

РАЗРАБОТКА ГРАНУЛИРОВАННОГО АДсорбЕНТА ^{99}Mo НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ТИТАНА-ЦИРКОНИЯ ДЛЯ ИЗОТОПНЫХ ГЕНЕРАТОРОВ $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$

Кузнецов Денис Дмитриевич (otd4@expd.vniief.ru), Волгутов Валерий Юрьевич, Молькова Оксана Александровна, Короткий Артём Иванович, Федоренков Семён Владимирович, Михайлов Евгений Николаевич, Бродская Валерия Алексеевна

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров Нижегородской обл.

В настоящей работе с помощью золь-гель метода из ZrOCl_2 и TiCl_4 с использованием поливинилового спирта в качестве комплексообразователя синтезирован гранулированный адсорбент формульного состава $\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$.

Методами атомно-эмиссионной спектроскопии и рентгенодифракционного анализа подтверждены его химический состав $\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$ и кристаллическая структура. Методами низкотемпературной адсорбции азота и лазерной дифракции установлен средний размер частиц адсорбента, удельная площадь поверхности и удельная суммарная пористость. По изменению массы $\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$ определена химическая устойчивость адсорбента.

Полученные результаты подтверждают возможность использования $\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$ в качестве адсорбента ^{99}Mo в изотопных генераторах $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$.

Ключевые слова: ядерная медицина, изотопный генератор, выделение технеция, адсорбент, золь-гель метод, метод гель-поддерживающего осаждения, оксиды титана и циркония.

DEVELOPMENT OF ^{99}Mo GRANULAR ADSORBENT ON THE BASE OF TITANIUM-ZIRCONIUM OXIDES FOR RADIONUCLIDE GENERATORS $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$

Kuznetsov Denis Dmitrievich (otd4@expd.vniief.ru), Volgutov Valeri Yurievich, Mol'kova Oksana Aleksandrovna, Korotkij Artyom Ivanovich, Fedorenkov Semyon Vladimirovich, Mikhailov Yevgeni Nikolaevich, Brodskaya Valeriya Alekseevna

FSUE «RFNC-VNIIEF», Sarov Nizhny Novgorod region

In the present paper a granular adsorbent of formula composition $\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$ was synthesized from ZrOCl_2 and TiCl_4 with the aid of sol gel method and with the use of polyvinyl alcohol as complexing agent.

Using the methods of atomic emission spectrometry and X-ray diffraction analysis its chemical composition $\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$ and crystalline structure were validated. Using the methods of low-temperature nitrogen adsorption and laser diffraction analysis there was determined the average size of adsorbent particles, specific surface area and specific total porosity. Basing on the change of $\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$ mass the adsorbent chemical stability was determined.

The obtained results confirm the possibility of applying $\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$ as ^{99}Mo adsorbent in radionuclide generators $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$.

Keywords: nuclear medicine, radionuclide generator, extraction of technetium, adsorbent, sol gel method, method of gel-supported deposition, titanium and zirconium oxides.

Введение

В настоящее время большое внимание уделяется развитию методов медицинской диагностики, позволяющих определять очаги различных заболеваний на

самых ранних стадиях их развития. К числу наиболее информативных и точных методов диагностики относятся методы, основанные на использовании радиоактивных изотопов, наиболее значимым из которых является технеций-99m ($^{99\text{m}}\text{Tc}$). Такими метода-

ми являются однофотонная эмиссионная компьютерная томография, планарная сцинтиграфия, позитронно-эмиссионная томография и др.

Более 80 % радиодиагностических процедур для диагностики онкологических, сердечно-сосудистых и ряда других заболеваний проводятся с использованием препаратов, меченных ^{99m}Tc . ^{99m}Tc обладает практически идеальными для однофотонной эмиссионной компьютерной томографии ядерно-физическими свойствами: небольшой период полураспада (6 ч) и высокий выход (89 %) мягких γ -квантов с энергией 140,5 кэВ. [1]

Технеций-99m (^{99m}Tc) – дочерний продукт β -распада радиоизотопа молибдена-99 (^{99}Mo), который получают на реакторах по двум основным ядерным реакциям: реакции деления ^{235}U (более 90 % мирового производства) и реакции радиационного захвата (n, γ), протекающей на природном или обогащенном ^{98}Mo .

Для выделения ^{99m}Tc из системы $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ применяют так называемые «изотопные генераторы».

Различие в химических свойствах молибдена и технеция позволяет химически разделить дочерний нуклид ^{99m}Tc от материнского ^{99}Mo .

Наиболее распространённым типом генераторов является сорбционный (хроматографический) генератор, представленный на рис. 1 – компактная установка, состоящая из колонки, заполненной сорбентом (гранулированным оксидом алюминия) с нанесённым на него ^{99}Mo и помещённой в защитный транспортный контейнер.

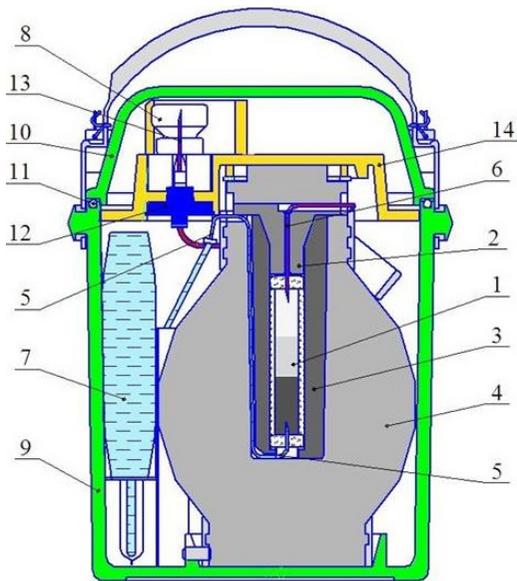


Рис. 1. Изотопный генератор технеция: 1 – колонка с сорбентом, 2 – пробка, 3 – гильза, 4 – контейнер защитный, 5 – линия элюента, 6 – игла верхняя, 7 – контейнер, 8 – флакон предохранительный, 9 – сосуд охранный, 10 – крышка, 11 – кольцо резиновое, 12 – фильтр гидрофильный, 13 – игла инъекционная, 14 – панель

Поскольку молибден находится в форме молибдата (MoO_4^{2-}) и в этом виде прочно связан с адсор-

бентом, а технеций – в форме пертехната (TcO_4), то последний легко вымывается 0,9 %-ным соевым раствором NaCl [2].

На рис. 2 видно, что при распаде ^{99}Mo образуется 87,5 % ^{99m}Tc и 12,5 % долгоживущего ^{99}Tc . Предполагается, что каждые 24 часа технеций полностью удаляется из генератора.

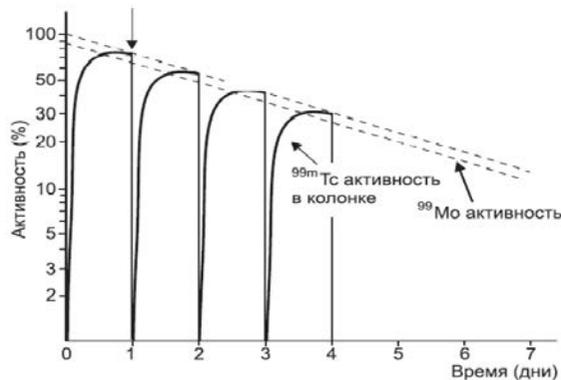


Рис. 2. Изменение активностей Mo и Tc в генераторе технеция при «вымывании» колонки с молибденом с целью извлечения технеция

Однако существенным недостатком традиционного генератора технеция, является сорбент на основе оксида алюминия, обладающий относительно низкой удерживающей способностью к ^{99}Mo , что увеличивает его расход при элюировании ^{99m}Tc и снижает продолжительность работы изотопного генератора, а также кроме ^{99}Mo он сорбирует из слабых кислотных растворов (до 1 моль/л по кислоте) анионные соединения других изотопов: I , RuO_4^{2-} , TeO_3^{2-} , TeO_4^{2-} .

В связи с этой проблемой и на основании литературных данных [3] о преимуществах диоксидов титан-циркония была поставлена цель работы:

Разработка гранулированного неорганического адсорбента, обладающего удерживающей способностью к ионам Mo, развитой поверхностью, высокой механической прочностью и радиационной стойкостью.

На основании цели работы, были поставлены задачи:

- подбор параметров и исходных реагентов для синтеза гранулированного неорганического адсорбента ^{99}Mo на основе диоксидов титана-циркония;
- исследование физико-химических свойств адсорбента.

Синтез гранулированного неорганического адсорбента состава

В данной работе был выбран один из видов «золь – гель» процесса для получения гранулированного неорганического сорбента на основе диоксидов титана – циркония, а именно метод «гель-поддерживающего осаждения».

Принципиальная схема получения адсорбента данным методом представлена на рис. 3.

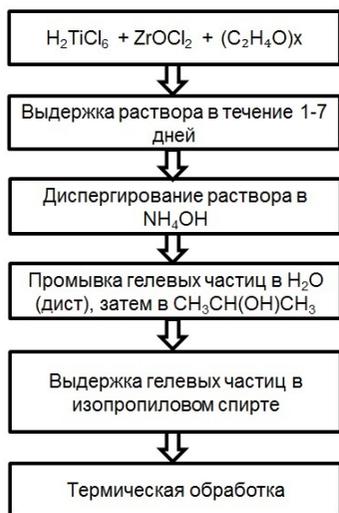


Рис. 3. Принципиальная схема синтеза сорбента методом гель-поддерживающего осаждения

При добавлении к смеси гексахлортитановой кислоты и оксихлорида циркония растворимого органического полимера – поливинилового спирта и последующей выдержке полученной смеси во времени происходит увеличение вязкости раствора и создание матрицы, которая в свою очередь способствует образованию прочных частиц без нарушения формы гранул.

Для получения требуемого размера гранул конечного продукта используют различные диспергирующие устройства, такие как: двух-жидкостные сопла, вибрационные капилляры, воздушно-жидкостные диспергаторы и т. д. [4].

В качестве гелирующей среды использовали водный раствор аммиака. После созревания гелевые частицы гидроксили промывают дистиллированной водой и изопропиловым спиртом.

Для осаждения органического полимера промытые гелевые частицы помещали в закрытую емкость с концентрированным изопропиловым спиртом и выдерживали в течение длительного времени. Затем гелевые частицы сушили и прокачивали на воздухе при температуре от 300 до 450 °С. При температуре ~ 400 °С начинается переход оксида титана из аморфной фазы в кристаллическую [5]. Данный температурный диапазон позволяет исключить остаточное содержание органической фазы в конечном продукте и обеспечивает стабильность пористой структуры и развитой поверхности, что в свою очередь положительно влияет на сорбционную емкость сорбента.

По литературным данным [6] известно, что соединения титана взаимодействуют с поливиниловым спиртом, что приводит к его свивке и образованию геля. Считают, что в результате такого взаимодействия образуются поливинилтитановые эфиры. В структуре поливинилового спирта имеются гидроксильные группы, благодаря чему его можно использовать для построения цепей неорганических полимеров. Предполагаемая структура комплекса ПВС – Ti/Zr кислота представлена на рис. 4.

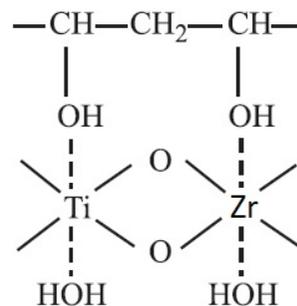


Рис. 4. Предполагаемая структура комплекса ПВС – Ti/Zr кислота

Добавление легирующей добавки в виде оксихлорида циркония влияет на содержание анатазной модификации твердого раствора, что в свою очередь сказывается на сорбционных свойствах, а также механической прочности гранул сорбента. С увеличением молярной доли диоксида циркония в материале содержание анатазной модификации твердого раствора возрастает [7].

В данной работе было использовано диспергирующее устройство, в котором образование монодисперсных капель происходит за счет непрерывного потока воздуха, который имеет направление движения вдоль капилляра и срывает каплю, когда она достигает размеров, критических при данной скорости воздуха. Принципиальная схема устройства представлена на рис. 5.

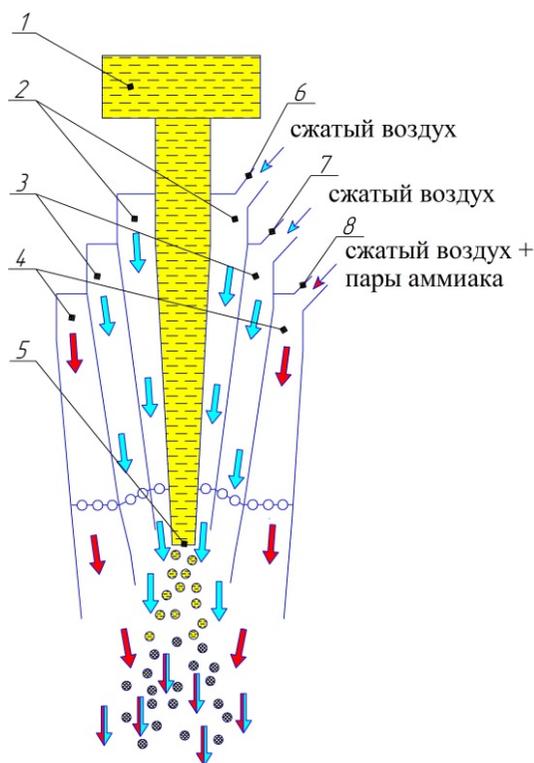


Рис. 5. Воздушно-жидкостный диспергатор: 1 – емкость с гелируемым раствором; 2, 3 – контур с сжатым воздухом; 4 – контур с воздушно-аммиачной смесью; 5 – капилляр; 6, 7 – патрубки с сжатым воздухом в контуры 2, 3; 8 – патрубок с воздушно аммиачной смесью в контур 4

Устройство содержит защитный контур 3, рис. 5, с сжатым воздухом для предотвращения контакта диспергируемого раствора с гелирующей средой непосредственно на выходе из капилляра, что в противном случае приведёт к закупориванию капилляра.

Так же устройство содержит внешний контур 4 с воздушно-аммиачной средой, позволяющий проводить гелирование диспергированных частиц до попадания в гелирующую среду. Это обеспечивает сохранение формы гранул и повышению их прочности.

Характеристики синтезируемых материалов

В качестве объекта исследования выступает сорбент состава $(Ti_{0,95}Zr_{0,05})O_2$, полученный диспергированием при 3-х разных давлениях: 1; 1,2; 1,4 атм.

Методом лазерной дифракции был установлен средний размер частиц 3-х фракций. Он составил 125, 250 и 500 мкм.

На рис. 6 и 7 показаны диаграммы анализа частиц 2-х фракций, со средним размером частиц 250 и 500 мкм.

Определение удельной площади поверхности и параметров пористой структуры проводили статическим волюмометрическим методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе сорбции газов.

Результаты представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, что фракция с средним размером гранул в 125 мкм обладает наибольшей площадью поверхности и наименьшим объёмом пор.

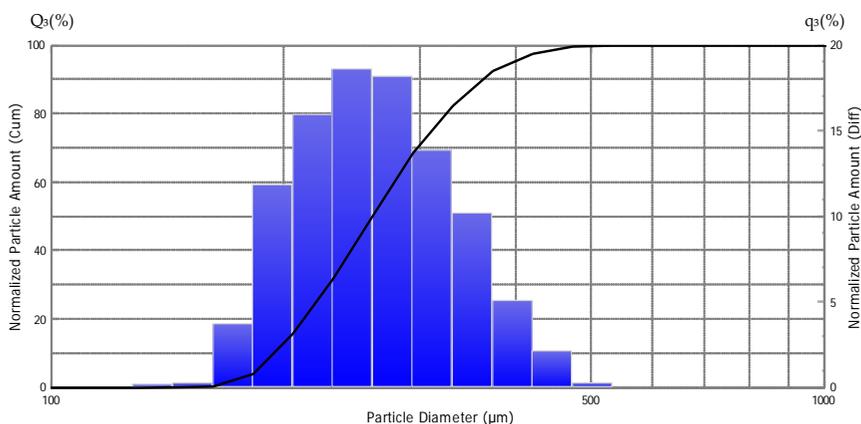


Рис. 6. Распределение частиц по размеру фракции с средним размером 250 мкм

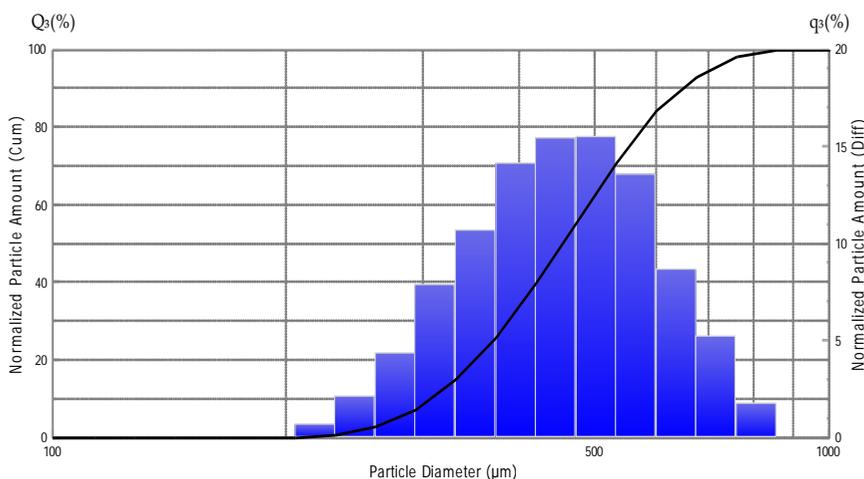


Рис. 7. Распределение частиц по размеру фракции с средним размером 500 мкм

Таблица 1

Результаты определения адсорбционно-структурных характеристик образцов сорбента $(Ti_{0,95}Zr_{0,05})O_2$

№	Образец	Размер гранул образца, мкм	Площадь поверхности $S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	Объём пор V_s , см ³ /г
1	$(Ti_{0,95}Zr_{0,05})O_2$	125	132,8	0,306
2	$(Ti_{0,95}Zr_{0,05})O_2$	250	95,5	0,319
3	$(Ti_{0,95}Zr_{0,05})O_2$	500	83,3	0,360

Идентификацию кристаллической структуры полученного сорбента проводили рентгенодифракционным методом на рентгеновском дифрактометре, используя Cu-K α -источник рентгеновского излучения $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ при комнатной температуре $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Результат анализа показан на рис. 8 и 9.

Карточка из базы данных PDF-2 ICDD № 71-1168 соответствует набору межплоскостных расстояний для кристаллической модификации оксида титана – анатазу, имеющему тетрагональную сингонию и параметры элементарной ячейки: $a = b = 3,80 \text{ \AA}$, $c = 9,58 \text{ \AA}$, $V = 138,1 \text{ \AA}^3$.

Методом атомно-эмиссионной спектроскопии был подтвержден химический состав сорбента, который составил 95 мол.% оксида титана и 5 мол.% оксида циркония.

Кроме того, это подтверждает, что ионы циркония встраиваются в кристаллическую решетку оксида титана без нарушения структуры.

Проверку устойчивости сорбента к действию используемых в различных технологиях реагентов – растворов серной кислоты и гидроксида натрия проводили в динамическом режиме. Количество сорбента брали по колоночному объему (КО), равной 1 мл. Была выбрана фракция сорбента с средним размером гранул 250 мкм.

Для определения степени вымывания титана из сорбента растворы на выходе из колонки собирали порциями по 300 мл.

Результаты приведены в табл. 2.

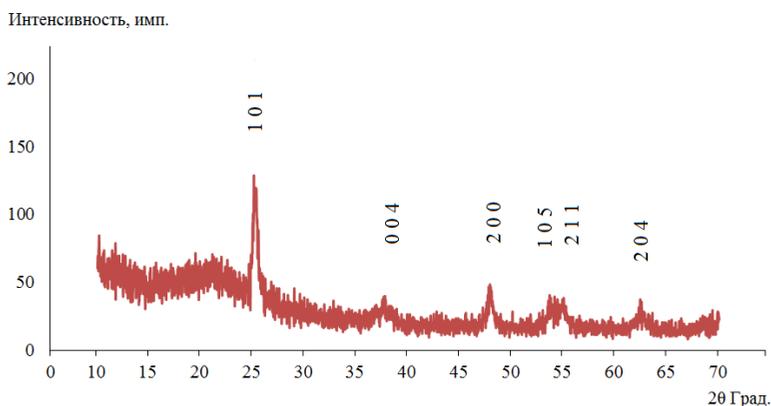


Рис. 8. Рентгенограмма образцов состава $(\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05})\text{O}_2$

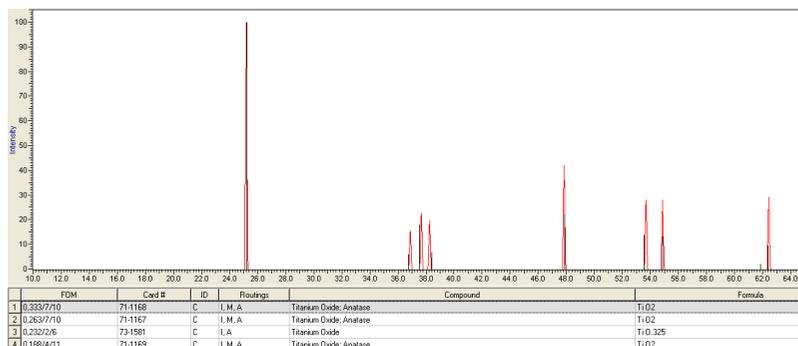


Рис. 9. Рентгенограмма образцов состава $(\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05})\text{O}_2$

Таблица 2

Результаты определения массы титана, вымываемой растворами H_2SO_4 и NaOH из сорбента $(\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05})\text{O}_2$

Реагент	Масса Ti в 300 мл промывного раствора, мкг/г сорбента	Потеря массы сорбента после промывки 300 мл раствора, %
0,01M H_2SO_4	69,4	0,01
0,05M H_2SO_4	168,1	0,028
0,1M H_2SO_4	287,0	0,048
0,2M NaOH	24,8	0,004
0,75M NaOH	86,2	0,014
1M NaOH	90,1	0,015

Из табл. 2 видно, что потеря массы сорбента после промывки 300 мл раствора 0,1 М H₂SO₄ кислотой, составляет 0,048 %. А после промывки 300 мл раствора 1М NaOH щелочью, потеря массы сорбента составила 0,015 %.

Был проведен эксперимент с посадкой 40 мкг стабильного молибдена – 99 на колонку с сорбентом объемом 0,5 см³. Результаты представлены в табл. 3. Сорбцию проводили из раствора 0,1М H₂SO₄, десорбцию 0,2М NaOH.

Таблица 3

Результаты спектрофотометрического определения Мо во фракциях

№ эксперимента	Абсолютное содержание молибдена, мкг		
	Элюат маточного раствора	Элюат промывного раствора	Элюат раствора десорбата
1	0,8	0	39,2
2	0,2	0	39,8

Спектрофотометрическим методом было установлено, что сорбент состава (Ti_{0,95}Zr_{0,05})O₂ в подкисленных растворах адсорбирует и удерживает посаженный молибден массой 40 мкг практически на 100 %, а в щелочных растворах полностью десорбирует.

Заключение

Разработана технология получения гранулированного неорганического материала с заданными физико-химическими свойствами. На ее основе методом «гель – поддерживающего осаждения» получили адсорбент химического состава (Ti_{0,95}Zr_{0,05})O₂, имеющий:

– высокую химическую стойкость (изменение массы сорбента при пропуске через него 300 ко-

лончных объемов 1М NaOH и 0,1М H₂SO₄ составляет не более 0,05%);

– развитую поверхность ($S_{\text{ВЕТ}} = 132,8 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_s = 0,306 \text{ см}^3/\text{г}$ при размерах гранул = 125 мкм;

– удерживающую способность к ионам Мо (0,5 см³ сорбента в подкисленных растворах, содержащих 40 мкг стабильных изотопов Мо, адсорбирует и удерживает их на 100 %, а в щелочных растворах – на 100 % их десорбирует);

Полученные результаты подтверждают возможность использования (Ti_{0,95}Zr_{0,05})O₂ в качестве адсорбента ⁹⁹Мо в изотопных генераторах ⁹⁹Мо/^{99m}Tc.

Список литературы

1. Андреев Б. М. Изотопы: свойства, получение, применение М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. Т. 1. С. 548–561.
2. Богородская М. А. Химическая технология радиофармацевтических препаратов. М.: ФМБЦ им. А. И. Бурназяна ФМБА России, РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2010. С. 179–193.
3. Шарыгин Л. М. Термостойкие неорганические сорбенты. Екатеринбург: УрО РАН, 2012.
4. Макаров В. М. и др. Радиохимия, 1976. Т. 8, № 5. С. 773–783.
5. Шарыгин Л. М. Термическое поведение сорбента на основе гидротированной двуокиси титана, полученной золь-гель методом // Адсорбция и адсорбенты. 1983. Вып. 11. С. 44–48.
6. Просанов И. Ю. Комплексное соединение поливинилового спирта – титановая кислота/оксид титана // Физика твердого тела. 2013. Вып. 2. Т. 55. С. 405–408.
7. Шарыгин Л. М. Влияние термообработки на свойства гидратированной двуокиси циркония, полученной золь-гель методом // Адсорбция и адсорбенты. 1983. Вып. 11. С. 40–44.