



⑳	Aktenzeichen:	P 27 58 783.3-41
㉑	Anmeldetag:	29. 12. 77
㉒	Offenlegungstag:	5. 7. 79
㉓	Bekanntmachungstag:	3. 7. 80
㉔	Veröffentlichungstag:	2. 4. 81

㉗ Patentinhaber:

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, 7500 Karlsruhe,  
DE

⑥① Zusatz zu: P 26 10 948.8

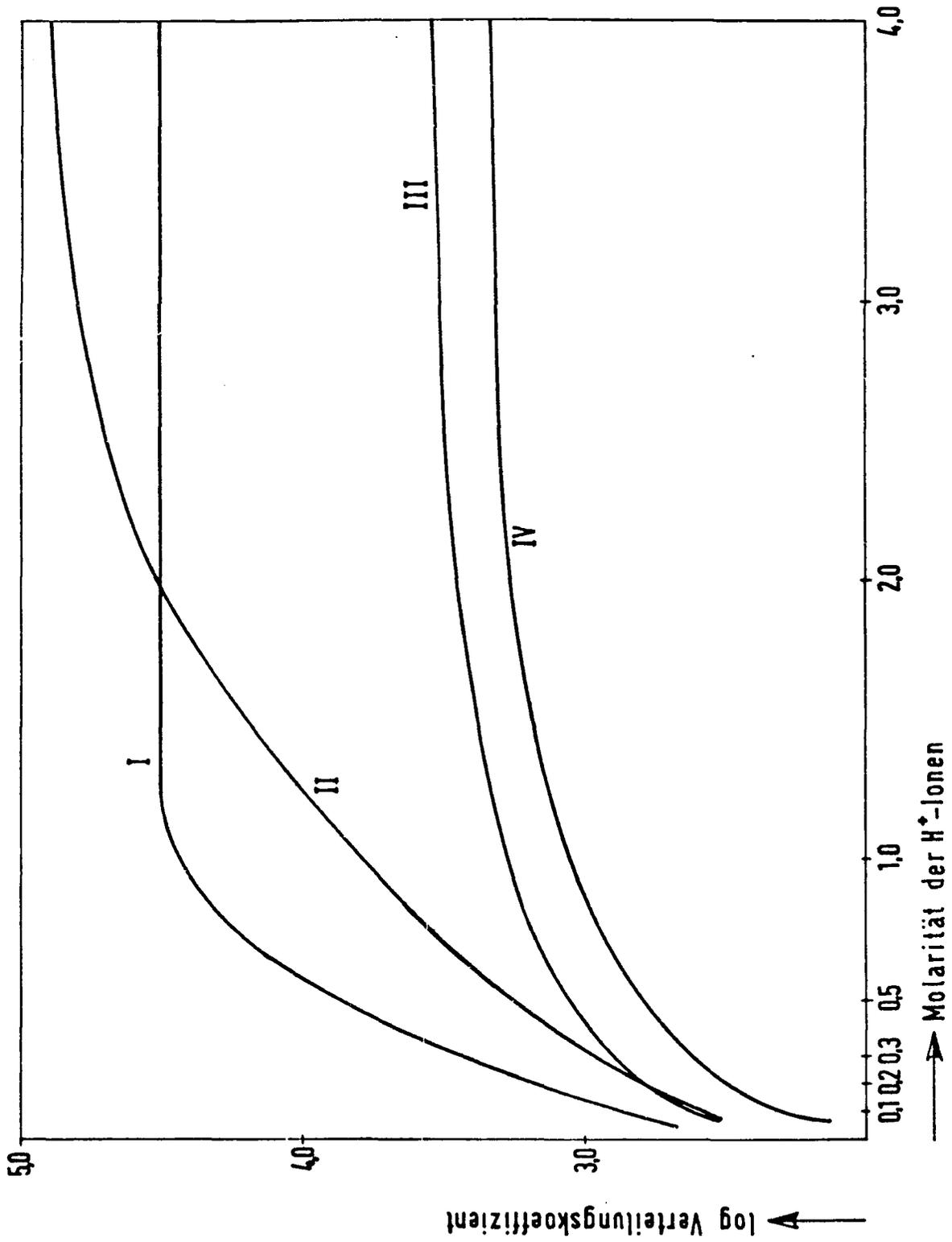
㉘ Erfinder:

Knapp, Jutta, 7500 Karlsruhe, DE; Ali, Sameh Abdel-Hadi,  
Dr., 7505 Ettlingen, DE; Reinhardt, Johann, 7514  
Eggenstein-Leopoldshafen, DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:

NICHTS ERMITTELT

⑤④ Verfahren zur Gewinnung von Molybdän-99 aus mit Neutronen bestrahlter, spaltbare Stoffe und Spaltprodukte  
enthaltender Matrix



## Patentanspruch:

Verfahren zur Gewinnung von Molybdän-99 aus mit Neutronen bestrahlter, spaltbare Stoffe und Spaltprodukte enthaltender Matrix, bei dem man die Matrix in einer wäßrigen Alkalihydroxidlösung aufschließt, die erhaltene Lösung von einem festen Rückstand abtrennt und die alkalische, das Molybdän-99 enthaltende Lösung mit einer Mineralsäure ansäuert, wobei man

- a) vor dem Ansäuern der alkalischen, das Molybdat enthaltenden Lösung ein Reduktionsmittel für Jod in einer Menge zusetzt, die eine Konzentration des Jod-Reduktionsmittels im Bereich zwischen  $10^{-4}$  und 0,2 Mol pro Liter alkalischer Lösung ergibt, und dann
- b) die Mineralsäure zu dieser Lösung bis zu einer Hydroniumionen-Konzentration von 0,1 bis 6 Mol/l zufügt, und
- c) die angesäuerte Lösung mit einer wäßrigen Rhodanidionen enthaltenden Lösung vermischt,
- d) eine saure, das Molybdän enthaltende Lösung mit einem chelatbildenden Ionenaustauscher auf Basis eines Styrol-Divinylbenzol-Copolymeren mit Methylenitrilo-diacetat-Gruppen als funktionelle Gruppen behandelt, der eine Teilchengröße im Bereich zwischen 35  $\mu\text{m}$  und 840  $\mu\text{m}$  aufweist und der zuvor mit einer Rhodanidionen enthaltenden, verdünnten Salz- oder Schwefelsäure mit einem Anteil von 0,01 Vol.-% an  $\text{H}_2\text{SO}_3$  (mobile Phase) in einer Menge von 5 bis 20 ml/g Ionenaustauscher (stationäre Phase) konditioniert worden ist,
- e) den beladenen Ionenaustauscher von der von Molybdän befreiten Lösung trennt,
- f) den abgetrennten, beladenen Ionenaustauscher mit einer Waschlösung aus verdünnter, eine geringe Konzentration eines Jodreduktionsmittels enthaltender Mineralsäure in einer Menge, die dem 10- bis 15fachen Volumen der verwendeten Ionenaustauschermenge gleich ist, behandelt und
- g) das Molybdän vom gewaschenen Ionenaustauscher mit einer Lauge bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 70°C eluiert,

nach Patent 26 10 948, dadurch gekennzeichnet, daß man die angesäuerte Lösung mit einer reinen Rhodanid-Lösung vermischt, die frei von metallischem Zink oder metallischem Aluminium ist und die eine Rhodanidionen-Konzentration im Bereich zwischen 0,01 Mol/l und 0,5 Mol/l aufweist und daß man die so erhaltene, saure Lösung dann direkt ohne Reduktionsreaktion mit dem chelatbildenden Ionenaustauscher behandelt.

dukte enthaltender Matrix, bei dem man die Matrix in einer wäßrigen Alkalihydroxidlösung aufschließt und die erhaltene Lösung von einem festen Rückstand abtrennt, die alkalische Molybdän-99 als Molybdat enthaltende Lösung mit einer Mineralsäure ansäuert und anschließend das Molybdän-99 daraus abtrennt, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

- a) der alkalischen, das Molybdat enthaltenden Lösung vor dem Ansäuern ein Reduktionsmittel für Jod in einer Menge zusetzt, die eine Konzentration des Jod-Reduktionsmittels im Bereich zwischen  $10^{-4}$  und 0,2 Mol pro Liter alkalischer Lösung ergibt,
- b) dann die Mineralsäure zu dieser Lösung bis zu einer Hydroniumionen-Konzentration von 0,1 bis 6 Mol/l zufügt,
- c) die angesäuerte Lösung entweder mit einer wäßrigen, metallisches Zink oder Aluminium in einer Konzentration zwischen 10 mg/l und 2000 mg/l enthaltenden Rhodanidionen-Lösung, die eine Rhodanidionen-Konzentration im Bereich zwischen 0,1 Mol/l und 3 Mol/l aufweist, zu einer Reduktion und Komplexbildung des Molybdäns vermischt oder zunächst einer kathodischen Reduktion unterzieht und das dabei entstandene Mo(II) dann mit einer Rhodanidionen-Lösung zur Komplexbildung in Kontakt bringt, deren Konzentration in der Lösung im Bereich zwischen 0,1 Mol/l und 3 Mol/l liegt, und
- d) die so erhaltenen saure, Hexathiocyanato-molybdat(III)-Ionen enthaltende Lösung mit einem chelatbildenden Ionenaustauscher auf Basis eines Styrol-Divinylbenzol-Copolymeren mit Methylenitrilo-diacetat-Gruppen als funktionelle Gruppen behandelt, der eine Teilchengröße im Bereich zwischen 35  $\mu\text{m}$  und 840  $\mu\text{m}$  aufweist und der zuvor mit einer Rhodanidionen enthaltenden, verdünnten Salz- oder Schwefelsäure mit einem Anteil von 0,01 Vol.-% an  $\text{H}_2\text{SO}_3$  (mobile Phase) in einer Menge von 5 bis 20 ml/g Ionenaustauscher (stationäre Phase) konditioniert worden ist,
- e) den beladenen Ionenaustauscher von der von Molybdän befreiten Lösung trennt,
- f) den abgetrennten, beladenen Ionenaustauscher mit einer Waschlösung aus verdünnter, eine geringe Konzentration eines Jod-Reduktionsmittels enthaltender Mineralsäure in einer Menge, die dem 5- bis 10fachen Volumen der verwendeten Ionenaustauschermenge gleich ist, behandelt und
- g) das Molybdän vom gewaschenen Ionenaustauscher mit einer Lauge bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 70°C eluiert.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein einfach und rasch durchführbares, sicheres Verfahren bereitzustellen, das ein höchst reines Mo-99-Produkt 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. Der Erfindung liegt zudem nach die Aufgabe zugrunde, das Verfahren nach dem Hauptpatent zu verbessern.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man die angesäuerte Lösung mit einer reinen Rhodanid-Lösung vermischt, die frei von metallischem Zink oder metallischem Aluminium ist und die eine

Gegenstand des Hauptpatents 26 10 948 ist ein Verfahren zur Gewinnung von Molybdän-99 aus mit Neutronen bestrahlter, spaltbarer Stoffe und Spaltpro-

Rhodanidionen-Konzentration im Bereich zwischen 0,01 Mol/l und 0,5 Mol/l aufweist und daß man die so erhaltene, saure Lösung dann direkt ohne Reduktionsreaktion mit dem chelatbildenden Ionenaustauscher behandelt.

Für die Mineralsäure-Zugabe und für die Waschlösung kann vorteilhafterweise Salzsäure oder Schwefelsäure, sowie für die Rhodanid-Ionen-Lösung eine Lösung von  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ,  $\text{NaSCN}$  oder  $\text{KSCN}$  verwendet werden. Als Jod-Reduktionsmittel können beispielsweise Sulfitionen in wäßriger Lösung, Natriumsulfit oder Kaliumsulfit verwendet werden. Ebenso können als Jod-Reduktionsmittel Hydroxylammoniumsulfat oder Hydrazinsulfat verwendet werden. Die Konditionierung des chelatbildenden Ionenaustauschers erfolgt am besten mit Rhodanid-Ionen enthaltender, verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure mit einem geringen Anteil von ca. 0,01 Vol.-% an  $\text{H}_2\text{SO}_3$  (mobile Phase) in einer Menge von 5 bis 20 ml/g Ionenaustauscher (stationäre Phase).

Die Elution des Mo-99 vom beladenen und gewaschenen Ionenaustauscher im letzten Verfahrensschritt 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 Atmosphären durchgeführt werden. Die Elution ist auch durchführbar mit einer Lauge höherer Konzentration.

Für eine Ionenaustauscher-Teilchengröße zwischen 75  $\mu\text{m}$  und 150  $\mu\text{m}$  liegt die günstigste Elutionstemperatur im Bereich von 50° bis 60°C, für eine Teilchengröße zwischen 150  $\mu\text{m}$  bis 300  $\mu\text{m}$  liegt sie bei etwa 40°C. Die Elution des Mo-99 wird vorzugsweise mit 0,5 molarer bis 6 molarer Natronlauge in einer Menge von ca. 5 ml/ml Harz bei 60°C, oder mit 2 molarer bis 6 molarer  $\text{NH}_4\text{OH}$ -Lösung in einer Menge von ca. 5 ml/ml Harz bei 60°C und einem Druck von ca. 3 Atm. durchgeführt.

Zum Konditionieren der alkalischen Aufschluß-Lösung mit  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  reicht beispielsweise eine Sulfit-Konzentration von 0,01 Mol bis 0,05 Mol/l aus. Die Mineralsäure-Konzentration nach der Säurezugabe kann sich im Bereich von 0,5 bis 3 Mol/l bewegen. Die zur Komplexbildung ausreichende Rhodanid-Konzentration beträgt ca. 0,01 bis 0,5 Mol/l Lösung.

Im eluierten Molybdän sind keine Verunreinigungen mehr feststellbar. Der Dekontaminationsfaktor des Verfahrens liegt für die meisten Verunreinigungen wie z. B. Alkali, Erdaalkali, Jod, Ruthenium, Antimon über  $10^6$ . Der erzielte Reinheitsgrad des nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Mo-99 ist besser als der 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 ursprünglichen in der alkalischen Ausgangslösung vorhandenen.

Ein großer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist darin zu sehen, daß es das Arbeiten bei wesentlich niedrigeren Thiocyanat-Konzentrationen erlaubt. Dadurch wird ihre Konzentration im Abfall auf etwa ein Zehntel reduziert. Die Gefahr von Schwefelniederschlägen bei längerem Stehen ohne Zugabe von Lauge wird weitgehend verringert.

Die besonderen Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber dem Verfahren nach dem

Hauptpatent werden anhand des nachfolgenden Versuchs und der graphischen Darstellung erläutert:

#### Versuch

30 mg  $\text{MoO}_3$  wurden in fester Form einem Neutronenfluß von  $8 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2$  und sec. während einer Bestrahlungsdauer von 3 Tagen ausgesetzt. Die Radioaktivität nach der Bestrahlung betrug ca. 20 mCi. Die bestrahlte Substanz wurde in 5 ml 10 M NaOH in der Hitze aufgelöst und die Lösung auf 10 ml aufgefüllt. Von dieser Probelösung wurden pro Versuch 50  $\lambda$  benutzt.

Zunächst wurden folgende Stammlösungen erstellt:

#### Stammlösung 1

475,8 g  $\text{NH}_4\text{SCN}$  wurden in einem Liter Wasser gelöst und ergaben eine 6,25 M  $\text{NH}_4\text{SCN}$ -Lösung. 2 ml dieser Lösung verdünnt auf 25 l ergeben eine 0,5-M-Lösung.

#### Stammlösung 2

15,76 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  wurden in einem Liter Wasser gelöst und ergaben eine 0,125 M Lösung. 10 ml dieser Lösung auf 25 ml verdünnt ergeben eine 0,05 M Lösung.

2 ml der Stammlösung 1 und 10 ml der Stammlösung 2 und verschiedene Mengen Salzsäure wurden auf 25 ml aufgefüllt. Auf diese Weise wurden Lösungen mit verschiedenen Säurekonzentrationen erhalten, und zwar: 0,05 M; 0,08 M; 0,1 M; 0,2 M; 0,3 M; 0,5 M; 1,0 M; 2,0 M; 3,0 M und 4,0 M. Diesen Lösungen wurden jeweils 50  $\lambda$  der radioaktiven Stammlösung zugegeben. Von diesen Lösungen wurden jeweils 20 ml abpipettiert und zu jeweils 100 mg des zuvor konditionierten, organischen Ionenaustauschers des Typs eines chelatbildenden Kunstharzes auf der Basis eines Styrol-Divinylbenzol-Copolymeren, das Methylen-nitrilo-diacetat-Gruppen als funktionelle Gruppen enthält, zugegeben. Zum Vergleich des erfindungsgemäßen Verfahrens mit dem Verfahren nach dem Hauptpatent wurden die Verteilungskoeffizienten für das Mo-99 in Abhängigkeit von der Säuremolarität sowohl für den Säurezusatz an Salzsäure als auch für den Säurezusatz an Schwefelsäure, untersucht, und zwar für Lösungen ohne Zinkzusatz und für Lösungen mit Zinkzusatz (Verfahren nach dem Hauptpatent). Die Lösungen wurden jeweils 16 Stunden lang geschüttelt und anschließend ausgemessen.

In der nachfolgenden Zeichnung sind die Logarithmen der Verteilungskoeffizienten  $q$  für das Mo-99 zwischen dem Ionenaustauscher-Harz und der wäßrigen Lösung gegen die Säuremolarität aufgetragen. Die Kurve I zeigt die jeweiligen Verhältnisse bei Lösungen, die mit Salzsäure angesäuert wurden und nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt wurden. Die entsprechenden Verhältnisse für Lösungen, die mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt wurden, sind aus der Kurve II zu entnehmen. Die Kurven III und IV geben die Ergebniswerte wieder für Lösungen, die nach dem Verfahren nach dem Hauptpatent erhalten wurden, und zwar Kurve III für Lösungen mit Salzsäure, Kurve IV für Lösungen mit Schwefelsäure (III und IV mit Zinkzusatz).

Der Verteilungskoeffizient  $q$  ist durch folgende Formel definiert:

$$q = \frac{\text{Aktivität am Harz}}{\text{Aktivität i. d. wäßrigen Phase}} \cdot \frac{\text{Volumen der wäßrigen Phase}}{\text{Gewicht des Harzes}} \left[ \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \right]$$

Zur Feststellung der Ausbeuten wurden die mit Mo-99 beladenen Ionenaustauscher-Mengen von den Lösungen befreit und mit verdünnter Mineralsäure gewaschen, die eine geringe Konzentration von Natriumsulfit enthielten, in Mengen, die dem 10fachen Volumen der Ionenaustauscher-Mengen entsprach.

Danach wurden die Ionenaustauscher-Mengen mit 1molarer Natronlauge bei einer Elutionstemperatur im Bereich von ca. 20°C bis ca. 70°C eluiert. Die Ausbeuten lagen bei allen Untersuchungen über 90% des ursprünglich in der alkalischen Aufschlußlösung vorhandenen Mo-99.

---

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

---