

© Коллектив авторов, 2011

Н. С. Ильичева, Н. К. Китаева, В. Р. Дуфлот

ПОЛУЧЕНИЕ КАТИОНООБМЕННОГО СОРБЕНТА ДЛЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ КОЛОНКИ ГЕНЕРАТОРА ^{99m}Tc

Обнинский филиал ФГУП "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова", Обнинск, Калужская область; e-mail: kitaeva_n@mail.ru

Получен новый катионообменный сорбент на основе модифицированного полиакриловой кислотой порошка полиэтилена для колонки генератора технеция-99m. Изучена кинетика модифицирования полиэтилена в зависимости от состава прививочного раствора. Определена величина ионной адсорбции ионов марганца (II) полученным сорбентом. Проведено испытание полученного сорбента в колонке генератора технеция-99m с максимальной выпускаемой активностью. Показана целесообразность использования полученного сорбента в колонке технеция-99m для улучшения качества элюата, повышения стабильности выхода пертехнетат ионов, а также поддержания среды элюата близкой к нейтральной.

Ключевые слова: генератор технеция-99m, ионная адсорбция, полиэтилен, полиакриловая кислота, модифицирование, радиационная прививочная полимеризация.

Для диагностики новообразований щитовидной железы, заболеваний сердечно-сосудистой и кровяной систем широко используются радиофармпрепараты на основе пертехнетата натрия из генератора ^{99m}Tc . Пертехнетат натрия также используется для внутривенного введения в организм человека при скинтиграфии щитовидной и слюнной желез, желудка и мозга.

В настоящее время в России реализован способ производства генератора с последовательным расположением сорбционных слоев, включающий нейтрализацию исходного азотнокислого раствора ^{99}Mo [1]. Сорбентом рабочей зоны колонки, в которой осуществляется адсорбция ^{99}Mo в форме молибдат ионов, является диоксид марганца, нанесенный на поверхность силикагеля. Элюирование радионуклида ^{99m}Tc с силикагелем осуществляют через 3 слоя Al_2O_3 (защитная зона) соответственно в кислой, щелочной и нейтральной формах. Защитная зона предотвращает вынос в элюат родительского радионуклида и ионов марганца (II), образующихся под действием излучения в окислительно-восстановительном процессе MnO_2 с хлорид-ионами [2].

Сложность хроматографической колонки, вынос ионов марганца в элюат, резкое падение выхода ^{99m}Tc во второй половине срока эксплуатации генератора, а также необходимость нейтрализации исходного азотнокислого раствора ^{99}Mo являются недостатками указанного способа. Таким образом, улучшение качества элюата и упрощение технологии производства генератора ^{99m}Tc является актуальной задачей, при решении которой должен быть достигнут высокий стабильный выход пертехнетат иона при концентрации ионов марганца в элюате, не превышающей нормы фармакопеи [3].

Для упрощения технологии производства и повышения качества элюата, а также обеспечения высокого и стабильного выхода ^{99m}Tc предлагается использовать сорбент из порошка полиэтилена (ПЭ), модифициро-

ванного полиакриловой кислотой (ПАК) методом радиационной прививочной полимеризации. Радиационная прививочная полимеризация — один из важных методов целенаправленного изменения свойств материалов (преимущественно полимерных). Описано несколько процессов, базирующихся на радиационной прививочной полимеризации, которые осуществлены в опытно-промышленных и даже в промышленных масштабах [4]. Среди них — радиационный метод отделки текстильных материалов, синтез ионообменных мембран и др.

Целью работы являлось определение оптимальных параметров процесса модифицирования порошка ПЭ и исследование ионно-адсорбционных характеристик полученного катионообменного сорбента для хроматографической колонки генератора технеция-99m.

Экспериментальная часть

В работе использовали порошки ПЭВП марки 273 – 00 (диаметр частиц 0,25 – 0,5 мм).

С целью создания центров инициирования прививочной полимеризации порошки ПЭ облучали на γ -установке ^{60}Co при комнатной температуре на воздухе мощностью дозы 0,7 Гр/с до поглощенной дозы 150 кГр.

Процесс прививочной полимеризации акриловой кислоты (АК) подробно описан в работе [5]. Модифицирование порошка ПЭ проводили в стеклянном реакторе с рубашкой диаметром 45 мм, объемом 300 см³, в среде инертного газа (азота) при температуре 85 °С. Концентрация АК в прививочном растворе составляла 70 об.%, концентрация ионов железа (II) — 1 г/дм³. В качестве растворителей использовали дистиллированную воду и метанол.

Сорбцию ионов металлов изучали в статическом режиме методом ограниченного объема. Сорбцию ионов натрия проводили из 0,1 н. раствора NaOH, равно-

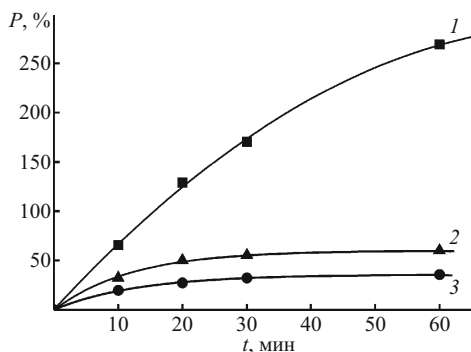


Рис. 1. Зависимость степени модифицирования от времени прививочной полимеризации АК из ее спиртового (1), водно-спиртового (2) и водного растворов (3) на порошок ПЭ.

весную концентрацию этих ионов в растворе определяли методом кислотно-основного титрования. Сорбцию ионов марганца (II) проводили из 0,1 н раствора $MnSO_4$, равновесную концентрацию этих ионов в растворе определяли спектрофотометрически. К исследуемому раствору $MnSO_4$ добавляли раствор формальдоксима, при длине волны 455 нм измеряли оптическую плотность окрашенного в красно-бурый цвет раствора формальдоксимата марганца. Измерение оптической плотности проводили на концентрационном фотометре марки КФК-3-01 в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 1,0 см.

Результаты и их обсуждение

Модифицирование порошка ПЭ для получения сорбента

Важнейшим параметром прививочной полимеризации, а также получаемого сорбента, является степень модифицирования (содержание привитого полимера), которую определяли гравиметрически как отношение массы привитой ПАК к массе исходного ПЭ, выраженную в %:

$$P = (m_{\text{ПАК}}/m_{\text{ПЭ}}) \cdot 100 \%,$$

где P — степень модифицирования, %; $m_{\text{ПАК}}$ — масса привитой ПАК, г; $m_{\text{ПЭ}}$ — масса исходного ПЭ, г.

Параметры, характеризующие качество элюата по активности (А, ГБк), выходу ^{99m}Tc от теоретического (η , %) и выносу катионов марганца ($C(\text{Mn}^{2+})$, мг/м³) в сопоставлении с прототипом

Периодичность элюирования, сут	С применением сорбента			Прототип [1]		
	А	η	$C(\text{Mn}^{2+})$	А	η	$C(\text{Mn}^{2+})$
1	24,1 ± 1,2	95 ± 5	2,5 ± 0,2	24,7 ± 1,3	95 ± 5	4,6 ± 0,4
2	18,4 ± 0,9	95 ± 5	< 0,05	17,4 ± 0,9	92 ± 5	3,0 ± 0,3
3	14,2 ± 0,7	95 ± 5	< 0,05	13,3 ± 0,7	91 ± 5	1,9 ± 0,2
4	11,0 ± 0,6	95 ± 5	< 0,05	10,1 ± 0,5	89 ± 4	2,0 ± 0,2
5	8,5 ± 0,4	94 ± 5	< 0,05	7,8 ± 0,4	86 ± 4	2,3 ± 0,2
8	4,3 ± 0,2	92 ± 5	< 0,05	4,2 ± 0,2	87 ± 4	2,0 ± 0,2
9	3,1 ± 0,2	83 ± 4	< 0,05	2,0 ± 0,1	55 ± 3	2,1 ± 0,2
10	2,6 ± 0,1	89 ± 4	< 0,05	1,1 ± 0,05	39 ± 2	2,0 ± 0,2
11	1,9 ± 0,1	83 ± 4	< 0,05	0,8 ± 0,04	33 ± 2	1,9 ± 0,2
12	1,5 ± 0,1	82 ± 4	< 0,05	0,4 ± 0,02	22 ± 1	1,6 ± 0,1

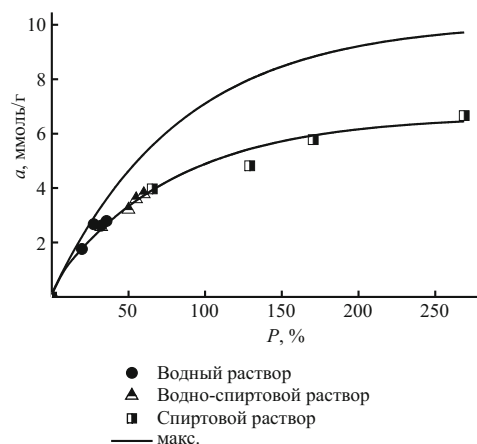


Рис. 2. Зависимость адсорбции иона натрия от степени модифицирования.

Изучена зависимость степени модифицирования от времени прививочной полимеризации АК на порошок ПЭ из спиртового, водно-спиртового и водного растворов мономера. Прививочная полимеризация АК протекает с наибольшей скоростью в спиртовом растворе, и за время проведения процесса степень модифицирования не достигает предельного значения. При этом для водно-спиртового и водного растворов предельная степень модифицирования достигается за 30 мин проведения процесса (рис. 1).

Было изучено влияние состава прививочного раствора на адсорбционные свойства и степень набухания полученных сорбентов. Сопоставление величин адсорбции иона натрия сорбентами, полученными из спиртового, водно-спиртового и водного растворов мономера (АК), показало, что величина адсорбции иона натрия не достигает максимально возможного значения ни для одного из сорбентов. Более того, величина адсорбции практически одинакова для всех полученных сорбентов и зависит только от содержания привитой ПАК (рис. 2), так как не все привитые карбоксильные группы полученного сорбента будут доступны для ионного обмена.

Исследование набухания сорбента, полученного из спиртового раствора, показало, что в дистиллированной воде степень набухания сорбента достигает почти

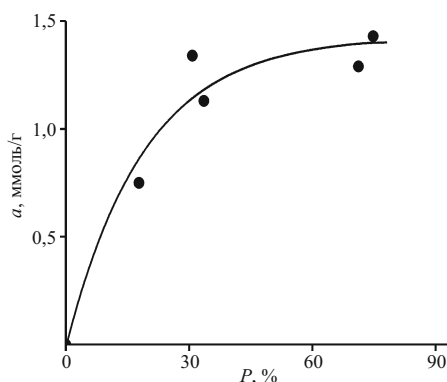


Рис. 3. Зависимость адсорбции иона марганца (II) от степени модифицирования.

150 % при степени модифицирования 270 %. При этом первоначальная гранулированная структура полимера претерпевает значительные изменения и теряет свою первоначальную структуру, что недопустимо для использования сорбента в хроматографической колонке.

Таким образом, оптимальным для получения сорбента для хроматографической колонки генератора ^{99m}Tc является водный раствор мономера. В дальнейших исследованиях прививочная полимеризация проводилась из водного раствора АК в течение 1 ч.

Сорбционные характеристики сорбента

Карбоксильные группы сорбента обеспечивают высокую эффективность адсорбции ионов переходных металлов, таких как ионы марганца (II), за счет одновременного образования ионной связи и координационной связи по донорно-акцепторному механизму. Такой механизм сорбции позволит уменьшить вплоть до полного предотвращения вынос посторонних ионов в элюат из колонки генератора ^{99m}Tc .

Количественно способность полученного сорбента к ионной адсорбции оценивали по величине ионной адсорбции (a , ммоль/г), равной количеству молей ионов, адсорбированных на 1 г ионита.

Была изучена адсорбция ионов марганца (II) сорбентом в зависимости от содержания привитой ПАК (рис. 3). Установлено, что с увеличением содержания привитой ПАК величина адсорбции ионов марганца (II) для сорбента в Na-форме монотонно растет, приближаясь к максимальному значению при содержании привитой ПАК ~ 35 %, и составляет ~ 1,3 ммоль/г. Таким образом, катионообменный сорбент для колонки генератора ^{99m}Tc целесообразно получать с содержанием привитой ПАК до 40 %.

Содержание ионов марганца (II) в элюате из колонки генератора ^{99m}Tc не должно превышать $1,0 \text{ мг/м}^3$ [3]. Использование полученного сорбента на основе порошка ПЭ с привитой ПАК обеспечивает надлежащее качество элюата из хроматографической колонки генератора ^{99m}Tc за счет эффективной сорбции ионов марганца (II). Более того, использование сорбента в Na-форме позволяет поддерживать pH элюата, близкой к нейтральной. Проведено испытание полученного катионообменного сорбента в качестве защитного слоя в хроматографической колонке генератора с максимальной выпускаемой активностью (19 ГБк) и периодом предкалибровки 2 суток. Хроматографическая колонка генератора была упакована 3 слоями (в направлении элюирования): силикагель, модифицированный оксидом марганца (IV), — $0,55 \text{ г}$, дисперсность $0,14 - 0,25 \text{ мм}$; оксид алюминия — $0,67 \text{ г}$, дисперсность — $0,063 - 0,2 \text{ мм}$; полученный сорбент — $0,5 \text{ г}$, дисперсность $0,05 - 0,1 \text{ мм}$. Величина pH раствора ^{99}Mo для адсорбции 2 – 3. Обобщенные результаты анализов элюата по активности ^{99m}Tc , выходу ^{99m}Tc и выносу ионов марганца (II) в сопоставлении с литературными данными [1] приведены в таблице.

Из данных таблицы видно, что содержание ионов марганца в элюате не превышало $0,05 \text{ мг/м}^3$, а выход ^{99m}Tc составлял 95 % от теоретического на первые сутки элюирования и 82 % от теоретического на двенадцатые сутки. Кроме того, использование сорбента в Na-форме позволило поддерживать pH среды элюата близкой к нейтральной ($6,3 \pm 0,2$).

В заключение отметим, что применение предложенного сорбента в качестве защитного слоя в хроматографической колонке генератора ^{99m}Tc позволяет обеспечить высокое качество элюата, стабильный выход пертехнетат иона, а также значительно упростить технологию производства пертехнетата натрия.

Работа выполнена в рамках государственного контракта № 01.164.12.НВ13, финансируемого Роснаукой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент РФ 2153357(2000).
2. А.с. СССР 536665 (1987), *Бюл. изобрет.*, № 27.
3. ФСП 42–0018269402. Натрия пертехнетат, ^{99m}Tc из генератора.
4. А. К. Пикаев, *Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты*, Наука, Москва (1987).
5. Р. А. Замыслов, Н. К. Китаева, Б. С. Карпо, *Высокомолек. соед.*, **37**(1), 39 – 43 (1995).

Поступила 07.12.09

PREPARING CATION-EXCHANGE SORBENT FOR CHROMATOGRAPHIC COLUMN OF ^{99m}Tc GENERATOR

N. S. Il'icheva, N. K. Kitaeva*, and V. R. Duflo

Karpov Institute of Physical Chemistry (Obninsk Division), Obninsk, Russia

* e-mail: kitaeva n@mail.ru

A new cation exchange sorbent based on polyethylene powder modified by polyacrylic acid was prepared for technetium-99m generator column. The dependence of the kinetics of polyethylene modification on the structure of grafting solution was studied. The adsorption of manganese ions by the obtained sorbent has been studied. The new sorbent was tested in technetium-99m generator column with the maximum output activity. It is expedient to use the sorbent in a technetium-99m generator column in order to improve the quality of effluent, increase the stability of the yield of pertechnetate ions, and maintain the eluate medium in a condition close to neutral.

Key words: Technetium-99m generator, ionic adsorption, polyethylene, polyacrylic acid, modification, radiation-initiated graft polymerization