

Herstellung und Verwendung des Radionuklides ^{130}Jod

Von

K. E. Duftschmid und H. Sorantin

Aus der Österreichischen Studiengesellschaft für Atomenergie Ges. m. b. H.,
Reaktorzentrum Seibersdorf

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 21. Juni 1966)

1. Einleitung

Anlässlich des 6. Internationalen Symposiums über „Radioaktive Isotope in Klinik und Forschung“ in Badgastein wurde von mehreren Autoren über Arbeiten berichtet, welche die gleichzeitige Verwendung mehrerer Jodisotope in der medizinischen Diagnostik behandeln.

Neben der klassischen Methode zur Untersuchung der Schilddrüsenfunktion durch einmalige Verabreichung von ^{131}Jod erlaubt die gleichzeitige Verabreichung mehrerer Jodisotope zu verschiedenen Zeitpunkten vor der Biopsie dynamische Untersuchungen des Jodstoffwechsels an einer einzigen Gewebsprobe.

Nach diesem Verfahren wurde z. B. von *Rocmans, Dumont und Ermans*¹ die intrathyreoidale Hormonsynthese mittels ^{125}J und ^{131}J studiert. Die längere Zeit vor der Thyreodectomie durchgeführte Markierung mit ^{125}J liefert dabei Aufschlüsse über die Bildung der Jodthyronine, während die kurz vor der Gewebsentnahme erfolgte Markierung mit ^{131}J zur Bestimmung der Jod-Einbaurate in Mono- und Dijodthyronin herangezogen werden kann. In ähnlicher Weise wurden von diesen Autoren auch gleichzeitige Untersuchungen der Jodaufnahme und Jodabgabe mittels ^{125}J - und ^{131}J -Markierung durchgeführt.

Über ein weiteres Anwendungsbeispiel für die gemeinsame Markierung mit ^{125}J und ^{131}J berichtete *Riccabona*², der mittels Doppelmarkierung in vitro-Versuche zur Erfassung des gastrointestinalen Jodtransportes bei Meer-schweinchen durchführte. *Höfer* und *Pfeiffer*³ erweiterten diese Untersuchungen

¹ *P. Rocmans, A. M. Ermans, R. Calay und J. E. Dumont* in: „Radioaktive Isotope in Klinik und Forschung“ **6**, 59 (1965).

² *G. Riccabona*, in „Rad. Isot. in Klinik und Forschung“ **6**, 74 (1965).

³ *R. Höfer und G. Pfeiffer*, in „Rad. Isot. in Klinik und Forschung“ **6**, 48 (1965).

methoden durch Verwendung eines dritten Jodisotopes: ^{132}J . Das Gamma-Spektrum dieses Nuklides ist meßtechnisch gut erfaßbar, jedoch wird die Hydrolyse der Gewebprobe bzw. die säulenchromatographische Trennung der einzelnen jodierten Fraktionen wegen der kurzen Halbwertszeit des ^{132}J (2,3 Stdn.) sehr erschwert.

Aus diesem Grunde mußte die Verwendung des längerlebigen Jodisotopes ^{130}J mit einer Halbwertszeit von 12,5 Stdn. anstelle von ^{132}J einen wesentlichen Vorteil bringen.

2. Bildungsreaktionen und Zerfallsschema

^{130}J entsteht im Reaktor durch (n, γ)-Prozeß aus ^{129}Jod . Der Wirkungsquerschnitt für thermische Neutronen ($v = 2200$ m/sec) wurde von Roy und Wuschke⁴ mit $26,7 \pm 2,0$ b gemessen.

Das Ausgangsprodukt ^{129}J ist mit seiner Halbwertszeit von $1,56 \cdot 10^7$ Jahren⁵ praktisch als stabil zu betrachten. Dieses Nuklid kann entweder als Spaltungsprodukt aus ^{235}U oder als Folgeprodukt von bestrahltem Tellur gewonnen werden. Im ersten Fall tritt es in der Zerfallskette $^{129}\text{Sn} \rightarrow ^{129}\text{Sb} \rightarrow ^{129}\text{Te} \rightarrow ^{129}\text{J}$ mit einer isobaren Ausbeute von 0,9%⁶ auf. Bestrahlt man Uran zwei Tage lang im Reaktor mit einem Neutronenfluß von 10^{13} n/cm²/sec, so entstehen $3,13 \cdot 10^{-8}$ g ^{129}J pro Gramm Uran. Neben diesem tritt auch das stabile Jodisotop ^{127}J auf, und zwar $9,78 \cdot 10^{-9}$ g ^{127}J pro Gramm Uran. Nach chemischer Abtrennung des Jods von den übrigen Spaltungsprodukten, üblicherweise durch Destillation oder Extraktion aus der Spaltungsproduktlösung⁷, erhält man (nach Abfall der kurzlebigen Jodisotope) ^{129}J und ^{127}J im Mengenverhältnis von ca. 3 : 1.

Die zweite Herstellungsmöglichkeit durch Bestrahlung von Tellur ergibt unter gleichen Bestrahlungsbedingungen wie vorher eine Ausbeute von $7,07 \cdot 10^{-8}$ g ^{129}J pro Gramm Tellur. Auch bei diesem Herstellungsverfahren entsteht das stabile Jodisotop ^{127}J in einer Menge von $1,47 \cdot 10^{-7}$ g ^{127}J pro Gramm Tellur. Das Mengenverhältnis ^{129}J zu ^{127}J beträgt in diesem Fall ca. 1 : 2.

Soll das ^{131}J -Präparat in möglichst trägerfreier Form vorliegen, ist die Gewinnung von ^{129}J als Uranspaltungsprodukt gegenüber der Tellur-Bestrahlung vorzuziehen.

^{129}J fällt als Spaltungsprodukt bei der Aufarbeitung von Reaktor-Brennstoffelementen in größeren Mengen an und ist daher seit einiger Zeit im Handel sehr billig erhältlich⁸.

⁴ J. C. Roy und D. Wuschke, Can. J. Chem. **36**, 1424 (1958).

⁵ H. T. Russell, Report ORNL 2293 (1957).

⁶ S. Katcoff, Nucleonics **18**, 201 (1960).

⁷ H. A. O'Brien und J. M. Sullivan, Internat. J. Appl. Rad. and Isot. **14**, II/12, 611 (1963).

⁸ Oakridge National Laboratory: Catalog 4—63.

Wegen der Beimischung von stabilem ^{127}J treten bei der Neutronenbestrahlung folgende Kernreaktionen in Konkurrenz:

Reaktion	Aktivierungsquerschnitt	Literaturzitat	Halbwertszeit des gebildeten Nuklids
$^{129}\text{J} (n, \gamma) ^{130}\text{J}$	$26,7 \pm 2,06 \text{ b}$	4	12,5 Stdn.
$^{127}\text{J} (n, \gamma) ^{128}\text{J}$	6,4 b	9	25 min.
$^{127}\text{J} (n, 2n) ^{126}\text{J}$	$1,7 \cdot 10^{-3} \text{ b}^*$	10	13,1 Tage

* Für Reaktorspektrum (Schwellenenergie 9,4 MeV)

Abb. 1 zeigt das mit einem $3 \times 3''$ NaJ-(Tl)-Kristall und einem Vierhundertkanal-Impulshöhenanalysator gemessene Gamma-Spektrum von ^{130}J . Die vorherrschenden Gamma-Übergänge liegen bei 0,670 MeV und 0,536 MeV, die höchste Gamma-Energie beträgt 1,150 MeV.

Die gammaspektrometrische Bestimmung von reinem ^{130}J erfolgt am besten durch Integralmessung mit einer Diskriminatorschwelle bei 0,2 MeV. Bei dieser Einstellung ist für übliche Meßanordnungen ein günstiges Meßwert- zu Leerwertverhältnis gegeben. Bei gemeinsamer Verwendung von ^{130}J und ^{125}J wird in diesem Fall ^{125}J nicht mehr erfaßt, doch ist wegen des bei niedrigen Energien stark ansteigenden Leerwertes eine Bestimmung des Verhältnisses der beiden Jodisotope nur durch Halbwertszeitanalyse bzw. nach vollständigem Abfall des ^{130}J möglich.

Die Trennung von ^{131}J kann bei Verwendung einer Diskriminatorschwelle bei 0,8 MeV durch Messung der Gamma-Linie des ^{130}J bei 1,15 MeV erfolgen. Abb. 2 zeigt das Einzelspektrum von ^{131}J und das Summenspektrum eines ^{131}J - und ^{130}J -Präparates mit einem Aktivitätsverhältnis von ca. 40 : 1 in halblogarithmischer Darstellung. Man erkennt trotz dieses ungünstigen Aktivitätsverhältnisses den von der ^{130}J -Gamma-Linie bei 1,15 MeV stammenden hochenergetischen Teil des Spektrums.

Wegen der geringen Intensität dieser Gamma-Linie wird bei Verwendung sehr geringer Aktivitäten im Interesse der Meßzeit im allgemeinen auch hier eine Halbwertszeitanalyse vorzuziehen sein.

3. Chemisches Herstellungsverfahren

Für Vorversuche wurde als Ausgangsprodukt ein Stück eines Brennelementes aus Natururan verwendet, das 3900 MW-Tage bestrahlt und dann etwa $1\frac{1}{2}$ Jahre gelagert worden war. Die Probe wurde in Salpetersäure gelöst und die übergelassenen ^{127}J - und ^{129}J -Isotope in alkalischer Bisulfit-Lösung (pH = 10) absorbiert.

⁹ D. T. Goldman und J. R. Stehn, Chart of the Nuclides, März 1965.

¹⁰ J. C. Roy und D. Wuschke, Report AECL 852 (1959).

Zur weiteren Reinigung wurde aus dem Inhalt der Vorlage das überschüssige SO_2 nach Ansäuern mit Schwefelsäure weggekocht; anschließend wurde das vorliegende Jodid mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ zum elementaren Jod oxydiert. Um den zeitlichen Verlauf der Destillation besser kontrollieren zu können, wurde wegen der geringen spezifischen Aktivität des ^{129}J als Markierung das kürzerlebige Isotop ^{132}J (Halbwertszeit 2,3 Std.) trägerfrei zugesetzt.

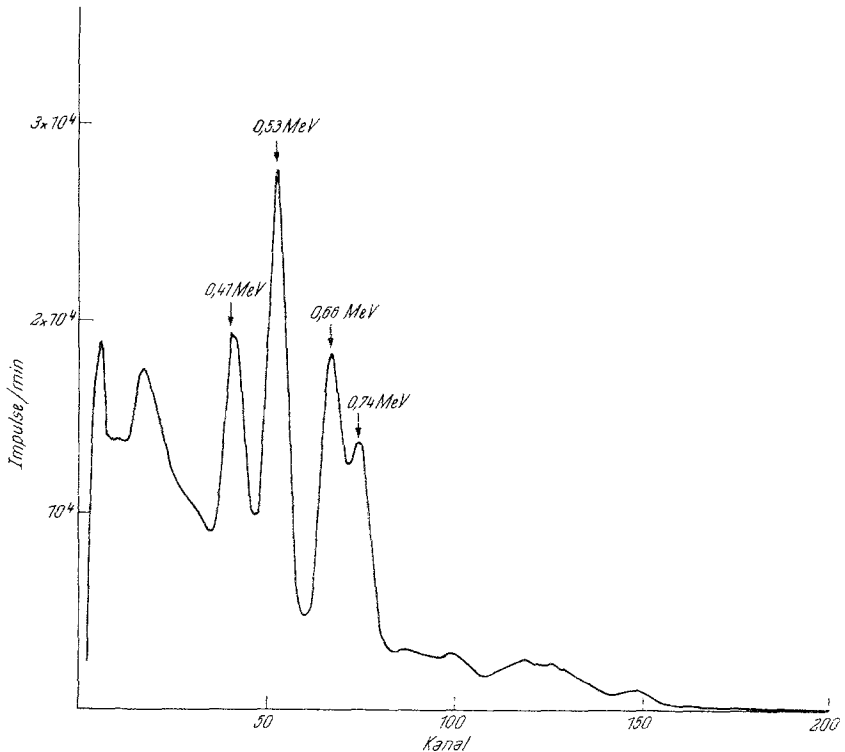


Abb. 1. Gamma-Spektrum von ^{130}J

Nach 4stdg. Destillieren konnten ca. 60% des vorhandenen Jods in eine mit ammoniakal. Ascorbinsäurelösung beschickte Vorlage übergetrieben werden.

Destillate verschiedener Chargen wurden in Quarzampullen eingedampft und im ASTRA-Reaktor bestrahlt.

Zwei Proben zeigten eine überwiegende ^{82}Br -Aktivität. Diese entstand durch Aktivierung des stabilen Spaltungsproduktes ^{81}Br , das durch das hohe Redoxpotential des $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ebenfalls oxydiert und abdestilliert worden war. Um diese Reaktion zu verhindern, wurde als Oxydationsmittel nicht mehr $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, sondern H_2O_2 verwendet, dessen Redoxpotential zwischen denen von $\text{J}^- \text{---} \text{J}^0$ und $\text{Br}^- \text{---} \text{Br}^0$ liegt.

Da sich die Destillation als sehr langwierig erwies und nicht den gewünschten Reinheitsgrad brachte, wurde zur Abtrennung eine Extraktion mit CCl_4 durchgeführt, die mit Oxydations- und Reduktionszyklen

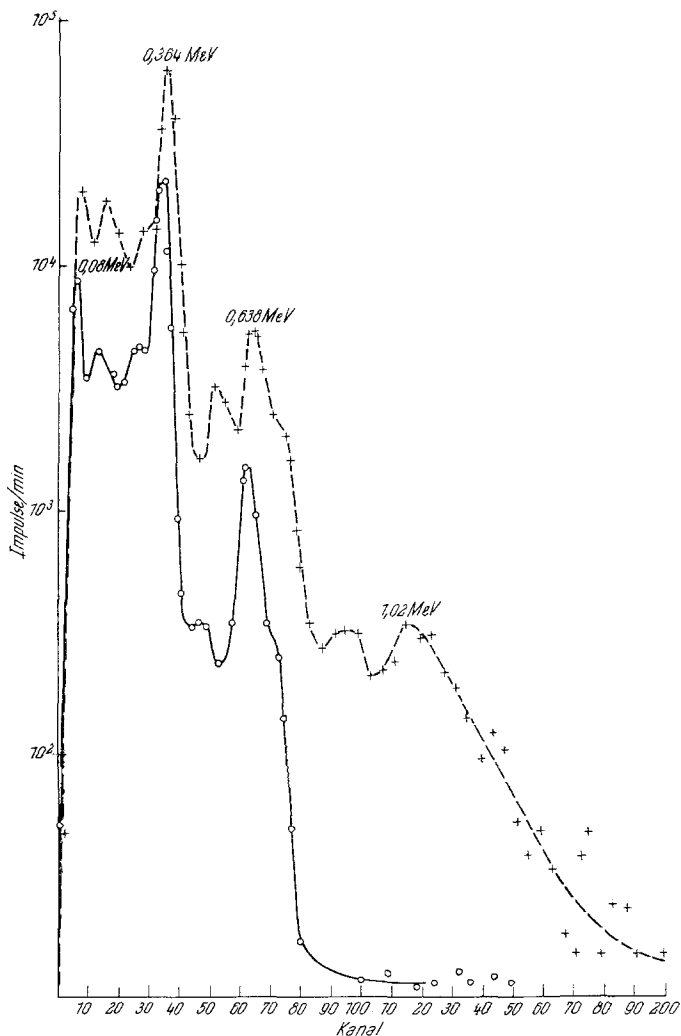


Abb. 2. Einzelspektrum von ^{131}J und Summenspektrum von ^{130}J und ^{131}J im Aktivitätsverhältnis 1:40 (strichliert); statt 1,02 MeV lese man 1,15 MeV

kombiniert wurde. Folgende Schritte führten sodann zur Herstellung einer reinen ^{129}J -Lösung:

a) Die jodhaltige Natriumbisulfidlösung aus der Vorlage des Auflösungsapparates wurde mit H_2SO_4 angesäuert und das überschüssige SO_2 verköcht.

b) Das Jodid wurde mit H_2O_2 zu elementarem Jod oxydiert und mit CCl_4 ausgeschüttelt.

c) Aus der organischen Phase wurde das Jod durch Reduktion mit SO_2 -Gas und Schütteln wieder in die wässrige Phase übergeführt.

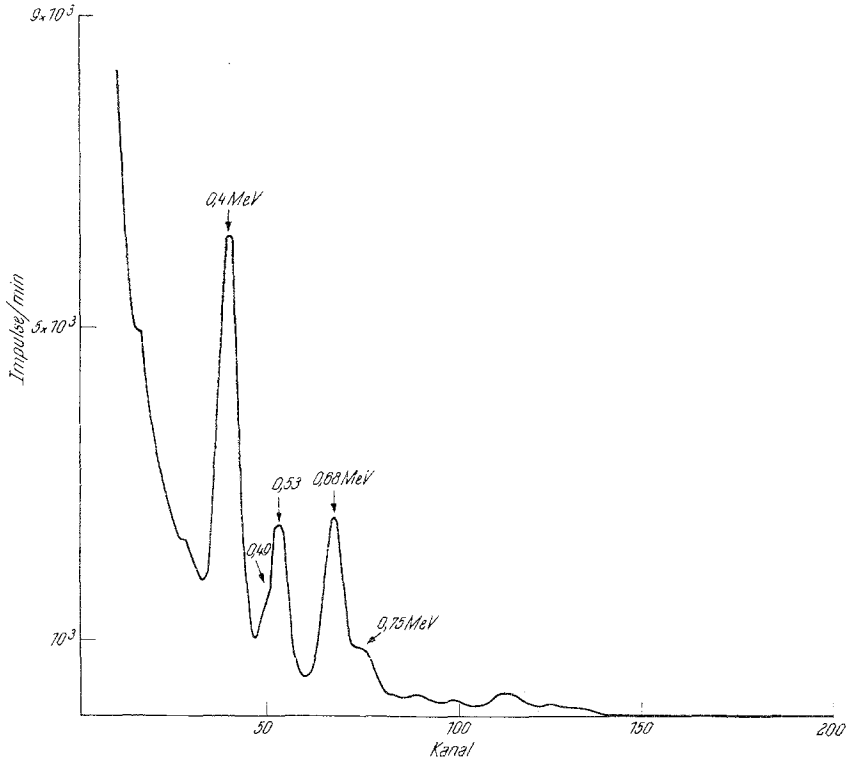


Abb. 3. Gamma-Spektrum von ^{126}J

Dieser Zyklus wurde noch dreimal wiederholt, um die Lösung möglichst frei von aktivierbaren Verunreinigungen (Br, Na, K usw.) zu bekommen. Aus der letzten wässrigen Phase (Rückextraktion) wurde das SO_2 verkocht und die Lösung schwach ammoniakal. zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde in $0,1\%$ - NH_3 gelöst, in eine Quarzkapsel übergeführt, zur Trockene eingedampft und im Reaktor bestrahlt.

Nach Abklingen der ^{128}J -Aktivität wurde ein Gammaskpektrum aufgenommen, das jedoch nur die Anwesenheit von ^{64}Cu zeigt. Erst nach zweimaliger Wiederholung des oben beschriebenen Extraktionszyklus wurde ein reines ^{130}J -Spektrum erhalten. Die Halbwertszeitanalyse ergab 12,4 Stdn. Nach Abklingen der ^{130}J -Aktivität blieb eine Restaktivität von ^{126}J (Abb. 3) übrig. Auf diesem Weg konnten einige ^{130}J -

Präparate für Meßzwecke hergestellt werden, die sich nach Abfall der ^{130}J -Aktivität jederzeit wieder frisch aktivieren lassen.

Für eine routinemäßige Herstellung empfiehlt es sich aber, im Handel erhältliche ^{127}J -Gemische, wie beschrieben, vorzureinigen und nach der Bestrahlung und dem Abklingen der ^{128}J -Aktivität eine Abtrennung der mitaktivierten Verunreinigungen vorzunehmen.

Bei einer Bestrahlungszeit von 25 Stdn. und einem Neutronenfluß von $10^{13} \text{ n/cm}^{-2}/\text{sec}^{-1}$ läßt sich auf diese Weise nach den vorliegenden Versuchen eine ^{130}J -Lösung mit einer spezifischen Aktivität von 8 mC $^{130}\text{J}/\text{mg}$ ($^{127}\text{J} + ^{129}\text{J}$) und 99% radiochemischer Reinheit herstellen.

An weiteren Jod-Aktivitäten tritt 1% ^{126}J neben der Eigenaktivität des ^{129}J (0,03 $\mu\text{C}/\text{mg}$) auf.

Bei der Angabe der spezifischen Aktivität ist der Abfall während der chemischen Aufarbeitung und Fertigstellung bereits berücksichtigt.

Herrn *B. Bauer* danken wir für die Unterstützung bei der experimentellen Arbeit.