



بهینه‌سازی پارامترهای روش کروماتوگرافی جهت تخلیص مولیبدن-۹۹ در مقیاس نیمه‌صنعتی (آزمایشات غیراکتیو و رادیواکتیو)

منیژه داینی، سیمیندخت شیروانی^{*}، علی بهرامی سامانی، سید میلاد میرعماد، ایمان دهقان
پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران-ایران

*Email: smshirvani@aeoi.org.ir

مقاله‌ی پژوهشی

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۷/۲۰ تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۱/۱۱/۱

چکیده

برای تولید رادیونوکلئید با ارزش تکنسیم-۹۹م از مولیبدن-۹۹ استفاده می‌شود که به طور عمده از انحلال اسیدی محصولات حاصل از شکافت اورانیوم-۲۳۵ به دست می‌آید. جداسازی و خالص‌سازی این رادیوایزوتوپ مولیبدن از دیگر محصولات حاصل از شکافت، به دلیل تنوع و اکتیویته بالای ناخالصی‌ها محلول، چالشی بزرگ محسوب می‌شود. در این پژوهش از کروماتوگرافی تبادل آنیونی برای تخلیص ۰/۰۲ mg مولیبدن-۹۹ (۱۰۰mCi) در مقیاس نیمه‌صنعتی استفاده شده و بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر شامل مقدار رزین، سرعت جریان و حجم محلول‌های ورودی به ستون در هر یک از مراحل شستشو و شویس در دو حالت تست سرد (با افزایش مولیبدن-۹۹ به عنوان ردیاب به محلول خوراک) و تست داغ (با استفاده از نمونه واقعی حاصل از انحلال اسیدی هدف پرتودهی شده حاوی اورانیوم-۲۳۵ (U₃O₈/Al x)) انجام شده است. شرایط بهینه برای تست سرد/ داغ به ترتیب شامل مقدار رزین ۷/۵g-۴g، حجم شستشو ۵۰ml-۷۰ml، حجم محلول شویس ۶۰ml-۸۴ml و سرعت شویس ۴ml/min-۵/۶۴ml/min به دست آمده است. هم‌چنین سرعت بارگذاری و شستشو در هر دو تست یکسان و به ترتیب ۶ml/min و ۵ است. تحت این شرایط بهینه خلوص محصول مولیبدن به دست آمده در تست سرد تا ۱۰۰٪ و در تست داغ تا ۹۸٪/۱۷ بوده است.

کلیدواژه‌ها: شکافت، مولیبدن-۹۹، کروماتوگرافی تبادل آنیونی، تکنسیم-۹۹م

Pilot scale optimization of a chromatographic method for purification of Molybdenum-99 (cold and hot tests)

M. Dayeni, S. Shirvani*, A. Bahrami Samani, S.M. Miremad, I. Dehghan

Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 11365-8486, Tehran - Iran

Research Article

Received 12.10.2022, Accepted 21.1.2023

Abstract

The radionuclide Technicium-99, which is a widely used radionuclide in nuclear medicine, is produced from molybdenum-99, which is mainly produced by the fission of Uranium-235. Separation and purification of molybdenum from other fission products is considered a big challenge due to its high activity and variety of impurities. In this research, anion exchange chromatography was used for Mo-99 purification on a semi-industrial scale at 0.02mg (100mCi). The optimization of the effective parameters including the amount of resin, flow rate and volume of solutions entering the column in each step of washing and rinsing in two modes was performed by two methods; cold test (by addition of Mo- 99 as a tracer to the feed solution) and hot test (using a real sample obtained from acidic dissolution of the irradiated target containing U-235 (U₃O₈/Alx)). The values of the optimum parameters for the cold/hot tests including the amount of resin 4g/7.5g, the eluent volume 50ml/70ml, the washing volume 60ml/84ml and the flow rates of the elution step were 5.64ml/min/ 4ml/min, respectively. The loading and washing speeds were the same for both modes. The molybdenum purity obtained in the cold test was up to 100% and up to 98.17 percent in the hot test.

Keywords: Fission, Mo-99, Anion exchange chromatography, Tc-99m



۱. مقدمه

تکنسیوم-۹۹م (^{99m}Tc) با نیمه عمر ۶ ساعت مهم ترین رادیویزوتوپ مورد استفاده در پزشکی هسته‌ای تشخیصی می‌باشد که سالانه در سرتاسر دنیا در بیش از ۳۰ میلیون تشخیص و ۸۰٪ عملیات پزشکی هسته‌ای به کار می‌رود. در حدود ۸۵٪ داروهای هسته‌ای مورد استفاده در تصویربرداری تشخیصی، با رادیویزوتوپ تکنسیوم-۹۹ شبه پایدار نشان‌دار می‌شوند. در کشورهای پیشرفته، روزانه چهل هزار مورد از موارد تشخیص بیماری، با استفاده از رادیوداروهای مبتنی بر تکنسیوم-۹۹ انجام می‌شود. در ایران نیز، سالانه حدود هشتصد هزار تا یک میلیون بیمار به داروهای هسته‌ای بر پایه‌ی این رادیویزوتوپ نیاز دارند که منبع اصلی تهیه آن، از شویش مولیدن-۹۹ با اکتیویته بالا و نیمه عمر ۶۶ ساعت در ژنراتورهای $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ می‌باشد [۱-۳]. تولید ^{99}Mo جهت تأمین تقاضای ^{99m}Tc برای مصارف پزشکی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است که به طور عمده از شکافت اورانیوم-۲۳۵ در رآکتور هسته‌ای با راندمان ۶۱٪ تولید می‌شود و فعالیت ویژه بالای محصول حاصل از شکافت (410 Ci/g) نسبت به سایر روش‌ها، کاربرد زیاد این شیوه تولید را توجیه می‌کند [۴]. چالش اصلی این روش، جداسازی مولیدن-۹۹ از محلول حاوی اورانیوم و محصولات با رادیواکتیویته بالای حاصل از شکافت و هم‌زمان، کنترل و حذف مقدار ناخالص‌های موجود در سطحی بی‌خطر و قابل قبول است [۵].

روش‌های مختلفی برای جداسازی و خالص‌سازی مولیدن-۹۹ از محصول شکافت پیشنهاد شده است. در بیش تر این روش‌ها محصولات حاصل از شکافت ابتدا در سود و یا اسید غلیظ حل می‌شوند و در مرحله بعد، جداسازی و خالص‌سازی طی مراحل مختلف صاف کردن، رسوبدهی و عبور محصول از ستون‌های متعدد کروماتوگرافی حاوی اکسید بعضی فلزات معدنی و یا رزین‌های تبادل یونی و در نهایت تصعید، انجام می‌شود [۵]. انتخاب روش جداسازی تا حد زیادی به شرایط پرتودهی، نوع، شکل و ابعاد صفحات هدف بستگی دارد و مقدار و درصد خلوص اورانیوم-۲۳۵ و آلومینیوم موجود در هدف در نوع و مقدار ناخالصی‌ها مؤثر است. در آمریکا تا سال ۱۹۸۹ خالص‌سازی ^{99}Mo تحت فرایندی با نام CINTICHEM به روش رسوبدهی با محلولی از آلفا بنزوکسیم انجام می‌شد که اکنون نیز در کشور اندونزی هم‌چنان استفاده می‌شود [۶، ۷]. در مؤسسه کارپوف روسیه جداسازی مولیدن-۹۹ پس از انحلال اسیدی هدف پرتودهی شده با استفاده از روش استخراج با دی (۲-اتیل هگزیل) فسفریک اسید انجام شده است [۸]. هر

دو این روش‌ها مشکلات آلودگی مواد شیمیایی مورد استفاده و دستگاه‌وری پیچیده داشتند. در سال ۱۹۸۷، استفاده از رزین تبادل آنیونی برای خالص‌سازی مولیدن-۹۹ از انحلال قلیایی هدف اورانیومی توسط Sameh و Ache معرفی شد [۹]. این فرایند در هلند انجام شده و نسخه‌های بهبود یافته آن در سراسر جهان از جمله آرژانتین، آفریقای جنوبی و استرالیا مورد استفاده قرار گرفت [۱۰-۱۱]. بعدها جداسازی اولیه مولیدن-۹۹ از محیط فرایند به کمک بعضی اکسیدهای معدنی فلزی مانند اکسید منگنز، زیرکونیوم و آلومینیوم انجام شد که مورد آخر توسط شخصی به نام Stang با هدف جداسازی مولیدن-۹۹ از محیط‌های اسیدی ضعیف به کار گرفته شد [۱۲]. از دهه ۱۹۸۰ تا اواخر ۲۰۰۶، فرایندی در ANSTO شکل گرفت که در آن قرص‌های UO_2 با غنای ۱/۸٪ و بعدها تا غنای ۲/۲٪ پس از حرارت‌دهی و پرتودهی در محلولی از اسید نیتریک حل شد و محلول هضم شده برای جداسازی و خالص‌سازی از میان یک ستون آلومینا عبور داده شد [۱۳-۱۴]. این فرایند در بیش تر فرایندهای هضم اسیدی مود استفاده قرار گرفت. جداسازی مولیدن به شکل ترکیب فرآر MoCl_2O_6 روش جدیدی است که فعلاً در حال بررسی و آزمایش است [۱۵].

در ایران به دلیل محدودیت‌های اعمال شده از صفحات حاوی U_2O_8 و آلومینیوم به عنوان هدف پرتودهی استفاده می‌شود که به لحاظ شکل و نوع، متفاوت از انواع به کار رفته در سایر کشورهای تولیدکننده می‌باشد. به همین دلیل رویکرد شیمی و رادیوشیمی در فرایند جداسازی و خالص‌سازی آن نیز متفاوت و جدید خواهد بود. در این حالت به دلیل حلالیت کم اکسید اورانیوم در سود، از انحلال اسیدی استفاده شده که نیاز به بهینه‌سازی پارامترهای متعددی در جداسازی و خالص‌سازی دارد. ضمن این‌که در ابتداء کار اطلاعات کافی قبلی در مورد نوع و درصد ترکیبات ایجاد شده، موجود نبود [۱۶].

در این پژوهش، بهینه‌سازی تخلیص مولیدن-۹۹ به شکل مولیبدات MoO_4^{2-} و به روش کروماتوگرافی تبادل یونی با رزین تبادل آنیونی داوکس و در مقیاس نیمه‌صنعتی (0.2 mg مولیدن) به کمک ردیاب مولیدن-۹۹ انجام شده (تست سرد) و سپس از نتایج به دست آمده، برای بهینه‌سازی شرایط نیمه‌صنعتی واقعی در حضور اورانیوم پرتو دیده (تست داغ) در تولید محصولی با خلوص قابل قبول و با آنالیز مقدار ناخالصی‌های موجود استفاده شده است.



۲. بخش تجربی

۱۰۲ واکنش‌گرها و مواد شیمیایی

رزین تبادل آنیونی داوکس ۱X۸ کلرید (مش ذرات ۲۰۰-۱۰۰)، سدیم مولیبدات ۲ آبه (Na₂MoO₄·2H₂O)، اسید نیتریک ۶۵٪، آمونیوم کربنات، آمونیاک ۲۵٪ (تمامی مواد شیمیایی با خلوص تجزیه‌ای و از شرکت مرک خریداری شدند).

۲۰۲ دستگاه‌ها

دستگاه گاما اسپکترومتر (مدل ۲۱۰۰ Iso Med، دستگاه گاما اسپکترومتر (۸۰٪ HPGe P-type)، ستون پلی‌اتیلنی به ابعاد ۱۱×۱۴cm، پمپ پرستالتیک Standard Peristaltic Pump L100-1S-2 Longer (Langer Instruments Corp).

۳۰۲ پرتودهی و انحلال اسیدی هدف U₂O₈Al_x برای تست داغ

پرتودهی هدف حاوی U₂O₈Al_x پس از تثبیت قدرت رآکتور تحقیقاتی تهران، به مدت ۲۰ دقیقه انجام شد و مدت خنک‌سازی تقریباً ۸ روز در نظر گرفته شد. سپس هدف داغ مذکور در اسید نیتریک ۶ مولار به همراه کاتالیزور جیوه حل شد و pH محلول صلبار رقیق شده آن پس از صاف و همگن شدن، برابر ۲/۵۵ اندازه‌گیری شد.

۴۰۲ جداسازی در ستون آلومینا برای تست داغ

بارگذاری محلول حاصل از مرحله قبل در یک ستون پلی‌اتیلنی حاوی آلومینای اسیدی انجام شده و سپس مراحل شستشو و شویش با محلول‌های متعددی صورت گرفته و در نهایت مولیبدن موجود در ستون در ۴ برش هر یک به حجم ۱۰۰ml شویش داده شد. پس از آنالیز برش‌ها بر اساس میزان مولیبدن خروجی به کمک دستگاه گاما اسپکترومتر (۸۰٪ HPGe P-type)، برش‌های حاوی بیش‌ترین میزان مولیبدن به عنوان خوراک برای ستون داوکس انتخاب شده است.

۵۰۲ آماده‌سازی رزین Dowex 1X8 در ستون

مقدار مشخصی از رزین تبادل آنیونی داوکس ۱X۸ کلرید (مش ذرات ۲۰۰-۱۰۰) در یک ستون پلی‌اتیلنی به ابعاد ۱۱×۱۴cm به شکل دوغاب پر شده و پس از اتصال ستون به پمپ پرستالتیک (Langer L100-1S-2 Instruments Corp) و چندین بار شستشوی رزین با آب مقطر، خروج هوا از بستر رزین انجام شد.

۶۰۲ مراحل کار با ستون کروماتوگرافی حاوی رزین

مراحل کروماتوگرافی به ترتیب شامل ورود محلول خوراک به ستون حاوی رزین که برای تست سرد از ۱۰۰ml محلول حاوی

۰/۲ mg مولیبدن در محلول آمونیاکی ۱ مولار به همراه ردیاب مولیبدن-۹۹ و برای تست داغ، برش منتخب (۱۰۰ml) با بیش‌ترین مقدار مولیبدن-۹۹ حاصل از شویش ستون آلومینا در مرحله جداسازی است که از شویش ستون با محلول آمونیاک ۱-۲ مولار به دست آمده است. سپس مراحل شستشو با آب مقطر و شویش مولیبدن از ستون با محلول آمونیوم کربنات ۱ مولار انجام شده است. در بهینه‌سازی تخلیص مولیبدن در این آزمایشات از مقادیر مختلفی از رزین داوکس (۱،۲،۴ g) با سرعت جریان‌های متفاوتی از مایعات استفاده شده است. حجم آب مقطر برای شستشو ۵۰ml و حجم محلول شویش (آمونیوم کربنات ۱ مولار) ۶۵ ml بوده است. شرایط کار و راندمان مرحله شویش در جدول ۱ آمده است.

۷۰۲ اندازه‌گیری مقدار مولیبدن

برای آنالیز نمونه‌های خروجی از ستون داوکس در مراحل مختلف، در تست سرد از افزودن رادیوایزوتوپ مولیبدن-۹۹ به مقدار ۰/۵ml (از ۸ml محلول مولیبدن-۹۹ با اکتیویته ۴mCi) به عنوان ردیاب به محلول خوراک حاوی ۰/۲ mg مولیبدن حاصل از انحلال نمک مولیبدات سدیم دو آبه در محلول آمونیاک ۱ مولار اضافه شده است، سپس به منظور خوانش اشعه گاما توسط دستگاه گاما اسپکترومتر (مدل Iso Med ۲۱۰۰) ۲ml از هر نمونه برداشته شده است. در تست داغ به دلیل وجود رادیوایزوتوپ‌های مختلف در محلول نمونه و اکتیویته بالای موجود، از روش رقیق‌سازی برای آنالیز بعضی از برش‌های خروجی از ستون استفاده شده است. سپس با اعمال فاکتور رقیق‌سازی، مقدار اکتیویته مولیبدن-۹۹ و دیگر ناخالصی‌ها در نمونه‌ها مشخص شده است و محاسبه راندمان بر اساس درصد نسبت اکتیویته کل محلول شویش شده (خروجی ستون داوکس در مرحله شویش) به اکتیویته کل محلول خوراک (محلول اولیه ورودی به ستون حاوی رزین داوکس) محاسبه شده است.

جدول ۱. بهینه‌سازی جداسازی مولیبدن در ستون حاوی داوکس در تست نیمه‌صنعتی سرد

آزمایش	مقدار رزین (g)	سرعت جریان محلول در ستون (ml/min)			راندمان شویش مولیبدن (%)
		خوراک	شستشو	شویش	
اول	۱	۱۲/۶	۱۰/۴۸	۲/۵	۳۴/۰۱
دوم	۱	۱۲/۶	۱۰/۴۸	۵/۶۴	۸۱/۸۴
سوم	۲	۱۲/۶	۱۰/۴۸	۵/۶۴	۳۳/۲۳
چهارم	۲	۱۲/۶	۱۰/۴۸	۱۱/۲۸	۳۶/۵۷
پنجم	۱	۱۲/۶	۱۰/۴۸	۱۱/۲۸	۴۳/۱۴
ششم	۴	۶	۵	۵/۶۴	۱۰۲/۸۸
هفتم	۴	۶	۵	۵/۶۴	۹۸/۷۷



۳. نتایج و بحث

۱.۳ اثر مقدار رزین و سرعت جریان محلول‌های ورودی در افزایش راندمان جداسازی مولیبدن در ستون داوکس (تست سرد) با توجه به این که در نمونه واقعی مقدار و نوع ناخالصی‌ها زیاد و ناشناخته است، بهینه‌سازی تخلیص با هدف افزایش شویس مولیبدن از ستون با حداکثر مقدار رزین انجام شده است. دلیل افزایش مقدار رزین به دلیل میزان بالای ناخالصی‌های احتمالی در تست‌های بعدی با نمونه واقعی می‌باشد. بررسی نتایج نشان می‌دهد که بازده ۱۰۰٪ در آزمایش ۶ به دست آمده است. در آزمایش هفتم تأثیر حضور ناخالصی‌ها در محلول خوراک تا حدی شبیه‌سازی شده است و ۳۳ ml از محلول به دست آمده از مرحله جداسازی نمونه واقعی پرتودهی شده (محصول ستون آلومینا در مرحله قبل) دارای ناخالصی‌های اکتیو به همراه ۱۱/۲۳ از آمونیاک ۲۵٪ مخلوط شده و سپس با آب مقطر پس از تنظیم غلظت مولیبدن موجود در آن بر روی ۰/۰۲ mg به حجم ۱۰۰ ml رسانده و با همان شرایط بهینه آزمایش ۶ وارد ستون داوکس شد. نتایج حاصله نشان داد که در این شرایط شویس مولیبدن با راندمان ۹۸٪ اتفاق افتاده که عدد قابل قبول و مناسبی برای تخلیص مولیبدن می‌باشد [۱۱].

۲.۳ اثر مقدار رزین و سرعت جریان محلول‌ها در افزایش راندمان جداسازی مولیبدن در ستون داوکس (تست داغ)

در این آزمایش‌ها ابتدا هدف حاوی $U_3O_8Al_x$ پرتودهی شده و پس از سرد شدن، در محلول اسید نیتریک غلیظ حل شده و گازهای تولید شده برای پالایش به مخزن دیگری فرستاده شدند. سپس محلول باقی‌مانده صاف شده و پس از تنظیم اسیدیته آن، برای جداسازی وارد ستون آلومینا می‌شود تا بعضی از کاتیون‌ها و آنیون‌های مزاحم طی مراحل مختلف شستشو حذف شوند. در نهایت شویس ستون با محلولی از آمونیاک غلیظ (۱-۲ مولار) انجام می‌شود و محلول خروجی (محصول آلومینا) به عنوان محلول خوراک با سرعت جریان ۶ ml/min وارد ستون پلی‌اتیلنی حاوی مقدار مشخصی از رزین تبادل آنیونی داوکس با ابعاد شده $1/1 \times 1/4$ cm شد.

در این مرحله خالص‌سازی مولیبدن به شکل آنیون مولیبدات با شستشوی ستون با ۵۰-۸۰ ml آب مقطر با سرعت جریان ۵ ml/min و سپس شویس رزین با محلول ۱ مولار آمونیوم کربنات انجام می‌شود. مقدار محلول شویس در ستون داوکس ۱۵۰ ml بوده که پس از آنالیز و بررسی برش‌های شویس شده در آزمایش‌های ۶-۱ به ۸۴ ml کاهش یافته است. به دلیل بهینه‌سازی‌هایی که هم‌زمان در قسمت پرتودهی و جداسازی در حال انجام بود، حجم محلول خوراک ستون داوکس و غلظت آمونیاک آن تغییر می‌کرد که در نهایت از

آزمایش هفتم به بعد تقریباً ثابت ماند. در این حالت، حجم محلول خوراک حدود ۱۹۸ ml و غلظت آمونیاک موجود در آن روی ۲ مولار تنظیم شد که با کسر راندمان کلی تولید مولیبدن از مرحله پرتودهی تا قبل از ستون داوکس، مقدار اکتیویته ورودی ستون به حدود ۶۶ mCi رسید. شرایط و نتایج آزمایش‌ها در جدول ۲ آمده است. مقدار بهینه سرعت جریان محلول خوراک و آب مقطر در تست داغ، مشابه تست سرد در مرحله قبل است. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد با افزایش حجم خوراک، مقدار هدررفت مولیبدن از ستون در مراحل بارگذاری و شستشو زیاد شده است. این مشکل با افزایش مقدار رزین در ستون و کاهش سرعت جریان شویس تا حد زیادی برطرف شد. از طرفی با برش‌گیری از محصول در هنگام شویس ستون و کاهش سرعت جریان در این مرحله مشخص شد که تقریباً همه محصول در همان ۸۴ ml ابتدایی خارج می‌شود و افزایش مقدار محلول شویس تأثیری روی میزان خروج مولیبدن از ستون ندارد. با بهینه‌سازی مقدار رزین و کاهش سرعت جریان شویس، اتلاف مولیبدن در مراحل شستشو و بارگذاری به حداقل رسید و در آزمایش هشتم بهترین شرایط شویس مولیبدن از ستون حاوی حداقل ۷/۵ g رزین داوکس با راندمان ۹۸/۱۷٪ به دست آمد.

۳.۳ تعیین نوع ناخالصی‌های موجود در محصول ستون داوکس

برای کاهش تعداد آزمایشات، به دلیل اکتیویته بسیار بالا و رو به افزایشی که در آزمایشات تست داغ وجود داشت، بخشی از بهینه‌سازی‌های پرتودهی هدف، شامل شرایط پرتودهی و مدت زمان خنک‌سازی و نیز بهینه‌سازی‌های انحلال اسیدی هدف و جداسازی مولیبدن-۹۹ در ستون آلومینا هم‌زمان با بهینه‌سازی پارامترهای خالص‌سازی در ستون داوکس انجام شده است. این مسأله به شدت بر روی نوع و مقدار ناخالصی‌های ورودی و خروجی در ستون حاوی رزین داوکس و خلوص محصول نهایی تأثیرگذار بود. در اوایل کار ناخالصی‌ها زیاد و در انواع مختلف بود به طوری که آنالیز نمونه‌ها دچار مشکل می‌شد و بر روی جواب‌ها تأثیر می‌گذاشت. از آزمایش ششم به بعد امکان بررسی دقیق نوع ناخالصی‌ها و تا حدی مقدار آن‌ها در ورودی و خروجی ستون داوکس فراهم آمد. میزان ناخالصی‌های خوراک ستون داوکس و محصول آن در بهترین شرایط تخلیص یعنی آزمایش ۸ در جدول ۳ آمده است. مجموع اکتیویته‌ی رادیوایزوتوپ‌های موجود در خوراک و محصول ستون داوکس، نمایش داده شده در جدول ۳، به ترتیب حدود ۱۶۰ mCi و ۹۹/۷ می‌باشد و مشخصات عناصر ناخالصی از کتابخانه‌ی ENDF/B-VIII.0 برنام‌ه‌ی JANIS استخراج شده است [۱۷].



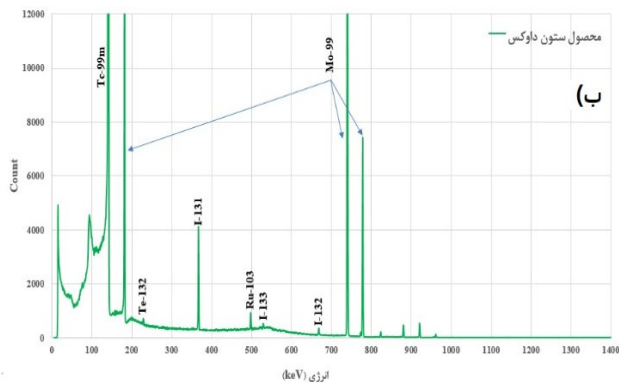
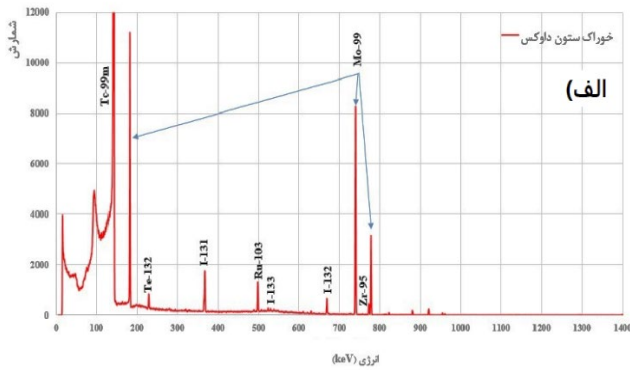
جدول ۲. بهینه‌سازی جداسازی مولیبدن در ستون حاوی داوکس در تست نیمه‌صنعتی داغ

آزمایش	مقدار رزین (g)	مقدار محلول خوراک* (ml)	سرعت جریان شویس (ml/min)	درصد خروج مولیبدن در مرحله بارگذاری و شستشو	درصد مولیبدن باقی‌مانده در ستون	راندمان (%)
اول	۱٫۳	۷۹	۵٫۶۴	۳۴٫۳۴	۳۹٫۳۲	۲۶٫۳۴
دوم	۲	۱۸۲	۵٫۶۴	۸۵٫۵	۴٫۶۲	۹٫۸۸
سوم	۵	۱۶۸	۵٫۶۴	۵۵٫۹۷	۳٫۱۸	۴۰٫۸۴
چهارم	۶	۱۷۳	۵٫۶۴	۶۵٫۱۸	۱۳٫۹۴	۲۰٫۲۶
پنجم	۷	۱۰۱٫۸	۵٫۶۴	۰٫۰۲	۶٫۱۲	۹۳٫۸۰
ششم	۱۰	۱۹۸	۵٫۶۴	۰٫۰۱	۴۰٫۷۶	۵۹٫۲۳
هفتم	۸	۱۹۹	۴٫۴	-	-	۸۶٫۱۵
هشتم	۷٫۵	۱۹۷	۴	-	-	۹۸٫۱۷

* محلول خوراک در آزمایش‌های ۳، ۴، ۵، ۶ در آمونیاک ۱ مولار و در آزمایش ۶٫۲ در آمونیاک ۱٫۵ مولار از ستون آلومینا حاصل شده است.
* در آزمایش‌های ۷ و ۸ به دلیل اکتیویته بالای نمونه‌ها، آنالیز محلول‌های خروجی بارگذاری و شستشو انجام نشده است.

جدول ۳. درصد رادیوایزوتوپ‌های موجود در خوراک و محصول ستون داوکس

La-۱۴۰	Zr-۹۵	Mo-۹۹	I-۱۳۲	I-۱۳۳	Ru-۱۰۳	I-۱۳۱	Te-۱۳۲	Tc-۹۹m	ایزوتوپ‌ها	ناخالصی‌های خوراک
۱۵۹۶٫۴۴	۷۵۶٫۹۱	۷۳۹٫۶۳	۶۶۷٫۸۴	۵۲۹٫۰۴	۴۹۷٫۲۶	۳۶۶٫۳	۲۲۵٫۴۱	۱۴۰٫۶۳	انرژی (keV)	
۰٫۰۹	۰٫۰۵	۴۹٫۵۴	۰٫۴۲	۰٫۰۴	۰٫۶۱	۰٫۲۳	۰٫۲۰	۴۸٫۸۲	اکتیویته نسبی* (%)	
La-۱۴۰	Zr-۹۵	Mo-۹۹	I-۱۳۲	I-۱۳۳	Ru-۱۰۳	I-۱۳۱	Te-۱۳۲	Tc-۹۹m	ایزوتوپ‌ها	ناخالصی‌های محصول
۱۵۹۶٫۴۶	۷۵۶٫۶۷	۷۳۹٫۶۲	۶۶۷٫۸۹	۵۲۹٫۰۱	۴۹۷٫۱۹	۳۶۶٫۵۵	۲۲۸٫۴۵	۱۴۰٫۶۷	انرژی (keV)	
۱٫۶۸	۶۴٫۰۳	۲٫۷۵	۰٫۱۰	۰٫۸۷	۳۹٫۲۵	۸٫۰۳	۳٫۲۰	۰٫۲۵	نیمه‌عمر	
۰٫۰۱	۰٫۰۱	۷۱٫۳۱	۰٫۱۱	۰٫۰۶	۰٫۲۲	۱٫۱۹	۰٫۰۵	۲۶٫۷۰	اکتیویته نسبی (%)	



شکل ۱. طیف تابش‌های گامای گسیلی از الف) محلول خوراک ب) محلول محصول ستون داوکس ثبت شده توسط HPGc در تست داغ شماره هشتم.

لازم به ذکر است که عنصر ید در فرایندهای جداسازی و تخلیص، عنصری بد رفتار است. بدین معنی که به دلیل جذب سطحی بالا، در بخش‌های مختلف خط فرایند و به ویژه دیواره‌های تجهیزات باقی می‌ماند و طی مراحل شستشو و شویس می‌تواند وارد محلول‌های مذکور شود. در بین رادیوایزوتوپ‌های این عنصر، ید-۱۳۱ دارای نیمه‌عمر طولانی‌تری (تقریباً ۸ روز) است. در این شرایط اگر خط پیش از انجام آزمایش به خوبی شسته نشده باشد، این امکان وجود دارد که مقداری از ید-۱۳۱ مرتبط با تست‌های قبل وارد محصول تست جاری شود. هر چند بهتر است در هر بار آزمایش لوله‌های خط به طور کامل تعویض شوند ولی در کلیه آزمایش‌های این پروژه به شستشوی خط با آب و سود بسنده شده است. در این راستا، ید ۱۳۲ با نیمه‌عمر ۲/۳ ساعت، تأثیر کم‌تری بر نتایج خواهد داشت و می‌تواند معیار بهتری برای ردیابی عنصر ید باشد و همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد، مقدار ید-۱۳۲ در محصول نسبت به خوراک کاهش یافته است.

در شکل ۱ طیف‌های تابش گامای گسیلی دستگاه HPGc مربوط به محلول خوراک و محصول ستون داوکس تست داغ شماره هشتم آورده شده است.



۲. نتیجه گیری

تشکیل می‌دهد، در محصول خروجی که خلوص مولیبدن افزایش پیدا کرده، به جزء تکنسیوم-۹۹m که به عنوان رادیوایزوتوپ دختری مولیبدن-۹۹ موجود است و مزاحمتی ندارد، درصد اکتیویته نسبی بیشترین ناخالصی‌ها به ترتیب متعلق به ^{131}I (۱/۱۹٪) و ^{103}Ru (۰/۲۲٪) می‌باشد.

مراجع

1. European Commission Health and Consumers Directorate-General, Preliminary Report on Supply of Radioisotopes for Medical use and Current Development in Nuclear Medicine. *SANCO/C/3/HW D, Rev. 8. Luxembourg*. 2009.
2. IAEA, Technetium-99m radiopharmaceuticals manufacture of kits. Technical Report Series No. 466. *IAEA, Vienna*. 2008.
3. G.B. Saha, Fundamentals of Nuclear Pharmacy, 6th ed. (*Springer Science, Business Media, New York*. 2010).
4. Pillai M.R, Dash A, Knapp Jr F.F. Sustained availability of ^{99m}Tc : possible paths forward. *J. Nucl. Med.* 2013;54:313.
5. Lee S.K, Beyer G.J, Lee J.S. Development of industrial-scale fission ^{99}Mo production process using low enriched uranium target. *Nucl. Eng. Technol.* 2016;48:613.
6. Aliludin Z. in: Proceedings of the International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors. *Paris, France*. 1995 September;18-21.
7. Vandegriff G.F. in: RERTR Meeting (*Sao Paolo (Brazil)*). 1998 October;18-23.
8. Mutalib A. in: JAERI-Conf. *Japan*. 2000;2000-2017.
9. Kotschkov Y. Production of fission ^{99}Mo with closed uranium cycle at the nuclear reactor WWR-Ts. *Radiochim. Acta.* 2012;54:173.
10. Sameh A, Ache H.J. Production techniques for fission molybdenum-99. *Radiochim. Acta.* 1987;41:65.
11. Muenze R, Beyer G.J, Ross R, Wagner G, Novotny D, Franke E, Jehangir M, Pervez S, Mushtaq A. The Fission-Based ^{99}Mo Production Process ROMOL-99 and Its Application to PINSTECH Islamabad. *Sci. Technol. Nucl.* 932546. 2013.
12. Stang L.G. Manual of isotope production processes in use at Brookhaven National Laboratory. Brookhaven National Laboratory. (*Brookhaven National Laboratory, Upton, New York*). 1964.

برای تولید رادیونوکلئید با ارزش تکنسیوم-۹۹m از مولیبدن-۹۹ استفاده می‌شود که به طور عمده از انحلال اسیدی محصولات حاصل از شکافت اورانیوم-۲۳۵ به دست می‌آید. فرایند خالص‌سازی مولیبدن-۹۹ از این محیط پر از ناخالصی و بسیار اکتیو مرحله چالش برانگیزی به شمار می‌رود. در این پژوهش خالص‌سازی مولیبدن-۹۹ در مقیاس نیمه‌صنعتی (۰/۰۲ mg مولیبدن) به روش کروماتوگرافی تبادل آنیونی و استفاده از رزین داوکس ۱x۸ با مش ۱۰۰-۲۰۰ در یک ستون پلی‌اتیلنی با ابعاد ۱/۱x۱۴cm در دو حالت تست سرد (با افزودن رزیاب مولیبدن-۹۹ به مقدار کم و سپس تست داغ) (با استفاده از اورانیوم-۲۳۵ پرتودیده) بهینه‌سازی شده است. نتایج تست سرد نشان داد زمانی که مقدار ۴g رزین و ۱۰۰ml محلول خوراک حاوی ۰/۰۲ mg مولیبدن در آمونیاک ۱ مولار و ۵۰ml آب مقطر برای شستشو و ۶۵ml محلول آمونیوم کربنات ۱ مولار برای شویس مولیبدن استفاده شود، بازده خروج مولیبدن از ستون داوکس به ۱۰۰٪ می‌رسد این عدد در حضور بخشی از ناخالصی‌های اکتیو به ۹۸٪ حاصل رسید.

در بهینه‌سازی تخلیص مولیبدن-۹۹ با نمونه اورانیوم پرتودهی شده در مقیاس نیمه‌صنعتی (تست داغ) بر مبنای نتایج حاصل از تست سرد، بهترین راندمان به دست آمده ۹۸/۱۷٪ شد. در این آزمایش شرایط بهینه زمانی است که ۱۹۷ml محلول خوراک (محصول ستون آلومینا در مرحله جداسازی قبلی) با سرعت جریان ۶ml/min از ستون حاوی ۷/۵g رزین با ابعاد قبلی عبور داده شود و پس از شستشو با ۷۰ml آب مقطر در سرعت جریان ۵ml/min، شویس رزین با ۸۴ml محلول آمونیوم کربنات ۱ مولار با سرعت جریان ۴ml/min انجام شود. در اکثر منابع، راندمان مولیبدن-۹۹ ذکر شده با در نظر گرفتن تمام مراحل تولید مولیبدن-۹۹ شامل انحلال، صاف کردن، جداسازی در ستون آلومینا و تخلیص مولیبدن در ستون داوکس و نیز تصعید گزارش شده است.

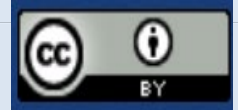
همچنین آنالیز ناخالصی‌های موجود در محصول بهینه تست داغ که در آزمایش ۸ به دست آمده، نشان داد که در حالی که بیشترین ناخالصی در محلول خوراک ستون داوکس را ^{103}Ru (با اکتیویته نسبی ۰/۴۲٪) و ^{132}I (با اکتیویته نسبی ۰/۶۱٪) می‌باشد.



13. International Atomic Energy Agency (IAEA). Non-HEU production technologies for molybdenum-99 and technetium-99m. IAEA Nuclear Energy Series. No. NF-T-5.4. IAEA, Vienna (Austria). 2013.
14. Druce M. in: Coordination Meeting for TC Project INT1056. IAEA, Vienna (Austria). 2013.
15. Brown L.C. Patent No. EP2580763B1. (22 Jul. 2015).
16. Tabasi M, Samani B, Shirvani Arani S, Ghannadi Maragheh M, Mohammadi A. Assessment of Mo-99 radioisotope supply chain using LEU in Iran. *J. Nucl. Sci. Technol.* 2021;42(3):104.
17. Nuclear Energy Agency. "JANIS 4.1". https://www.oecd-nea.org/jcms/pl_39910/janis.

COPYRIGHTS

©2021 The author(s). This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, as long as the original authors and source are cited. No permission is required from the authors or the publishers.

**استناد به این مقاله**

دایمی، منیژه، شیروانی، سیمیندخت، بهرامی سامانی، علی، میرعماد، سید میلاد، دهقان، ایمان. (۱۴۰۳). بهینه‌سازی پارامترهای روش کروماتوگرافی جهت تخلیص مولیبدن-۹۹ در مقیاس نیمه‌صنعتی (آزمایشات غیراکتیو و رادیواکتیو). *مجله علوم و فنون هسته‌ای*، ۱۰۸(۲)، ۸۴-۹۰. DOI: <https://doi.org/10.24200/nst.2023.1537>
 Url: https://jonsat.nstri.ir/article_1537.html

