

**Narodowe Centrum Badań Jądrowych**  
Zakład Fizyki i Techniki Akceleracji Cząstek (TJ1)

Tobiasz Karol Zawistowski  
Nr indeksu: 120

**Eksperymentalne stanowisko  
do produkcji  $^{99}\text{Mo}$  wiązką elektronów  
z akceleratora liniowego**

Praca doktorska  
interdyscyplinarnego kierunku RadFarm

Praca wykonana pod kierunkiem:

**Prof. dra hab. Sławomira Wronki**  
Narodowe Centrum Badań Jądrowych

**dr Izabeli Cieszykowskiej**  
Ośrodek Radioizotopów POLATOM, NCBJ

Warszawa, 09.2023

*Oświadczenie kierującego pracą*

Oświadczam, że niniejsza praca została przygotowana pod moim kierunkiem i stwierdzam, że spełnia ona warunki do przedstawienia jej w postępowaniu o nadanie tytułu doktora.

Data

Podpis kierującego pracą

*Oświadczenie autora pracy*

Świadom odpowiedzialności prawnej oświadczam, że niniejsza praca doktorska została napisana przeze mnie samodzielnie i nie zawiera treści uzyskanych w sposób niezgodny z obowiązującymi przepisami.

Oświadczam również, że przedstawiona praca nie była wcześniej przedmiotem procedur związanych z uzyskaniem tytułu doktora.

Oświadczam ponadto, że niniejsza wersja pracy jest identyczna z załączoną wersją elektroniczną.

Data

Podpis autora pracy

## Streszczenie

Radioizotopy niektórych pierwiastków odgrywają istotną rolę w medycynie nuklearnej – między innymi w diagnostyce medycznej. Obecnie istnieje ryzyko kryzysu zaopatrzenia w izotop molibdenu  $^{99}\text{Mo}$ , którego izotopem potomnym jest  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ , będący jednym z najpowszechniej stosowanych izotopów do badań diagnostycznych. W świetle bardzo szybko zmieniających się warunków na świecie, ciągłość dostaw tego izotopu może być zagrożona z wielu powodów. Dlatego istotne jest zapewnienie alternatywnej drogi produkcji izotopu  $^{99}\text{Mo}$  przy stosunkowo niskich kosztach eksploatacyjnych metody produkcji. Dotychczasowe kryzysy światowej produkcji radioizotopów, związane były w głównej mierze z eksploatacją reaktorów jądrowych o charakterze badawczym (np. reaktor w Kanadzie 2008). Inną przyczyną kryzysu mogą być zagrożone drogi transportu z powodu wojen. Odpowiedzią na potencjalne problemy z zapewnieniem dostępności  $^{99}\text{Mo}$  może być alternatywny sposób wytwarzania  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  dla medycyny nuklearnej. W niniejszej pracy badano metodę otrzymywania  $^{99}\text{Mo}$  za pomocą akceleratora liniowego.

Eksperymenty przeprowadzono na autorskim układzie pomiarowym umożliwiającym manipulowanie energią wiązki elektronów. Przedmiotem badań były próby produkcji izotopu  $^{99}\text{Mo}$  z tarczy z molibdenu naturalnego, które przede wszystkim miały na celu uniezależnienie produkcji  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  od reaktora jądrowego. Przeprowadzone eksperymenty mogą się przyczynić w przyszłości do wykorzystania przedstawionej wiedzy w celu komercyjnego wytwarzania najpopularniejszego w medycynie nuklearnej izotopu –  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ . W ramach pracy doktorskiej zbadano możliwość wykorzystania do tego celu dostępnego liniowego akceleratora elektronowego. Za pomocą tarczy konwersji (np. odpowiedniej grubości wolfram lub tantal) uzyskuje się wysokoenergetyczne fotony, które wywołują reakcje fotojądrowe, prowadzące do powstawania izotopów promieniotwórczych. W celu detekcji oraz weryfikacji powstałych w wyniku naświetlania radioizotopów, stosowano dwa półprzewodnikowe spektrometry promieniowania – germanowy detektor HPGe oraz oprogramowanie Tukan8k. Badania bazowały na symulacjach prowadzonych metodą Monte Carlo. Obliczenia numeryczne przeprowadzono w programie FLUKA z interfejsem flair. Dodatkową weryfikację (porównanie oczekiwanych aktywności) przeprowadzono przy pomocy kodu GEANT4 w wersji 4.9.2 zainstalowanego na platformie systemu Linux. Ze względu na fakt, iż najpopularniejszym radionuklidem w medycynie nuklearnej jest  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ , produkcja izotopu macierzystego, którym jest  $^{99}\text{Mo}$  jest kluczowa z punktu widzenia zaopatrzenia ośrodków (szpitali, centrów medycznych). Technet-99m powszechnie używany do badań diagnostycznych (np. badania perfuzji serca, wykrywanie nowotworów) ma okres połowicznego zaniku około 6 h. Obecnie do produkcji izotopu  $^{99}\text{Mo}$  wykorzystuje się przeważnie reaktory jądrowe, takie jak np. polski reaktor badawczy MARIA. Metoda produkcji izotopu potomnego wymaga pozyskania i oddzielenia izotopu molibdenu  $^{99}\text{Mo}$  od innych produktów rozszczepienia uranu. Wymaga to specjalistycznej infrastruktury lub współpracy z laboratoriami posiadającymi dostęp do kosztownej technologii obróbki materiałów wysoce radioaktywnych. Próbkę naświetlaną w reaktorze MARIA, aby zostały

oczyszczone ze zbędnych produktów rozszczepienia, muszą przebyć daleką drogę (do Holandii i z powrotem). Np. Ośrodek Radioizotopów POLATOM otrzymuje gotowy i czysty produkt  $^{99}\text{Mo}$ , a następnie wykorzystuje go w celu przygotowania generatorów molibdenowo – technetowych. Proponowane w pracy metody nie generują wysokoaktywnych odpadów promieniotwórczych, jak w przypadku rozszczepienia uranu. Metoda produkcji  $^{99}\text{Mo}$  stanowi ścieżkę produkcji konkurencyjną do reaktorowej, ze względu na stosunkowo wyższą dostępność materiałów jak i akceleratorów liniowych oraz relatywnie niskie koszty samej metody. Ponadto reaktor jądrowy jest dużo droższy pod względem utrzymania w przeciwieństwie do akceleratora, który w dowolnym momencie można włączyć lub wyłączyć.

Pierwsza część niniejszej rozprawy doktorskiej bazuje na literaturze oraz dostępnych artykułach naukowych. We wstępie zamieszczono zwięzłe nakreślenie problemu oraz skupiono się na pokazaniu charakterystyki zaproponowanej metody produkcji. W części opisowej przedstawiono zagadnienia związane ze znajomością obecnych metod produkcji radioizotopów. Przedstawiono także możliwe zastosowania układu do produkcji radionuklidów, metody ich produkcji oraz krótko scharakteryzowano ich podstawowe właściwości fizyczne. Opis przeprowadzonych prac oraz dokonywane pomiary i obliczenia zaprezentowano w drugiej części rozprawy. W części eksperymentalnej rozprawy przedstawiono widma promieniowania gamma (emitowanego przez powstałe izotopy promieniotwórcze) z naświetlanych tarcz, zmierzone za pomocą detektora półprzewodnikowego (HPGe), a także wyniki eksperymentów z naświetlań tarcz molibdenowych (molibden naturalny). Omówienie literatury specjalistycznej umożliwia zestawienie oraz porównanie wyników eksperymentów i odniesienie się odpowiednio do uzyskanych rezultatów. Pozwala to na ocenę możliwości wytwarzania izotopu  $^{99}\text{Mo}$ .

Część wyników zaprezentowanych w niniejszej pracy doktorskiej została opublikowana w czasopismach oraz została przedstawiona jako prace konferencyjne. Do najważniejszych należą:

#### PUBLIKACJE:

1. T. Zawistowski, S. Wronka, “Simulation of  $^{99}\text{Mo}$  Production from 30 MeV Electron Linear Accelerator”, Acta Physica Polonica A, no. 4, vol. 139 (April 2021) (Doi: [10.12693/APhysPolA.139.451](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.139.451)).

2. T. Zawistowski, P. Adrich, M. Chabera, I. Cieszykowska, T. Janiak, T. Kosiński, M. Matusiak, S. Wronka, “Observation of the  $^{99}\text{Mo}$  radioactivity produced in natural molybdenum irradiated with an electron beam from linear industrial accelerator” (wysłano do opublikowania w Chemistry-Didactics-Ecology-Metrology).

#### KONFERENCJE:

1. III Międzynarodowa Konferencja Radiofarmaceutyczna “Radiofarmacja w ujęciu interdyscyplinarnym” – plakat pt: „Execution of the simulation by Monte Carlo calculations

to optimize the process of irradiating the molybdenum-100 target with an electron beam from a 30 MeV linear accelerator to obtain molybdenum-99”, Bydgoszcz, IX 2019 (<http://radiofarmacja.syskonf.pl>).

2. Pierwsza Wirtualna Konferencja Naukowa Kampusu Ochota – prezentacja "Symulacja produkcji  $^{99}\text{Mo}$  wiązką elektronów o energii 30 MeV z akceleratora liniowego - Obliczenia Monte Carlo w programie FLUKA", VI 2020. ([WKNKO-1 - PDF](#)).
3. CLS AUM 2020 – Health Sector session presentation pt. „Simulation of  $^{99}\text{Mo}$  production from 30 MeV electron linear accelerator - Monte Carlo calculations in FLUKA”, X 2020.
4. Nadzwyczajny Zjazd 100-lat PTF – prezentacja „Simulation of  $^{99}\text{Mo}$  production from 30 MeV electron linear accelerator - Monte Carlo calculations in FLUKA”, X 2020 (<https://100lat.ptf.net.pl>).
5. NV Międzynarodowa Konferencja Radiofarmaceutyczna “News and views in Radiopharmacy” – plakat pt: „Observation of the  $^{99}\text{Mo}$  radioactivity produced in natural molybdenum irradiated with an electron beam from linear industrial accelerator”, Toruń, IX 2023 (<https://radiofarmacja2023.syskonf.pl/>) (plakat zaakceptowany do prezentacji).

Dodatkowo w ramach wyjazdu do Kanady w 2020 roku: Staż w CII (<http://isotopeinnovations.com/>) w Saskatoon, Saskatchewan, Canada – udział w badaniach w ramach projektu IAEA “New Ways of Producing  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  and  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  Generators” i badanie aktywności właściwej  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  otrzymanego w wyniku naświetlania wiązką 35 MeV.

ORAZ:

Współautorstwo raportu “South African Production of High Specific Activity Mo-99 (Precursor for Tc-99m) via the  $(\gamma, n)$  Reaction Making Use of the Szilard-Chalmers Effect for CRPF22068” – (Necsa, South Africa Document Number: RL-NTPMO99-REP-20002).

A TAKŻE:

Autor zgłoszenia patentowego nr P.444093 pt. „Instalacja do akceleratorowej produkcji izotopu molibdenu Mo-99”.

### **Słowa kluczowe**

Molibden  $^{99}\text{Mo}$ , akcelerator liniowy, technet  $^{99\text{m}}\text{Tc}$

### **Dziedzina Pracy**

Nauki ścisłe i przyrodnicze (Dyscyplina Nauk Fizycznych).

### **Tytuł pracy w języku angielskim**

Experimental line for  $^{99}\text{Mo}$  production by electrons beam from linear accelerator.

## Summary

Radioisotopes of some elements play an important role in nuclear medicine – including medical diagnostics. Currently, there is a risk of a supply crisis in the molybdenum isotope  $^{99}\text{Mo}$ , whose daughter isotope is  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ , which is one of the most commonly used isotopes for diagnostic tests. In the light of rapidly changing global conditions, the continuity of supply of this isotope may be threatened for many reasons. It is therefore important to provide an alternative route for isotope production at a relatively low operating cost of the production method. So far, crises in the global production of radioisotopes have been mainly related to the operation of nuclear reactors of a research nature (e.g. the reactor in Canada in 2008). Another reason may be endangered transport routes due to wars. The answer to potential problems with ensuring the availability of radionuclide  $^{99}\text{Mo}$  may be an alternative way of producing technetium for nuclear medicine. The method of obtaining  $^{99}\text{Mo}$  using a linear accelerator was investigated.

The experiments were carried out on a proprietary measuring system enabling the manipulation of electron beam energy, using a linear accelerator. The subject of the research was the study of the production of the isotope  $^{99}\text{Mo}$  from  $^{100}\text{Mo}$ , which was primarily aimed at making the production of technetium  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  independent of the nuclear reactor. The experiments may contribute to the future use of the most popular isotope technetium  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  in nuclear medicine. The production of the isotope  $^{99}\text{Mo}$  by electron beam in a natural molybdenum disk was investigated. As part of the doctoral thesis, the possibility of using the available linear electron accelerator was investigated. By using a conversion disc (e.g. tungsten or tantalum of appropriate thickness), high-energy photons are obtained and can trigger photonuclear reactions leading to the formation of radioactive isotopes. In order to detect and verify the radioisotopes resulting from irradiation, semiconductor radiation spectrometers like germanium HPGe detector with Tukan8k software were used. The research was based on simulations conducted using the Monte Carlo method. Numerical calculations were carried out in FLUKA with flair interface. Additional verification (comparison of expected activities) was verified using the GEANT4 code version 4.9.2 installed on the Linux platform. Due to the fact that the most popular radionuclide in nuclear medicine is technetium  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ , the production of the "mother" isotope (molybdenum  $^{99}\text{Mo}$ ) is crucial from the point of view of supplying centers (hospitals, medical centers). The Technetium isotope commonly used for diagnostic tests (e.g. cardiac perfusion tests, cancer detection) has a half-life of about 6 hours. Currently, nuclear reactors are mainly used for the production of the isotope, such as the Polish research reactor MARIA.  $^{99}\text{Mo}$  is obtained primarily by reactor. The daughter isotope production method requires the extraction and separation of the molybdenum  $^{99}\text{Mo}$  isotope from other uranium fission products. This requires cooperation with laboratories with access to expensive technology for the treatment of highly radioactive materials. Samples irradiated in the MARIA reactor must travel a long way (to the Netherlands and back) in order to be cleaned of unnecessary fission products. For example, the POLATOM Radioisotope Centre receives a finished and pure  $^{99}\text{Mo}$  product

and then uses it to prepare molybdenum-technetium generators. The methods proposed in the paper do not generate high-level radioactive waste, as in the case of uranium fission. The  $^{99}\text{Mo}$  production method is a competitive production path to reactor production, due to the relatively higher availability of materials and linear accelerators and the relatively low costs of the method itself. In addition, a nuclear reactor is much more expensive in terms of maintenance, unlike an accelerator that can be turned on or off at any time.

The first part of this doctoral dissertation is based on literature and available scientific articles. The introduction contains a concise outline of the problem and focuses on showing the characteristics of the proposed production method. The descriptive part presents issues related to the knowledge of current methods of radioisotope production. The applications of the system for the production of radionuclides, methods of their production and brief characterization of their basic physical properties are presented. Examples of experiments as well as measurements and calculations are presented in the second part of this work. The experimental part of the dissertation presents spectra of gamma radiation (emitted by the resulting radioactive isotopes) from irradiated shields measured with a semiconductor detector (HPGe), as well as the results of experiments on irradiation of molybdenum discs (natural molybdenum). Discussion of specialist literature allows to compile and compare the results of experiments and refer accordingly to the results obtained. This allows the possibility of producing the  $^{99}\text{Mo}$  isotope to be assessed.

Some of the results presented in this doctoral dissertation have been published in journals and have been presented as conference papers. The most important are:

#### PUBLICATIONS:

1. T. Zawistowski, S. Wronka, "Simulation of  $^{99}\text{Mo}$  Production from 30 MeV Electron Linear Accelerator", *Acta Physica Polonica A*, no. 4, vol. 139 (April 2021) (Doi: 10.12693/APhysPolA.139.451).

2. T. Zawistowski, P. Adrich, M. Chabera, I. Cieszykowska, T. Janiak, T. Kosiński, M. Matusiak, S. Wronka, "Observation of the  $^{99}\text{Mo}$  radioactivity produced in natural molybdenum irradiated with an electron beam from linear industrial accelerator" (sent for publication – *The Journal of Chemistry-Didactics-Ecology-Metrology*).

#### CONFERENCES:

1. III Międzynarodowa Konferencja Radiofarmaceutyczna "Radiofarmacja w ujęciu multidyscyplinarnym" – plakat pt: „Execution of the simulation by Monte Carlo calculations to optimize the process of irradiating the molybdenum-100 target with an electron beam

from a 30 MeV linear accelerator to obtain molybdenum-99”, Bydgoszcz, IX 2019 (<http://radiofarmacja.syskonf.pl>).

2. First Virtual Scientific Conference of the Ochota Campus – presentation "Simulation of the production of  $^{99}\text{Mo}$  electron beam with an energy of 30 MeV from a linear accelerator - Monte Carlo calculations in the FLUKA program" ([WKNKO-1 - PDF](#)), VI 2020.
3. CLS AUM 2020 – Health Sector session presentation pt. „Simulation of  $^{99}\text{Mo}$  production from 30 MeV electron linear accelerator - Monte Carlo calculations in FLUKA”, X 2020.
4. Extraordinary Congress 100 years of PTF – presentation "Simulation of  $^{99}\text{Mo}$  production from 30 MeV electron linear accelerator - Monte Carlo calculations in FLUKA", X 2020 (<https://100lat.ptf.net.pl>).
5. International Radiopharmaceutical Conference "News and views in Radiopharmacy" – poster entitled: "Observation of the  $^{99}\text{Mo}$  radioactivity produced in natural molybdenum irradiated with an electron beam from linear industrial accelerator", Toruń, IX 2023 (<https://radiofarmacja2023.syskonf.pl/>) (poster accepted for presentation).

Additionally, as part of the trip to Canada in 2020: Internship at CII (<http://isotopeinnovations.com/>) in Saskatoon, Saskatchewan, Canada – participation in research as part of the IAEA project "New Ways of Producing  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  and  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  Generators" and study of the specific activity of  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  obtained by irradiation with a 35 MeV beam.

AND:

Co-authorship of the report "South African Production of High Specific Activity Mo-99 (Precursor for Tc-99m) via the  $(\gamma, n)$  Reaction Making Use of the Szilard-Chalmers Effect for CRPF22068" – (Necsa, South Africa Document Number: RL-NTPMO99-REP-20002).

AND:

Author of patent application no. P.444093 entitled "Installation for accelerator production of molybdenum isotope Mo-99".

### **Keywords**

Molybdenum  $^{99}\text{Mo}$ , linear accelerator, technetium  $^{99\text{m}}\text{Tc}$

### **Field of work**

Exact and natural sciences (discipline of physical sciences).



## *Podziękowania*

*Składam serdeczne podziękowania Panu prof. dr. hab. Sławomirowi Wronce za prowadzenie oraz pomoc merytoryczną w przygotowaniu niniejszej pracy.*

*Dziękuję także Pani dr Izabeli Cieszykowskiej za współprowadzenie mojej pracy doktorskiej i również za pomoc merytoryczną.*

*Podziękowania należą się także Michałowi Matusiakowi za przygotowania struktury*

*Dziękuję również za pomoc naukową Marcinowi Wiktorowiczowi.*

*Pragnę podziękować Adamowi Wasilewskiemu za wdrożenie w oprogramowanie Fluka.*

*Dziękuję Michałowi Gierlikowi, Łukaszowi Janiakowi, Łukaszowi Świdorskiemu oraz Pawłowi Karpowiczowi za pomoc z detektorem germanowym.*

*Pragnę także podziękować dr. hab. Przemysławowi Adrichowi za pomoc w przeprowadzeniu symulacji GEANT4.*

*Podziękowania składam także Józefowi Bogowiczowi za realizację projektu uchwytu.*

*Dziękuję także wszystkim kolegom z TJI w NCBJ za życzliwość oraz wszelkie dobre rady, w szczególności M. Chabera, T. Kosińskiemu, T. Zakrzewskiemu i M. Dobrzyńskiej.*

*Pragnę podziękować także żonie za wsparcie. Dziękuję Olga za nieustanną motywację!*

## **Badania oraz Interdyscyplinarne Studium Doktoranckie zostały sfinansowane:**

ze środków projektu w ramach konkursu NCBiR POWR.03.02.00-00-I009/17-00 w postaci stypendium motywacyjnego w ramach projektu „Radiofarmaceutyki dla ukierunkowanej molekularnie diagnostyki i terapii medycznej” - akronim RadFarm, w ramach Programu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój 2014-2020, Oś priorytetowa III. Szkolnictwo wyższe dla gospodarki i rozwoju, Działanie 3.2 Studia doktoranckie.

## CEL PRACY

Celem pracy jest zweryfikowanie możliwości produkcji izotopu molibdenu  $^{99}\text{Mo}$  wiązką elektronów z akceleratora oraz test eksperymentalnego stanowiska, które w przyszłości mogłoby zostać wykorzystane w celu produkcji tego izotopu do zastosowań medycznych. Ponadto praca doktorska koncentruje się na możliwościach kilku wybranych alternatywnych metod produkcji  $^{99}\text{Mo}$ , ze skupieniem na metodzie wykorzystującej wiązkę elektronową oraz molibden naturalny. W części eksperymentalnej opisano doświadczenia, w których przeprowadzono naświetlanie tarczy z molibdenu naturalnego wiązką fotonów (akcelerator z tarczą konwersji elektron-foton) oraz serii naświetlań wiązką elektronową tarcz o trzech różnych grubościach – produkcja  $^{99}\text{Mo}$  za pomocą elektronowego akceleratora liniowego. Technet  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  używany do badań scyntygrafii w medycynie, otrzymywano eksperymentalnie na świecie także w akceleratorach kołowych. Metoda wymaga dostępności akceleratora przyspieszającego protony – cyklotronu. Znacznym minusem tej metody jest uzyskiwanie  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  bezpośrednio (reakcja jądrowa  $^{100}\text{Mo}(p, 2n)^{99}\text{Tc}$ ), co powoduje, że znacznie skraca się czas na transport i eksploatację (aż dziesięciokrotnie ze względu na czasy połowicznego zaniku:  $T_{1/2}^{\text{technetu-99m}} \approx 6\text{h}$ , a  $T_{1/2}^{\text{molibdenu-99}} \approx 66\text{h}$ ). Akceleratorowa produkcja  $^{99}\text{Mo}$  może być wsparciem rynku na wypadek kryzysu molibdenowego. Przedmiotem badań było pokazanie możliwości wytworzenia izotopu  $^{99}\text{Mo}$  z  $^{100}\text{Mo}$  przy pomocy wiązki elektronów oraz przede wszystkim uniezależnienia produkcji technetu  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  od reaktora jądrowego. Rozwój projektu może być w przyszłości wykorzystany do komercyjnego wytwarzania najpopularniejszego w medycynie nuklearnej izotopu technetu. Eksperymentalne stanowisko do produkcji  $^{99}\text{Mo}$  wiązką elektronów z akceleratora liniowego wymaga przygotowania merytorycznego oraz przeprowadzenia szeregu symulacji MC. Zestawienia kolejnych symulacji miały na celu optymalizację metodami MC m. in. takich parametrów jak energia wiązki, czy grubość tarczy konwersji (w przypadku produkcji metodą fotojądrową). Na potrzeby przeprowadzenia naświetlań zaproponowano prototyp uchwytu tarczy, a także przeprowadzono dodatkowe symulacje MC w celu weryfikacji wydajności przeprowadzonych na potrzeby niniejszej pracy eksperymentów. Kluczową z punktu widzenia pracy reakcją jądrową, prowadzącą do powstawania molibdenu  $^{99}\text{Mo}$ , jest emisja neutronu przez jądro molibdenu  $^{100}\text{Mo}$  zawartego w materiale tarczowym, wymuszona wysokoenergetycznym fotonem uderzającym w tarczę. Wiązka fotonów niezbędna do zajścia tej reakcji jądrowej, wytwarzana jest w wyniku hamowania pierwotnie przyspieszonych w akceleratorze elektronów, (najkorzystniej) na jądrach o wysokiej liczbie atomowej. Molibden sam dla siebie może stanowić tarczę konwersji ( $Z=42$ ), jednakże zastosowanie dedykowanej (o konkretnie dobranej grubości w zależności od energii elektronów) tarczy konwersji wykonanej z np. tantalu ( $Z=73$ ) lub wolframu ( $Z=74$ ) jest dużo bardziej efektywne. Przeprowadzone w pracy symulacje, wykazały możliwość uzyskania aktywności użytecznych w diagnostyce medycznej aktywności molibdenu  $^{99}\text{Mo}$ . Dotychczasowe eksperymenty przeprowadzone przy użyciu wiązki o energii ok. 12,6 MeV – 15,6 MeV oraz pomiary detektorem germanowym potwierdziły obecność izotopu molibdenu  $^{99}\text{Mo}$  i technetu  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ .

# Spis treści

CEL PRACY.....	10
OBJAŚNIENIE WYBRANYCH SKRÓTÓW I SYMBOLI.....	12
1 Wstęp pracy .....	14
2 Akceleratory – opis wybranych typów urządzeń.....	15
2.1 Cyklotrony.....	15
2.2 Akceleratory Liniowe.....	16
3 Pozyskiwanie <sup>99m</sup> Tc .....	19
3.1 Rozszczepieniowa metoda produkcji <sup>99</sup> Mo w reaktorze jądrowym.....	20
3.2 Pozyskiwanie <sup>99m</sup> Tc wiązką protonów .....	22
3.3 Zastosowanie akceleratora liniowego – fotojądrowa metoda produkcji <sup>99</sup> Mo.....	23
3.4 Inne przykładowe sposoby pozyskiwania <sup>99m</sup> Tc .....	25
4 <sup>99m</sup> Tc w medycynie .....	26
4.1 Generator molibdenowo-technetowy .....	26
4.2 Pozyskiwanie <sup>99m</sup> Tc z <sup>99</sup> Mo o niskiej aktywności właściwej.....	29
4.3 Przykładowe kompleksy technetu i ich zastosowanie.....	31
5 Metodyka pracy .....	33
5.1 Symulacje Monte Carlo.....	33
5.2 Detektory germanowe .....	34
6 Część eksperymentalna – pomiary .....	36
6.1 Aparatura i układ pomiarowy.....	36
6.2 Materiały tarczowe używane w eksperymentach.....	40
6.3 Symulacje w programie Fluka.....	41
6.4 Przygotowanie uchwytu tarczy naświetlań .....	45
6.5 Naświetlanie fotonami – pomiary i analiza wyników.....	47
6.6 Zaplecze techniczne stanowiska do naświetlań wiązką elektronów .....	50
6.7 Naświetlanie elektronami – pomiary i analiza wyników .....	53
6.8 Próbne rozpuszczanie tarczy .....	64
7 Dyskusja i wnioski końcowe .....	66
8 Bibliografia .....	68
9 Spis Rysunków .....	78
10 Spis Tabel .....	82
1 Załącznik – Podstawowe właściwości molibdenu i technetu .....	83
1.1 Pierwiastek molibden .....	83
1.2 Pierwiastek technet.....	85
1.3 Technet <sup>99m</sup> Tc .....	86
2 Załącznik – Eksperyment w Saskatoon (CII Saskatchewan).....	88

## OBJAŚNIENIE WYBRANYCH SKRÓTÓW I SYMBOLI

CCM – polimer pokryty katalizatorem (z j. ang. „*Catalyst-Coated Polymer*”)

CIS – Centrum Informatyczne Świerk

CT – tomografia komputerowa (z j. ang. „*Computed Tomography*”)

DOE – department energii (z j. ang. „*The U.S. Department of Energy*”)

EM – elektryczno-magnetyczna (z j. ang. „*Electro-Magnetic*”)

FWHM – całkowita szerokość połówkowa (z j. ang. „*Full Width Half Maximum*”)

GEANT4 (lub G4) – program do symulacji MC (z j. ang. „*GEometry ANd Tracking*”)

HEU – wysoko wzbogacony uran (z j. ang. „*High Enriched Uranium*”) – istota wzbogacenia w izotop  $^{235}\text{U}$  (wzbogacenie > 20% uranu),  $^{\text{nat}}\text{U}$  zawiera ok. 0,7%  $^{235}\text{U}$

HFR – reaktor jądrowy wysokiej fluencji (z j. ang. „*High Flux Reactor*”) np. Petten (NL)

HPGe – detektor germanowy o wysokiej czystości (z j. ang. „*High Purity Germanium*”)

HSA – wysoka aktywność właściwa (z j. ang. „*High Specific Activity*”)

HF – wysoka częstotliwość (z j. ang. „*High Frequency*”)

IT – przejście izomeryczne (z j. ang. „*Isomeric Transition*”)

LEU – nisko wzbogacony uran,  $^{235}\text{U} < 20\%$  uranu (z j. ang. „*Low Enriched Uranium*”)

LSA – niska aktywność właściwa (z j. ang. „*Low Saturated Activity*”)

MC – metoda obliczeniowa Monte Carlo (z j. ang. „*Monte Carlo*”)

NRU – Narodowy Reaktor Badawczy (z j. ang. „*National Research Universal*”), reaktor w Chalk River Laboratories, Ontario (najdłużej działający reaktor, zamknięty w marcu 2018 – działał od listopada 1957 roku)

PEG – glikol polietylenowy, znany też jako makrogol (z j. ang. „*Polyethylene Glycol*”)

PET – pozytonowa tomografia emisyjna (z j. ang. „*Positron Emission Tomography*”)

RF – częstotliwość radiowa (z j. ang. „*Radio Frequency*”)

SPECT – komputerowa tomografia pojedynczego fotonu (z j. ang. „*Single Photon Emission Computed Tomography*”)

SW – fala stojąca (z j. ang. „*Standing-Wave*”)

TW – fala biegnąca/bieżąca (z j. ang. „*Traveling-Wave*”)

WA – akcelerator prowadzony falą (z j. ang. „*Waveguide Accelerator*”)

*„Dasz radę, napiszesz ten doktorat”*

*Olga Zawistowska*

## 1 Wstęp pracy

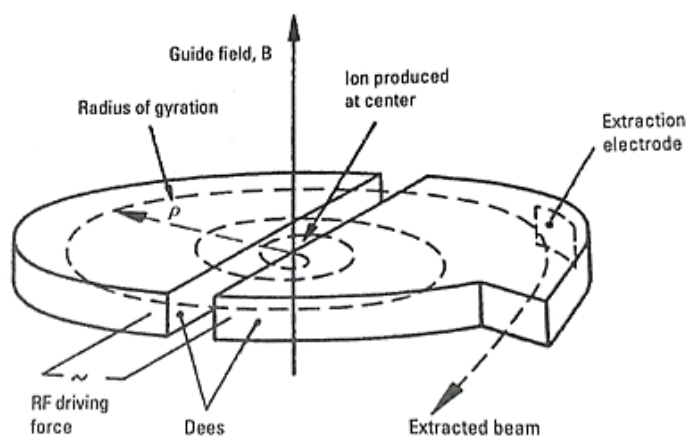
Na całym świecie opracowuje się szereg rozwiązań służących do pozyskiwania izotopów, ponieważ stanowią one podstawę do wytwarzania radiofarmaceutyków i umożliwiają wprowadzenie do leczenia leków oraz preparatów leczniczych. Jedną z najbardziej istotnych dziedzin z punktu widzenia leczenia najpowszechniejszych chorób cywilizacyjnych jest diagnostyka medyczna. Medycyna nuklearna zapewnia na tyle wczesną diagnostykę wielu nowotworów, że umożliwia zaplanowanie odpowiedniego i efektywnego leczenia. W tym celu rozwijanie diagnostyki izotopowej wymaga dostępności izotopu m. in.  $^{99m}\text{Tc}$ , ulegającemu rozpadowi promieniotwórczemu do  $^{99m}\text{Tc}$ , który jest obecnie najbardziej pożądanym izotopem w obrazowaniu molekularnym. W poszukiwaniu nowych metod produkcji radionuklidów i pionierskich metod ich wytwarzania, konieczna jest długofalowa działalność polegająca na interdyscyplinarnej współpracy często wielu niezależnych jednostek. Kluczowym aspektem produkcji są koszty eksploatacji oraz dostępność infrastruktury m. in. laboratoriów syntezy radiofarmaceutyków do diagnostyki, a także urządzeń do wytwarzania radionuklidów. Radiofarmaceutyk diagnostyczny musi cechować się odpowiednimi właściwościami chemicznymi umożliwiającymi np. gromadzenie się radioizotopu i nośnika w guzie nowotworowym (bez zakłócania przy tym procesów fizjologicznych organizmu) lub śledzenie przepływu oznakowanych płynów (np. perfuzja serca). Właściwy do diagnostyki radioizotop powinien charakteryzować się odpowiednim czasem połowicznego zaniku oraz odpowiednią energią i rodzajem promieniowania. Większość naturalnych izotopów promieniotwórczych ma stosunkowo długi czas połowicznego zaniku, a w medycynie nuklearnej są potrzebne izotopy krótko-życiowe, aby nie narażać pacjenta na długotrwałą ekspozycję na promieniowanie. Posługując się pojęciem czasu połowicznego zaniku należy go rozumieć jako czas, po którym aktywność izotopu promieniotwórczego spada o połowę. Efektywny czas półtrwania powinien wynosić około 1,5 razy czasu wykonywania określonego badania. Odpowiedni czas połowicznego zaniku (zarówno fizyczny jak i biologiczny) umożliwia przeprowadzenie określonej procedury badawczej, przy jednoczesnym zachowaniu na możliwie niskim poziomie całkowitej dawki pochłoniętej przez pacjenta w trakcie ekspozycji w czasie badania, a także i po nim. Najpowszechniejsze radionuklidy diagnostyczne to emitery promieniowania gamma, zazwyczaj fotonów o stosunkowo niskiej energii jednak dostatecznej by zapewnić odpowiednią rozdzielczość danej metody obrazowania. Idealna diagnostyka zapewnia maksymalną wydajność detekcji przy jak najniższym narażeniu organizmu pacjenta na działanie promieniowania jonizującego. Równie istotną cechą radionuklidu jest jego wysoka dostępność i łatwość wytwarzania go. Produkcja nie powinna być kosztowna, a sama metoda pozyskiwania zbyt skomplikowana. Z punktu widzenia wykorzystania izotopu  $^{99m}\text{Tc}$  w obrazowaniu medycznym, ważne jest zapewnienie efektywnej ścieżki pozyskania tego izotopu.  $^{99}\text{Mo}$  wytwarzany za pomocą elektronowego akceleratora liniowego może być odpowiedzią na rosnące na całym świecie zapotrzebowanie na ten diagnostyczny izotop. Wyniki pracy porównywane są w głównej mierze z produkcją w reaktorze MARIA ze względu na zobrazowanie alternatywnej drogi pozyskiwania technetu  $^{99m}\text{Tc}$ .

## 2 Akceleratory – opis wybranych typów urządzeń

Badania w zakresie fizyki jądrowej dotyczą zarówno tematyki na poziomie mikroskopowym, jak np. reakcji cząstek elementarnych, a także szeroko pojętego oddziaływania promieniowania jonizującego z materią. Zjawiska towarzyszące absorpcji promieniowania w badanym materiale mogą dostarczyć informacji o jego budowie (krytalografia rentgenowska), nieciągłości (defektoskopia), grubości itp. Promieniowanie jonizujące znajduje także zastosowanie między innymi w medycynie nuklearnej. Z oddziaływania promieniowania jonizującego z materią korzysta się w diagnostyce medycznej (CT – z j. ang. „*Computed Tomography*”, PET – z j. ang. „*Positron Emission Tomography*”, SPECT – z j. ang. „*Single Photon Emission Computed Tomography*”) oraz radioterapii (Brachyterapia, Teleterapia). Aby wymienione dziedziny nauki mogły realizować swoje funkcje, potrzebne są odpowiednie struktury akceleracyjne służące prowadzeniu badań lub wytwarzaniu radionuklidów używanych w medycynie nuklearnej. Akceleratory można podzielić na dwa typy: liniowe oraz kołowe np. cyklotrony. Ze względu na różnorodność technik przyspieszania (zwiększania energii) cząstek (np. elektronu) lub jąder (np. atomu wodoru lub helu) akceleratory można podzielić pod względem zastosowanej metody oraz technologii akceleracji. Urządzeniem najpowszechniej używanym przy wytwarzaniu radionuklidów, zaraz po reaktorze jądrowym, jest cyklotron.

### 2.1 Cyklotrony

Do produkcji wielu radionuklidów medycznych stosowane są zazwyczaj protony z akceleratorów zwanych cyklotronami. W cyklotronie (Rys. 1) panuje wysokie pole magnetyczne, a cząstki naładowane przyspieszane są w polu elektrycznym pomiędzy dwoma półotwartymi elektrodami zwanymi duantami (z j. ang. „*dees*”) z przyłożonym zmiennym napięciem („*RF driving force*”). Pole magnetyczne „*B*” powoduje odchylenie toru ruchu przyspieszanej cząstki na coraz dłuższej drodze - energia cząstki zwiększa się. Ostatecznie przyspieszona cząstka np. proton doprowadzona jest do próbki specjalną elektrodą odchylającą, która wyprowadza wiązkę z akceleratora [1]. Pożądane jest uzyskanie wysokiej czystości radionuklidu, to znaczy o jak największej aktywności radionuklidu w stosunku do całkowitej aktywności źródła [2].



Rys. 1 - Schemat budowy cyklotronu [3]

## 2.2 Akceleratory Liniowe

Akceleratory liniowe dzielą się ze względu na zasadę działania na dwie podstawowe grupy: akceleratory z falą bieżącą – „TW” (z j. ang. „*Traveling-Wave*” – fala bieżąca) oraz struktury o fali stojącej – „SW” (z j. ang. „*Standing-Wave*” – fala stojąca). Funkcją akceleratora liniowego HF (z j. ang. „*High Frequency*” – wysoka częstotliwość) jest w ogólności przekazanie energii naładowanym przyspieszanym cząstkom za pośrednictwem fali elektromagnetycznej. Aby przyspieszanie cząstek zachodziło efektywnie, fala elektromagnetyczna musi mieć składową pola elektrycznego zgodną z kierunkiem przyspieszanych cząstek. Ponadto cząstki i fala muszą poruszać się w zsynchronizowanym tempie. Dlatego przed wypuszczeniem wiązki do struktury przyspieszającej są one w pewnym stopniu agregowane i zsynchronizowane w impulsie z polami przyspieszającymi [4].

Rozważając prosty przykład dwóch sparowanych wnęk rezonansowych, przykładem analogicznego systemu mechanicznego są dwa wahadła połączone słabą sprężyną. Mogą one oscylować na dwa różne sposoby (mody) z dwoma różnymi częstotliwościami. Jednym z modów jest tak zwana zgodność w fazie – tj. mod zero. Innym modem może być ich ruch kołysania się w przeciwnych kierunkach – mod  $\pi$ . Podobny efekt dwóch modów istnieje w polu dwóch wnęk rezonansowych, w których natężenie pola może mieć ten sam lub przeciwny kierunek. W powszechnie stosowanych akceleratorach, amplituda impulsów w kolejnych wnękach jest zazwyczaj jednakowa, przy zachowaniu odpowiedniej zgodności fazowej. Kolejne wnęki rezonansowe muszą mieć taką samą amplitudę impulsu oraz być zgodne w fazie. Jednocześnie należy zaznaczyć, że zwroty pól w kolejnych wnękach przyspieszających mają być w modzie  $\pi$ , czyli powinny mieć przeciwne zwroty [5].

Częstotliwość rezonansowa (z j. ang. „*resonant frequency*”) jest to taka częstotliwość, dla której drgania mają największą amplitudę (wtedy fala odbija się we wnęcie ze stosunkowo małą stratą energii) [6]. Zależność częstotliwości rezonansowej i długości fali można opisać wzorem:

$$c = f_{RF} \lambda_{RF} \quad (1)$$

gdzie:

$c$  – prędkość światła,

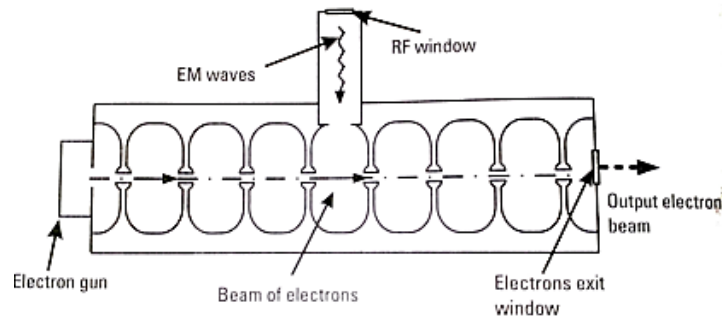
$f_{RF}$  – częstotliwość rezonansowa,

$\lambda_{RF}$  – długość fali odpowiadająca częstotliwości rezonansowej.



## Struktury z falą stojącą

Akceleratory z falą stojącą posiadają jedno miejsce podłączenia źródła fali elektromagnetycznej. Przykładowy schemat struktury przedstawiono na Rys. 2. Podanie mocy mikrofalowej ma miejsce w jednej z wnęk rezonansowych (zazwyczaj blisko środka struktury przyspieszającej). Fala elektromagnetyczna (EM) wypełnia kolejne wnęki pozostawiając część energii. Fala EM rozchodzi się w obie strony i odbija się na ścianach po obu końcach akceleratora równomiernie wypełniając strukturę [7].



Rys. 2 - Uproszczony schemat struktury z falą stojącą [3]

Aby efektywnie przyspieszać naładowane cząstki, powinny one znajdować się w połowie długości wnęki rezonansowej, w momencie maksymalnej amplitudy pola RF (z j. ang. „Radio Frequency”). Wtedy, jeśli pole będzie się zmieniać ze stałą częstotliwością, to będzie również w zgodzie z polaryzacją fali [3, 7]. Ze względu na tą zależność, długość wnęki możemy przedstawić wzorem:

$$d = \frac{v \lambda_{RF}}{2c} \quad (2)$$

gdzie:

$d$  – długość wnęki,

$v$  – prędkość cząstek,

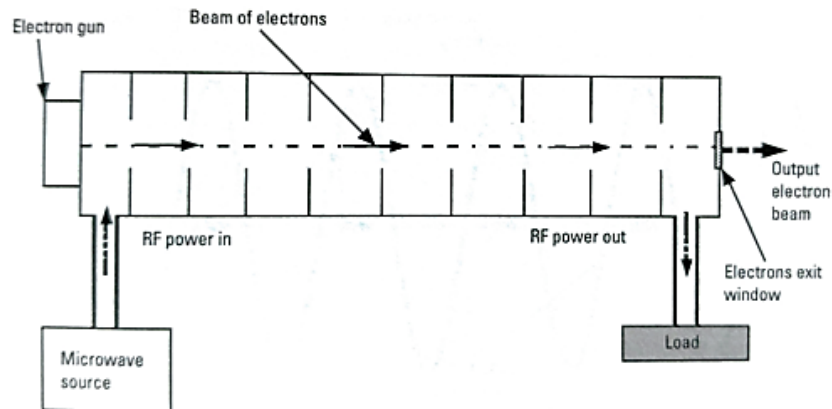
$c$  – prędkość światła,

$\lambda_{RF}$  – długość fali.

Ze wzoru 2 wynika także fakt, iż aby spełniony był warunek rezonansu fali, zanim cząstki osiągną prędkość światła przyspieszane być muszą we wnękach rezonansowych o coraz większej długości. W przypadku elektronów zazwyczaj przyspieszanie cząstki do prędkości zbliżonej do prędkości światła odbywa się w kilku pierwszych wnękach. Po kilku wnękach elektrony posiadają już prędkość zbliżoną do prędkości światła i dlatego kolejne wnęki (aż do końca struktury przyspieszającej) mają już tę samą długość [8].

## Struktury o fali bieżącej

W akceleratorach o fali bieżącej fala wprowadzana jest od strony działła elektronowego i następnie rozprowadzana w stronę wyjścia ze struktury, gdzie zostaje absorbowana dopasowanym obciążeniem – patrz „Load” na Rys. 3 (bez jakiegokolwiek rozpraszania mikrofal). Inną nazwą znaną wśród środowisk badawczych jest określenie struktury z falą bieżącą jako WA (z j. ang. „Waveguide Accelerator”). Nazwa żargonowa wzięła się od nazwy metalowego falowodu doprowadzającego moc mikrofalową do struktury [3].



Rys. 3 - Przykładowy schemat struktury akceleracyjnej z falą bieżącą [3]

W większości struktur tego rodzaju dostępnych komercyjnie, elektrony osiągają energię powyżej 1 MeV już po pierwszych trzech lub czterech wnękach rezonansowych. Aby prędkość fali dopasowana była do prędkości cząstek, konieczne jest zastosowanie w strukturze akceleracyjnej specjalnych przegród spowalniających. Fala bieżąca wraz z cząstkami przekazuje im (a także ścianom struktury) część energii poprzez moc RF [9].

## Zastosowania akceleratorów liniowych

Akceleratory mogą być używane w celach produkcji izotopów medycznych i jest to najbardziej interesujące z punktu widzenia niniejszej pracy zastosowanie. Inne przykłady przeznaczenia akceleratorów liniowych to [3, 10]:

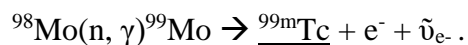
- sterylizacja przyrządów medycznych a także żywności,
- testowanie materiałów (niedestrukcyjne),
- jonowa implementacja w półprzewodnikach (tzw. „chip fabrication”),
- procesowanie polimerów (np. utwardzanie radiacyjne),
- inspekcja i bezpieczeństwo na portach przeładunkowych,
- śródoperacyjne sterylizowanie tkanek (np. po zabiegu usunięcia raka piersi),
- teleradioterapia.

### 3 Pozyskiwanie $^{99m}\text{Tc}$

Produkcja radioaktywnego izotopu danego pierwiastka jest pierwszym etapem wytwarzania radiofarmaceutyku. Radionuklidy pozyskuje się najczęściej z reaktora jądrowego, bądź cyklotronu, poprzez kontrolowane reakcje jądrowe.  $^{99m}\text{Tc}$  jest produktem rozpadu  $^{99}\text{Mo}$  i najczęściej ten radionuklid służy do pozyskiwania  $^{99m}\text{Tc}$ . Izotop  $^{99m}\text{Tc}$  powstaje w wyniku rozpadu beta minus jądra macierzystego –  $^{99}\text{Mo}$ . Reaktory jądrowe mogą służyć jako źródła neutronów wykorzystywanych do produkcji izotopów w tak zwanej reakcji jądrowej – "wychwytu neutronu" [11] przez jądro pierwiastka lub w wyniku rozszczepienia jądra. Do chwili obecnej światowe zapotrzebowanie na  $^{99m}\text{Tc}$  jest w większości zapewniane przez generatory radionuklidów  $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ , w których stosuje się  $^{99}\text{Mo}$  przeważnie pochodzący z rozszczepienia  $^{235}\text{U}$ . Inną metodą wytwarzania izotopów jest bombardowanie materiału tarczowego cząstkami przyspieszonymi w akceleratorach [1]. Starzenie się reaktorów badawczych produkujących  $^{99}\text{Mo}$  skłania do poszukiwania alternatywnych sposobów produkcji  $^{99}\text{Mo}$  lub bezpośrednio  $^{99m}\text{Tc}$ . Wybrane metody otrzymywania tych radionuklidów przedstawiono w kolejnych podrozdziałach tej pracy. Podstawowe właściwości molibdenu oraz technetu (w tym  $^{99m}\text{Tc}$ ) przedstawiono w załączniku nr 1 („1. Załącznik – Podstawowe właściwości molibdenu i technetu”).

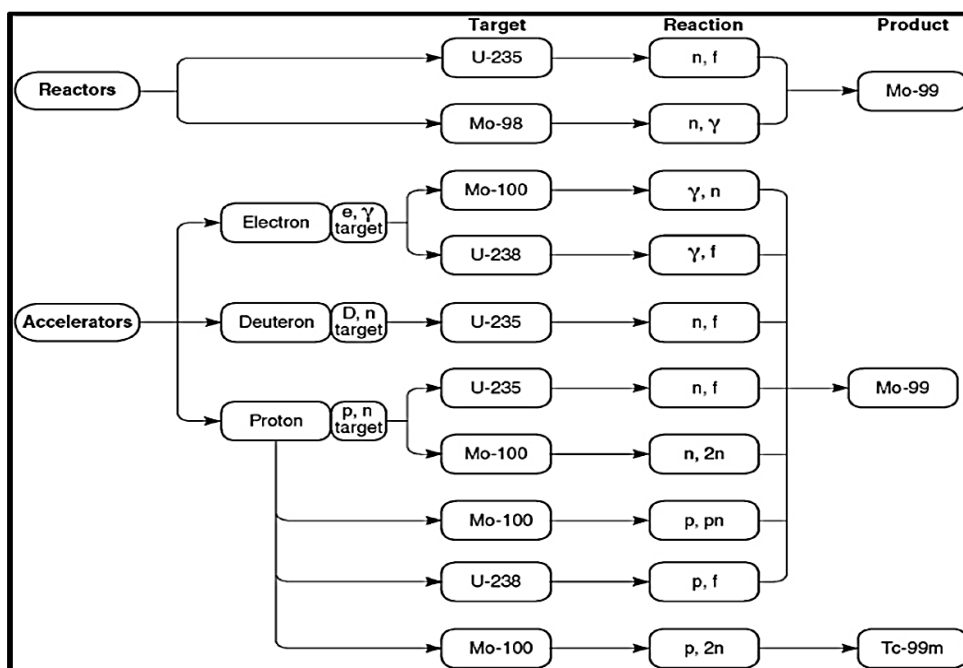
#### Metody pozyskiwania $^{99m}\text{Tc}$

Ponad połowa izotopów medycznych może być produkowana wyłącznie w lekkowodnych, wysokostrumienowych reaktorach badawczych. Jednym z nich jest Reaktor MARIA będący jednocześnie jednym z najważniejszych dostawców napromienianych tarcz uranowych do produkcji  $^{99}\text{Mo}$ , odpowiedzialny jest za około 10 proc. światowych dostaw. Istnieje wiele możliwości pozyskiwania izotopu technetu  $^{99m}\text{Tc}$ . Najpowszechniej stosowaną metodą produkcji jest pozyskiwanie  $^{99}\text{Mo}$  z rozszczepienia jądra  $^{235}\text{U}$  w reaktorach badawczych. Drugą pod względem popularności metodą (stosowaną w Brazylii, Chinach, Indiach, Kazachstanie) pozyskiwania molibdenu  $^{99}\text{Mo}$  jest aktywacja  $^{98}\text{Mo}$  w strumieniu neutronów zgodnie z reakcją [12]:



Molibden powstający w tej reakcji charakteryzuje się niską aktywnością właściwą – LSA (z j. ang. „Low Specific Activity) [13].

Wśród alternatywnych do reaktorowych metod pozyskiwania  $^{99}\text{Mo}$  jednym ze sposobów przy udziale wiązki elektronów, jest konwersja wiązki na tarczy, w której zachodzi produkcja wysokoenergetycznych fotonów. Następnie w wyniku wybicia przez nie neutronu z jądra  $^{100}\text{Mo}$  powstaje  $^{99}\text{Mo}$ . W dalszej części pracy metodzie tej został poświęcony osobny podrozdział (patrz podrozdział 3.3). W pracy zdecydowano się omówić najbardziej obiecujące według autora ścieżki pozyskiwania  $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$  (patrz Rys. 4).



Rys. 4 - Przykładowe potencjalne ścieżki/metody wytwarzania  $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$  [14]

Pozostałymi popularnymi sposobami pozyskiwania technetu są naświetlania tarczy molibdenowej neutronami (np. [15]) lub protonami (np. [16, 17]) – wybrane metody zostały przedstawione w kolejnych podrozdziałach (3.2, 3.4).

### 3.1 Rozszczepieniowa metoda produkcji $^{99}\text{Mo}$ w reaktorze jądrowym

Przykładem reaktora badawczego, który zajmuje się komercyjnie (od marca 2010 roku) naświetlaniami tarcz z  $^{235}\text{U}$  w celu produkcji  $^{99}\text{Mo}$  jest wysokostrumieniowy reaktor basenowy (typu kanałowego z moderatorem berylowym i reflektorem grafitowym) MARIA. Paliwo reaktora stanowi tlenek uranu ( $\text{UO}_2$ ) oraz krzemek uranu ( $\text{U}_3\text{Si}_2$ ). Strumień neutronów prędkich w reaktorze MARIA wynosi  $1 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^3$ , a termicznych  $3 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^3$ . W reaktorze MARIA tarcze uranowe do produkcji  $^{99}\text{Mo}$  są napromieniane zwykle ok. 140 godzin w specjalnie zaadaptowanych do tego celu kanałach paliwowych. Pojedynczy zasobnik (Rys. 5) mieści 4 tarcze z wysoko wzbogaconego uranu (w izotop  $^{235}\text{U}$ ). Jeden tydzień pracy reaktora wiąże się z otrzymaniem takiej ilości  $^{99}\text{Mo}$ , która umożliwi wykonanie badań scyntygraficznych u 100 tys. pacjentów na całym świecie. Dużą zaletą produkcji  $^{99}\text{Mo}$  jako produktu rozszczepienia  $^{235}\text{U}$  jest wysoka aktywność właściwa tego radionuklidu, umożliwiająca zastosowanie go w klasycznych generatorach  $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ .



Rys. 5 - Tarcze uranowe w zasobniku do napromieniowywania w reaktorze MARIA [18]

Po napromieniowaniu i kilkunastogodzinnym okresie schładzania, wysokoaktywne płytki uranowe są poddawane przerobowi w specjalistycznych komorach gorących. Podczas tego procesu  $^{99}\text{Mo}$  oddzielany jest od innych produktów rozszczepienia  $^{235}\text{U}$ , a następnie wykorzystywany do produkcji generatorów radionuklidowych, urządzeń umożliwiających pozyskanie w prosty i bezpieczny sposób  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ . W przypadku  $^{235}\text{U}$ ,  $^{99}\text{Mo}$  stanowi ok. 6,1% wszystkich produktów rozszczepienia [19]. Z napromieniowanych w MARII tarcz otrzymywane jest ok. 10% światowego zapotrzebowania na  $^{99}\text{Mo}$  (w 2014 roku była to aż około 1/5 światowego zapotrzebowania) [18]. W praktyce z 40 gramów HEU (wysoko wzbogaconego uranu – z j. ang. „*High Enriched Uranium*”) uzyskuje się na zakończenie aktywacji nawet 7200 Ci [12] – 7500 Ci [18]  $^{99}\text{Mo}$ .

### **Problematyka i rys historyczny**

$^{99\text{m}}\text{Tc}$  odgrywa kluczową rolę w badaniach diagnostycznych metodą SPECT ze względu na dogodne właściwości i charakterystykę jądrową. Zapotrzebowanie na  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  na przestrzeni ostatnich dekad systematycznie rosło wraz z rozwojem medycyny nuklearnej. Dostępność  $^{99}\text{Mo}$ , który jest izotopem macierzystym  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  zależy jednak ściśle od pracy badawczych reaktorów jądrowych. Na przestrzeni lat zdarzały się jednakże momenty kryzysu, skutkujące czasowym brakiem zaopatrzenia ośrodków medycznych w  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ . Wybrane wydarzenia z ostatnich 30 lat to [20]:

1989 – zamknięcie reaktora jądrowego „*Cintichem Reactor*” zaopatrującego Stany Zjednoczone (w latach 1992 – 1999 Amerykański departament Energii „*DOE*” podejmuje inicjatywę produkcji  $^{99}\text{Mo}$  w innych reaktorach),

2001 – transport oraz łańcuchy dostaw  $^{99}\text{Mo}$  w Stanach Zjednoczonych zostają wstrzymane tymczasowo po atakach na World Trade Center,

2002 – HFR (reaktor jądrowy wysokiej fluencji, z j. ang. „*High Flux Reactor*” w Petten) zamknięty na 42 dni ze względu na potrzeby zachowania bezpiecznej eksploatacji,

2005 – wstrzymanie produkcji generatorów molibdenowo/technetowych w Mallinckrodt (wznowiono produkcję dopiero w kwietniu 2006 roku),

2006 – reaktor NRU zostaje zamknięty na około 6 dni z przyczyn technicznych,

2008 – reaktor HFR zamknięty w sierpniu ze względu na problemy z korozją w pierwotnym układzie chłodzenia (zamknięcie trwało aż do lutego 2009),

2009 – wstrzymanie pracy reaktora NRU (ze względów bezpieczeństwa – potrzeba naprawy ubywającego chłodziwa),

2010 – HFR zamknięty na potrzeby napraw w okresie luty-wrzesień,

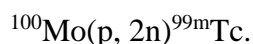
2016 – NRU/Nordion znacząco zmniejsza produkcję  $^{99}\text{Mo}$  od października,

2018 – 31 marca zamknięcie reaktora NRU w Chalk River,

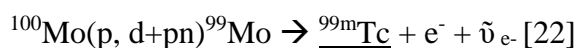
2020 – restrykcje Stanów Zjednoczonych Ameryki dot. transportu HEU.

### 3.2 Pozyskiwanie $^{99m}\text{Tc}$ wiązką protonów

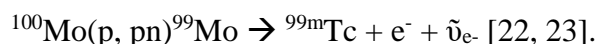
Potencjalną drogą pozyskiwania technetu  $^{99m}\text{Tc}$  może być reakcja jądrowa, w której wysokoenergetyczny proton uderzając tarczę wybija 2 neutrony z jądra  $^{100}\text{Mo}$ . Metoda bezpośredniego otrzymywania  $^{99m}\text{Tc}$  wymaga tarczy wzbogaconej w izotop o liczbie masowej 100 oraz źródła protonów o odpowiedniej energii np. cyklotronu. Wtedy schemat reakcji produkcji technetu  $^{99m}\text{Tc}$  prezentuje się zgodnie z [16, 17]:



Izotop  $^{99m}\text{Tc}$  otrzymuje się w wyniku reakcji jądrowej z wykorzystaniem protonów o energii w zakresie 10 – 22 MeV [16] lub najefektywniej 15 – 20 MeV [21]. Istotne jest także zapewnienie odpowiedniego prądu wiązki (większego niż 100  $\mu\text{A}$ ). Aktywności uzyskane dla energii protonów 18 MeV przy prądzie wiązki ok. 240  $\mu\text{A}$  wynosiły ok. 9,4 Ci  $^{99m}\text{Tc}$  w ciągu 6 h naświetlania [21]. Natomiast schemat reakcji jądrowej, w wyniku której otrzymuje się  $^{99}\text{Mo}$  za pomocą wiązki wybiccia deuteronu oraz/lub neutronu i protonu, wygląda następująco:

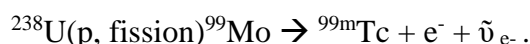


lub



Korzyścią tej metody jest pozyskanie izotopu macierzystego, dzięki czemu zyskuje się więcej czasu na transport. W porównaniu z reakcją jądrową prowadzącą do powstania  $^{99m}\text{Tc}$ , prawdopodobieństwo takiej reakcji jądrowej jest dużo niższe, a energia potrzebna do separacji neutronu wraz z protonem wyższa ze względu na dodatkową barierę (kulombowską). Każdy z wymienionych sposobów pozyskiwania  $^{99m}\text{Tc}$  wymaga tarczy wzbogaconej (cena  $^{100}\text{Mo}$  szacowana była na \$4200/1 g) [24], zatem należy brać pod uwagę także recykling  $^{100}\text{Mo}$  [25]. Dodatkowe wyzwanie stanowi konieczność stosowania dedykowanej metody izolowania technetu z dużej ilości molibdenu (materiału tarczowego) [26].

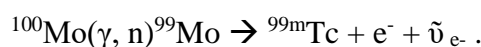
Możliwa jest także droga pozyskiwania  $^{99m}\text{Tc}$  poprzez bombardowanie tarczy uranowej  $^{238}\text{U}$  protonami powodującymi rozszczepienie jądra i produkcję m. in.  $^{99}\text{Mo}$  [27]:



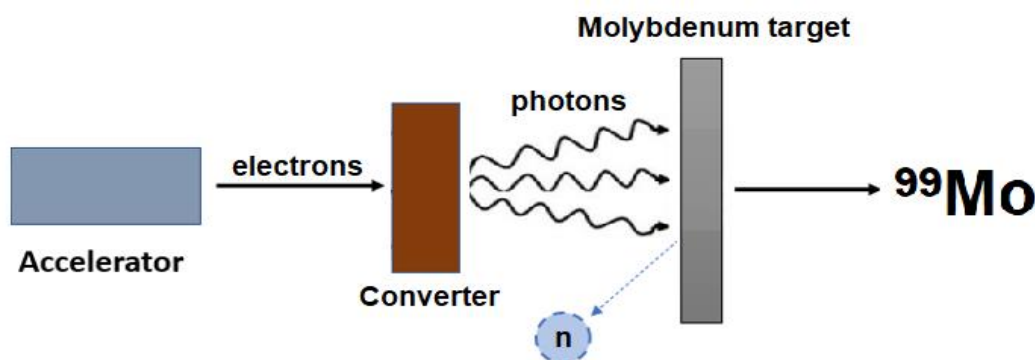
Minusem tej metody jest szerokie spektrum innych uzyskiwanych izotopów wzbudzonych. W przypadku metod prowadzących do powstania bezpośrednio  $^{99m}\text{Tc}$ , kluczowymi kwestiami są logistyka, zapewnienie codziennej produkcji i natychmiastowej separacji ( $T_{1/2}$   $^{99}\text{Mo}$  wynosi ok. 66 godz. a  $T_{1/2}$   $^{99m}\text{Tc}$  jedynie 6 godz. [28, 29]) oraz recykling molibdenu  $^{100}\text{Mo}$  w celu ograniczenia zużycia (drogocennego z punktu widzenia kolejnych naświetlań) materiału tarczowego [21].

### 3.3 Zastosowanie akceleratora liniowego – fotojądrowa metoda produkcji $^{99}\text{Mo}$

Stosunkowo młoda metoda otrzymywania  $^{99}\text{Mo}$  (prowadząca do otrzymywania LSA  $^{99}\text{Mo}$ ) z akceleratora liniowego opiera się na reakcji fotojądrowej [30]:



Metoda wymaga odpowiedniej mocy akceleratora liniowego wyposażonego w tarczę konwersji, którą może być np. tantal lub wolfram [31]. Na Rys. 6 przedstawiono przykładowy poglądowy schemat układu do przeprowadzenia naświetlania tarczy molibdenowej wysokoenergetycznymi fotonami.



Rys. 6 - Schemat produkcji molibdenu metodą fotojądrową

Elektrony z akceleratora padają na tarczę konwersji, która odpowiada za transfer ich energii kinetycznej w wysokoenergetyczne fotony. Powstałe w ten sposób promieniowanie hamowania (z j. niem. „*bremsstrahlung*”) potrafi wybić nukleon z jądra, jeżeli energia uderzającego w tarczę molibdenową fotonu jest powyżej energii progowej. Materiałem, który używany jest do wydajnej konwersji elektronów do fotonów jest metal o wysokiej liczbie protonów [32]. Popularnymi materiałami wykorzystywanymi do produkcji tarczy konwersji jest tantal ( $Z=73$ ) lub wolfram ( $Z=74$ ). Wysokoenergetyczne fotony mogą indukować reakcje jądrowe m. in. takie jak  $(\gamma, n)$ ,  $(\gamma, 2n)$ ,  $(\gamma, p)$ . W przypadku reakcji wybitcia protonu prawdopodobieństwo zajścia tego zjawiska jest dużo niższe, ze względu na barierę kulombowską [33]. Energie progowe dla poszczególnych reakcji można znaleźć w pracy „*IAEA Photonuclear Data Library*” [34]. Dolny próg energetyczny dla reakcji  $^{100}\text{Mo}(\gamma, n)^{99}\text{Mo}$  wynosi  $8,2942 \pm 0,0004$  MeV. Przykładowo stosując tantalową tarczę konwersji 3mm oraz wiązkę elektronową o energii 35 MeV (i mocy 2 kW) przy masie tarczy 3 g (z molibdenu naturalnego) uzyskano ok. 6 GBq  $^{99}\text{Mo}$  [35]. Ze względu na skład tarczy  $^{nat}\text{Mo}$  (patrz Tabela 1), oprócz pożądanego izotopu mogą powstawać też inne izotopy.

Tabela 1 - Wybrane izotopy molibdenu – czasy połowicznego rozpadu oraz abundancja [36]

Izotop	$^{92}\text{Mo}$	$^{93}\text{Mo}$	$^{94}\text{Mo}$	$^{95}\text{Mo}$	$^{96}\text{Mo}$	$^{97}\text{Mo}$	$^{98}\text{Mo}$	$^{99}\text{Mo}$	$^{100}\text{Mo}$
Abundancja naturalna	14,7%	synt.	9,19%	15,9%	16,7%	9,58%	24,3%	synt.%	9,74%
$T_{1/2}$	trwały	$4 \times 10^3$ lat	trwały	trwały	trwały	trwały	trwały	65,92 godzin	$7,1 \times 10^{18}$ lat

Kolejnym przykładem wykorzystującym wiązkę fotonową do produkcji  $^{99}\text{Mo}$  jest praca z 2019 roku [37]. W ANL („Argonne National Laboratory”) przeprowadzono sześciodniowe naświetlanie 15 g tarcz  $^{100}\text{Mo}$  mające na celu zweryfikowanie możliwości produkcyjnych za pomocą wiązki o energii 36,5 MeV (z tarczą konwersji). Używając średniego prądu wiązki na poziomie 380  $\mu\text{A}$  średnia moc wiązki ok. 15 kW) po 144 godzinach naświetlania uzyskano 54 Ci  $^{99}\text{Mo}$ . Innymi badaniami mającym na celu otrzymywanie  $^{99}\text{Mo}$  za pomocą akceleratora są np. eksperyment naświetlania tlenku molibdenu  $\text{MoO}_3$  [38] lub heksakarbonylku molibdenu (patrz załącznik: „2 Załącznik – Eksperyment w Saskatoon (CII Saskatchewan)”) [39]. W przypadku japońskiego eksperymentu z tlenkiem molibdenu VI korzystano z wiązek elektronów o trzech różnych energiach w celu weryfikacji przeprowadzonych wcześniej symulacji. Gęstość tarczy spiekanej na potrzeby naświetlania z  $^{\text{nat}}\text{MoO}_3$  wynosiła ok. 82% – 86 % (naturalnej gęstości  $\text{MoO}_3$  wynoszącej 4,69 g/cm<sup>3</sup>). Np. dla wiązki o energii 22,2 MeV i FWHM szerokości wiązki 2,5 mm (przy zastosowaniu 1,5 mm wolframowej tarczy konwersji oraz średniego prądu wynoszącego 16  $\mu\text{A}$ ) produkcja  $^{99}\text{Mo}$  wynosiła ok. 300 kBq/g( $\text{MoO}_3$ )/h/ $\mu\text{A}$  [38].

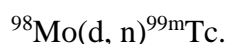
W przypadku eksperymentów kanadyjskich [35] zaobserwowano także izotopy niobu powstałe na skutek naświetlania tarczy z molibdenu naturalnego. Tarcza z molibdenu naturalnego ma zazwyczaj czystość ok. 99,8%  $^{\text{nat}}\text{Mo}$  [40]. Sygnały od izotopów  $^{91\text{m}}\text{Nb}$ ,  $^{92\text{m}}\text{Nb}$ ,  $^{95\text{m}}\text{Nb}$  oraz  $^{95}\text{Nb}$  obserwowano nawet 15 dni po naświetlaniu (ich czasy połowicznego zaniku wynoszą kolejno 60,86 dni, 10,15 dni, 86,6 godzin, 35,15 dni), natomiast sygnał od  $^{96}\text{Nb}$  całkowicie przestał być wtedy odczytywany (ze względu na prawie 24 godzinny czas połowicznego zaniku). Metastabilne izotopy niobu powstały przeważnie w wyniku wybicia protonu z występujących w  $^{\text{nat}}\text{Mo}$  izotopach (Tabela 1) – reakcje ( $\gamma$ , p). W przypadku izotopu molibdenu  $^{93}\text{Mo}$ , który powstawać teoretycznie w dwojaki sposób (reakcje  $^{94}\text{Mo}(\gamma, n)^{93}\text{Mo}$  lub  $^{92}\text{Mo}(n, \gamma)^{93}\text{Mo}$ ), czas  $T_{1/2}$  wynosi stosunkowo dużo ( $4 \times 10^3$  lat), jednakże znikome ilości tego powstającego izotopu (jest to izotop syntetyczny) nie stanowią istotnego zanieczyszczenia. W celu zwiększenia wydajności i czystości radionuklidowej stosuje się tarczę wzbogaconą izotopem  $^{100}\text{Mo}$  [41]. Równocześnie z produkcją  $^{99}\text{Mo}$  powstają wtedy zanieczyszczenia w postaci kilku innych radionuklidów. Głównymi produktami ubocznymi zidentyfikowanymi po napromieniowaniu wzbogaconych tarcz są izotopy  $^{95}\text{Nb}$ ,  $^{96}\text{Nb}$ ,  $^{97}\text{Nb}$ ,  $^{98\text{m}}\text{Nb}$  (tarcza była wzbogacona w  $^{100}\text{Mo}$  do ok. 97,4% [41] lub 99,86% [37]) i bardzo niewielka produkcja  $^{95}\text{Zr}$  powstającego poprzez reakcję  $^{100}\text{Mo}(\gamma, n+\alpha)^{95}\text{Zr}$ . Ze względu na bardzo krótkie okresy półtrwania  $^{97}\text{Nb}$  i  $^{98\text{m}}\text{Nb}$ , nie stanowią one zanieczyszczenia. Główną ścieżką produkcji  $^{97}\text{Nb}$  najprawdopodobniej jest reakcja  $^{98}\text{Mo}(\gamma, p)^{97}\text{Nb}$ . Jednak produkcja  $^{95}\text{Nb}$  ( $T_{1/2} \approx 35$  dni) i  $^{96}\text{Nb}$  ( $T_{1/2} \approx 23,5$  godziny) o dłuższych okresach półtrwania może stanowić zagrożenie (dodatkową dawką promieniowania), jeśli niob nie jest usuwany z produktu. Ich zawartość zależy od poziomu  $^{98}\text{Mo}$  w tarczy, więc w przypadku wyższego wzbogacenia w izotop  $^{100}\text{Mo}$  (np. 99,86%) nie stanowią one zanieczyszczenia. Nieradioizotopowe zanieczyszczenia mogą być usunięte w późniejszej fazie przetwarzania tarczy. Istnieje kilka metod, takich jak sublimacja, strącanie, ekstrakcja ciecz-ciecz i metody kolumnowe wymiany anionowej, mających na celu odzyskanie molibdenu z najmniejszymi zanieczyszczeniami radioaktywnymi i nieradioaktywnymi (jak np. Zr, Nb, Y itp. – patrz rozdział 4.2).



Podsumowując, w metodzie wykorzystującej reakcję jądrową  $^{100}\text{Mo}(\gamma, n)^{99}\text{Mo}$  całkowicie unika się stosowania rozszczepienia, eliminując główne źródło odpadów promieniotwórczych. Dodatkowo sposób produkcji jest bardzo modułowy, a każdy akcelerator może pracować niezależnie. Przy zastosowaniu tarczy o wzbogaceniu  $^{100}\text{Mo}$  do np. 99,86% [41] zasadniczo wytwarza tylko  $^{99}\text{Mo}$  ze śladowymi ilościami innych zanieczyszczeń radioaktywnych, które można łatwo usunąć. Stanowiska produkcji izotopu pod względem skali i wielkości, mogą być podobne do obecnych medycznych instalacji cyklotronowych dla izotopów PET. Fotojądrowa metoda produkcji z użyciem akceleratora, jest zatem jedną z najbardziej obiecujących metod wytwarzania  $^{99}\text{Mo}$  (alternatywą do metody reaktorowej, na wypadek, gdyby reaktory jądrowe przestały funkcjonować). Dlatego niniejsza praca skupia się na pokazaniu wyników eksperymentów z udziałem elektronowego akceleratora liniowego.

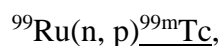
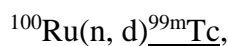
### 3.4 Inne przykładowe sposoby pozyskiwania $^{99m}\text{Tc}$

Wykorzystując fakt, że w molibdenie naturalnym wiodącym izotopem w składzie jest  $^{98}\text{Mo}$ , metodą pozwalającą na pozyskanie technetu  $^{99m}\text{Tc}$  jest np. bombardowanie materiału tarczowego deutronami. W eksperymentach opisanych w literaturze posługiwano się wiązką deutronów o energii 11,7 MeV i ok. 13 MeV [42]. Schemat reakcji jądrowej przedstawia się następująco:



Izotop molibdenu o liczbie masowej 98 ma abundancję w molibdenie występującym naturalnie w wysokości 24,3% (patrz Tabela 1). Korzyścią tej metody jest stosunkowo wysoka zawartość izotopu biorącego udział w reakcji jądrowej (prowadzącej do powstania technetu  $^{99m}\text{Tc}$ ) w momencie, gdy używanym materiałem tarczowym jest molibden naturalny.

Kolejną potencjalną metodą uzyskiwania  $^{99}\text{Mo}$  lub  $^{99m}\text{Tc}$  jest naświetlenie strumieniem neutronów prędkich tarczy z rutenu. Dla tarczy składającej się z naturalnego rutenu istnieją trzy ścieżki [43]:



W dwóch pierwszych potencjalnych ścieżkach reakcji jądrowych powstaje metastabilny technet. Jednakże dominującą reakcją ze względu na abundancję rutenu  $^{102}\text{Ru}$ , jest emisja cząstki alfa i powstanie  $^{99}\text{Mo}$ .

## 4 $^{99m}\text{Tc}$ w medycynie

Radioizotop technetu  $^{99m}\text{Tc}$  jest głównym narzędziem diagnostycznym w praktyce klinicznej medycyny nuklearnej na całym świecie, obejmującej 40 milionów procedur rocznie. Radioizotopy odgrywają ważną rolę w diagnostyce pacjentów chorych na raka, pacjentów kardiologicznych i przy wielu innych schorzeniach. Jednym z głównych powodów zastosowania tego izotopu jest fakt, iż  $^{99m}\text{Tc}$  jest produktem rozpadu dłuższej żyjącego  $^{99}\text{Mo}$  i może być łatwo dostępny z systemu przenośnego generatora radionuklidowego  $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ . Badania z użyciem tego radioizotopu prowadzone są od lat 50. ubiegłego wieku, a w diagnostyce medycznej od lat 60., kiedy to  $^{99m}\text{Tc}$  stał się najpopularniejszym znacznikiem do współpracy z gamma kamerami [44]. Pierwszy generator technetowy został skonstruowany w 1958 roku [45]. Izotop ten ( $^{99m}\text{T}$ ) jest dobrze dostosowany do tej roli, ponieważ emituje łatwo wykrywalne promienie gamma o energii fotonów ok. 140 keV. Stosunkowo "krótki" fizyczny okres półrozpadu izotopu i jego biologiczny okres półtrwania wynoszący około jeden dzień (pod względem aktywności i metabolizmu człowieka) pozwalają na procedury skanowania i jednocześnie utrzymują całkowitą ekspozycję pacjenta na promieniowanie na niskim poziomie. Te same cechy sprawiają, że  $^{99m}\text{Tc}$  nie nadaje się do zastosowań terapeutycznych.

### 4.1 Generator molibdenowo-technetowy

Zasada działania generatora radionuklidowego oparta jest na elucji pożądanego izotopu, wytworzonego w wyniku rozpadu długożyciowego izotopu macierzystego. Przykładowo w najpopularniejszym obecnie w medycynie nuklearnej generatorze molibdenowo – technetowym ( $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ )  $^{99}\text{Mo}$  ulega przemianie  $\beta^-$ , której produktem jest używany w syntezie radiofarmaceutyków  $^{99m}\text{Tc}$ . Przykładem wykorzystywanego komercyjnie dostępnego generatora jest POLGENTEC (Rys. 7). Może on mieć  $^{99}\text{Mo}$  (w postaci molibdenianu sodu) o aktywności 2 – 120 GBq, natomiast w przypadku generatora POLTECHNET aktywność  $^{99}\text{Mo}$  to nawet 200 GBq [46].

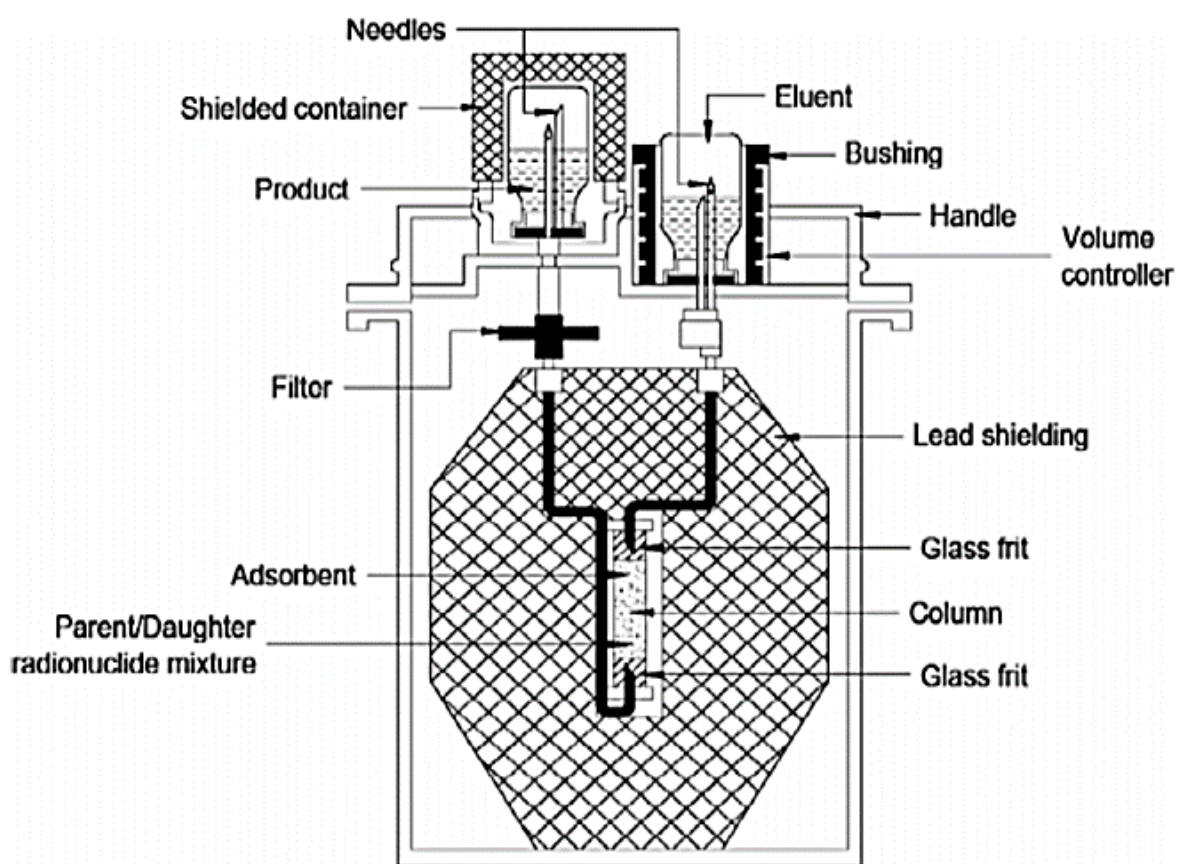


Rys. 7 - Technetowy generator przenośny wytwarzany w Ośrodku Radioizotopów Polatom, NCBJ [47]

Zgodnie z dyrektywą 2001/83/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 6 listopada 2001 r. w sprawie wspólnotowego kodeksu odnoszącego się do produktów leczniczych stosowanych u ludzi, Farmakopea Polska stosuje następującą definicję generatora:

*„Generator radionuklidowy: system oparty na trwale związanym radionuklidzie macierzystym, z którego produkowany jest radionuklid pochodny, oddzielany przez elucję lub wyodrębniany inną metodą i stosowany w postaci preparatu radiofarmaceutycznego”.*

W czasie eksploatacji generatora każda elucja zawiera co najmniej 80% teoretycznej ilości  $^{99m}\text{Tc}$  dostępnego po rozpadzie  $^{99}\text{Mo}$  w kolumnie generatora (patrz Rys. 8). Zazwyczaj  $^{99m}\text{Tc}$  osiąga maksymalną aktywność po ok. 22,9 godzinach od czasu elucji. Jednakże obecnie w wielu przypadkach eluuje się generatory raz lub dwa razy dziennie [48].

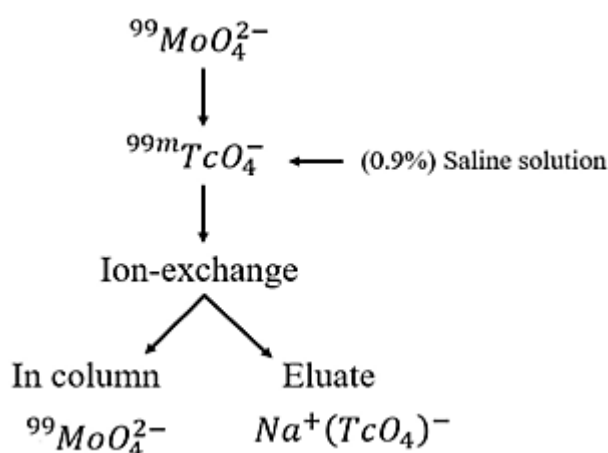


Rys. 8 - Schemat generatora technetowego [49]

Przykładowy komercyjnie dostępny generator molibdenowo – technetowy składa się z obudowy, w której znajduje się ołowiana osłona zapewniająca ochronę przed promieniowaniem jonizującym. Kolumna, z której wmywany jest technet znajduje się w samym środku pojemnika. Ważnymi elementami są także filtr mikrobiologiczny oraz filtr powietrza. W typowej kolumnie chromatograficznej  $^{99}\text{Mo}$  występuje w postaci  $\text{MoO}_4^{2-}$ , który zaadsorbowany jest na tlenku glinu III ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Technet z generatora wmywany jest w postaci nadtechnecjanów ( $^{99m}\text{TcO}_4^-$ ) (powstaje on podczas rozpadu  $^{99}\text{Mo}$ ) [1]. Kolumnę ze związanym  $^{99}\text{Mo}$  eluuje się roztworem soli fizjologicznej (0,9% NaCl), w wyniku czego powstaje roztwór zawierający radioaktywny  $^{99m}\text{Tc}$  oraz pewna ilość  $^{99}\text{Tc}$  (będący stabilnym

nośnikiem). Pod względem chemicznym nośnik zachowuje się identycznie jak  $^{99m}\text{Tc}$ . Proces wymiany jonów następuje pomiędzy chlorkiem i nadtechnecjanem tak, że  $^{99m}\text{Tc}$  wymywany jest w postaci nadtechnecjanu sodu w roztworze soli fizjologicznej. Ze względu na te same właściwości fizykochemiczne, nośnika nie można oddzielić od  $^{99m}\text{Tc}$ . Technet nośnikowy jest zatem produktem ubocznym, który jest zawarty w izomerze i nie ma zalet medycznych.  $^{99}\text{Tc}$  jest produktem rozpadu  $^{99m}\text{Tc}$ , dlatego każdy generator ma wyznaczony określony czas na elucję, aby minimalizować ilość  $^{99}\text{Tc}$  na rzecz  $^{99m}\text{Tc}$ . W elucji znajdzie się również niewielka ilość  $^{99}\text{Mo}$  i niektóre jony glinu. Te dwie ostatnie substancje są zanieczyszczeniami, których ilości muszą być ograniczone w celu ochrony pacjenta. Ośrodki kliniczne, w których stosowane są generatory, mają obowiązek wykonywania badania generatora na tzw. przebicie, czyli weryfikację zawartości  $^{99}\text{Mo}$  oraz glinu w eluacie  $^{99m}\text{Tc}$ . Limity zawartości tych metali są określone w farmakopei.

Układ pokazany na rysunku (Rys. 8) nazywany jest układem nadciśnieniowym, w którym eluent jest przepychany przez kolumnę ceramiczną pod ciśnieniem, nieco powyżej ciśnienia atmosferycznego w penicylinówce z eluentem. Do elucji generatora stosuje się fiolki próżniowe, które generują to podciśnienie. W celu regulacji pH użyty może zostać kwas solny i/lub wodorotlenek sodu [21]. Uproszczony schemat elucji przedstawiono na Rys. 9. Przeciętne stężenie nadtechnecjanu sodu  $^{99m}\text{Tc}$  w eluowanym roztworze mieści się w przedziale 0,5 – 15,0 GBq/ml [46].



Rys. 9 - Schemat elucji nadtechnecjanu sodu z generatora  $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$  [21]

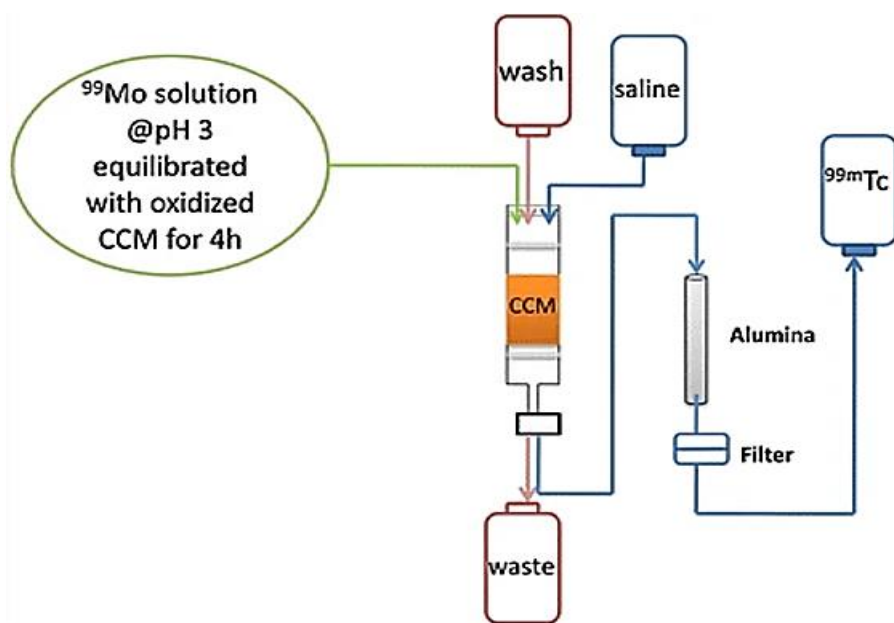
W literaturze można znaleźć także informacje na temat alternatywnego generatora, tj. żelowego generatora opartego na molibdenianie cyrkonu [50, 51, 52].

Rozszczepienie jądra  $^{235}\text{U}$  pozwala dostarczyć HSA  $^{99}\text{Mo}$  (wysoka aktywność właściwa – z j. ang. „High Specific Activity”) przeważnie powyżej 5000 Ci/g. Ilość molibdenu potrzebna do zapewnienia wystarczającej aktywności do generatora wynosi jedynie 2 mg (dla 10 Ci generatora). W przypadku roztworu soli fizjologicznej objętość potrzebna do wyeluowania  $^{99m}\text{Tc}$  jest relatywnie mała i wynosi nie więcej niż 10 ml [13]. Zużycie  $^{99m}\text{Tc}$  do pojedynczego badania nie przekracza 50  $\mu\text{Ci}$  (1,85 MBq) na kg masy ciała pacjenta [12].

## 4.2 Pozyskiwanie $^{99m}\text{Tc}$ z $^{99}\text{Mo}$ o niskiej aktywności właściwej

Dla metody akceleratora liniowego ( $\gamma, n$ ) konieczne jest zastosowanie specjalnych układów do pozyskiwania  $^{99m}\text{Tc}$  z LSA  $^{99}\text{Mo}$  np. innego typu generatora – tzw. generatora odwróconego [53]. W reakcji jądrowej z użyciem wysokoenergetycznych fotonów powstaje LSA  $^{99}\text{Mo}$ . Do badań laboratoryjnych, czy też np. testów polegających na wytwarzaniu nowych radiofarmaceutyków lub testów przyłączania nowych ligandów do radionuklidów itp. wymagane są radionuklidy o wysokiej aktywności właściwej oraz wysokiej czystości chemicznej i radionuklidowej. W związku z tym poszukuje się nowych adsorbentów selektywnych dla  $^{99m}\text{Tc}$ . Istnieje kilka metod, takich jak: sublimacja, wytrącanie, ekstrakcja ciecz-ciecz i metody kolumnowe z wymianą anionów, w celu odzyskania molibdenu z najmniejszą ilością zanieczyszczeń radioaktywnych i nieradioaktywnych (np. Zr, Nb, Y). Jednym z potencjalnych rozwiązań separacji  $^{99m}\text{Tc}$  z dużej ilości molibdenu jest metoda ekstrakcji z użyciem selektywnej żywicy chromatograficznej [26] lub np. kolumny z żywicą Dowex [54].

W jednej z prac [55] zaproponowano oczyszczanie  $^{99}\text{Mo}$  przy użyciu kolumny Sephadex. Eksperymenty przeprowadzone przy użyciu znaczników symulacyjnych Nb, Y i Zr wykazały całkowitą adsorpcję nieizotopowych zanieczyszczeń na kolumnie Sephadex (99,99%). Aktywność  $^{99}\text{Mo}$  (aktywność właściwa 11,1 GBq/g Mo, czyli ok. 0,3 Ci/g) w rozcieńczonym roztworze wodorotlenku sodu dostosowuje się do pH 3 za pomocą rozcieńczonego HCl. Nieutleniony (0,5 g) lub utleniony (0,5 – 1 g) polimer CCM (polimer pokryty katalizatorem – z j. ang. „*Catalyst-Coated Polymer*”) dodany do aktywnego roztworu  $^{99}\text{Mo}$  (pH ok. 3) tworzy zawiesinę, którą utrzymuje się mieszając w temperaturze pokojowej przez 3 – 4 h. Po adsorpcji  $^{99}\text{Mo}$ , zawiesinę odwirowuje się, a supernatant dekantuje. Następnie w celu usunięcia przylegającego  $^{99}\text{Mo}$ , polimer CCM należy przemyć 3 razy wodą dejonizowaną. Na Rys. 10. Przedstawiono uproszczony schemat układu używanego do oczyszczenia  $^{99}\text{Mo}$ .



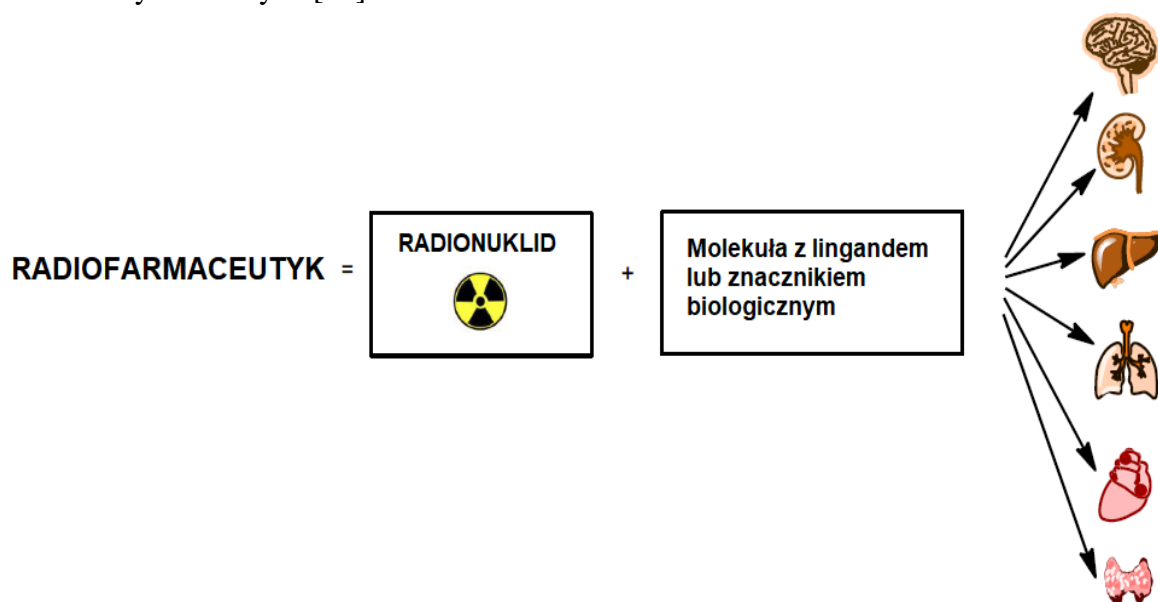
Rys. 10 - Schemat budowy generatora  $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$  opartego na polimerze CCM [55]

Na koniec, polimer CCM (utleniony/nieutleniony) z zaadsorbowanym  $^{99}\text{Mo}$  umieszcza się w szklanej kolumnie wyposażonej na dnie w spiekane szkło w celu utworzenia generatora  $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ . Kolumnę płucze się 20 ml soli fizjologicznej, a następnie przy użyciu próżniowej fiolki eluuje się  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ . Elucja  $^{99}\text{Mo}$  z generatora jest nieznacznie wyższa niż w przypadku tradycyjnego generatora. Eluaty  $\text{Na}[^{99\text{m}}\text{Tc}]\text{TcO}_4$  są klarownymi roztworami o pH 5 – 6 i czystości > 99%. Czystość radionuklidowa  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$  – wynosi ponad 99,99%. Zawartość Al i Mo w eluowanym  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  jest niższa niż wartość standardowa (10  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ). Według danych kontroli jakości radiofarmaceutyków nadtechnecjanu czystość radionuklidowa oraz chemiczna różnych znakowanych związków przygotowanych z gotowych zestawów wynosiła >95%. Jakość roztworu nadtechnecjanu uzyskanego z tego systemu generatora spełnia wszystkie wymagania dotyczące wstrzykiwania nadtechnecjanu  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  określone w różnych farmakopeach. Zaletami proponowanego rozwiązania są niskie koszty oraz łatwość w przygotowaniu matrycy CCM. Dodatkowo utleniony polimer CCM odznacza się wysoką zdolnością adsorpcji molibdenu. Generator  $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$  oparty na CCM z roztworu  $[^{99}\text{Mo}]\text{Na}_2\text{MoO}_4$  przy pH 3 przy użyciu LSA  $^{99}\text{Mo}$  może być przygotowany do użytku klinicznego. Wydajność elucji nadtechnecjanu jest stosunkowo niska ( $\approx 70\%$ ) w pierwszych 10 ml elucji. Zdolność adsorpcji molibdenu przez CCM i jakość nadtechnecjanu rokują, że taki generator  $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$  oparty na CCM wykorzystujący LSA  $^{99}\text{Mo}$  (produkowany w reakcji  $^{100}\text{Mo}(n, \gamma)^{99}\text{Mo}$ ), może znaleźć zastosowanie w medycynie nuklearnej [55].

Innym sposobem na zwiększenie efektu separacji może być optymalizacja samego układu chromatograficznego. W pracy [53] opisano prace badawcze, które prowadzone były w celach optymalizacyjnych. Z roztworów mieszaniny  $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$  próbowano pozyskiwać technet  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ . Wykorzystano w tym celu żywicę TK 202 opartą na PEG (Glikol polietylenowy, znany też jako makrogol – z j. ang. „Polyethylene Glycol”) związanym na obojętnym nośniku [53]. Ponieważ żywica zatrzymuje  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  i nie zatrzymuje Mo, tak uzyskany generator działa w trybie odwrotnym w porównaniu do klasycznych generatorów radionuklidowych  $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ . Mieszaniny zawierające molibdenian sodu w 5M NaOH w zakresie od 0,25 do 12 g Mo/g żywicy TK 202, wzbogacać można śladową ilością roztworu  $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ , aby całkowita aktywność w stanie równowagi (radioaktywnej) wynosiła 10 – 20 MBq. Każdy przygotowany roztwór przepuszcza się przez kolumny wypełnione 50 – 150 mg żywicy TK 202 przy natężeniu przepływu 0,2 lub 0,5 ml/min, a następnie kolumny przemywa się 2 ml 5M NaOH. W celu elucji  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  z kolumny użyto 5 ml wody destylowanej. W zakresie od 0,25 do 1 g Mo/g TK 202 odzysk  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  jest na poziomie 93%. Większy dodatek Mo w zakresie od 5,4 do 7,5 g Mo/g żywicy TK 202, zmniejsza wydajność separacji  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  odpowiednio do 88% i 85%. Symulacja odwróconego generatora  $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$  daje  $86 \pm 2\%$  wydajności elucji  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  na poziomie porównywalnym z generatorami opartymi na tlenku glinu. Żywica TK 202 wykazuje selektywność dla  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  nawet przy dużym nadmiarze molibdenu. Zastosowanie żywicy TK 202 oraz wykorzystanie metoda może być zastosowana do pozyskiwania  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  z LSA  $^{99}\text{Mo}$  oraz budowy generatora odwróconego.

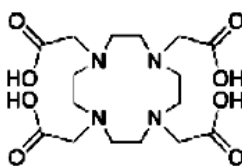
### 4.3 Przykładowe kompleksy technetu i ich zastosowanie

Radiofarmaceutyki są substancjami powstałymi z połączenia radioizotopu oraz ligandu, który odpowiada za transport radioaktywnego znacznika w ciele pacjenta. Radiofarmaceutyki używane w diagnostyce i radioterapii muszą spełniać także takie warunki jak: gromadzenie się w pożądanym z punktu widzenia prowadzonej diagnostyki miejscach, czy odpowiedni metabolizm wprowadzonego związku. Zgodnie definicją zawartą w Ustawie Prawo Farmaceutyczne Art. 2. 35): „produktem radiofarmaceutycznym -jest produkt leczniczy, z wyłączeniem produktu leczniczego weterynaryjnego, który zawiera jeden lub więcej izotopów radioaktywnych przeznaczonych dla celów medycznych”. Ze względu na bardzo małą masę substancji, radiofarmaceutyki (Rys. 11) nie wywołują efektów farmakodynamicznych [56].



Rys. 11 - Uproszczony schemat budowy radiofarmaceutyku [56]

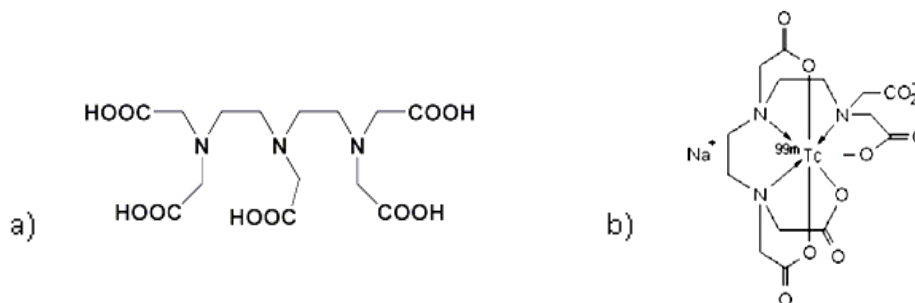
W przypadku izotopów pierwiastków metalicznych, a do takich należą nuklidy technetu, do stworzenia radiofarmaceutyku niezbędny jest czynnik kompleksujący. Kompleks z radionuklidem powinien odznaczać się wysoką trwałością termodynamiczną oraz kinetyczną. Z tego względu w przypadku radiometali, jako ligandy szeroko stosowane są związki makrocykliczne takie jak np. kwas 1, 4, 7, 10 – tetraazacyklododekano – 1, 4, 7, 10 – tetraoctowy. Samodzielny kompleks DOTA (Rys. 12) nie wykazuje jednak specyficznych oddziaływań w odniesieniu do konkretnych procesów metabolicznych w organizmie.



Rys. 12 - Wzór strukturalny DOTA [57]

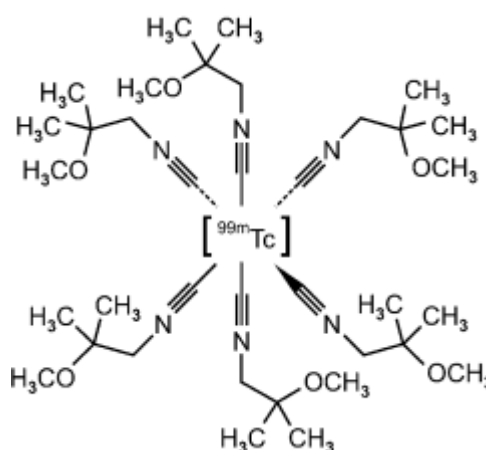
Ze względu na obecność grup karboksylowych kompleks DOTA może stanowić ligand bifuncyjny. Po połączeniu z odpowiednią cząsteczką – np. peptydem kumuluje się

on selektywnie w miejscu występowania określonych receptorów. W ten sposób otrzymuje się radiofarmaceutyki do diagnostyki nowotworów neuroendokrynych, czy prostaty, w których ligandem są pochodne DOTA – DOTATATE i DOTATOC. Kompleks technetu  $^{99m}\text{Tc}$  z DTPA (Rys. 13) stosuje się np. do badania funkcji nerek.



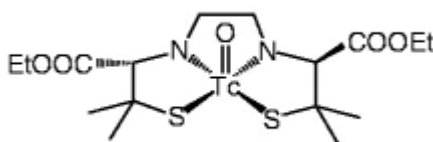
Rys. 13 - Wzór strukturalny DTPA oraz kompleks zawierający technet  $^{99m}\text{Tc}$  [58]

Innym używanym związkiem kompleksującym jest Sestamibi – Rys. 14, radiofarmaceutyk ten używany jest powszechnie w scyntygrafii perfuzyjnej m.in. mięśnia sercowego i przytarczyc (znany jest również pod nazwą *Cardiolite*). Znajduje zastosowanie także, jako znacznik onkologiczny [59, 60].



Rys. 14 - Wzór strukturalny Sestamibi [61]

Inne kompleksy technetu tzw. „DADS ligands” używane do badań perfuzji mózgu to np. Tc-ECD (Rys. 15) znany pod nazwą „*Neurolite*” lub „*Ceretec*”.



Rys. 15 - Wzór strukturalny Tc-ECD [60]

Pod względem chemicznym technet jest selektywnie skoncentrowany głównie w tarczycy, gruczołach ślinowych i żołądku, natomiast wykluczony z płynu mózgowo – rdzeniowego [62]. Inne zastosowania technetu  $^{99m}\text{Tc}$  to skan kości lub immunoscyntygrafia.



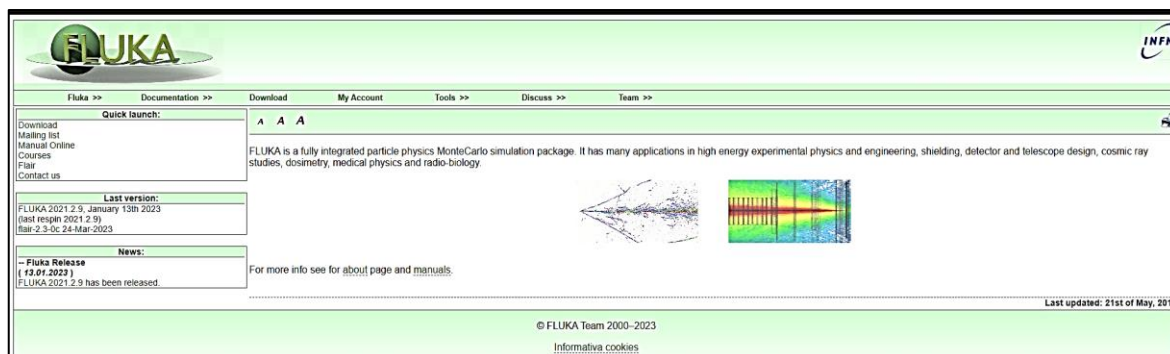
## 5 Metodyka pracy

W tym rozdziale autor pracy przedstawia podstawowe informacje o programach obliczeniowych oraz detektorach używanych w przygotowywaniu niniejszej rozprawy.

### 5.1 Symulacje Monte Carlo

Symulacje komputerowe bazujące na metodzie MC (metoda obliczeniowa Monte Carlo – z j. ang. „*Monte Carlo*”) odgrywają kluczową rolę w nowoczesnej nauce. Metoda MC stosowana jest w różnych dziedzinach, szczególnie w fizyce jądrowej. W modelach matematyki numerycznej, służy do modelowania procesów fizycznych, które są zbyt złożone, aby z można było przewidzieć wyniki przy użyciu zwykłego podejścia analitycznego. Istotą metody MC jest losowanie wielkości opisujących dany proces fizyczny. Losowanie zgodnie z rozkładami prawdopodobieństwa zmiennych losowych (charakteryzujących dany proces) odbywa się z wykorzystaniem generatorów liczb pseudolosowych. Warunki odtwarzane są na podstawie opracowanego modelu matematycznego, bądź fizycznego zapisanego w postaci algorytmu. Znaczną część pracy poświęcono symulacjom Monte Carlo.

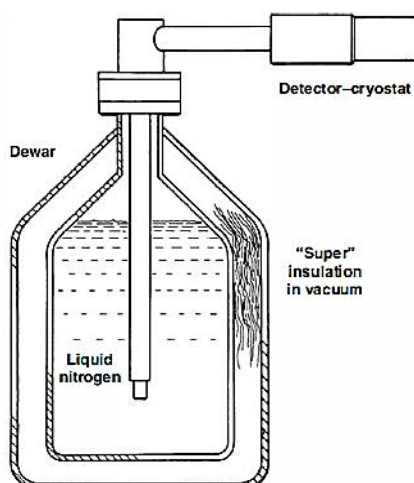
W przygotowywaniu rozprawy doktorskiej symulacje MC używane były z dwóch powodów. Dzięki symulacjom MC, dobrano parametry (przy propozycji stanowiska do produkcji  $^{99}\text{Mo}$ ) np. grubość tarczy konwersji. Ponadto symulacje MC były przeprowadzane także w celu weryfikacji wyników otrzymanych eksperymentalnie. Używanymi do symulacji programami były Fluka 2011.2x.4 (z flair\_2.3.0 – zaawansowany interfejs graficzny) [63, 64, 65, 66] oraz GEANT4 [67, 68, 69, 70] (program do symulacji MC – z j. ang. „*GEometry ANd Tracking*”). Wymienione programy stanowią zestaw narzędzi do symulacji przejścia cząstek przez materię. Jego obszary zastosowania obejmują fizykę wysokich energii, jądrową i akceleratorową, a także badania z dziedziny medycyny oraz nauk kosmicznych. Z punktu widzenia pracy szczególnie interesującymi aspektami były symulacje zasadniczych procesów fizycznych, w szczególności promieniowania hamowania, reakcji fotojądrowe oraz elektrodysintegracji. Oprogramowanie Fluka jest dostępne pod adresem <http://www.fluka.org/fluka.php> (Rys. 16), natomiast szczegółowe informacje dotyczące GEANT4 oraz możliwości wykorzystywania narzędzia można znaleźć na stronie domowej projektu (<https://GEANT4.web.cern.ch>) oraz w wielu artykułach naukowych np. „Space Applications of the GEANT4 Simulation Toolkit” [71].



Rys. 16 - Strona internetowa Fluka [63]

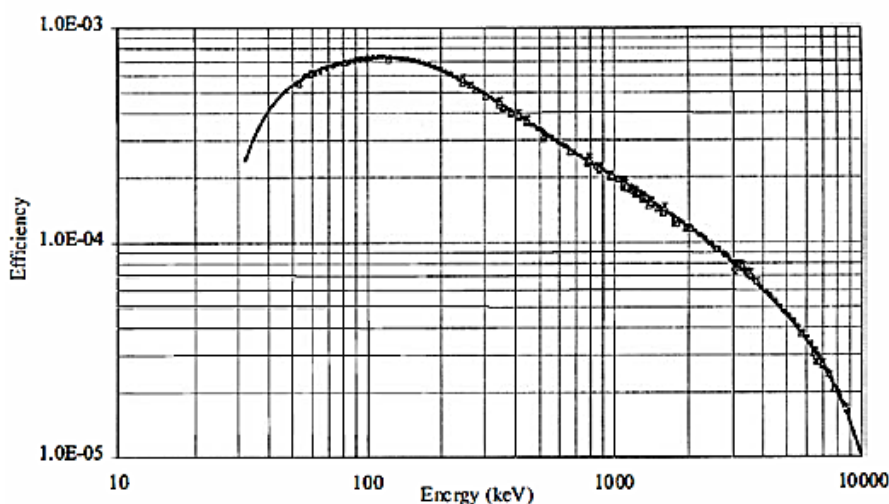
## 5.2 Detektory germanowe

Detektory germanowe charakteryzuje doskonała zdolność rozdzielcza. Muszą być one chłodzone w celu zmniejszenia szumu i umożliwienia prawidłowego funkcjonowania kryształu. Zwykle temperatura kryształu germanu wynosi nie więcej niż 77 K (-196 °C) i generowana jest poprzez zastosowanie izolowanego dewara, w którym zbiornik ciekłego azotu jest utrzymywany w kontakcie z detektorem. Ciekły azot ma temperaturę wrzenia ok. -195,6 °C [72]. W przypadku detektorów germanowych domieszkowanych litem Ge(Li) niska temperatura powinna być utrzymywana w sposób ciągły, aby zapobiec szybko następującej w temperaturze pokojowej redystrybucji litu (aktywatora kryształu), prowadzącej do uszkodzenia kryształu. Znoszenie redystrybucji litu jest wyeliminowane w detektorach HPGe, którym można pozwolić ogrzać się do temperatury pokojowej pomiędzy kolejnymi użyciami (tj. w czasie, gdy na detektor nie jest podawane wysokie napięcie). Techniki produkcji detektorów zostały opracowane do tego stopnia, że nowoczesne kryształy germanu wytrzymują nielimitowaną liczbę cykli zmiany temperatury bez jego uszkodzenia. Ta operacyjna zaleta jest głównym powodem, dla którego detektory HPGe wyparły konfiguracje Ge(Li). W niektórych badaniach [73, 74] wykazano, iż wydajność detektorów koncentrycznych współosiowych nie ulega pogorszeniu, dopóki temperatura bezwzględna nie wzrośnie do około 130 K (-143 °C). Detektor musi być zatem umieszczony w próżniowym kriostatcie, aby zahamować przewodnictwo cieplne między kryształem, a otaczającym go powietrzem. Kriostat jest zwykle opróżniany i uszczelniany przez producenta, chociaż port pompowania może być dostępny dla użytkowników. Dostęp do zaworu jest zapewniony w celu ułatwienia nietypowych operacji takich jak wyżarzanie w wysokiej temperaturze albo uzupełnienie ciekłego azotu bez konieczności wizyty w serwisie. Cienkie okno końcowe jest zwykle umieszczone w pobliżu kryształu, aby zminimalizować tłumienie promieni gamma przed ich pomiarem w detektorze. Kriostat może być zamontowany na dewarze z ciekłym azotem w wielu orientacjach (w tym poziomej lub pionowej) w celu dopasowania do określonych wymagań ekranowania lub innych zastosowań [75]. Rys. 17 przedstawia schemat położenia detektora (w pozycji horyzontalnej) w dewarze z ciekłym azotem. Kriostat ma zazwyczaj 0,5 mm aluminiowe okno wejściowe, aby ograniczyć osłabianie promieniowania wpadającego do kryształu.



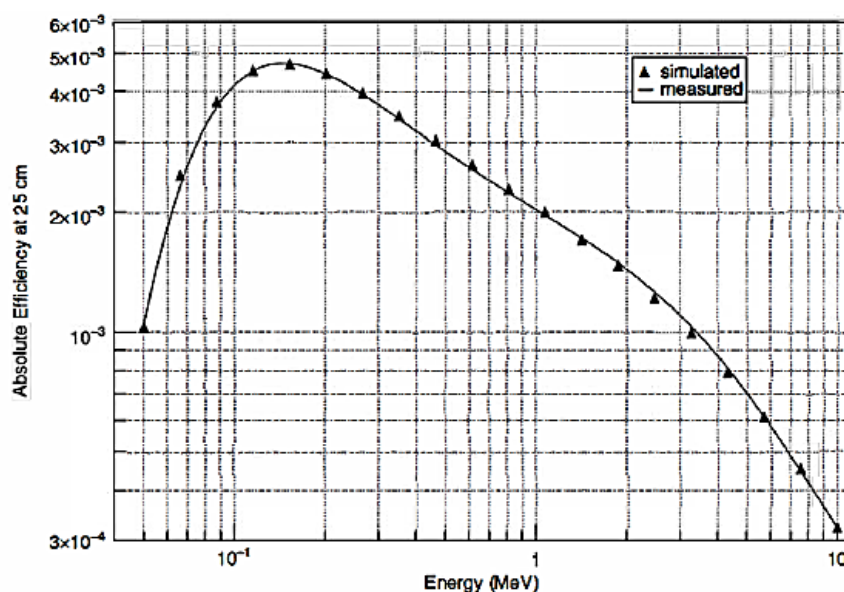
Rys. 17 - Przykładowa konfiguracja detektora HPGe w orientacji poziomej [75]

Pojemność standardowego naczynia dewara do detektorów wynosi ok. 30 litrów. Zazwyczaj istnieje konieczność napełniania dewara raz na tydzień. Rozmiar i waga dewara (szczególnie po napełnieniu) są znacznie większe niż samego detektora, więc przenoszenie zestawu w pojedynkę może być trudne. Dla zastosowań mobilnych producenci dostarczają mniejsze dewary o bardziej ograniczonym czasie przechowywania. Kryształ germanu można łatwo przymocować do wielu różnych konfiguracjach kriostatu-dewara (poziomej, pionowej, przenośnej). Rys. 18 przedstawia względną krzywą wydajnościową dla kryształu HPGe w pracy opisującej wydajność w szerokim zakresie energii [76].



Rys. 18 - Wykres intensywności kryształu w zależności od energii promieniowania gamma [76]

Punkty krzywej wydajności przy niższej energii były zmierzone dzięki zastosowaniu źródeł kalibracyjnych, a zakres wyższych energii został pokryty przez wysokoenergetyczne kwanty gamma emitowane w procesie deekscytacji jąder po wzbudzeniu poprzez wychwyt neutronu. W innej pracy [77] przedstawiono wydajność absolutną detektora germanowego dla konkretnej konfiguracji (Rys. 19) – źródła kalibracyjne umieszczone były w odległości 25 cm naprzeciwko detektora HPGe (kryształ był o średnicy 8,81 cm i długości 9,97 cm).



Rys. 19 - Wydajność (zmierzone oraz symulowane) dla detektora HPGe we współosiowej geometrii 25 cm od źródła [77]

## 6 Część eksperymentalna – pomiary

Głównym przedmiotem badań były eksperymentalne naświetlania tarcz molibdenowych oraz pomiary aktywności wyprodukowanego izotopu  $^{99}\text{Mo}$ . Laboratorium badawcze, w którym prowadzone były eksperymenty opisane w niniejszej rozprawie doktorskiej, mieści się w Narodowym Centrum Badań Jądrowych (Świerk) w Zakładzie Fizyki i Techniki Akceleracji Cząstek (TJ1). Zespół pracowników TJ1 zajmuje się przede wszystkim prowadzeniem prac badawczo – rozwojowych w dziedzinie wykorzystania promieniowania jonizującego oraz metod akceleratorowych. Do prowadzenia pomiarów i identyfikacji izotopów wykorzystano detektory znajdujące się w Zakładzie Fizyki Detektorów i Diagnostyki Plazmy (TJ3). Główne tematy badawcze zakładu to prace w dziedzinie detekcji promieniowania jonizującego. Przy eksperymentach z zakresu fizyki jądrowej prowadzonych w tym zakładzie wykorzystywane są między innymi detektory HPGe. Metodyka badawcza opracowana przez zespół badawczy w TJ1 stosowana jest w medycynie nuklearnej, w działaniach antyterrorystycznych itp. Natomiast pracownia Detektorów Półprzewodnikowych jako jedna z nielicznych zajmuje się naprawą oraz regeneracją wysokiej czystości detektorów germanowych HPGe.

### 6.1 Aparatura i układ pomiarowy

Metoda pomiarowa w części eksperymentalnej polegała na rejestrowaniu widm promieniowania gamma pochodzącego od naświetlanych tarcz. Przy zbieraniu wyników pomiarów autor pracy używał wielokanałowego analizatora o nazwie Tukan8k [78], który jest sterowanym komputerowo urządzeniem przeznaczonym do pomiarów (jakościowych oraz ilościowych) widma promieniowania jonizującego z różnych typów detektorów (strona internetowa oprogramowania – Rys. 20). Do pomiarów promieniowania w części eksperymentalnej stosowany był detektor germanowy. Zebrane widma analizowano w oprogramowaniu *Tukan8k Analyzer*.



Rys. 20 - Strona internetowa Tukan8k [78]

Przed naświetlaniami i pomiarami aktywności poszczególnych tarcz, zainstalowano aparaturę (wymienioną w podrozdziałach 6.4 oraz 6.5) i dokonano pomiaru tła trwającego 24 godziny. Celem kalibracji energetycznej było przypisanie odpowiedniej energii  $E$  każdemu z kanałów analizatora wielokanałowego. Pomiar widma poprzedzała kalibracja energetyczna (wzór (3)) oraz wydajnościowa zastosowanych spektrometrów  $\gamma$ . Wykonanie kalibracji spektrometrów jest konieczne, ponieważ umożliwia wykonanie analizy ilościowej oraz jakościowej zarejestrowanych widm promieniowania gamma (Rys. 21).

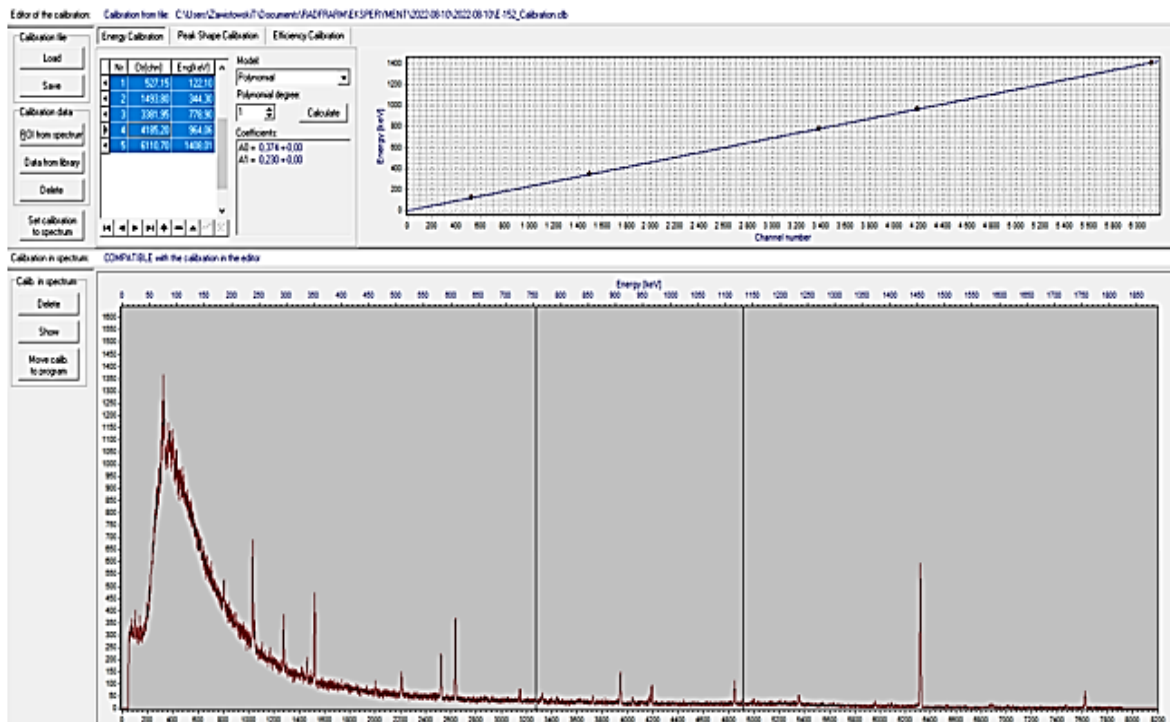
Kalibrację liniową można opisać zależnością:

$$E = a + b * ch \quad (3)$$

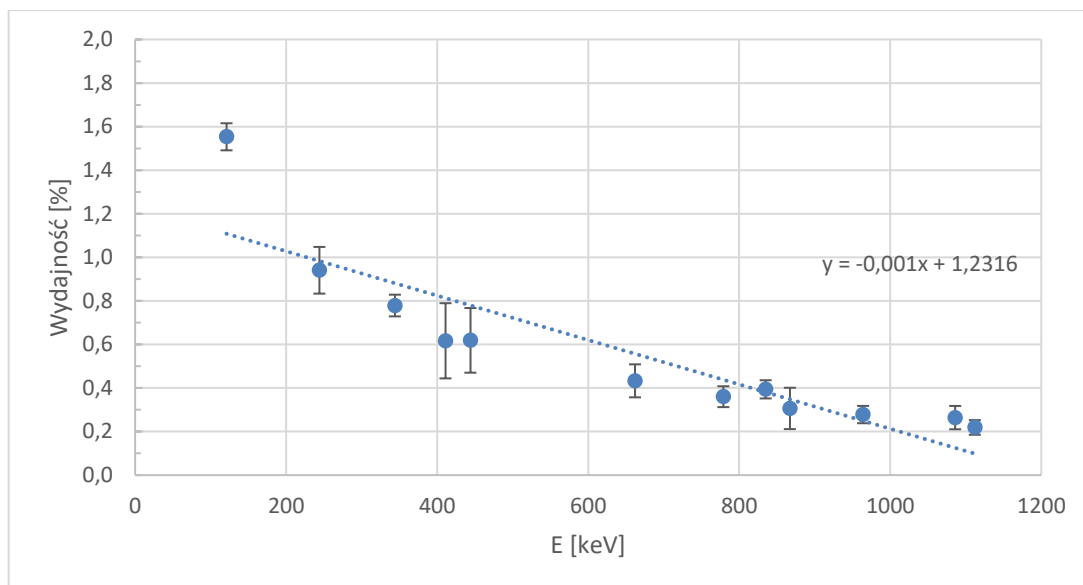
gdzie:

- $a, b$  – współczynniki kalibracyjne,
- $ch$  – numer kanału (od słowa w j. ang. „channel”).

Kalibracja energetyczna oraz wydajnościowa detektora germanowego używanego przy pomiarach napromieniowanych tarcz przeprowadzona została przez autora pracy w oparciu o źródła kalibracyjne  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{57}\text{Co}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{152}\text{Eu}$ . Na potrzeby ustawienia kalibracji korzystano z wbudowanego w Tukan narzędzia oraz wybrano pięć linii energetycznych do wyznaczenia krzywej kalibracyjnej. Po przeprowadzeniu kalibracji energetycznej możliwe było zidentyfikowanie radionuklidów na podstawie linii energetycznych występujących na poszczególnych widmach promieniowania. Natomiast kalibracja wydajnościowa (Rys. 22) pozwalała określić jaka część emitowanych przez źródło kwantów gamma, mogła być zebrana w danej geometrii dla mierzonego promieniowania gamma o konkretnej energii.



Rys. 21 - Zrzut ekranu programu Tukan8k Analyzer wraz z przykładową kalibracją



Rys. 22 - Wydajność w danej geometrii dla jednego z detektorów używanego w trakcie pomiarów

Przy przeprowadzaniu kalibracji wydajnościowej dla konkretnej geometrii wyznaczano aktywność z widma i porównywano ją z aktywnością spodziewaną na czas pomiaru (tzn. aktywność wyliczoną na podstawie certyfikatu i daty referencyjnej danego źródła – Rys. 23 jako przykład źródła manganu  $^{54}\text{Mn}$ ).



Rys. 23 - Pojemnik na źródło kalibracyjne  $^{54}\text{Mn}$

W programie Tukan8k dla każdej znanej linii energetycznej dopasowywano krzywą Gaussa oraz wyliczano szacowaną aktywność na czas pomiaru na podstawie wzoru (4):

$$A_0 = \frac{A_{t_n}}{e^{\left(\frac{-\ln(2) \cdot t_n}{T_{1/2}}\right)}} \quad (4)$$

gdzie:

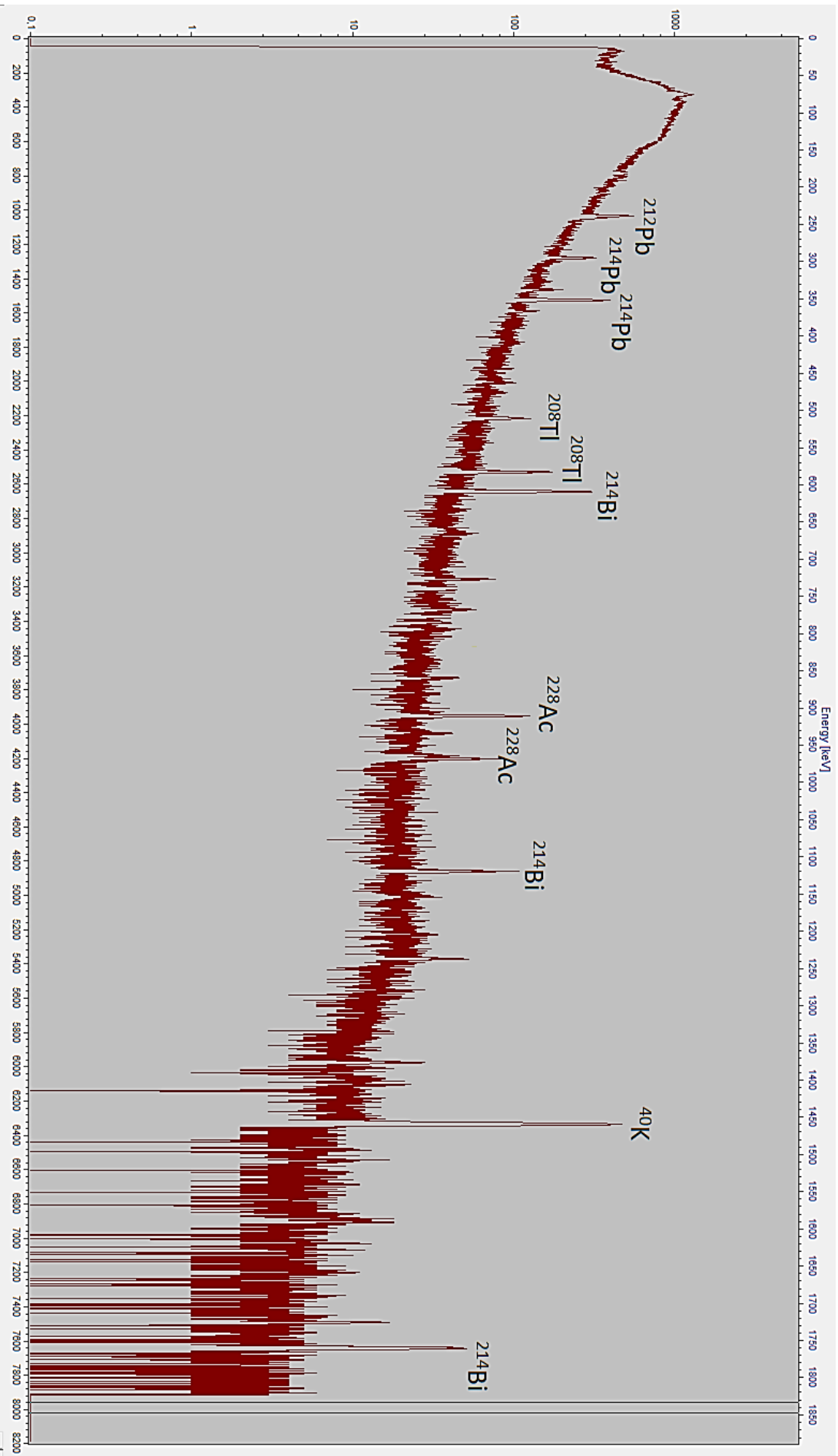
$A_0$  – aktywność szacowana na czas zakończenia naświetlania [Bq],

$A_t$  – aktywność szacowana (zmierzona na detektorze germanowym) [Bq],

$t_n$  – czas od momentu zakończenia naświetlania [s],

$T_{1/2}$  – czas połowicznego zaniku  $^{99}\text{Mo}$  [s].

Na Rys. 24 przedstawiono widmo promieniowania tła z 24 godzinnego pomiaru.



Rys. 24 - Widmo  $\gamma$  w laboratorium (wraz z kalibracją energetyczną) w programie Tukan8k Analyzer

Aktywność (wzór (5)) dla danej linii energetycznej (źródła kalibracyjnego lub sygnału od  $^{99}\text{Mo}$ ) wyznaczano na podstawie liczby zliczeń, określonej całką pod wykresem będącym rozkładem Gaussa dopasowanym do konkretnych sygnałów. W obliczeniach uwzględniono wydajność detektora w danej geometrii, czas żywy oraz intensywność linii:

$$A_t = \frac{Cps * t_r}{t_l * \frac{\varepsilon_\gamma}{100\%} * \frac{I_\gamma}{100\%}} [Bq] \quad (5)$$

gdzie:

$Cps$  – liczba zliczeń na sekundę w pik/czas żywy (z j. ang. „*Counts Per Second*”),

$t_r$  – czas rzeczywisty,  $t_l$  – czas żywy [s],

$\varepsilon_\gamma$  – wydajność detektora w danej geometrii w danym zakresie energii [%],

$I_\gamma$  – intensywność danej linii energetycznej (tzw. „branching ratio” – Tabela 13) [%].

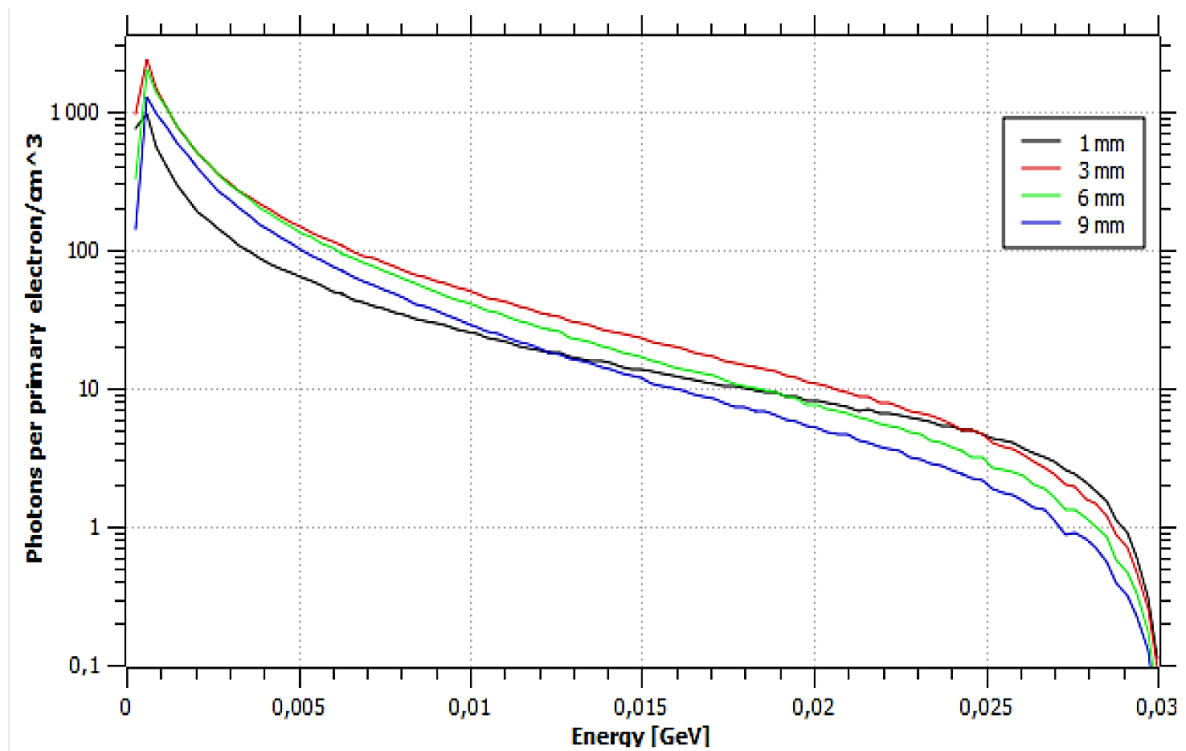
## 6.2 Materiały tarczowe używane w eksperymentach

W eksperymentach używany był molibden firmy Goodfellow. Tarcze wykorzystywane w eksperymencie wykonane były z molibdenu naturalnego o czystości ok. 99,8% [79]. Najcieńsze tarcze na potrzeby eksperymentu zamówiono jako folie o konkretnych wymiarach (walce średnicy ok. 20 mm oraz grubościach 0,12 mm i 0,33 mm). Dwie pozostałe tarcze o grubości ok. 1,13 mm przygotowano poprzez prasowanie proszku (z molibdenu naturalnego) do formy pastylki o średnicy ok. 20 mm, a następnie spiekanie w atmosferze wodoru w temp. 1400 °C. Zastosowanie atmosfery wodoru zapobiegało utlenianiu molibdenu. Proces spiekania miał na celu maksymalizację gęstości oraz utwardzenie materiału tarczowego. Gęstość spiekanej tarczy wynosiła 97,4%, a gęstości naturalnego metalicznego materiału wg źródeł np.  $9,95 \pm 0,06 \text{ g/cm}^3$  [80]. Molibden naturalny ma gęstość ok.  $10,22 \text{ g/cm}^3$  [72]. W eksperymencie naświetlania fotonami użyto jednej z dwóch spiekanych tarcz, natomiast pozostałe tarcze posłużyły do badania naświetlania czystą wiązką elektronów (patrz Tabela 7).



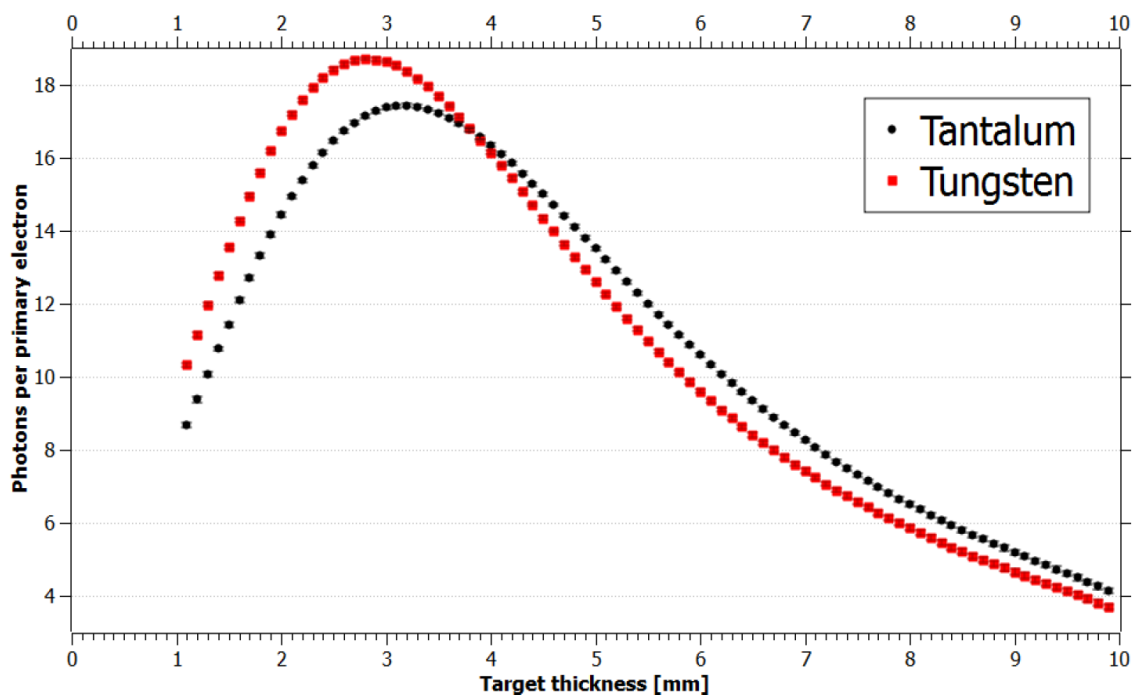
### 6.3 Symulacje w programie Fluka

Ze względu na fakt, iż w Narodowym Centrum Badań Jądrowych budowany jest akcelerator o energii elektronów do 30 MeV, autor pracy zdecydował się na początku zweryfikować możliwości produkcji symulacją z zastosowaniem wymienionej wcześniej energii. Do obliczeń MC służył klaster CIŚ (Centrum Informatyczne Świerk). Aby oszacować przykładową maksymalną aktywność wyprodukowanego molibdenu zdecydowano się na zastosowanie w symulacji materiału tarczowego wzbogaconego w izotop  $^{100}\text{Mo}$  (ok. 99,9% wzbogacenia) oraz energii 30 MeV. W wyniku symulacji autor pracy wyznaczył optymalną grubość wolframowej tarczy konwersji. Widmo energetyczne dla różnych grubości tarczy konwersji nie różni się znacząco. Udział fotonów o energii dużo mniejszej niż energia wiązki elektronów jest przeważający. Rys. 25 prezentuje widmo energetyczne fotonów po zastosowaniu wybranych grubości wolframu od 1 mm do 9 mm.



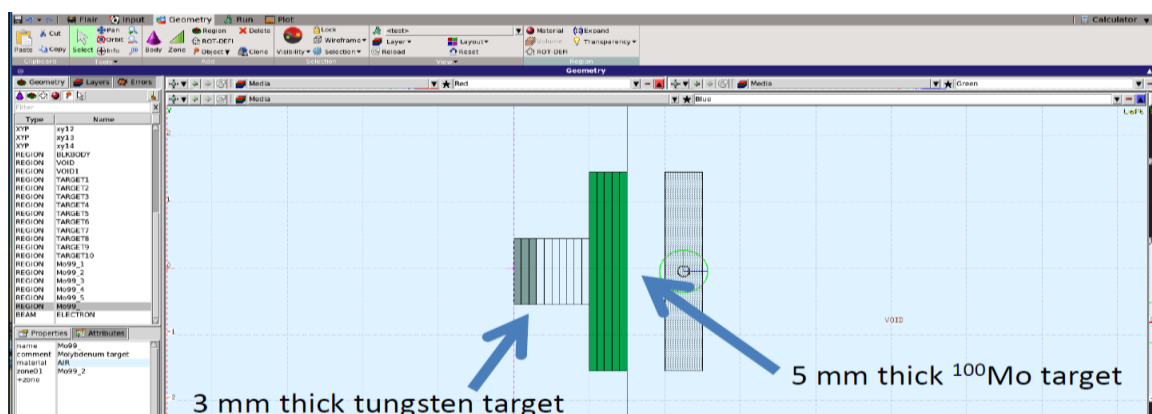
Rys. 25 - Spektrum energetyczne fotonów konwersji dla wybranych grubości wolframowej tarczy konwersji

Dla wiązki elektronów 30 MeV, wyraźnie dominującą pod względem ilości fotonów o zakresie energii 8 – 25 MeV, jest tarcza konwersji o grubości ok. 3 mm. Rys. 26 przedstawia porównanie dwóch najpopularniejszych materiałów używanych jako tarcze konwersji tj. wolframu oraz tantalu. Najbardziej efektywna pod względem ilości generowanych fotonów tarcza, miała grubość odpowiednio dla tantalu ok. 3,2 mm lub wolframu ok. 2,8 mm. W obliczeniach przyjęto, że energia progowa dla reakcji  $^{100}\text{Mo}(\gamma, n)^{99}\text{Mo}$  wynosi 9 MeV [81]. Z punktu widzenia wydajności wspomnianej reakcji jądrowej kluczowa jest jak największa liczba fotonów zdolnych do wybitcia neutronu. W rozpatrywanym przypadku najwyższy procentowy udział fotonów konwersji powyżej energii progowej (dla wiązki elektronów o  $E_e \approx 30$  MeV) występuje dla grubości wolframu ok. 3 mm.



Rys. 26 - Liczba generowanych fotonów w zależności od grubości tarczy konwersji

Na ilustracji (patrz Rys. 27) przedstawiono konfigurację wykorzystaną na potrzeby przeprowadzenia symulacji w programie Fluka. Zweryfikowano też wpływ szerokości wiązki, jednakże zmiany FWHM (całkowita szerokość połówkowa – z j. ang. „*Full Width Half Maximum*”) w zakresie 1 – 5 mm, nie wpływały znacząco na aktywację przy rozmiarach stosowanej w symulacjach tarczy ( $\pm 10\%$ ).



Rys. 27 - Proponowany układ tarczy konwersji i molibdenowej realizowany w symulacji

Wolframowa tarcza konwersji (o średnicy 1,0 cm) znajdowała się 0,7 cm przed tarczą molibdenową, która miała grubość 0,5 cm i średnicę 3,0 cm. Projekt symulacji przygotowywano na komputerze PC, natomiast do obliczeń docelowych zastosowano klaster CIŚ, aby w przeprowadzonej symulacji właściwej móc zastosować 40 wątków procesora (symulacja o zwiększonej statystyce – 5 cykli po 20 mln cząstek pierwotnych na każdy wątek). W tabeli (patrz Tabela 2) zestawiono wyliczone w symulacjach aktywności  $^{99}\text{Mo}$ , które można uzyskać przy 100% wydajności układu, w zależności od czasu naświetlania próbki oraz energii wiązki elektronów z akceleratora liniowego.

Tabela 2 - Aktywności  $^{99}\text{Mo}$  [Ci] obliczone w symulacji dla wiązek o energiach w przedziale 15 - 45 MeV

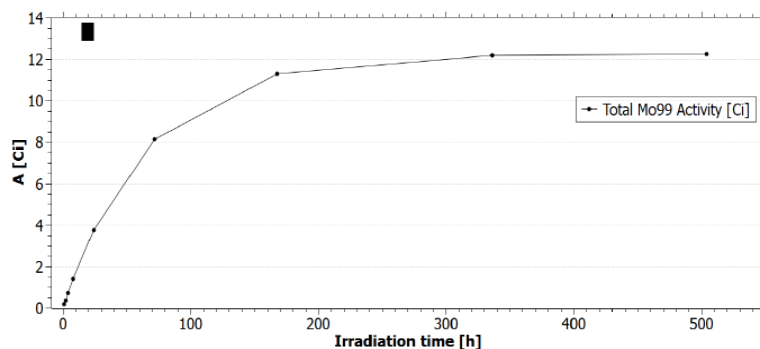
Czas naświetlania [h]	15 MeV	20 MeV	25 MeV	30 MeV	35 MeV	40 MeV	45 MeV
1	0,02	0,08	0,13	0,19	0,23	0,27	0,30
2	0,04	0,16	0,26	0,37	0,46	0,53	0,59
4	0,08	0,31	0,52	0,73	0,91	1,04	1,17
8	0,16	0,60	1,00	1,42	1,77	2,02	2,27
24	0,42	1,59	2,68	3,79	4,73	5,40	6,06
72	0,91	3,47	5,84	8,14	10,30	11,77	13,21
90	1,01	3,89	6,54	9,24	11,54	13,19	14,80
168	1,26	4,81	8,10	11,44	14,29	16,32	18,32
336	1,35	5,19	8,73	12,33	15,41	17,60	19,75
462	1,36	5,22	8,78	12,40	15,49	17,69	19,86
504	1,36	5,22	8,78	12,40	15,49	17,70	19,87
550	1,36	5,22	8,78	12,41	15,50	17,70	19,87

Na podstawie symulacji dla wybranego układu, optymalna energia wiązki pod względem osiągalnych aktywności produkowanego  $^{99}\text{Mo}$  w przeliczeniu na 1 MeV energii wiązki (przedział 15 – 45 MeV) wynosi ok. 35 MeV (patrz Tabela 3 – \*wszystkie wartości w jednostkach Ci/MeV energii wiązki akceleratora). Zielonym kolorem zaznaczono optymalną kombinację czasu naświetlania oraz energii wiązki. W przypadku dalszej aktywacji próbki w stanie nasycenia, szybkość produkcji radionuklidu równa jest szybkości rozpadu  $^{99}\text{Mo}$ . Z kolei dla pary  $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$  ( $T_{1/2\text{Mo-99}} \gg T_{1/2\text{Tc-99m}}$ ) po pewnym czasie od zakończenia naświetlania aktywność substancji pochodnej zmienia się ze stałą rozpadu izotopu macierzystego tzw. stan równowagi przejściowej [33].

Tabela 3 - Obliczona w symulacji aktywność  $^{99}\text{Mo}$  w przeliczeniu na 1 MeV energii (wiązki akceleratora)\*

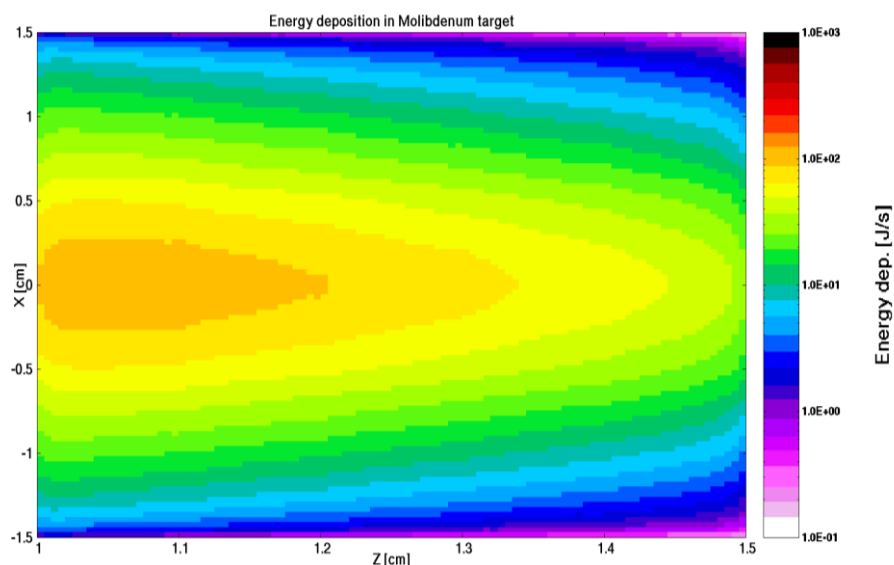
Czas [h]	15 MeV	20 MeV	25 MeV	30 MeV	35 MeV	40 MeV	45 MeV
1	0,0014	0,0039	0,0053	0,0062	0,0067	0,0067	0,0066
2	0,0027	0,0078	0,0105	0,0124	0,0132	0,0132	0,0132
4	0,0053	0,0154	0,0207	0,0244	0,0261	0,0261	0,0260
8	0,0104	0,0298	0,0402	0,0473	0,0506	0,0506	0,0505
24	0,0277	0,0796	0,1072	0,1262	0,1352	0,1351	0,1348
72	0,0603	0,1734	0,2335	0,2713	0,2943	0,2942	0,2935
90	0,0676	0,1944	0,2617	0,3081	0,3298	0,3297	0,3289
168	0,0837	0,2406	0,3240	0,3813	0,4083	0,4081	0,4071
336	0,0903	0,2594	0,3493	0,4112	0,4402	0,4400	0,4390
462	0,0907	0,2608	0,3511	0,4133	0,4425	0,4423	0,4413
504	0,0908	0,2609	0,3513	0,4135	0,4427	0,4425	0,4415
550	0,0908	0,2609	0,3514	0,4136	0,4428	0,4426	0,4416

Z przeprowadzonych symulacji dla podobnego układu tarcz przy zastosowaniu akceleratora o energii 30 MeV po 3 dniowym naświetlaniu ( $I \approx 100 \mu\text{A}$ ) można uzyskać ok. 8,14 Ci  $^{99}\text{Mo}$  (patrz Rys. 28), a np. stosując wiązkę 35 MeV po tygodniowym czasie naświetlania ponad 14 Ci  $^{99}\text{Mo}$ .

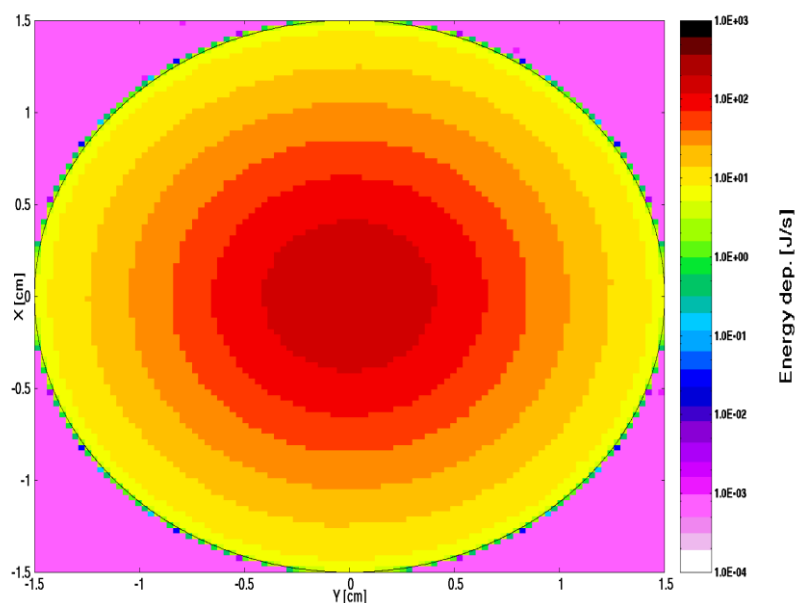


Rys. 28 - Symulacja aktywacji tarczy molibdenowej w wiązce 30 MeV z zastosowaniem 3 mm konwertera wolframowego

W symulacji wiązka prowadzona była równoległe do osi z. Depozycja energii w tarczy molibdenowej jest rzędu setek J/s. W pierwszych 2 mm tarczy molibdenowej deponowane jest ok. 500 J/s, a depozycja energii z promieniowania ma charakter izocentryczny w momencie kiedy wiązka wycelowana jest w środek tarczy (patrz Rys. 29 oraz Rys. 30). Opracowanie dedykowanego systemu trzymania tarczy oraz odprowadzania z niej ciepła, było zatem wskazane w kontekście planowania realnego eksperymentu. FWHM szerokości wiązki stosowanej w symulacjach wynosiła 4 mm. Zakładając całkowitą depozycję wiązki w tarczy molibdenowej (średni prądu ok. 0,1 mA), moc cieplna wynosi ok. 3 kW.



Rys. 29 - Depozycja ciepła w tarczy molibdenowej w płaszczyźnie x-y

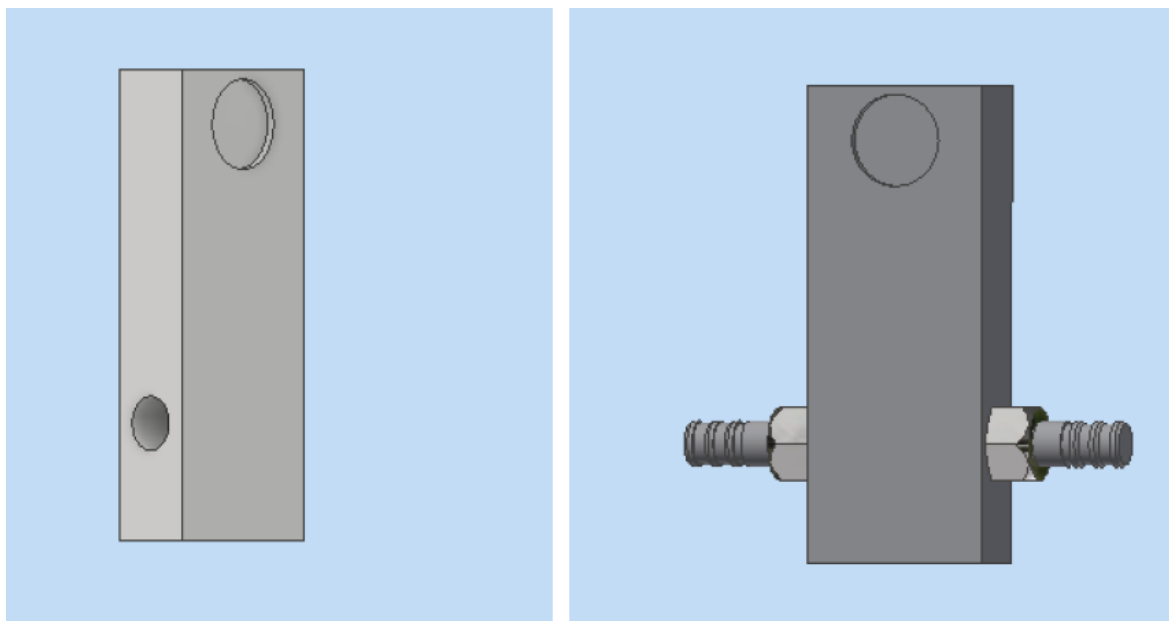


Rys. 30 - Depozycja ciepła w tarczy molibdenowej w płaszczyźnie x-z

Dla zaproponowanego układu tarcz o wymiarach odpowiednio: grubość wolframowej tarczy konwersji 3mm i średnicy 10 mm oraz tarczy  $^{100}\text{Mo}$  grubości 5 mm i średnicy 30 mm, wyznaczono, że po 72 godz. naświetlania uzyskana aktywności  $^{99}\text{Mo}$  to ok. 8,14 Ci. W przypadku gdyby wyprodukowana aktywność  $^{99}\text{Mo}$  byłaby HSA (a nie LSA), to ilość molibdenu wystarczyłaby na wypełnienie 5 kolumn generatorów  $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$  po 20 GBq.

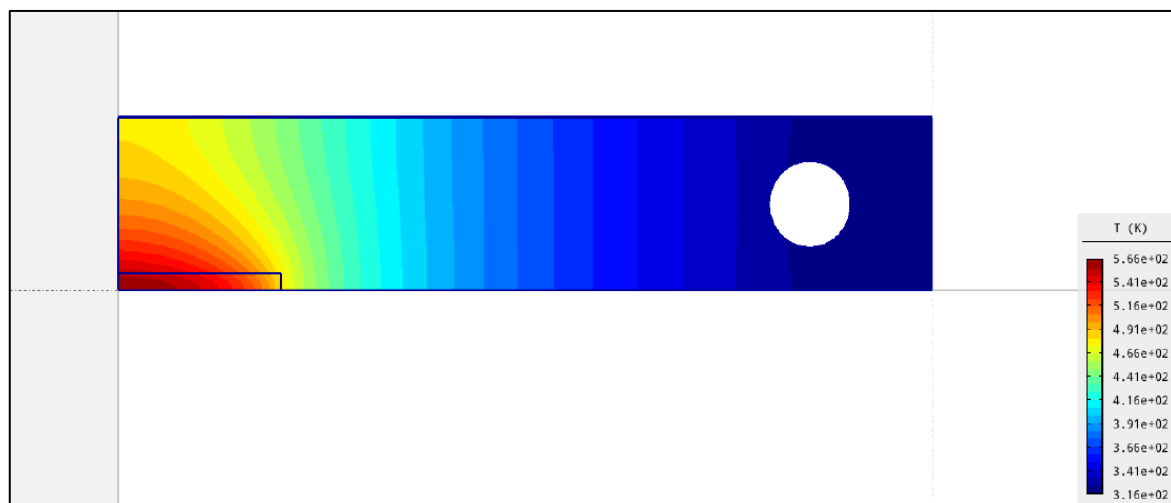
## 6.4 Przygotowanie uchwytu tarczy naświetlań

Po przeprowadzonych symulacjach autor pracy przygotował projekt uchwytu tarczy, który stanowił pierwsze fizyczne wyzwanie w przygotowaniu rzeczywistego eksperymentu (patrz Rys. 31). Uchwyt zaprojektowano w taki sposób by był prosty w wykonaniu oraz aby był dostosowany do przeprowadzenia naświetlań w celu potwierdzenia produkcji  $^{99}\text{Mo}$  oraz weryfikacji obliczeń z symulacji w celu skalowania wyników otrzymanych aktywności.



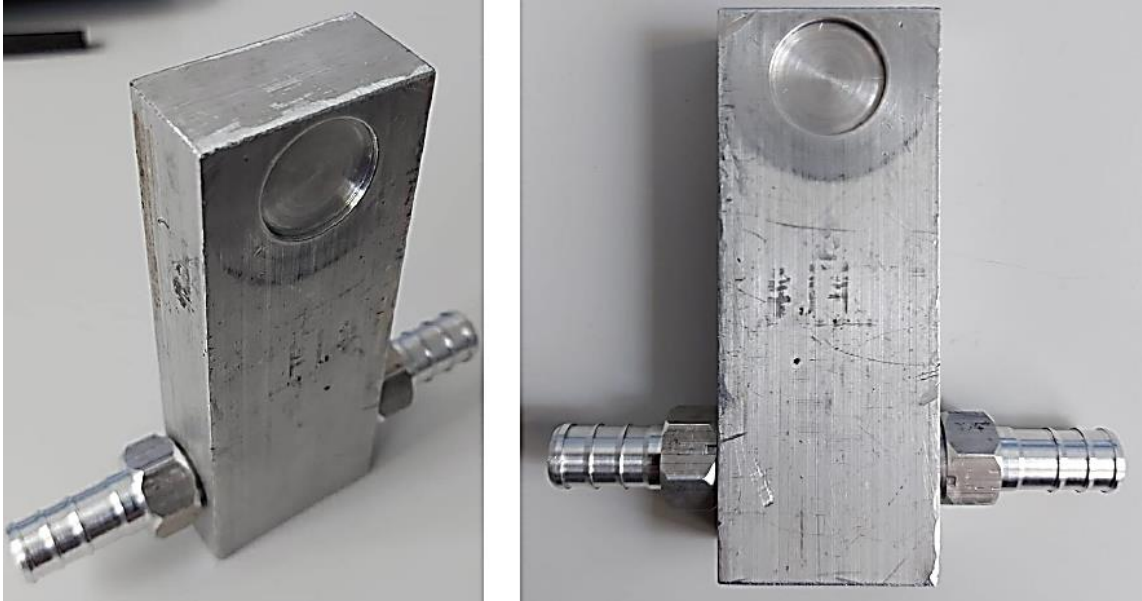
Rys. 31 - Projekt aluminiowego uchwytu tarczy o średnicy do 2 cm

Mimo, że przewodność cieplna miedzi wynosi 380 W/m/K, a aluminium 200 W/m/K (Molibden 130 W/m/K) [72], Ze względu na niższą odporność radiacyjną i aktywacyjną miedzi zdecydowano się na zastosowanie aluminium. W mocowaniu tarczy zaimplementowano otwór o średnicy 10 mm i na potrzeby symulacji zastosowano przepływ wody (o temp. pokojowej) ze średnią prędkością przepływu wynoszącą 1 cm/s. Rys. 32 przedstawia rozkład temperatury uchwytu tarczy, przy dystrybucji ciepła z wiązki (o szerokości ok. 8 mm) o mocy cieplnej 3 kW deponowanej na środek 20 mm wnęki.



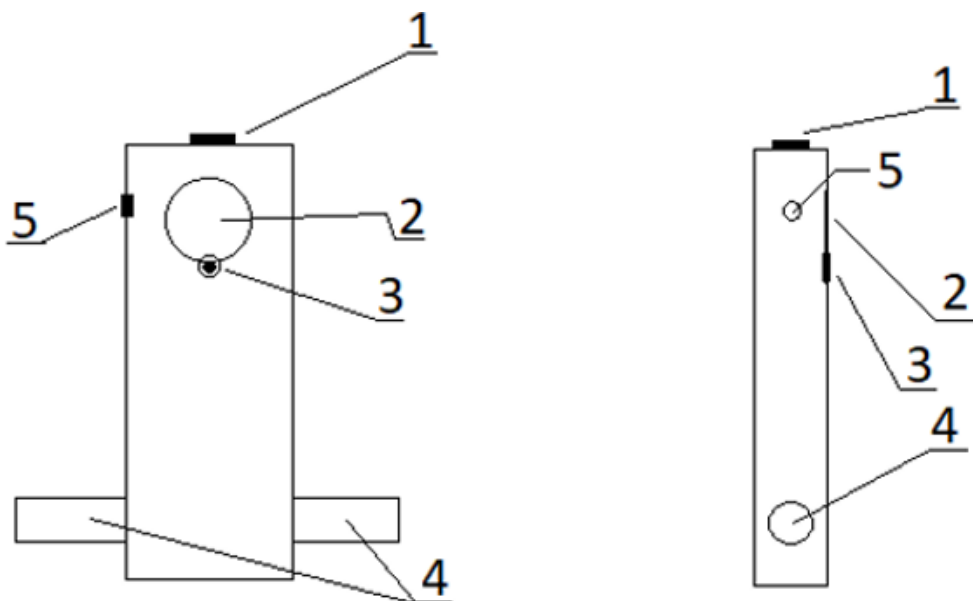
Rys. 32 – Symulacja dystrybucji ciepła uchwytu tarczy molibdenowej

Wykonanie uchwytu tarczy na potrzeby eksperymentów zrealizowano w pracowni zakładu TJI dzięki uprzejmości Józefa Bogowicza (patrz Rys. 33).



Rys. 33 - Aluminiowy uchwyt tarczy o średnicy do 2 cm

W kolejnej wersji uchwytu tarczy (poza widocznymi na zdjęciach elementami) zastosowano dodatkowe rozwiązania (patrz oznaczenia 1, 3 oraz 5 na Rys. 34). Numerami oznaczono kolejno: 1 – mocowanie żyłki umożliwiającej podniesienie uchwytu w trakcie naświetlania fotonami, 2 – wnęka i miejsce na tarczę molibdenową, 3 – aluminiowa śrubka zapobiegająca wyslizgnięciu się tarczy z wnęki naświetlań, 4 – otwory i miejsce podłączenia chłodzenia wodnego. Dodatkowo na potrzeby eksperymentu naświetlania elektronami konieczne było dostosowanie innego elementu uchwytu tarczy, takiego jak miejsce wtyku termopary, aby na bieżąco śledzić temperaturę (patrz Rys. 34– oznaczone numerem 5).



Rys. 34 - Schemat budowy uchwytu tarczy [82]

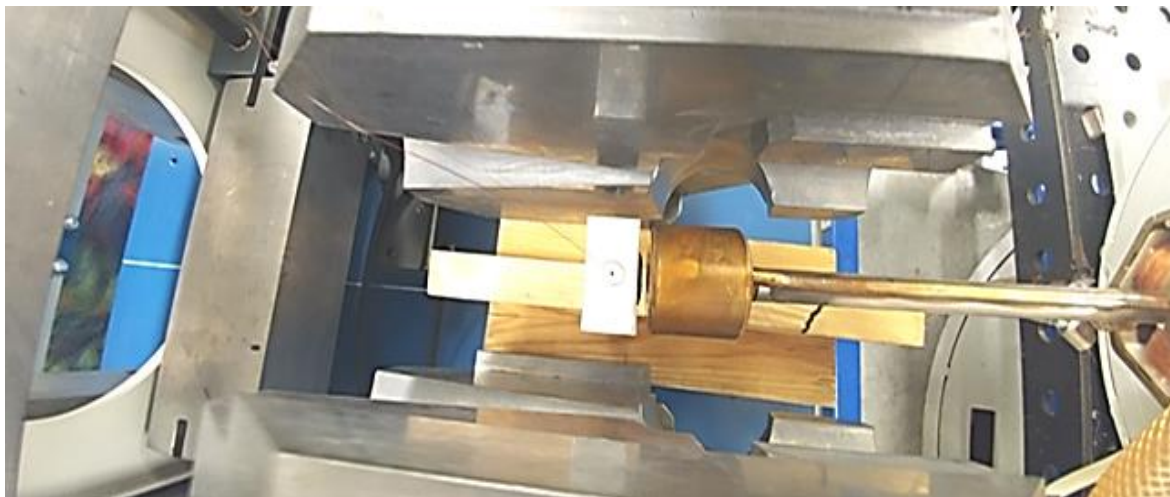
## 6.5 Naświetlanie fotonami – pomiary i analiza wyników

Z uwagi na fakt, iż akcelerator 30 MeV jest w trakcie budowy, do pierwszych pomiarów wykorzystano dostępny akcelerator o niższej energii. Eksperyment naświetlania tarczy molibdenowej spiekanej o średnicy ok. 2 cm i grubości ok. 1,13 mm, odbył się w betonowym bunkrze Zakładu Aparatury Jądrowej (ZDaJ). Stanowisko do naświetlania wyposażone było w strukturę akceleracyjną o fali stojącej (parametry  $f=50$  Hz,  $T_{\text{impulsu}}=4$   $\mu$ s,  $I=40$  mA). Był to akcelerator o energii wiązki 13 MeV (zasilany z magnetronu o mocy 3,5 MW – model MG6090) oraz posiadał zintegrowaną tarczę konwersji wykonaną z wolframu o grubości 2 mm. Miejsce, w którym mocowano uchwyt na tarczę znajdowało się na niebieskim stoliku (patrz lewa strona Rys. 35). Zastosowana w eksperymencie tarcza molibdenowa miała masę 2,99 g i objętość 0,36 cm<sup>3</sup>.

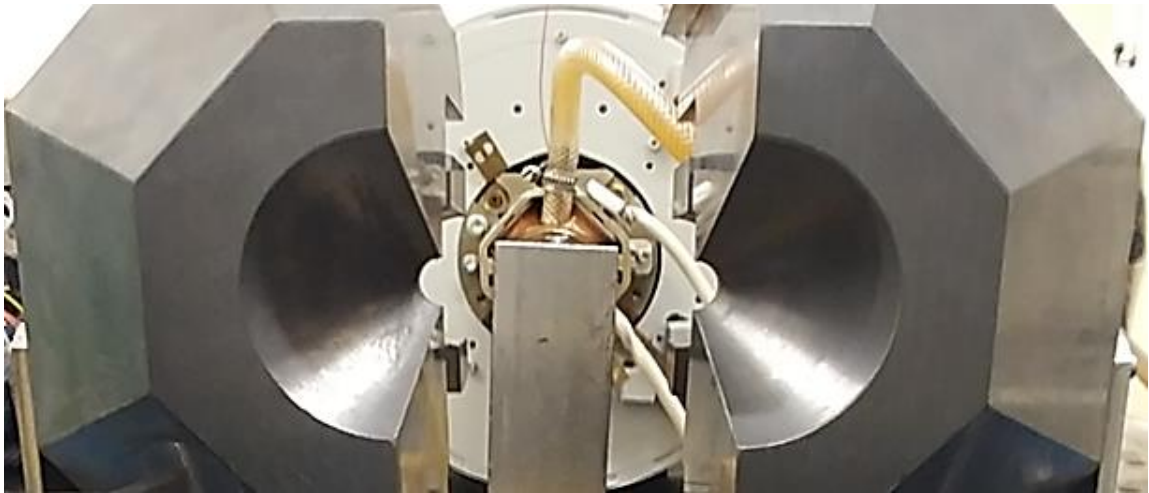


Rys. 35 - Stanowisko do przeprowadzania naświetlań za pomocą struktury z zintegrowaną tarczą konwersji

Rys. 36 oraz Rys. 37 przedstawiają mocowanie tarczy <sup>nat</sup>Mo i ustawienie uchwytu w odpowiedniej pozycji względem wiązki fotonów oraz na właściwej wysokości.

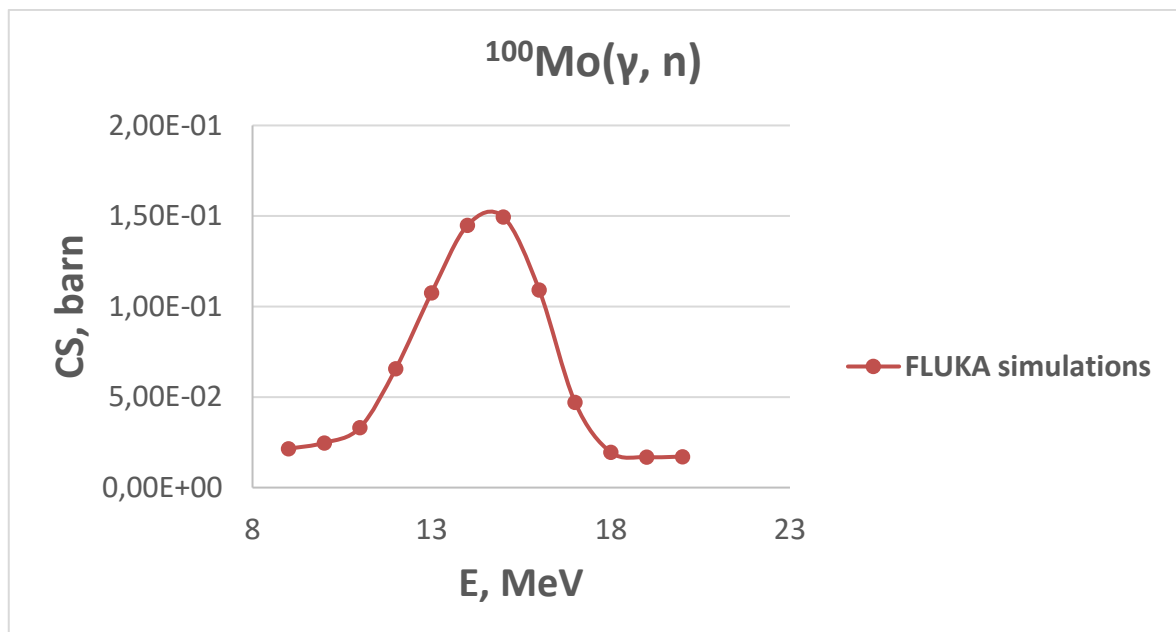


Rys. 36 - Stanowisko do naświetlania tarczy wiązką fotonów (widok z góry)



Rys. 37 - Stanowisko do naświetlania tarczy wiązką fotonów (widok od przodu)

Widmo energetyczne ma charakter ciągły (patrz rozdział 6.2 – Rys. 25) w szerokim zakresie energii, osiągając maksimum (pod względem ilości generowanych fotonów) w „niskoenergetycznej” części widma. Wraz ze wzrostem energii fotonów, szybko zmniejsza się ich intensywność. Maksimum przekroju czynnego dla reakcji fotojądrowej występuje dla fotonów o energii ok. 14 – 15 MeV. Opisana reakcja charakteryzuje się przekrojem czynnym przedstawionym na Rys. 38.



Rys. 38 - Przekroje czynne na reakcję wyznaczone w programie FLUKA [42]

Podobnie jak w przypadku podejścia  $^{98}\text{Mo}(n, \gamma)^{99}\text{Mo}$ , produkt  $^{100}\text{Mo}(\gamma, n)^{99}\text{Mo}$  będzie miał niską aktywność właściwą z tego samego powodu – tarcza i produkt są tym samym pierwiastkiem (aktywność właściwa mieści się w przedziale 37 – 370 GBq [1 – 10 Ci]/g [13] w zależności od wzbogacenia w izotop molibdenu o liczbie masowej 100). Materiał tarczowy wzbogacony jest drogi, ponieważ naturalny molibden zawiera tylko ok. 10%  $^{100}\text{Mo}$ , a tarcza wymaga wzbogacenia do około 95%  $^{100}\text{Mo}$  lub więcej, aby produkcja  $^{99}\text{Mo}$  była wydajna [13]. Przykładami firm, które stosowały tarcze wzbogacone w  $^{100}\text{Mo}$  w eksperymentach są NorthStar (USA), Prairie Isotope Production Enterprise (CA) [37, 41].



W pomiarach na potrzeby pracy doktorskiej po naświetleniu tarczy stosowanym detektorem HPGe był ORTEC model *GMX60P4-83-CW* o napięciu roboczym 2400V wraz z zasilaczem *ORTEC 659* oraz wzmacniaczem *ORTEC 672 spectroscopy amplifier*. Na Rys. 39 przedstawiono pokój laboratorium TJ3 wraz z aparaturą pomiarową.



Rys. 39 - Stanowisko pomiaru napromieniowanych tarcz

Energia fotonów 13 MeV nie jest optymalna, jednak pozwala zaobserwować produkcję  $^{99}\text{Mo}$  oraz przetestować całą procedurę eksperymentalną. Wykonane zostały odpowiednie obliczenia MC pozwalające na odniesienie się do wyników naświetlania. Przy założeniu średniego natężenia prądu wiązki (o energii 13 MeV) wynoszącym  $8\ \mu\text{A}$  spodziewano się otrzymać aktywność w wysokości  $46\ \text{kBq } ^{99}\text{Mo}$  (z  $^{\text{nat}}\text{Mo}$ ). Po dokonaniu pomiarów widm promieniowania gamma i przeliczeniu ich na przewidywaną aktywność otrzymano wartość ok.  $52 \pm 5\ \text{kBq}$ , co można uznać za pokrycie się wyniku z przewidywanymi. Aby zobrazować realną produkcję  $^{99}\text{Mo}$  wiązką o energii 13 MeV, należy porównać ilość powstałego  $^{99}\text{Mo}$  w wyniku naświetlania 10 g blaszki uranowej (średnio po ok. 140 h w reaktorze otrzymuje się aktywność rzędu 1800 Ci patrz – rozdział 3.2) z możliwą do osiągnięcia aktywnością przy zastosowaniu korzystnych warunków. Gdyby trzy tarcze 3 g wzbogacone w izotop  $^{100}\text{Mo}$  naświetlano ok. 330 h (5 czasów  $T_{1/2}$   $^{99}\text{Mo}$ ) akceleratorem o takiej samej energii tylko z większym średnim prądem wiązki (np. ok. 10 mA), to otrzymanoby niecałe 150 Ci. Należy tutaj zaznaczyć, że przekroje czynne są kilka rzędów wielkości mniejsze niż w przypadku rozszczepienia  $^{235}\text{U}$ . W publikacji [83] porównywano prawdopodobieństwa zachodzenia przykładowych reakcji jądrowych wykorzystujących  $^{\text{nat}}\text{Mo}$  – przekrój czynny  $^{100}\text{Mo}(\gamma, n)^{99}\text{Mo}$  szacowano na 0,2 b (w maksimum tj. dla fotonów o energii ok. 15 MeV) podczas gdy dla metody reaktorowej jest to prawie 600 b [21]. Dlatego w celu zrekompensowania niższego przekroju czynnego na reakcję można dodatkowo zwiększyć np. średni prąd wiązki. Po przeprowadzonych w rozdziale 6.2 symulacjach wiadomo, że optymalizując potencjalną produkcję  $^{99}\text{Mo}$  pod kątem maksymalnej aktywności, należałoby zastosować (poza tarczą wzbogaconą w  $^{100}\text{Mo}$  i wysokim prądem wiązki) strukturę o energii elektronów min. 30 MeV. Przy korzystnych parametrach (średni prąd 10 mA, energia wiązki 30 MeV, czas naświetlania 330 h), możliwe byłoby uzyskanie ok. 5000 Ci  $^{99}\text{Mo}$ , co dorównuje aktywnością  $^{99}\text{Mo}$  ok. 30 g blaszek uranowych HEU po prawie tygodniowym naświetlaniu zasobników w reaktorze MARIA (patrz rozdział 3.1).

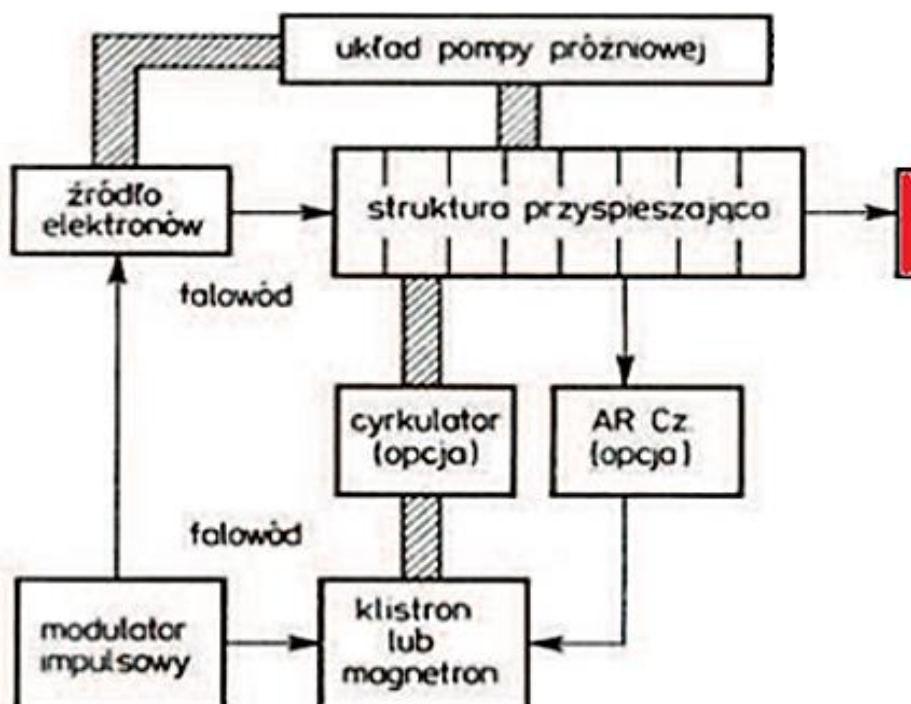
## 6.6 Zaplecze techniczne stanowiska do naświetlań wiązką elektronów

Aby zapewnić bezpieczeństwo w trakcie naświetlań poziom promieniowania monitorowano za pomocą urządzenia: „FH 40 G Multi-Purpose Digital Survey Meter ThermoScientific 4254002” (Rys. 40). Wymieniony dozymetr bazuje na liczniku Geigera Mullera i był używany w trakcie eksperymentów w celu monitorowania mocy dawki w czasie rzeczywistym.



Rys. 40 - Cyfrowy licznik promieniowania jonizującego [84]

Licznik ten służył także do sprawdzania poziomu promieniowania po zakończeniu procedury naświetlania. Aby przeprowadzić eksperymenty z akceleratorem liniowym, poza samą strukturą do stanowiska potrzebne jest dedykowane zaplecze techniczne. Na Rys. 41 przedstawiono uproszczony schemat blokowy używanego akceleratora (kolorem czerwonym zaznaczono tarczę).

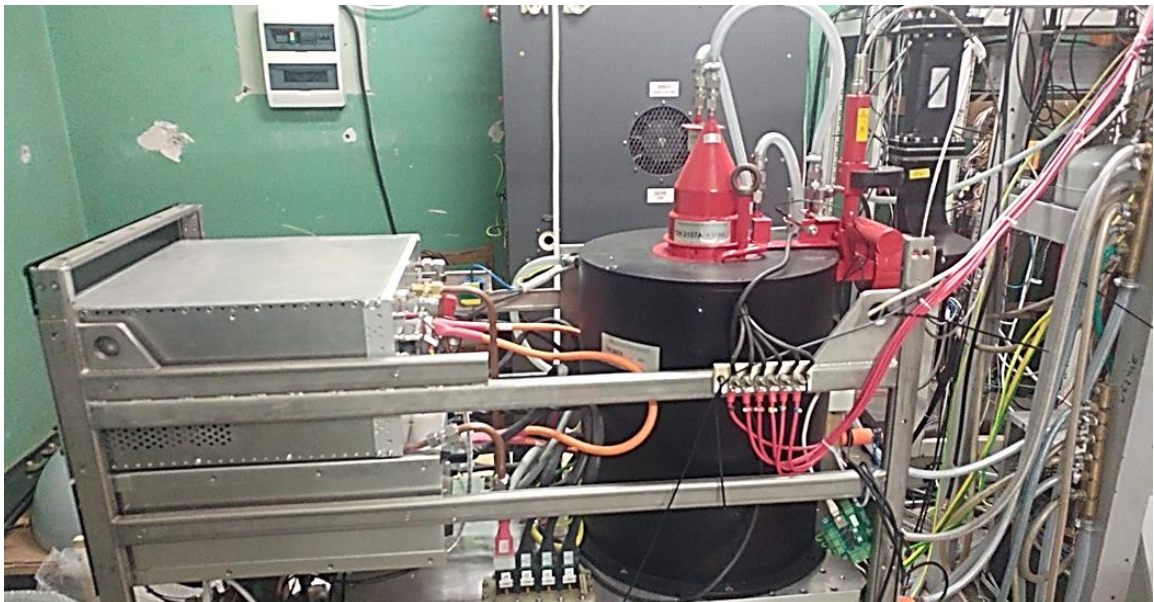


Rys. 41 - Przykładowy schemat akceleratora wraz z osprzętem [85]

W trakcie przygotowywania stanowiska zastosowanie znalazły m.in. następujące elementy:

- struktura akceleracyjna (struktura o fali stojącej – firmy Siemens),
- klistron (7,5 MW firmy Canon),
- działo oraz modulator działo (Miontech),
- zasilacz spektrometru (TDK Lambda),
- modulator klistronu (Scandinova K100),
- chłodzenie wodne (pompy i chłodnica),
- falowody (WR284),
- pompa jonowa (próżnia  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar).

Rys. 42 przedstawia używaną aparaturę zasilającą akcelerator. Natomiast na Rys. 43 zaprezentowano modulator działo (Miontech) oraz zasilacz (TKD Lambda) spektrometru używanego w trakcie pomiarów energii wiązki.

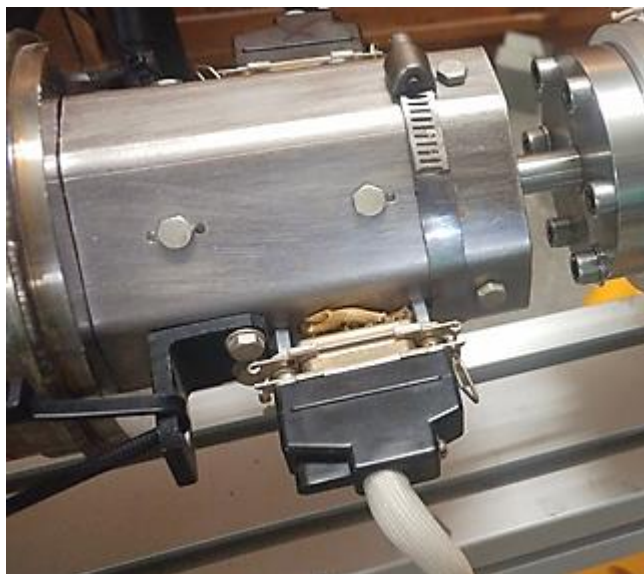


Rys. 42 - Klistron wraz z osprzętem (m. in. zasilanie i modulator)



Rys. 43 - Modulator działo oraz zasilacz spektrometru

Na Rys. 44 przedstawiono magnesy skupiające i odginające wiązkę zamontowane na elemencie wyprowadzającym elektrony do okna wyjściowego struktury.



Rys. 44 - Cewki skupiające i odchylające wiązkę (tzw. dublet)

Rys. 45 przedstawia pompę jonową zapewniającą głęboką próżnię (do  $1 \cdot 10^{-8}$  mili Bara).



Rys. 45 - Pompa jonowa

Wszystkie wymienione w podrozdziale elementy są kluczowymi komponentami do funkcjonowania akceleratora i przygotowania stanowiska naświetlania używanego w eksperymencie. Zastosowany klistron umożliwia emisję wiązki impulsowej do częstotliwości nawet 150 Hz. Jednakże ze względu na techniczne problemy z chłodzeniem (niewystarczający przepływ wody chłodzącej by zachować stabilną temperaturę struktury), w trakcie eksperymentów stosowano częstotliwość maksymalnie 100 Hz.

## 6.7 Naświetlanie elektronami – pomiary i analiza wyników

Weryfikacja energii wiązki w zależności od parametrów akceleratora stanowiła pierwszy krok przy przygotowaniu eksperymentu czystą wiązką elektronów. W celu oszacowania energii wiązki przy wyznaczonych parametrach zastosowano spektrometr (urządzenie żółtego koloru umiejscowione naprzeciwko wyjścia struktury akceleracyjnej – Rys. 46) działający na zasadzie odchylenia wiązki elektronów w polu magnetycznym.



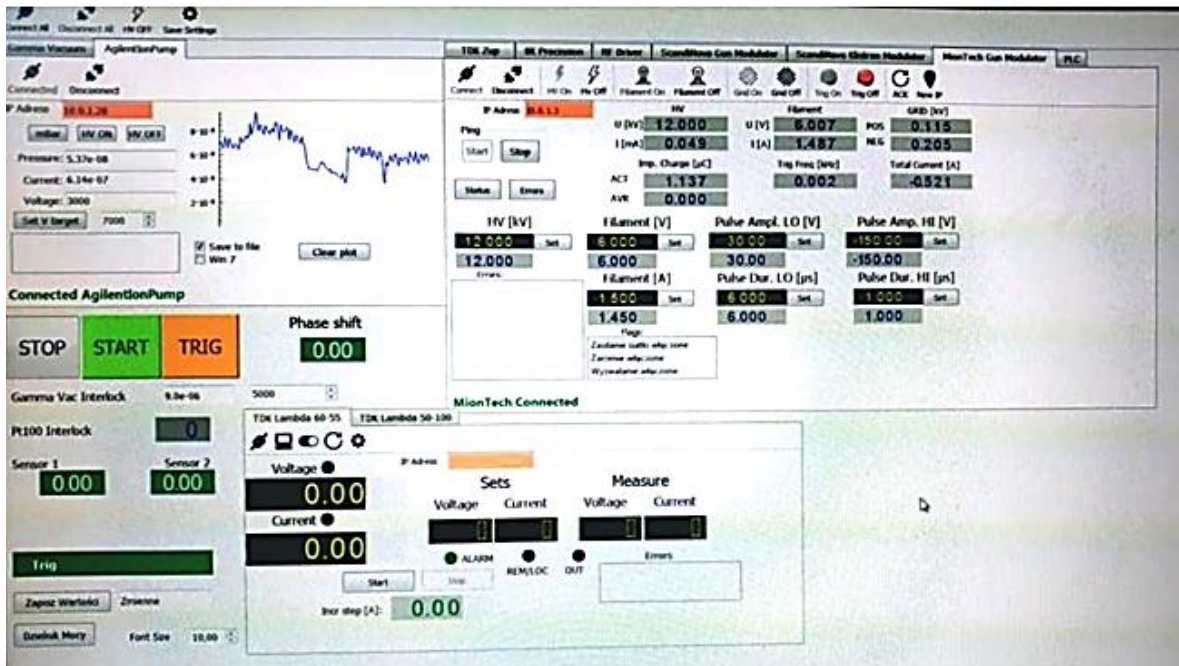
Rys. 46 - Stanowisko pomiaru energii wiązki z zamontowanym spektrometrem

W sterowni zainstalowano zasilacze (Rys. 47) do cewek ogniskujących założonych na strukturze (patrz lewa strona Rys. 46 – struktura przyspieszająca).



Rys. 47 - Stanowisko do pomiarów energii wiązki

Przed pomiarem energii dobierano parametry napięcia na cewkach tak, aby wiązka była jak najlepiej skupiona przy zadanych parametrach akceleratora. W celu zmiany energii akceleratora manipulowano mocą klustronu oraz napięciem na triodowej wyrzutni elektronów (działa elektronowego). Pozostałe niezbędne parametry to napięcie katodowe wyrzutni, czas trwania impulsu, częstotliwość powstawania impulsów. Okno programu opracowanego w zakładzie TJ1, używanego do sterowania akceleratorem, zaprezentowano na Rys. 48.



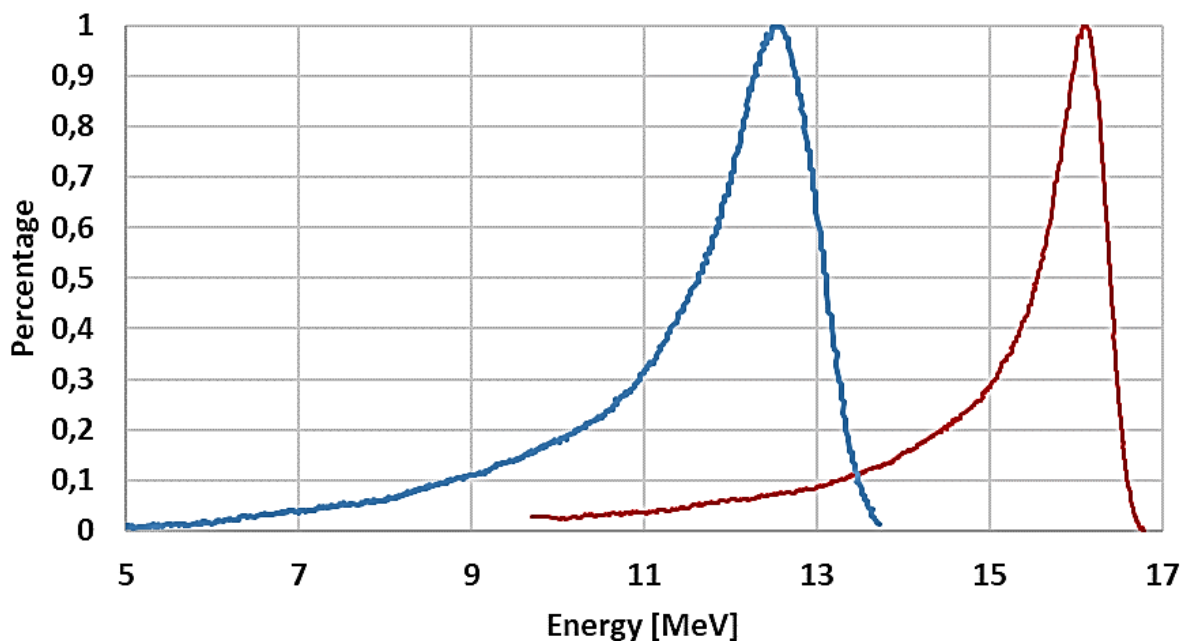
Rys. 48 - Program do sterowania akceleratorem

Informacją zbieraną na spektrometrze był prąd w zależności od energii (zestawienie kluczowych parametrów akceleratora zestawiono w tabeli – Tabela 4).

Tabela 4 - Możliwe konfiguracje napięcia na klustronie wraz z napięciem na siatce i prądem z działa elektronowego

Nr	Napięcie podawane na klustronie [V]	Napięcie podawane na siatce [V]	Prąd z działa [mA]
1	900	31	350
2	900	69	750
3	950	32	350
4	950	46	500
5	950	70	750
6	1000	32	350
7	1000	47	500
8	1000	70	750
9	1050	32	350
10	1050	47	500
11	1050	70	750
12	1100	47	500
14	1100	70	750
15	1150	56	600
16	1150	70	750

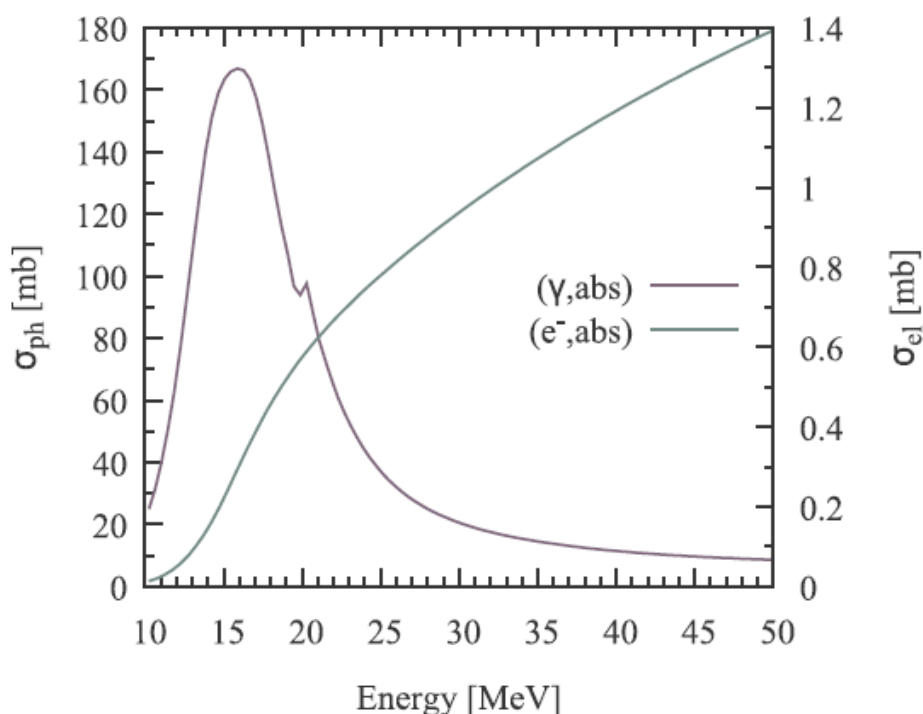
Po zweryfikowaniu dostępnych ustawień zdecydowano się na wybór dwóch konkretnych konfiguracji parametrów. W rezultacie możliwe jest otrzymanie wiązek o energiach (o największym prawdopodobieństwie wystąpienia) elektronów ok. 12,6 MeV oraz 15,6 MeV. Na podstawie pomiarów prądów ze spektrometru i znormalizowaniu ich, otrzymano widma energetyczne dla dwóch wybranych konfiguracji parametrów (patrz Rys. 49).



Rys. 49 - Znormalizowane widma energetyczne wiązki dwóch konfiguracji struktury przyspieszającej

Naświetlania przeprowadzone dla wiązki fotonowej z akceleratora o energii 13 MeV pozwoliły potwierdzić obecność  $^{99}\text{Mo}$  w ilości odpowiadającej symulacjom MC dla zastosowanych warunków (tarcza  $^{nat}\text{Mo}$ ) i parametrów akceleratora. Przeprowadzone eksperymenty wymagały organizacji, przygotowania i bezpiecznego przeprowadzenia szeregu operacji takich jak: naświetlanie, demontaż tarczy i jej transport do laboratorium pomiarowego, przeniesienie tarczy do detektora, wykonanie pomiarów widma, zabezpieczenie materiału radioaktywnego po pomiarach. Prace te zostały wykonane przez autora rozprawy. Kolejnym krokiem była budowa docelowego stanowiska, jednak uruchomienie akceleratora 30 MeV w dedykowanym bunkrze nie było przewidywane przed zakończeniem niniejszej pracy z powodów technicznych. Dlatego dalszym etapem pracy było wykorzystanie posiadanej struktury przyspieszającej o energii mniejszej (kilkanaście MeV) i budowa „pośredniego” stanowiska badawczego, wyposażonego w wyjściowe okno elektronowe i zewnętrzną, wymienną tarczę konwersji. Zebrane doświadczenia pozwolą na uruchomienie w przyszłości eksperymentalnej produkcji na docelowym akceleratorze 30 MeV. Jednocześnie autor pracy zauważył, iż w literaturze światowej nie występują dane dotyczące produkcji izotopu  $^{99}\text{Mo}$  bezpośrednio wiązka elektronową, bez pośredniej tarczy konwersji. Mimo, że przewidywane przekroje czynne na reakcję  $^{100}\text{Mo}(e^-, e^-n)^{99}\text{Mo}$  są znacznie niższe niż dla reakcji  $^{100}\text{Mo}(\gamma, n)^{99}\text{Mo}$ , postanowiono przeprowadzić serię eksperymentów w celu pierwszej w świecie obserwacji tego procesu.

Produkcja  $^{99}\text{Mo}$  z wykorzystaniem wiązki elektronów zachodzić będzie w dwóch procesach: bezpośrednim oraz poprzez wytworzenie fotonu promieniowania hamowania [86, 87, 34]. Wkład drugiego z tych procesów będzie rósł w raz ze wzrostem grubości tarczy. Dlatego zaplanowano przeprowadzenie naświetlań dla trzech różnych grubości tarczy oraz dwóch różnych energii elektronów. Motywacją przeprowadzenia naświetlania tarczy molibdenowej bezpośrednią wiązką elektronów jest weryfikacja zjawiska oraz porównanie rezultatów z symulacjami. Tym niemniej nawet w przypadku użycia wiązki elektronowej dochodzi do produkcji  $^{99}\text{Mo}$  w dwojaki sposób. W literaturze znajdziemy nieliczne badania nad reakcjami tzw. elektrodysintegracji tj. bezpośredniej reakcji ( $e^-$ ,  $e^-n$ ). Proces elektrodysintegracji (z j. ang. „*electrodisintegration*”) dotychczas badany np. dla miedzi [88] albo talu [89, 90, 91]. Aby oszacować względny wkład reakcji fotojądrowych oraz elektrodysintegracji (patrz Rys. 50) w procesie produkcji  $^{99}\text{Mo}$ , autor pracy przeprowadził symulacje dla  $^{nat}\text{Mo}$  napromieniowanego wiązką elektronów.



Rys. 50 - Przekroje czynne na absorpcję fotonu (lewa oś) oraz elektronu (prawa oś) dla  $^{100}\text{Mo}$  z GEANT4 [86]

W pracy „*On the contribution of the electronuclear reaction to the photonuclear production of Mo-99 and other radioisotopes*” [86] grubość cylindrycznego walca – tarczy z  $^{100}\text{Mo}$  wynosiła 2 cm. Zasięg elektronów o energii 30 MeV w molibdenie wynosi ok. 10 mm [86]. W symulacji z wymienionej publikacji zastosowano tarczę z  $^{100}\text{Mo}$  i przyjęto, że ma taką samą gęstość jak naturalny Mo ( $\rho=10,22 \text{ g/cm}^3$ ), w rezultacie otrzymano tarczę o masie 9,518 g. Podczas symulacji tarcza (i konwerter zarazem) był napromieniowany monochromatyczną wiązką elektronów o energiach od 30 do 50 MeV. Zbadano wkład reakcji jądrowej  $^{100}\text{Mo}(e^-, e^-n)^{99}\text{Mo}$ . W zastosowanym przedziale energii elektronów wyniki wykazały, że w przypadku grubej tarczy wkład ten jest o około dwa rzędy wielkości niższy niż ten pochodzący z reakcji fotojądrowej reakcji  $^{100}\text{Mo}(\gamma, n)^{99}\text{Mo}$ . Jednak w przypadku tarczy o grubości 1 mm, udział wydajności elektrodysintegracji  $^{99}\text{Mo}$  osiąga około 20%.



Dla tarczy o grubości 0,1 mm udział reakcji elektrodysintegracji przekracza 70% [86]. W przypadku eksperymentów przeprowadzonych na potrzeby przygotowania niniejszej rozprawy doktorskiej, naświetlania i symulacje (również za pomocą GEANT4 – patrz Tabela 5 i Tabela 6) oraz ich wyniki są komplementarne do wymienionej publikacji.

Tabela 5 - Wyniki symulacji GEANT4 analizy reakcji (e-, e-'n) i (γ, n) dla elektronów o energii 12,6 MeV

Grubość tarczy	Całkowita liczba jąder <sup>99</sup> Mo	Niepewność ±	Liczba jąder <sup>99</sup> Mo wyprodukowana przez reakcję jądrową (e-, e-'n)	Stosunek liczby jąder <sup>99</sup> Mo wyprodukowanych przez reakcję jądrową (e-, e-'n) /liczby wszystkich wyprodukowanych jąder <sup>99</sup> Mo
0,12 mm	7	3	5	0,71
0,33 mm	34	6	21	0,62
1,13 mm	163	13	39	0,24

Tabela 6 - Wyniki symulacji GEANT4 analizy reakcji (e-, e-'n) i (γ, n) dla elektronów o energii 12,6 MeV

Grubość tarczy	Całkowita liczba jąder <sup>99</sup> Mo	Niepewność ±	Liczba jąder <sup>99</sup> Mo wyprodukowana przez reakcję jądrową (e-, e-'n)	Stosunek liczby jąder <sup>99</sup> Mo wyprodukowanych przez reakcję jądrową (e-, e-'n) /liczby wszystkich wyprodukowanych jąder <sup>99</sup> Mo
0,12 mm	31	6	17	0,55
0,33 mm	124	11	62	0,50
1,13 mm	771	28	170	0,22

Wymiary tarcz używanych w eksperymentach z czystą wiązką elektronową przedstawiono w tabeli – Tabela 7. Grubość tarczy mierzono mikromierzem ze śrubą mikrometryczną.

Tabela 7 - Wymiary naświetlanych tarcz

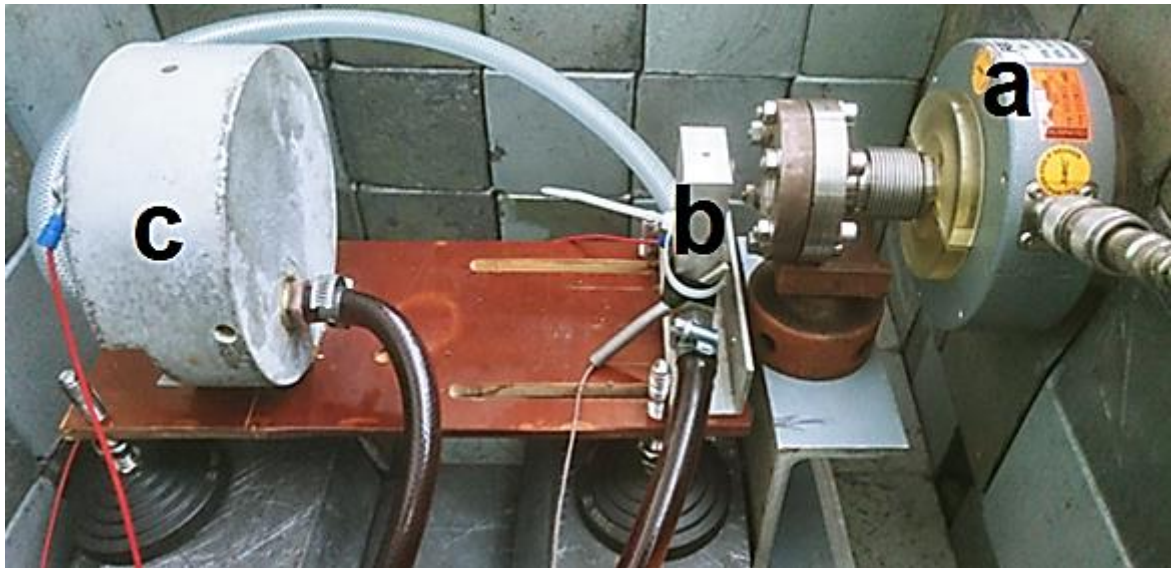
Tarcza	Grubość [mm]	Średnica [mm]	Masa [g]	Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]
1	0.12	19 ± 1	0.32	9,41
2	0.33	19 ± 1	0.92	9,84
3	1.13	19 ± 1	2.93	9,15

Na Rys. 51 przedstawiono tarczę o grubości 1,13 mm umieszczoną w uchwycie.



Rys. 51 – Tarcza spiekana umieszczona na uchwycie

Instalacja uchwytu tarczy do przeprowadzenia naświetlań w ołowianym domku zaprezentowana została na ilustracji Rys. 52. W trakcie naświetlań, wartości prądu wiązki rejestrowano za pomocą: transformatora prądu wiązki (oznaczenie literą „a”), na uchwycie tarczy (oznaczenie literą „b”) oraz kubku Faradaya (oznaczenie literą „c”) i obserwowano na oscyloskopie.



Rys. 52 - Wnętrze domku ołowianego

Uchwyt tarczy został zamocowany ok. 2 cm od tytanowego okienka wyjściowego akceleratora i wyposażony w system chłodzenia. Temperatura wody chłodzącej była stabilizowana na poziomie około 20 °C. Rozmiar plamki wiązki w miejscu napromieniania nie przekraczał średnicy 1 cm przy FWHM szerokości wiązki wynoszącej 4 – 5 mm. Zapewniało to dokładne skupienie wiązki elektronów na obszarze docelowym, zapewniając dobrze zdefiniowane warunki napromieniania. Czasy napromieniania wynosiły od ok. 15 minut do kilku godzin, a średnie rzeczywiste prądy wiązki wahały się od 1,9  $\mu\text{A}$  do 23,6  $\mu\text{A}$  z powodu przerw technicznych podczas procedur napromieniania. Produkcja radioizotopu wymagała odpowiednich osłon, w tym celu zbudowano „domek” z cegieł ołowianych o grubości 10 cm – patrz Rys. 53 i Rys. 54.



Rys. 53 - Domek ołowiany (widok prostopadle do wiązki)



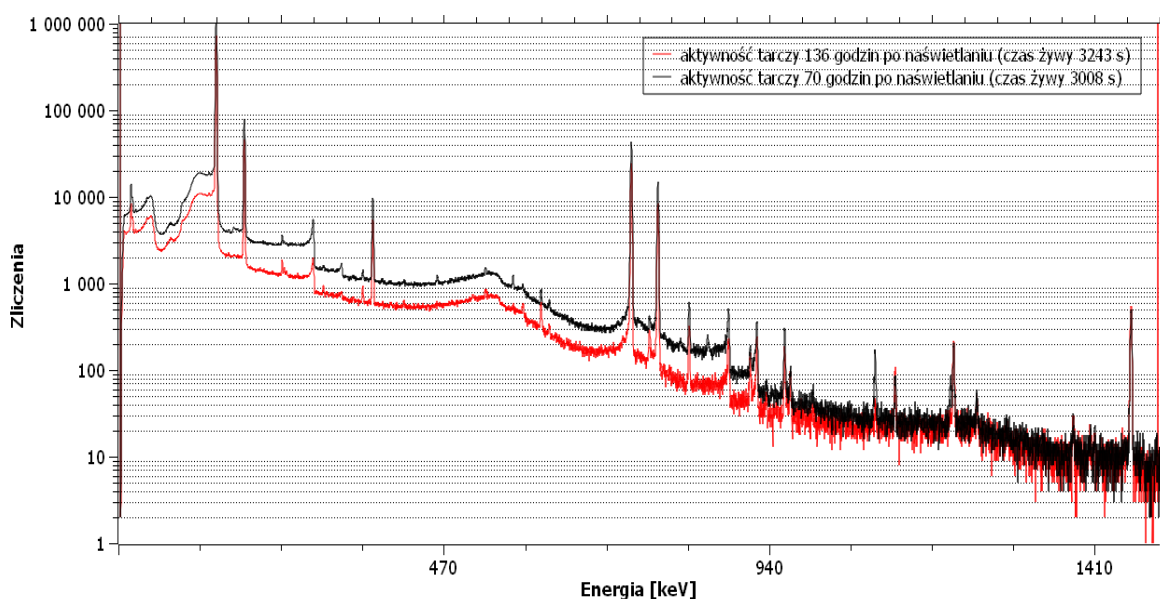
Rys. 54 - Osłony przed promieniowaniem gamma (widok na tylną ścianę domku ołowianego)

Aby zapewnić dokładny pomiar aktywności, zarejestrowano odstęp czasu między końcem napromieniania a początkiem pomiaru widma. Krok ten był kluczowy, ponieważ napromieniowane próbki zostały usunięte z komory eksperymentalnej dopiero po potwierdzeniu, że dawka promieniowania osiągnęła poziom bezpieczny dla zbliżających się osób na czas potrzebny do otworzenia dachu domku ołowianego. Po przetransportowaniu do laboratorium pomiarowego, napromieniona tarcza była ostrożnie umieszczana na skalibrowanym wcześniej detektorze HPGe (Rys. 55). Stosowanym detektorem był ORTEC model *GMX-25190-P* o napięciu roboczym 3000 V wraz z zasilaczem *ORTEC 659* oraz wzmacniaczem „*ORTEC 672 spectroscopy amplifier*”. Dodatkowo obecność sygnału z detektora śledzono na oscyloskopie *Tektronix TDS 38/323*.



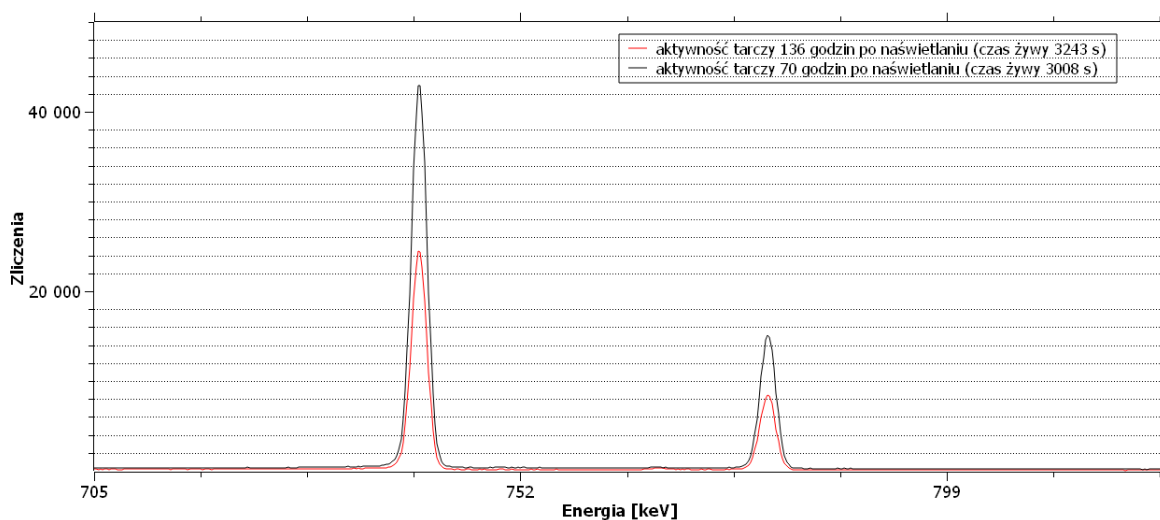
Rys. 55 - Pomiar tarczy na detektorze germanowym

Przykładowe widmo z pomiaru napromieniowanej tarczy przedstawiono na Rys. 56.



Rys. 56 - Widmo promieniowania z detektora HPGe dla tarczy 1,13 mm naświetlanej wiązką elektronów o energii 15,6 MeV

Wybrane 2 linie energetyczne z tego samego widma przedstawiono na Rys. 57. Kwanty gamma o energii 740 keV i 778 keV rejestrowane są od emitującego je w procesie deekscytacji wzbudzonego jądra technetu.



Rys. 57 - Dwie wybrane linie energetyczne widma z Rys. 56

Wyniki osiągniętych aktywności poszczególnych tarcz naświetlanych wiązką elektronów przedstawiono w tabelach – Tabela 8 i Tabela 9.

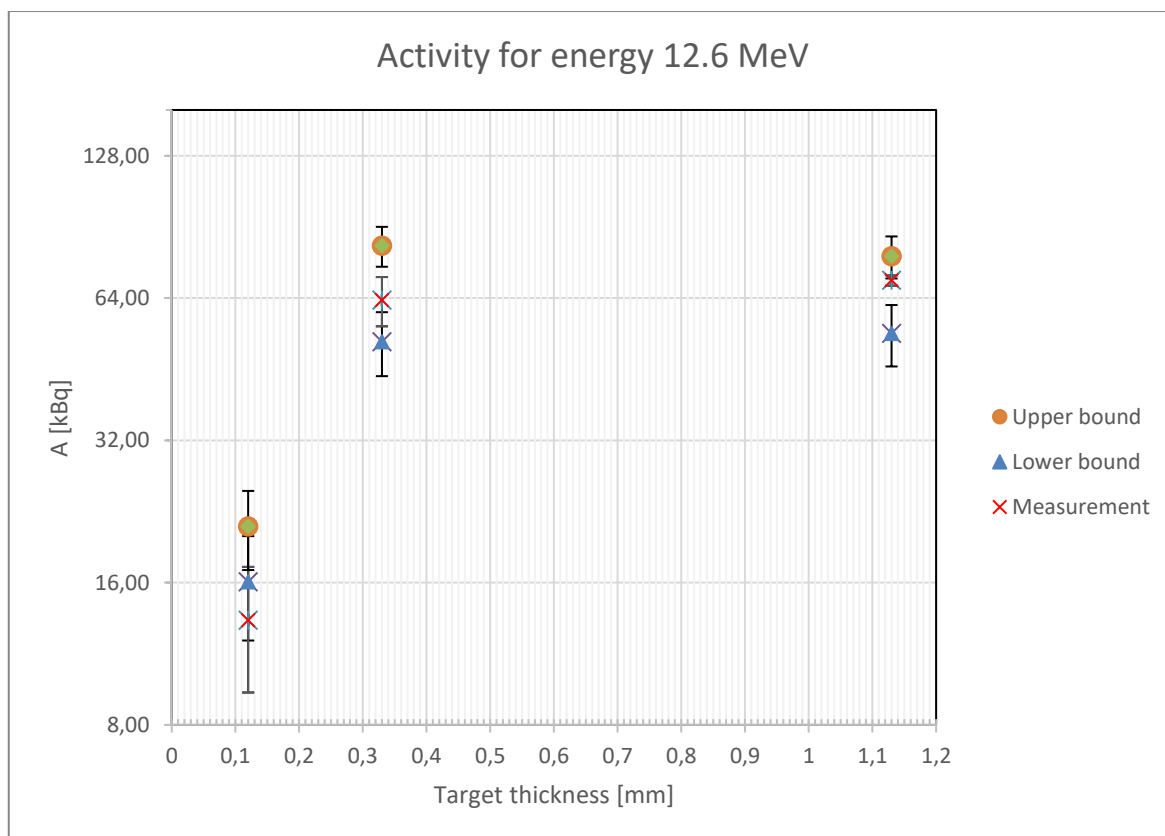
**Tabela 8 - Aktywności wyliczone na podstawie symulacji oraz z widm zmierzonych HPGe (Energia 12,6 MeV)**

Grubość tarczy	Czas naświetlania	$\langle f \rangle$ [Hz]	Szacowana A [kBq]	Niepewność $\pm$ [kBq]	Zmierzona A [kBq]	Niepewność $\pm$ [kBq]	Produkcja $^{99}\text{Mo}$ [kBq/min] – przy częstotliwości 100 Hz
0,12 mm	88 min	71,70	17	4	13	4	0,21
0,33 mm	74 min	85,27	60	8	63	8	1,00
1,13 mm	16 min	94,38	64	8	70	7	4,62

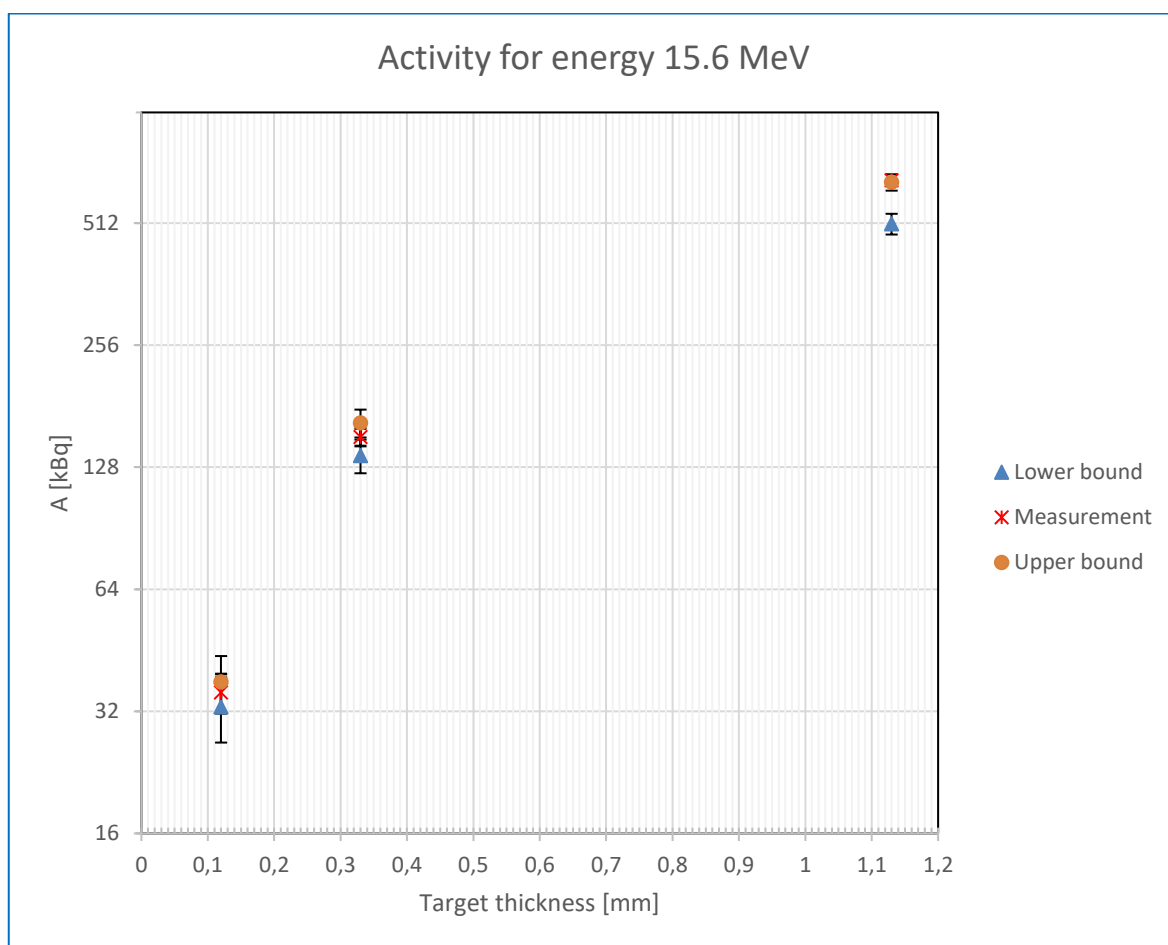
**Tabela 9 - Aktywności wyliczone na podstawie symulacji oraz z widm zmierzonych HPGe (Energia 15,6 MeV)**

Grubość tarczy	Czas naświetlania	$\langle f \rangle$ [Hz]	Szacowana A [kBq]	Niepewność $\pm$ [kBq]	Zmierzona A [kBq]	Niepewność $\pm$ [kBq]	Produkcja $^{99}\text{Mo}$ [kBq/min] – przy częstotliwości 100 Hz
0,12 mm	62 min	35,33	38	6	36	4	1,62
0,33 mm	52 min	59,79	165	13	152	10	4,89
1,13 mm	224 min	6,46	630	30	653	36	45,13

Czasy naświetlania oraz średnie częstotliwości różnią się ze względu na konieczne przerwy techniczne w trakcie naświetlań. Czasy pracującej wiązki za każdym razem notowano, aby wiernie odwzorować realny czas naświetlania próbki (stąd różnice w czasie naświetlania 16 min – 224 min). Dla wszystkich przeprowadzonych naświetlań wyniki aktywności  $^{99}\text{Mo}$  są zgodne (w granicach niepewności) z symulacjami GEANT4. Dla dwóch wybranych energii (12,6 MeV i 15,6 MeV) produkcja w tarczy o grubości 1,13 mm różni się prawie 10-krotnie. Związane jest to z wysokim wzrostem przekroju czynnego reakcji fotojądrowej  $^{100}\text{Mo}(\gamma, n)^{99}\text{Mo}$  w zakresie energetycznym 10 MeV – 20 MeV (patrz Rys. 50). Rys. 58 oraz Rys. 59 przedstawiają osiągnięte aktywności naświetlonych tarcz z uwzględnieniem niepewności. Symulacje GEANT4 miały statystykę 2 mld cząstek pierwotnych. W przypadku wyników symulacji GEANT4 zaprezentowanych na wykresach wzięto pod uwagę margines wyznaczonej rzeczywistej energii wiązki  $\pm 0,3$  MeV zgodnie z niepewnościami spektrometru (używanego do szacowania energii wiązki elektronów). Dla energii 15,6 MeV policzono dodatkowo aktywację tarczy przy energiach wiązki 15,3 MeV („Lower bound”) oraz 15,9 MeV („Upper bound”). Analogicznie postąpiono z obliczeniami dla elektronów o energii wiązki 12,6 MeV. Punkty wykresów odpowiadające aktywnościom napromieniowanych tarcz, mierzonych HPGe, oznaczono czerwonymi krzyżykami.



**Rys. 58 - Aktywności napromieniowanych tarcz dla najbardziej prawdopodobnej energii 12,6 MeV**



Rys. 59 - Aktywności napromieniowanych tarcz dla najbardziej prawdopodobnej energii 15,6 MeV

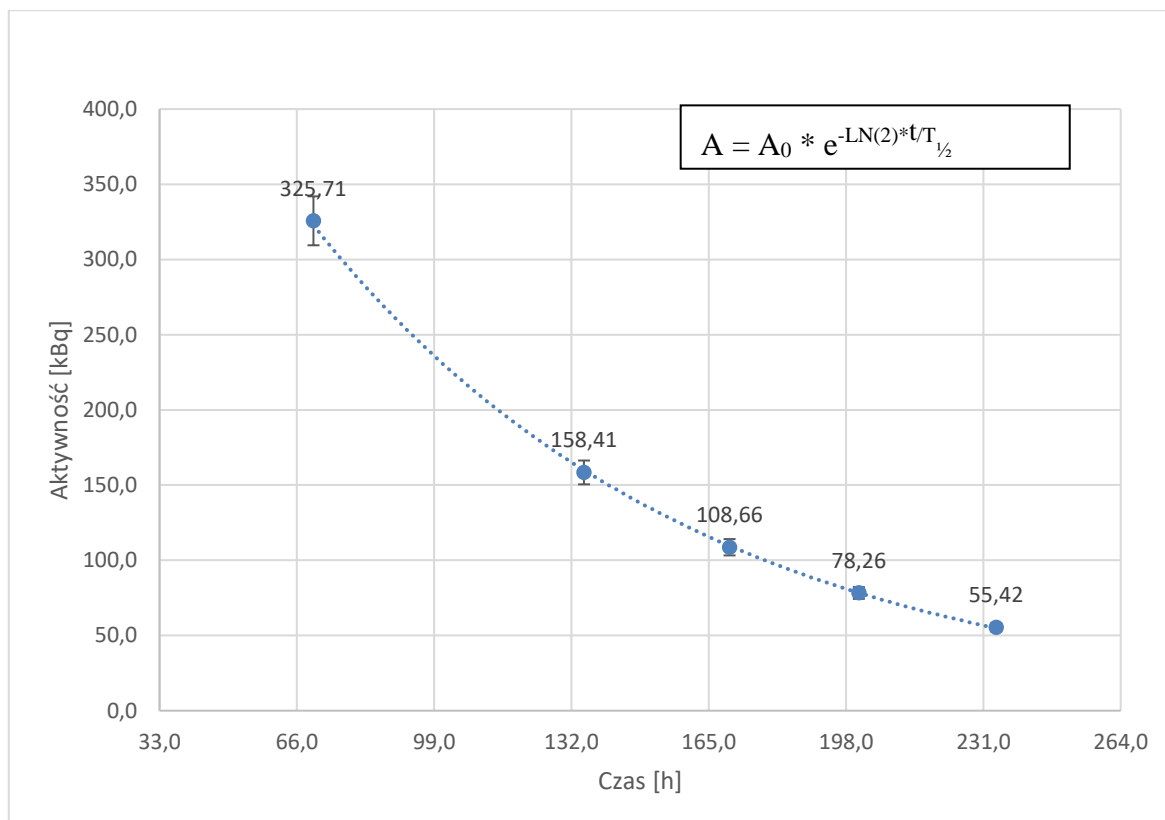
### Wyznaczenie czasu połowicznego zaniku na podstawie pomiaru naświetlanej tarczy

W celu dodatkowej weryfikacji stosowanej procedury eksperymentalnej autor pracy na podstawie spadku aktywności, oszacował czas półtrwania  $^{99}\text{Mo}$ . Na podstawie zebranych danych dla tarczy o grubości 1,13 mm naświetlanego wiązką o energii 15,6 MeV (patrz Tabela 10) wyznaczono eksperymentalny czas połowicznego zaniku  $^{99}\text{Mo}$ .

Tabela 10 - Wyznaczenie czasu połowicznego zaniku na podstawie wyliczonych aktywności ze zmierzonych widm

Lp.	Data pomiaru	Czas od naświetlania [s]	Activity [kBq]	$\pm$ [kBq]	Szacowany czas $T_{1/2}$ [h]
1	16.01.2023 12:43	252000	325,71	1,51	69,70
2	19.01.2023 05:44	486060	158,41	2,43	62,52
3	21.01.2023 23:47	723840	78,26	1,47	64,93
4	23.01.2023 08:47	842640	55,42	5,46	66,27
5	20.01.2023 16:44	612000	108,66	1,73	65,96

Widma były mierzone co godzinę dopiero od momentu przetransportowania tarczy do laboratorium pomiarowego (patrz Tabela 10 – czas od naświetlania). Analizowanie 5 różnych punktów w czasie (Rys. 60) spowodowało wyznaczenie wyniku na poziomie 65,88(8) h, co jest zgodne z literaturowym czasem  $T_{1/2}$  wynoszącym 65,924(6) h [29, 28].



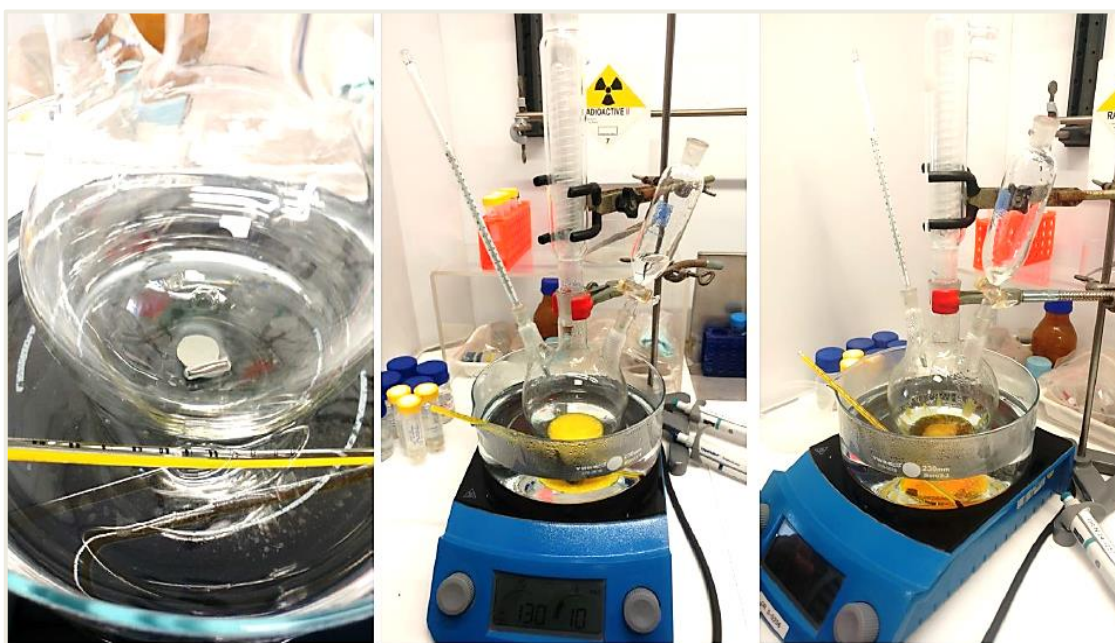
Rys. 60 - Krzywa zaniku na podstawie wyznaczonych aktywności <sup>99</sup>Mo ze zmierzonych widm

Tarcza napromieniowana najdłużej miała aktywność prawie 0,7 MBq. Gdyby naświetlić 3 tarcze (o masie 3 g o wzbogaceniu do 99,9% w <sup>100</sup>Mo) akceleratorem o średnim prądzie 10 mA osiągnięta aktywność maksymalna <sup>99</sup>Mo wynosiłaby po tygodniu naświetlania ok. 37 mCi, co jest diametralną rozbieżnością z aktywnościami osiąganymi przy metodzie rozszczepienia HEU (patrz rozdział 3.1). Naświetlanie tarczy molibdenowej czystą wiązką elektronową nie ma szans na zastosowania w realnej produkcji <sup>99</sup>Mo, jednak jest pierwszą w świecie eksperymentalną obserwacją tego procesu [92].

## 6.8 Próbne rozpuszczanie tarczy

Radionuklidy, aby mogły zostać zastosowane do znakowania, muszą znajdować się w postaci roztworów. W celu przygotowania do potencjalnej produkcji radiofarmaceutyków diagnostycznych przeprowadzono próbne rozpuszczanie tarczy molibdenowej. Rozpuszczanie tarcz po napromienianiu jest pierwszym etapem przerobu i ma na celu przygotowanie tego materiału do późniejszego oczyszczania/separacji od innych związków zawartych w tarczy. Eksperymenty prowadzono na tarczach nieradioaktywnych. Testowe rozpuszczenie tarczy miało miejsce w Zakładzie Badawczym Ośrodka Radioizotopów POLATOM (NCBJ). Autor pracy w celu przeprowadzenia procesu rozpuszczania tarczy (Rys. 61 i Rys. 62) przygotował następujące elementy stanowiska:

- mieszadło magnetyczne,
- płyta grzejna,
- łaźnia z wody dejonizowanej,
- chłodnica zwrotna,
- wkraplacz,
- kolba z termometrem.



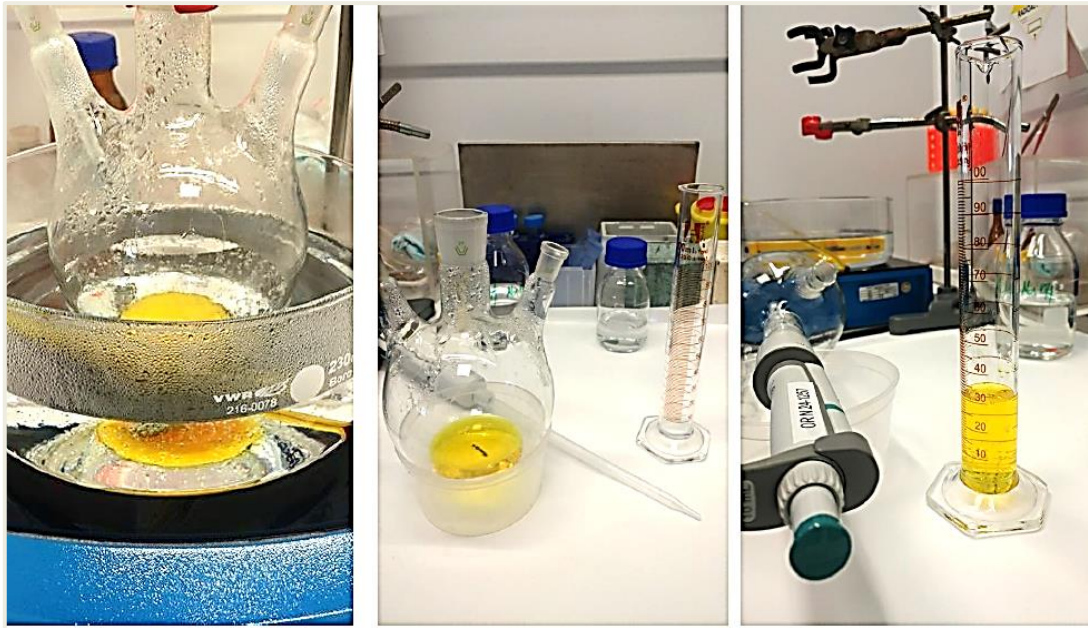
Rys. 61 - Proces rozpuszczania prasowanych tarcz (nieradioaktywnych) z molibdenu naturalnego

W celu rozpuszczenia tarczy do kolby dodawano stopniowo 30 ml 30%  $H_2O_2$ , za pomocą wkraplacza, aby proces nie był zbyt gwałtowny – reakcja egzotermiczna. Roztwór miał odczyn kwasowy. Kolejnym etapem procesu było „zobojętnianie” 5M roztworem NaOH (aż do momentu odbarwienia się roztworu). Szczegółowe wyniki zaprezentowano w tabeli poniżej (Tabela 11). Średnia prędkość rozpuszczania wynosiła ok. 0,27 g/min.

Tabela 11 - Rozpuszczanie tarcz molibdenowych prasowanych

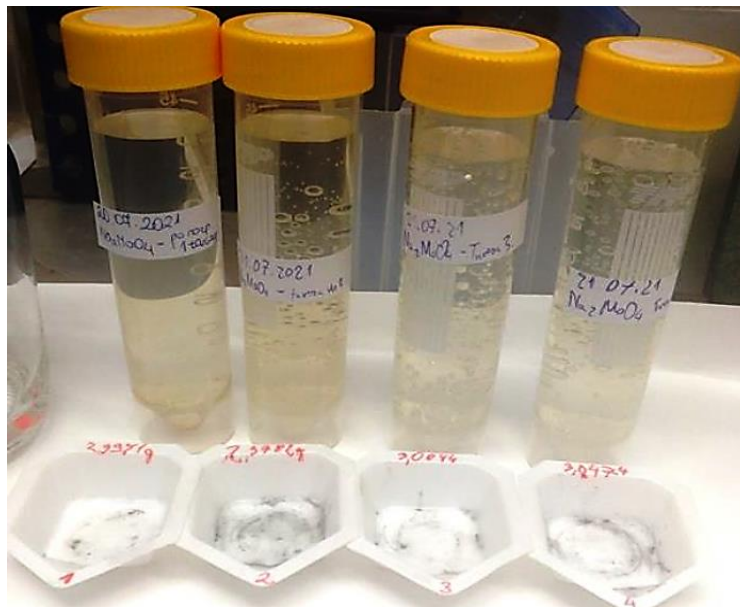
Tarcza (numer)	1	2	3	4
Masa [g]	2,997	2,978	3,084	3,847
Czas potrzebny na rozpuszczenie	11 min	11 min	12min	14 min
Szybkość rozpuszczania [g/min]	0,2725	0,2707	0,2570	0,2748





Rys. 62 - Proces rozpuszczania prasowanych tarcz (nieradioaktywnych) z molibdenu naturalnego cd.

Proces rozpuszczania wymagał zachowania konkretnej kolejności w stosowaniu odczynników oraz mieszania wraz z podgrzewaniem. Rozpuszczanie przeprowadzane było na prasowanych tarczach. Po zakończeniu rozpuszczaniu tarczy i dodaniu wodorotlenku sodu otrzymywano roztwór molibdenianu sodu (molibden w postaci  $^{99}\text{MoO}_4^-$ ) o objętości ok. 40 ml – Rys. 63 (średnia ilość molibdenu wynosiła ok. 0,091 g/ml).



Rys. 63 - Rozpuszczone tarcze 3-gramowe

Tarcze spiekane mogą wymagać nieznacznie dłuższego czasu rozpuszczania ze względu na większą gęstość tarczy. Dodatkowo w przypadku napromieniowanych tarcz wymagane byłyby ołowiane osłony (także szkło ołowiane) lub dedykowane dygestorium radiochemiczne, a w przypadku aktywności „produkcyjnych” tylko komora gorąca.

## 7 Dyskusja i wnioski końcowe

Autor pracy po przeanalizowaniu widm napromieniowanych w eksperymentach tarcz molibdenowych, określił aktywności na czas zakończenia naświetlania oraz przewidywane aktywności dla większych wartości energii oraz prądów wiązki w celu porównania z najpopularniejszą metodą wytwarzania  $^{99}\text{Mo}$  poprzez rozszczepienie  $^{235}\text{U}$ . Każda z sesji pomiarowych składała się z dwóch zasadniczych części, tj. z aktywacji tarcz  $^{\text{nat}}\text{Mo}$ , oraz pomiaru widm promieniowania gamma emitowanych przez aktywowane materiały tarczowe. Opisane eksperymenty wykorzystujące czystą wiązką elektronową o dwóch różnych energiach (12,6 MeV i 15,6 MeV), wykazały produkcję  $^{99}\text{Mo}$  w obu przypadkach.  $^{99}\text{Mo}$  dla tarcz grubszych niż 0,12 mm produkowany jest przeważnie w wyniku reakcji  $(\gamma, n)$  (szczególnie dla energii wiązki 15,6 MeV) ze względu na wartości przekrojów czynnych [93]. Uzyskane aktywności  $^{99}\text{Mo}$  są w zgodności z symulacjami GEANT4, w granicach marginesów niepewności. Testowana metoda produkcji wiązką elektronów  $^{99}\text{Mo}$  jest możliwa do realizacji, jednakże w podobnych warunkach stanowi całkowicie nieopłacalny sposób produkcji na szerszą skalę. W wyniku przeprowadzonych eksperymentów można też stwierdzić, że aktywności właściwe w stanie nasycenia otrzymanego  $^{99}\text{Mo}$  są zbyt małe dla przetestowanej metody, aby mogła być ona używana na większą skalę (np. do produkcji radioizotopów do celów diagnostyki z zastosowaniem obecnie dostępnego i powszechnie stosowanego generatora radionuklidowego POLATOMu). Porównując wyniki pracy autora widać, iż aktywności właściwe radioizotopu  $^{99}\text{Mo}$ , wyprodukowane metodą akceleratorową, są nawet kilka rzędów wielkości mniejsze, od aktywności uzyskanych wiodącą metodą produkcji (tj. rozszczepienie HEU w reaktorze), co jest zgodne z danymi literaturowymi.

W niniejszej rozprawie doktorskiej zweryfikowano także możliwości wykorzystania liniowego akceleratora elektronowego do produkcji  $^{99}\text{Mo}$  z zastosowaniem tarczy konwersji elektron-foton. Autor potwierdził wytworzenie  $^{99}\text{Mo}$  naświetlaniami  $(\gamma, n)$ . Wyniki zgodne z MC, po przeskalowaniu i założeniu wysokiego prądu wiązki, przewidują uzyskanie aktywności  $^{99}\text{Mo}$  porównywalnej z obecnie najpowszechniej używaną metodą pozyskiwania z produktów rozszczepienia  $^{235}\text{U}$ . Należy jednak zaznaczyć, że powstający  $^{99}\text{Mo}$  jest LSA. Kwestia niskiej aktywności właściwej może być rozwiązana poprzez zastosowanie np. generatora odwróconego. Produkcja  $^{99}\text{Mo}$  jest wprost proporcjonalna do zastosowanego prądu wiązki oraz wzbogacenia tarczy w izotop  $^{100}\text{Mo}$  [41]. Aktywności  $^{99}\text{Mo}$  wyprodukowane w naświetlonych tarczach w głównej mierze zależą od zastosowanego natężenia strumienia fotonów, czyli średniego prądu wiązki, czasu napromieniania, rozmiaru próbki. Ponieważ zastosowane energie były stosunkowo niskie, uniknięto reakcji wielocząsteczkowych z gammadami np.  $(\gamma, 2n)$  [81]. Dla energii 10 – 20 MeV optymalna grubość konwertera wykonanego z wolframu wynosi 2 mm, natomiast dla wiązki o energii 30 MeV optymalna grubość tarczy konwersji wynosi 3 mm. Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów autor pracy wykazał i omówił szereg czynników wpływających na określenie efektywności aktywacji materiałów tarczowych. Autor przebadął wpływ szerokości wiązki na rozkład ciepła w materiale tarczowym. Wpływ wyżej

wspomnianych parametrów na aktywność wytworzonych radioizotopów szacuje się na podstawie wyznaczonej aktywności nasycenia tzn. po czasie naświetlania wynoszącym 6 – 7 czasów połowicznego rozpadu produkowanego izotopu. Widmo energetyczne zastosowanej w badaniach wiązki pokrywa znaczną część zakresu energii, przy których zachodzi reakcja  $^{100}\text{Mo}(\gamma, n)^{99}\text{Mo}$ . Głównym ograniczeniem produkcji izotopu molibdenu za pomocą akceleratorów jest to, że tylko niewielka część fotonów wiązki bierze udział w produkcji. Maksymalna wartość przekroju czynnego  $\sigma_{\text{max}} \approx 0,2$  barnów na reakcję fotojądrową  $^{100}\text{Mo}(\gamma, n)^{99}\text{Mo}$  przypada na energię fotonów  $E \approx 15$  MeV. Podczas gdy największa ilość fotonów powstająca z zastosowanej struktury ma energię niższą. Aby efektywną była wyżej wspomniana reakcja najlepiej posługiwać się energią wiązki akceleratora przynajmniej ok. 30MeV.

W badaniach autor wykorzystał struktury akceleracyjne stosowane m. in. do teleradioterapii. Do uzyskania maksymalnych aktywności wymagane są bardzo długie czasy napromieniania (przynajmniej 3 czasy połowicznego rozpadu molibdenu). Aktywność radioizotopu zależy nie tylko od przekroju czynnego na daną reakcję dla stabilnego materiału tarczowego, ale również od jego abundancji w materiale podlegającym aktywacji. Autor przeprowadził eksperyment i potwierdził, że w reakcji  $(\gamma, n)$  można uzyskać molibden o aktywności całkowitej porównywalnej z metodą reaktorową. Aby sposób mógł być zastosowany na szerszą skalę potrzebne jest naświetlanie kilku tarcz (o testowanych przez autora pracy wymiarach) wiązką o energii min. 30 MeV oraz średnim prądem 10 mA. W przypadku dłuższych czasów naświetlania niezbędna byłaby dodatkowa weryfikacja mająca na celu sprawdzenie wytrzymałości termicznej tarczy oraz uchwytu. Wzbogacenie materiału tarczowego w  $^{100}\text{Mo}$  pozwoli na dodatkowe ok. dziesięciokrotne zwiększenie aktywności  $^{99}\text{Mo}$  napromieniowanej tarczy (z 9,74% [36] do 99,86% [37]). Ze względu na fakt, iż  $T_{1/2}$  molibdenu  $^{100}\text{Mo}$  wynosi  $7,1 \times 10^{18}$  lat [28], wzbogacenie tarczy w ten izotop pozwala przyjąć, że jego ilość w składzie tarczy jest stała zarówno z punktu widzenia czasu potrzebnego do przeprowadzenia eksperymentu, jak i późniejszego recyklingu drogiego materiału tarczowego [94]. Dlatego  $^{100}\text{Mo}$  uznawany jest za izotop stabilny.  $^{99}\text{Mo}$  produkowany za pośrednictwem reakcji  $^{100}\text{Mo}(\gamma, n)^{99}\text{Mo}$  z testowanego stanowiska wymaga zastosowania tzw. „generatora odwróconego” ze względu na powstający LSA  $^{99}\text{Mo}$ . Podsumowując, całość rozprawy autora pokazała, że przy odpowiednich parametrach pracy akceleratora oraz przy stosowaniu tarczy wzbogaconej w  $^{100}\text{Mo}$ , możliwe jest uzyskiwanie aktywności  $^{99}\text{Mo}$  takich jak w metodzie rozszczepienia  $^{235}\text{U}$ . Wkład ten stanowi fundament do przyszłego potencjalnego stanowiska realnej produkcji izotopu  $^{99}\text{Mo}$ . Z kolei zaproponowana w rozprawie doktorskiej metoda opierająca się na produkcji poprzez reakcję  $^{100}\text{Mo}(e^-, e^-n)^{99}\text{Mo}$  stanowi pierwszą na świecie obserwację pozyskiwania  $^{99}\text{Mo}$  bezpośrednio wiązką elektronów. W testowanej konfiguracji eksperymentalne stanowisko spełnia wymagania produkcji izotopu  $^{99}\text{Mo}$  w celach naukowo badawczych, ale nie nadaje się do zastosowania w produkcji  $^{99}\text{Mo}$  na potrzeby diagnostyki medycznej.

## 8 Bibliografia

- [1] A. Czerwiński, *Energia jądrowa i promieniotwórczość*, Warszawa: Oficyna Edukacyjna, 1998.
- [2] IAEA Human Health Campus, "Radionuclide Purity," [Online]. Available: [https://humanhealth.iaea.org/HHW/Radiopharmacy/VirRad/Quality\\_Control\\_Procedures/Quality\\_Control\\_Module/Radionuclide\\_Purity/index.html](https://humanhealth.iaea.org/HHW/Radiopharmacy/VirRad/Quality_Control_Procedures/Quality_Control_Module/Radionuclide_Purity/index.html). [Accessed: 06 05 2023].
- [3] S. Hanna, "Linia Basic Concepts and Constituents," in *RF Linear Accelerators for Medical and Industrial Applications*, 23 Sierpień 2012.
- [4] P. M. Lapostolle, in *Linear Accelerators*, Amsterdam, North Holland Publishing Co, 1970.
- [5] T. P. Wangler, in *Principles of RF Linear Accelerators*, New York John Wiley and Sons Inc., 1998.
- [6] D. A. Pozer, in *Microwave Engineering*, Addison-Wesley Publishing Co., 1990.
- [7] E. A. Knapp, B. C. Knapp and P. J. M., "Standing Wave High Energy Linear Accelerator," *Rev. Sci. Instr.*, vol. 39, pp. 979-991, 1968.
- [8] C. J. Karzmał, S. N. Craig and E. Tanabe, "Medical Electron Accelerators," *Medical Physics*, vol. 20, p. 828, 05 1993; <https://doi.org/10.1118/1.596995>.
- [9] G. A. Loew and N. R. B., "Linear Accelerators," in *Accelerating Structures*, Amsterdam, North Holland Publishing, 1970, pp. 39-113.
- [10] A. Sessler and E. Wilson, "Engines of Discovery: A Century of Particle Accelerators," *Physics Today*, vol. 61, pp. 68-69, 2008; <https://doi.org/10.1063/1.2982128>.
- [11] A. Strzałkowski, "Wstęp do fizyki jądra atomowego," 3 ed., PWN, 1978.
- [12] J. Jaroszewicz, Z. Marcinkowska and K. Pytel, "Production of Fission Product  $^{99}\text{Mo}$  using High-Enriched Uranium Plates in Polish Nuclear Research Reactor MARIA: Technology and Neutronic Analysis," *Nukleonika*, vol. 59, pp. 43-52, 8 Jul 2014; <https://doi.org/10.2478/nuka-2014-0009>.
- [13] T. J. Ruth, "The Medical Isotope Crisis: How We Got Here and Where We Are Going," *Journal of Nuclear Medicine Technology*, vol. 42, pp. 245-248, 12 2014; <https://doi.org/10.2967/jnmt.114.144642>.
- [14] IAEA Nuclear Energy Series, "Non-HEU Production Technologies for Molybdenum-99 and Technetium-99m," IAEA, Vienna, 2013.
- [15] Y. Nagai and Y. Hatsukawa, "Production of  $^{99}\text{Mo}$  for Nuclear Medicine by  $^{100}\text{Mo}(n,2n)^{99}\text{Mo}$ ," *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 78, no. 3, pp. 1-4, 03 2009; <https://doi.org/10.1143/JPSJ.78.033201>.

- [16] S. Hanna, C. Sara, C. Gianfranco, M. Mario and P. Vincenzo, "Innovative Target for Production of Technetium-99m by Biomedical Cyclotron," pp. 24-25, 21 December 2018; <https://doi.org/10.3390/molecules24010025>.
- [17] P. Martini, A. Boschi, G. Cicoria, F. Zagni, A. Corazza, L. Uccelli, M. Pasquali, G. Pupillo and M. Marengo, "In-house cyclotron production of high-purity Tc-99m and Tc-99m radiopharmaceuticals," *Appl. Radiat. Isot. Appl. Radiat. Isot.*, vol. 139, p. 325-331, 2018; <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2018.05.033>.
- [18] NCBJ, „Production of radioactive isotopes,” 2019. [Online]. Available: <https://www.ncbj.gov.pl/en/wykorzystanie/production-radioactive-isotopes>. [Accessed: 02 08 2023].
- [19] V. M. Artem, D. Ridikas, V. S. Skuridin, J. Sterba i G. Steinhauser, „Skuridin, V. S. et al. Synthesis and biological characterization of 99mTc-labeled ciprofloxacin. Pharm. Chem. J. 43(9), 516-520 (2009,” *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, tom 298, p. 413-418, 2013; <https://www.doi.org/10.1007/s10967-012-2381-y>.
- [20] National Research Council (US) Committee on Medical Isotope Production Without Highly Enriched Uranium, Medical Isotope Production without Highly Enriched Uranium, Washington (DC): National Academies Press (US), 2009; <https://doi.org/10.17226/12569>.
- [21] H. Shameem and M. A. Prelas, "Molybdenum-99 production pathways and the sorbents for 99Mo/99mTc generator systems using (n,  $\gamma$ ) 99Mo: a review," *SN Appl. Sci.*, vol. 2, p. 1782, 07 10 2020; <https://doi.org/10.1007/s42452-020-03524-1>.
- [22] S. Qaim, S. Sudár, B. Scholten, A. Koning and H. Coenen, "Evaluation of excitation functions of 100Mo(p,d+pn)99Mo and 100Mo (p,2n)99mTc reactions: Estimation of long-lived Tc-impurity and its implication on the specific activity of cyclotron-produced 99mTc," *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 85, pp. 101-113, February 2014; <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2013.10.004>.
- [23] S. Takács, Z. Szűcs, F. Tárkányi, A. Hermanne and M. Sonck, "Evaluation of proton induced reactions on 100Mo: New cross sections for production of 99 mTc and 99Mo," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 257, p. 195-201, 07 2003; <https://doi.org/10.1023/A:1024790520036>.
- [24] M. Gumiela, "Cyclotron production of 99mTc: Comparison of known separation technologies for isolation of 99mTc from molybdenum targets," *Nuclear Medicine and Biology*, vol. 58, pp. 33-41, 03 2018; <https://doi.org/10.1016/j.nucmedbio.2017.11.001>.
- [25] K. Gagnon, J. Wilson, C. Holt, D. Abrams, A. McEwan, D. Mitlin and S. McQuarrie, "Cyclotron production of 99mTc: Recycling of enriched 100Mo metal targets," *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 70, pp. 1685-1690, August 2012; <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2012.04.016>.

- [26] W. Wojdowska, D. Pawlak, J. L. Parus and R. Mikołajczak, "Studies on the separation of  $^{99m}\text{Tc}$  from large excess of molybdenum," *Nucl. Med. Rev.*, vol. 18, pp. 65-69, 07 2015; <https://doi.org/10.5603/NMR.2015.0017>.
- [27] M. Lagunas-Solar, N. Zeng, I. Mirshad and C. Castaneda, "Cyclotron production of molybdenum-99 via proton-induced uranium-238 fission," *Transactions of the American Nuclear Society*, vol. 74, pp. 134-135, 31 12 1996; <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:91947638>.
- [28] N. N. D. Center, "National Nuclear Data Center," Brookhaven National Laboratory, [Online]. Available: <https://www.nndc.bnl.gov/nudat3/decaysearchdirect.jsp?nuc=99MO&unc=nds>. [Accessed: 26 06 2023].
- [29] Laboratoire National Henri Becquerel, "Nucléide - Lara," [Online]. Available: <http://www.lnhb.fr/Laraweb/index.php>. [Accessed: 30 06 2023].
- [30] "Molybdenum-99," in *National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine*, Washington, DC: The National Academies Press, 2016; <https://doi.org/10.17226/23563>.
- [31] T. Zawistowski and S. Wronka, "Simulation of  $^{99}\text{Mo}$  Production from 30 MeV Electron Linear Accelerator," *ACTA PHYSICA POLONICA A*, vol. 139, p. 451, 2021; <https://www.doi.org/10.12693/APhysPolA.139.451>.
- [32] Y. W. Ju, C. Yongjun, P. Andrius, W. Yong, G. W. Jian and B. Z. Song, "Bremsstrahlung from fully stripped tungsten ( $\text{W}^{74+}$ ) in a Debye-Hückel potential," *PHYSICAL REVIEW A*, vol. 103, pp. 1-7, 2021; <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.103.062802>.
- [33] Z. Janas, "Detekcja i analiza substancji promieniotwórczych - Wykład," Warszawa, 2016.
- [34] T. Kawano, Y. Cho and P. Dimitriou, "IAEA Photonuclear Data Library 2019," *Nuclear Data Sheets*, vol. 163, pp. 109-162, January 2020; <http://dx.doi.org/10.1016/j.nds.2019.12.002> ..
- [35] O. Kelly, Z. Riadh, F. Jared, B. Jenna, P. Eric, B. John, S. Chris, d. J. Mark and M. Kennedy, "Processing and evaluation of linear accelerator-produced  $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$  in Canada," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 305, p. 79–85, 28 02 2015; <https://doi.org/10.1007/s10967-015-3997-5>.
- [36] F. G. Kondev, M. Wang, W. J. Huang, S. Naimi and G. Audi, "The NUBASE2020 evaluation of nuclear properties," *Chinese Physics C*, vol. 45, no. 3, 2021; <https://doi.org/10.1088/1674-1137/abddae>.
- [37] S. Chemerisov, R. Gromov, T. Petersen and P. Tkac, "Results of the six-day electron accelerator irradiation of enriched  $\text{Mo-100}$  targets for the production of  $\text{Mo-99}$ ," 2019; <https://publications.anl.gov/anlpubs/2020/01/157810.pdf>.

- [38] J. Jang, H. Kikunaga, S. Sekimoto and M. Inagaki, "Design and testing of a W-MoO<sub>3</sub> target system for electron linac production of <sup>99</sup>Mo/<sup>99m</sup>Tc," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, vol. 987, p. 164815, 21 01 2021; <https://doi.org/10.1016/j.nima.2020.164815>.
- [39] E. Perini, P. Pare, T. Sello i T. Zawistowski, „South African Production of High Specific Activity Mo-99 (Precursor for Tc-99m) via the (γ,n) Reaction Making Use of the Szilard-Chalmers Effect for CRPF22068,” South Africa Document Number: RL-NTPMO99-REP-20002, Necsa, 2020.
- [40] Sigma Aldrich, "Sigma Aldrich Online Catalog," [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/PL/pl/product/aldrich/577987>. [Accessed: 10 08 2023].
- [41] IAEA, "Final Report on CRP-F-22068 - New Ways of Producing <sup>99m</sup>Tc and <sup>99m</sup>Tc Generators," Vienna, 2022.
- [42] Z. Randa and K. Svoboda, "Excitation functions and yields of (d, n) and (d, 2n) reactions on natural molybdenum," *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 38, pp. 2289-2295, 1976; [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(76\)80213-8](https://doi.org/10.1016/0022-1902(76)80213-8).
- [43] J. Luo, J. Han, F. Tuo, X. Kong, R. Liu and L. Jiang, "Cross-sections for formation of <sup>99m</sup>Tc through natRu(n,x) <sup>99m</sup>Tc reaction induced by neutrons at 13.5 and 14.8 MeV," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 81, pp. 495-498, 05 2012; <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2012.01.016>.
- [44] R. Herbert, W. Kulke and R. T. Shepherd, "The use of technetium <sup>99m</sup> as a clinical tracer element," vol. 41, p. 656–662, 1 11 1965; <https://doi.org/10.1136/pgmj.41.481.656>.
- [45] W. D. Tucker, M. W. Greene, A. J. Weiss and A. Murrenhoff, "Methods of preparation of some carrier-free radioisotopes involving sorption on alumina," *Transactions American Nuclear Society*, vol. 1, p. 160–161, 1958; <https://doi.org/10.2172/4305138>.
- [46] T. Wawryniuk, "Generator radionuklidu - omówienie na przykładzie generatora molibdenowo-technetowego," 2019.
- [47] "Mediray," [Online]. Available: <http://www.mediray.gr/portfolios/technegen/>. [Accessed: 08 08 2023].
- [48] L. M. Filzen, L. R. Ellingson, A. M. Paulsen and J. C. Hung, "Potential Ways to Address Shortage Situations of <sup>99</sup>Mo/<sup>99m</sup>Tc," *J Nucl Med Technol*, vol. 45, pp. 1-5, 03 2017; <https://doi.org/10.2967/jnmt.116.185454>.
- [49] D. Ashutosh, F. F. Knapp and M. R. A. Pillai, "Industrial radionuclide generators: a potential step towards accelerating radiotracer investigations in industry," *RSC Adv.*, pp. 14890-14909, 2013; <https://doi.org/10.1039/C3RA41639A>.

- [50] F. Monroy-Guzman, T. Rivero Gutiérrez, I. López Malpica, S. Hernández Cortes, P. Rojas Nava, J. Vazquez Maldonado and A. Vazquez, "Production optimization of  $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$  zirconium molybdate gel generators at semi-automatic device: DISIGEG," *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 70, pp. 103-111, Jan 2012; <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2011.09.017>.
- [51] M. T. El-Kolaly, „ $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$  generator based on the use of zirconium molybdophosphate- $^{99}\text{Mo}$  gel,” *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, tom 170, pp. 293-298, May 1993; <https://doi.org/10.1007/BF02041464>.
- [52] R. E. Boyd, "The gel generator: a viable alternative source of  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  for nuclear medicine," *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 48, pp. 1027-1033, Aug 1997; [https://doi.org/10.1016/S0969-8043\(96\)00298-9](https://doi.org/10.1016/S0969-8043(96)00298-9).
- [53] I. Cieszykowska, M. Żółtowska and R. Mikołajczak, "An approach towards reverse generator system for  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ," *Nuclear Medicine and Biology*, pp. 96-97, 05 2021; [http://dx.doi.org/10.1016/S0969-8051\(21\)00427-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0969-8051(21)00427-3).
- [54] C. Sankha, S. S. Das, M. K. Das and N. C. Goomer, "Recovery of  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  from  $\text{Na}_2[^{99}\text{Mo}]\text{MoO}_4$  solution obtained from reactor-produced (n, $\gamma$ )  $^{99}\text{Mo}$  using a tiny Dowex-1 column in tandem with a small alumina column," *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 66, pp. 1814-1817, Dec 2008; <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2008.07.001>.
- [55] S. Chattopadhyay, S. S. Das, N. Alam i Madhusmita, „Preparation of  $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$  generator based on cross-linked chitosan polymer using low-specific activity (n, $\gamma$ ) $^{99}\text{Mo}$ ,” *J Radioanal Nucl Chem*, tom 313, pp. 647-653, 2017; <https://doi.org/10.1007/s10967-017-5315-x>.
- [56] P. Garnuszek, "Wymagania jakości dla Radiofarmaceutyków," Otwock, 2020.
- [57] S. Spreckelmeyer, C. F. Ramogida, J. Rousseau, K. Arane, I. Bratanovic, N. Colpo, U. Jermilova, G. Dias, I. Dude, M. G. Jaraquemada-Peláez, F. Benard, P. Schaffer and C. Orvig, "p-no2–bn–h4neunpa and H4neunpa–trastuzumab: Bifunctional Chelator For Radiometal pharmaceuticals And  $^{111}\text{In}$  in Immuno-single Photon Emission Computed Tomography Imaging," *Bioconjugate Chemistry*, vol. 28, pp. 2145-2159, 06 07 2017; <https://doi.org/10.1021/acs.bioconjchem.7b00311>.
- [58] Skupina koordinační a bioanorganické chemie, [Online]. Available: <https://web.natur.cuni.cz/anorchem/19/Obr/>. [Accessed: 08 08 2023].
- [59] A. Gholamrezanezhad, "Oncologic Applications of Sestamibi In Vivo Imaging of Multi-Drug Resistance," *Springer*, pp. 175-189, 8 07 2011; [https://doi.org/10.1007/978-3-642-04233-1\\_9](https://doi.org/10.1007/978-3-642-04233-1_9).
- [60] R. Alberto and U. Abram, " $^{99\text{m}}\text{Tc}$  Labeling Chemistry and Labeled Compounds," in *Handbook of Nuclear Chemistry*, Boston, Springer, 2011; [https://doi.org/10.1007/978-1-4419-0720-2\\_43](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-0720-2_43), pp. 2073-2120.
- [61] R. Mikołajczak and P. Garnuszek, "Radiopharmaceuticals in cardiology," *Nuclear Medicine Review*, vol. 15, pp. 39-45, 2012; <http://dx.doi.org/10.5603/nmr-18729>.



- [62] P. V. Harper, K. A. Lathrop, F. Jiminez, R. Fink and G. A., "Technetium 99m as a Scanning Agent," *Radiology*, vol. 85, 07 01 1965; <https://doi.org/10.1148/85.1.101>.
- [63] "The official FLUKA site: FLUKA home," [Online]. Available: <http://www.fluka.org/fluka.php>. [Accessed: 18 08 2023].
- [64] V. Vlachoudis, "Flair for FLUKA," [Online]. Available: <http://www.fluka.org/flair/index.html>. [Accessed: 18 08 2023].
- [65] A. Ferrari, P. R. Sala, A. Fasso i J. Ranft, „FLUKA: A Multi-Particle Transport Code,” 2005; <https://doi.org/10.2172/877507>.
- [66] T. Böhlen, F. Cerutti, M. Chin, A. Fassò, A. Ferrari, P. Ortega, A. S. P. Mairani, G. Smirnov i V. Vlachoudis, „The FLUKA Code: Developments and Challenges for High Energy and Medical Applications,” *Nuclear Data Sheets*, tom 120, pp. 211-214, 2014; <https://doi.org/10.1016/j.nds.2014.07.049>.
- [67] „Geant4,” [Online]. Available: <https://geant4.web.cern.ch/>. [Accessed: 18 08 2023].
- [68] J. Allison, K. Amako, J. Apostolakis and P. Arce, "Recent developments in Geant4," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 835, pp. 186-225, 1 Nov 2016; <https://doi.org/10.1016/j.nima.2016.06.125>.
- [69] J. A. K. A. J. A. H. A. D. P. A. M. H. A. Allison, "Geant4 developments and applications," *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 53, pp. 270-278, 2006; <http://dx.doi.org/10.1109/TNS.2006.869826>.
- [70] J. A. a. K. A. S. Agostinelli ae, "Geant4—a simulation toolkit," vol. 506, p. Nucl. Instrum. Meth. A, 2003; [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(03\)01368-8](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(03)01368-8).
- [71] E. Daly, H. Evans, F. Lei, F. Longo, S. Magni, R. Nartallo, P. Nieminen, M. G. Pia i P. R. Truscott, „Space Applications of the Geant4 Simulation Toolkit,” *Advanced Monte Carlo for Radiation Physics, Particle Transport Simulation and Applications*, 2001; [https://doi.org/10.1007/978-3-642-18211-2\\_63](https://doi.org/10.1007/978-3-642-18211-2_63).
- [72] G. V. Samsonov, Handbook of the physicochemical properties of the elements, 1974; <https://doi.org/10.1007/978-1-4684-6066-7>.
- [73] H. Horstman, G. Ventura and G. Vespignani, "Field corrector for proportional counters," *Nuclear Instruments and Methods*, vol. 112, p. 619, 15 Oct 1973; [https://doi.org/10.1016/0029-554X\(73\)90192-4](https://doi.org/10.1016/0029-554X(73)90192-4).
- [74] J. Byrne, F. Shaikh i J. D. Kyle, „Avalanche chain development in an argon-methane proportional counter,” *Nuclear Instruments and Methods*, tom 79, pp. 286-292, 15 March 1970; <https://doi.org/10.1016/0029-554X%2870%2990152-7>.
- [75] G. F. Knoll, "Germanium Gamma-Ray Detectors," in *Radiation Detection and Measurement*, 4 ed., Michigan, John Wiley & Sons, Inc., 2010, pp. 415-465.

- [76] Z. Kis, B. Fazekas, J. R. Z. Östör, T. Belgya, G. Molnár and L. Koltay, "Comparison of efficiency functions for Ge gamma-ray detectors in a wide energy range," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 418, pp. 374-386, 1 Dec 1998; [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(98\)00778-5](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(98)00778-5).
- [77] A. Hoover, "Characterization of the virtual point detector effect for coaxial HPGe detectors using Monte Carlo simulation," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 572, pp. 839-843, March 2007; <https://doi.org/10.1016/j.nima.2006.12.031>.
- [78] National Centre for Nuclear Research, „Tukan8k,” National Centre for Nuclear Research, [Online]. Available: <https://tukan.ncbj.gov.pl/?tukan8k,1>. [Accessed: 26 06 2023].
- [79] GoodFellow, „GoodFellow Catalog,” [Online]. Available: <https://www.goodfellow.com/p/mo00-wr-000105/molybdenum-wire>. [Accessed: 10 08 2023].
- [80] I. Cieszykowska, T. Janiak, T. Barcikowski, M. Mielcarski, R. Mikołajczak, J. Choiński, M. Barlak and Ł. Kurpaska, "Manufacturing and characterization of molybdenum pellets used as targets for  $^{99m}\text{Tc}$  production in cyclotron," *Appl Radiat Isot.*, vol. 124, pp. 124-131, June 2017; <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2017.03.006>.
- [81] C. K. Ross and W. T. Diamond, "Predictions regarding the supply of  $^{99}\text{Mo}$  and  $^{99m}\text{Tc}$  when NRU ceases production in 2018," *Physics, Medical Physics*, 26 Jun 2015; <https://doi.org/10.48550/arXiv.1506.08065>.
- [82] T. Zawistowski, „Zgłoszeni patentowe pt. „Instalacja do akceleratorowej produkcji izotopu molibdenu Mo-99””. Polska/Mazowieckie Patent P.444093 , 03 2023.
- [83] E. Bzymek, A. Konefał, A. Orlef, Z. Maniakowski, M. Szewczuk, M. Sokół and W. Zipper, "Test of production of  $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$  by means of typical medical linear accelerators used in teleradiotherapy," *Acta Physica Polonica B*, vol. 43, pp. 777-782, 2016; <https://doi.org/10.5506/APhysPolB.47.777>.
- [84] T. Scientific, "Thermo Scientific Catalog," [Online]. Available: <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/4254002>. [Accessed: 01 09 2023].
- [85] K. Chamerski i J. Filipecki, „Akceleratory jako narzędzia badań chorób nowotworowych,” Instytut Fizyki, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Częstochowa, 2004.
- [86] A. Tsechanski, D. Fedorchenko and V. Starovoitova, "On the contribution of the electronuclear reaction to the photonuclear production of Mo-99 and other radioisotopes," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 177, 1 12 2020; <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2020.109108>.

- [87] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, "IAEA Photonuclear Data Library," [Online]. [Accessed: 26 06 2023].
- [88] M. N. Martins, E. Hayward, G. Lamaze, X. K. Maruyama and F. J. Schima, "Experimental test of the bremsstrahlung cross section," *Phys. Rev. C*, vol. 30, p. 1855, 01 12 1984; <https://doi.org/10.1103/PhysRevC.30.1855>.
- [89] Y. Yu, X. Weng, Y. Yang, T. Cui, Z. Zhang, S. Lin, Z. Zhang and Y. Yang, "The study of fast neutrons production via the electrodisintegration reactions of high energy electrons," *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research*, vol. 954, p. 161747, 21 02 2020; <https://doi.org/10.1016/j.nima.2018.12.062>.
- [90] I. Anthony, J. C. McGeorget and D. Branford, "Virtual photon analysis of the reaction  $l\text{slTa}(e, e'n + )\text{slHf}$ ," *J. Phys. G: Nucl. Phys.*, vol. 13, p. 1517, 1987; <https://doi.org/10.1088/0305-4616/13/12/009>.
- [91] M. I. C. Cataldi, E. Wolyneć, M. N. Martins, P. Gouffon and Y. Miyao, "Electrodisintegration of  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{209}\text{Bi}$  and  $^{181}\text{Ta}$ ," *J. Phys. G: Nucl. Phys.*, vol. 14, pp. 779-786, 1988; <https://doi.org/10.1088/0305-4616/14/6/018>.
- [92] T. Zawistowski, P. Adrich, M. Chabera, I. Cieszykowska, T. Janiak, T. Kosiński, M. Matusiak i S. Wronka, „Observation of the  $^{99}\text{Mo}$  radioactivity produced in natural molybdenum irradiated with an electron beam from linear industrial accelerator,” *Chemistry-Didactics-Ecology-Metrology*, 2023.
- [93] IAEA-TECDOC-1178, "Handbook on photonuclear data for applications: Cross section and spectra," Vienna, IAEA, 2000; <https://www.osti.gov/etdweb/servlets/purl/20114858>, p. 186.
- [94] P. Tkac i G. F. Vandegrift, „Recycle of enriched Mo targets for economic production of  $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$  medical isotope without use of enriched uranium,” *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, tom 308, p. 205–212, 2016; <https://www.doi.org/10.1007/s10967-015-4357-1>.
- [95] C. W. Scheele, "Versuche mit Wasserbley; Molybdaena," in *Der Königl. Schwedischen Akademie der Wissenschaften neue Abhandlungen aus der Naturlehre, Haushaltungskunst und Mechanik*, Leipzig, Svenska Vetensk. Academ. Handlingar, 1783; [https://gdz.sub.uni-goettingen.de/id/PPN324352840\\_0040](https://gdz.sub.uni-goettingen.de/id/PPN324352840_0040), p. 238.
- [96] P. J. Hjelm, "Versuche mit Molybdäna, und Reduction der selben Erde," in *Der Königl. Schwedischen Akademie der Wissenschaften neue Abhandlungen aus der Naturlehre, Haushaltungskunst und Mechanik*, Leipzig, Svenska Vetensk. Academ. Handlingar, 1789; <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl/>, p. 268.
- [97] E. Gawęda, "Molybdenum and its compounds," in *Method of determining molybdenum and its*, Warszawa, Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy, 2014, pp. 131-141.
- [98] C. J. Hamilton. [Online]. Available: <https://scienceviews.com/photo/library/SIA3837.html>. [Accessed: 10 07 2023].

- [99] C. J. Hamilton, „scienceviews.com,” 05 01 2005. [Online]. Available: <https://scienceviews.com/geology/molybdenum.html>. [Accessed: 23 07 2023].
- [100] Ż. J., "Ilustrowany słownik skał i minerałów," in *Videograf II*, 2003.
- [101] S. W., "Minerały świata," Oficyna Wydawnicza „Alma – Press”, 2003.
- [102] B. J., "Przewodnik. Skały i minerały.," Multico, 1997.
- [103] C. J. Hamilton, "scienceviews.com," 2005. [Online]. Available: <https://scienceviews.com/photo/library/SIA1361.html>. [Accessed: 23 07 2023].
- [104] G. Schwarz and A. Belaidi, "Molybdenum in Human Health and Disease," in *Interrelations between Essential Metal Ions and Human Diseases*, vol. 13, Met. Ions Life Sci., 2013; [https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-94-007-7500-8\\_13](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-94-007-7500-8_13), pp. 415-450.
- [105] "Minerały - składnica pierwiastków niezbędnych do życia," Europejskie Studium Przygotowania Zawodowego i Wiedzy Praktycznej.
- [106] J. Emsley, "Molybdenum," in *Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements*, Oxford University Press, 2001; [https://books.google.pl/books?id=j-Xu07p3cKwC&pg=PA265&redir\\_esc=y#v=onepage&q&f=false](https://books.google.pl/books?id=j-Xu07p3cKwC&pg=PA265&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false).
- [107] B. D. G., "Molybdenum," *J Toxicol Clin Toxicol*, pp. 231-237, 06 08 1999; <https://doi.org/10.1081/CLT-100102422>.
- [108] "Dakota matrix minerals," [Online]. Available: <https://www.dakotamatrix.com/products/8096/powellite>. [Accessed: 27 07 2023].
- [109] F. Pauwels, d. J. A. A. and K. J. Ernest, "Technetium, the missing element," *Eur J Nucl Med*, vol. 23, p. 336–344, 1996; <https://doi.org/10.1007/BF00837634>.
- [110] C. Perrier and E. Segrè, "Technetium: The Element of Atomic Number 43," *Nature*, vol. 159, p. 24, January 1947; <https://doi.org/10.1038/159024a0>.
- [111] C. Perrier and E. Segre, "Some Chemical Properties of Element 43," *J. Chem. Phys.*, vol. 5, p. 712, 1937; <https://doi.org/10.1063/1.1750105>.
- [112] S. E. Perrier C., "Some Chemical Properties of Element 43. II," *J. Chem. Phys.*, pp. 155-156, 1939.
- [113] E. Segre and C. S. Wu, "Some Fission Products of Uranium," *Phys. Rev.*, vol. 57, p. 552, 1940; <https://doi.org/10.1103/PhysRev.57.552.3>.
- [114] F. Gauthier-Lafaye, P. Holliger and B. P.-L., "Natural fission reactors in the Franceville Basin, Gabon: a review of the conditions and results of a „critical event” in a geologic system," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 60, pp. 4831-4852, 1996; [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(96\)00245-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00245-1).
- [115] Y. V. Petrov, A. I. Nazarov, M. S. Onegin and E. G. Sakhnovsky, "Natural nuclear reactor at Oklo and variation of fundamental constants: Computation of neutronics of a fresh core," *Phys. Rev. C*, 14 12 2006; <https://doi.org/10.1103/PHYSREVC.74.064610>.

- [116] J. De Laeter, K. Rosman and C. L. Smith, "The Oklo Natural Reactor: Cumulative Fission Yields and Retentivity of the Symmetric Mass Region Fission Products," *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 50, pp. 238-246, 1980; [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(80\)90135-1](https://doi.org/10.1016/0012-821X(80)90135-1).
- [117] G.-L. F., "2 billion year old natural analogs for nuclear waste disposal: the natural nuclear fission reactors in Gabon (Africa)," *Comptes Rendus Physique*, vol. 3, pp. 839-849, 09 2002; [https://doi.org/10.1016/S1631-0705\(02\)01351-8](https://doi.org/10.1016/S1631-0705(02)01351-8).
- [118] D. Curtis, J. D. P. Fabryka-Martin and J. Cramer, "Nature's uncommon elements: plutonium and technetium," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 63, p. 275, 1999; [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00282-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00282-8).
- [119] S. K., "Technetium," *Chemistry and radiopharmaceutical applications*, 2000; <http://doi.org/10.1021/ja004875p>.
- [120] "Radioactive Isotopes," [Online]. Available: [https://radioactiveisotopes.weebly.com/uploads/1/9/2/3/19237067/3688793\\_orig.png](https://radioactiveisotopes.weebly.com/uploads/1/9/2/3/19237067/3688793_orig.png). [Accessed: 30 06 2023].
- [121] F. Poineau, P. Weck, K. German, A. Maruk, G. Kirakosyan, W. Lukens, D. B. Rego, A. P. Sattelberger and C. K. R., "Speciation of heptavalent technetium in sulfuric acid: structural and spectroscopic studies," *Dalton Transactions*, 23 08 2010; <https://doi.org/10.1039%2FC0DT00695E>.
- [122] K. Schwochau, "Some fundamentals of technetium," in *Technetium: Chemistry and Radiopharmaceutical Applications*, WILEY-VCH Verlag GrnbH, 2000.
- [123] S. Chu, E. L.P. and R. Firestone, "The Lund/LBNL Nuclear Data Search," [Online]. Available: <http://nucleardata.nuclear.lu.se/toi>. [Accessed: 31 07 2023].
- [124] IAEA Human Health Campus, "Technetium radionuclide generator," 30 06 2023. [Online]. Available: [https://humanhealth.iaea.org/HHW/Radiopharmacy/VirRad/Eluting\\_the\\_Generator/Generator\\_Module/Decay\\_scheme/index.html#:~:text=Each%20of%20these%20beta%20emissions%20results%20in%20a,beta%20decay%20leads%20directly%20to%20this%20%22metastable%22%20state..](https://humanhealth.iaea.org/HHW/Radiopharmacy/VirRad/Eluting_the_Generator/Generator_Module/Decay_scheme/index.html#:~:text=Each%20of%20these%20beta%20emissions%20results%20in%20a,beta%20decay%20leads%20directly%20to%20this%20%22metastable%22%20state..)
- [125] R. A. P. Maroor, D. Ashutosh and K. F. (Russ), "Sustained Availability of  $^{99m}\text{Tc}$ : Possible Paths Forward," *Journal of Nuclear Medicine*, vol. 54, pp. 313-323, 02 2013; <https://doi.org/10.2967/jnumed.112.110338>.
- [126] S. I. Sukhoruchkin and Z. N. Soroko, "Excited Nuclear States for Tc-99 (Technetium)," *Landolt-Börnstein - Group I Elementary Particles, Nuclei and Atoms*, vol. 25B, 2012; [https://doi.org/10.1007/978-3-642-22930-5\\_411](https://doi.org/10.1007/978-3-642-22930-5_411).
- [127] J. Sobkowski, *Chemia Radiacyjna i Ochrona Radiologiczna*, I ed., Warszawa: Adamantan, 2009.

## 9 Spis Rysunków

Rys. 1 - Schemat budowy cyklotronu [3] .....	15
Rys. 2 - Uproszczony schemat struktury z falą stojącą [3].....	17
Rys. 3 - Przykładowy schemat struktury akceleracyjnej z falą bieżącą [3].....	18
Rys. 4 - Przykładowe potencjalne ścieżki/metody wytwarzania $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ [14].....	20
Rys. 5 - Tarcze uranowe w zasobniku do napromieniowywania w reaktorze MARIA [18] .....	20
Rys. 6 - Schemat produkcji molibdenu metodą fotojądrową.....	23
Rys. 7 - Technetowy generator przenośny wytwarzany w Ośrodku Radioizotopów Polatom, NCBJ [47].....	26
Rys. 8 - Schemat generatora technetowego [49] .....	27
Rys. 9 - Schemat elucji nadtechnecjanu sodu z generatora $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ [21].....	28
Rys. 10 - Schemat budowy generatora $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ opartego na polimerze CCM [55].....	29
Rys. 11 - Uproszczony schemat budowy radiofarmaceutyku [56].....	31
Rys. 12 - Wzór strukturalny DOTA [57].....	31
Rys. 13 - Wzór strukturalny DTPA oraz kompleks zawierający technet $^{99\text{m}}\text{Tc}$ [58].....	32
Rys. 14 - Wzór strukturalny Sestamibi [61] .....	32
Rys. 15 - Wzór strukturalny Tc-ECD [60] .....	32
Rys. 16 - Strona internetowa Fluka [63].....	33
Rys. 17 - Przykładowa konfiguracja detektora HPGe w orientacji poziomej [75].....	34
Rys. 18 - Wykres intensywności kryształu w zależności od energii promieniowania gamma [76].....	35
Rys. 19 - Wydajność (zmierzone oraz symulowane) dla detektora HPGe we współosiowej geometrii 25 cm od źródła [77].....	35
Rys. 20 - Strona internetowa Tukan8k [78].....	36
Rys. 21 - Zrzut ekranu programu Tukan8k Analityzer wraz z przykładową kalibracją.....	37

Rys. 22 - Wydajność w danej geometrii dla jednego z detektorów używanego w trakcie pomiarów .....	38
Rys. 23 - Pojemnik na źródło kalibracyjne $^{54}\text{Mn}$ .....	38
Rys. 24 - Widmo tła w laboratorium (wraz z kalibracją energetyczną) w programie Tukan8k Analyzer.....	39
Rys. 25 - Spektrum energetyczne fotonów konwersji dla wybranych grubości wolframowej tarczy konwersji.....	41
Rys. 26 - Liczba generowanych fotonów w zależności od grubości tarczy konwersji .....	42
Rys. 27 - Proponowany układ tarczy konwersji i molibdenowej realizowany w symulacji	42
Rys. 28 - Symulacja aktywacji tarczy molibdenowej w wiązce 30 MeV z zastosowaniem 3 mm konwertera wolframowego .....	43
Rys. 29 - Depozycja ciepła w tarczy molibdenowej w płaszczyźnie x-y .....	44
Rys. 30 - Depozycja ciepła w tarczy molibdenowej w płaszczyźnie x-z .....	44
Rys. 31 - Projekt aluminiowego uchwytu tarczy o średnicy do 2 cm .....	45
Rys. 32 – Symulacja dystrybucji ciepła uchwytu tarczy molibdenowej .....	45
Rys. 33 - Aluminiowy uchwyt tarczy o średnicy do 2 cm.....	46
Rys. 34 - Schemat budowy uchwytu tarczy [82] .....	46
Rys. 35 - Stanowisko do przeprowadzania naświetlań za pomocą struktury z zintegrowaną tarczą konwersji .....	47
Rys. 36 - Stanowisko do naświetlania tarczy wiązką fotonów (widok z góry) .....	47
Rys. 37 - Stanowisko do naświetlania tarczy wiązką fotonów (widok od przodu) .....	48
Rys. 38 - Przekroje czynne na reakcję wyznaczone w programie FLUKA [42].....	48
Rys. 39 - Stanowisko pomiaru napromieniowanych tarcz .....	49
Rys. 40 - Cyfrowy licznik promieniowania jonizującego [84].....	50
Rys. 41 - Przykładowy schemat akceleratora wraz z osprzętem [85] .....	50
Rys. 42 - Klistron wraz z osprzętem (m. in. zasilanie i modulator) .....	51
Rys. 43 - Modulator działa oraz zasilacz spektrometru.....	51
Rys. 44 - Cewki skupiające i odchylające wiązkę (tzw. dublet).....	52

Rys. 45 - Pompa jonowa .....	52
Rys. 46 - Stanowisko pomiaru energii wiązki z zamontowanym spektrometrem .....	53
Rys. 47 - Stanowisko do pomiarów energii wiązki .....	53
Rys. 48 - Program do sterowania akceleratorem .....	54
Rys. 49 - Znormalizowane widma energetyczne wiązki dwóch konfiguracji struktury przyspieszającej .....	55
Rys. 50 - Przekroje czynne na absorpcję fotonu (lewa oś) oraz elektronu (prawa oś) dla $^{100}\text{Mo}$ z GEANT4 [86] .....	56
Rys. 51 – Tarcza spiekana umieszczona na uchwycie .....	57
Rys. 52 - Wnętrze domku ołowianego .....	58
Rys. 53 - Domek ołowiany (widok prostopadle do wiązki) .....	58
Rys. 54 - Osłony przed promieniowaniem gamma (widok na tylną ścianę domku ołowianego) .....	59
Rys. 55 - Pomiar tarczy na detektorze germanowym .....	59
Rys. 56 - Widmo promieniowania z detektora HPGe dla tarczy 1,13 mm naświetlanej wiązką elektronów o energii 15,6 MeV .....	60
Rys. 57 - Dwie wybrane linie energetyczne widma z Rys. 56 .....	60
Rys. 58 - Aktywności napromieniowanych tarcz dla najbardziej prawdopodobnej energii 12,6 MeV .....	61
Rys. 59 - Aktywności napromieniowanych tarcz dla najbardziej prawdopodobnej energii 15,6 MeV .....	62
Rys. 60 - Krzywa zaniku na podstawie wyznaczonych aktywności $^{99}\text{Mo}$ ze zmierzonych widm .....	63
Rys. 61 - Proces rozpuszczania prasowanych tarcz (nieradioaktywnych) z molibdenu naturalnego .....	64
Rys. 62 - Proces rozpuszczania prasowanych tarcz (nieradioaktywnych) z molibdenu naturalnego cd .....	65
Rys. 63 - Rozpuszczone tarcze 3-gramowe .....	65
Rys. 64 - Monibdenit – siarczek molibdenu $\text{MoS}_2$ [98] .....	83



Rys. 65 - Wulfenit – molibdenian ołowiu $PbMoO_4$ [103].....	84
Rys. 66 - Powellite – molibdenian wapnia $CaMoO$ [108].....	84
Rys. 67 - Technet metaliczny [120].....	85
Rys. 68 - Schemat rozpadu $^{99}Mo$ [120] .....	86
Rys. 69 - Schemat rozpadu $^{99}Mo$ and $^{99m}Tc$ [125].....	87
Rys. 70 - Pojemnik z $Mo(CO)_6$ .....	88
Rys. 71 - Tarcza z $Mo(CO)_6$ .....	88
Rys. 72 - Tarcza podłączona do odbiornika ciepła sublimatora .....	89
Rys. 73 - Aparatura do sublimacji .....	89
Rys. 74 - Widmo rozpuszczonego materiału tarczowego (6 naświetlanie) 10800 s czasu żywego kilka godzin po naświetlaniu .....	90
Rys. 75 - Współczynnik wzbogacenia w zależności od wydajności sublimacji .....	90

## 10 Spis Tabel

Tabela 1 - Wybrane izotopy molibdenu – czasy połowicznego rozpadu oraz abundancja [36] .....	23
Tabela 2 - Aktywności $^{99}\text{Mo}$ [Ci] obliczone w symulacji dla wiązek o energiach w przedziale 15 - 45 MeV .....	43
Tabela 3 - Obliczona w symulacji aktywność $^{99}\text{Mo}$ w przeliczeniu na 1 MeV energii (wiązki akceleratora)* .....	43
Tabela 4 - Możliwe konfiguracje napięcia na klustronie wraz z napięciem na siatce i prądem z działa elektronowego .....	54
Tabela 5 - Wyniki symulacji GEANT4 analizy reakcji (e-, e-'n) i ( $\gamma$ , n) dla elektronów o energii 12,6 MeV .....	57
Tabela 6 - Wyniki symulacji GEANT4 analizy reakcji (e-, e-'n) i ( $\gamma$ , n) dla elektronów o energii 12,6 MeV .....	57
Tabela 7 - Wymiary naświetlanych tarcz .....	57
Tabela 8 - Aktywności wyliczone na podstawie symulacji oraz z widm zmierzonych HPGe (Energia 12,6 MeV) .....	60
Tabela 9 - Aktywności wyliczone na podstawie symulacji oraz z widm zmierzonych HPGe (Energia 15,6 MeV) .....	61
Tabela 10 - Wyznaczenie czasu połowicznego zaniku na podstawie wyliczonych aktywności ze zmierzonych widm .....	62
Tabela 11 - Rozpuszczanie tarcz molibdenowych prasowanych.....	64
Tabela 12 - Wybrane izotopy technetu i ich abundancja [29, 123, 28] .....	85
Tabela 13 - Główne linie energetyczne pochodzące od $^{99\text{m}}\text{Tc}$ i $^{99}\text{Tc}$ [123, 28, 126].....	87
Tabela 14 - Aktywności uzyskane dla wybranej tarczy $\text{Mo}(\text{CO})_6$ .....	89

# 1 Załącznik – Podstawowe właściwości molibdenu i technetu

## 1.1 Pierwiastek molibden

Molibden pierwszy raz odkryty został w 1778 roku przez niemiecko-szwedzkiego chemika Carla Wilhelma Scheele'a [95]. Molibden jako pierwszy odizolował szwedzki chemik - Peter Jacob Hjelm [96]. Molibden jest metalem przejściowym okresu 5 bloku d. Tworzy tlenki o właściwościach silnie kwasowych. Może posiadać stopnie utlenienia -IV, -II, -I, 0, +I, +II, +III, +IV, +V oraz +VI. Masa atomowa wynosi 95,95(1) u. Gęstość 10,22 g/cm<sup>3</sup>. Pierwiastek ten jest o barwie srebrzystobiałej, a temperatura topnienia wynosi nieco ponad 2,6 tyś. stopni Celsjusza. Dodatkowo jest bardzo twardy i kowalny. W postaci proszku molibdenowego posiada barwę czarno-szarą. W temperaturze powyżej 400 stopni Celsjusza jest natomiast bardzo podatny na utlenianie. [97]. Jednym z najpowszechniej występujących minerałów zawierających molibden jest molibdenit – patrz Rys. 64.



Rys. 64 - Molibdenit – siarczek molibdenu MoS<sub>2</sub> [98]

### Występowanie

W środowisku naturalnym występuje m. in. w postaci siarczku molibdenu (MoS<sub>2</sub>), przeważnie w Australii i Ameryce Łacińskiej. Innym popularnym minerałem zawierającym molibden jest wulfenit – PbMoO<sub>4</sub> [99, 100] (patrz Rys. 65). Minerał ten występuje m. in. w Maroku, Demokratycznej Republice Konga, Kanadzie, Stanach Zjednoczonych [101, 102].



Rys. 65 - Wulfenit – molibdenian ołowiu  $PbMoO_4$  [103]

Kolejnym minerałem zawierającym molibden jest Powellit – patrz Rys. 66. Molibden w ludzkim organizmie występuje w śladowych ilościach np. w jelicie cienkim, nadnerczach, wątrobie [104]. Uczestniczy w procesie przyswajania żelaza. Głównymi źródłami naturalnego molibdenu mogą być m. in. wieprzowina, cielęcina, wątróbka wołowa, jaja, sery, fasola, groch, ziarna zbożowe, czy np. ryż [105, 106]. Dzielne zapotrzebowanie na molibden jest śladowe i wynosi 75 – 100  $\mu\text{g}$  (mikrogram), natomiast w większych ilościach może być toksyczny [107].



Rys. 66 - Powellite – molibdenian wapnia  $CaMoO_4$  [108]

## 1.2 Pierwiastek technet

Podczas gdy molibden odkryto w XVIII wieku, to odkrycie technetu nastąpiło prawie dwa wieki później. Odkrycie pierwiastka 42 układu okresowego miało miejsce w XX wieku, gdy w 1937 roku po raz pierwszy, dzięki Carlo Perrier i Emilio Segre, zidentyfikowany został technet [109, 110]. W kolejnych latach badano podstawowe właściwości technetu [111, 112]. Dzięki naświetlaniom w laboratorium cyklotronowym w Berkeley (Kalifornia, USA) w 1937 roku zbadano element cyklotronu, w którym powstał nowo odkryty pierwiastek. W przypadku nowopoznanej aktywności przy pracy cyklotronu odkryto, że elementy wykonane z molibdenu wykazały radioaktywność. Równoległe doniesienia o izotopie o podobnych właściwościach, przypisywano w 1939 roku częściom fragmentów rozszczepienia jądra uranu  $^{235}\text{U}$  [113]. Sądzone wówczas, że pierwiastek 42 nie występuje naturalnie w przyrodzie – stąd nadano mu nazwę z języka greckiego „technetos”, co w wolnym tłumaczeniu z języka greckiego oznacza „sztuczny”. Jednakże w Afryce zaobserwowano potencjalne miejsce występowanie tego pierwiastka przy naturalnym reaktorze Oklo [114, 115, 116, 117]. Szacuje się, że w środowisku naturalnym ok. 1 kg uranu może prowadzić do powstania ok. 1 ng technetu w wyniku rozszczepienia [118]. Na podstawie pomiaru składu złóż uranu stwierdzono, że w naturalnie występujących skałach doszło do procesu rozszczepienia uranu. Stosunek izotopu  $^{235}\text{U}$  do  $^{238}\text{U}$  był tam mniejszy niż w innych miejscach rud uranowych. Dodatkowo wykryto obecność renu, który jest jednym z produktów rozszczepienia uranu  $^{235}\text{U}$ . Woda płynąca pomiędzy skałami mogła pełnić funkcję moderatora neutronów i powodować podtrzymywanie reakcji rozszczepienia [119].



Rys. 67 - Technet metaliczny [120]

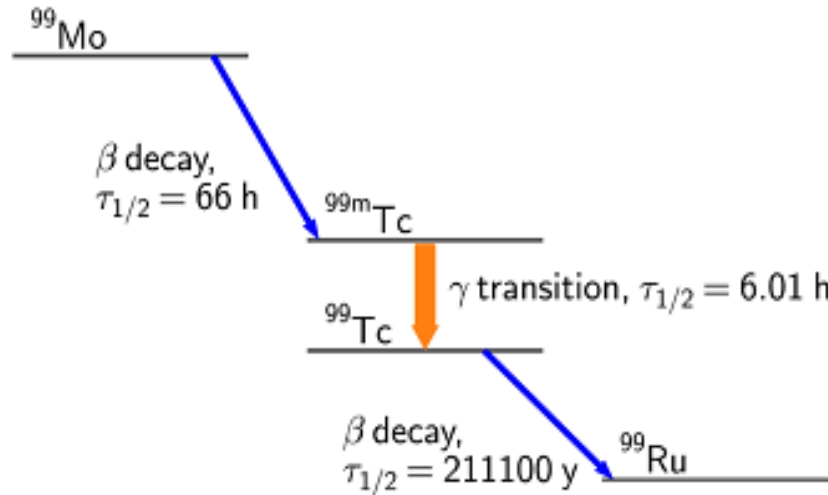
Technet (Rys. 67) jest lantanowcem o promieniu 1,358 Å (0,015 Å mniejszy niż ren). Jego masa molowa wynosi 97 u, a gęstość wnosi ok. 11 g/cm<sup>3</sup>. W porównaniu do np. manganu, technet charakteryzuje się dużo wyższą stabilnością na +VII stopniu utlenienia, np. w nadtechnecjanie ( $\text{TcO}_4^-$ ). Diwalent technetu ( $\text{Tc}^{2+}$ ) istnieje w silnych kompleksach (nie tak jak np. mangan jako uwodniony jon). Tlenki technetu na najwyższym stopniu w reakcji z wodą tworzą mocne kwasy, w których powstają hydroksy – kompleksy np.  $[\text{TcO}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  [121]. Pozostałe stopnie utlenienia technetu to –III, –I, 0, +I, +II, +III, +IV, +V, +VI. Temperatura topnienia technetu to ok. 2140 stopni Celsjusza [122].

Tabela 12 - Wybrane izotopy technetu i ich abundancja [29, 123, 28]

Izotop	$^{95\text{m}}\text{Tc}$	$^{96}\text{Tc}$	$^{97}\text{Tc}$	$^{97\text{m}}\text{Tc}$	$^{98}\text{Tc}$	$^{99}\text{Tc}$	$^{99\text{m}}\text{Tc}$
$T_{1/2}$	61,96 (4) dni	4,28 (7) dni	4,21 x 10 <sup>6</sup> lat	91,0 (6) d	4,2 x 10 <sup>6</sup> lat	211,1 x 10 <sup>3</sup> lat	6,01 godz.
Rozpad	$\beta^+/\text{IT}$ (96,12%/3,88%)	$\beta^+/\gamma$ (98%/%)	$\beta^+$	$\text{IT}/\beta^+$ (96,06%/3,94%)	$\beta^-$	$\beta^-$	IT
Izotop córka	$^{95}\text{Mo}/^{95}\text{Tc}$	$^{96}\text{Mo}$	$^{97}\text{Mo}$	$^{97}\text{Tc}$	$^{98}\text{Ru}$	$^{99}\text{Ru}$	$^{99}\text{Tc}$

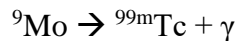
### 1.3 Technet $^{99m}\text{Tc}$

Technet  $^{99m}\text{Tc}$  i  $^{99}\text{Tc}$  są izotopami córkami  $^{99}\text{Mo}$ . Technet  $^{99m}\text{Tc}$  to metastabilny izomer jądrowy, będący izotopem technetu. Rys. 68 przedstawia uproszczony schemat rozpadu molibdenu  $^{99}\text{Mo}$ .

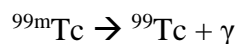


Rys. 68 - Schemat rozpadu  $^{99}\text{Mo}$  [120]

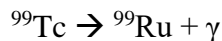
Połowiczny czas rozpadu molibdenu wynosi ok. 65,924(6) [28, 29]. Dla procesów prowadzących do powstania  $^{99m}\text{Tc}$  oraz  $^{99}\text{Tc}$  mielibyśmy udział następujących rozpadów [124]:



(rozpad  $0^+$ , gamma do tzw. stanu metastabilnego – stanowi to min. 80% rozpadów  $\beta^-$ )

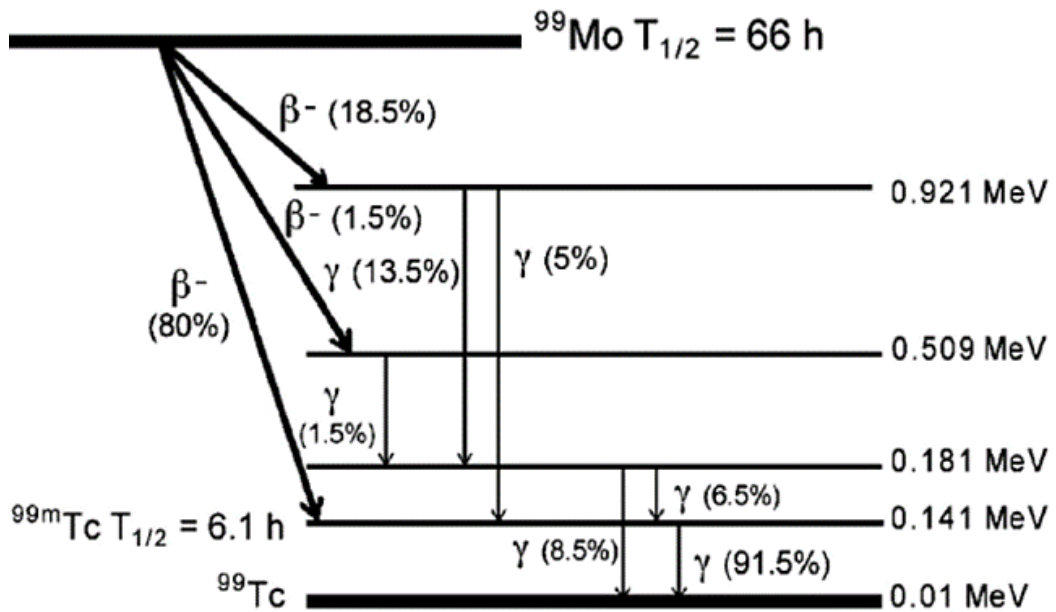


(przejście IT, czas połowicznego rozpadu wynosi ok. 6 godzin,  $E_\gamma$ : 0,1405 MeV),



(100% rozpad beta $^-$ , czas połowicznego rozpadu  $2.14 \times 10^5$  lat).

Dokładne zrozumienie procesu rozpadu jądra molibdenu  $^{99}\text{Mo}$  wymaga przedstawienia bardziej skomplikowanego (jednakże dalej częściowo uproszczonego – patrz Rys. 69) schematu wraz z uwzględnieniem prawdopodobieństwa zachodzenia poszczególnych rozpadów (czy intensywności, inaczej tzw. „branching ratio”).



Rys. 69 - Schemat rozpadu  $^{99}\text{Mo}$  and  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  [125]

Po rozpadzie molibdenu do technetu, jądro może być wzbudzone do poziomu energetycznego 0,921 MeV (18,5% rozpadów beta minus) – zachodzi wtedy emisja kwantu gamma o energii ok. 740 keV z prawdopodobieństwem 13,5% (stanowi to 73% rozpadu gamma tego stanu). Alternatywnym przejściem z tego samego stanu jest deekscytacja jądra w postaci emisji kwantu gamma o energii 778 keV (5% przypadków, stanowiące 7% rozpadów dla tego stanu). W wyniku 80% przypadków rozpadu beta minus, jądro technetu wzbudzone jest do energii 141 keV – tzw. stan metastabilny  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ . Jedynie 1,5% rozpadów beta minus molibdenu prowadzi do stanu wzbudzonego o energii 0,509 MeV, który odpowiada następnie za emisję fotonu o energii 366 keV (ok. 1,5%) [28]. Procentowy udział poszczególnych przejść może różnić się w zależności od tablic źródłowych [123, 28, 126]. Tabela 13 przedstawia wybrane linie energetyczne pochodzące od technetu. Dane intensywności mogą delikatnie różnić się w zależności od bazy danych.

Tabela 13 - Główne linie energetyczne pochodzące od  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  i  $^{99}\text{Tc}$  [123, 28, 126]

Lp,	Energia [keV]	Intensywność [%]	Typ	Pochodzenie
1	140,511 (1)	89 (4)	$\gamma$	$^{99\text{m}}\text{Tc}$
2	739,500 (17)	12,12 (15)	$\gamma$	$^{99\text{m}}\text{Tc}$
3	18,3672 (-)	6,06 (16)	XK $\alpha$ 1	Tc
4	181,068 (8)	6,01 (11)	$\gamma$	$^{99\text{m}}\text{Tc}$
5	777,921 (20)	4,28 (8)	$\gamma$	$^{99\text{m}}\text{Tc}$
6	18,251 (-)	3,19 (9)	XK $\alpha$ 2	Tc
7	20,69 (-)	1,1 (5)	XK $\beta$ 1	Tc

## 2 Załącznik – Eksperyment w Saskatoon (CII Saskatchewan)

Z punktu widzenia wykorzystania izotopu  $^{99}\text{Mo}$  do powszechnie stosowanego generatora Mo/Tc, istotna jest aktywność właściwa  $^{99}\text{Mo}$ . Molibden otrzymywany drogą inną niż rozszczepienie jądra uranu jest zazwyczaj niskiej aktywności właściwej. Na II roku doktoratu pojawiła się możliwość, aby autor pracy pomógł przy badaniach nad uzyskaniem molibdenu  $^{99}\text{Mo}$  wysokiej aktywności właściwej. Jako stażysta w CANADIAN ISOTOPE INNOVATIONS Corp. (CII), autor brał czynny udział w eksperymencie przeprowadzonym w Canadian Light Source (CLS). Doświadczenia przeprowadzane w CLS był częścią większego międzynarodowego projektu IAEA “*New Ways of Producing  $^{99m}\text{Tc}$  and  $^{99}\text{Tc}$  Generators*” – CRP-F-22068. Udział w badaniach pozwolił na zyskanie doświadczenia w pracy laboratorium radiochemicznym i weryfikację sposobu na zwiększenie aktywności właściwej  $^{99}\text{Mo}$ . Struktura przyspieszająca używana podczas naświetlań dysponowała wiązką elektronów o energii ok. 35 MeV (o maksymalnej mocy wiązki 40 kW). Liniowy akcelerator CLS znajdował się w podziemnym bunkrze, otoczony betonem, płytami polietylenowymi oraz blokami ołowianymi. Dodatkowo całość była wyposażona w system zapobiegający niekontrolowanemu uruchomieniu struktury (dwie śluzki z wymogiem podania kodu przez osobę wychodzącą/wchodzącą do bunkra). Docelową reakcją jądrową była  $^{100}\text{Mo}(\gamma, n)^{99}\text{Mo}$ , w której wysokoenergetyczny foton wybija neutron z jądra molibdenu  $^{100}\text{Mo}$ . W badaniach tych zastosowanym materiałem tarczowym był heksakarbonylek molibdenu –  $^{\text{nat}}\text{Mo}(\text{CO})_6$  (w postaci białego proszku). Źródłem fotonów była tantalowa tarcza konwersji o grubości ok. 3 – 4 mm, zintegrowana ze strukturą przyspieszającą (w piku 215 mA prądu oraz moc wiązki na poziomie 1 kW). Powstałe fotony w wyniku tego procesu posiadają energię do 35 MeV. W trakcie naświetlania wiązką, tarcza właściwa w formie proszku (Rys. 71) znajdowała się w aluminiowym pojemniku pełniącym funkcje uchwytu (Rys. 70) oraz zabezpieczenia przed utratą materiału.



Rys. 70 - Pojemnik z  $\text{Mo}(\text{CO})_6$



Rys. 71 - Tarcza z  $\text{Mo}(\text{CO})_6$

Kapsuła z heksakarbonylkiem molibdenu była skonstruowana w taki sposób, aby zapewnić możliwość umiejscowienia materiału tarczowego w strumieniu fotonów akceleratora oraz późniejszego chłodzenia i podłączenia do aparatury (Rys. 73 oraz Rys. 73) w celu przeprowadzenia procesu sublimacji.





Rys. 72 - Tarcza podłączona do odbiornika ciepła sublimatora



Rys. 73 - Aparatura do sublimacji

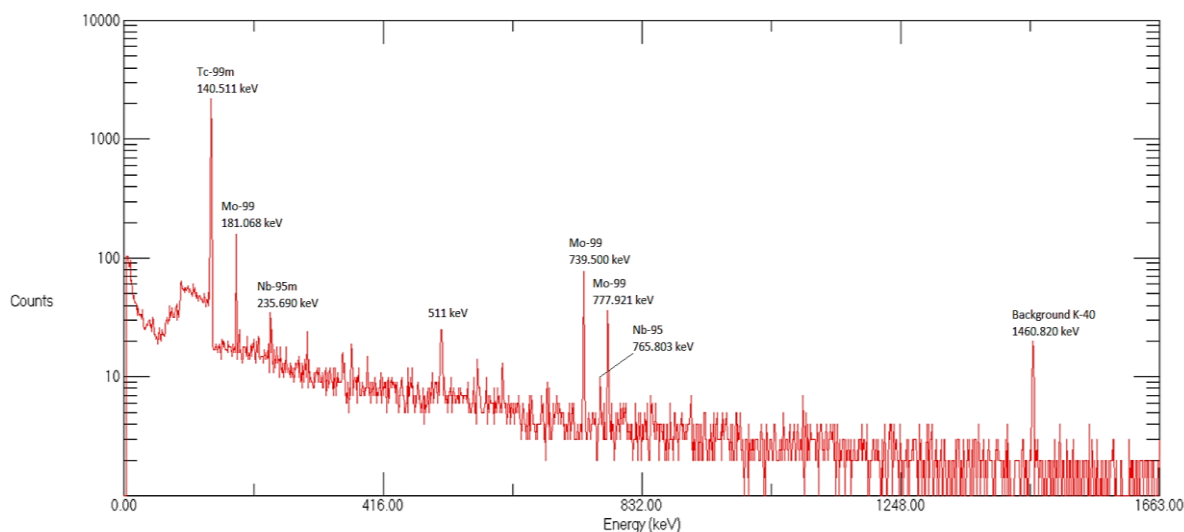
Przed naświetlaniem autor pracy ważył ilość materiału tarczowego, a następnie zakręcano kapsułę aluminiową zakrętką. Po naświetlaniu próbkę autor pracy mierzył kalibratorem dawki, aby oszacować poziom radiacji, a następnie ponownie zważył. Po podłączeniu tarczy do przygotowanej wcześniej aparatury, przeprowadzano proces (częściowej) sublimacji tarczy pod wyciągiem w dygestorium radiochemicznym. Przed każdym procesem sublimacji autor pracy przygotował naczynie dewara z ciekłym azotem oraz płaszcz grzewczy dla kapsuły tarczy. Materiał tarczowy sublimuje w temp. ok. 105 stopni Celsjusza, dlatego aby dodatkowo zwiększyć efektywność procesu sublimacji zastosowano pompę olejową (10 mbar). Sam proces sublimacji dla pojedynczej tarczy trwał około godziny. Do identyfikacji izotopów powstałych w trakcie naświetlania wykorzystany był detektor germanowy wysokiej czystości. Nawet w przypadku zastosowania molibdenu o naturalnej abundancji (występującym w środowisku naturalnym rozpowszechnieniu składu izotopów), możliwe było uzyskanie wyższych aktywności właściwych. Aby to zweryfikować, rozpuszczono próbki w 3M NaOH i następnie widmo próbki po naświetlaniu, przed, oraz po procesie sublimacji. Porównując widma (ze spektrometrii gamma) dla sublimatu naświetlonej próbki wyniki zaprezentowano poniżej – patrz Tabela 14 (widma mierzone były 3600 s oraz 10800 s).

Tabela 14 - Aktywności uzyskane dla wybranej tarczy  $\text{Mo}(\text{CO})_6$

Czas naświetlania [s]	Postać	Aktywność $^{99}\text{Mo}$ [Bq]	Stosunek aktywności $^{99}\text{Mo}$ w $\text{MoO}_3$ do $\text{Mo}(\text{CO})_6$	Masa [g]	Aktywność właściwa [Bq/g]	Stosunek aktywności właściwej $^{99}\text{Mo}$ w $\text{MoO}_3$ do $\text{Mo}(\text{CO})_6$
180	$\text{MoO}_3$	843	0,27	0,0005	$1,69\text{E}+06$	270,4
	$\text{Mo}(\text{CO})_6$	3080		0,4939	$6,24\text{E}+03$	
	$\text{MoO}_3$	310	0,28	0,0005	$6,20\text{E}+05$	280,7
	$\text{Mo}(\text{CO})_6$	1091		0,4939	$2,21\text{E}+03$	

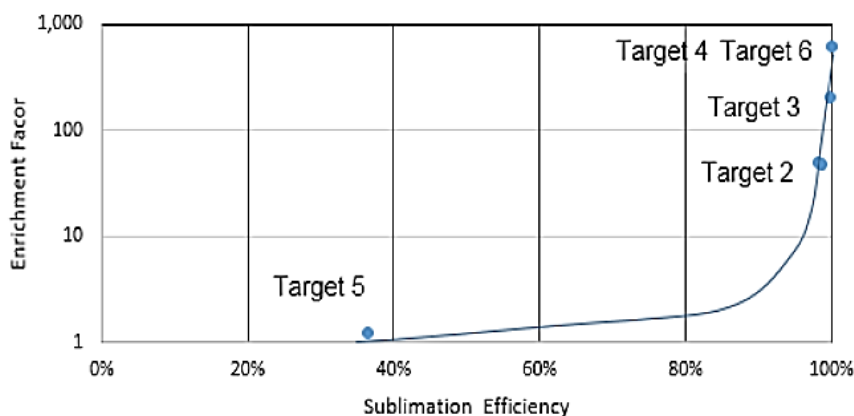
Według efektu Szilard'a–Chalmers'a, gorące atomy (tzn. takie, które w wyniku rozpadu posiadają dodatkowe wzbudzenie w postaci energii kinetycznej) chętniej reagują cięższe izotopy [127] (czyli jeśli ich liczba neutronów jest większa). Stosunek aktywności właściwej w tlenku molibdenu III ( $\text{MoO}_3$ ) do  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  wynosi około 280. Natomiast stosunek  $^{99}\text{Mo}$  do innych izotopów molibdenu (w  $\text{MoO}_3$ ) jest znacząco większy niż

w przypadku zastosowania naturalnego molibdenu (abundancja  $^{100}\text{Mo}$  wynosi ok. 10%). Na Rys. 74 przedstawiono widmo rozpuszczonego materiału tarczowego (po sublimacji). Aktywność  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  jest znacząco większa, ponieważ pomiarów dokonywano jeszcze w trakcie trwania równowagi izotopowej, a czas  $T_{1/2}^{99\text{m}}\text{Tc}$  jest 10 razy mniejszy niż  $T_{1/2}^{99}\text{Mo}$ .



Rys. 74 - Widmo rozpuszczonego materiału tarczowego (6 naświetlenie) 10800 s czasu żywego kilka godzin po naświetlaniu

Z teoretycznego punktu widzenia przedstawiona metoda pozwala na uzyskiwanie większej aktywności właściwej  $^{99}\text{Mo}$  w przypadku zastosowania tarczy w postaci heksakarbonylku molibdenu. Eksperymenty przeprowadzone za pomocą akceleratora o energii elektronów 35 MeV wykazały, że napromieniowanie molibdenu w postaci  $^{\text{nat}}\text{Mo}(\text{CO})_6$  wysokoenergetycznymi fotonami, rzeczywiście prowadzi do powstania aktywowanych atomów  $^{99}\text{Mo}$ .  $^{99}\text{MoO}_3$  został oddzielony od  $^{\text{nat}}\text{Mo}(\text{CO})_6$  za pomocą sublimacji – uzyskano współczynniki wzbogacenia od 1,3 do 307 (Rys. 75) i zaprezentowano, że te współczynniki wzbogacenia są silnie zależne od wydajności sublimacji. Wykazano, że atomy molibdenu, które ulegają reakcji jądrowej, zmieniają swój stopień utlenienia z 0 na +VI i reagują z wolnym tlenem, tworząc  $\text{MoO}_3$ .  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  był następnie sublimowany w temperaturach od  $90^\circ\text{C}$  do  $110^\circ\text{C}$ , aby usunąć cząsteczki, w których nie zaszła reakcja, pozostawiając radioaktywny  $\text{MoO}_3$  w komorze docelowej. Ze względu na stabilność cząsteczki  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ , którą trudno jest napromieniować z intensywnością wymaganą do wytworzenia  $^{99}\text{Mo}$  w pożądanym poziomie, przetestowana metoda nie nadaje się niestety do zastosowania na przemysłową skalę.



Rys. 75 - Współczynnik wzbogacenia w zależności od wydajności sublimacji