vzorků zůstávala aktivita v místě nanesení vzorku, což opět potvrzuje nepřítomnost zbytků komplexní formy v konečném produktu.

4.4. Doporučovaný pracovní postup při zpracování ozářených terčů

Rozpusť ozářený terč GeO_2 v minimálním objemu 0,1 - 1 M NaOH za mírného ohřívání. Jakmile je vrstva GeO_2 zcela rozpuštěna, opláchni niklovou podložku několika mililitry 0,1 M NaOH a spoj oba roztoky dohromady. K tomuto výchozímu roztoku přidej takové množství koncentrované kyseliny solné, aby její výsledná koncentrace v roztoku byla 1 M, dále 3 - 5 kapek cyklohexanonu a po důkladném promíchání zahřívěj 5 minut na vroucí vodní lázni. Po ochlazení extrahuj vzniklý komplex selenu s cyklohexanonem do vhodného objemu chloroformu (poměr $V_{\text{vod}}/V_{\text{org}}$ může být v rozmezí od 5 : 1 do 1 : 1) po dobu 10 minut, po oddělení fází selen extrahuj z organické fáze do vhodného objemu koncentrované kyseliny dusičn (doba reextrakce 1 min., poměr $V_{\text{org}}/V_{\text{vod}}$ může být v rozmezí od 1 : 2 do 3 : 1). Fází kyseliny dusičné odpař po přidání malého množství NaCl a několika kapek koncentrované kyseliny solné téměř do sucha, vlhký odparek rozpusť v malém objemu destilované vody a znovu odpař, aby byly z roztoku zcela odstraněny zbytky HNO_3 . Poslední odparek rozpusť v požadovaném mediu.

5. Z Á V Ě R

Navržené postupy přípravy GeO_2 terčů a separace ^{72}Se z těchto terčů po ozáření na cyklotronu byly v průběhu roku 1973 vyzkoušeny ve výrobním měřítku. Bylo připraveno, ozářeno a zpracováno celkem 10 terčů; i když hlavním cílem těchto prací bylo ověření výsledků modelových pokusů, část získaného produktu ^{72}Se byla již použita i při řešení dalších úkolů oddělení (příprava organických sloučenin značených radioaktivním selenem, studium možností přípravy ^{72}Se - ^{72}As generátoru).

Při určování účinnosti jednotlivých kroků separačního postupu při zpracování ozářeného terče a pro kontrolu radionuklidické čistoty konečného produktu byl používán 1024-kanálový analyzátor s Ge-Li detektorem (^{72}Se byl měřen pomocí spektra dceřinného ^{72}As po ustavení rovnováhy). Bylo zjištěno, že ztráty ^{72}Se v jednotlivých úsecích separačního postupu odpovídají výsledkům modelových pokusů; konečný výtěžek ^{72}Se se pohyboval v rozmezí 85 - 90 %. Kromě ^{73}Se a ^{75}Se nebyly v produktech zjištěny žádné další radioaktivní příměsi. Při rozpouštění ozářených terčů a následné separaci se neobjevily žádné odchylky od průběhu modelových experimentů, celý postup zpracování terče trvá asi 2 hodiny.

O výsledcích, získaných při řešení této problematiky bylo referováno na semináři o extrakční chemii v říjnu 1972 v Modre u Bratislavy /12/ a na konferenci RVHP o přípravě a kontrole čistoty radiofarmak v Szegedu (MLR) v květnu 1973 /13/; vypracovaná metoda separace ^{72}Se z ozářeného GeO_2 byla přihlášena k patentování /14/ a tvoří podstatu publikace, která vyjde v nejbližší době v *The International Journal of Applied Radiation and Isotopes* /15/.

L I T E R A T U R A

- /1/ Lederer, C.M., Hollander, J.M., Perlman, I., Table of Isotopes, 6th Edition, John Wiley, New York (1967)
- /2/ Lange, J., Münzel, H., Report KFK 767 (Mai 1968)
- /3/ Amiel, S., Phys. Rev. 116, 415 (1959)
- /4/ Morrison, G.H., Freiser, H., Extrakční metody v analytické chemii, SNTL Praha (1962), str. 124
- /5/ Akci, S.B., Khopkar, S.M., Separation Sci. 6, 455 (1971)
- /6/ Jordanov, N., Futekov, L., Talanta 12, 371 (1965)
- /7/ Futekov, L., Jordanov, N., Talanta 13, 163 (1966)
- /8/ Futekov, L., Jordanov, N., Talanta 13, 763 (1966)
- /9/ Jordanov, N., Futekov, L., Talanta 15, 850 (1968)
- /10/ Cresser, M.S., West, T.S., Talanta 16, 416 (1969)
- /11/ Feigl, F., Spot Tests, Elsevier Publ. Company (1954), str. 108
- /12/ Kopecký, P., Mudrová, B., Separace ^{72}Se z ozářeného kyslíčnicku germaničitého extrakcí komplexů selenu s ketony; Referát na IV. semináři o extrakční chemii, 4.-6.10.1972, Modra-Piesky
- /13/ Mudrová, B., Kopecký, P., Podgotovka radioaktivnych preparatov ^{72}Se ; Referát na Symposiu RVHP, 14.-16.5.1973, Szeged (MLR)
- /14/ Mudrová, B., Kopecký, P., Způsob výroby radioaktivního selenu ^{72}Se bez nosiče, FV 5736-72
- /15/ Mudrová, B., Kopecký, P., Svoboda, K., The separation of carrier-free ^{72}Se from a germanium oxide target, bude otištěno v Int. J. Appl. Rad. Isotopes

SEZNAM OBRAZOVÝCH PŘÍLOH

	strana
1. Rozpadové schéma genetické dvojice $^{72}\text{Se} - ^{72}\text{As}$	3
2. Závislost extrakce Ge, Se a As do CHCl_3 , CCl_4 a C_6H_6 na koncentraci HCl ve vodné fázi	10
3. Závislost extrakce Ge, Se a As z prostředí 9 M HCl na objemu organické fáze	14
4. Závislost extrakce komplexů selenu s ketony (methylethylketon, acetofenon, cyklohexanon) do CHCl_3 a CCl_4 na koncentraci HCl ve vodné fázi	17
5. Rychlost tvorby chlorokomplexu selenu s cyklohexanonem	19
6. Závislost % reextrakce selenu na koncentraci kyseliny dusičné	21

