

⑤

Int. Cl. 2:

C 01 G 39/00

⑱ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 26 10 948 A 1

⑪

Offenlegungsschrift 26 10 948

⑫

Aktenzeichen: P 26 10 948.8-41

⑬

Anmeldetag: 16. 3. 76

⑭

Offenlegungstag: 22. 9. 77

⑳

Unionspriorität:

⑳ ㉑ ㉒

⑤④

Bezeichnung: Verfahren zur Gewinnung von Molybdän-99 aus mit Neutronen bestrahlter, spaltbare Stoffe und Spaltprodukte enthaltender Matrix

⑦①

Anmelder: Gesellschaft für Kernforschung mbH, 7500 Karlsruhe

⑦②

Erfinder: Ali, Sameh Abdel-Hadi, Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., 7505 Ettlingen;
Knapp, Jutta, 7500 Karlsruhe; Reinhardt, Johann,
7514 Eggenstein-Leopoldshafen

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

DT 26 10 948 A 1

Patentansprüche:

- 1.) Verfahren zur Gewinnung von Molybdän-99 aus mit Neutronen bestrahlter, spaltbare Stoffe und Spaltprodukte enthaltender Matrix, bei welchem die Matrix in einer wäßrigen Alkalihydroxid-Lösung aufgeschlossen und das Molybdän-99 und ein Teil der Spaltprodukte gelöst werden, die das Molybdän-99 enthaltende Lösung von einem Rückstand aus zumindest Actiniden und Lanthaniden enthaltenden Feststoffteilchen abgetrennt und zur Komplexierung des Molybdän-99 mit Rhodanid-Ionen versetzt wird, gekennzeichnet durch die Verfahrensschritte
- a) Konditionieren der alkalischen, Molybdän als Molybdat (MoO_4^{--}) enthaltenden Lösung mit einem Jod-Reduktionsmittel in einer Menge entsprechend eines Konzentrationsbereiches zwischen 10^{-4} Mol und 0,2 Mol pro Liter alkalischer Lösung;
- b) Zugabe von Mineralsäure zur konditionierten alkalischen Lösung bis zu einer Hydronium-Ionen-Konzentration (H_3O^+ -Ionen-Konzentration) im Bereich von 0,1 bis 6 Mol/l;
- c) Mischen der angesäuerten Lösung aus Schritt b) mit einer wäßrigen, metallisches Zink oder metallisches Aluminium in einem Konzentrationsbereich zwischen 10 mg/l und 2000 mg/l enthaltenden Rhodanid-Ionen-Lösung, die eine Rhodanid-Ionen-Konzentration aufweist im Bereich zwischen 0,1 Mol/l und 3 Mol/l Lösung;
- d) Reduktion des in der angesäuerten Lösung aus Schritt b) enthaltenen Molybdäns mit Hilfe des bei der Reaktion zwischen den Hydronium-Ionen und dem metallischen Zink oder metallischen Aluminium entstehenden Wasserstoffs zu dreiwertigem Molybdän und Komplexieren des Mo(III) mit den SCN^- -Ionen zu $[\text{Mo}(\text{SCN})_6]^{3-}$ -Ionen;

- e) Behandeln der sauren, $[\text{Mo}(\text{SCH})_6]^{3-}$ -Ionen enthaltenden Lösung aus Schritt d) mit einem zuvor konditionierten, organischen Ionenaustauscher des Typs eines chelatbildenden Kunstharzes auf der Basis eines Styrol-Divinylbenzol-Copolymeren, das Methylen-nitrilo-diacetat-Gruppen als funktionelle Gruppen enthält, mit einer Teilchengröße im Bereich zwischen 35 μm und 840 μm zur selektiven Sorption des Molybdäns;
- f) Trennen des mit Molybdän beladenen Ionenaustauschers aus Schritt e) von der vom Molybdän befreiten Lösung;
- g) Waschen des abgetrennten, mit Molybdän beladenen Ionenaustauschers mit einer Waschlösung aus verdünnter Mineralsäure, die eine geringe Konzentration eines Jod-Reduktionsmittels enthält, in einer Menge, die dem 5- bis 10-fachen Volumen der angewendeten Ionenaustauschermenge entspricht, zur Entfernung von Restmengen der von Molybdän befreiten Lösung;
- h) Elution des Molybdäns vom gewaschenen Ionenaustauscher mit einer Lauge bei einer Elutionstemperatur im Bereich von ca. 20 °C bis ca. 70 °C.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Jod-Reduktionsmittel Sulfitionen in wäßriger Lösung, Natriumsulfit oder Kaliumsulfit verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Jod-Reduktionsmittel Hydroxylammoniumsulfat verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Jod-Reduktionsmittel Hydrazinsulfat verwendet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß für die Mineralsäure-Zugabe in Schritt b) und für die Waschlösung in Schritt g) Salzsäure oder Schwefelsäure verwendet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Rhodanid-Ionen-Lösung eine Lösung von NH_4SCN , NaSCN oder KSCN verwendet wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß anstelle der Schritte c) und d) die angesäuerte Lösung aus Schritt b) zunächst einer kathodischen Reduktion unterzogen wird, wobei das Molybdän zu Molybdän(III) reduziert wird, und das entstandene Mo(III) mit Rhodanid-Ionen zur Komplexbildung in Kontakt gebracht wird, deren Konzentration in der Lösung im Bereich zwischen 0,1 Mol/l und 3 Mol/l liegt.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Konditionierung des organischen Ionenaustauschers mit Rhodanid-Ionen enthaltender, verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure mit einem geringen Anteil von ca. 0,01 Vol.-% an H_2SO_3 (mobile Phase) in einer Menge von 5 bis 20 ml/g Ionenaustauscher (stationäre Phase) erfolgt.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Elution des Mo-99 in Schritt h) mit Natronlauge oder Kalilauge einer Konzentration im Bereich von 0,1 Mol/l bis 10 Mol/l bei Normaldruck durchgeführt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Elution des Mo-99 in Schritt h) mit wässriger Ammoniumhydroxid-Lösung einer Konzentration im Bereich von 1 Mol/l bis 10 Mol/l bei erhöhtem Druck bis zu 10 Atm. durchgeführt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Elutionstemperatur für eine Ionenaustauscher-Teilchengröße zwischen 75 μm und 150 μm im Bereich von 50° bis 60° C liegt, für eine Teilchengröße zwischen 150 μm und 300 μm etwa bei 20 °C liegt.

12. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Elution des Mo-99 mit 0,5 molarer bis 6 molarer Natronlauge in einer Menge von ca. 50 ml pro mg Mo-99 bei 60 °C durchgeführt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Elution des Mo-99 mit 2 molarer bis 6 molarer NH_4OH -Lösung in einer Menge von ca. 50 ml pro mg Mo-99 bei 60 °C und einem Druck von ca. 3 Atm. durchgeführt wird.

Verfahren zur Gewinnung von Molybdän-99 aus mit Neutronen bestrahlter, spaltbare Stoffe und Spaltprodukte enthaltender Matrix

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Molybdän-99 aus mit Neutronen bestrahlter, spaltbare Stoffe und Spaltprodukte enthaltender Matrix, bei welchem die Matrix in einer wässrigen Alkalihydroxid-Lösung aufgeschlossen und das Molybdän-99 und ein Teil der Spaltprodukte gelöst werden, die das Molybdän-99 enthaltende Lösung von einem Rückstand aus zumindest Actiniden und Lanthaniden enthaltenden Feststoffteilchen abgetrennt und zur Komplexierung des Molybdän-99 mit Rhodanid-Ionen versetzt wird.

In der Nuklearmedizin nimmt die Bedeutung von Tc-99 als Indikator bei Tumordiagnosen stetig zu. Da Technetium aber eine relativ kurze Halbwertszeit ($T_{1/2}=6,0$ h) hat, wird deshalb das Mutternuklid Mo-99 auf einem Adsorbermaterial fixiert und die Tochter Tc-99 bei Bedarf eluiert. Bisher wurde in Reaktoren aktiviertes natürliches Molybdän eingesetzt.

Die Nachteile des Materials sind :

1. Große Säulen für kleine spezifische Aktivitäten.
2. Große Injektionsvolumina, um die notwendige Aktivität zu erhalten.
3. Eine sehr limitierte Verfügbarkeit des Generators wegen der geringen Aktivität.

Abhilfe schafft das neuerdings in zunehmendem Maße eingesetzte Spaltnmolybdän. Dies bedingt allerdings eine sehr verfeinerte Aufarbeitungstechnologie, um die geforderten Molybdän-Reinheitsgrade zu erzielen.

Die geforderte Radionuklidreinheit ist :

γ : I-131 < 0,05 $\mu\text{C}/\text{mC}$ Mo-99
 Ru-103 < 0,05 $\mu\text{C}/\text{mC}$ Mo-99
 Gesamt γ -Verunreinigungen < 0,1 $\mu\text{C}/\text{mC}$ Mo-99

α : Nicht mehr als 1 Nanocurie Gesamt-
 α -Aktivität pro Curie Mo-99

β : Sr-89 < 6×10^{-4} $\mu\text{C}/\text{mC}$ Mo-99
 Sr-90 < 6×10^{-5} $\mu\text{C}/\text{mC}$ Mo-99

Eine seit langem bekannte Nachweismethode für Molybdän, bei welcher als Molybdat in Lösung vorliegendes/^{Molybdän} mit SnCl_2 zu Mo(III) reduziert wird, das Mo(III) mit SCN^- -Ionen zu einem Rhodano-Komplex verbunden wird und darauf der Rhodano-Komplex mit Hilfe von Diäthyläther extrahiert werden kann, ist als Verfahren zur Gewinnung von Mo-99 völlig unbrauchbar wegen der leichten Flüchtigkeit und Entzündlichkeit des Diäthyläthers. Das Risiko einer Brand oder Explosionsgefahr muß beim Arbeiten mit radioaktiven Stoffen völlig vermieden werden.

Veröffentlichungen, in denen Rhodanid-Ionen verwendet wurden, arbeiten grundsätzlich unter Verwendung zusätzlicher extrahierender Agenzien in der organischen Phase, wie z.B. unter Verwendung von TBP \int Gorlach, V.F.; Marchenko, L.M. (Kiev State Univ.). Ukr. Khim. Zh.; 40: No. 9, 983-985 (Sep. 1974) (In Russian) \int oder Tribenzylamin \int Yatirajam, V.; Ram, Jaswant (Univ. of Kurukshetra,

India). Anal. Chim. Acta; 59: No. 3, 381-7 (May 1972)] oder 2-Furaldehyd [Spaccamela Marchetti, Elena, Cereti Mazza, Maria Teresa (Politecnico, Turin). Ann. Chim. (Rome). 59: 902-11 (1969) (In Italian).] Diese Methoden haben den Nachteil, daß diese zusätzlichen organischen Extraktionsmittel zu einer Verunreinigung des Endproduktes führen können, was zu Verhaltensstörungen des Molybdäns auf den Generatoren führen könnte. Außerdem könne die genannten Verunreinigungen pyrogen wirken.

In der Deutschen Offenlegungsschrift 23 49 804 (Offenlegungstag 17. April 1975) wird ein Verfahren zur Gewinnung von Molybdän-99 aus Spaltprodukten beschrieben, bei welchem die bestrahlte Uran enthaltende Matrix entweder im Falle der Verwendung von Uranyl-nitrat in Wasser gelöst und vor der Abtrennung von Mo mit 5 N HNO_3 versetzt wird, oder im Falle der Verwendung einer Uran-Aluminium-Matrix in 5 M Natronlauge, die 2 molar an Nitrit ist, innerhalb von 30 Minuten gelöst und vom Rückstand abfiltriert wird. Das Molybdän wird danach aus den Lösungen durch zwei in bestimmter Reihenfolge kombinierbare und wiederholbare Teiloperationen von den anderen Spaltprodukten abgetrennt. Bei Verwendung der alkalischen Lösung als Ausgangslösung ist vor der ersten Teiloperation noch eine Vorbehandlung der Lösung erforderlich. Diese Vorbehandlung umfaßt eine Kaliumjodidlösungs-Zugabe (als Träger für Jod), Neutralisieren und Ansäuern der alkalischen Lösung mit silbernittrathaltiger 5 molarer HNO_3 , 20-minutenlanges Stehenlassen zum Ausfällen von AgJ und Abtrennen des Fällungs-Niederschlages aus der Lösung.

Danach wird die Lösung nach der ersten Teiloperation behandelt: Die das Molybdän als Molybdat enthaltende Lösung, ca. 2 molar an HNO_3 , wird auf eine mit Aluminiumoxid beschickte Säule gegeben. Hierbei werden praktisch alle Spaltstoffe und Spaltprodukte sorbiert. Zunächst wird mit 1 N HNO_3 eluiert (Zeitbedarf für eine Säule mit 2 cm Durchmesser, 8 cm Füllhöhe ca. 100 Minuten), darauf mit Wasser (Zeitbedarf etwa 60 Minuten), anschließend mit 0,1 N NH_4OH -Lösung (Zeitbedarf etwa 30 Minuten) und mit 25 ml 1 N NH_4OH -Lösung (Zeitbedarf etwa 8 Minuten). Durch die Elution mit Salpetersäure und verdünnter Ammoniumhydroxidlösung sollen Uran und alle Spaltprodukte mit Ausnahme von Tellur vom Molybdän

getrennt werden. - Mit weiterer 1 N NH_4OH -Lösung soll das Molybdän in 80 %iger Ausbeute eluiert werden können (Zeitbedarf etwa 40 Minuten).

In der zweiten Teiloperation wird das Mo-99 und Verunreinigungen, wie z.B. Jod, enthaltende Eluat mit HNO_3 auf p_H 1 bis 2 angesäuert. Es wird Kaliumjodat und schweflige Säure zugegeben, darauf nochmals Kaliumjodat und Kaliumjodid. Diese Trägerzugaben in dieser Reihenfolge sollen die vollständige Überführung des Spaltproduktjods in Jodid sicherstellen. Darauf wird die Lösung langsam durch eine Schicht von feinteiligem, frisch hergestelltem Silberchlorid gesaugt (Zeitbedarf etwa 15 Minuten). Die Ausbeute an Molybdat soll bei dieser Operation etwa 95 % betragen.

Die Nachteile dieses Verfahrens sind leicht erkennbar: zeitraubende und umständliche Verfahrensweise, Sorption aller Actiniden und fast aller Spaltprodukte gemeinsam mit Molybdän auf dem Aluminiumoxid, Mitlaufen von Verunreinigungen mit dem Molybdän bei der Elution und niedere Gesamtausbeute: ca. 76 %. Durch das ganze Verfahren hindurch wird, infolge der Anwendung von HNO_3 , elementares Jod mitgeschleppt.

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, die Nachteile der bisher bekannten Verfahren zu vermeiden und ein einfach und rasch durchführbares, sicheres Verfahren bereitzustellen, das ein höchst-reines Mo-99-Produkt in sehr hoher Ausbeute gewährleistet. Das Verfahren soll ein Minimum an Verfahrensstufen, wie z.B. Sorptionsstufen und Elutionsstufen, aufweisen und eine Verringerung des kontaminierten, organischen Abfalls zur Folge haben. Außerdem soll das Verfahren routinemäßig und fernbedient gut auszuführen sein.

Die Aufgabe wird in überraschend einfacher Weise erfindungsgemäß gelöst durch die Verfahrensschritte

- a) Konditionieren der alkalischen, Molybdän als Molybdat (MO_4^{--}) enthaltenden Lösung mit einem Jod-Reduktionsmittel in einer Menge entsprechend eines Konzentrationsbereiches zwischen 10^{-4} Mol und 0,2 Mol pro Liter alkalischer Lösung;

- b) Zugabe von Mineralsäure zur konditionierten alkalischen Lösung bis zu einer Hydronium-Ionen-Konzentration (H_3O^+ -Ionen-Konzentration) im Bereich von 0,1 bis 6 Mol/l;
- c) Mischen der angesäuerten Lösung aus Schritt b) mit einer wässrigen, metallisches Zink oder metallisches Aluminium in einem Konzentrationsbereich zwischen 10 mg/l und 2000 mg/l enthaltenden Rhodanid-Ionen-Lösung, die eine Rhodanid-Ionen-Konzentration aufweist im Bereich zwischen 0,1 Mol/l und 3 Mol/l Lösung;
- d) Reduktion des in der angesäuerten Lösung aus Schritt b) enthaltenen Molybdäns mit Hilfe des bei der Reaktion zwischen den Hydronium-Ionen und dem metallischen Zink oder metallischen Aluminium entstehenden Wasserstoffs zu dreiwertigem Molybdän und Komplexieren des Mo(III) mit den SCN^- -Ionen zu $\left[\text{Mo}(\text{SCN})_6\right]^{3-}$ -Ionen;
- e) Behandeln der sauren, $\left[\text{Mo}(\text{SCN})_6\right]^{3-}$ -Ionen enthaltenden Lösung aus Schritt d) mit einem zuvor konditionierten, organischen Ionenaustauscher des Typs eines chelatbildenden Kunstharzes auf der Basis eines Styrol-Divinylbenzol-Copolymeren, das Methylennitrilo-diacetat-Gruppen als funktionelle Gruppen enthält, mit einer Teilchengröße im Bereich zwischen 35 μm und 840 μm zur selektiven Sorption des Molybdäns;
- f) Trennen des mit Molybdän beladenen Ionenaustauschers aus Schritt e) von der vom Molybdän befreiten Lösung;
- g) Waschen des abgetrennten, mit Molybdän beladenen Ionenaustauschers mit einer Waschlösung aus verdünnter Mineralsäure, die eine geringe Konzentration eines Jod-Reduktionsmittels enthält, in einer Menge, die dem 5- bis 10-fachen Volumen der angewendeten Ionenaustauschermenge entspricht, zur Entfernung von Restmengen der von Molybdän befreiten Lösung;
- h) Elution des Molybdäns vom gewaschenen Ionenaustauscher mit einer Lauge bei einer Elutionstemperatur im Bereich von ca. 20 °C bis ca. 70 °C.

Als Jod-Reduktionsmittel können beispielsweise Sulfiten in wäßriger Lösung, Natriumsulfit oder Kaliumsulfit verwendet werden. Ebenso können als Jod-Reduktionsmittel Hydroxylammoniumsulfat oder Hydrazinsulfat verwendet werden. Für die Mineralsäure-Zugabe in Schritt b) und für die Waschlösung in Schritt g) kann vorteilhafterweise Salzsäure oder Schwefelsäure, sowie für die Rhodanid-Ionen-Lösung eine Lösung von NH_4SCN , NaSCN oder KSCN verwendet werden.

Eine besonders vorteilhafte Ausbildung der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß anstelle der Schritte c) und d) die angesäuerte Lösung aus Schritt b) zunächst einer kathodischen Reduktion unterzogen wird, wobei das Molybdän zu Molybdän(III) reduziert wird, und das entstandene Mo(III) mit Rhodanid-Ionen zur Komplexbildung in Kontakt gebracht wird, deren Konzentration in der Lösung im Bereich zwischen 0,1 Mol/l und 3 Mol/l liegt.

Die Konditionierung des organischen Ionenaustauschers erfolgt am besten mit Rhodanid-Ionen enthaltender, verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure mit einem geringen Anteil von ca. 0,01 Vol.-% an H_2SO_3 (mobile Phase) in einer Menge von 5 bis 20 ml/g Ionenaustauscher (stationäre Phase).

Die Elution des Mo-99 vom beladenen und gewaschenen Ionenaustauscher in Schritt h) kann beispielsweise mit Natronlauge oder Kalilauge einer Konzentration im Bereich von 0,1 Mol/l bis 10 Mol/l bei Normaldruck oder mit wäßriger Ammoniumhydroxid-Lösung einer Konzentration im Bereich von 1 Mol/l bis 10 Mol/l bei erhöhtem Druck bis zu 10 Atm. durchgeführt werden. Die Elution ist auch durchführbar mit einer Lauge höherer Konzentration, was jedoch wenig sinnvoll erscheint.

Für eine Ionenaustauscher-Teilchengröße zwischen 75 μm und 150 μm liegt die günstigste Elutionstemperatur im Bereich von 50° bis 60 °C, für eine Teilchengröße zwischen 150 μm bis 300 μm liegt sie bei etwa 20 °C.

Die Elution des Mo-99 wird vorzugsweise mit 0,5 molarer bis 6 molarer Natronlauge in einer Menge von ca. 50 ml pro mg Mo-99 bei 60 °C, oder mit 2 molarer bis 6 molarer NH_4OH -Lösung in einer Menge von ca. 50 ml pro mg Mo-99 bei 60 °C und einem Druck von ca. 3 Atm. durchgeführt.

Gebräuchlicherweise werden für die Gewinnung und Isolierung von Mo-99 an Uran-235 angereicherte Uran-Aluminium-Targets in Form von Platten oder Zylinder bestrahlt.

Um eine hohe Mo-99 Ausbeute bzw. Spaltrate bei gleicher Uranmenge zu erzielen, wird ca. 93 % angereichertes Uran-235 im Targetmaterial eingesetzt.

Angesichts der kurzen Abkühlungszeiten für das aufzuarbeitende Target fallen Jodisotope wie J-131, J-132 und J-133 stark ins Gewicht bei der Jodemissionsrate. Um die Reduzierung dieser Emissionsrate unter den vom Sicherheitsbeirat zugewiesenen Werten zu gewährleisten, werden die Uran-Aluminium-Targets in alkalischer Lösung aufgeschlossen und Jod-Reduktionsmittel zugefügt, wobei elementares Jod in Jodidionen übergeführt wird. Hierdurch und durch das Vermeiden der Anwesenheit von NO_3^- - bzw. NO_2^- -Ionen im erfindungsgemäßen Verfahren wird einer evtl. Brandgefahr in den Kohleschüttbettfiltern für die Abgase vorgebeugt.

Wird zur Erzeugung von Mo-99 eine U/Al-Legierung mit auf 93 % angereichertem Uran gewählt, dann ergibt z.B. eine U/Al-Probe mit 1 g U-235 ohne Berücksichtigung der Flußdepression der Probe und bei einem Neutronenfluß von $5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ nach einer Bestrahlungsdauer und einer Abkühlungs- und Aufarbeitungsdauer von jeweils 3 Tagen 30 C Mo-99.

Es können jedoch auch andere Matrices mit Uran als Spaltstoff bzw. mit anderen Spaltstoffen zur Gewinnung von Mo-99 einer Neutronenbestrahlung ausgesetzt werden.

Zum alkalischen Aufschluß wird die Matrix mit Natronlauge bei ca. 120 °C behandelt. Dabei gehen das Aluminium und die Spaltprodukte

Molybdän, Tellur und Jod, sowie die Alkali- und Erdalkali-Metalle quantitativ in Lösung. Ein Anteil der gebildeten Spaltprodukte Zirkonium und Ruthenium geht ebenfalls in Lösung, während Lanthaniden und Actiniden sowie der größte Teil an Ru und Zr ungelöst als Schlamm zurückbleiben.

Nach Abfiltrieren des Schlammes wird die alkalische Lösung als Ausgangslösung zur Gewinnung eines hochreinen Molybdän-99 nach dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet.

Zum Konditionieren der alkalischen Ausgangslösung mit Na_2SO_3 reicht beispielsweise eine Sulfit-Konzentration von 0,01 Mol bis 0,05 Mol pro Liter aus. Die Säurekonzentration nach der Säurezugabe kann sich im Bereich von 0,5 bis 3 Mol/l bewegen. Die Zugaben des Jod-Reduktionsmittels, der Mineralsäure und das Inkontaktbringen der Lösung mit Rhodanidionen braucht nicht unbedingt in der angegebenen Reihenfolge, sondern kann auch in einer anderen Reihenfolge durchgeführt werden.

Die zur Komplexbildung ausreichende Rhodanid-Konzentration beträgt ca. 1 bis 2 Mol/l Lösung. Bei Anwesenheit von größeren Aluminium- bzw. Fremdkationen-Mengen muß die Rhodanid-Konzentration u.U. bis auf 3 Mol/l erhöht werden.

Die Wertigkeitsstufe des durch die Reduktion gebildeten Mo^{+++} wird durch das Zustandekommen des beständigen Rhodano-Komplexes $[\text{Mo}(\text{SCN})_6]^{3-}$ stabilisiert. Dieser Komplex wird von dem vorbehandelten bzw. konditionierten, organischen Ionenaustauscher, der sich beispielsweise in einer kurzen, dickwandigen Glassäule befinden kann, selektiv und quantitativ zurückgehalten. Alle für die Mo-99-Gewinnung als Verunreinigungen anzusprechenden Spaltprodukte und anderen Inhaltsstoffe der behandelten Lösung laufen durch die Säule durch.

Die kathodische Reduktion des Molybdats zu Mo(III) bringt den großen Vorteil mit sich, daß keine weiteren Mengen an Ionen, die den Feststoffanteil der Lösung und damit das Abfallvolumen erhöhen, in die Lösung gebracht werden und daß eine geringere Konzentration an Rhodanid-Ionen benötigt wird.

Als Waschlösung des mit $\left[\text{Mo}(\text{SCN})_6 \right]^{3-}$ beladenen Ionenaustauschers kann beispielsweise eine 0,01 M Salzsäure bzw. Schwefelsäure, die 0,01 molar an H_2SO_3 ist, verwendet werden.

Im eluierten Molybdän sind keine Verunreinigungen mehr feststellbar. Der Dekontaminationsfaktor des Verfahrens liegt über 10^6 . Der erzielte Reinheitsgrad des nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Mo-99 liegt unterhalb des für die Verwendung in der Medizin festgelegten. Die Ausbeute an Mo-99 beträgt, wie Versuche zeigten, mehr als 90 %, bei Optimierung des Verfahrens sogar mehr als 99,5 % des ursprünglich in der alkalischen Ausgangs-Lösung vorhandenen.

Der bei der Reduktion mit metallischem Zink oder Aluminium entstehende, überschüssige Wasserstoff-Anteil wird beim Überleiten über auf 550°C erhitztes Kupferoxid zu Wasser oxidiert.

Weitere Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sind beispielsweise :

flüchtige, leicht entzündliche organische Agenzien, wie z.B. organische Lösungsmittel, sind bei diesem Verfahren nicht zugegen. Eine Brandgefahr ist dadurch ausgeschlossen. Dies ist bei der Handhabung frisch bestrahlter Kernbrennstoffe, angesichts der noch vorhandenen flüchtigen, besonders gefährlichen Nuklide, wie z.B. J^{131} , J^{132} , J^{133} , von besonderer Bedeutung; hinzukommt die Minimalisierung der Bildungsgefahr flüchtiger schwer adsorbierbarer jodorganischer Verbindungen wie z.B. CH_3J ; das Rückhaltevermögen der Säule ist unabhängig von der Aluminiumkonzentration.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand einiger Beispiele erläutert, die die Erfindung jedoch in keiner Weise beschränken.

Beispiel 1 :

Zur Ermittlung des Dekontaminationsfaktors wurde eine alkalische Lösung, die außer Mo-99 auch die radioaktiven Spaltprodukte Cs-137, Ba-140, Ce-143, La-140, Nd-147, Ru-106, Te-132, J-131, J-132 und J-133, enthielt, mit Schwefelsäure, Rhodanid, Na_2SO_3 konditioniert und mit Zinkgranalien versetzt.

14

Beispiel 2 :

Zur Feststellung der Ausbeute an Mo-99 im Verhältnis zu der Menge Mo-99, die vor der Behandlung mit dem genannten Ionenaustauscher-Harz in der angesäuerten Lösung in Form des $\left[\text{Mo}(\text{SCN})_6 \right]^{3-}$ -Komplex-Ions vorhanden war, wurden 100 ml einer schwefelsauren Lösung (ca. 3 Mol/l H_3O^+ -Ionen) mit 4,3 mg Mo, als Rhodano-Komplex vorliegend, auf ca. 18 ml konditioniertes, in einer Säule sich befindendes Ionenaustauscher-Harz mit einer Korngröße von 75 μm bis 150 μm innerhalb von ca. 10 Minuten aufgegeben. Nach dem Waschen mit ca. 100 ml 0,01 molarer Schwefelsäure, die 0,01 molar an H_2SO_3 war (Zeitbedarf ca. 10 Minuten), wurde mit 100 ml 6,0 molarer Natronlauge bei 60 °C eluiert. (Zeitbedarf ca. 1 bis 2 ml/Minute). Die Ausbeute an Mo-99 ergibt aus den gemessenen Impulsen pro Minute:

Mo-99-Aktivität vor der Sorption [Imp./min.]	Mo-99-Verlust mit der Waschlösung	Mo-99-Aktivität im Eluat [Imp./min.]	Ausbeute [%]
685.200	< 0,1 %	684.515	99,90

Beispiel 3:

Sorption des Mo-Komplexes und Elutions-Bedingungen wie in Beispiel 2, mit der Ausnahme, daß mit 100 ml 0,5 molarer Natronlauge eluiert wurde.

Ergebnis:

Mo-99-Aktivität vor der Sorption [Imp./min.]	Mo-99-Verlust mit der Waschlösung	Mo-99-Aktivität im Eluat [Imp./min.]	Ausbeute [%]
175.520	< 0,1 %	175.345	99,90

Beispiel 4:

Sorption des Mo-Komplexes und Elutions-Bedingungen wie in Beispiel 2, jedoch mit 150 ml 6 molarer NH_4OH -Lösung bei 23 °C eluiert.

2610948

Ergebnis:

15

Mo-99-Aktivität vor der Sorption [Imp./min.]	Mo-99-Verlust mit der Wasch- lösung	Mo-99-Aktivität im Eluat [Imp./min.]	Ausbeute [%]
638.000	< 0,1 %	574.200	90,00

Die Durchlaufgeschwindigkeit kann auch bei Verwendung größerer Sorptionsäulen ($> 20 \text{ cm}^3$) bei der Aufgabe der angesäuerten, [Mo(SCN)₆]³⁻-Ionen enthaltenden Lösung und bei der Aufgabe der Waschlösung ein halbes Säulenvolumen pro Minute betragen, bei der Aufgabe der alkalischen Lösung zur Elution des Mo-99 1/10 Säulenvolumen pro Minute. Schwankungen der Durchlaufgeschwindigkeit um einen Faktor im Bereich 1/2 bis 2 der angegebenen Werte sind jedoch, ohne das Verfahren zu beeinträchtigen, möglich.