

## Использование $^{99m}\text{Tc}$ в качестве энергетического эталона для электронной спектроскопии: перспективы и ограничения

М. ФИШЕР, В. БРАБЕЦ, О. ДРАГОУН, Н. ДРАГОУНОВА, М. РЫШАВЫ  
(Чешская Республика), А. Х. ИНОЯТОВ (Узбекская Республика)

С помощью электростатического спектрометра изучена зависимость между положением  $M_5$ -линии конверсионных электронов перехода 2,17 кэВ в  $^{99}\text{Tc}$  и толщиной источника в образцах различных химических соединений Tc: элементарный технеций, двуокись технеция и пертехнат. Даны рекомендации по использованию для калибровки электронных спектрометров в энергетическом диапазоне нескольких килоэлектронвольт источника в виде пленки элементарного технеция (толщиной менее  $10^{-7}$  г/см<sup>2</sup>) на платиновой подложке. Описана процедура подготовки пленок элементарного технеция.

Using the electrostatic spectrometer the relations between the  $M_5$  conversion electron line position of the 2,17 keV transition in  $^{99}\text{Tc}$  and Tc thickness in samples of various chemical forms: elemental Tc, Tc dioxide and pertechnetate were investigated. On this basis it was recommended to use sources of elemental Tc deposit (with surface density less than  $10^{-7}$  g/cm<sup>2</sup>) on a Pt backing for calibration of electron spectrometers in the keV energy region. The procedure of preparation of elemental Tc deposit is described.

Энергетическая калибровка в электронной спектроскопии радиоактивных образцов в области малых энергий (в диапазоне нескольких килоэлектронвольт) — исключительно трудная задача, поскольку доступные линии конверсионных и оже-электронов в большинстве случаев слишком широки и деформированы. Причины этого связаны с естественными ширинами атомных состояний, потерями энергии электрона в слоях образца и его подложки, а также изменениями энергии связи электрона, отвечающими химическому состоянию в твердой фазе. Эти затруднения можно преодолеть, если измерить с высоким разрешением энергию электронов, соответствующую пику нулевых потерь ядерного перехода 2,17 кэВ в  $^{99}\text{Tc}$ , где возможно с разрешением около 1 эВ регистрировать дублет  $M_4$  и  $M_5$  линий внутренней конверсии, имеющих естественную ширину менее 0,5 эВ. Однако одно из решающих требований для проведения достоверной калибровки — адекватная процедура приготовления источника  $^{99m}\text{Tc}$ .

Обычно  $^{99m}\text{Tc}$  получают из стандартного радиоизотопного генератора, который используется в ядерной медицине. Генератор состоит из колонки, заполненной окисью алюминия с сорбированным  $^{99}\text{Mo}$  ( $T_{1/2} = 66$  ч), из которого дочерний  $^{99m}\text{Tc}$  ( $T_{1/2} = 6$  ч) элюируется несколькими миллилитрами физиологического раствора (0,9 % NaCl). Такой раствор нельзя непосредственно использовать для приготовления калибровочного источника испарением капли из-за низкой удельной активности, ни электроосаждением из-за коррозии металлического материала подложки во время электролиза. Обычный способ обработки элюата — экстрагирование технециевой фракции из щелочной среды в метилэтилкетон (МЭК). Затем органическую фазу разбавляют гексаном и технеций рекстрагируют водой [1]. Из этого раствора можно приготовить калибровочный источник  $^{99m}\text{Tc}$  в виде пертехната выпариванием, но его качество для измерения часто оказывается неудовлетворительным (низкое отношение сигнала к фону) из-за наличия органических остатков в слое источника. Исходя из приведенных выше доводов, мы применили в

качестве общего метода приготовления источника электроосаждение технеция из чистых растворов. Электролиз в кис-

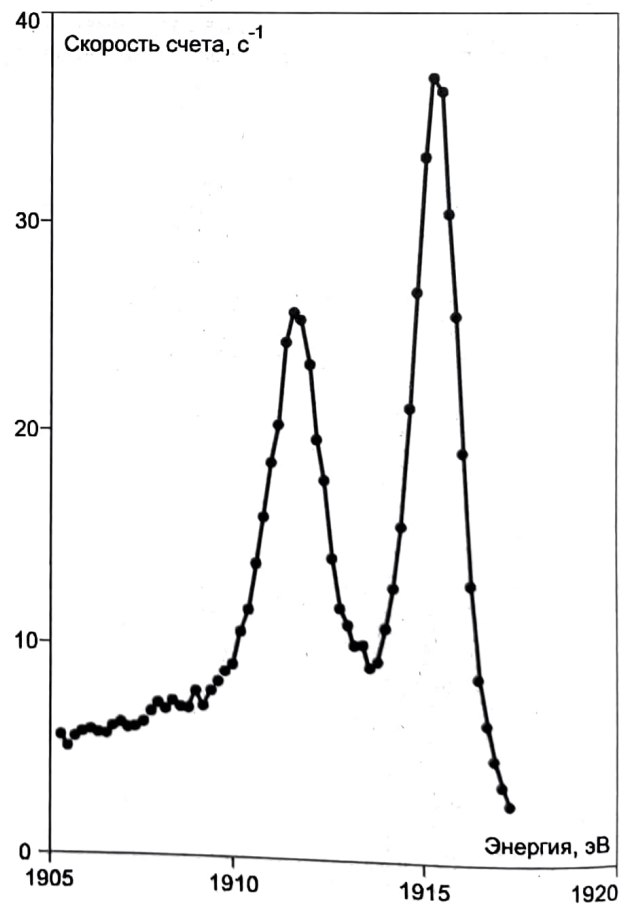


Рис. 1. Линии  $M_4$  и  $M_5$  конверсионных электронов перехода 2,17 кэВ в  $^{99}\text{Tc}$ . Поверхностная плотность радиоактивного слоя  $1,2 \times 10^{-8}$  г/см<sup>2</sup>. Химическое состояние: элементарный технеций

лой среде приводит к образованию элементарного технеция, в то время как использование щелочной среды дает двуокись технеция. Химическую формулу технеция в осадках можно изменить при помощи последующей химической обработки. Для приготовления пертехната мы применили окисление осадка двуокиси технеция азотной кислотой, нейтрализованной после окисления аммиаком. Химическая обработка проводилась в растворе или газовой фазе. Стандартным материалом подложки была платиновая фольга. Для сравнения использовали тоже золотые, серебряные, никелевые и родиевые фольги. Спектры конверсионных электронов измеряли на электростатическом

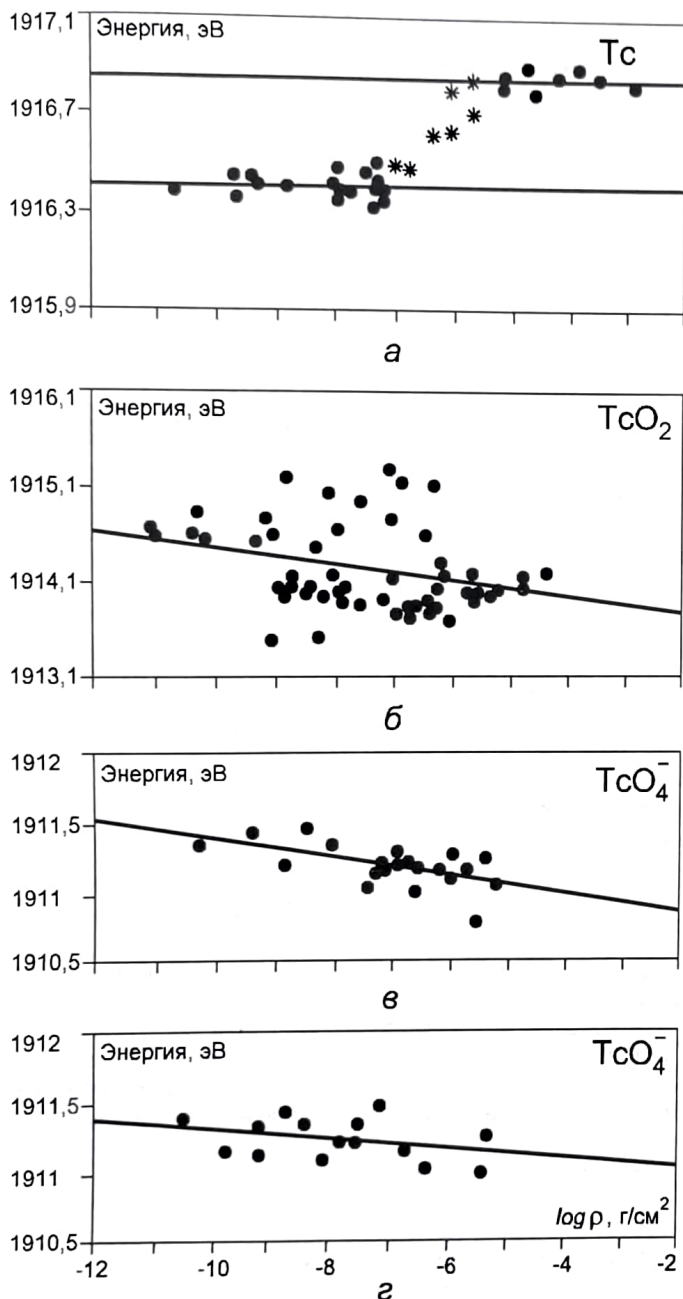


Рис. 2. Зависимости энергии линии  $M_5$  конверсионных электронов от толщины (поверхностной плотности)  $\rho$  слоя технеция в образцах с разным химическим состоянием:

а — Tc; б —  $TcO_2$ ; в —  $TcO_4^-$  («сухой» способ окисления);

г —  $TcO_4^-$  («мокрый» способ окисления)

спектрометре с приборным разрешением 0,8 эВ [2] при разных замедляющих напряжениях. Диаметр источника был 8 мм. Всего проанализировали более 150 спектров, один из которых показан на рис. 1.

Учитывая периоды полураспада в радиоактивном ряду  $^{99m}Mo / ^{99m}Tc / ^{99g}Tc$ , очевидно, что общее количество технеция в элюате зависит от «элюционной истории» генератора. Так, в типичном случае генератора мощностью 8 ГБк, из которого технеций элюируется один раз в день, получим приблизительно  $1 \times 10^{-7}$  г технеция в элюате. Это значение можно повысить в 6—8 раз при повторных элюированиях, проведенных сразу после наполнения колонки, или в случаях, когда элюирования протекают нерегулярно. Была выполнена серия измерений с технецием в трех химических формах (элементарный технеций, двуокись технеция и пертехнат), сопровождавшаяся изменением толщины слоя технеция в источнике регулированием элюирования и добавкой  $^{99g}Tc$ -носителя. Замечены следующие зависимости между положением  $M_5$  пика и толщиной радиоактивного осадка:

1. В случае образцов элементарного технеция связь между ними (рис. 2, а) — явное следствие поверхностно-объемного характера сигнала конверсионных электронов и кластерно-металлического характера слоя. Оба эффекта коррелированы и их области хорошо различимы (преобладание поверхностного сигнала в области кластеров и объемного сигнала в области металла).

2. В случае двуокиси технеция (рис. 2, б) мы заметили только невыразительную корреляцию между положением пика и количеством технеция (толщиной слоя) из-за усложнения конечного сигнала в результате присутствия смеси разных химических форм четырехвалентного технеция. Чтобы получить более определенную химическую форму технеция, целесообразно подвергнуть соединение двуокиси дополнительной химической обработке [1, 3, 4]. Как уже было указано выше, важным является окисление двуокиси до состояния пертехната.

3. В случае пертехната (рис. 2, в, г) на зависимость оказывают влияние следы солей ( $NH_4NO_3$ ), остающихся в образце после химической обработки. Другая причина связана с накоплением заряда в изоляционном слое образца. Это объяснение подтверждают параллельные измерения сигнала рентгеновской  $C_{1s}$ -линии, проведенные из слоя поверхностного загрязнения источника. Эффекты проявились в образцах, приготовленных двумя способами окисления: в газовой фазе («сухим» и в растворе («мокрым»).

#### Энергии $M_5$ линии конверсионных электронов перехода 2,17 кэВ в $^{99}Tc$ , находящегося в разных химических состояниях

Химическое состояние	$E_{cp}$ , эВ	$\sigma$	$R$	$\sigma_E$	$n$
Tc (кластер)	1916,40	0,05	-0,06	—	18
Tc (металл)	1916,84	0,04	-0,00	—	8
$TcO_2$	1914,23	0,44	-0,31	0,42	55
$TcO_4^-$ («сухой»)	1911,21	0,15	-0,69	0,11	23
$TcO_4^-$ («мокрый»)	1911,23	0,14	-0,41	0,13	15

Примечание:  $E_{cp}$  — статистическое среднее значение энергии;  $\sigma$  — стандартное отклонение случайной погрешности определения энергии;  $R$  — коэффициент корреляции между энер-

гией и поверхностной плотностью  $\rho$ ;  $\sigma_E = \sqrt{\frac{\sum (E_i - E_{cp})^2}{n - 2}}$ ;

$n$  — число измерений

Результаты экспериментов с использованием платиновой подложки приведены в таблице. Применение других материалов подложки приводит к аналогичным результатам, но области кластеров и металлического технеция различаются хуже. Основываясь на результатах нашей работы, мы рекомендуем использовать калибровочные источники элементарного технеция, осажденного на платиновую подложку, которые готовятся выполнением следующей последовательности процедур:

элюирование технециевой фракции из регулярно вымываемого генератора;

сепарация технеция из раствора NaCl путем экстракции метилэтилкетонем и его последующая реэкстракция водой;

электролиз количества технеция в 4 н.-растворе  $H_2SO_4$ , соответствующего образованию осадка элементарного технеция в области кластеров (толщиной менее  $10^{-7}$  г/см<sup>2</sup>).

Если исходное количество технеция неизвестно или известно неточно, мы предлагаем проводить электролиз из

3 н.-раствора KOH (дающего смесь разных состояний четырехвалентного технеция), после которого следует химическая обработка осадка окислением азотной кислотой с последующей нейтрализацией аммиаком.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Kövér L. e. a.** // *Phys. Rev.* — 1990. — V. 42. — P. 643.
2. **Varga D. e. a.** // *Nucl. Instr. Meth.* — 1982. — V. 192. — P. 277; **Brabec V. e. a.** // *Acta Phys. Hung.* — 1989. — V. 65. — P. 183.
3. **Fišer M. e. a.** *Technetium in Chemistry and Nuclear Medicine.* — N.-Y.: Cortina International, Raven Press, 1986. — V. 2. — P. 57.
4. **Fišer M. e. a.** *Appl. Radiat. Isot.* — 1988. — V. 39. — P. 943.