

KFK-109

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

Juli 1962

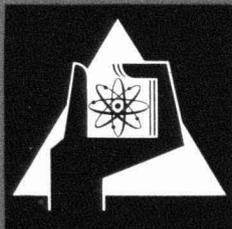
KFK 109

Institut für Radiochemie

Radiochemische Reinheitskontrolle des Jod-131

H. Schroeder

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



KERNREAKTOR

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

KARLSRUHE

## **KERNREAKTOR**

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

### **Radiochemische Reinheitskontrolle des Jod-131**

Von H. Schroeder

Aus dem Institut für Radiochemie (Direktor: Prof. Dr. W. Seelmann-Eggebert) des Kernforschungszentrums Karlsruhe

#### **Einleitung**

Jod-131 wird für diagnostische und therapeutische Zwecke bei Schilddrüsenerkrankungen verwendet. Daher müssen an dieses Produkt hohe radiochemische Reinheitsforderungen gestellt werden (> 99%). Jod-131 wird hauptsächlich nach zwei Verfahren gewonnen:

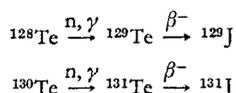
a) Abtrennung des Spaltjods aus Spaltproduktgemischen [1],

b) Neutronenaktivierung des Tellurs und Isolierung des durch  $\beta$ -Zerfall gebildeten radioaktiven Jods [2, 3, 4].

Während das erste Verfahren vornehmlich in Kernbrennstoff-Aufarbeitungsanlagen Anwendung gefunden hat, kann die Herstellung

von Jod-131 aus Tellur unschwer in jedem Isotopenlaboratorium durchgeführt werden.

Bei der Bestrahlung von Tellur mit Neutronen entstehen neben aktiven Tellurisotopen aktive Jodisotope:



Der Aktivitätsbeitrag des  ${}^{129}\text{J}$  ( $t_{1/2} = 1,7 \cdot 10^7 \text{ a}$ ) zur Gesamtaktivität der beiden Isotope ist vernachlässigbar klein ( $5 \mu\mu\text{C}$   ${}^{129}\text{J}/1 \text{ g Te}$  bei  $10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$  und 6 d Bestrahlungszeit gegenüber einigen mC  ${}^{131}\text{J}/1 \text{ g Te}$  bei gleichen Bestrahlungsdaten).

Zur Gewinnung eines aktiven Jodpräparates hoher radiochemischer Reinheit wurde von einem „spezifisch aktivierungstreuen Tellur“<sup>1</sup> ausgegangen. Als günstig wurde gefunden, Tellur in Form feingepulverten Tellurdioxyds zu bestrahlen, da dieses das Abdestillieren des  ${}^{131}\text{J}$  bei Temperaturen um  $700^\circ \text{ C}$  erlaubt (Sublimationspunkt des  $\text{TeO}_2$ :  $733^\circ \text{ C}$ ).

Bei diesem Prozeß besteht allerdings die Gefahr, daß bei unkontrollierten Temperatursteigerungen (über  $720^\circ \text{ C}$ ) Tellur zusammen mit  ${}^{131}\text{J}$  in die Vorlage übergeht. Ebenso kann Selen mit abdestilliert werden, dessen quantitative Abtrennung von Tellur infolge der großen chemischen Verwandtschaft beider Elemente sehr schwierig ist. Bei der Bestrahlung mit Neutronen wird neben anderen das Isotop  ${}^{75}\text{Se}$  ( $t_{1/2} = 120 \text{ d}$ ) gebildet, das eine Kontamination des  ${}^{131}\text{J}$  bewirken kann (Sublimationspunkt des  $\text{SeO}_2$ :  $315^\circ \text{ C}$ ). Die radiochemische Reinheitskontrolle des  ${}^{131}\text{J}$  bezieht sich daher vornehmlich auf diese beiden Elemente bzw. deren radioaktive Isotope. Für jede  $\text{TeO}_2$ -Charge (2 kg) wird ferner wegen der biologischen Gefährlichkeit der  $\alpha$ -Strahler eine Prüfung auf  $\alpha$ -Aktivität durchgeführt.

Die Analysen sollten mit geringem Aufwand schnell durchgeführt werden können. Der direkte Nachweis von Kontaminanten in solch niedrigen Konzentrationen ist neben der starken Jodaktivität meßtechnisch schlecht möglich. Daher muß eine Abtrennung des  ${}^{131}\text{J}$  erfolgen. Die zu untersuchenden Lösungen enthielten  ${}^{131}\text{J}$  als Jodid in reduzierendem Medium in hoher spezifischer Aktivität.

Am geeignetsten erschienen folgende Verfahren:

- Oxydation des Jodids zum elementaren Jod und Abdestillieren,
- Extraktion des elementaren Jods nach Oxydation des Jodids mit organischen Lösungsmitteln (z. B.  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ),
- Trennung des Jodids von Verunreinigungen mittels Papierchromatographie,

wobei den Verfahren (a) und (b) eine  $\gamma$ -spektrometrische Untersuchung der von  ${}^{131}\text{J}$  befreiten Phase (wäßrige Lösung bzw. fester Rückstand) folgt. Die Verwendung eines  $\gamma$ -Spektrometers, das nach Energien geeicht ist und für das die Wirkungsgrade des NaJ(Tl)-Kristalles der zu bestimmenden Elemente bekannt sind, führt rasch zu Angaben über Art und Menge der Verunreinigungen.

<sup>1</sup> Cu, Al < 2 ppm, Si, Pb, Fe < 1 ppm, Mg, Ba, Zn < 0,5 ppm, As, Sb, Bi < 0,1 ppm, P, Cl<sup>-</sup> < 1 ppm.

Die papierchromatographische Trennung sollte mit Hilfe von Vergleichsproben nach Ausmessung der Aktivitätsverteilung auf den Papierstreifen eine Identifizierung der Kontaminanten und durch Verwendung einer geeichten Zähleranordnung die Menge der Verunreinigungen ergeben.

## Experimentelles

### Detektoren

Die Messungen der Aktivitäten wurden mit folgenden Detektoren durchgeführt:

$\alpha$ -Aktivität: ZnS-Kristall mit Photomultiplier,

$\beta$ -Aktivität: GM-Zählrohr in mit Plexiglas ausgekleideter Bleikammer,

$\gamma$ -Aktivität: NaJ(Tl)-Bohrlochkristall mit Photomultiplier,

$\gamma$ -Spektrum: Einkanal-Spektrometer

Die Wirkungsgrade  $W$  (in %) der Zählordnungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Wirkungsgrade  $W$  [%] verschiedener Zählordnungen für  ${}^{131}\text{J}$ , aktives Te,  ${}^{75}\text{Se}$

| Nuklid             | $W$ [%]                  |             |
|--------------------|--------------------------|-------------|
|                    | NaJ(Tl)-Bohrlochkristall | GM-Zählrohr |
| ${}^{131}\text{J}$ | 70                       | 10          |
| aktives Te         | ca. 10                   | 2           |
| ${}^{75}\text{Se}$ | ca. 100                  | 2           |

Der Wirkungsgrad des radioaktiven Te-Isotopengemisches von nur etwa 10% ist für eine Bohrloch-anordnung (fast  $4\pi$ ) sehr niedrig. Dies ist allerdings zu erwarten, da ein beträchtlicher Teil der  $\gamma$ -Quanten infolge starker innerer Konvertierung (große  $e_K/\gamma$ -Verhältnisse) nicht zur Messung gelangt. Die bei der Konvertierung entstehende Röntgenstrahlung wird durch die verwendete Diskriminierung unterdrückt (50 mV Diskriminatoreinstellung).

## Verfahren

### a) Papierchromatographie

Zunächst wurden die  $R_F$ -Werte für Jodid, Tellurit und Selenit unter Verwendung von Tracern ( ${}^{131}\text{J}$ , radioaktives Te-Isotopengemisch und  ${}^{75}\text{Se}$ ) bestimmt (Tabelle 2). Unter Verwendung von Whatman-Nr. 1-Papier wurde mit Aceton-Wasser-Gemisch als Laufmittel aufsteigend chromatographiert (Laufzeit 1 h).

Tabelle 2.  $R_F$ -Werte für  $\text{J}^-$ ,  $\text{TeO}_3^{2-}$  und  $\text{SeO}_3^{2-}$  [Whatman Nr. 1, Laufmittel Aceton-Wasser (95:5), aufsteigend, Laufzeit 1 h]

| Verbindung | $R_F$ |
|------------|-------|
| Jodid      | 0,9   |
| Tellurit   | 0     |
| Selenit    | 0     |

Wegen der geringen Verunreinigungen, die neben Jodid nachgewiesen werden sollten, wurde das Verhalten größerer trägerfreier Mengen  $^{131}\text{J}$  (10 bis 20  $\mu\text{C}$ ) untersucht (Abbildung 1). Dabei zeigte es sich, daß stets 0,2 bis 0,3% der aufgetragenen  $^{131}\text{J}$ -Aktivität am Auftragspunkt der Lösung verbleiben, gleichgültig, ob die aufgetragene Lösung getrocknet wurde oder nicht. Ebenso hatte die Form des Auftrags-, „Punktes“ (Fleck oder Startlinie) keinen Einfluß auf diesen fixierten Anteil.

Der Wirkungsgrad der benutzten Zählordnung (GM-Zählrohr) ist für die  $\beta$ -Strahlung des  $^{131}\text{J}$ , des aktiven Tellurisotopengemisches bzw. des  $^{75}\text{Se}$  sehr unterschiedlich (siehe Tabelle 1). Es ist daher schwierig, geringe Mengen der beiden Elemente auf Grund ihrer Aktivität neben dem am Startpunkt verbleibenden Anteil des  $^{131}\text{J}$  nachzuweisen und quantitativ zu bestimmen. Bei Vorliegen größerer Te- bzw. Se-Aktivitäten ist das Verfahren qualitativ durchaus brauchbar (Abbildung 2).

### b) Destillation

Aus  $^{131}\text{J}$ -Proben (ca. 100  $\mu\text{C}$ ) wurde nach Oxydation zum elementaren Zustand das Jod abdestilliert und die Aktivität des Rückstandes gemessen und  $\gamma$ -spektrometrisch ausgewertet. Die aktive Jodprobe wurde in ein Glasschälchen gegeben, das sich auf einem Steg im Innern eines Glasgefäßes befand (Abbildung 3). Das Glasgefäß war von einem Heizmantel (mit Rückflußkühler) umgeben. Im Gefäß selbst befanden sich einige Milliliter dest. Wassers, das verdampft wurde und als Trägergas für das entweichende gasförmige Jod diente. Die im Schälchen verbleibende Aktivität wurde gemessen und mit Hilfe der  $\gamma$ -Spektrometrie identifiziert. Bei allen Versuchen blieben mehr als 3% des  $^{131}\text{J}$  zurück. Kleine Mengen anderer Nuklide lassen sich daher auf diesem Wege nicht nachweisen.

Jedoch kann dieses Verfahren zur Feststellung von  $\alpha$ -Aktivitäten verwendet werden, da weder  $\beta$ - noch  $\gamma$ -Strahlen bei der Messung der  $\alpha$ -Aktivität mit dem ZnS-Kristall stören. Als Kontaminant könnte der  $\alpha$ -Strahler  $^{210}\text{Po}$  (RaF) auftreten, der aus  $^{209}\text{Bi}$  ( $n, \gamma$ )  $^{210}\text{Bi}$  (RaE)  $\beta^-$   $^{210}\text{Po}$  entsteht.

#### Vorschrift zur Untersuchung auf $\alpha$ -Aktivität:

- 100  $\mu\text{C}$   $^{131}\text{J}$  werden in das Glasschälchen gegeben, das sich im Innern des Glasgefäßes befindet (siehe Abbildung 1). Der Heizmantel enthält Toluol (Kp. 110° C).
- Die aktive Jodlösung wird mit 0,1 ml J-Trägerlösung (100 mg J/ml), 0,1 ml HCl (konzentriert) und 0,1 ml  $\text{NaNO}_2$ -Lösung (10%) versetzt. Anschließend wird die Apparatur mit dem Ableitungsrohr verschlossen und die Spitze des Ableitungsrohres in  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lösung (10%), die sich in einem Becherglas befindet, eingetaucht.
- Die Heizflüssigkeit wird zum Sieden erhitzt. Nach  $1/2$  bis 1 h wird die Apparatur vorsichtig geöffnet, das Schälchen aus der Apparatur entnommen und evtl. noch vorhandene Flüssigkeit unter der Infrarotlampe zur Trockene gebracht.
- Die  $\alpha$ -Aktivität des Schälchens wird mit einem ZnS-Kristall gemessen.

### c) Extraktion

Elementares Jod läßt sich mit organischen Lösungsmitteln, die mit Wasser nicht mischbar sind, z. B.  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , leicht aus wäßrigen Lösungen ausschütteln.

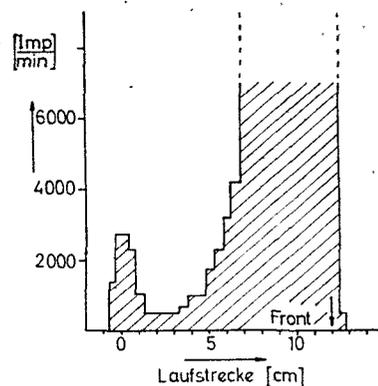


Abbildung 1. Aktivitätsverteilung von  $^{131}\text{J}$  auf Whatman-Nr. 1-Papier (13  $\mu\text{C}$   $^{131}\text{J}$ , Laufmittel Aceton-Wasser [95:5], Laufzeit 1 h)

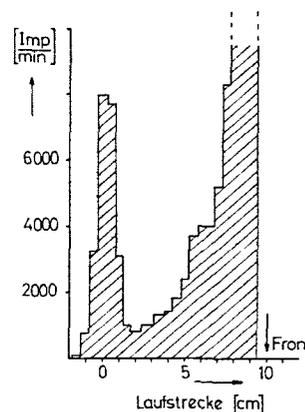


Abbildung 2. Aktivitätsverteilung eines Gemisches von  $^{131}\text{J}$  und aktivem Te auf Whatman-Nr. 1-Papier (12  $\mu\text{C}$   $^{131}\text{J}$ /0,8  $\mu\text{C}$  aktives Te, Laufmittel Aceton-Wasser [95:5], Laufzeit 1 h)

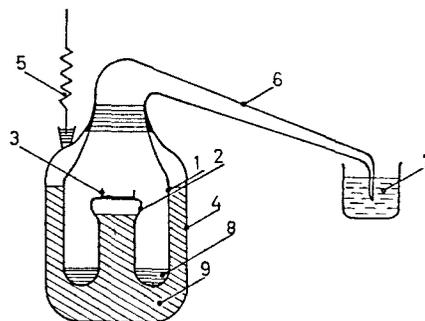


Abbildung 3. Apparatur zum Abdampfen größerer Jodaktivitäten (schematisch); 1 Glasgefäß; 2 Steg für Glasschälchen; 3 Glasschälchen; 4 Heizmantel; 5 Rückflußkühler; 6 Kühler und Abflußrohr; 7 Vorlage; 8 dest. Wasser; 9 Heizflüssigkeit

Durch mehrmaliges Extrahieren kann das Jod zu über 99,9% entfernt werden, so daß in dem wäßrigen Rückstand auch neben der noch vorhandenen  $^{131}\text{J}$ -Aktivität ohne weiteres geringe Fremdaktivitäten nachgewiesen werden können. Die Abbildungen 4a—d zeigen die

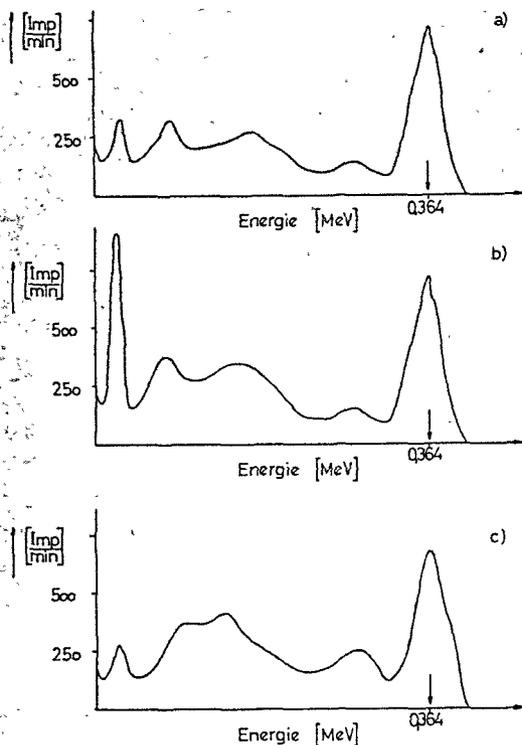


Abbildung 4a.  $\gamma$ -Spektrum des reinen  $^{131}\text{I}$ ; b.  $\gamma$ -Spektrum eines Gemisches aus  $^{131}\text{I}$  und aktivem Te ( $0,1 \mu\text{C } ^{131}\text{I}/0,16 \mu\text{C}$  aktives Te); c.  $\gamma$ -Spektrum eines Gemisches aus  $^{131}\text{I}$  und  $^{75}\text{Se}$  ( $0,1 \mu\text{C } ^{131}\text{I}/0,1 \mu\text{C } ^{75}\text{Se}$ )<sup>1</sup>

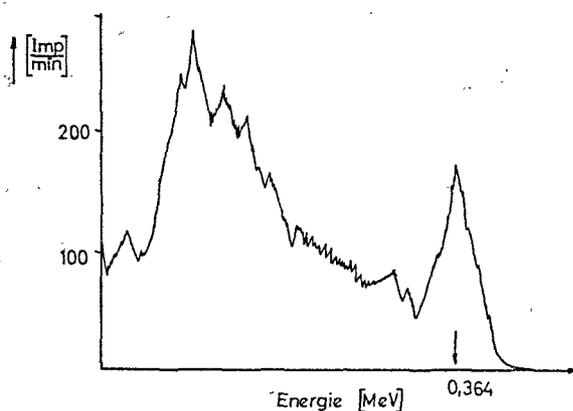


Abbildung 4d.  $\gamma$ -Spektrum des wäßrigen Rückstandes einer untersuchten  $^{131}\text{I}$ -Probe<sup>2</sup>. Impulsbereich 300 ipm

$\gamma$ -Spektren des reinen  $^{131}\text{I}$  (Abbildung 4a), des radioaktiven Tellurs neben  $^{131}\text{I}$  (Abbildung 4b),  $^{75}\text{Se}$  neben  $^{131}\text{I}$  (Abbildung 4c) und des wäßrigen Rückstandes einer fremdaktivitätsfreien  $^{131}\text{I}$ -Probe (Abbildung 4d).

Folgendes Verfahren wurde für die Jodextraktion für geeignet befunden:

<sup>1</sup> Na(Tl)-Kristall,  $1 \cdot 1,5''$ , Impulsbereich 1000 ipm (Abbildung 4d: Impulsbereich 300 ipm), Multiplier: HARSHAW 6 D 4, Einkanalspektrometer.

#### Arbeitsvorschrift:

1.  $100 \mu\text{C } ^{131}\text{I}$  werden in ein Becherglas (50 ml), das 5 mg  $\text{J}^-$ -Träger enthält, pipettiert. Nach Zugabe von 1 mg  $\text{JO}_3^-$ -Träger und  $\text{JO}_4^-$ -Träger werden 5 ml einer alkalischen Natriumhypochlorit-Lösung hinzugefügt und die Lösung 5 min auf 60 bis 70 °C erwärmt.

2. Nach dem Abkühlen bringt man die Lösung in einen Scheidetrichter (100 ml), versetzt mit 10 ml  $\text{CCl}_4$  und reduziert das Perjodat durch Zugabe von 10 bis 20 mg festem Hydroxylamin-Hydrochlorid zum elementaren Jod. Durch kräftiges Schütteln (15 bis 30 sec) überführt man das Jod in die organische Phase. Nach Trennung beider Phasen läßt man die organische Phase, die verworfen wird, ab und wäscht die wäßrige Phase mit 10 ml  $\text{CCl}_4$  nach, die man ebenfalls verwirft.

3. Dann setzt man 5 mg  $\text{J}^-$ -Träger, 1 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (6 n) und 1 ml  $\text{NaNO}_2$ -Lösung (10%) zur wäßrigen Phase zu und extrahiert das Jod nach Zugabe von 10 ml  $\text{CCl}_4$ . Auch hier verwirft man die organische Phase und wäscht mit  $\text{CCl}_4$  nach.

4. Der Verfahrensschritt 3 wird wiederholt.

5. Dann wird das Volumen der wäßrigen Phase bestimmt (Meßzylinder). 1 ml dieser Lösung wird in ein Meßröhrchen gebracht, die Aktivität im Na(Tl)-Bohrlochkristall gemessen und die Gesamtaktivität der wäßrigen Phase berechnet.

Bei bekanntem Wirkungsgrad  $W$  der Zählordnung berechnet sich aus der Gesamtaktivität des wäßrigen Rückstandes der Prozentsatz der nicht ausgeschüttelten Aktivität ( $A$ ) nach folgender Beziehung:

$$A[\%] = \frac{\text{Gesamtaktivitätsrate des wäßrigen Rückstandes} \cdot 100}{\frac{W}{100} [\%] \cdot 2,22 \cdot 10^6 \cdot \text{eingesetzte Aktivität} [\mu\text{C}]}$$

#### Ergebnisse

In Tabelle 3 sind die Analysenergebnisse der zwischen dem 21. November 1960 und 3. März 1961 im Kernforschungszentrum Karlsruhe hergestellten  $^{131}\text{I}$ -Chargen zusammengefaßt.

Tabelle 3. Analysenergebnisse der radiochemischen Reinheitskontrolle verschiedener  $^{131}\text{I}$ -Proben (Ausgangsaktivität = 100%)

| Datum        | nicht extrahierte Aktivität [%] |
|--------------|---------------------------------|
| 21. 11. 1960 | 0,183                           |
| 24. 11. 1960 | 0,1                             |
| 2. 12. 1960  | 0,03                            |
| 9. 12. 1960  | 0,01                            |
| 16. 12. 1960 | 0,04                            |
| 27. 12. 1960 | 0,23                            |
| 6. 2. 1961   | 0,015                           |
| 10. 2. 1961  | 0,31                            |
| 17. 2. 1961  | 0,021                           |
| 24. 2. 1961  | 0,013                           |
| 3. 3. 1961   | 0,038                           |

Von den wäßrigen Rückständen sämtlicher Proben wurden  $\gamma$ -Spektren aufgenommen. Die Auswertung der Spektren ergab in allen Fällen eindeutig, daß im  $^{131}\text{I}$  weniger als 0,01% radioaktives Te und Se vorhanden war, auch in den Fällen, in denen mehr als 0,1% Aktivität im wäßrigen Rückstand gemessen wurde. Diese Aktivität bestand stets aus  $^{131}\text{I}$ , das nicht extrahiert worden war. Nach dem gleichen Verfahren wurden  $^{131}\text{I}$ -Proben aus Saclay/Frankreich und Amersham/England untersucht, bei denen ähnliche Ergebnisse erhalten wurden.

Auch Untersuchungen an Proben, deren  $^{131}\text{J}$ -Aktivität auf etwa 3% der ursprünglichen Aktivität abgefallen war, ergaben eindeutig die Abwesenheit von Kontaminanten. In keiner Probe konnte  $\alpha$ -Aktivität festgestellt werden.

Herrn Prof. Dr. W. Seelmann-Eggebert und Herrn Dr. P. Wolf danke ich für wertvolle Anregungen und Hinweise.

#### Literatur

- [1] Rupp A. E. et al.: ORNL-1047 (1951)
- [2] Airol W. J.: AERE-I/R 777
- [3] Evans C. C. and Stevenson J.: British Patent Specification 763, 865 (1955)
- [4] Gleithoff D. und Schneider V.: Atompraxis 7, 423 (1961)

Anschrift des Verfassers: Dipl.-Chem. Heinrich Schroeder, Institut für Radiochemie des Kernforschungszentrums Karlsruhe, Weberstraße 5

#### Radiochemische Reinheitskontrolle des $^{131}\text{J}$

Für die regelmäßige Überwachung der radiochemischen Reinheit des  $^{131}\text{J}$  wurde eine einfache und empfindliche Methode ausgearbeitet. Nach Abtrennung des Jods aus der zu untersuchenden Lösung erfolgt eine Identifizierung der zurückbleibenden Aktivität. Das ausgearbeitete Verfahren läßt sich für die Untersuchung aller  $^{131}\text{J}$ -Proben anwenden, unabhängig von ihrer Herkunft.

#### Radiochemical purity Control of $^{131}\text{I}$

A simple but sensitive method for regular supervision of the radiochemical purity of  $^{131}\text{I}$  was devised. After the iodine has been separated from the solution to be examined, the remaining activity is identified. This procedure can be used for examining all  $^{131}\text{I}$  samples, regardless of their origin.

#### Contrôle de pureté radiochimique du iode-131

Une méthode simple et sûre a été élaborée pour le contrôle régulier de la pureté radiochimique du iode-131. La séparation du iode-131 de la solution à examiner est suivie d'une identification de l'activité résiduelle. Le procédé mis au point s'applique à l'examen de tous les échantillons d'iode-131, quelque soit leur origine.