



تهیه ژل زیرکونیم مولیبدات و بررسی تأثیر خصوصیات فیزیکوشیمیایی آن بر کارایی ژنراتورهای تکنسیم- ^{99m}Tc

محمد رضا داورپناه، سیما عطارنصرتی*، مصطفی کاظمی بودانی، مرتضی فضلعلی، حسینعلی خوش حسن، محمد قنادی مراغه
پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۳۶۵، تهران - ایران

چکیده: ژل زیرکونیم مولیبدات خواص فوق‌العاده‌ای را در استفاده از آن به عنوان ماتریس ستون ژنراتورهای ^{99m}Tc نشان داده است. شرایط سنتز ژل زیرکونیم مولیبدات مستقیماً تعیین‌کننده‌ی خواص فیزیکوشیمیایی آن و از این رو کارایی آن در ژنراتورهای $^{99m}\text{Tc}/^{99}\text{Mo}$ می‌باشد. در این تحقیق نمونه‌های مختلفی از ژل زیرکونیم مولیبدات تحت شرایط مختلف سنتز شده و با استفاده از روش‌های ICP، TGA، SEM و XRD شناسایی شدند. تأثیر عواملی از قبیل pH محلول مولیبدات، نسبت مولی Zr:Mo، ترتیب افزایش واکنش‌گرها، شستشوی ژل و نحوه‌ی دانه‌دانه کردن آن بر کارایی ژنراتورهای تکنسیم- ^{99m}Tc ، به منظور دست‌یابی به شرایط بهینه، مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌ها نشان دادند که شرایط بهینه‌ی سنتز عبارت از pH=4-4.5 برای محلول مولیبدات، نسبت ۱:۱ برای Zr:Mo، افزایش تدریجی محلول مولیبدات به محلول زیرکونیم اکسی کلرید، عدم شستشوی ژل حین عمل آب‌گیری و آسیاب کردن ژل حاصل می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: ژنراتورهای تکنسیم- ^{99m}Tc ، جداسازی به روش کروماتوگرافی، زیرکونیم مولیبدات، تکنسیم- ^{99m}Tc

Preparation of Zirconium Molybdate Gel and Evaluation of its Physico-Chemical Characteristics Effects on ^{99m}Tc Generators Performances

M.R. Davarpanah, S. Attar Nosrati*, M. Kazemi Boudani, M. Fazlali, H.A. Khoshhosn, M. Ghannadi Maragheh
Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O. Box: 11365-8486, Tehran-Iran

Abstract: Zirconium molybdate gel has an excellent characteristic to be used as a column matrix material of ^{99m}Tc generators. The preparation conditions of zirconium molybdate gels will directly influence their physico-chemical characteristics and thus generator performances. In this work a series of zirconium molybdate gels were synthesized under different conditions and characterized by ICP, TGA, XRD and SEM Techniques. The effects of different parameters including pH of molybdate solution, Zr:Mo molar ratios, order of reactants addition, washing and granulating of gel on the performance of technetium-99m generators were evaluated. The experiments show that the optimum conditions for synthesis of the gel consist of: pH=4-4.5, Zr:Mo ratio of 1:1, gradual addition of molybdate solution to zirconium oxy chloride solution, no washing and grinding the resulted gel.

Keywords: ^{99m}Tc Generators, Chromatographic Separation, Zirconium Molybdate, Technetium-99m

*email: snosrati@aeoi.org.ir



۱- مقدمه

زیاد ^{99}Mo ($\sim 10^3 \text{ TBq/g}$) هستند. این مشکل با استفاده از ژل حاوی مولیبدات مرتفع می‌شود. اساس این ژنراتورها که اولین بار توسط اوانس مطرح شد [۸]، وارد نمودن ^{99}Mo به درون رسوبات نامحلولی مانند زیر کونیم مولیبدات به عنوان ماده‌ی ماتریس ستون است. این، روشی کارآمد و مطمئن بوده و ژل حاصل خواص تکنیکی مورد نظر را دارا است. زیر کونیم مولیبدات به دلیل میزان انحلال‌ناپذیری بسیار بالایش، در خلال فرایند شستشو و در سرعت پخش بالا برای $^{99\text{m}}\text{Tc}$ در درون ماتریس ژلی، نسبت به دیگر ترکیبات مانند سریم مولیبدات، تیتانیم مولیبدات و . . . ارجحیت دارد [۹ تا ۱۲].

با توجه به این که زیر کونیم مولیبدات دارای خواص تبادل یونی کاتیونی است، یون‌های $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ در این ژنراتورها درون ستون ژل مبادله نمی‌شوند بلکه از طریق مکانیسم نفوذی از درون حفرات ساختاری ژل خارج می‌شوند. بنابراین خواص فیزیکوشیمیایی ژل تعیین‌کننده‌ی میزان خروج یون‌های پرتکتات و از این‌رو بازده شستشوی ستون در مولدهای $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ است. شرایط سنتز ژل زیر کونیم مولیبدات، مهم‌ترین عامل مؤثر بر خواص ژل حاصل، مکانیسم نفوذ یون‌های $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ در آن و نهایتاً کارآیی بهینه برای مولدهای $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ بوده و برای به دست آوردن ژل زیر کونیم مولیبدات با خواص فیزیکوشیمیایی مناسب و کارآیی بالا باید به طور دقیق بررسی شوند [۱۳ و ۱۴]. تأثیر شرایط خشک کردن ژل به عنوان یک عامل مهم که تعیین‌کننده‌ی میزان آب ساختاری و از این‌رو میزان تخلخل آن است بررسی شده است [۱۵]. در این پژوهش، تأثیر عوامل مختلف دیگر از قبیل pH محلول مولیبدات، نسبت مولی Zr:Mo ، ترتیب افزایش واکنش‌گرها، شستشوی ژل و نحوه‌ی دانه‌دانه کردن نیز مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

۲- روش‌های تجربی

۲-۱ مواد و دستگاه‌ها

۲-۱-۱ مواد

مولیبدن تری اکسید، زیر کونیم اکسی کلرید، کلریدریک و سولفوریک اسید، سدیم هیدروکسید همه از شرکت مرک آلمان بوده و محلول ایزوتونیک سالین از داخل کشور تهیه شد.

نیاز اولیه‌ی یک ژنراتور رادیونوکلید آن است که نیم-عمر رادیونوکلید مادر از دختر بیش تر باشد و دختر را بتوان به آسانی از مادر جدا نمود. در یک ژنراتور به رادیونوکلید مادر با عمر طولانی اجازه داده می‌شود به رادیونوکلید دختر با عمر کوتاهش واپاشیده شود.

در ژنراتور $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ ، رادیونوکلید دختر $^{99\text{m}}\text{Tc}$ با نیم-عمر کوتاه به راحتی و به طور مکرر از رادیونوکلید مادر خود (^{99}Mo) با نیم-عمر بیش تر دوشیده می‌شود. به دلیل اختلاف در ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی، نوکلید دختر با حلالی مناسب جدا شده و نوکلید مادر در ستون باقی می‌ماند [۱ تا ۴].

^{99}Mo به طور کلی می‌تواند از طریق دو فرایند تولید شود:

- شکافت اورانیم-۲۳۵

- پرتو دهی نوترونی مولیبدن-۹۸

روش دوم دارای مزایایی است. از جمله این که:

- فرایندهای قبل از پرتو دهی در آن حداقل است؛

- آلودگی رادیونوکلیدی در آن محدود است؛

- مقادیر کم تری پسماند پرتوزا تولید می‌شود [۵ و ۶]. اما ^{99}Mo تولید شده در این روش، فعالیت ویژه‌ی کم تری دارد. برای حل این مشکل تهیه‌ی ژل‌های جذب‌کننده‌ی ^{99}Mo توسعه یافته است.

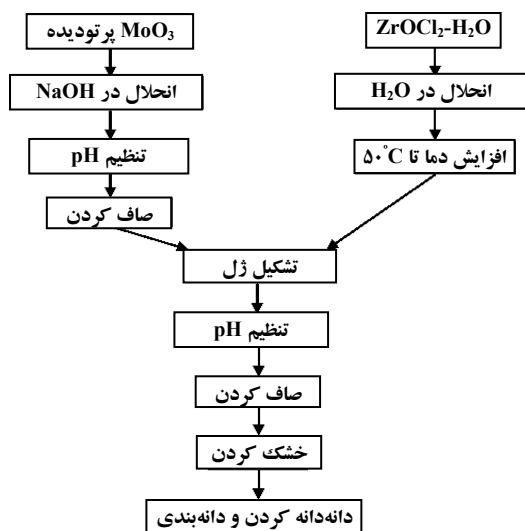
تاکنون روش‌های مختلفی برای جداسازی $^{99\text{m}}\text{Tc}$ از رادیونوکلید مادر ^{99}Mo استفاده شده است. سه روش استفاده از ستون کروماتوگرافی، استخراج با حلال و تصعید متداول‌ترین آن‌ها هستند. در این پژوهش روش کروماتوگرافی به دلیل سادگی عملکرد، قابلیت قرار گرفتن در سیستم بسته از لحاظ استریل بودن و هم‌چنین پایین بودن میزان دز دریافتی اپراتور و صرفه‌جویی در زمان و لذا هدرروی کم تر به سبب واپاشی $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ، برگزیده شده است [۷].

در این سیستم‌ها ^{99}Mo در ستون آلومینا جذب و $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ که پیوند ضعیف تری دارد در فواصل معین با محلول ایزوتونیک سالین شسته می‌شود. با این وجود، این ژنراتورها یک اشکال اساسی دارند و آن محدود بودن ظرفیت جذب Mo(VI) در ستون آلومینا است، و از این‌رو مستلزم فعالیت‌های ویژه‌ی بسیار



۱۰۰ تا ۵۰۰ μm دانه‌بندی گردید. نمودار فرایند تشکیل ژل در شکل ۱ نشان داده شده است.

آزمایش‌هایی برای بررسی پارامترهای مؤثر بر فرایند سنتز ژل، شامل pH محلول مولیبدات (سری A)، نسبت مولی Zr:Mo (سری B)، ترتیب افزایش واکنش‌گرها (سری C)، تأثیر شستشوی ژل (سری D) و نحوه‌ی دانه‌دانه کردن (سری E) انجام شدند. جدول ۱ شرایط تهیه‌ی ژل‌های زیرکونیم مولیبدات برای هر آزمایش را نشان می‌دهد.



شکل ۱- نمودار فرایند تشکیل ژل.

۲-۲ تهیه‌ی ژل زیرکونیم مولیبدات

برای این منظور مولیبدن تری‌اکسید (MoO₃) در محلول سدیم هیدروکسید ۳/۵ مولار حل شد تا نهایتاً Na₂MoO₄ به دست آید. سپس pH محلول مولیبدات با استفاده از کلریدریک اسید در ۴ تنظیم شد. محلول حاصل برای رسیدن به ژل زیرکونیم مولیبدات به تدریج در دمای ۵۰°C به محلول هم مولار زیرکونیم اکسی کلرید (با حجم برابر) اضافه گردید. سوسپانسیون حاصل به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد. در این مرحله pH ژل حاصل حدود ۱ بود که به وسیله‌ی محلول مولار سدیم هیدروکسید در ۴ تنظیم شد. رسوب نهایی از طریق خلاء آب‌گیری و سپس به مدت ۱۴ ساعت در دمای ۷۰°C خشک شد. برای کاهش اندازه‌ی ذرات، ژل آسیاب شده، با استفاده از سرنند در محدوده‌ی

جدول ۱- شرایط مختلف تهیه‌ی ژل‌های زیرکونیم مولیبدات و کارآیی (بازده شستشو و نفوذ مولیبدن) ژنراتورهای حاصل از آن‌ها.

ژل	pH محلول مولیبدات	نسبت مولی Zr:Mo	ترتیب افزایش واکنش‌گرها	شستشوی ژل	نحوه‌ی دانه‌دانه کردن	بازده شستشو (%)	⁹⁹ Mo نفوذی (%)
A	A1	۳	Mo→Zr	*x	آسیاب کردن	۶۱٫۸	۰٫۰۱۵
	A2	۴	Mo→Zr	x	"	۷۳٫۵	۰٫۰۰۷
	A3	۴٫۵	Mo→Zr	x	"	۷۵٫۱	۰٫۰۰۹
	A4	۵	Mo→Zr	x	"	۷۰٫۲	۰٫۰۰۸
	A5	۶	Mo→Zr	x	"	۶۱٫۵	۰٫۰۱۰
B	B1	۴	Mo→Zr	x	"	۷۹٫۳	۰٫۰۱۷
	B2	۴	Mo→Zr	x	"	۷۳٫۸	۰٫۰۱۳
	B3	۴	Mo→Zr	x	"	۶۵٫۱	۰٫۰۰۹
	B4	۴	۱٫۲:۱	Mo→Zr	x	۵۹٫۹	۰٫۰۰۶
	B5	۴	۱٫۵:۱	Mo→Zr	x	۵۵٫۷	۰٫۰۰۵
C	C1	۴	Mo→Zr	x	"	۶۸٫۸	۰٫۰۱۴
	C2	۴	Zr→Mo	x	"	۲۸٫۱	۰٫۰۲۸
D	D1	۴	Mo→Zr	**x	"	۶۰٫۲	۰٫۰۰۰۹
	D2	۴	Mo→Zr	x	"	۷۲٫۳	۰٫۰۰۱۲
E	E1	۴	Mo→Zr	x	یک بار با آب	۵۸٫۱	۰٫۰۰۱۰
	E2	۴	Mo→Zr	x	دو بار با آب	۵۴٫۵	۰٫۰۰۰۷
	E3	۴	Mo→Zr	x	آسیاب کردن	۷۱٫۶	۰٫۰۱۳

* با شستشو

* بدون شستشو



ستون شسته شد. مقدار فعالیت اولیه ^{99}Mo ستون با استفاده از کوری متر اندازه گیری و با استفاده از روابط متداول برای واپاشی در روزهای آتی محاسبه شد. فعالیت دوشیده شده نیز به وسیله کوری متر اندازه گیری و از روی آن بازده شستشوی ستون محاسبه شد.

بازده شستشوی ستون با نسبت فعالیت $^{99\text{m}}\text{Tc}$ دوشیده شده به فعالیت $^{99\text{m}}\text{Tc}$ محاسبه شده برای ستون، درصد ناخالصی ^{99}Mo (^{99}Mo نفوذی) و فعالیت کل ^{99}Mo در محلول TcO_4^- خروجی متناسب است. کارآیی ژنراتورهای با ژل زیرکونیم-مولیبدات در جدول ۱ داده شده است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تأثیر pH محلول مولیبدات (سری A)

رفتار تجزیه‌ی گرمایی ژل‌های حاصل از محلول‌های مولیبدات با pH‌های مختلف بررسی شد. منحنی‌های حاصل از تجزیه گرمایی این ژل‌ها تقریباً شکل مشابه دارند به طوری که همگی کاهش وزن برگشت‌ناپذیری را در دمای $100-50^\circ\text{C}$ نشان می‌دهند که مربوط به از دست دادن آب‌های خارجی ترکیب ژل می‌باشد. در ادامه، کاهش وزن با شیب ملایم تا دمای 400°C به تراکم گروه‌های هیدروکسیل ترکیب زیرکونیم مولیبدات مربوط است [۱۶].

الگوی پراش پرتو ایکس برای ژل‌های حاصل از محلول‌های مولیبدات با pH‌های مختلف کاملاً مشابه است، در همه‌ی موارد ترکیب زیرکونیم مولیبدات آمورف بوده و قله‌های مشاهده شده به سدیم کلرید مربوط است که این نشان‌دهنده‌ی تشکیل نمک سدیم کلرید در حین فرایند تشکیل ژل است.

ترکیب شیمیایی ژل‌های حاصل از محلول‌های مولیبدات با pH‌های مختلف نشان می‌دهد که تغییرات محلول مولیبدات تأثیر چندانی در نسبت $\text{Mo}:\text{Zr}$ موجود در ژل ندارد.

فرایند تشکیل ژل به این صورت است که پلی‌مولیبدات‌ها از طریق تشکیل ساختارهای پلی مری حاصل از اجتماع زنجیره‌های نامحدود MoO_x اطراف واحدهای ZrO_y به ژل زیرکونیم مولیبدات تبدیل می‌شوند. به این ترتیب تفاوت در بازده شستشو در ژل‌های حاصل از محلول‌های مولیبدات با pH‌های مختلف می‌تواند مربوط به تفاوت در تجمع واحدهای ZrO_y و MoO_x باشد که ناشی از پیچیدگی محلول مولیبدات و تنوع گونه‌های

۳-۲- شناسایی ژل‌های زیرکونیم مولیبدات تهیه شده

۳-۲-۱- مطالعات گرانی سنجی گرمایی

عملیات تجزیه‌ی گرمایی نمونه‌ها در دمای 400°C تحت اتمسفر نیتروژن با آهنگ $10^\circ\text{C min}^{-1}$ صورت گرفت.

۳-۲-۲- الگوی پراش پرتو ایکس

الگوی پراش پرتو ایکس به روش پودری با استفاده از تابش‌های $\text{Cu-K}\alpha$ ثبت شد و همه‌ی نمونه‌ها از 20° تا 100° با سرعت $0.72^\circ \text{degree s}^{-1}$ اسکن شدند.

۳-۲-۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در ناحیه‌ی کاتوره‌ای و با بزرگ‌نمایی ۲۵۰۰ تهیه شدند.

۳-۲-۴- ترکیب شیمیایی

به منظور تعیین ترکیب شیمیایی ژل‌های تهیه شده، 0.2 گرم ژل خشک به مدت ۲۴ ساعت درون 20 میلی‌لیتر محلول سولفوریک اسید غلیظ قرار داده شد. سپس 10 ml از محلول شفاف حاصل تا رسیدن به حجم 100 ml رقیق و میزان Mo و Zr آن به وسیله‌ی تجزیه‌ی عنصری به روش پلاسما جفت شده‌ی القایی اندازه‌گیری شد.

۳-۲-۴- تهیه ژل زیرکونیم مولیبدات پرتوزا

1.5 گرم MoO_3 به مدت یک هفته در قلب رآکتور تحقیقاتی تهران با شار نوترونی $4-5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ پرتو دهی شد. نمونه‌ی پرتو دیده در 20 ml محلول سود 3.5 مولار حل و pH محلول مولیبدات با استفاده از HCl در ۴ تنظیم گردید. بقیه‌ی مراحل تهیه‌ی ژل کاملاً مشابه ژل غیرفعال انجام شد و نهایتاً ریزدانه‌های زیرکونیم مولیبدات حاصل جهت استفاده در ژنراتور جمع‌آوری شدند. مراحل فوق در سلول‌های داغ صورت گرفت.

۳-۲-۵- بررسی کارایی ژنراتورها

6 گرم ژل پرتوزا به ستون ژنراتور (به قطر داخلی 12 mm و ارتفاع 70 mm) مجهز به فیلتر شیشه‌ای انتهایی منتقل شد و سپس $^{99\text{m}}\text{Tc}$ به وسیله‌ی محلول سالین با سرعت ثابت 1 ml/min از

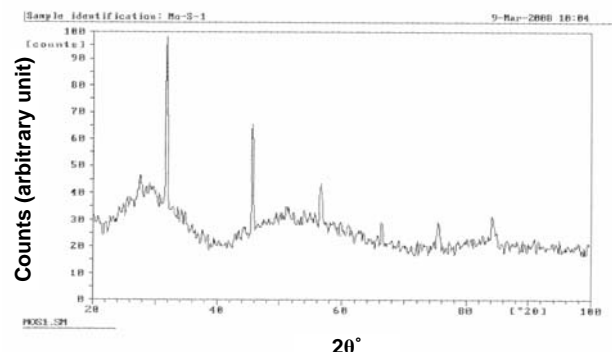


در حین افزایش این محلول به محلول مولیبدات با pH بیش‌تر، گونه‌ی $ZrOOH^+$ متحمل هیدرولیز قلیایی شده و نهایتاً رسوب $ZrO_2 \cdot H_2O$ تشکیل می‌شود (واکنش ۲) که نتیجتاً از تشکیل ژل زیرکونیم مولیبدات ممانعت می‌کند.

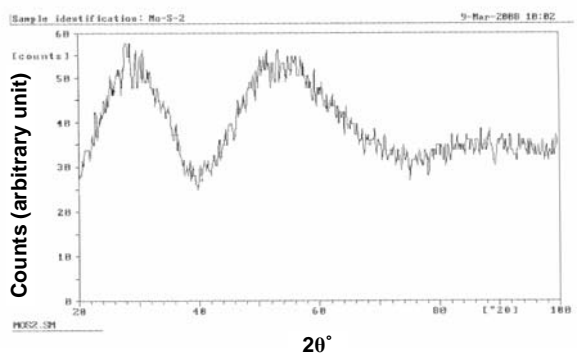


۳-۴ تأثیر شستشوی ژل (سری D)

به منظور بررسی تأثیر شستشوی ژل‌ها، حین عمل آب‌گیری، دمانگاره‌های گرانی سنجی گرمایی این نمونه‌ها تهیه شد که برای نمونه‌ی شسته نشده، در دمای $150^\circ C$ مقدار ۵٪ کاهش وزن نشان می‌دهند که این میزان برای ژل‌های شسته شده تا ۱۵٪ افزایش دارد. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های فوق (شکل ۲) تشکیل نمک سدیم کلرید در حین فرایند تشکیل ژل را تأیید می‌کند، به این صورت که در ژل شسته نشده قله‌های مشاهده شده همگی مربوط به سدیم کلریداند. این قله‌ها در ژل شسته شده حذف و ترکیب زیرکونیم مولیبدات فاقد هر گونه ساختار کریستالی می‌باشد.



(a)



(b)

شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های (a) شسته نشده، (b) شسته شده.

مولیبدات موجود در pHهای مختلف است. رفتار شویشی ژل‌ها نشان می‌دهد که بهترین pH برای محلول مولیبدات ۴ تا ۴٫۵ است.

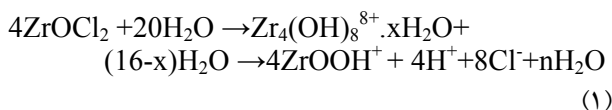
۳-۲ تأثیر نسبت مولی $Zr:Mo$ (سری B)

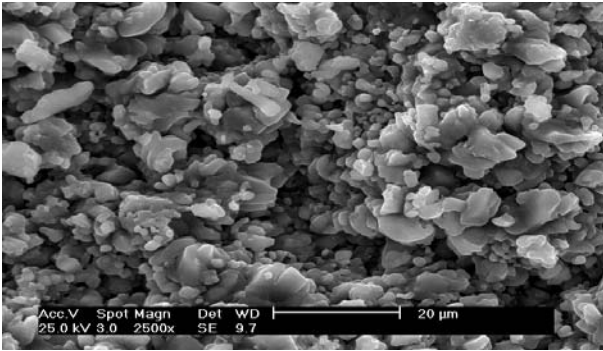
رفتار تجزیه‌ی گرمایی ژل‌های با نسبت‌های مختلف $Zr:Mo$ نشان می‌دهد که افزایش غلظت محلول مولیبدات سبب کاهش میزان آب موجود در ساختمان ژل می‌شود که این امر تأییدکننده جای‌گزینی مولکول‌های آب با آنیون‌های پلی‌مولیبدات است. ترکیب شیمیایی ژل‌های حاصل نشان می‌دهد که برخلاف انتظار در نسبت‌های با مقادیر اضافی مولیبدن، ژل حاصل دارای مولیبدن بیش‌تری نبوده و این امر نشان‌دهنده‌ی هدرروی ^{99}Mo در حین تشکیل ژل است که از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نمی‌باشد. تصاویر SEM نمونه‌های با نسبت‌های مولی مختلف نشان می‌دهد که ژل‌های دارای Mo بیش‌تر دارای ساختار سه‌بعدی با تخلخل بیش‌تر هستند که سبب سهولت در پخش یون‌های $^{99m}TcO_4^-$ در درون ژل می‌شود. با افزایش میزان Zr از میزان تخلخل ساختار ژل کاسته می‌شود که این امر با رفتار شویشی این ژل‌ها مطابقت دارد.

رفتار شویشی ژنراتورهای $Zr-^{99}Mo$ با نسبت‌های مولی مختلف $Zr:Mo$ نشان می‌دهد که با افزایش غلظت محلول مولیبدات، بازده شستشوی ستون افزایش می‌یابد. در مقابل میزان ^{99}Mo نفوذی نیز در محلول خروجی افزایش می‌یابد. بنابراین نسبت بهینه برای $Zr:Mo$ برابر ۱:۱ می‌باشد چون غلظت مولی بیش‌تر برای Zr سبب کاهش بازده شستشو و غلظت مولی بیش‌تر برای Mo سبب افزایش درصد ^{99}Mo نفوذی در محلول پرتکتانت خروجی می‌شود.

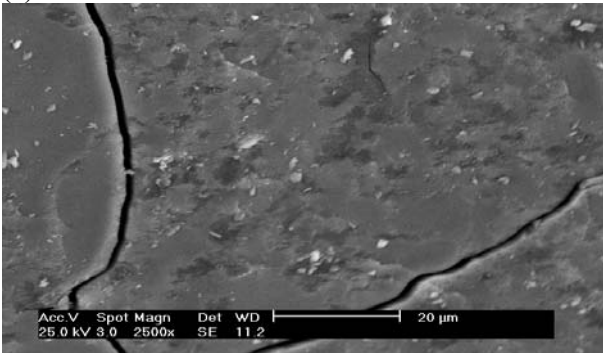
۳-۳ تأثیر ترتیب افزایش واکنش‌گورها (سری C)

ترکیب شیمیایی ژل حاصل از افزایش محلول زیرکونیم اکسی کلرید به محلول مولیبدات نشان می‌دهد که در این حالت ژل زیرکونیم مولیبدات به طور ناقص تشکیل می‌شود. بدین صورت که اگر انحلال ترکیب زیرکونیم اکسی کلرید در آب را به صورت زیر در نظر بگیریم [۱۷]



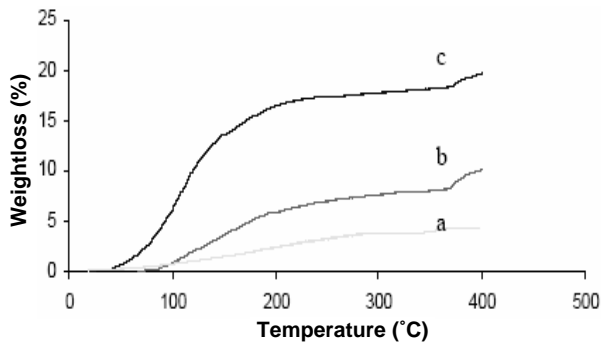


(a)



(b)

شکل ۳- تصاویر SEM ژل‌های (a) شسته نشده، (b) شسته شده.



شکل ۴- دما نگاشت‌های ژل‌های زیرکونیم مولیبدات که به صورت‌های مختلف دانه‌دانه شده‌اند: (a) یک بار به وسیله‌ی آب، (b) دو بار به وسیله‌ی آب و (c) آسیاب کردن.

۴- نتیجه‌گیری

نشان داده شده است که خواص فیزیکوشیمیایی ژل زیرکونیم مولیبدات به عنوان ماتریس ستون مولدهای $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ به طور مستقیم رفتار شویشی این مولدها را تحت تأثیر قرار می‌دهد، خواص ساختاری و فیزیکوشیمیایی ژل زیرکونیم مولیبدات تابعی از شرایط سنتز و خشک کردن ژل تولید شده است [۱۴، ۱۵ و ۱۶]. در این تحقیق تمام پارامترهای مؤثر بر سنتز ژل از قبیل pH محلول مولیبدات، نسبت مولی

تصاویر SEM ژل‌های شسته شده و شسته نشده (شکل ۳) نتایج فوق را تأیید می‌کند. طی عملیات خشک کردن ژل شسته نشده سدیم کلرید (ایجاد شده در حین فرایند تشکیل ژل) تجزیه و به جای آن حفراتی به طور نامنظم در میان ساختار ژل ایجاد می‌شود. در صورتی که در مورد ژل شسته شده، سدیم کلرید از ساختار ژل شسته شده و ژل حاصل فاقد ساختار متخلخل می‌باشد. ترکیب شیمیایی ژل‌های شسته شده و شسته نشده نشان می‌دهد که اجزای Mo و Zr موجود در این ژل‌ها تفاوت زیادی با هم ندارند.

رفتار شویشی ژل‌های شسته شده و شسته نشده نتایج فوق را تأیید می‌کند به این صورت که بازده شستشو برای ژل‌های شسته شده به میزان قابل توجهی کم می‌شود. بنابراین تشکیل نمک بین ساختار ژل طی فرایند سنتز برای افزایش راندمان شستشو ضروری به نظر می‌رسد و از آن‌جا که عملیات خشک کردن موجب افزایش تخلخل ساختاری ژل می‌شود، از این‌رو سهولت پخش یون‌های $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ درون ژل و افزایش راندمان شستشو را به دنبال دارد.

۳-۵- تأثیر نحوه‌ی دانه‌دانه کردن (سری E)

شکل ۴ دمانگاشت‌های ژل‌های زیرکونیم مولیبدات دانه دانه شده به صورت‌های مختلف را نشان می‌دهد. منحنی‌های مربوط به نمونه‌هایی که توسط آب دانه‌دانه شده‌اند به مراتب درصد آب ساختاری کم‌تری را نسبت به ژل آسیاب شده نشان می‌دهند. در روش دانه‌دانه کردن با آب، با تماس آب، ساختار ژل به دلیل جذب آب در لایه‌های ساختاری آن متلاشی شده و به ریزدانه‌ها تبدیل می‌شود که نتیجتاً آب ساختاری ژل از بین رفته و طی عملیات خشک کردن ساختار لایه‌لایه‌ی ژل دستخوش تغییر شده و باعث ایجاد ژل با ساختاری صلب و متخلخل کم خواهد شد. این امر در تصاویر SEM به وضوح دیده می‌شود. ترکیب شیمیایی ژل‌های فوق نشان می‌دهد که حین افزایش آب به ژل (به جهت دانه‌دانه شدن)، ساختار ژل متلاشی می‌شود. در این صورت بخشی از ساختار آن حل می‌شود. این امر با هر بار دانه‌دانه شدن با آب افزایش می‌یابد، یعنی مقدار بیش‌تری از ساختار ژل از بین رفته و در این ژل‌ها میزان جزء Mo تجزیه‌ی گرمایی نسبت به ژل آسیاب شده کم‌تر است.



References:

1. Alternate Technologies for ^{99m}Tc generator, IAEA TECDOC-852, IAEA, Vienna (1995).
2. W.C. Eckman, B.M. Coursey, "Technetium-99m generators, chemistry and preparation of radiopharmaceuticals," *Int J Appl Radiat. Isot.* 33, 793-890 (1982).
3. R.E. Boyd, "Recent developments in generators of ^{99m}Tc ," *Radiopharmaceuticals & labelled compounds* 3-26 (1973).
4. R.E. Boyd, "Technetium-99m generators- the available options," *Int. J. Appl Radiat. Isot.* 33, 801-810 (1982).
5. W.H. Briner, C.C. Harris, "Radionuclide contamination of eluates from fission-product molybdenum-technetium generators," *J. Nuc. Med.* 15, 466-467 (1974).
6. E. Shikata, A. Iguchi, "Production of ^{99}Mo and its application in nuclear medicine," *Radioanal. Nucl. Chem.* 102 (2), 533-550 (1986).
7. R.K. Barnes, R.E. Boyd, "The chromatographic extraction and purification of ^{99}Mo from uranium solution," *J. Appl. Radiat. Isot.* 33, 479-481 (1982).
8. J.V. Evans, P.W. Moore, M.E. Shying, J.M. Sodeau, "Zirconium Molybdate Gel as generator for Technetium-99m I. The concept and its evaluation," *Appl. Radiat. Isot.* 38 (1), 19-23 (1987).
9. M.T. El Kolaly, "A ^{99}Mo - ^{99m}Tc generator based on the use of zirconium molybdophosphate- ^{99}Mo gel," *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles* 170 (2), 293-298 (1993).
10. M.A. Absy, M. El Nagar, A.I. Audah, "Technetium-99m generators based on neutron irradiated 12-molybdocerate as column matrix," *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles* 183 (2), 339-350 (1994).
11. Y.F. Shafiq, Z.M. Yousif, "Characteristics and Behavior of a $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ Generator using irradiated Titanium Molybdate as column matrix," *J. Radioanal. Nucl. Chem. letters* 199 (3) 173-181 (1995).

$\text{Zr}:\text{Mo}$ ، ترتیب افزایش واکنش گرها، تأثیر شستشوی ژل و نحوه‌ی دانه‌دانه کردن آن برای دستیابی به ژل با خواص بهینه با جزییات بیش‌تر بررسی و بین خواص ژل زیرکونیم مولیبدات و رفتار شویشی مولدهای حاصل از آن (بازده شستشو و درصد ^{99}Mo نفوذی) ارتباط منطقی برقرار شد. در نهایت تولید مولدهای ^{99m}Tc در مقیاس صنعتی پایه‌گذاری گردید. نتایج بررسی‌ها نشان می‌دهد که pH بهینه برای محلول مولیبدات ۴ تا ۴/۵، نسبت بهینه‌ی $\text{Zr}:\text{Mo}$ برای سنتز ژل زیرکونیم مولیبدات ۱:۱ می‌باشد. هم‌چنین به منظور کامل شدن واکنش تشکیل ژل، محلول مولیبدات باید به طور تدریجی به محلول زیرکونیم اکسی کلرید افزوده شود. نتایج نشان می‌دهند که شستشوی ژل حین عمل آب‌گیری اگر چه به میزان ناچیزی ^{99}Mo نفوذی در محلول پرتکتات را کاهش می‌دهد اما در مقابل به میزان قابل توجهی از راندمان شستشوی ستون می‌کاهد. بهترین روش برای دانه‌دانه کردن ژل زیرکونیم مولیبدات، آسیاب کردن می‌باشد چرا که در این روش ساختار متخلخل ژل دستخوش تغییر نمی‌شود.

پی‌نوشت‌ها:

- ۱- ICP: Inductively Coupled Plasma
- ۲- Perkin Elmer
- ۳- TGA: Thermogravimetric Analysis
- ۴- Rhenometric Scientific
- ۵- X-Ray Diffraction
- ۶- Jeol
- ۷- SEM: Scanning Electron Microscopy
- ۸- Ortec



- 12.R.E. Boyd, "Gel generator: a viable alternative source of ^{99m}Tc for nuclear medicine," *Appl. Radiat. Isot.* 48 (8), 1027–1033 (1997).
- 13.F. Monroy-Guzmán, L.V. Díaz-Archundia, A. Contreras Ramírez, "Effect of Zr:Mo ratio on ^{99m}Tc generator performance based on zirconium molybdate gels," *J. Appl. Radiat. Isot.* 59 (1), 27-34 (2003).
- 14.P.L. Brown, G.R. Erickson, J.V. Evans, "The chemical characterization of zirconium Molybdate gels," *Colloids and Surfaces*, 62 (1-2), 11-21 (1992).
- 15.M.R. Davarpanah, S. Attar Nosrati, M. Fazlali, M. Kazemi Boudani, H. Khoshhosn, M. Ghannadi Maragheh, "Influence of drying conditions of zirconium molybdate gel on performance of ^{99m}Tc gel generator," *J. Appl. Radiat. Isot.* 67 (10), 1796-1801 (2009).
- 16.C. Duval, "Inorganic Thermogravimetric Analysis," Elsevier, Amsterdam, 315 (1963).
- 17.W.B. Blumenthal, "The Chemical Behaviour of Zirconium," D. Van Nostrand Company, Inc, Canada, 164–200 (1958).