

جداسازی رادیوشیمیایی رادیوایزوتوپ گالیوم-۶۷ از ناخالصی‌های فلزی روی و مس با استفاده از رزین جذبی Amberlite XAD-7

بهروز شیرازی^{۱*} - خسرو آردانه

پژوهشکده کشاورزی پزشکی و صنعتی - پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای ایران - کرج

چکیده:

یک ستون کروماتوگرافی حاوی رزین جذبی غیر یونی-قطبی Amberlite XAD-7 برای جداسازی رادیوشیمیایی رادیوایزوتوپ گالیوم-۶۷ از ناخالصی‌های فلزی روی و مس مورد استفاده قرار گرفت. در این تحقیق اسید کلریدریک ۷M بهترین محلول برای جذب بهینه رادیوایزوتوپ گالیوم-۶۷ بر روی ستون رزینی و همزمان عبور و حذف حداکثر ناخالصی‌های روی و مس و در ادامه آب مقطر بعنوان بهترین محلول بازیابی گالیوم-۶۷ شناخته شدند. مناسبترین سرعت عبوری محلولها از روی ستون رزینی معادل ۵ ml/min و غلظت ناخالصی‌های فلز روی و مس در محلول نهایی که ۳۰ ml حجم داشت به ترتیب ۰/۵ ppm و ۲ توسط تکنیک پلازموگرافی تعیین گردید. برای مقایسه و تایید روش جداسازی سیستم استخراج دوفازی diisopropyl ether/7M HCl بصورت مشابه استفاده گردید. در انتها و بر اساس نتایج بدست آمده، روش کروماتوگرافی پیشنهادی منطبق بر استفاده از این رزین بسیار مناسب، آسان و قابل کاربرد خواهد بود.

مقدمه: سیکلوترون پژوهشکده کشاورزی پزشکی و صنعتی کرج از سال ۱۳۷۳ بمنظور تولید بعضی رادیوایزوتوپها از جمله گالیوم-۶۷ مشغول بکار است. اهداف مورد استفاده بدین منظور اشکالی از فلز خالص مس بعنوان نگهدارنده می‌باشند که بر روی آنها فلز روی -۶۸ غنی شده توسط عملیاتی خاص لایه‌گذاری می‌شوند. بنابراین عملیات جداسازی رادیوشیمیایی پس از بمباران پروتونی اهداف روی -۶۸ در دستگاه سیکلوترون، شامل جداسازی گالیوم-۶۷ از ناخالصی‌های روی و مس خواهد بود. از ابتدای تولید رادیوداروی گالیوم-۶۷ یک سیستم جداسازی رادیوشیمیایی نیمه اتوماتیک (که از شرکت VUB بلژیک خریداری شد) برای این منظور بکار می‌رود [1]. در این روش ابتدا توسط یک ستون کروماتوگرافی تبادل یونی با استفاده از رزین کاتیونی AG 50W-X8, 200-400 mesh و عبور محلول ۹ M HCl برای جذب رادیوایزوتوپ گالیوم-۶۷ و همزمان حذف حداکثر ناخالصی‌های روی و مس و در ادامه عبور محلول ۴ M HCl برای بازیابی گالیوم-۶۷ انجام

*E-Mail: bshirazi@nrcam.org and shirazib2000@yahoo.com

می‌گردد. در مرحله بعد محلول 4 M HCl حاوی رادیویزوتوپ گالیوم-۶۷ با استفاده از یک سیستم استخراج $\text{diisopropyl ether}/ 7\text{ M HCl}$ تخلیص، بازیابی و بصورت گالیوم-کلرید بدست می‌آید. بدلیل وجود بعضی معایب بزرگ از جمله لزوم صرف زمان زیاد برای جداسازی در این روش و پیرو آن دریافت تشعشعات زیاد پرسنل دخیل و نیز هزینه‌های سنگین تعمیرات و نگهداری، نیاز به یک سیستم جداسازی جدید که با امکانات موجود نیز قابل دسترسی باشد بسیار محسوس و ضروری است. مقصود اصلی در سیستم جدید، کوتاه کردن زمان جداسازی و در حد امکان ساده کردن آن و ترجیحا استفاده از یک روش تک مرحله‌ای است. بنابراین انتخاب مربوط به یکی از دو روش کروماتوگرافی یا عملیات توسط استخراج حلال-حلال خواهد بود.

مطابق با گزارشات هر دو نوع رزینهای کاتیونی و آنیونی تبادل یونی قبلا برای جداسازی رادیویزوتوپ گالیوم-۶۷ از اهداف روی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [2]. برای مثال استفاده از ستون بلند 20 cm حاوی رزین آنیونی Dowex 1 در شرایط 6 M HCl برای جداسازی گالیوم-۶۷ از اهداف روی تا 0.6 گرم و بکارگیری رزین کاتیونی Dowex 50W-X2 توسط TARKANYI برای جداسازی گالیوم-۶۷ از ناخالصی‌های مس و روی با بهره خوب و زمان نسبتا کوتاه [3]. در گزارشات مورد اشاره دستور کار آماده سازی رزین قید نشده و در خصوص نحوه بازیابی گالیوم-۶۷ از روی ستون، این مرحله توسط 4 M HCl انجام می‌شود که برای آماده سازی نهایی محصول بصورت سیترات ضروری است تا محلول اسیدی حاوی گالیوم-۶۷ قبل از مرحله نهایی تبخیر گردد.

در روشی دیگر یک استخراج با بکارگیری سیستم $\text{diisopropyl ether}/ 7\text{ M HCl}$ بطور موفق برای این جداسازی بکار گرفته شده است [4,5]. و در روشی متفاوت تعدادی از مواد جاذب آلی از انواع Amberlite XAD توسط STRELOW و BRITS قویا برای جداسازی گالیوم-۶۷ از اهداف روی مورد مطالعه قرار گرفتند [6]. با مقایسه ضرایب توزیع و نیز انواع دیگر رزین Amberlite، در تحقیقات اولیه این نتیجه حاصل شد که نوع XAD-7 رزین و نیز شرایط 7 M HCl بهترین و مناسبترین حالت برای جداسازی است. لذا با توجه به توضیحات داده شده، در این تحقیق هر دو روش استفاده از ستون کروماتوگرافی نوع XAD-7 و نیز بکارگیری سیستم استخراج حلال-حلال بطور مجزا مورد مطالعه و مقایسه قرار گرفتند.

مواد و تجهیزات:

تمام مواد شیمیایی استفاده شده در این تحقیق از نوع Fluka یا Merck و آب مقطر مصرفی نیز فیلتر شده توسط سیستم میلی پور و دارای هدایت $0.05\mu\text{S}$ بود. رادیویزوتوپهای گالیوم-۶۷ و روی-۶۵ (محصول فرعی تولیدات) که بعنوان نمونه‌های رادیواکتیو توسط آشکارساز HPGc کالیبره شده (Canberra) که با یک Multi-

Channel-Analyzer سری شده است، اندازه گیری شدند. عناصر مس و روی غیراکتیو بوسیله یک دستگاه پلاروگرافی ساخت شرکت Meltrohm و با استفاده از تکنیک differential –pulse anodic stripping اندازه گیری شدند.

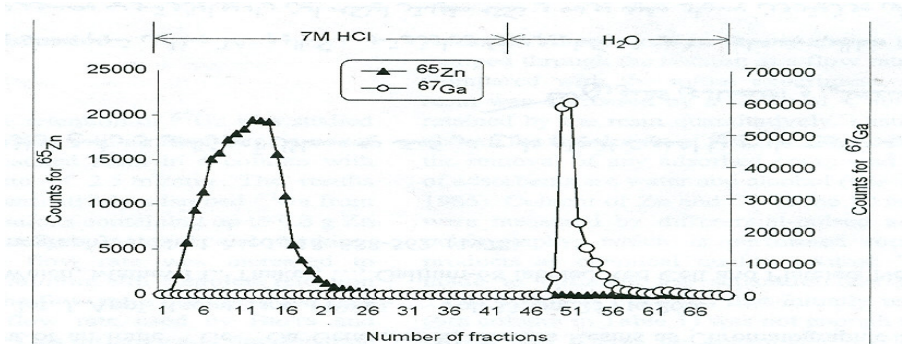
روش کار:

۱-ستون کروماتوگرافی؛ برای ستون کروماتوگرافی یک نوع رزین غیر یونی و قطبی-جذبی از جنس (20-50 mesh)، Amberlite XAD-7، محصول شرکت Fluka و نیز یک دستگاه پمپ مالشی با سرعت ۵ ml/min برای انتقال تمام محلولها بر روی ستون مورد استفاده قرار گرفتند. تقریباً ۱۰ cm از ارتفاع این ستون (۱۵×۱ cm) توسط رزین مورد اشاره بصورت متراکم اشغال شد و در ابتدا برای آماده سازی ۵۰ ml محلول ۷ M HCl از روی آن عبور داده شد. سپس ۲۵ ml محلول ۷ M HCl که حاوی تقریباً ۰/۸ گرم فلز روی، ۰/۳ گرم فلز مس (هر دو فلز بصورت نمکهای کلرید) و رادیوایزوتوپهای گالیوم-۶۷ و روی-۶۵ بعنوان ردیاب، در شرایط مشابه از روی ستون رزینی عبور داده شد. در ادامه برای شستشوی عناصر مس و روی ۸۰ ml محلول ساده ۷ M HCl و سپس بجهت بازیابی گالیوم-۶۷ بطور پیوسته ۴۵ ml آب مقطر از روی ستون و در شرایط معمول عبور داده شد. ۱۵ ml اولیه این محلول بدلیل حذف اسیدیته ستون و مطمئناً با تلف شدن بسیار ناچیزی از اکتیویته گالیوم-۶۷ جداگانه جمع آوری و ۳۰ ml انتهایی این محلول بعنوان محصول اصلی نگهداری گردید.

۲-استخراج حلال-حلال؛ برای استخراج از سیستم diisopropyl ether/ 7 M HCl استفاده گردید. فاز آبی یک محلول ۲۵ ml از ۷ M HCl حاوی مقادیر مشابهی از عناصر تشریح شده در قسمتهای قبل و فاز آلی نیز قبل از عملیات استخراج با محلول ۷ M HCl ساده اشباع شده بود. دوفاز در درون یک ارلن مایر برای مدت یک دقیقه شدیداً مخروط شدند و بلافاصله محتویات ظرف استخراج به درون یک قیف جداکننده منتقل گردید. عملیات استخراج برای مرحله دوم و با افزودن ۲۵ ml، ۷ M HCl ساده بر روی فاز آلی مرحله اول، تکرار گردید. در ادامه و به منظور بازیابی گالیوم-۶۷ از فاز آلی، عملیات استخراج برگشتی با استفاده از ۲۵ ml آب مقطر انجام گردید.

نتایج:

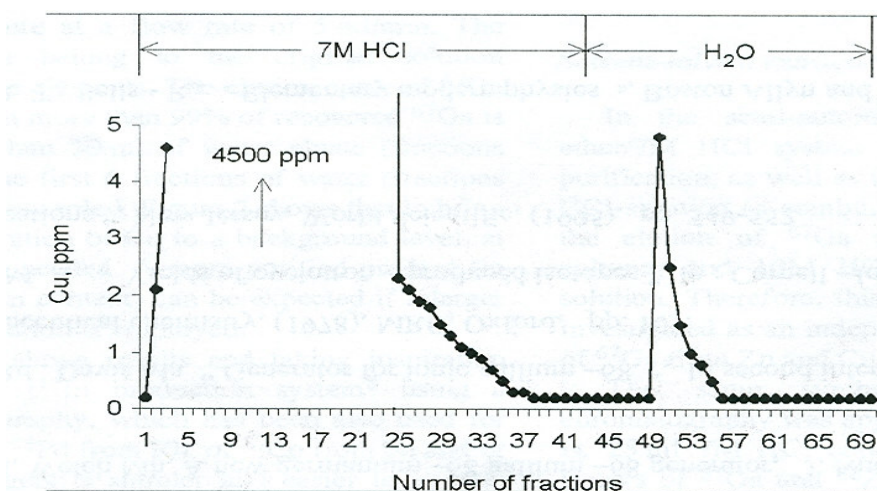
منحنی های شستشوی گالیوم-۶۷ و روی (بکارگیری روی-۶۵ بعنوان ردیاب) با استفاده از رزین Amberlite XAD-7 در شکل شماره ۱ و منحنی شستشوی ناخالص مس در شکل شماره ۲ نشان داده شده اند. در جدول شماره ۱ تاثیرات غلظتی محلول HCl، سرعت عبوری در بازیابی گالیوم-۶۷ و همزمان مقادیر ناخالصیهای مس و روی در محصول نهایی لیست شده است.



شکل شماره ۱: منحنی های شستشوی گالیوم-۶۷ و روی (روی-۶۵) متعلق به ستون رزینی (Amberlite XAD-7 (20-50 mesh) در سرعت عبوری ۵ ml/min، اطلاعات توسط اندازه گیری با دستگاه لا- اسپکتروسکوپی و برای هر ۲/۵ ml از محلولهای عبوری از ستون انجام شده است.

جدول شماره ۱: تاثیرات متنوع تغییر بعضی از پارامترها در عملیات جداسازی و چگونگی بازیابی گالیوم-۶۷ و وجود ناخالصیهای شیمیایی در محصول.

HCl, M	Flow rate, ml/min	⁶⁷ Ga recovery, %	Cu in the product, ppm	Zn in the product, ppm	HCl volume for elution of Zn and Cu, ml	Number of runs
8	10	90	10.6	8.1	30	2
8	10	90	4.7	8.6	80	2
7	10	86.8	7.0	10	80	2
7	5	95.1	0.5	2.0	80	2
6	5	98.9	2.6	2.2	80	3
5	5	89.1	0.5	1.3	80	1
4	5	48.5	<0.5	0.5	80	1



شکل شماره ۲: منحنی شستشوی مس از روی رزین (Amberlite XAD-7 (20-50 mesh) با سرعت عبوری ۵ ml/min، اطلاعات توسط اندازه گیری با دستگاه پلاروگرافی و برای هر ۲/۵ ml از محلولهای عبوری انجام گردید.

بحث:

۱- ستون کروماتوگرافی؛ در مراحل اولیه چگونگی باقی ماندن گالیوم-۶۷ با بکارگیری 8 M HCl ، مقادیر بالایی از رزین در داخل ستون کروماتوگرافی (تقریباً 10 cm رزین متراکم شده در داخل ستون با قطر داخلی 2 cm) و نیز سرعت عبوری $2/5\text{ ml/min}$ مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان دادند که رزین در این حالت تقریباً تمام گالیوم-۶۷ را در محلول اسیدی که حاوی ناخالصیهای روی تا $0/8$ گرم و نیز $0/3$ گرم مس (بعنوان فلز پشتیبان و ماده هدف) می باشد، را جذب می کند. این توانایی جذب گالیوم-۶۷ با افزایش سرعت عبوری به 5 ml/min و بعد به 10 ml/min همواره باقی ماند. سرعت عبور بکار برده شده در این تحقیق در مقایسه با سرعت $0/5\text{ ml/min}$ توسط گروه STRELOW و SRITS بسیار بالا بود [6]. این اختلاف در سرعت عبوری احتمالاً مربوط به تفاوت در ابعاد دانه های رزین بکار رفته بوده است. برای بدست آوردن بهترین شرایط و علی رغم تنوع متغیرها از جمله: غلظت و حجم محلولهای HCl برای شستشوی ناخالصی های مس و روی، اندازه و ابعاد ستون کروماتوگرافی و نیز سرعت عبوری محلولها از روی ستون، ابتدا یک ستون کروماتوگرافی با قطر داخلی 1 cm و ارتفاع 10 cm رزین متراکم در آن و نیز سرعت عبوری 10 ml/min (برای تمام محلولها مورد آزمایش قرار گرفت. در مقایسه با مقادیر گزارش شده مقدار رزین مورد استفاده در این آزمایش تقریباً ۴ برابر کاهش داشت ولی گالیوم-۶۷ همواره در این سیستم بطور کمی قابل حصول بود. براساس نتایج (جدول شماره ۱) برای حذف قابل قبول ناخالصی های مس و روی عبور حداقل 7 M HCl 80 ml از روی ستون کروماتوگرافی ضروری است. از طرف دیگر برای افزایش خلوص محصول نهایی و بازیابی مناسب گالیوم-۶۷ از روی ستون، عبور مقادیر بالای آب مقطر مورد نیاز است. بنابراین سرعت عبوری محلولها از روی ستون کروماتوگرافی به 5 ml/min کاهش یافت و آزمایشات جدیدی با این سرعت انجام گردید. در ادامه بر طبق نتایج آزمایشات جدید، بهترین حالت جداسازی بین دو غلظت 6 M (بالاترین بازیابی) و 7 M (حداقل ناخالصی شیمیایی) انتخاب گردید [6, 7] و برای یافتن مناسبترین حجم تمام محلولها برای شستشو و بازیابی سه ماده مورد نظر، منحنی های مربوط به این مقوله رسم شد (اشکال ۲ و ۱). برای این منظور تمام محلولهای عبور کرده از ستون کروماتوگرافی بصورت پیوسته، در حجمهای یکسان $2/5\text{ ml}$ و مجزا از یکدیگر جمع آوری و مورد شمارش و اندازه گیری قرار گرفتند. ۱۰ نمونه اول از زمان شروع آزمایش متعلق به محلول اولیه و شامل سه عنصر اصلی روی و مس بعنوان ناخالصی و رادیویزوتوپ گالیوم-۶۷ (البته بمقدار بسیار ناچیز) میباشند. در شکل شماره ۱ و منحنی شستشوی گالیوم-۶۷ کاملاً مشخص است که بیش از ۹۹ درصد از گالیوم-۶۷ بازیابی شده در یک

حجم کمتر از ۳۰ ml (نمونه‌های ۶۰ الی ۴۹) جمع آوری شده و امکان حذف شش قسمت اول این محلول آبی (نمونه‌های ۴۸ الی ۴۳) بدلیل کاهش محسوس اسیدیته ستون و افزایش خلوص محصول نهایی کاملاً میسر است. با الهام گرفتن از سیستم تولید رادیوداروی ایندیم-۱۱۱، یک سیستم جدی‌د برای انجام مراحل جداسازی رادیوشیمیایی گالیوم-۶۷ طراحی و تمام مراحل این پروسه تقریباً در یک ساعت به پایان رسید. در سیستم مورد استفاده در تحقیق تنها به یک پمپ مالشی و سه عدد شیر برقی از نظر تجهیزات نیاز است در صورتی که سیستم نیمه اتوماتیک فعلی نیاز به بکارگیری ۷ دستگاه پمپ مالشی، ۱۸ عدد شیر برقی، ۵ دستگاه تشخیص دهنده میزان هدایت، سه دستگاه موتور و نیز یک کپسول نیتروژن خالص به‌مراه کلیه متعلقاتش برای انجام موفق جداسازی دارد. بدیهی است که ساده بودن طرح باعث افزایش و اطمینان بهتر انجام شدن تولید، پایین آمدن هزینه های تولید و نیز کاهش محسوس در مدت زمان انجام جداسازی رادیوشیمیایی (کاهش ۶ ساعت به یک ساعت) خواهد شد. لازم به ذکر است در سیستم نیمه اتوماتیک فعلی استخراج diisopropyl ether/ 7 M HCl نیز علاوه بر ستون کروماتوگرافی و به دو دلیل تکمیلی بکار گرفته میشود. در درجه اول تبدیل محلول گالیوم-۶۷ شدیداً اسیدی به یک محلول ضعیف اسیدی ۰/۰۵ M HCl و در درجه بعد، افزایش خلوص محصول بدست آمده.

۲- استخراج حلال-حلال؛ برای مقایسه نتایج در روش مورد تحقیق، سیستم استخراج diisopropyl ether/ 7 M HCl (مشابه با شرایط تحقیق در ستون کروماتوگرافی و نیز آب مقطر بعنوان فاز آبی در مرحله نهایی استخراج برگشتی) مورد استفاده قرار گرفت [5]. راندمان بازیابی گالیوم-۶۷ در روش استخراج (برای سه مرحله اندازه گیری) معادل ۹۵ درصد و اندازه گیری ناخالصیهای مس و روی غیراکتیو در محصول نیز نشان داد که میزان غلظت این دو عنصر پایتتر از حد اندازه گیری است (۰/۲PPm).

نتیجه گیری:

استفاده از سیستم جداسازی رادیوشیمیایی پیشنهادی که بر اساس بکارگیری تنها یک ستون کروماتوگرافی ورزین Ambelite XAD-7 طراحی شده است دارای مزایایی آشکار نسبت به سیستم نیمه اتوماتیک فعلی و استفاده از روش استخراج حلال-حلال به تنهایی است. از جمله این مزایا کاهش مدت زمان انجام مراحل جداسازی به یک ساعت، کاهش محسوس هزینه های تعمیر و نگهداری سیستم جداسازی و بکارگیری بسیار راحت و ساده تر سیستم پیشنهادی قابل ذکر و تأکید است.

درمورد استفاده صرف از روش استخراج حلال-حلال، هرچند نتایج بدست آمده در این خصوص کمی بهتر از هر دو روش فعلی و پیشنهادی استفاده از ستون کروماتوگرافی Ambelite XAD-7 است، ولی چند نکته مهم



مدت زمان انجام مراحل جداسازی رادیوشیمیایی، پیچیدتر شدن مراحل آن و نیز هزینه سنگین ساخت و نگهداری سیستم، مشخص کرد که روش پیشنهادی و استفاده از تنها ستون کروماتوگرافی بدلیل سادگی کاربرد و پایبتر بودن هزینه های جداسازی مناسب ترین است.

مراجع:

1. Manual of the ^{67}Ga Production Process, documentation obtained with purchasing the radiochemical separation system from VUB (Vrije Universiteit Brussel), July, 1995.
2. J. KÖRNYEI, L. SZIRTES, F. KECSKÉS, J. Radioanal. Nucl. Chem., 103 (1986) 313.
3. F. TÁRKÁNYI, F. SZELECSÉNYI, Z. KOVÁCS, Radiochim. Acta, 50(1990) 19.
4. R. M. LAMBRECHT, M. SAJJAD, R. H. SYED, W. MEYER, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res., A282 (1989) 296.
5. P. KOPECKY, J. CÍFKA, S. NĚMEC, Z. STRAIT, Usatu Jad. Vyzk., Report, UJV8034 CH,B, 987, p. 29.
6. R. J. N. BRITS, F. W. E. STRELOW, Appl. Radiation Isotopes, 41 (1990) 575.
7. K. IMAI, K. WATARI, E. KURODA, S. OHNO, T. OHMIYA, M. IZAWA, Radioisotopes, 35 (1986) 418.
8. K. AARDANEH, M. MIRZAI, J. MOAFIAN, M. ZAKERZADEH, Sci. Bull. At. Energy Org. Iran, 19 (1999) 34.