

⑤

Int. Cl. 2:

**C 01 G 39/00**

⑱ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**



**DE 22 31 976 B 2**

①

# **Auslegeschrift 22 31 976**

②

Aktenzeichen: P 22 31 976.2-41

③

Anmeldetag: 29. 6. 72

④

Offenlegungstag: 11. 1. 73

⑤

Bekanntmachungstag: 19. 7. 79

⑩

Unionspriorität:

⑩ ⑪ ⑫

30. 6. 71 V.St.v.Amerika 158396

⑤④

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

⑦①

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

⑦④

Vertreter: Jung, E., Dipl.-Chem. Dr.phil.; Schirdewahn, J., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Pat.-Anwälte, 8000 München

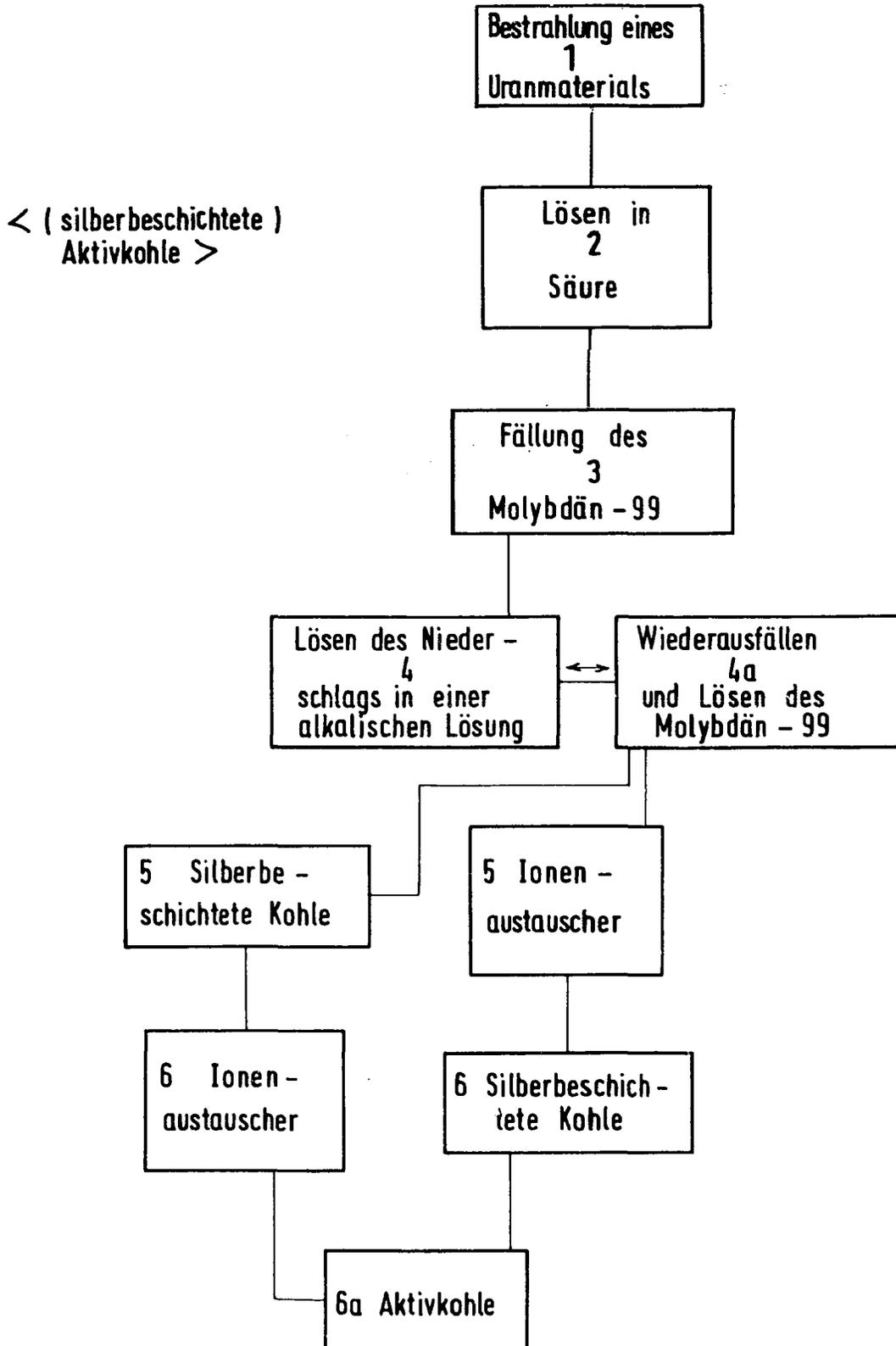
⑦②

Erfinder: 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.)

⑤⑥

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:  
DE-OS 20 14 284

**DE 22 31 976 B 2**



## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von hochreinem, radioaktivem Molybdän-99 aus einer Lösung von bestrahltem Uranmaterial in einer wäßrigen anorganischen Säure, dadurch gekennzeichnet, daß man

- die wäßrige saure Lösung in Gegenwart eines Reduktionsmittels zur Entfernung von radiolytisch gebildeten Radikalen mit  $\alpha$ -Benzoinoxim versetzt,
- den dabei erhaltenen Niederschlag abtrennt und in einer wäßrigen Lauge löst,
- die alkalische Lösung durch ein Filter aus Aktivkohle oder silberbeschichteter Aktivkohle leitet,
- dann ansäuert, ein Oxidationsmittel zusetzt, erneut mit  $\alpha$ -Benzoinoxim fällt und einen dabei erhaltenen Niederschlag wieder in einer wäßrigen Lauge löst und
- die basische Molybdän-99-Lösung zur Entfernung von Verunreinigungen mit Adsorptionsmitteln, nämlich mit
  - (i) silberbeschichteter Aktivkohle
  - (ii) einem anorganischen Ionenaustauscher und
  - (iii) Aktivkohle

kontaktiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Jodverbindung als Rückhalteträger gleichzeitig mit Natriumsulfit als dem Reduktionsmittel zugegeben wird, und daß eine Rutheniumverbindung als weiterer Rückhalteträger vor der ersten oder der zweiten Ausfällung mit  $\alpha$ -Benzoinoxim der Lösung zugesetzt wird.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von hochreinem, radioaktivem Molybdän-99 mit hoher spezifischer Aktivität aus einer Lösung von bestrahltem Uranmaterial in einer wäßrigen anorganischen Säure.

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 Schilddrüsen-Radiographien (nach einem Abtastverfahren) verwendet wird, angewendet. Zur Verwendung in solchen radiopharmazeutischen Generatoren muß Molybdän-99 ( $^{99}\text{Mo}$ ) einen außerordentlich hohen Reinheitsgrad aufweisen und sollte eine hohe spezifische Aktivität haben. Ein herkömmliches Verfahren zur Herstellung von  $^{99}\text{Mo}$  besteht in der Bestrahlung von Uran in einem Kernreaktor. Ein bei der auf diese Weise erfolgenden Herstellung von  $^{99}\text{Mo}$  auftretendes Problem ist, daß dabei mehr als 50 Elemente und mehr als 100 radioaktive Isotopen durch Kernspaltung gebildet werden. Die Abtrennung eines einzelnen radioaktiven Isotops aus einem solchen Gemisch kann außerordentlich schwierig sein. Bisher wurde  $^{99}\text{Mo}$  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  $^{99}\text{Mo}$  keine für medizinische Zwecke ausreichende Reinheit. Es ist außerdem bekannt,  $^{99}\text{Mo}$  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 großen Menge flüssiger radioaktiver Abfallprodukte führt, die beseitigt werden müssen (DE-OS 2014284).

Es ist deshalb Aufgabe dieser Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von radioaktivem Molybdän-99 mit hohem Reinheitsgrad und einer hohen spezifischen Aktivität zur Verfügung zu stellen, bei dem das Molybdän-99 von anderen radioaktiven Spaltprodukten unter Herabsetzung des radioaktiven Abfalls auf einen Mindestwert abgetrennt wird, und ein Verfahrensprodukt zu gewinnen, das für diagnostische Zwecke geeignet ist.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß bei dem eingangs genannten Verfahren dadurch gelöst, daß man

- die wäßrige saure Lösung in Gegenwart eines Reduktionsmittels zur Entfernung von radiolytisch gebildeten Radikalen mit  $\alpha$ -Benzoinoxim fällt,
- den dabei erhaltenen Niederschlag abtrennt und in einer wäßrigen Lauge löst,
- die alkalische Lösung durch ein Filter aus Aktivkohle oder silberbeschichteter Aktivkohle leitet,
- dann ansäuert, ein Oxidationsmittel zusetzt, erneut mit  $\alpha$ -Benzoinoxim fällt und einen dabei erhaltenen Niederschlag wieder in einer wäßrigen Lauge löst und
- die basische Molybdän-99-Lösung zur Entfernung von Verunreinigungen mit Adsorptionsmitteln, nämlich mit
  - (i) silberbeschichteter Aktivkohle
  - (ii) einem anorganischen Ionenaustauscher und
  - (iii) Aktivkohle

kontaktiert.

Die Erfindung wird 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. Zur Herstellung eines hochreinen Molybdänprodukts wird das Molybdän in Stufe 4a wieder ausgefällt und die alkalische Lösung in Stufe 6a nach Durchlaufen der Stufen 5 und 6 mit Aktivkohle kontaktiert. 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. In den Stufen 2, 3, 4 oder 4a können auch verschiedene Rückhalteträger zur Erzielung eines Produktes von höchster Reinheit verwendet werden.

Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestelltes Molybdän-99 weist einen hohen Reinheitsgrad und eine hohe spezifische Aktivität auf. Reinheitsgrade von bis zu 99,9999 Prozent können ohne weiteres durch das in der Zeichnung gezeigte Verfahren erreicht werden. Da die in den verschiedenen Verfahrensstufen verwendeten Lösungsmittelvolumina klein sind und die spezifische Aktivität von Molyb-

dän-99 hoch ist, kann das Verfahren schnell, mit guter Ausbeute und unter Herabsetzung des radioaktiven Abfalls auf eine Mindestmenge durchgeführt werden. Zum Beispiel können nach weniger als 8 Stunden mehrere hundert Curie Molybdän-99 gewonnen werden. Außerdem beträgt die spezifische Aktivität pro Gramm mehr als 10000 Curie.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung hochreinen Molybdän-99-Spaltprodukts mit hoher spezifischer Aktivität umfaßt mehrere Verfahrens-

stufen: Die erste Verfahrensstufe ist die Bestrahlung eines Uranmaterials, das 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. Als spaltbare Ausgangsprodukte zur Herstellung von Molybdän-99 sind unter anderem Uran-235, Uran-238 und Plutonium-239 geeignet.

In der Praxis kann das Uranmaterial ohne weiteres in einem Kernreaktor bestrahlt werden, 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. 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 aufbrachten 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 Uran-Material, das elektrolytisch aufgebracht werden kann. 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 aufgesprüht, galvanisch aufgebracht oder aufgedampft wer-

den.

In der Praxis können 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<sup>2</sup> höchstens etwa 10000 Curie Radioaktivität gewonnen werden. 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<sup>2</sup> bei primären Targets der gleichen Größe verwendet, wobei sich Ausbeuten von etwa 25000 Curie Radioaktivität, bezogen auf eine Beschichtung von 38 cm Länge, auf der inneren Wand eines Edelstahlrohres 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.

Die zweite Verfahrensstufe ist – wie bereits dargelegt – die Lösung der innen auf das Gefäß aufbrachten 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 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  $\alpha$ -Benzoinoxim selektiv aus saurer Lösung ausgefällt wird und deshalb ohne weiteres von der Lösung und den darin enthalte-

nen 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  $\alpha$ -Benzoinoxims wird die Lösung vorzugsweise in einem Eisbad gekühlt. Es ist erforderlich, eine zur Entfernung der durch Radiolyse gebildeten Radikalen ausreichende Menge an Reduktionsmittel zuzusetzen. Es wurde gefunden, daß sich für diesen Zweck eine wäßrige Natriumsulfitlösung besonders eignet, wenn auch andere bekannte Reduktionsmittel verwendet werden können.

Nun wird das  $\alpha$ -Benzoinoxim zur Ausfällung des Molybdän-99 zugesetzt. In der Praxis werden mit einer zweiprozentigen  $\alpha$ -Benzoinoximlösung in 0,4 n Natronlauge befriedigende Ergebnisse erhalten. Es können aber auch andere Konzentrationen von  $\alpha$ -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, z. B. 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 Waschflüssigkeit und die Molybdän-99-Lösung können durch einen Aktivkohlefilter oder eine mit silberbeschichteter Aktivkohle gefüllte Säule geleitet werden. Dies gewährleistet die Entfernung organischen Materials aus dem gelösten Niederschlag und ermöglicht eine zweite Ausfällung mit  $\alpha$ -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  $\alpha$ -Benzoinoxim ausgefällt wird. Obwohl die zweite Ausfällung nicht unbedingt erforderlich ist, führt sie doch zu einem Produkt mit höchstem Reinheitsgrad.

Zur Erzielung einer höheren Ausbeute wird vor der zweiten Ausfällung ein Oxydationsmittel, wie z. B. Kaliumpermanganat oder Bromwasser, zugesetzt, um das Molybdän in seinen höchsten Oxydationszustand überzuführen.

Die fünfte Verfahrensstufe der vorliegenden Erfindung besteht aus der Kontaktierung der das Molybdän-99 enthaltenden Lösung mit 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 Aktivkohle und anorganische Ionenaustauscher.

Zur Herstellung der silberbeschichteten Aktivkohle 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. So kann vorzugsweise die durch bekannte Verfahren aus Kokosnußschalen her-

gestellte Aktivkohle verwendet werden.

Die Aktivkohle kann durch bekannte Verfahren mit elementarem Silber beschichtet werden. Zum Beispiel kann die Aktivkohle zur Entfernung aller Verunreinigungen zunächst mit reinem Wasser gewaschen und dann mit einer wäßrigen Silbernitratlösung kontaktiert werden, die zur Verhinderung eines Silberniederschlags 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 niederschlagenem Silber beschichtete Aktivkohle einige Male mit gereinigtem Wasser gewaschen. Die silberbeschichtete Aktivkohle sollte zur Verhinderung einer Verunreinigung 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.

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. Die basische 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, also entweder zuerst die silberbeschichtete Aktivkohle oder den anorganischen Ionenaustauscher.

Die in der Praxis verwendete Menge an Adsorptionsmittel hängt u. a. von den in der nach der Lösung des Molybdänniederschlags erhaltenen alkalischen Lösung enthaltenen Verunreinigungen und der Lösungsmittelmenge ab.

Um eine Entfernung aller organischen Spuren aus der Molybdänlösung zu gewährleisten, wird außerdem vor der Isolierung des Molybdäns die Lösung durch Aktivkohle geleitet.

Aktivkohle kann auch nach der ersten und vor der zweiten Ausfällung mit  $\alpha$ -Benzoinoxim verwendet werden. Dies sichert die Entfernung verbliebener organischer Verbindungen und erleichtert die Durchführung der zweiten Ausfällungsstufe.

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 Rückhalteträgern, 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 Rückhalteträger während verschiedener Verfahrensstufen zugesetzt werden können, wird die Rutheniumverbindung zweckmäßigerweise vor der Ausfällungs- oder der Wiederausfällungsstufe zugesetzt.

Die Jodverbindung wird vorzugsweise zusammen mit dem Reduktionsmittel zugegeben.

Die Rückhalteträger können als Feststoffe oder vorzugsweise als wäßrige Lösung zugesetzt werden. In der Praxis werden die Rückhalteträger in Mengen von etwa 10 bis 200 und insbesondere von etwa 50 bis 100 Mikrogramm verwendet.

Wie gezeigt, sind die Rückhalteträger 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-99-Spaltprodukt ist in idealer Weise zur Herstellung von Aluminiumoxidträger verwendenden  $^{99}\text{Tc}^m$ -Generatoren geeignet. Im Gegensatz zu bekannten Generatoren, deren Herstellung mindestens 2 Stunden erfordert, können die Generatoren bequem in weniger als 5 Minuten hergestellt werden. Darüber hinaus ist bei der Beladung des Aluminiumoxids mit dem  $^{90}\text{Mo}$ -Spaltprodukt bei einem pH-Wert von 4 bis 9 keine weitere Behandlung des Trägermaterials erforderlich, und man erhält einen  $^{99}\text{Tc}^m$ -Generator mit einer hohen Aktivität und einem hohen Trennfaktor.

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  $^{99}\text{Mo}$ - $^{99}\text{Tc}^m$ -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.

Die radiometrische Analyse des eluierten Technetium-99m zeigt, daß es bis zu 99 Prozent des vorhandenen Technetium-99m enthält und das Radionuklid in einer Reinheit von mehr als 99,99 Prozent vorliegt. Die Gesamtverunreinigung mit Metallelementen beträgt weniger als  $10^{-4}$  Prozent, wie durch eine emissionspektroskopische Untersuchung festgestellt wurde.

Wird das Molybdän-99 noch einmal mit  $\alpha$ -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 Adsorptionsmitteln kontaktiert, liegt es in einer Reinheit von mehr als 99,999% vor.

Das nachfolgende Beispiel erläutert die Erfindung.

#### Beispiel

##### 1. Herstellung des primären Targets

Ein 45,7 cm langes vergütetes, nahtloses Edelstahlrohr 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 Prozent 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 60minütiges Anlegen eines elektrischen Stromes von 0,9 Am. 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 A 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.

Diese Länge der Beschichtung ist willkürlich gewählt. Es wird eine Schicht mit einer Dicke von 20 mg  $^{235}\text{U}$  pro  $\text{cm}^2$  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 Prozent 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. Der höchstzulässige Betriebsdruck in einem solchen Stahlrohr beträgt 63 kg/cm<sup>2</sup>.

Der beschichtbare Rohrbehälter wird dann auf etwa 1 Atm mit Helium gefüllt, verschlossen und dann mit einem massenspektrometrischen Leckagegerät auf Undichtigkeit geprüft.

### 2. Bestrahlung des Uranmaterials

Die zur Bestrahlung verwendete Einheit besteht aus einem das Uran-235 enthaltenden, verschlossenen, primären Target, das von einem Sekundärbehälter eng umschlossen wird. Zum Kopf und Boden des Sekundärbehälters führende Gasleitungen 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 Abzugsleitung 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 als primäres Target verwendete verschlossene Rohr wird in einem aus Edelstahl 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. 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.

Der das primäre Target enthaltende Sekundärbehälter wird in einem Hüllrohr im Reaktorkern angeordnet. Dieses Aluminiumrohr 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  $3 \times 10^{13}$  n/cm<sup>2</sup> · sec 100 Stunden lang bestrahlt. An-

schließend 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.

### 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 Manometer verbundenes »T«-Stück angeschlossen. Eine evakuierte 275 ml fassende Flasche wird mittels eines Ventils an das andere Ende des »T«-Stücks 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/cm<sup>2</sup> hinausgehenden Druck 45 Minuten lang weiterrotiert. Anschließend wird das Target auf 70° C abgekühlt.

Das Target wird dann in einen Schraubstock gespannt und eine Ausfrier tasche an das T-Stück angeschlossen. Die zur Ausfrier tasche führende Leitung ist mit einer Aluminiumoxidfalle zur Entfernung des Jods versehen. Zur Entfernung des Wassers, des verbliebenen Jods und anderer radioaktiver Abfallprodukte enthält die Ausfrier tasche Calciumoxid, Calciumsulfat und Zeolithe. Das Ventil im T-Stück wird bis zur Erreichung eines Druckes von etwa 1,7 kg/cm<sup>2</sup> geöffnet. Eine die Ausfrier tasche umgebende Dewar-Flasche wird mit flüssigem Stickstoff gefüllt. Nach der vollständigen Entgasung beträgt der Druck im Target weniger als 254 mm Quecksilbersäule. Die Ausfrier tasche wird nach einer halben Stunde entfernt und in der heißen Zelle mit Hilfe eines Hebbers 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  $\alpha$ -Benzoinoxim in 0,4 n Natrolauge 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 Schwefelsäure gewaschen. Dann wird der Druckausgleich hergestellt und 10 ml 0,6 n Natronlauge (die 1 ml 30prozentiges 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 Aktivkohle-Säule geleitet und diese mit 20 ml 0,2 n Natronlauge gewaschen. Nach 5minütigem 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 10minütigem 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%  $\alpha$ -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 silberbeschichtete Aktivkohle enthaltende Säule und eine anorganische Ionenaustauschersäule 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.