

KFK-62

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

MAI 1961

KFK 62

INSTITUT FÜR RADIOCHEMIE

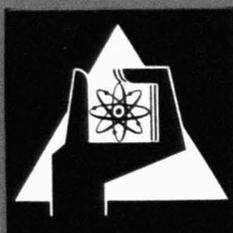
DIE HERSTELLUNG VON TRÄGERFREIEM PHOSPHOR-32

DIETRICH GEITHOFF

19. SEP. 1961

**KERNREAKTOR**

Bau- und Betriebs-Gesellschaft m. b. H.  
Verwaltung der Zentraibücherei



**KERNREAKTOR**

**BAU- UND BETRIEBS-GESELLSCHAFT M. B. H.**

**KARLSRUHE**

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Mai 1961

KFK 62

Institut für Radiochemie

Die Herstellung von trägerfreiem Phosphor-32

Dietrich Geithoff

**KERNREAKTOR**  
Bau- und Betriebs-Gesellschaft m. b. H.  
Verwaltung der Zentralbücherei

Kernreaktor Bau- und Betriebs-Gesellschaft m. b. H.  
Karlsruhe

## INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
Einführung	1
Bildung von $P^{32}$ im Reaktor	
A) $n, \gamma$ -Reaktion	1
B) $n, p$ -Reaktion	2
Kernreaktion $S^{32}(n, p)P^{32}$	3
Herstellungsverfahren für $P^{32}$	
a) Extraktion Flüssig-Flüssig	4
b) Extraktion Flüssig-Fest	5
c) Destillation	6
Auswahl des Herstellungsverfahrens für das Kernforschungszentrum Karlsruhe	7
1. Herstellung bzw. Reinigung des Bestrahlungsmaterials	8
2. Neutronenbestrahlung	8
3. Überführung des bestrahlten Materials	9
4. Destillation	10
5. Desorption des $P^{32}$ von den Gefäßwänden	11
6. Filtration und Eindampfen der Desorptionslösung	12
7. Eichung und Qualitätskontrolle	12
Literatur	13
 Anhang 1 Reinigung des Schwefels	
 Anhang 2 Radiochemische Reinheitskontrolle	
 Bild 1 zwischen Seite 9 und 10	
Bild 2 zwischen Seite 10 und 11	
Bild 3 zwischen Seite 10 und 11	

Einführung:

Das Element Phosphor ist ein Reinelement. Es besteht aus dem stabilen Isotop  $P^{31}$ . Die Existenz folgender radioaktiver Isotope ist nachgewiesen:

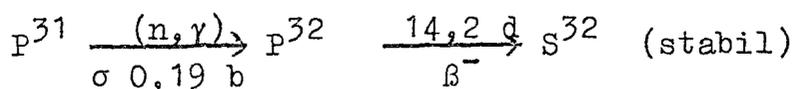
<u>Isotop</u>	<u>Halbwertszeit</u>	<u>Strahlung</u>
$P^{28}$	0,28 sec	$\beta^+$ , $\gamma$
$P^{29}$	4,5 sec	$\beta^+$ , $\gamma$
$P^{30}$	2,6 min	$\beta^+$ , $\gamma$
<hr/>		
$P^{32}$	14,2 d	$\beta^-$ (kein $\gamma$ )
$P^{33}$	25 d	$\beta^-$ (kein $\gamma$ )
$P^{34}$	12,4 sec	$\beta^-$ , $\gamma$

In der Chemie, Medizin und Technik wird hauptsächlich das Isotop  $P^{32}$  verwendet. Es ist das einzige radioaktive Phosphorisotop, das im Reaktor in größeren Aktivitäten erzeugt werden kann.

Bildung von  $P^{32}$  im Reaktor

A.) n, $\gamma$ -Reaktion

Wird natürlicher Phosphor mit thermischen Neutronen bestrahlt, so entsteht durch Neutroneneinfang  $P^{32}$ .



Bei einem Neutronenflux von  $10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$  erreicht man bei Sättigungsbestrahlung eine spezifische Aktivität von 990 mC/g Phosphorelement. Das auf diese Art erzeugte Radioisotop wird ohne chemische Abtrennung meist in Form phosphorgefüllter Polyäthylen-Folie als  $\beta$ -Strahlenquelle in der Medizin angewendet<sup>1)</sup>. Für die Mehrzahl der Anwendungsgebiete ist  $P^{32}$  jedoch in einer höheren spezifischen Aktivität erforderlich, die durch die n, $\gamma$ -Reaktion nicht erreicht werden kann.

B.) n,p-Reaktion

Bei der Bestrahlung von natürlichem Schwefel mit Spaltneutronen wird neben anderen Nukliden Phosphor-32 gebildet. Folgende Kernreaktionen sind bei der Neutronenbestrahlung der vier stabilen Schwefelisotope möglich:

<u>Ausgangskern</u>	<u>Isotopenhäufigkeit</u>	<u>Kernreaktion</u>	<u>Endkern</u>
$S^{32}$	95,0 %	$n, \gamma$	$S^{33}$ stabil
		$n, p$	$P^{32}$
		$n, \alpha$	$Si^{29}$ stabil
$S^{33}$	0,76 %	$n, \gamma$	$S^{34}$ stabil
		$n, p$	$P^{33}$
		$n, \alpha$	$Si^{30}$
$S^{34}$	4,22 %	$n, \gamma$	$S^{35}$
		$n, p$	$P^{34}$
		$n, \alpha$	$Si^{31}$
$S^{36}$	0,014 %	$n, \gamma$	$S^{37}$
		$n, p$	$P^{36}$
		$n, \alpha$	$Si^{33}$

Von den zehn gebildeten Nukliden sind vier ( $S^{33}$ ,  $S^{34}$ ,  $Si^{29}$ ,  $Si^{30}$ ) stabil, drei weitere ( $P^{34}$ ,  $Si^{31}$ ,  $S^{37}$ ) haben so kurze Halbwertszeiten, daß sie nach einem Tage zu mehr als 99 % zerfallen sind. Einige Tage nach Bestrahlungsende enthält bestrahlter Schwefel also nur noch Aktivitäten von  $P^{32}$ ,  $P^{33}$  und  $S^{35}$ . Eine Trennung der Phosphoraktivitäten vom aktiven Schwefel-35 ist chemisch ohne Schwierigkeiten durchführbar und so verbleibt als einzige nicht entfernbare radiochemische Verunreinigung im  $P^{32}$  das Nuklid  $P^{33}$  2)3)4).

### Kernreaktion $S^{32}(n,p)P^{32}$

Die Reaktion  $S^{32}(n,p)P^{32}$  ist eine Schwellenreaktion, deren Energieschwelle für das auslösende Neutron bei  $0,93 \pm 0,1$  MeV liegt<sup>5)6)7)</sup>. Thermische Neutronen sind also nicht in der Lage aus Schwefel  $P^{32}$  zu bilden. Für die Bestrahlung von Schwefel im Reaktor zur Erzeugung von  $P^{32}$  kommen demnach nur die Spaltneutronen in Frage, die noch nicht bis unter die Energieschwelle abgebremst wurden. Dementsprechend ist die Bildungsrate von  $P^{32}$  in einem Reaktor von der Lage der Bestrahlungsprobe in bezug auf die Brennelemente abhängig.

Für den Reaktor BEPO im britischen Forschungszentrum Harwell wird im Isotopenkatalog der Wirkungsquerschnitt für das Gesamtneutronenspektrum mit 10,6 mb angegeben<sup>8)</sup>.

Die Kalkulation für die routinemäßige Herstellung von  $P^{32}$  im amerikanischen Reaktor X-10 (Standort Forschungszentrum Oak-Ridge) enthalten den Wert von 28 mb, allerdings nur für Neutronen mit einer Energie  $> 2,29$  MeV<sup>9)</sup>. Da der thermische sowie der Gesamtneutronenflux für die Isotopenkanäle den amerikanischen Autoren zu dieser Zeit nicht genau bekannt war und außerdem die mit 2,29 MeV angegebene Schwellenenergie für die  $S^{32}(n,p)P^{32}$ -Reaktion nach heutigen Erkenntnissen unrichtig ist, läßt sich der Wirkungsquerschnitt für das Gesamtneutronenspektrum nur abschätzen. Er beträgt in grober Annäherung 3 mb.

Zur besseren Ausnutzung des schnellen Neutronenflusses wurden im Reaktor BEPO die Schwefelproben in als Hohlzylinder ausgebildeten Brennelementen aus Natururan bestrahlt. In wie weit dadurch die  $P^{32}$  Ausbeute vergrößert wurde, ist nicht bekannt.

Die Anregungsfunktion der  $S^{32}(n,p)P^{32}$ -Reaktion ist von verschiedenen Autoren gemessen worden<sup>5)6)7)</sup>. Sie zeigt im Gebiet zwischen 2 und 4 MeV eine ausgesprochene Resonanzstruktur. Der maximale Wirkungsquerschnitt liegt bei etwa 350 mb für Neutronen mit einer Energie zwischen 3,5 und 12 MeV.

## Herstellungsverfahren für $P^{32}$

Alle heute in größerem Maßstab durchgeführten Produktionsverfahren für  $P^{32}$  gehen von neutronenbestrahltem elementarem Schwefel aus. Sie unterscheiden sich jedoch in der Art der Abtrennung des  $P^{32}$  vom Bestrahlungsmaterial und in der Reinigung des Rohproduktes.

Bei der Abtrennung sind drei verschiedene Methoden in Anwendung:

- a) Extraktion Flüssig - Flüssig
- b) Extraktion Flüssig - Fest
- c) Destillation

### a) Extraktion Flüssig - Flüssig

Die erste Herstellung von  $P^{32}$  in Curie-Mengen wurde 1944 in den Clinton-Laboratories (später Forschungszentrum Oak-Ridge) durchgeführt <sup>10)11)</sup>. Dabei wurde der bestrahlte Schwefel über seinen Schmelzpunkt ( $113^{\circ}C$ ) erhitzt und in kochende konzentrierte Salpetersäure (Sdp.  $120^{\circ}C$ ) eingegossen. Das flüssige Zweiphasengemisch hielt man einige Minuten auf  $120^{\circ}C$ , wobei durch die aufsteigenden Gasblasen eine Durchmischung beider Phasen stattfand. Die wäßrige Phase enthielt nach dem Erkalten den größten Teil des  $P^{32}$  als Phosphorsäure und daneben  $S^{35}$  als Schwefelsäure, die durch die Oxydation des aktivierten Schwefels in der konzentrierten Salpetersäure gebildet worden war. An den Extraktionsprozess wurde eine Reinigung angeschlossen, bei der Phosphor-32 an Eisenhydroxyd selektiv adsorbiert, durch Filtration vom  $S^{35}$  getrennt und danach das Eisen durch Extraktion mit Isopropyläther wieder entfernt wurde <sup>11)</sup>.

Die Methode wurde 1947 durch eine Druckextraktion ersetzt <sup>12)</sup>. Dabei konnte die Salpetersäurekonzentration bei gleicher Temperatur ohne bedeutsame Ausbeuteverminderung auf 0,2 molar herabgesetzt werden, was eine Verminderung der Schwefel-Oxydation zur Folge hatte. Die Reinigung erfolgte wieder über eine Eisenhydroxyd-Fällung. Allerdings entfernte man das Eisen durch Kationenaustauscher.

Die Druckextraktion wurde auch in England und Frankreich eingeführt und mit kleinen Modifikationen - in England benutzte man z. B. Lanthanhydroxyd bei der Reinigung als Träger für das  $P^{32}$  - mehrere Jahre erfolgreich betrieben (13)14)15)16)17)). Im Centre d'Études Nucléaires in Saclay ist die Produktion von  $P^{32}$  erst im Jahre 1960 auf ein anderes Verfahren umgestellt worden.

Die Ausbeute der Flüssig-Flüssig-Extraktion mit konzentrierter Salpetersäure liegt laut nachträglichen Schätzungen bei etwa 40 %. In der Druckextraktion konnte sie auf über 70 % gesteigert werden.

b) Extraktion Flüssig - Fest

Ein anderer Weg zur Darstellung von  $P^{32}$  aus bestrahltem Schwefel wurde durch eine 1955 am norwegischen Reaktor in Kjeller durchgeführte Arbeit beschritten (18)). Der Schwefel wurde hier in feinverteilter Form (als Schwefelblüte) bestrahlt und anschließend einer Extraktion mit Wasser bei 100 °C unterworfen, bei der der Schwefel naturgemäß in seinem festen Aggregatzustand verbleibt. Die Extraktion wurde durch ein Netzmittel (2-Octanol), das zudem wasserdampf-flüchtig und damit aus der Extraktionslösung wieder entfernbar war, beschleunigt. Die Extraktion ist nur deshalb durchführbar, weil der feste Schwefel bei 95,5 °C eine Umwandlung seiner rhombischen in eine monokline Form erfährt und die damit verbundene Auflockerung des Kristallgitters eine leichte Diffusion des  $P^{32}$  aus dem Gittergefüge ermöglicht. Man erhält eine Ausbeute von ca. 70 % bei Verwendung von sublimiertem Schwefel. Die wäßrige Phase enthält das  $P^{32}$  als Orthophosphat und weist eine genügend hohe chemische und radiochemische Reinheit auf, so daß sie nach dem Eindampfen sofort verwendbar ist (19)20)21)22)).

Die Verwendung eines Netzmittels wie 2-Octanol, in dem Schwefel in geringem Maße löslich ist, kann dazu führen, daß im Schwefel eingeschlossene Verunreinigungen in die wäßrige Phase gelangen und damit die Reinigung der  $P^{32}$ -Lösung nötig wird.

Im eigenen Laboratorium wurden daher Versuche über die Extraktion von  $P^{32}$  ohne Netzmittel durchgeführt. Zur intensiven Mischung der wäßrigen Schwefelsuspension wurde ein Hochfrequenzmischer eingesetzt, der in der gemischten Flüssigkeit Ultraschalleffekte hervorruft. Dabei wurde eine ca. 75 %-ige Extraktionsausbeute bereits nach 15 Minuten Mischzeit erreicht. Eine Wiederholung der Extraktion führte zu einer ca. 90 %-igen Ausbeute. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in einem gesonderten Bericht niedergelegt.

c) Destillation

Ein Destillationsverfahren für die Herstellung von P-32 wurde 1954 im Radiochemical Centre in Amersham ausgearbeitet <sup>23)</sup>. Besonders gereinigter Schwefel wird in kompakter Form bestrahlt und in einer Quarzapparatur unter Stickstoffatmosphäre bei 500 °C abdestilliert. Zurück bleibt der nicht flüchtige Phosphor-32, der durch Kochen mit verdünnter HCl, der geringe Mengen  $H_2O_2$  beigelegt sind, von der Wand des Dest.-Gefäßes desorbiert wird. Eine Reinigung der Desorptionslösung ist nicht erforderlich. Die chemische Form des isolierten  $P^{32}$  besteht zu > 98 % aus Orthophosphat.

Die Ausbeute des Herstellungsverfahrens beträgt je nach Desorptionszeit 80 - 100 %.

Das Destillationsverfahren wurde 1957 in Oak Ridge und 1960 in Saclay an Stelle der bisher üblichen Extraktionsverfahren eingeführt <sup>24)</sup>.

Auswahl des Herstellungsverfahrens für das  
Kernforschungszentrum Karlsruhe

Für die Herstellung des  $P^{32}$  im Kernforschungszentrum Karlsruhe wurde aufgrund folgender Erwägungen der Destillationsmethode der Vorzug gegeben: Gegenüber der Flüssig-Flüssig-Extraktion bietet die Destillation den Vorteil, daß der bedienungstechnisch schwierige und zeitraubende Reinigungsprozeß der Extraktionslösung fortfällt. Die Aufarbeitungszeit für eine Charge kann so von vier auf einen Tag verkürzt werden. Die größere Produktionskapazität der Extraktionsmethode, in einer Charge können mehrere Kilo bestrahlten Schwefels bearbeitet werden, wird durch eine höhere spezifische Aktivität des heute verarbeiteten Schwefels ausgeglichen. In Oak Ridge wurde bei der Umstellung des  $P^{32}$ -Aufbereitungsverfahrens die spezifische Aktivität des bestrahlten Schwefels um den Faktor  $10^3$  bis  $2 \times 10^3$  erhöht.

Als Vorteil gegenüber der Flüssig-Fest-Extraktion ist bei der Destillation die um 30% gesteigerte Ausbeute zu werten. Außerdem muß für die Extraktionsmethode der Schwefel pulverförmig bestrahlt werden, wodurch ein größeres Volumen für die gleiche Schwefelmenge im Reaktor benötigt wird. Weiter darf die Temperatur des pulverförmigen Bestrahlungsmaterials den Schmelzpunkt des Schwefels ( $113^\circ\text{C}$ ) nicht überschreiten, was bei den hohen  $\gamma$ -Intensitäten im Reaktor nicht immer gewährleistet ist.

Das Destillationsverfahren weist folgende Arbeitsstufen auf:

1. Herstellung bzw. Reinigung des Bestrahlungsmaterials
2. Neutronenbestrahlung
3. Überführung des bestrahlten Materials in das Dest.-gefäß
4. Destillation
5. Desorption des  $P^{32}$  von den Gefäßwänden
6. Filtration und Eindampfen der Desorptionslösung
7. Eichung und Qualitätskontrolle

## 1. Herstellung bzw. Reinigung des Bestrahlungsmaterials

Siehe Anhang 1

## 2. Neutronenbestrahlung

Die von uns konstruierte Destillationsapparatur kann in einer Charge maximal etwa 150 g Schwefel verarbeiten. Eine sinnvolle Ausnützung der Apparatur ist daher nur bei der Verarbeitung von Schwefel hoher spezifischer Aktivität möglich. Die Forderung für die  $P^{32}$ -Ausbeute einer Charge lag bei 0,5 - 1 Curie. Da im TR 2 in Karlsruhe z. Zt. noch keine Routinebestrahlungen durchgeführt werden können, wurden drei auswärtige Reaktoren für die Neutronenbestrahlung in Erwägung gezogen:

- a) der britische Reaktor BEPO in Harwell
- b) der französische Reaktor El-2 in Saclay
- c) der deutsche Reaktor FRM in München

Zu a) Für den Reaktor BEPO wird im Isotopenkatalog Harwell bei einer Woche Bestrahlungsdauer eine spezifische Aktivität von  $1,43 \text{ mC } P^{32}/\text{gS}$  bei einem Neutronenflux von  $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$  angegeben <sup>8)</sup>. Da bei längeren Bestrahlungszeiten wesentlich höhere Kosten entstehen würden, konnte die geforderte  $P^{32}$ -Aktivität pro Charge mit im BEPO bestrahltem Schwefel nicht erreicht werden. Der britische Reaktor schied also für die  $P^{32}$ -Herstellung aus.

Zu b) Vom französischen Reaktor El-2 lagen keine Angaben über den schnellen Neutronenflux bzw. über die erreichbare spezifische Aktivität für bestrahlten Schwefel vor. Es wurde daher eine Schwefelprobe eine Woche lang in El-2 bei maximalem Flux ( $2,35 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ ) bestrahlt und die  $P^{32}$ -Aktivität gemessen. Um Fehler durch ungenaue Fluxangaben zu vermeiden, wurde zusammen mit der Schwefelprobe eine 0,7 mg-Kobaltsonde bestrahlt. Die Messung der Kobaltsonde ergab eine gute Übereinstimmung (gemessen  $37,5 \pm 1 \text{ } \mu\text{C}$ , errechnet  $37,8 \text{ } \mu\text{C}$ ) mit dem angegebenen Flux.

Die spezifische Aktivität des bestrahlten Schwefels betrug nur  $354 \mu\text{C P}^{32}/\text{gS}$  was einem durchschnittlichen Reaktionsquerschnitt von  $1,25 \text{ mb}$  entspricht. Im El-2 bestrahlter Schwefel ist also für eine wirtschaftliche  $\text{P}^{32}$ -Produktion völlig ungeeignet.

Zu c) Der Deutsche Forschungsreaktor FRM wird im Gegensatz zu den Isotopenproduktions-Reaktoren BEPO und El-2 diskontinuierlich betrieben, d.h. er wird jeden Tag abgestellt. Die wöchentliche Betriebszeit sinkt damit gegenüber dem BEPO und El-2 auf etwa ein Drittel ab. Sie beträgt durchschnittlich 50 bis 60 Stunden. Der Anteil schneller Neutronen am Gesamtneutronenflux ist jedoch so hoch, daß eine Routinebestrahlung im FRM trotz der kurzen Bestrahlungszeiten Erfolg versprach. Nach Schilling <sup>25)</sup> beträgt der Flux schneller Neutronen mit Energien  $> 3,5 \text{ MeV}$  im Reaktorkern bei  $1 \text{ MW}$  Reaktorleistung  $2 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ . Die Resonanzstruktur der Anregungsfunktion für den  $\text{S}^{32}(\text{n,p}) \text{P}^{32}$ -Prozess läßt nur eine grobe Schätzung für den durchschnittlichen Wirkungsquerschnitt im Gebiet über  $3,5 \text{ MeV}$  zu. Danach müßte der Wirkungsquerschnitt im Durchschnitt ca.  $200 \text{ mb}$  sein. Aus diesen Daten ergibt sich eine Sättigungsaktivität von etwa  $200 \text{ mC P}^{32}/\text{gS}$ . Wegen der langen Abschaltzeit des Reaktors während der Wochenenden (ca. 60 Stunden) empfiehlt es sich, die Schwefelproben nur eine Woche zu bestrahlen. In diesem Zeitraum verändert der Bestrahlungsrythmus die mit einer kontinuierlichen Bestrahlung erzeugbare  $\text{P}^{32}$ -Aktivität nur um  $7 \%$  (siehe Bild 1).

### 3. Überführung des bestrahlten Materials in das Destillationsgefäß

Nach dem Öffnen der Bestrahlungskapseln liegt das Bestrahlungsmaterial als geschmolzener Block in der Kapsel vor. Die Oberfläche zeigt meist ein anderes Aussehen als beim Einfüllen, was darauf hinweist, daß der Schwefel während der Bestrahlung nicht im festen Aggregatzustand geblieben ist. Der Schwefel wird in der Kapsel

mit Hilfe eines Elektrobrenners geschmolzen und in das Dest.-Gefäß gegossen. Bei dieser Operation ist die Gefahr eines Brandes gegeben, wenn bei ungleichmäßigem Erhitzen der Aluminium-Dose flüssiger Schwefel in den Brenner tropft. Verhindern kann man diese Brandgefahr, die besonders bei hochgefüllten Dosen gegeben ist, indem man die umgekehrte Alu-Dose über dem Dest.-Gefäß Ausschmilzt, so daß der Schwefel direkt in das Gefäß hereinfließt.

#### 4. Destillation

##### a.) Destillationsapparatur

Die Destillationsapparatur einschließlich Vakuum- und Heizsystem ist in Bild 2 wiedergegeben. Sie besteht aus einem zylinderförmigen Destillationsgefäß aus Quarz, das über einen Planschliff an den Kopf eines absteigenden Kühlers angeschlossen ist (siehe Bild 3). Zum Einbringen des Destillationsgutes wird das Planschliffpaar am Kühlerkopf gelöst und das Destillationsgefäß nach der Seite ausgeschwenkt. Der Kühler mündet in eine ebenfalls zylinderförmige Vorlage, die am unteren Ende über einen Auslaß entleert werden kann. Während der Destillation ist der Auslaß durch eine Schliffhülle verschlossen. An der Vorlage befindet sich ein Ansatz für den Anschluß der Vakuumpumpe. Vorlage und Kühler sind miteinander fest verbunden. Zur Siedepunkterniedrigung des Schwefels wird im Destillationsgefäß ein Unterdruck erzeugt, der gleichzeitig eine Abdichtung des Planschliffes bewirkt. Ein mit Watte gefüllter Filterturm schützt die Vakuumpumpe vor Kontamination durch sublimierten Schwefel. Ein weiterer Filterturm, der mit Natronkalk gefüllt ist, soll verhindern, daß Schwefeldioxyd bzw. Schwefelsäure in die Pumpe gelangen. Das Heizsystem der Dest.-Apparatur besteht aus vier voneinander unabhängigen Heizelementen. Unterhalb des Destillationsgefäßes ist ein Hofmann-Elektrobrenner (Leistung 500 Watt) angebracht, der die Wärme für die Verdampfung des Destilliergutes liefert. Ein Oberflächenstrahler (Leistung 150 Watt) über dem Kühlerkopf

# Sättigungsaktivität von $P^{32}$ bei Bestrahlung von Schwefel im FRM

I. 55 h Dauerbestr. am Anfang der Woche

II. 5 Bestrahlungen zu je 11h

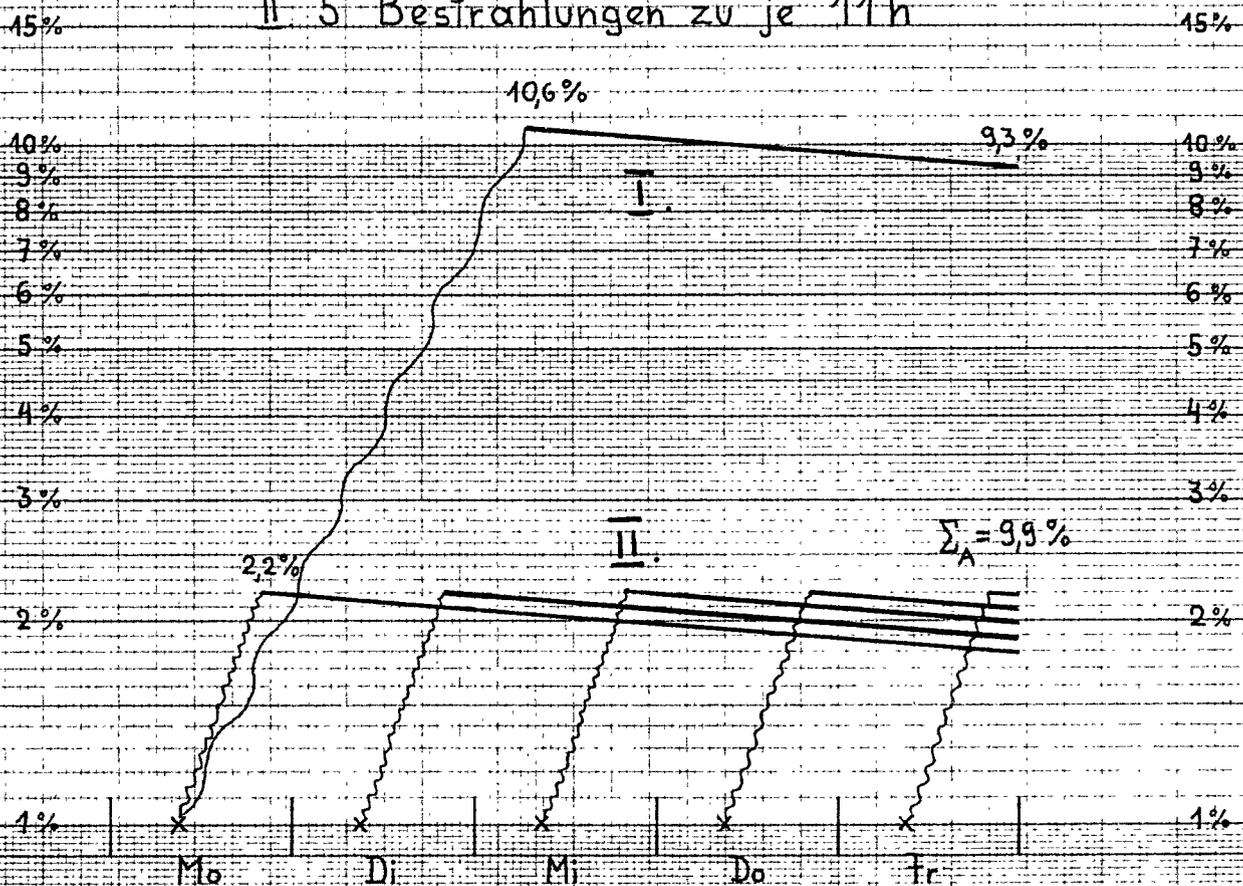
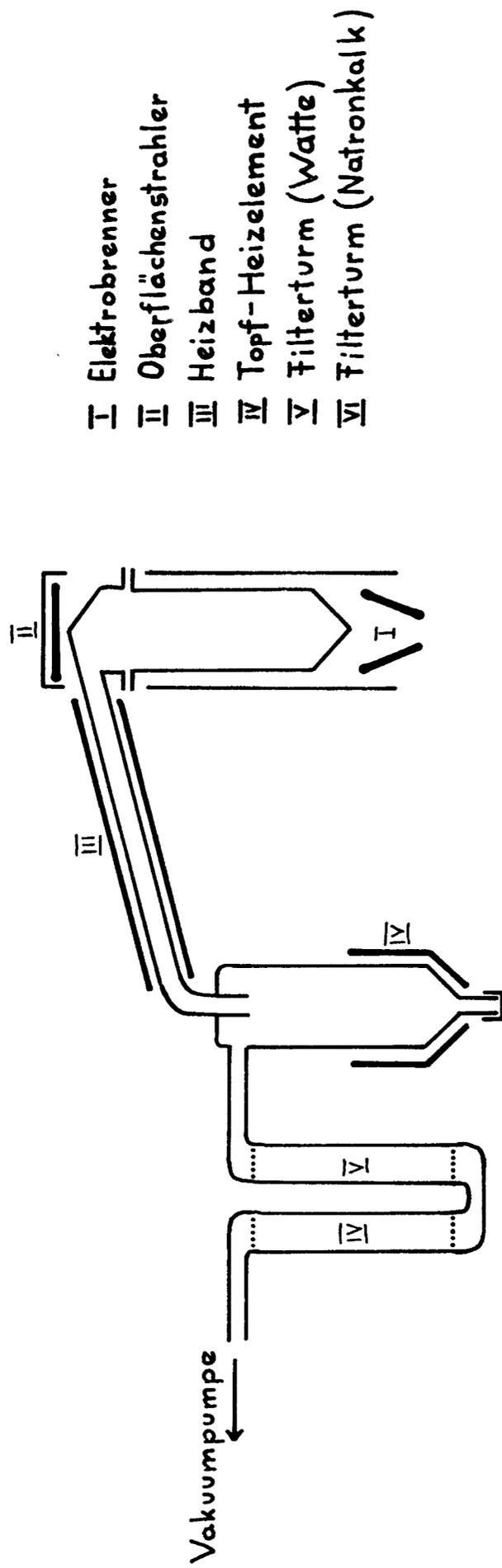


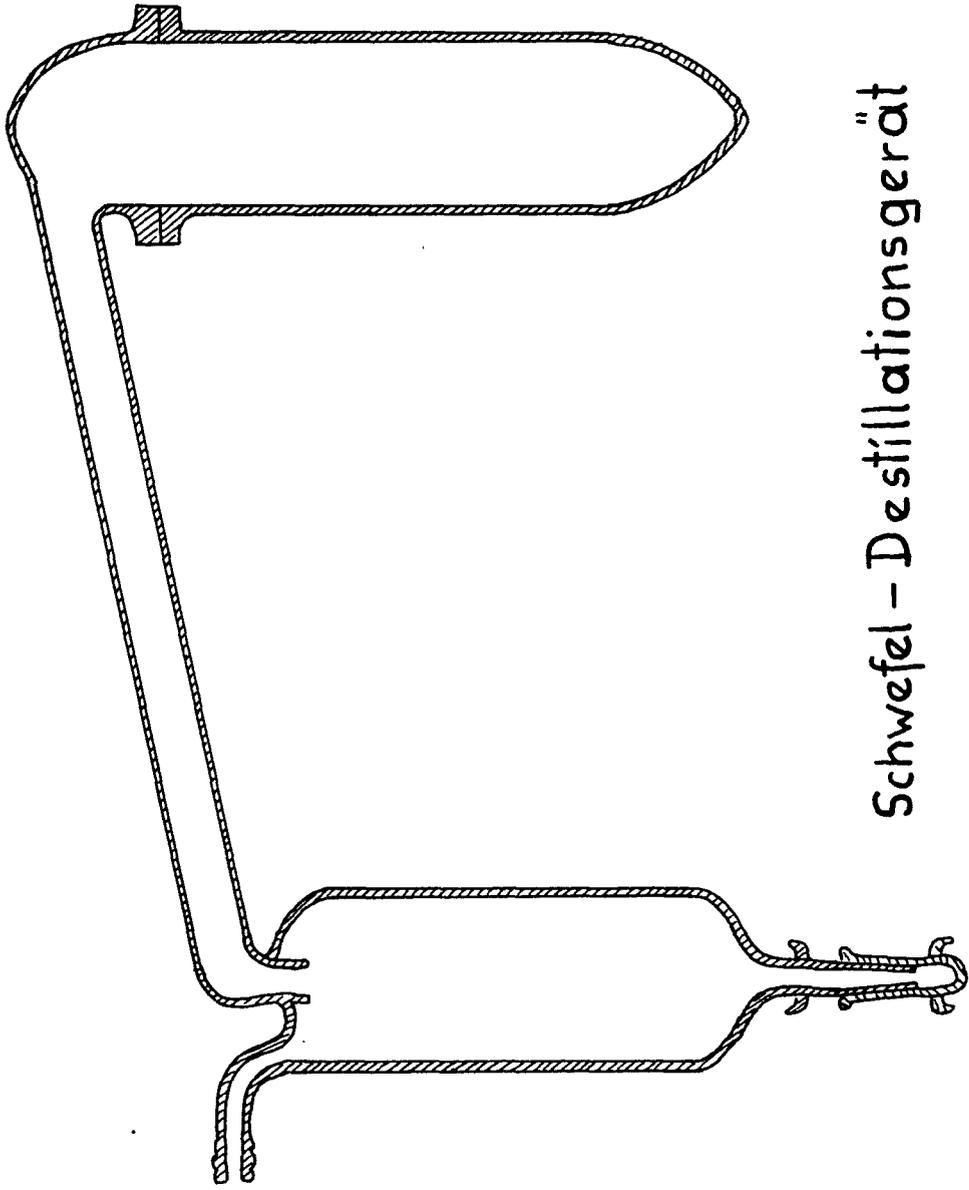
Bild 1



- I Elektrobrenner
- II Oberflächenstrahler
- III Heizband
- IV Topf-Heizelement
- V Filterturm (Watte)
- VI Filterturm (Natronkalk)

P<sup>32</sup> - Herstellungsapparatur

Bild 2



Schwefel - Destillationsgerät

Bild 3

Maßstab 1:3

verhindert eine Kondensation vor dem Eintritt in den Kühler. Da die Kühlkapazität des absteigenden Kühlers selbst bei Luftkühlung zu groß ist, um den dest. Schwefel flüssig zu halten, ist der Kühler bis zum Eintritt in die Vorlage mit einem regelbaren Heizband (Leistung etwa 70 Watt) umwickelt. Zur Entleerung der Vorlage wird ein topfförmiges Heizelement von unten über den Vorlagezylinder geschoben, so daß der Schwefel geschmolzen und durch den unteren Auslaß abgezogen werden kann.

#### b.) Destillation

Mit einer Vakuumpumpenpumpe wird im Destillationssystem ein Unterdruck von 5 mm Hg erzeugt und danach werden Elektrobrenner, Oberflächenstrahler und Heizband zugleich eingeschaltet. Nach 30 - 40 min destilliert der Schwefel über. Das Überdestillieren dauert etwa 20 min. Erhitzen muß man das Dest.-Gefäß jedoch insgesamt 90 - 120 min, um den Schwefel quantitativ zu entfernen. Das Dest.-System wird bei Unterdruck erkalten gelassen, da vorzeitiges Einströmen von Luft den noch flüssigen Schwefel entflammen kann.

#### 5. Desorption des $P^{32}$ von den Gefäßwänden

Nach der Destillation befindet sich der trägerfreie Phosphor-32 an den Wänden des Dest.-Gefäßes von wo er durch Spülen mit Wasser bzw. verdünnten Säuren nicht entfernbar ist. Durch längeres Kochen mit verdünnter Säure wird der  $P^{32}$  jedoch desorbiert und gelangt als Phosphat in die wässrige Lösung. Bei der Routineherstellung werden 60 ml 0,005 n HCl mit einigen Tropfen verdünnter  $H_2O_2$ -Lösung im Dest. -Gefäß drei bis vier Stunden unter Rückfluß gekocht. Der Zusatz von  $H_2O_2$  zur Desorptionslösung soll die Oxydation von Spuren organischer Rückstände bewirken und dazu beitragen, den gebildeten Phosphor-32 in die Form des Orthophosphates zu bringen. Je nach Desorptionszeit werden 90-100 % des  $P^{32}$  in die Lösung übergeführt. Ein Zusatz selbst geringer Mengen von Trägerphosphat ist bei dieser Art von Aufarbeitung nicht notwendig, so daß man ein trägerfreies Endprodukt erhält.

## 6. Filtration und Eindampfen der Desorptionslösung

Die spezifische Aktivität der Desorptionslösung ist dadurch begrenzt, daß bei der Desorption die verdünnte Salzsäure die Gefäßwände, welche bei der Destillation in Kontakt mit undestilliertem Schwefel waren, benetzen muß. Flüssigkeitsmengen unter 60 ml erzielen nach der Destillation von 100 g Schwefel nur unbefriedigende Ausbeuten. Die ursprüngliche Desorptionslösung wird daher zur Erhöhung der spezifischen Aktivität auf etwa die Hälfte eingeengt. Mit Hilfe einer Hohlsonde aus Glas wird die Lösung aus dem Destillationsgefäß herausgesaugt und dabei durch eine Glasfritte (Porengröße G 2) geschickt, um evtl. abgeriebene Quarzkörnchen zu entfernen. Das Eindampfen erfolgt in einem Spitzkolben mit vertikalem Wasserkühler.

Die Aufarbeitung ist mit dem Eindampfen der  $P^{32}$ -Lösung beendet. Die fertige Lösung wird in eine Polyäthylenflasche abgefüllt und für die Verteilung bereitgestellt.

## 7. Eichung und Qualitätskontrolle

Nach der Konzentrierung werden der  $P^{32}$ -Lösung Proben zur Eichung und Qualitätskontrolle entnommen. Die Eichung erfolgt über einen  $Sr^{90}$ -Standard in einer Ionisationskammer. Die Qualitätskontrolle wird von der analytischen Abteilung des Instituts für Radiochemie durchgeführt (siehe Anhang 2).

Dem Institutsdirektor, Herrn Prof. Dr. W. Seelmann-Eggebert bin ich für die stetige Förderung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Herrn Dr. W. Marth, der die Bestrahlungen am Reaktor FRM durchführte und Herrn Michel, der mich bei der Ausführung der Versuche unterstützte, danke ich für ihre Hilfe.

Literatur

- 1) Radioactive Sources  
Catalogue issued by the Radiochemical Centre Amersham  
(1959)
- 2) An Approach to the Production of Phosphorous-33 in Milli-  
curie Quantities  
E.G.T. Westermark, I.G.A. Fogelstrom-Fineman and S.R.  
Forberg, International Conference on Radioisotopes in  
Scientific Research Paris (1957), Bericht: RIC/12
- 3) Production of P-33 with Thermal Neutrons  
E.G.T. Westermark  
Phys. Rev. 88, 573 (1952)
- 4) Production of Phosphorous-33 by Neutron Irradiation in  
Sulphur  
I.G.A. Fogelstrom und E.G.T. Westermark  
Nucleonics 14 Nr. 2 62-5 (1956)
- 5) Die Reaktionsquerschnitte von  $S(n, \alpha) Si$  und  $S(n, p) P$   
für Neutronenenergien von 2,2 bis 4,0 MeV  
T. Hürlimann und P. Huber,  
Helv. Phys. Acta Vol. 28 (1955) S. 33-48
- 6) Cross Sections for the  $S^{32}(n, p) P^{32}$  and the  $S^{34}(n, \alpha) Si^{31}$   
Reactions  
L. Allen, Jr., W.A. Biggers, R.J. Prestwood, and R.K. Smith  
Phys. Rev., Vol. 107, No. 5 (1957) S. 1363 - 1366
- 7) Über die Energieabhängigkeit der Prozesse  $S^{32}(n, p) P^{32}$   
und  $P^{31}(n, p) Si^{31}$   
E. Lüscher, R. Ricamo, P. Scherrer, W. Zünti  
Helv. Phys. Acta, Bd. 23, S. 561-6 (1950) Supl. III

- 8) Radioactive Materials and Stable Isotopes  
Catalogue No. 4, Isotope Division, Harwell, Berks.  
(1957)
- 9) P<sup>32</sup> Production in the X-Reactor  
A.D. Rossin, C.J. Billerbeck, W.S. Delicate, A.W. Wendling  
KT-183 (1954)
- 10) Separation of Carrier-Free P<sup>32</sup> From Sulfur  
W.E. Cohn, MDDC 518 (1946)
- 11) Preparation of Carrier-Free Radioactive Phosphorus  
W.E. Cohn  
US-Patent 2653.076 Sept. 22 (1953)  
Isotope Branch Circular Nr. C-1 US AEC (1947)
- 12) Separation of Phosphorus<sup>32</sup> From Sulfur<sup>32</sup>  
J.N. Butler, W.Y. Gissel  
AECD-2850 (1947)
- 13) The Production of P-32 from Pile-Irradiated Sulfur  
A.W. Kenny, W.T. Spragg  
AERE C/R-485 (1950)
- 14) Preparation of Carrier-Free P<sup>32</sup> from Pile-irradiated  
Sulfur. Part I. Adsorption of P<sup>32</sup> on Ferric Hydroxide  
and Dialysed Iron.  
A.W. Kenny, W.T. Spragg  
J. Chem. Soc., London, (1949) Suppl. 2, S. 326-30
- 15) A Rocking Autoclave for the Extraction of Phosphorus-32  
from Pile-Irradiated Sulphur at the Curie Level of Acti-  
vity  
W.J. Arrol  
AERE I/R 822 (1951)
- 16) The Production of Phosphorus-32 from Pile-Irradiated  
Sulphur  
W.J. Arrol, F. Hudswell  
AERE I/R 1033 (1952)

- 17) The Extraction of P-32 from Pile-Irradiated Sulphur  
at the Curie Level of Activity  
W.J. Arrol  
AERE I/R-748 (1951)
- 18) A New Method for Extraction of Radioactive Phosphorus-32  
K. Samsahl and K. Taugböhl  
JENER-35 (1955)
- 19) Production of radioactive Phosphorus-32 from Pile-Irra-  
diated Sulphur  
K. Samsahl  
JENER-41 (1956)
- 20) On the Chemical States of Radioactive Phosphorus-32  
Extracted into Water from Pile-Irradiated Sulphur.  
J.B. Dahl  
JENER-40 (1956)
- 21) Das JENER-Verfahren zur Herstellung von trägerfreiem  
Phosphor-32 aus neutronenbestrahltem Schwefel  
K. Samsahl  
Atompraxis 4. Jahrgang Heft 1 (1958) S. 15-17
- 22) Verfahren zur Herstellung von radioaktivem Phosphor  
Deutsches Bundespatent Auslegeschrift 1 041 482 (1956)  
K. Samsahl und K. Taugböhl
- 23) Improvements in or relating to Production of Radioactive  
Phosphorus  
C.C. Evans und J. Stevenson  
British Patent Specification No. 765,489
- 24) Radioisotope Production                      Phosphorus-32  
Isotopes Division Annual Report for 1957  
ORNL-2492
- 25) Bestrahlungen am Forschungsreaktor München  
W. Schilling  
Kerntechnik 1, Heft 2 (1959) S. 54-60

# A n h a n g 1

## Reinigung des Schwefels

(Dr. P. Wolf)

Schwefelblüten (Merck 7983) wurden 3 Stunden mit 2 n Salzsäure gekocht. Jeweils nach 1 Stunde wurde die Salzsäure abdekantiert und erneuert. Der Schwefel wurde dann abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Die im Schwefel enthaltenen Schwermetalle (z.B. Fe, 2 ppm) wurden so stark verringert. Da es sich bei dieser Schwefelsorte offenbar um Petroschwefel handelt, konnten einige ppm hochsiedende Kohlenwasserstoffe nachgewiesen werden, die auf folgende Weise abgereichert wurden:

500 g des mit HCl gekochten Schwefel werden nach dem Trocknen mit 60 ml konz. Schwefelsäure in einem Zweihalskolben bis über den Schmelzpunkt erhitzt und gerührt. Bei 150 °C werden im Abstand von 15 Minuten über eine Zeitdauer von 6 Stunden 0,5 ml konz. HNO<sub>3</sub> zugegeben. Nach Abkühlen des Schwefel-Säuregemisches wurde die Säure abgegossen und der Schwefel mehrmals mit dest. Wasser gespült. Da etwas Säure im Schwefel zurückbleibt, wurde der Schwefel des öfteren umgeschmolzen und mit dest. Wasser gespült.

Auch mit diesem Verfahren liessen sich die Kohlenwasserstoffe, die bei der Destillation des Schwefels einen Kohlerückstand hinterlassen, nicht völlig beseitigen.

Eine Abreicherung um etwa den Faktor 1000 gelang jedoch mittels einer zweitägigen Soxhlet-Extraktion des Schwefels mit Tetrachlorkohlenstoff. Während dieser Extraktionszeit werden 75 % der Ausgangsmenge des Schwefels herausgelöst. Der Schwefel kristallisiert zum Teil aus dem CCl<sub>4</sub> aus und wird nochmals extrahiert. Der beim Destillieren des CCl<sub>4</sub> zur Rückgewinnung dieses Lösungsmittels anfallende Schwefel ist stark verunreinigt und wird verworfen.

### Analyse des Schwefels:

Schwermetalle	weniger als 0,2 µg/g
Alkalien, Erdalkalien	weniger als 1 µg/g
Kohlenwasserstoffe	weniger als 1 µg/g
Cl <sup>-</sup>	weniger als 1 µg/g

## A n h a n g 2

### Radiochemische Reinheitskontrolle

(Dipl.-Chem. H. Schroeder)

Die Kontrolle der Abwesenheit von  $S^{35}O_4^{=}$  ( $\lll 0,1$  Curie%) wurde auf papierionophoretischem Wege durchgeführt. Die Dauer der Ionophorese betrug bei einer Spannung von 6 V/cm Streifenlänge (Whatman 3 MM-Papier) und  $HNO_3$  (0,25 m) als Elektrolyten 1 Stunde. Bei sämtlichen Routineuntersuchungen konnte kein  $S^{35}O_4^{=}$  festgestellt werden.

Polyphosphate (Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta-, Trimeta- und Tetramtaphosphat) sind zu sehr viel weniger als 1 % in der P-32-Lösung vorhanden. Diese Kontrolle wurde nach der von E. Karl-Kroupa (Anal. Chem. 28, (1956) 109) ausgearbeiteten Vorschrift durchgeführt.

Die radiochemische Reinheitskontrolle bezog sich nicht auf die Bestimmung von P-33.

### Spezifikation der $P^{32}$ -Lösung:

Chemische Form : Orthophosphat in salzsaurer Lösung  
pH : 2 - 3 (ca.  $\frac{n}{100}$  HCl)  
radiochem. Reinheit :  $> 99,9$  % (ausschließlich  $P^{33}$ )  
spez. Aktivität :  $> 1000$  C/g Phosphor  
Feststoffgehalt :  $< 1$  mg/ml  
spez. Akt.d.Lösung : 20-50 mC/ml