

ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ ДЛЯ ЭКОЛОГИИ, МЕДИЦИНЫ, БИОЛОГИИ

УДК 621.039.34

ЛАБОРАТОРНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ЭКСПРЕССНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ ПОРОШКОВОЙ РОДИЕВОЙ МИШЕНИ

© 2024 г. Т. М. Кузнецова^а, А. М. Берёзов^а, В. А. Загрядский^а, К. А. Маковеева^{а,*},
Т. Ю. Маламут^а, В. И. Новиков^а, А. В. Рыжков^а

^аНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”

Россия, 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, 1

*e-mail: makoveeva_ka@nrcki.ru

Поступила в редакцию 06.04.2023 г.

После доработки 04.07.2023 г.

Принята к публикации 20.07.2023 г.

Настоящая работа выполнена в рамках исследований, направленных на создание терапевтического “in vivo” генератора эмиттера оже-электронов $^{103}\text{Pd}/^{103\text{m}}\text{Rh}$. Радиоизотоп ^{103}Pd можно нарабатывать в мишени из металлического родия в результате реакций $\text{Rh}(p, n)^{103}\text{Pd}$ или $\text{Rh}(d, 2n)^{103}\text{Pd}$. Для выделения из мишени ^{103}Pd необходимо перевести родий в раствор, что является непростой задачей. В статье дано описание разработанной лабораторной установки и изложена техника экспрессного растворения родия, заключающаяся в чередовании циклов растворения родия (~2.5 ч) переменным током 15 А и восстановления постоянным током 1 А (15 мин). Отработана техника восстановления металлического родия из раствора Rh в 6 М соляной кислоте для включения его в замкнутый технологический цикл производства ^{103}Pd . На примере растворения облученной протонами порошковой родиевой мишени продемонстрирована работоспособность созданной лабораторной установки.

DOI: 10.31857/S0032816224010237, EDN: DXQVJJ

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в качестве терапевтических агентов для радионуклидной терапии, наряду с традиционными α - и β -эмиттерами, рассматриваются менее цитотоксичные эмиттеры оже-электронов. Оже-электроны имеют малый пробег и высокую удельную линейную потерю энергии, они способны повреждать клетки в пределах нескольких десятков нанометров, но при этом не оказывают цитотоксического действия на больших расстояниях, не повреждая здоровые клетки и ткани. К наиболее эффективным и удобным для практического применения эмиттерам оже-электронов можно отнести $^{103\text{m}}\text{Rh}$ ($T_{1/2} = 56.1$ мин), который имеет наименьшее отношение числа γ -квантов к электронам и может быть получен генераторным способом [1]. Предшественником $^{103\text{m}}\text{Rh}$

($T_{1/2} = 56.1$ мин) в генераторе может быть ^{103}Pd ($T_{1/2} = 16.98$ дня). Радионуклид ^{103}Pd также является эмиттером оже-электронов. В случае если ^{103}Pd получен без носителя, он может применяться в качестве терапевтического “in vivo” генератора $^{103}\text{Pd}/^{103\text{m}}\text{Rh}$ [2]. Радионуклид ^{103}Pd можно нарабатывать на циклотроне в мишени из металлического родия по реакциям $\text{Rh}(p, n)^{103}\text{Pd}$ [3, 4] или $\text{Rh}(d, 2n)^{103}\text{Pd}$ [5] с последующим хроматографическим извлечением из растворенной родиевой мишени ^{103}Pd без носителя.

Вместе с тем известно, что перевод в раствор элементов платиновой группы, включая металлический родий, — достаточно сложная задача [6–9]. Металлический родий в обычных условиях химически устойчив к действию кислот и щелочей, поэтому для его растворения требуются специфичные условия и реагенты.

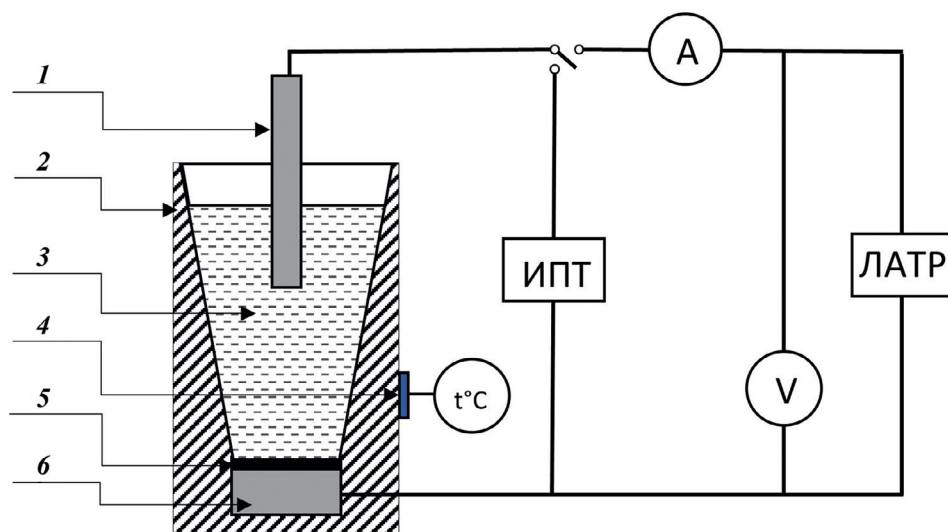


Рис. 1. Схема установки для электрохимического растворения родия: 1 — верхний графитовый электрод, 2 — корпус установки (тефлон), 3 — раствор электролита 6М HCl, 4 — термодатчик и датчик измерения температуры ИРТ6601/М2, 5 — порошок родия, 6 — нижний графитовый электрод.

В настоящей статье приведена схема лабораторной установки и описана техника электрохимического растворения небольших количеств облученного на циклотроне порошка металлического родия для его дальнейшей радиохимической переработки и выделения ^{103}Pd без носителя. Разработанная лабораторная установка может, кроме того, быть использована для электрохимического восстановления родия (после извлечения ^{103}Pd) с целью включения его в замкнутый технологический цикл производства ^{103}Pd .

2. СХЕМА УСТАНОВКИ

Схема лабораторной установки для электрохимического растворения порошковой родиевой мишени приведена на рис. 1. Установка состоит из тefлонового стакана высотой 10 см с внутренней полостью в форме усеченного конуса объемом 70 см³. На дне конуса размещен графитовый электрод диаметром 2 см, герметично соединенный со схемой управления, состоящей из источника переменного тока (50 Гц, ЛАТР, лабораторный TDGC2-3К), амперметра (Д6090) и вольтметра переменного тока (МТ4W-AV-41), а также регулируемого источника постоянного тока (ИПТ) (CPS-3205II (NPS-1601)). На нижнем графитовом электроде в форме тонкого (~0.5 мм) слоя размещали растворимый порошок металлического родия. В верхней зоне тefлонового стакана установлен

второй графитовый электрод цилиндрической формы диаметром 1.5 см с площадью поверхности 23 см², также электрически соединенный со схемой управления. В установке предусмотрена возможность перемещения верхнего графитового электрода вдоль вертикальной оси для погружения его в раствор соляной кислоты на разную глубину. Во избежание агрессивного воздействия электролита на материалы термодатчика (ТХК (L1)) она помещалась на внешней поверхности электролизера. В предварительных модельных экспериментах показания внешней термодатчика были соотнесены со значениями температуры, измеряемыми внутренней, погруженной в воду термодатчиком. Конусообразная форма внутренней полости тefлонового стакана обеспечивала возврат частичек порошка родия на поверхность нижнего электрода в случае их частичного уноса выделяющимся при электролизе газом.

3. ТЕХНИКА РАСТВОРЕНИЯ ПОРОШКА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО РОДИЯ

Техника растворения была отработана на необлученном порошке родия. Перед началом работы на нижнем графитовом электроде ровным слоем распределялся предварительно взвешенный порошок родия. Коническая полость тefлонового стакана заполнялась электролитом — 6 М HCl (40 мл). Верхний графитовый электрод погружался в электролит таким образом, чтобы

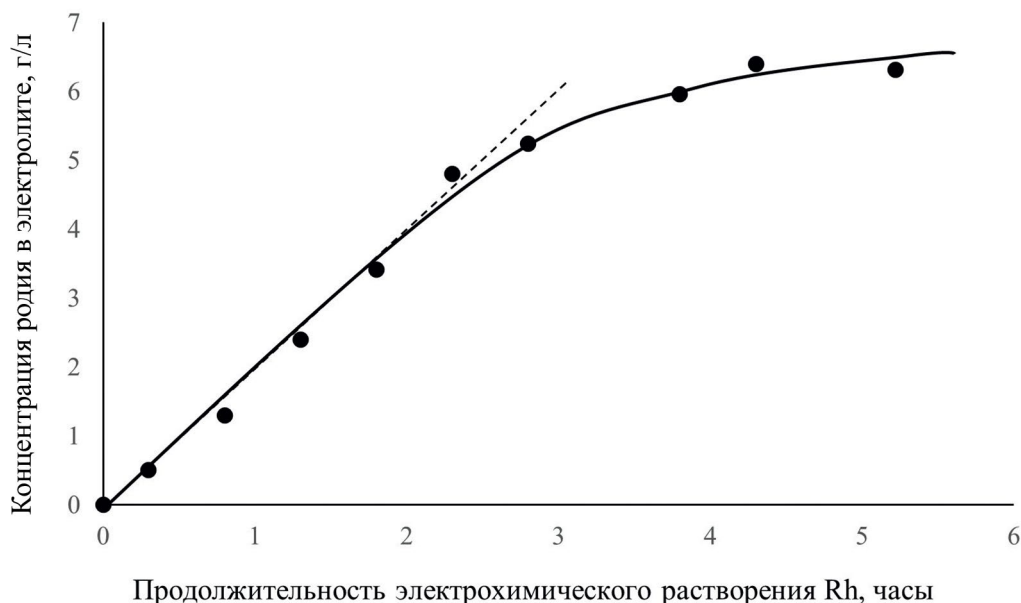


Рис. 2. Зависимость концентрации родия в электролите от продолжительности проведения электролиза при силе тока 15 А.

рабочая поверхность составляла порядка 50% от общей площади электрода. Электрические контакты нижнего и верхнего электродов соединялись с электрической цепью установки. Схема управления позволяла подавать на установку как переменный, так и постоянный ток. Контролируемыми параметрами при электролизе являлись сила тока, напряжение и температура на поверхности стакана. В процессе электролиза определялась скорость растворения родия. С этой целью проводился отбор проб (0.1 мл) раствора-электролита через каждые 30 минут. Электролиз велся в течение 6 ч. Затем раствор удалялся из установки и фильтровался для улавливания частиц нерастворившегося Rh. На рис. 2 в качестве иллюстрации приведена зависимость концентрации родия в электролите от продолжительности проведения электролиза для переменного тока 15 А.

Изменение содержания родия в пробах определялось с помощью спектрофотометра SPEKTROstar^{Nano} (220–1000 нм) (максимум поглощения 255 нм). Калибровка спектрофотометра проводилась по результатам измерений содержания родия в пробах, полученным с помощью метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES).

При подключении установки к ИПТ (на электроде с родием положительный потенциал) растворение родия не наблюдалось. При подключении установки к лабораторному автотрансформатору (переменный ток) начинался процесс электролиза. Однако скорость растворения родия через 2.5 ч замедлялась (рис. 2), причем при добавлении свежего электролита скорость растворения Rh не возрастала. По мнению авторов статьи, это связано с пассивацией поверхности порошка металлического родия плохо растворимыми соединениями, которые в процессе электролиза накапливаются на поверхности Rh и экранируют его.

Для активации процесса растворения Rh проводился кратковременный восстановительный цикл путем подключения установки к источнику постоянного тока. Величина постоянного тока устанавливалась равной 1 А, на родиевый электрод подавался отрицательный потенциал. В результате чередования циклов растворения родия (~2.5 ч) и восстановления (15 мин) достигалось полное растворение пробы порошка родия.

С целью оптимизации параметров установки исследовалось влияние величины переменного тока на скорость растворения родия. Для этого проводились эксперименты по растворению

Таблица 1. Зависимость скорости электрохимического растворения родия от силы переменного тока

Сила тока, А	Температура, °С	Скорость растворения Rh, мг/ч
5	33	10.9
10	42	19
15	52	82.5

родия при силе переменного тока 5, 10 и 15 А. Было показано, что при всех величинах силы прикладываемого переменного тока через 2.5 ч электролиза наступает пассивация родиевого порошка. Однако количество перешедшего в раствор родия за один цикл растворения заметно различалось. В табл. 1 представлены результаты влияния силы переменного тока на скорость электрохимического растворения родия. Скорость растворения определялась по тангенсу угла наклона начального прямолинейного участка графика зависимости концентрации родия в электролите от продолжительности проведения электролиза (рис. 2).

Из табл. 1 следует, что увеличение силы подаваемого на установку переменного тока в 3 раза приводит к 8-кратному увеличению скорости растворения родия. Проведение растворения родия при токе 15 А представляется оптимальным, так как дальнейшее повышение силы тока может приводить к значительному нежелательному разогреву электролита.

4. ТЕХНИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ РОДИЯ ИЗ РАСТВОРА

Разработанную установку можно использовать для процесса восстановления родия из растворов. Для этого на дно тefлонового стакана помещалась медная вставка так, чтобы она плотно прилегала к нижнему графитовому электроду, и затем стакан заполнялся раствором родия в соляной кислоте (6 М). На установку подавался постоянный ток (2 А). Увеличение силы тока усиливало газовыделение, что могло привести к уносу электролита. Скорость восстановления родия зависит от исходной концентрации электролита и в проведенных экспериментах составила 24 мг/ч и 158 мг/ч при содержании родия в электролите 1.1 г/л и 3.5 г/л соответственно. Восстановленный металлический родий в виде губки оседал

на медном вкладыше. Процесс восстановления завершался при достижении концентрации родия в электролите, близкой к нулю. Медная пластинка извлекалась из установки и растворялась в концентрированной азотной кислоте. Полученный раствор отделялся от осадка декантацией. Осадок металлического родия несколько раз промывался водой и сушился.

5. ТЕСТИРОВАНИЕ ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКИ НА ПРИМЕРЕ РАСТВОРЕНИЯ ОБЛУЧЕННОЙ ПРОТОНАМИ ПОРОШКОВОЙ РОДИЕВОЙ МИШЕНИ

Разработанная установка и методика были протестированы на растворении облученной протонами порошковой родиевой мишени с целью получения рабочих растворов для дальнейшего сорбционного разделения родия и палладия и синтеза РФП. Мишень из порошка металлического родия массой 930 мг помещалась в специальное мишенное устройство и облучалась протонами энергией 30 МэВ на циклотроне У-150 НИЦ “Курчатовский институт”. Облучение проводилось при токе 0.15 мкА до достижения суммарного заряда на интеграторе тока 0.3 мкА·ч. В результате ядерных реакций $^{103}\text{Rh}(p, n)^{103}\text{Pd}$ и $^{103}\text{Rh}(p, pn)^{102,102\text{m}}\text{Rh}$ в мишени нарабатывались долгоживущие радиоизотопы ^{103}Pd ($T_{1/2} = 17$ сут) и $^{102\text{m}}\text{Rh}$ ($T_{1/2} = 3.742$ г) и ^{102}Rh ($T_{1/2} = 207.3$ сут), которые использовались при отработке методики растворения мишени в качестве индикаторов палладия и родия. В процессе электролиза переход родия и наработанного палладия в раствор контролировался по относительному изменению активностей индикаторов в пробах электролита. Радиоизотопы $^{102\text{m}}\text{Rh}$ и ^{102}Rh имеют интенсивные совпадающие γ -линии 475 кэВ. Измерения суммарной активности $^{102\text{m}}\text{Rh}$ и ^{102}Rh проводились по γ -линии 475 кэВ с помощью

λ-спектрометра фирмы ORTEC GEM 35P4 (США) с детектором из сверхчистого германия. Измерения активности ^{103}Pd проводились по суммарному пику неразрешенных γ-линий 20.074 и 20.216 кэВ с помощью рентгеновского спектрометра фирмы ORTEC GLP 25325/10 (США) с детектором из сверхчистого германия. При измерениях активности ^{103}Pd учитывался вклад в измеряемый пик полного поглощения от активности $^{103\text{m}}\text{Rh}$, находящегося с ^{103}Pd в состоянии равновесия. Измерения проб раствора в процессе электролиза показали, что соотношение активностей родия и палладия при растворении в пределах экспериментальной погрешности остается постоянным. Используя разработанную технику чередования циклов растворения и восстановления родия, примерно за 13 ч удалось полностью растворить облученную протонами мишень массой 930 мг из порошка металлического родия. При этом было показано, что наработанный палладий переходит в раствор вместе с родием, позволяя в дальнейшем провести сорбционное разделение родия и палладия.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана и изготовлена лабораторная установка для электрохимического растворения порошковой родиевой мишени. Отработана техника экспрессного растворения родия, заключающаяся в чередовании циклов растворения родия (~2.5 ч) переменным током 15 А и восстановления постоянным током 1 А (15 мин). Отработана техника восстановления металлического родия из раствора Rh в 6М соляной кислоте для включения его в замкнутый технологический цикл производства ^{103}Pd .

На примере растворения облученной протонами порошковой родиевой мишени продемонстрирована работоспособность созданной лабораторной установки.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке НИЦ “Курчатовский институт” в рамках п. 4 п. 2.2 Тематического плана 2023 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bernhardt P., Forssell-Aronsson E., Jacobsson L., Skarnemark G.* // Acta Oncologica. 2001. V. 40. No 5. P. 602.
<https://doi.org/10.1080/028418601750444141>
2. *Rooyena J., Szucs Z., Zevearth J.* // Applied Radiation and Isotopes. 2008. V. 66. P. 1346.
<https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2008.02.088>
3. *Sudár S., Cserpák F., Qaim S.M.* // Appl. Radiat. 2002. V. 56. P. 821.
[http://doi.org/10.1016/S0969-8043\(02\)00054-4](http://doi.org/10.1016/S0969-8043(02)00054-4)
4. *Hermanne A., Sonck M., Fenyvesi A., Daraban L.* // Nucl. Instrum. Methods. 2000. V. 170. P. 281.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0168-583X\(00\)00190-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0168-583X(00)00190-7)
5. *Hermanne A., Sonck M., Takacs S., Tarkanyi F., Shubin F.Y.* // Nucl. Instrum. Methods. 2002. V. 187. P. 3.
[http://doi.org/10.1016/S0168-583X\(01\)00851-5](http://doi.org/10.1016/S0168-583X(01)00851-5)
6. *Белоусова Н.В., Белоусов О.В., Борисов Р.В., Гризан Н.В.* // Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92. Вып. 8. С. 1010.
7. <http://doi.org/10.1134/S0044461819080073>
8. *Федоров И.А.* Родий. М.: Наука, 1966.
9. *Гуляев А.Е., Разбаш А.А.* // Цветные металлы. 2013. № 4. С. 67.
10. *Баешов А.Б., Гаунов Т.Э.* // Bulletin of National academy of sciences of the republic of Kazakhstan. ISSN 1991-3494. 2017. V. 3. № 367. P. 5.