

00976



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA
División de Estudios Superiores**

1
leg.
5

**“Estudio acerca del comportamiento
Químico del ^{99m}Tc 04”**

**EJEMPLAR UNICO
TESIS**

**Que para obtener el Grado de:
Maestro en Ciencias (Ciencias Nucleares)**

PRESENTA:

Fernando Ureña Núñez.

Director de Tesis: M. en C. Manuel Navarrete T.

MEXICO, D. F.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA

FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO
SECRETARIA ACADEMICA



006565

INGENIERO ALFONSO MIRELES HERNANDEZ
Unidad de Registro e Información
Consejo de Estudios de Posgrado.
Ciudad Universitaria.
P r e s e n t e.

Me es muy grato informar a usted que el alumno FERNANDO
URENA N., presentará próximamente su examen para obtener
el grado de Maestría en el área de Ciencias Nucleares
ante el siguiente jurado.

Presidente.
1er. vocal.
Secretario.
Suplente.
Suplente.

DRA. GUILLERMINA BURILLO
M.C. LUIS GALVEZ C.
M.C. LUIS CABRERA M.
M.C. MANUEL NAVARRETE T.
M.C. HUMBERTO ARRIOLA S.

Muy Atentamente,
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Cd. Universitaria D.F., 3 de abril de 1984.

EL DIRECTOR

DOCTOR JAVIER PAPILLA OLIVARES

C.c.p. Coordinador del Area. M.C. Humberto Arriola.
Jefe de la Coordinación Escolar. M.C. Ma. Eugenia Costas.
Integrantes del Jurado.

Ciudad Universitaria, 04510 México, D.F.

550-50-95 y 548-51-70

ldh

AGRADESCO AL INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES,
LAS FACILIDADES PRESTADAS PARA EL DESARROLLO DE ESTE TRABAJO,
EL CUAL SE REALIZO EN EL DEPARTAMENTO DE QUIMICA NUCLEAR.

RECONOCIMIENTO:

A LA DRA. SILVIA BULBULIAN, POR SU ORIENTACION Y DIRECCION DE ESTE TRABAJO, ASI COMO POR SUS CONOCIMIENTOS TRASMITIDOS.

MI MAS SINCERO AGRADECIMIENTO AL M. en C. JORGE ALVAREZ CERVERA POR SU ASESORAMIENTO E INTERES EN LA REALIZACION DE ESTE TRABAJO.

A TODO EL PERSONAL DEL DEPARTAMENTO DE QUIMICA NUCLEAR QUE DE UNA U OTRA MANERA CONTRIBUYO AL DESARROLLO DE LA PRESENTE TESIS.

* A mi esposa por su amor, comprensión
y todos esos pequeños detalles que -
hacen de ella una gran mujer, que me
inspira a ser mejor. *

** A mi hija PAOLA

Por su Alegría

e

Inocencia **

Con todo Cariño a:

Mis padres, Hermanos y Hermanas.

INDICE

INTRODUCCION:

- I. GENERADORES DE ISÓTOPOS RADIATIVOS
 - I.1. Producción de isótopos radiactivos
 - I.2. Producción en reactores nucleares
 - I.3. Producción por reacciones nucleares secundarias
 - I.4. Producción mediante el proceso de Szilard-Chalmers
 - I.5. Producción en aceleradores
 - I.6. Generadores de radioisótopos

- II. PROPIEDADES QUÍMICAS Y NUCLEARES DEL TECNECIO
 - II.1. Propiedades químicas
 - II.2. Propiedades nucleares

- III. PARTE EXPERIMENTAL.
 - III.1. Materiales utilizados
 - III.2. Preparación y métodos de análisis de las especies químicas del tecnecio.

- IV. RESULTADOS

- V. DISCUSION DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

- VI. REFERENCIAS.

INTRODUCCION

El empleo de los isótopos radiactivos ha alcanzado una gran relevancia tanto en la industria y en la agricultura como en la medicina y la investigación. La disponibilidad de isótopos radiactivos es una de las necesidades básicas para la Medicina Nuclear, ya que el uso de éstos en diferentes formas químicas ofrece en ocasiones la única herramienta de diagnóstico posible; sin embargo, los isótopos de vida media corta no tienen una aplicación práctica, a menos que se les pueda obtener al momento de ser requeridos. Para eso se usan los generadores de isótopos radiactivos que son unos dispositivos prácticos que permiten disponer de este tipo de radionucleidos en comunidades médicas que se encuentren lejos de los centros de producción, al momento en que se requieran.

El tecnecio es un elemento que no existe en la naturaleza más que en cantidades mínimas, como producto de la fisión del uranio. Fue el primer elemento que se preparó artificialmente mediante la irradiación con neutrones y deuterones de una hoja de molibdeno empleando un ciclotrón.(1)

Actualmente se producen varios isótopos radiactivos de este elemento siendo el más importante el ^{99m}Tc ya que, debido a sus características nucleares, es uno de los radionucleidos más utilizados en Medicina Nuclear.

El grupo de Producción de Radioisótopos del I.N.I.N. durante 1974 a 1977 elaboró generadores de Mo-Tc con actividades de 300 a 1000 mCi cada uno.

En estos generadores se encontró que la eficiencia de elución del tecnecio- 99m era menor al 76%, debido probablemente a la reducción del tecnecio para formar especies químicas que no eran extraídas durante la elución.(2)

En este trabajo se estudiaron algunas especies químicas de ^{99m}Tc formadas por el decaimiento radiactivo del ^{99}Mo y por la reducción del ión pertecnetato, la forma de separarlas y su identificación, para explicar las posibles razones por las cuales el rendimiento de elución de dichos generadores, fue bajo.

CAPITULO I

GENERADORES DE ISOTOPOS RADIATIVOS:

I.1. PRODUCCION DE ISOTOPOS RADIATIVOS

1.2. PRODUCCION EN REACTORES NUCLEARES

1.3. PRODUCCION POR REACCIONES NUCLEARES SECUNDARIAS

1.4. PRODUCCION MEDIANTE EL PROCESO DE SZILARD-CHALMERS

1.5. PRODUCCION EN ACELERADORES

1.6. GENERADORES DE RADIOISOTOPOS

CAPITULO I

GENERADORES DE ISOTOPOS RADIATIVOS

I.1. PRODUCCION DE ISOTOPOS RADIATIVOS.

Después de los años treinta, los isótopos radiactivos han llegado a ser un factor importante en el progreso de la medicina, la industria, la agricultura y la investigación científica, de aquí que los métodos de producción de esos materiales tengan una importante relevancia.

Un programa de producción depende esencialmente de la disponibilidad de un reactor nuclear, aunque algunos isótopos radiactivos pueden ser producidos con generadores de neutrones, con algún tipo de acelerador o alguna otra técnica de irradiación

I.2. PRODUCCION EN REACTORES NUCLEARES.

Los reactores nucleares constituyen la fuente principal para la producción de isótopos radiactivos, ya que la mayoría de éstos son producidos por irradiación con neutrones.

Sin embargo, un solo tipo de reactor no es ideal para la producción de todos los radioisótopos.

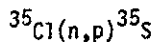
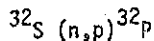
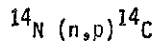
El incremento en la demanda de isótopos de alta actividad específica, así como de fuentes de gran intensidad, hacen necesario el uso de grandes flujos, del orden de 10^{15} n/cm²-s o aún mayores. Los reactores nucleares empleados para este fin son los llamados reactores de potencia aún cuando existen otros reactores que se utilizan únicamente con fines de investigación, y

cuyo flujo de neutrones es menor. (3,4)

En general, existen dos tipos de reactores nucleares que pueden emplearse dentro de un programa de producción de radioisótopos. Estos son los reactores llamados tipo tanque y los reactores llamados tipo piscina. El costo de los reactores tipo tanque es considerable, por lo que sólo es recomendado cuando se tiene un programa de producción muy amplio; los reactores tipo piscina se adaptan más fácilmente a trabajos de irradiación y ofrecen ciertas ventajas sobre los reactores tipo tanque, por lo que son más utilizados en los centros de producción.

El método de producción de radioisótopos mediante reactores, consiste en inducir reacciones nucleares, principalmente reacciones (n,γ) mediante la captura de neutrones. Esto se logra bombardeando el material blanco con neutrones de baja energía procedente del núcleo del reactor.

Para otro tipo de reacciones nucleares, inducidas por neutrones, por ejemplo reacciones (n,p) , (n,α) y $(n,2n)$, son necesarios neutrones de mucho mayores energías, por lo que tales reacciones solamente son empleadas para la producción de radioisótopos de unos pocos elementos ligeros tales como:



En el caso de reactores nucleares con un flujo neutrónico alto, el uso de la reacción (n,p) se podría extender a la producción de elementos con un número atómico medio, por ejemplo:



En la producción de radioisótopos, el proceso de irradiación es el factor más importante que debe tomarse en cuenta.

Dentro del procedimiento de irradiación es conveniente considerar tres puntos:

a) equipo de irradiación, b) preparación de materiales blancos y c) características de la irradiación.

Puesto que cada reactor posee sus características propias, no es práctico describir en detalle todas las técnicas de irradiación de que dispone un reactor; sin embargo, se pueden señalar algunas características comunes para una mejor irradiación efectiva. Estas son:

- (a) La medida del flujo neutrónico y la distribución de energías en el reactor.
- (b) La medida del calor generado en los materiales en la posición de irradiación.
- (c) La estimación del efecto del autoblindaje.

El cuadro I-I muestra algunos isótopos producidos en reactores nucleares. (3)

I.3. PRODUCCION POR REACCIONES NUCLEARES SECUNDARIAS.

Una alternativa para producir isótopos en un reactor es la separación de radionucleidos de los productos de fisión. El material blanco en este caso es el uranio natural, uranio enriquecido en ^{235}U o compuestos de uranio.

Los intentos para llevar a cabo reacciones nucleares que involucren partículas cargadas tales como p, d, t, α , con el empleo de reactores nucleares son recientes.

El objetivo de estas investigaciones fue producir en reactores nucleares aquellos isótopos que únicamente habían sido obtenidos en aceleradores de partículas; dichas investigaciones revelaron que un gran número de esos

CUADRO I-I ALGUNOS ISOTOPOS PRODUCIDOS EN REACTORES NUCLEARES

ISOTOPO RADIOACTIVO	REACCION NUCLEAR	ABUNDANCIA ISOTOPICA DEL NUCLEIDO BLANCO (%)	SECCION EFICAZ (BARN)
BROMO-82	$81\text{Br} (n,\gamma) 82\text{Br}$	49.31	3.1
CALCIO-45	$44\text{Ca} (n,\gamma) 45\text{Ca}$	2.06	1.2
CLORO-38	$37\text{Cl} (n,\gamma) 38\text{Cl}$	24.23	0.005
COBALTO-58	$58\text{Ni} (n,p) 58\text{Co}$	67.77	0.09*
COBRE-64	$63\text{Cu} (n,\gamma) 64\text{Cu}$	69.17	4.7
ORO-198	$197\text{Au} (n,\gamma) 198\text{Au}$	100	98.8
XENON-125	$124\text{Xe} (n,\gamma) 125\text{Xe}$	0.096	122
HIERRO-59	$58\text{Fe} (n,\gamma) 59\text{Fe}$	0.33	2.6
	$59\text{Co} (n,p) 59\text{Fe}$	100	0.0057*
LANTANO-140	$139\text{La} (n,\gamma) 140\text{La}$	99.911	9.1
MANGANESO-54	$54\text{Fe} (n,p) 54\text{Mn}$	5.82	2.3
MERCURIO-197	$196\text{Hg} (n,\gamma) 197\text{Hg}$	0.146	3120
MERCURIO-203	$202\text{Hg} (n,\gamma) 203\text{Hg}$	29.80	4.8
FOSFORO-32	$31\text{p} (n,\gamma) 32\text{p}$	100	0.3

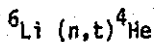
* POR NEUTRONES RAPIDOS.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

isótopos pueden ser producidos en reactores nucleares con la ayuda de las reacciones nucleares secundarias.

Las reacciones secundarias pueden dividirse en dos grupos: las reacciones nucleares dobles y las reacciones nucleares indirectas. La característica principal de estas reacciones es que las partículas cargadas de gran energía empleadas para originar las reacciones nucleares que produzcan los isótopos en cuestión, se forman en procesos primarios inducidos por neutrones.

En las reacciones nucleares dobles las partículas cargadas son producidas como resultado de una reacción nuclear primaria, por ejemplo:



En las reacciones nucleares indirectas los protones de gran energía y deuterones son producidos en el moderador de agua ligera o pesada del reactor durante la moderación de los neutrones de fisión.

La tabla I-2 nos muestra los isótopos radiactivos producidos por reacciones secundarias y su preparación. (3)

I.4. PRODUCCION MEDIANTE EL PROCESO DE SZILARD-CHALMERS.

La aplicación de este proceso para la producción de isótopos radiactivos ha sido de gran utilidad, especialmente en aquellos casos en los que la transformación nuclear no provoca cambio alguno en el número atómico del átomo reactante, tales son los casos de las reacciones (n,γ) , (γ,n) y $(n,2n)$. Las reacciones químicas que prosiguen a las reacciones (n,γ) son conocidas genéricamente como reacciones Szilard-Chalmers. Aunque las reacciones nucleares comunes permiten la producción de isótopos radiactivos con actividades específicas altas, las reacciones Szilard-Chalmers proporcionan un método de

REACCIONES NUCLEARES SECUNDARIAS

ISOTOPO RADIOACTIVO	PREPARACION	
	REACCION PRIMARIA	REACCION SECUNDARIA
BERILIO-7	$^6\text{Li} (n,p) \text{He}$ $^6\text{Li} (n,d) ^5\text{He}$	$^7\text{Li} (p,n) \text{Be}$ $^6\text{Li} (d,n) ^7\text{Be}$
CARBONO-11	$^6\text{Li} (n,t) ^4\text{He}$	$^{10}\text{B} (t,2n) ^{11}\text{C}$
NITROGENO-13	$^6\text{Li} (n,\alpha) ^3\text{H}$	$^{10}\text{B} (\alpha,n) ^{13}\text{N}$
NITROGENO-17	$^6\text{Li} (n,t) ^4\text{He}$	$^{15}\text{N} (t,p) ^{17}\text{N}$
OXIGENO-19	$^6\text{Li} (n,t) ^4\text{He}$	$^{17}\text{O} (t,p) ^{19}\text{O}$
FLUOR-18	$^6\text{Li} (n,t) ^4\text{He}$	$^{16}\text{O} (t,n) ^{18}\text{F}$
FLUOR-20	$^6\text{Li} (n,t) ^4\text{He}$	$^{18}\text{O} (t,n) ^{20}\text{F}$
SODIO-22	$^6\text{Li} (n,t) ^4\text{He}$	$^{20}\text{Ne} (t,n) ^{22}\text{Na}$
MAGNESIO-28	$^6\text{Li} (n,t) ^4\text{He}$	$^{26}\text{Mg} (t,p) ^{28}\text{Mg}$
SILICIO-32	$^6\text{Li} (n,t) ^4\text{He}$	$^{30}\text{Si} (t,n) ^{32}\text{Si}$
FOSFORO-32	$^6\text{Li} (n,t) ^4\text{He}$	$^{30}\text{Si} (t,n) ^{32}\text{P}$
FOSFORO-33	$^6\text{Li} (n,t) ^4\text{He}$	$^{31}\text{P} (t,p) ^{33}\text{P}$
CLORO-34	$^6\text{Li} (n,t) ^4\text{He}$	$^{32}\text{S} (t,n) ^{34}\text{Cl}$

producción de isótopos radiactivos con actividades útiles para trabajos de investigación, además los procesos Szilard-Chalmers ofrecen la oportunidad de incrementar significativamente la actividad específica del producto, ya que los átomos activados se encuentran en diferentes estados químicos que los átomos no activados en el blanco, haciendo posible su separación. La ventaja de este método se caracteriza por un factor llamado " Factor de Enriquecimiento" (F.E.), que se define como la razón de la actividad específica del producto separado sobre la cantidad total del material bombardeado; sin embargo, la ventaja principal es que el material blanco puede ser recuperado y vuelto a utilizar.

El método Szilard-Chalmers es particularmente atractivo para la producción en pequeña escala, y es utilizado en la producción rutinaria de algunos isótopos radiactivos, tales como el ^{51}Cr y el ^{64}Cu entre otros.

Es necesario tomar en cuenta los siguientes factores que tienden a incrementar la actividad específica y/o el rendimiento de los productos:

- (a) La pureza del compuesto blanco.
- (b) La baja temperatura en el sitio de bombardeo.
- (c) Sección eficaz.
- (d) Corto tiempo de irradiación.
- (e) Periodo corto de enfriamiento, después de la irradiación.
- (f) Rapidez de procesamiento.

1.5. PRODUCCIÓN EN ACELERADORES.

Los aceleradores de partículas cargadas (en particular los ciclotrones) fueron extraordinariamente importantes en la producción de isótopos radiactivos, en los años de 1935 a 1945. En aquella época la mayoría de los isótopos

radiactivos eran producidos por este método, pero en la actualidad, la producción de isótopos radiactivos en reactores nucleares supera en mucho a la producción en aceleradores.

En general, los aspectos económicos son los principales limitantes para la producción de isótopos radiactivos por este método.

El uso de un acelerador de partículas en un programa de producción se justifica solo cuando alguna de las siguientes condiciones se satisface.

- (a) Si los isótopos radiactivos producidos en un reactor nuclear tienen propiedades nucleares desfavorables, para ser considerados en estudios como trazadores; por ejemplo: poseer una vida media demasiado corta o larga.
- (b) Si el radionucleido deseado no puede ser producido en un reactor con actividad específica alta.
- (c) Cuando se requieran isótopos radiactivos de vida media corta (unas pocas horas o menos).
- (d) Cuando solamente se requieran muy pequeñas cantidades de un isótopo radiactivo de vida media larga.

Las principales reacciones utilizadas para la producción de isótopos radiactivos en aceleradores, son reacciones simples iniciadas por partículas cargadas positivamente (^1H , ^2H , ^3He , ^4He) que convierten al núcleo blanco en otro isótopo de un elemento diferente (el cambio en el número de protones en el núcleo implican un cambio en el número atómico), tales reacciones son: (p,n), (d,n), (d,2n), (d, α), (α ,n). La reacción nuclear (d,p) generalmente se utiliza para satisfacer las condiciones (c) y (d) anteriormente señaladas, ya que los isótopos radiactivos producidos por esta reacción son idénticos a aquellos producidos por una reacción (n, γ).

Aunque la reacción (γ ,n) producida en los aceleradores lineales de

electrones da lugar a isótopos con propiedades nucleares más favorables que los producidos por irradiación en un reactor, sólo se usa en algunos casos en la producción de isótopos radiactivos.

En general, existe hoy en día una gran variedad de aceleradores que son utilizados en la producción de isótopos radiactivos, por ejemplo: el generador Cockcroft-Walton, el Van De Graaff y el más empleado es el ciclotrón.

En el cuadro I-3, se mencionan los isótopos radiactivos comerciales producidos en ciclotrones. (3-5)

1.6. GENERADORES DE RADIOISOTOPOS.

Un generador de isótopos radiactivos es un sistema de separación compuesto por un radionucleido, denominado padre, el cual por decaimiento, genera otro radionucleido denominado hijo, que puede ser separado repetidamente al cabo de diversos períodos de tiempo.

Los generadores de isótopos radiactivos más comunes son aquellos en los que la vida media del radionucleido hijo es menor que la de su precursor, de tal manera que los dos pueden llegar a constituir una pareja en equilibrio radiactivo. Cuando el radionucleido hijo es separado, el padre continúa en decaimiento y por lo tanto, el hijo continúa generándose; así, después de cierto período, el cual es característico de las vidas medias del padre y del hijo, la actividad del hijo alcanzará un máximo y empezará a disminuir otra vez. Después de cierto período, la curva de actividad del hijo se vuelve exactamente igual a la curva de la actividad del padre contra el tiempo. En esta región la razón de actividades de padre e hijo es constante y se dice que se encuentran en estado de "equilibrio transitorio", en el cual el hijo decae exactamente con la misma rapidez a la cual se

CUADRO I-3

ISOTOPOS RADIATIVOS COMERCIALES PRODUCIDOS EN CICLOTRONES.

ISOTOPO RADIATIVO	ELEMENTO BLANCO Y PARTICULA BOMBARDEANTE.
BERILIO-7	Li + d ; Li + p
SODIO-22	Mg + d
MAGNESIO-28	Cl + p
ALUMINIO-26	Al + p
VANADIO-48	Ti + d ; Ti + p
MANGANESO-52	Fe + p ; Cr + d
MANGANESO-54	Fe + d ; Cr + p
COBALTO-57	Fe + d ; Fe + p ; Ni + p
ZINC-65	Cu + d ; Cu + p
GALIO -67	Zn + d ; Zn + p
GERMANIO-68	Ga + p
ESTRONCIO-85	Rb + d ; Rb + p
ITRIO-88	Sr + d ; Sr + p
TECNECIO-99m	Mo + p
CADMIO-109	Ag + d
CERIO-129	La + p
VOLFRAMIO-181	Ta + p ; Ta + d
ORO-195	Pt + d ; Pt + p
BISMUTO-206	Pb + d
BISMUTO-207	Pb + d ; Pb + p

forma. En la figura No. I se muestra el crecimiento y decaimiento del ^{99m}Tc a partir del ^{99}Mo en función del tiempo. Se observa que aproximadamente a las 24 horas la actividad máxima del tecnecio es 67.7% de la actividad del molibdeno a $t=0$ y que el equilibrio se alcanza a las 72 horas. (6-7)

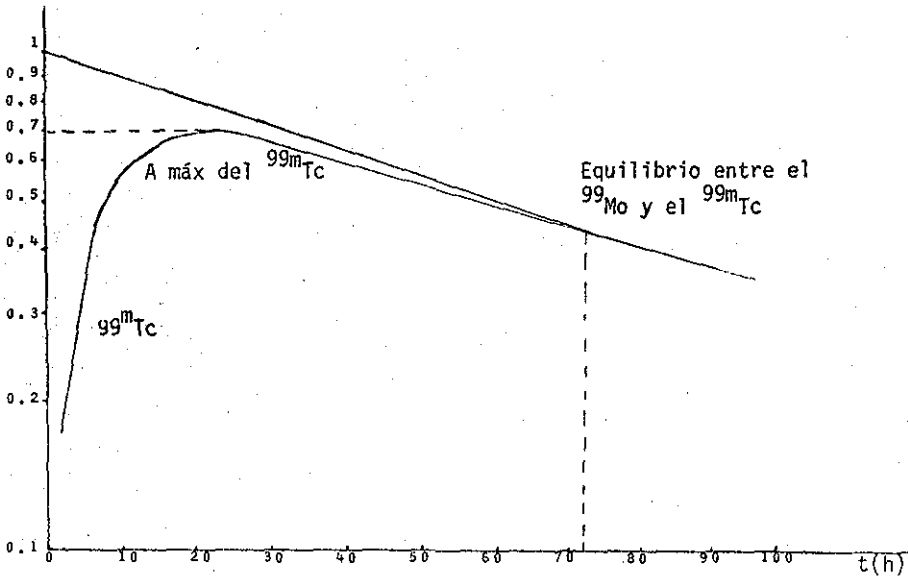


Fig. I Crecimiento y Decaimiento del ^{99m}Tc a partir del ^{99}Mo con respecto al tiempo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Los cuadros I-4 y I-5 muestran algunos factores del decaimiento del ^{99}Mo y del decaimiento y crecimiento del $^{99\text{m}}\text{Tc}$ a ciertos períodos de tiempo. Los valores obtenidos en estos cuadros, pueden calcularse según las ecuaciones A y B, en las cuales se toma en cuenta la ramificación de desintegración del molibdeno hacia la formación del tecnecio, ver figura 2. (8)

$$A_1 = A_0 e^{-\lambda t} \quad (A)$$

$$A_2 = A_1^0 \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) 0.8605 \quad (B)$$

CUADRO I-4 FACTORES DE DESINTEGRACION DEL MOLIBDENO

HORAS	FACTORES	HORAS	FACTORES	HORAS	FACTORES
6	0.939	42	0.646	78	0.443
12	0.882	48	0.606	84	0.416
18	0.829	54	0.569	90	0.391
24	0.779	60	0.535	96	0.367
30	0.731	66	0.502	102	0.345
36	0.687	72	0.472	-	-

CUADRO I-5 $^{99}\text{Tc}^m$ EN FUNCION DEL ^{99}Mo PRESENTE EN LA ULTIMA ELUCION.

HORAS	FACTORES	HORAS	FACTORES	HORAS	FACTORES
1	0.093	23	0.677	56	0.526
3	0.247	28	0.669	60	0.505
6	0.414	32	0.654	64	0.484
9	0.525	36	0.635	68	0.465
12	0.597	40	0.614	72	0.446
15	0.641	44	0.592	84	0.394
18	0.665	48	0.569	102	0.326
21	0.675	52	0.547	-	-

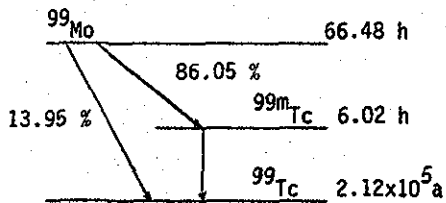


Fig. 2 Esquema simplificado del decaimiento del ^{99}Mo

EQUILIBRIO RADIATIVO

La rapidéz de formación del radionucleido hijo a cualquier tiempo (t), está dada por la siguiente ecuación:

$$\frac{dN_2}{dt} = \lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2 \quad (1)$$

Donde:

N_2 = Número de átomos radiactivos del hijo

λ_2 = Constante de decaimiento del hijo (0.693/ $t_{1/2}$)

N_1 = Número de átomos radiactivos del padre

λ_1 = Constante de decaimiento del padre (0.693/ $t_{1/2}$)

Se sabe que:

$$N_1 = N_1^0 e^{-\lambda_1 t} \quad (2)$$

Donde:

N_1 = Número de átomos radiactivos del padre a tiempo cero.

t = Tiempo al cual N_1 es calculado

Sustituyendo la ecuación 2 en la ecuación 1, se obtiene la ecuación diferencial que describe la relación padre e hijo.

$$\frac{dN_2}{dt} + \lambda_2 N_2 - \lambda_1 N_1^0 e^{-\lambda_1 t} = 0 \quad (3)$$

La solución de esta ecuación da como resultado la ecuación 4, la cual da el número de átomos radiactivos del hijo a cualquier tiempo (t)

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1^0 (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) \quad (4)$$

Esta ecuación debe ser corregida por decaimiento. Finalmente se tiene:

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1^0 (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) + N_2^0 e^{-\lambda_2 t} \quad (5)$$

Utilizando la relación entre la actividad y el número de átomos radiactivos

$$N = \frac{A}{\lambda} = A \frac{t_{1/2}}{0.693}$$

Donde: A = Actividad en términos de (μCi , mCi , etc)

$t_{1/2}$ = Vida media del átomo concerniente.

La ecuación 5 es reducida a la siguiente forma:

$$A_2 = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} A_1^0 (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) + A_2^0 e^{-\lambda_2 t} \quad (6)$$

Donde: A_2 = Actividad del hijo evaluada en el generador al tiempo t .

A_1^0 = Actividad del padre al tiempo de la última separación.

λ_1, λ_2 = Constantes de decaimiento.

A_2^0 = Actividad del hijo previa elución al tiempo cero.

De acuerdo a esta última ecuación, la actividad teórica del nucleido hijo a cualquier tiempo (t), se puede calcular.

Como los dos radionuclidos que componen un generador poseen diferentes vidas medias, por lo general uno de vida media larga y otro de vida media corta, el equilibrio radiactivo se establece después de cierto tiempo, el cual depende de las constantes de decaimiento de los dos isótopos. El tiempo requerido para alcanzar este equilibrio se expresa por la siguiente fórmula:

$$t = \frac{1}{\lambda_2 - \lambda_1} \ln \frac{\lambda_2}{\lambda_1}$$

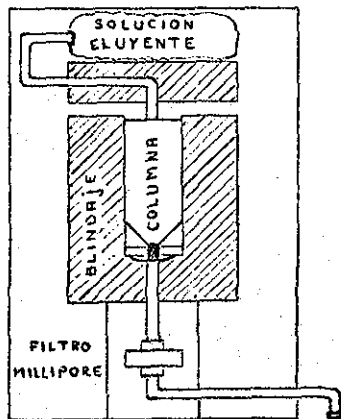
DESCRIPCION DE UN GENERADOR DE RADIOISOTOPOS.

Los sistemas generadores comerciales más comunes consisten de una pequeña columna de vidrio o de plástico que contiene un adsorbente. La cantidad de adsorbente depende de su capacidad de adsorción con respecto al nucleido padre y a la cantidad de éste, con el cual debe ser mezclado.

Un sistema de elución se conecta a la columna, de tal manera que cuando se requiera el eluyente pase a través de ésta, pudiendo separar así el radionucleido hijo del padre.

Todo el sistema se encuentra contenido dentro de un blindaje de plomo, para reducir al mínimo la irradiación al usuario. Ver figura No. 3

Figura 3 .



Versión de un sistema generador moderno.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Existen otros métodos de separación como son la destilación, la coprecipitación y la extracción con disolventes, pero éstos han sido menos populares en los generadores de radioisótopos porque los sistemas requieren de más manipulaciones químicas ó físicas.

REQUISITOS DE UN SISTEMA GENERADOR.

Un generador de radioisótopos debe satisfacer ciertos requisitos básicos para ser utilizado rutinariamente:

- a) Debe ser simple y fácil de operar .
- b) Su radiación debe estar adecuadamente blindada .
- c) Debe producir un radionucleido hijo de alta pureza radiactiva y libre de contaminantes en cada elución durante toda la vida del generador.
- d) El producto debe encontrarse en una forma química disponible para su uso con un mínimo de manipulaciones físicas ó químicas adicionales.
- e) El rendimiento radiactivo del hijo producido durante cada elución, debe ser razonablemente alto.
- f) Que el nucleido hijo pueda ser separado fácilmente y en forma repetida de su nucleido padre sin necesidad de destruir al sistema.

SISTEMAS GENERADORES.

El cuadro I-6 muestra algunos de los sistemas generadores que se han fabricado comercialmente.

CUADRO I-6 SISTEMAS GENERADORES

ESQUEMA DE DECAIMIENTO			ENERGIA PRINCIPAL DEL HIJO (MeV)
PADRE	HIJO	PRODUCTO DEL DECAIMIENTO	
${}^{68}_{\text{Ge}} \xrightarrow[287\text{d}]{\text{C.E.}}$	${}^{68}_{\text{Ga}} \xrightarrow[68.2\text{m}]{\beta^+ \text{ C.E.}}$	${}^{28}_{\text{Si}}$	1.9
${}^{87}_{\text{Y}} \xrightarrow[80\text{h}]{\text{C.E.}\gamma}$	${}^{87}_{\text{Sr}^{\text{m}}} \xrightarrow[2.8\text{h}]{\gamma}$	${}^{87}_{\text{Sr}}$	0.388
${}^{99}_{\text{Mo}} \xrightarrow[67\text{h}]{\beta^+ \gamma}$	${}^{99}_{\text{Tc}^{\text{m}}} \xrightarrow[6.0\text{h}]{\gamma}$	${}^{99}_{\text{Tc}}$	0.140
${}^{113}_{\text{Sn}} \xrightarrow[118\text{d}]{\text{C.E.}}$	${}^{113}_{\text{In}^{\text{m}}} \xrightarrow[1.7\text{h}]{\gamma}$	${}^{113}_{\text{In}}$	0.392
${}^{132}_{\text{Te}} \xrightarrow[3.2\text{d}]{\beta^- \gamma}$	${}^{132}_{\text{I}} \xrightarrow[2.3\text{h}]{\beta^- \gamma}$	${}^{132}_{\text{Xe}}$	0.670
${}^{115}_{\text{Cd}} \xrightarrow[2.2\text{d}]{\beta^- \gamma}$	${}^{115}_{\text{In}^{\text{m}}} \xrightarrow[4.5\text{h}]{\gamma}$	${}^{115}_{\text{In}}$	0.335
${}^{137}_{\text{Cs}} \xrightarrow[30\text{a}]{\beta^- \gamma}$	${}^{137}_{\text{Ba}^{\text{m}}} \xrightarrow[2.6\text{m}]{\text{T.I.}\gamma}$	${}^{137}_{\text{Ba}}$	0.663
${}^{81}_{\text{Rb}} \xrightarrow[4.7\text{h}]{\beta^+ \text{ C.E.}}$	${}^{81}_{\text{Kr}} \xrightarrow[13\text{s}]{\gamma}$	${}^{81}_{\text{Kr}}$	0.191

De los generadores anteriores, el sistema $^{99}\text{Mo} \longrightarrow ^{99\text{m}}\text{Tc}$ es el más ampliamente usado en Medicina Nuclear, debido a que el nucleido hijo posee casi todas las características ideales para la obtención de imágenes de órganos; tiene una vida media de 6h, y emite solamente radiación γ monoenergética de 140 KeV. El $^{99\text{m}}\text{Tc}$ se aplica en seres humanos para estudios de cerebro, tiroides, pulmones, sangre, hígado, bazo, glándulas salivales, riñones, corazón, huesos, etc. (9-12)

FUNCIONAMIENTO DE UN GENERADOR DE $^{99}\text{Mo} - ^{99\text{m}}\text{Tc}$

Un generador de $^{99}\text{Mo} - ^{99\text{m}}\text{Tc}$ consiste de una columna de vidrio, empacada con alúmina y molibdeno-99, en la cual se genera al tecnecio-99m por decaimiento radiactivo. La columna se encuentra dentro de un blindaje de plomo; el blindaje y los otros componentes se colocan dentro de un contenedor de plástico provisto de una agarradera. En la parte superior del generador se encuentran dos orificios marcados con las palabras carga y recolección, respectivamente. Las agujas que salen de esos dos orificios sirven para acomodar al frasco del solvente de elución y al de recolección del eluato.

El solvente de elución es una solución de cloruro de sodio al 0.9% y se proporciona en frascos sellados. Los frascos donde se recolectan los eluatos se encuentran al vacío, estériles y libres de pirógenos. Entre la salida de la columna y el frasco de recolección se encuentra un filtro bacteriológico estéril de 0.2 micras.

La vida útil de un generador de $^{99}\text{Mo} - ^{99\text{m}}\text{Tc}$ para fines médicos es de una semana, y se recomienda no eluirlo en más de una vez por día.

El procedimiento de elución de un generador de $^{99}\text{Mo} - ^{99\text{m}}\text{Tc}$ es el siguiente:

a) Quite la tapa del contenedor del generador.

- b) Quite el sello de la aguja que se encuentra en el orificio marcado "Carga".
- c) Quite el sello del frasco que contiene la solución eluyente, limpie el tapón del frasco con un algodón impregnado de alcohol e insértelo en la aguja del orificio marcado "Carga".
- d) Coloque un frasco recolector dentro de un contenedor de plomo, quite el sello y limpie el tapón con un algodón impregnado de alcohol.
- e) Quite el sello de la aguja que se encuentra en el orificio marcado "Recolección".
- f) Inserte el frasco recolector en la aguja del orificio marcado "Recolección". De esta manera se empezará a eluir al generador.
- g) Para asegurar una completa elución, deje al generador eluyendo por lo menos 3 minutos después de que se haya agotado la solución del área de "Carga".
- h) Después de completar la elución, remueva el frasco recolector. Limpie el sello de la aguja con un algodón impregnado con alcohol e insérte-lo nuevamente en ésta. Ya que el frasco que contenía la solución eluyente es estéril, puede permanecer insertado hasta la próxima elución.

CAPITULO II

PROPIEDADES QUIMICAS Y NUCLEARES DEL TECNECIO

II. I PROPIEDADES QUIMICAS

II. 2 PROPIEDADES NUCLEARES.

CAPITULO II

PROPIEDADES QUIMICAS Y NUCLEARES DEL TECNECIO.

II.I PROPIEDADES QUIMICAS.

El tecnecio es un metal gris-plateado brillante, el cual cristaliza en forma hexagonal de empaquetamiento cerrado.

El tecnecio puede presentar los estados de valencia desde +7 a -1. El tecnecio (VI) se convierte en 3 ó 4 minutos a Tc (VII) y Tc (IV) en una hora (2). El tecnecio (IV) se encuentra como el dióxido negro TcO_2 y como el cloro-complejo $(TcCl_6)^{-2}$. El estado heptavalente ó Tc (VII) es el estado de oxidación más característico y estable.

El tecnecio metálico es resistente a la oxidación, pero en forma de esponja o de polvo se transforma rápidamente al heptóxido volátil. La esponja se disuelve en ácido nítrico concentrado o diluido y en ácido sulfúrico concentrado, pero en ácido clorhídrico no se disuelve. También es soluble en peróxido de hidrógeno neutro o ácido al 5%, pero al parecer no se disuelve en peróxido de hidrógeno amoniacal. En todos los casos el elemento es oxidado al ión pertecnetato incoloro.

El tecnecio reacciona con el flúor para dar una mezcla de pentafluoruros y hexafluoruros. También reacciona con el cloro con la subsecuente formación de tetracloruros y otros compuestos que contienen cloro (cuadro No. II-I). Con el azufre se combina a elevadas temperaturas para formar el disulfuro, y con el carbono para dar el carburo de tecnecio TcC . (13)

CUADRO II- I

HALUROS Y OXOHALUROS

FLUORUROS	CLORUROS	BROMUROS
TcF_5	$TcCl_4$	
TcF_6	$(TcCl_6)^-$	
	$TcOCl_3$	$TcOBr_3$
$TcOF_4$	$(TcOCl_4)^-$	
$TcOF_3$	TcO_3Cl	

El tecnecio se encuentra ordinariamente como el anión pertecnetato en solución acuosa (TcO_4^-). Una separación notable entre el anión pertecnetato, y otros iones presentes en la solución, se basa en el fuerte complejo formado con un grupo amino cuaternario o terciario en forma sólida o líquida. Los intercambiadores aniónicos sólidos fuertemente básicos que contienen grupos aminos cuaternarios o terciarios, sirven como sitios preferenciales para la absorción del TcO_4^- .

La extracción líquido-líquido es superior al intercambio aniónico en resina sólida en la recuperación del TcO_4^- , debido a la simplicidad del proceso subsecuente. Los coeficientes de distribución entre piridina y NaOH 4.0N son de 8000 para el permanganato, 778 para el pertecnetato.

Con posterioridad se demostró que los derivados de la piridina fueron más eficientes que la piridina misma en la recuperación del TcO_4^- , especialmente en las soluciones que contienen una cantidad considerable de ión nitrato o NH_4OH . El

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

tecnecio puede ser recuperado de la fase orgánica por extracción del compuesto de la piridina.

El tecnecio es también extraído por metilcetonas, tal como la metil, etil, cetona (MEC), pero estas extracciones no han sido tan eficaces como las efectuadas con los derivados de la piridina en presencia de agentes intermedios tales como los aniones nitratos de alta concentración. (14)

Otro método de recuperación del tecnecio es el que trae consigo la destilación del Tc_2O_7 de H_2SO_4 concentrado a temperatura mayor de $155^\circ C$, la precipitación del Tc_2O_7 y la reducción del TcO_4^- a TcO_2 insoluble con hidracina en solución alcalina.

Estos métodos no presentan una ventaja particular sobre la extracción con disolventes o intercambio aniónico con una amina terciaria o cuaternaria, y poseen un número considerable de desventajas, tales como la destilación a alta temperatura y el uso de reactivos corrosivos. (15)

La configuración electrónica del tecnecio es $4d^6 5s^1$ ó $4d^5 5s^2$, la cual es responsable de sus propiedades. Esta estructura electrónica hace posible algunos estados de oxidación, que van de +7 a -1 y explica la tendencia hacia la hidrólisis, formación de hidruros, formación de compuestos con enlace metal-metal y formación de complejos.

El tecnecio, adopta típicamente el estado heptavalente d^0 con una débil tendencia hacia la reducción, como lo demuestran sus potenciales de redox e ionización.

$$\text{Potencial redox} = (TcO_4)^- / TcO_2 - 0.738$$

$$\text{Potencial de ionización: } 95$$

Sin embargo, el tecnecio también forma complejos acuosos en los estados de oxidación +2, +3 y +4. (15-16).

TECNECIO VII.

El tecnecio VII existe como el ión $(\text{TcO}_4)^-$ en soluciones acuosas entre límites amplios de acidez o alcalinidad. En solución acuosa el TcO_4^- es fuertemente absorbido en la región U.V.

Los compuestos representativos del tecnecio en el estado de oxidación +7 son: ácido pertecnético HTcO_4 y los pertecnetatos de amonio, de potasio y de sodio, el heptóxido de tecnecio Tc_2O_7 y el heptasulfuro de tecnecio Tc_2S_7 .

El TcO_4^- forma sales ligeramente solubles con cationes pesados como talio Tl^+ , plata Ag^+ , cesio Cs^+ , nitrón⁺ y tetrafenil arsonio⁺.

El tecnecio VII tiende a ser reducido a estados de valencia inferiores por varios agentes reductores tales como: hidracina, hidroxilamina, ácido ascórbico, etc.

Estas reducciones han sido estudiadas por métodos espectrofotométricos, por cromatografía en papel y métodos polarográficos.

La reducción del TcO_4^- por soluciones de ácido clorhídrico, es una de las reacciones más interesantes. Con ácido clorhídrico concentrado, la primera etapa de reducción es instantánea, con formación de un complejo de tecnecio (V) TcOCl_5^{2-} el cual es lentamente convertido en $(\text{TcCl}_6)^{2-}$. Un agente reductor adicional, como el hidrógeno, es necesario para que la reducción sea más completa. Esta reacción puede llevarse a cabo por métodos de reducción electroquímica o en autoclave. (15-18)

TECNECIO VI.

Los compuestos del tecnecio en este método de oxidación son difíciles de preparar, y no están bien definidos por su gran inestabilidad.

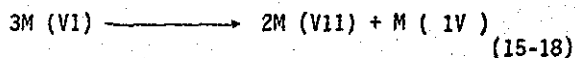
Sin embargo, se sabe que el tecnecio VI existe en formas catiónicas y aniónicas.

Los más estables son los compuestos de flúor y cloro, $TcCl_6$, TcF_6 , $TcOF_4$ y $TcOCl_4$.

La formación de un compuesto de Tc (VI), ha sido observado durante el tratamiento coulométrico de una solución ligeramente ácida, a partir del Tc (VII) (KCl $1M$ + HCl $4 \times 10^{-4} M$ + NH_4TcO_4 $0.9 \times 10^{-5} M$), en estas condiciones el espectro de absorción U.V. muestra un máximo a 231 nm.

Hay evidencia de que en la titulación potenciométrica del TcO_4^- con titanio (III) en H_2SO_4 $12M$ se forman compuestos de Tc (VI), Tc (V) y Tc (IV); pero el Tc (VI) se transforma en Tc (IV) y Tc (VII) en 3-4 minutos.

El estado hexavalente del tecnecio es muy inestable y se transforma fácilmente de acuerdo a la siguiente reacción:



TECNECIO V.

Los derivados del tecnecio pentavalente se conocen en la forma de complejos catiónicos y aniónicos. Los más estables son los compuestos halogenados TcF_5 , $NaTcF_6$ y $KTcF_6$.

Los compuestos de la forma aniónica $(TcO_4)^{3-}$ aún no han sido sintetizados, aunque los análogos de manganeso sí se conocen (preparados por descomposición térmica del permanganato).

A pesar de la inestabilidad del tecnecio (V), se han logrado sintetizar algunos complejos en este estado de oxidación, tales como, oxitribromuro de tecnecio $TcOBr_3$ y oxitricloruro de tecnecio $TcOCl_3$.

Hay evidencia de que a partir del TcO_4^- en H_2SO_4 $2M$ o HCl saturados con $(NH_4)_2SO_4$ y con NH_4Cl , respectivamente, se forma un compuesto de Tc (V) de color rojo

con absorción a 500 nm.

En la reducción del TcO_4^- por el HCl conc. existe la formación de un compuesto de tecnecio (V), $(TcOCl_5)^{2-}$ que se transforma lentamente hacia el Tc (IV).

(15-18).

TECNECIO IV.

El estado de oxidación +4, constituye después del estado +7, el otro estado de valencia más estable en la formación de compuestos del tecnecio.

La formación de compuestos de tecnecio (IV) se lleva a cabo mediante la reducción del tecnecio (VII) por varios agentes reductores.

La hidracina, la hidroxilamina, el ácido ascórbico y el cloruro estanoso en ácido sulfúrico diluido reducen el tecnecio (VII) a un estado de oxidación en el que rápidamente se forma el dióxido hidratado $TcO_2 \cdot 2H_2O$, análogo al compuesto del renio y que coprecipita con él.

La reacción entre el ión $(TcO_4)^-$ y el ácido clorhídrico concentrado es muy interesante. Esta reacción ilustra claramente la posición del tecnecio en la tabla periódica. El ión $(TcO_4)^-$ reacciona con el HCl para dar el ión complejo $(TcCl_6)^{2-}$ como un producto final. Este anión puede obtenerse a la temperatura ambiente.

La reducción del ión $(TcO_4)^-$ por el ácido clorhídrico ha sido estudiada en detalle y se ha demostrado que involucra una etapa intermedia: la formación de Tc (V), también se ha puesto en evidencia la existencia de los compuestos $(NH_4)_2(TcOCl_5)$, $K_2(TcOCl_5)$ y $K_2(Tc(OH)Cl_4)$.

Se han preparado algunas sales derivadas del ácido hexacloro tecnético con cationes inorgánicos, tales como: $K_2(TcCl_6)$, $Na_2(TcCl_6)$ y $(NH_4)_2(TcCl_6)$.

La estabilidad térmica del anión $(TcCl_6)^{2-}$ no es muy grande: el compuesto $(NH_4)_2$

($TcCl_6$) empieza a descomponerse a $350^\circ C$; la descomposición es rápida a $420^\circ C$ y es completa a $535^\circ C$ con formación del metal y sin etapas intermedias. La formación de complejos clorados acuosos como, ($TcCl_5(H_2O)$)⁻ y ($TcCl_4(H_2O)_2$)⁰ ha sido confirmada por cromatografía en papel. También ha sido sintetizado un complejo binuclear de composición $K_4(Tc_2OCl_{10})$.

El dióxido de tecnecio, TcO_2 , constituye uno de los compuestos más estables del tecnecio en este estado de oxidación. El TcO_2 , puede prepararse por reducción electrolítica de pertecnetato en solución, por hidrólisis del anión hexacloruro ($TcCl_6$)²⁻ y por reducción del anión pertecnetato con zinc en ácido clorhídrico diluido.

La reducción del (TcO_4)⁻ con cloruro estanoso en ácido clorhídrico 1-2 M produce una especie de tecnecio IV con una banda de absorción en 322 nm.

El tecnecio en este estado de oxidación cambia a Tc (VII) con ácido nítrico, agua oxigenada, oxígeno del aire, y con otros agentes oxidantes.

Los compuestos del tecnecio tetravalente se conocieron solamente en solución por un largo tiempo. Estos fueron detectados durante la reducción polarográfica del (TcO_4)⁻ y por experimentos de microcristalización.

El tecnecio en estado de valencia IV, no forma una especie química bien definida, sino que se puede formar en varios estados diferentes, por lo que los compuestos completamente puros aún no han sido sintetizados. (15-18)

TECNECIO III.

Los compuestos del tecnecio (III) se han obtenido en forma de complejos análogos a los del renio (III) y manganeso (III). Entre los compuestos conocidos del tecnecio (III) pueden citarse los complejos formados con o-fenileno - bis-dimetildarsina, de composición $(Tc\ diars_2\ Hal_2)Cl$; sin embargo, los compuestos de

tecnecio en estados bajos de oxidación pueden obtenerse con un ligando tan simple como el ión Cl^- . Los compuestos, por demás interesantes, del ión octacloro ditectnetato $(\text{Tc}_2\text{Cl}_8)^{3-}$, con un enlace metal-metal y un número de oxidación de 2.5, han sido sintetizados por dos métodos: en el primero, se utiliza zinc para reducir el ión pertectnetato en solución de HCl concentrado, mientras que en el segundo se emplea hidrógeno molecular bajo presión. Por ambos métodos se obtiene un complejo binuclear de la forma $\text{K}_3 (\text{Tc}_2\text{Cl}_8) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. También ha sido sintetizado un complejo binuclear de la forma $(\text{Tc}_2\text{Cl}_8)^{2-}$. (15-18)

TECNECIO II

El tecnecio II se conoce solamente en forma de un complejo formado por halógeno diarsina, de composición $(\text{Tc diars}_2 \text{Hal}_2)^0$ (15-18)

TECNECIO I

Empleando el ión CN^- con un ligando de campo fuerte, se logra obtener el complejo ciano diamagnético de tecnecio univalente (1) de fórmula $\text{K}_5 (\text{TcCN}_6)$. (15-18)

TECNECIO METALICO

El tecnecio metálico es un polvo de color gris oscuro, el cual adquiere un brillo plateado cuando se calienta a 1000°C .

El metal arde en oxígeno formando Tc_2O_7 , el cual es fácilmente oxidado por el agua regia y el ácido nítrico (con formación del HTcO_4), también es oxidado por solución de peróxido de hidrógeno y agua bromada. (15-18)

TECNECIO-I

Se ha reportado que el tecnecio puede presentar el estado de oxidación-1, pero no se tiene evidencia de él. (15-18)

II.2 PROPIEDADES NUCLEARES DEL TECNECIO.

El tecnecio es un elemento que se encuentra en muy pequeñas cantidades en la naturaleza, como producto de la fisión espontánea del uranio. De acuerdo a las bases de los principios generales de la estructura nuclear todos los isótopos del tecnecio deberían ser inestables, aunque algunos pueden tener vidas medias muy largas.

La carga nuclear y el peso atómico del tecnecio (alrededor de 99) determina su posición en el sistema periódico de los elementos, entre el molibdeno (95.94) y el rutenio (101.7).

En la actualidad se conocen veinte isótopos del tecnecio y siete isómeros metaestables.

Los isótopos del tecnecio se forman por la irradiación de un blanco de molibdeno con deuterones o protones, por la irradiación de blancos de molibdeno o rutenio con neutrones, o por fisión. Ver cuadro II-2 (17-21)

Entre los isótopos del tecnecio de vida media corta, los de mayor importancia son el ^{95m}Tc (60d), ^{97m}Tc (90.5d), y ^{99m}Tc (6.0h). Los primeros dos son obtenidos por la irradiación del molibdeno con deuterones o protones, y el Tc^{99m} se puede obtener por irradiación del molibdeno con neutrones en un reactor de acuerdo al siguiente esquema de decaimiento.

ISOTOPOS E ISOMEROS DEL TECNECIO

CUADRO II-2

NUMERO MASICO	VIDA MEDIA	TIPO DE DECAIMIENTO	ENERGIA PRINCIPAL (MeV)		REACCIONES DE PRODUCCION
			β	γ	
91	3.2 m	β^+ , γ	—	0.503 2.451 1.639	—
92	4.4 m	β^+ , C.E. γ	4.2	1.5 0.77 0.32	$^{92}\text{Mo}(p,n)$
93 m	43.5 m	C.E. (18%) T.I. (82%) γ	—	0.39 2.66	$^{92}\text{Mo}(d,n)$
93	2.7 h	C.E. (~ 85%) β^+ (~ 15%) γ	0.82	0.86 1.35 1.49 2.03	$^{92}\text{Mo}(d,n)$ $^{92}\text{Mo}(p,\gamma)$
94 m	53.0 m	C.E. (21%) T.I. (24%) β^+ (55%) γ	0.56 2.41	2.84 0.874 1.85 2.73 3.27	$^{94}\text{Mo}(d,2n)$ $^{93}\text{Nb}(\alpha,3n)$
94	4.9 h	C.E. (93%) β^+ (7%) γ	0.9 2.41	0.705 0.874 0.850	$^{94}\text{Mo}(p,n)_+$ $^{94}\text{Ru} \xrightarrow{\beta}$ $^{93}\text{Nb}(\alpha,3n)$
95 m	60 d	T.I. (4%) C.E. β^+ γ	0.477 0.68	0.039 0.204 0.256 0.584	$^{95}\text{Mo}(d,2n)$

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

CONTINUACION CUADRO II-2

				0.617	
				0.788	
				0.822	
				0.837	
				1.042	
95	20 h	C.E.	—	0.205	$^{95}\text{Mo}(\text{d},2\text{n})$
		Y		0.680	
				0.765	
				0.84	
				0.93	
				1.06	
96 m	52 m	T.I.	—	0.778	$^{96}\text{Mo}(\text{p},\text{n})$
		C.E.		1.2	$^{96}\text{Mo}(\text{d},2\text{n})$
		Y			
96	4.3 d	C.E.	—	0.310	$^{93}\text{Nb}(\alpha,\text{n})$
		Y		0.770	
				0.800	
				0.840	
				1.115	
97 m	91 d	C.E.	—	0.090	$^{97}\text{Mo}(\text{d},2\text{n})$
				0.099	$^{97}\text{Mo}(\text{p},\text{n})$
					$^{96}\text{Mo}(\text{d},\text{n})$
97	$2.6 \times 10^6 \text{ a}$	C.E.	—	—	$^{97}\text{Mo}(\text{d},2\text{n})$
					$\text{Tc}^{97\text{m}}(\text{T.I.})$
98	$4.2 \times 10^6 \text{ a}$	B, Y	0.4	0.74	$^{98}\text{Mo}(\text{p},\text{n})$
				0.65	$^{97}\text{Mo}(\text{d},\text{n})$

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

CONTINUACION CUADRO II-2

99 m	6.02 h	T.I. β^- γ	—	0.002 0.140 0.142	^{99}Mo β^-
99	2.12×10^5 a	β^- γ	0.292	—	^{99m}Tc (T.I.) Mo^{99} β^-
100	15.8 s	β^-, γ	2.20 2.88 3.38	0.542 0.60 0.71 0.81 0.89 1.01 1.14 1.31 1.49 1.80	^{100}Mo (p,n) ^{99}Tc (n, γ) ^{103}Rh (n, α)
101	14.3 m	β^-, γ	1.4	0.307 0.545	^{235}U (ϕ)
102 m	4.3 m	β^-, γ	1.6 3.2 4.3	0.475 0.631 0.628	^{235}U (ϕ)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CONTINUACION CUADRO II-2

102	5.3 m	β^- , γ	4.2	0.473	$^{102}\text{Ru}(n,p)$ $^{235}\text{U}(\phi)$
103	50 s	β^- , γ	2.0 2.2	0.135 0.215 0.350	$^{104}\text{Ru}(n,np)$ $^{235}\text{U}(\phi)$
104	18 m	β^- , γ	1.8 2.4 3.3 4.3	0.358 0.530 0.884	$^{104}\text{Ru}(n,p)$ $^{235}\text{U}(\phi)$
105	7.6 m	β^- , γ	3.4	0.143 0.110 0.159 0.321	$^{235}\text{U}(\phi)$
106	37 s	β^- , γ	—	0.27 0.52 0.78 0.72	$^{235}\text{U}(\phi)$
107	21 s	β^- , γ	—	0.103 0.106 0.177	$^{235}\text{U}(\phi)$
108	5.0 s	β^- , γ	—	0.242 0.466 0.708 0.732	$^{235}\text{U}(\phi)$
109	- 1 s	β^-	—		$^{235}\text{U}(\phi)$
110	0.83 s	β^- , γ	—	0.241	$^{235}\text{U}(\phi)$

T.I. TRANSICION ISOMERICA

C.E. CAPTURA ELECTRONICA

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

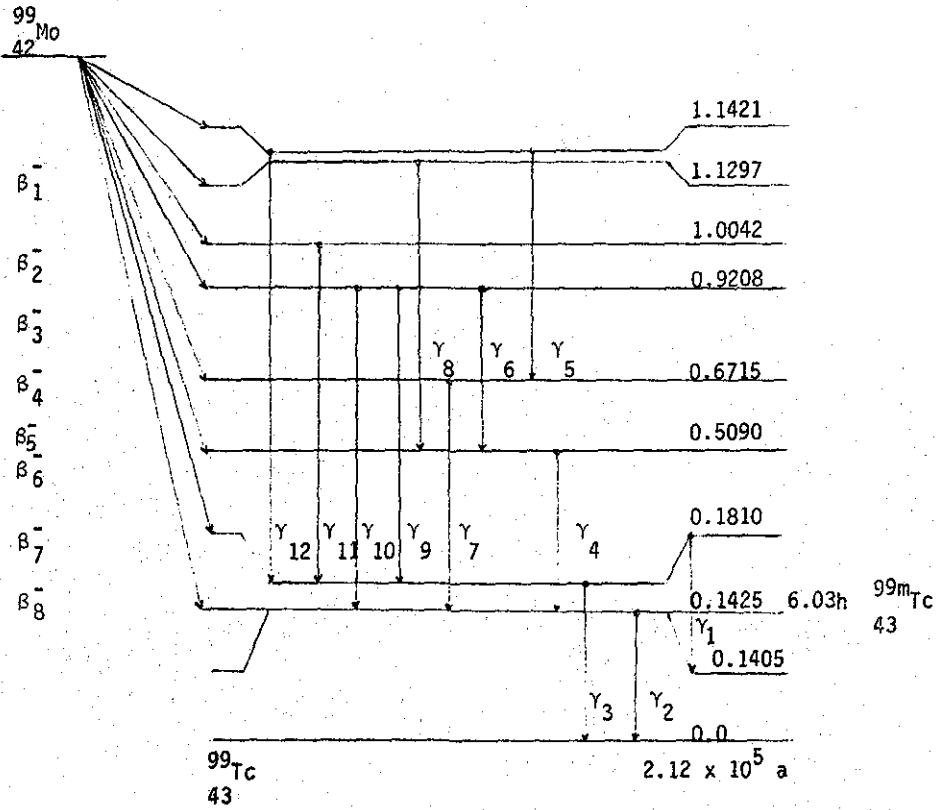


Fig. 4. Esquema de Decaimiento del Molibdeno-99 (22)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Para la producción de ^{99}Mo usualmente se irradia trióxido de molibdeno (MoO_3). La radiactividad del ^{99}Mo , inducida por la captura de neutrones puede ser calculada de la ecuación:

$$A = \sigma \phi N (1 - e^{-\lambda t})$$

Si t es igual a 6 vidas medias de radioisótopo producido

Donde:

A = Es la actividad del ^{99}Mo , dps

σ = Es la sección eficaz de captura, cm^2

ϕ = Es el flujo neutrónico, $n/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$

N = Es el número de átomos de molibdeno

λ = Es la constante de decaimiento, d^{-1}

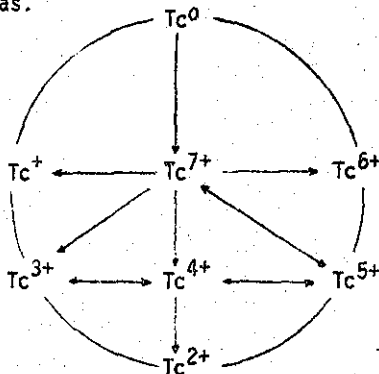
t = Es el tiempo de irradiación en días.

Generalmente, el tiempo de irradiación en un reactor no excede de uno a dos periodos de vida media de ^{99}Mo , es decir de 3 a 6 días.

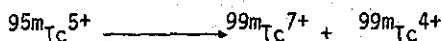
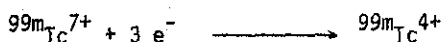
También se puede obtener ^{99}Mo como producto de la fisión del uranio, la cual da lugar a la formación de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ de alta actividad. (23)

El tecnecio- $^{99\text{m}}$ se desintegra por transición isomérica (100%) y emisión de radiación electromagnética de 0.140 MeV de energía (90%) hasta tecnecio-99

El $^{99\text{m}}\text{Tc}$ al igual que los demás isótopos del tecnecio, presenta muchos estados de oxidación o valencias.



Del estado metálico neutro, pasa directamente al estado máximo de oxidación al perder siete electrones, los cuales puede ir recuperando según los agentes reductores con los que reacciona. La reducción es un proceso fácil de hacer, pero difícil de controlar, ya que puede pasar rápidamente de un estado de oxidación a otro.



El tecnecio-99m se utiliza en varias formas químicas para estudios en Medicina Nuclear. Los radiofármacos del tecnecio-99m que se emplean en Medicina Nuclear se pueden clasificar arbitrariamente en:

- I. Pertecnetato de sodio.
- II. Coloides: de azufre-tecnecio, dióxido de tecnecio, etc.
- III. Coprecipitados metálicos: coprecipitados de hierro (II), coprecipitados de estaño (II), etc.
- IV. Compuestos de coordinación en los que el ligante es el nitrógeno: DTPA, Piridoxal, etc.
- V. Compuestos de coordinación con R-amino ácidos: Albúmina, fibrinógeno, etc.
- VI. Compuestos de fósforo: Pirofosfatos, difosfonatos, etc.

VII. Compuestos de coordinación en los que el ligante es el oxígeno:

Gluconato y glucoheptonato, manitol, etc.

VIII. Compuestos de coordinación en los que el ligante es el azufre:

Acido 2,3 dimercaptosuccínico, ácido tiomálico, etc. (1-24)

CAPITULO III.

PARTE EXPERIMENTAL:

III.1. MATERIALES UTILIZADOS

III.2. ANALISIS DE LAS ESPECIES QUIMICAS DE TECNECIO.

III.3. EXPERIMENTOS REALIZADOS

III.4. MEDICION DE LAS RADIATIVIDADES Y CALCULOS.

43

CAPITULO III

PARTE EXPERIMENTAL.

Los bajos rendimientos de elución de los generadores de molibdeno-tecnecio elaborados en el Centro Nuclear de México, se debían probablemente a la retención de las especies reducidas de tecnecio-99m en las columnas de dichos generadores, ya que las especies reducidas son fuertemente absorbidas por la alúmina del generador. (25-28) Estos bajos resultados nos indujeron a realizar un estudio sobre las especies químicas del tecnecio-99m producidas por el decaimiento del molibdeno-99, y la reducción del ion pertecnetato por diversos medios, la forma de separarlas y su identificación.

El diagrama # 1 muestra esquemáticamente la secuencia de la parte experimental del presente trabajo.

III.1. MATERIALES UTILIZADOS.

El molibdeno-99 se obtuvo por la irradiación de muestras de 0.1g de molibdato de amonio o de trióxido de molibdeno sin enriquecer, en el reactor Triga Mark III del Centro Nuclear de México, empleando el sistema fijo para irradiación (SIFCA), con un flujo aproximado de 10^{12} neutrones térmicos/cm²-s y una razón de dosis de 24.6 M rad/h. (29) El tiempo de irradiación de las muestras fue de 5 horas. Se usaron reactivos grado analítico, y las muestras irradiadas se utilizaron después de diferentes períodos de decaimiento.

El tecnecio-99m se obtuvo a partir de los compuestos de molibdeno irradiados. Para su separación se empleó la técnica de extracción con disolventes, utilizando el sistema metil etil cetona (fase orgánica)- hidróxido de sodio (fase

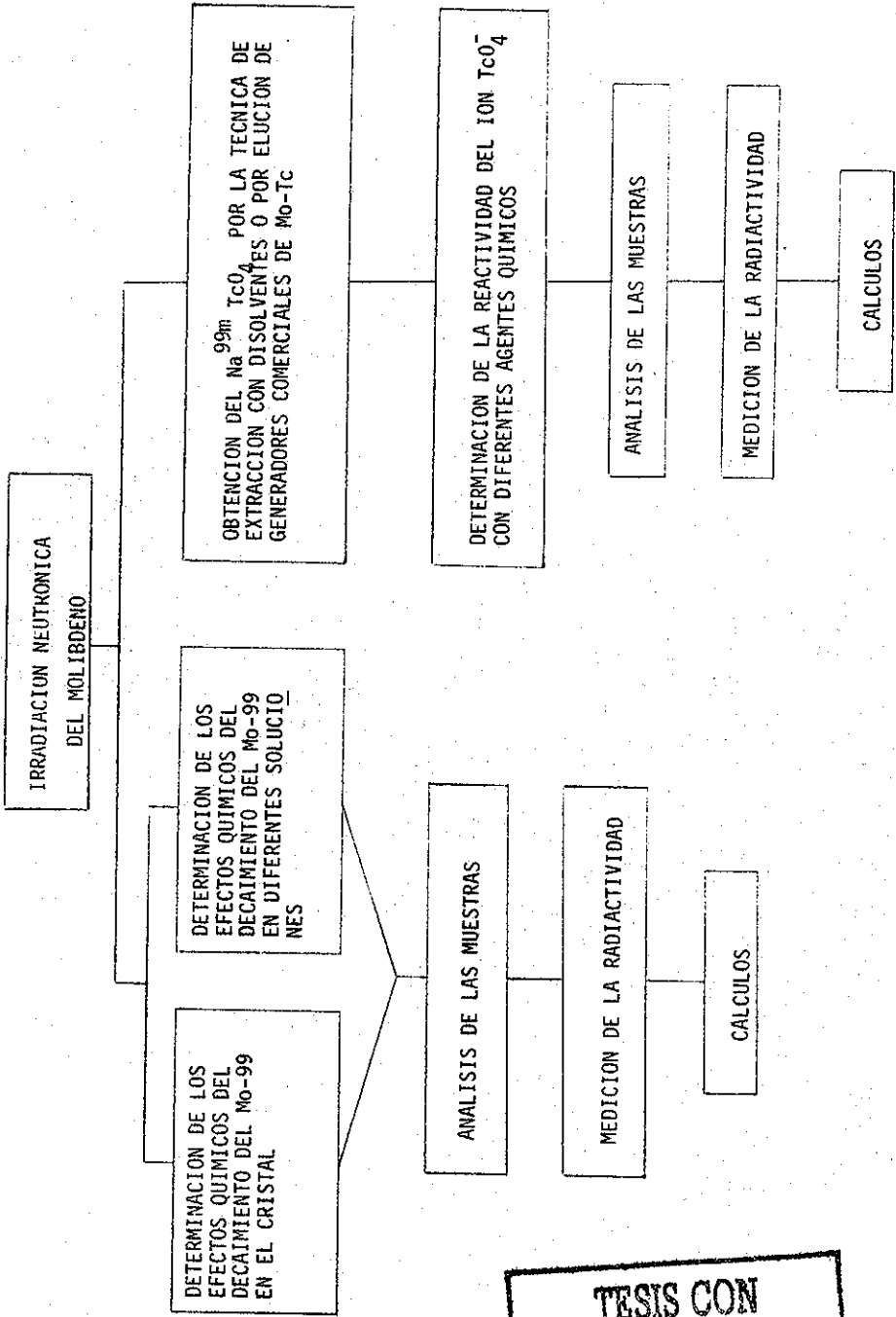


DIAGRAMA # 1.- SECUENCIA DE LA PARTE EXPERIMENTAL DE ESTE TRABAJO.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

acuosa).

La muestra irradiada del molibdeno se transfiere a un matraz de separación, se añaden 20 ml de solución de hidróxido de sodio 5 M para su disolución; una vez disuelto el molibdeno, se agregan 20 ml de metil etil cetona recién destilada, se agita algunos minutos. De esta manera se separan dos fases, una acuosa que contiene al molibdeno y otra orgánica que contiene al tecnecio; la fase orgánica se lleva a evaporación lenta en baño maría. Cuando se completa la evaporación se añaden unos pocos mililitros de solución de cloruro de sodio al 0.9%.

Asimismo se usaron soluciones de tecnecio-99m de mayor actividad, provenientes de generadores comerciales de molibdeno-tecnecio. Finalmente cuando se utilizó portador, este fue el tecnecio-99 de 2.13×10^5 años de vida media, en forma de $\text{NH}_4 \text{TcO}_4$ con una concentración de 0.0367 mg Tc/ml y de 620 $\mu\text{Ci/ml}$.

III.2 ANALISIS DE LAS ESPECIES QUIMICAS DEL TECNECIO.

Las especies químicas del tecnecio-99m formadas durante el decaimiento radiactivo del molibdeno-99 o formadas por la reacción de los pertechnetatos de sodio con diversos reactivos, se separaron por medio de técnicas analíticas de electroforesis de alto voltaje y cromatografía en papel.

La electroforesis es una técnica de separación que se funda en la migración de algunas especies químicas bajo la influencia de un campo eléctrico, aplicado a un medio inerte, donde las partículas están suspendidas; ese medio puede ser papel, agar, almidón, acrilamida, gel o celulosa.

En la electroforesis en papel se aplica un campo eléctrico a los extremos de una tira de papel en cuyo centro se ha depositado una mezcla; los componentes de

ésta migran con velocidades características hacia uno u otro de los electrodos, dependiendo de sus propiedades eléctricas y pueden así separarse.

El movimiento de los iones en el campo se rige de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\mu = \frac{dL}{Vt}$$

$$\mu = \text{Movilidad del ión (} \frac{\text{cm}^2}{\text{V}\cdot\text{m}} \text{)}$$

d = Desplazamiento del ión (cm)

t = Tiempo (m)

V = Voltaje (V)

L = Longitud de la tira de papel (cm)

Al efectuarse la separación de los iones por electroforesis, se deben considerar tres factores decisivos para la separación, que son:

- a) Las características de las especies a separar como, su tamaño, masa, configuración, carga eléctrica, grado de ionización, tendencia a la disociación y propiedades químicas.
- b) Las características de la substancia utilizada como electrolito, como son, su concentración, constante dieléctrica, temperatura, viscosidad y propiedades químicas, las cuales influyen en la cantidad de corriente eléctrica que pasa al través de la tira de papel.
- c) La densidad de corriente o voltaje empleada, es decir la intensidad de corriente o voltaje por unidad de área.

Los análisis de las muestras por electroforesis de alto voltaje, se llevaron a cabo en un aparato diseñado en el laboratorio de Química Nuclear del I.N.I.N. (30)

El aparato contiene placas refrigerantes de aluminio de 60 cm de largo que sirven como soporte. Las muestras por analizar se aplicaron en tiras de papel whatman No. 1 de 0.8 cm de ancho, y se trabajó con un voltaje de 1500 volts, usando como electrolito soluciones de HCl 0.12 M ó $(\text{NH}_4)_2 \text{CO}_3$ 0.15 M. El tiempo de electroforesis para cada muestra fue de 30 minutos; una vez terminado el experimento, las tiras de papel se secaron con una lámpara infrarroja, y se cortaron en secciones transversales de 1 cm de largo. La radiactividad del tecnecio-99m se midió con un contador de pozo de NaI (Tl) acoplado a un mono-canal, y cuando fue necesario cuantificar el tecnecio-99m y el molibdeno-99 presentes en cada sección, se empleó un detector de Ge-Li acoplado a un multi-canal.

La cromatografía es una técnica que se emplea para la separación de mezclas moleculares y se basa en las diferencias de sus coeficientes de distribución. Los diferentes tipos de cromatografía implican dos fases, una estacionaria y otra móvil, en la cromatografía en papel, la fase estacionaria la constituye una tira de papel, en la cual se aplica una pequeña gota de la muestra que se va a separar, la fase móvil es un solvente adecuado para separar los diferentes compuestos que se encuentran en la muestra. La separación se lleva a cabo por arrastre con el solvente, dentro de una cámara de vidrio para cromatografía. Deben de marcarse las líneas del punto de aplicación y del frente del solvente, para determinar los valores de R_f y así poder identificar los diferentes compuestos separados.

El valor de R_f se define como la razón de la distancia a la que se desplaza un compuesto, d_c , y la distancia a la que llega el frente del solvente, d_s .

$$R_f = d_c/d_s$$

Los análisis de las muestras por cromatografía en papel, se llevaron a cabo en una cámara para cromatografía, utilizando como solvente metanol al 75%. Las muestras por analizar se aplicaron en tiras de papel whatman No. 1 de 20 cm de largo por 1.5 cm de ancho, el tiempo de cromatografía para cada muestra fue de dos horas; una vez terminado el experimento, las tiras de papel se secaron con una lámpara infrarroja y se cortaron en secciones transversales de 1 cm de largo, la radiactividad del tecnecio-99m se midió con un detector de pozo de NaI (TI).

III.3. EXPERIMENTOS REALIZADOS.

III.3.1. Determinación de los efectos químicos del decaimiento de Mo-99 en cristales de molibdato de amonio y de trióxido de molibdeno. Los efectos químicos del decaimiento de Mo-99 en los cristales de molibdato de amonio y de trióxido de molibdeno, se determinaron analizando las muestras irradiadas inmediatamente después de su disolución en soluciones de NaOH 1%, NaCl 0.9% y HCl 0.1M.

III.3.2. Determinación de los efectos químicos del decaimiento de Mo-99 en soluciones de molibdeno.

Con el fin de determinar los efectos químicos del decaimiento del molibdeno-99 en solución, las muestras irradiadas de molibdato de amonio y de trióxido de molibdeno, se disolvieron en soluciones de NaOH pH 9, NaCl 0.9% y HCl 0.1 M y se dejaron reposar por un período de cerca de dos días a temperatura ambiente, después de este período de tiempo se realizó el análisis.

III.3.3. Especies químicas del tecnecio formadas en soluciones de $\text{Na}^{99\text{m}}\text{TcO}_4$

Las soluciones de $\text{Na}^{99\text{m}}\text{TcO}_4$ obtenidas mediante la técnica de extracción con disolventes antes mencionada y aquellas eluidas con NaCl 0.9% de generadores comerciales de molibdeno tecnecio, se analizaron sin tratamiento alguno; asimismo se estudió la radiactividad del ion $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ con los siguientes reactivos:

- a). Acido clorhídrico concentrado a temperatura ambiente y diferentes tiempos de reacción: 0h, 1h y 24h.
 - b). Acido clorhídrico concentrado a reflujo con una temperatura de 90°C por 1h, 1.5h y 3h.
 - c). Cloruro de sodio cuyas concentraciones finales fueron del 7.5% y 4.5%, a temperatura ambiente por 1h.
 - d). Hidróxido de sodio 0.8 M, a temperatura ambiente por 1h.
- En algunos experimentos se utilizó $3 \mu\text{g}$ de $\text{NH}_4^{99}\text{TcO}_4^-$ como portador.

Las muestras fueron analizadas mediante electroforesis y cromatografía en papel descritas anteriormente.

III.4. MEDICION DE LAS RADIATIVIDADES Y CALCULOS.

Las radiactividades relativas de las especies químicas del $^{99\text{m}}\text{Tc}$ presentes en las fracciones de la tira de papel de la electroforesis, se midieron con un detector de Ge-Li acoplado a un multicanal o con

un detector de NaI (TI).

La radiactividad del ^{99m}Tc en cada fracción se determinó por la integración de su fotopico de 140 KeV, y la radiactividad de cada especie química presente se expresó como una fracción de la radiactividad total de ^{99m}Tc en cada experimento.

Estas mediciones fueron corregidas por decaimiento y crecimiento del ^{99}Tc cuando el ^{99}Mo estaba presente en la muestra analizada. La presencia del ^{99}Mo se determinó mediante un segundo conteo de las muestras separadas, después de un tiempo de 24 horas o más; de esta manera se puede observar la formación de tecnecio en las fracciones donde el molibdeno está presente.

Las fracciones de la tira de papel se midieron rápidamente después de la separación electroforética, determinándose así una radiactividad (a_1), y una vez más después de un período de crecimiento del ^{99m}Tc a partir del ^{99}Mo , obteniéndose (a_2); el intervalo de tiempo entre la separación de las especies químicas durante el análisis y la medición de (a_1) se indica como (t_1) y de (a_2) como (t_2), los cuales se encuentran expresados en las ecuaciones III.1 y III.2.

$$a_1 = A_1 e^{-\lambda_2 t_1} + A_2 (e^{-\lambda_1 t_1} - e^{-\lambda_2 t_1}) \quad (\text{III.1})$$

$$a_2 = A_1 e^{-\lambda_2 t_2} + A_2 (e^{-\lambda_1 t_2} - e^{-\lambda_2 t_2}) \quad (\text{III.2})$$

Donde:

λ_1 y λ_2 son las constantes de decaimiento del ^{99}Mo y del ^{99m}Tc respectivamente.

A_1 = Actividad de las especies químicas del ^{99m}Tc al final de la electroforesis, $t=t_1$

A_2 = Actividad del ^{99m}Tc generado a partir del ^{99}Mo , entre t_1 y t_2 .

Así A_1 se puede calcular partiendo de las ecuaciones (III.1) y (III.2), de la siguiente manera:

$$A_1 = \frac{\begin{vmatrix} a_1 & (e^{-\lambda_1 t_1} - e^{-\lambda_2 t_1}) \\ a_2 & (e^{-\lambda_1 t_2} - e^{-\lambda_2 t_2}) \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} e^{-\lambda_2 t_1} & (e^{-\lambda_1 t_1} - e^{-\lambda_2 t_1}) \\ e^{-\lambda_2 t_2} & (e^{-\lambda_1 t_2} - e^{-\lambda_2 t_2}) \end{vmatrix}} \quad (\text{III.3})$$

$$A_1 = \frac{a_1 (e^{-\lambda_1 t_2} - e^{-\lambda_2 t_2}) - a_2 (e^{-\lambda_1 t_1} - e^{-\lambda_2 t_1})}{e^{-\lambda_2 t_1} (e^{-\lambda_1 t_2} - e^{-\lambda_2 t_2}) - e^{-\lambda_2 t_2} (e^{-\lambda_1 t_1} - e^{-\lambda_2 t_1})} \quad (\text{III.4})$$

CAPITULO IV

RESULTADOS

CAPITULO IV.

RESULTADOS.

IV.1. Efectos del decaimiento radiactivo en los cristales de molibdato de amonio y trióxido de molibdeno.

Los efectos del decaimiento radiactivo en los cristales de molibdato de amonio y trióxido de molibdeno, se determinaron por el análisis de las muestras inmediatamente después de su disolución. Para separar las especies químicas tanto del tecnecio como del molibdeno, formadas en la transformación nuclear, se usaron dos electrolitos en la técnica de electroforesis de alto voltaje: el HCl 0.12M y el $(\text{NH}_4)_2 \text{CO}_3$ 0.15M.

En los experimentos preliminares se encontró que, el electrolito de HCl permitía separar claramente los iones pertecnetato de las especies del tecnecio que permanecen en el punto de aplicación; la figura IV.1 muestra que el molibdeno queda también en el punto de aplicación y no interfiere con el ion pertecnetato. Por otro lado, la figura IV.2. muestra que el electrolito de $(\text{NH}_4)_2 \text{CO}_3$ mueve el ion molibdato translapándolo con el ion pertecnetato, el cual no se puede distinguir con claridad; es por esto que la retención, medida como la fracción del $^{99\text{m}}\text{Tc}$ en forma de pertecnetato, se determinó con la información de las electroforesis con electrolito de HCl 0.12 M.

Seis muestras disueltas en NaOH a un pH 9 dieron una retención de $13.9 \pm 0.9\%$; en otras seis muestras disueltas en NaCl al 0.9%, el valor de la retención fue de $12.4 \pm 0.8\%$; finalmente cinco muestras disueltas en HCl

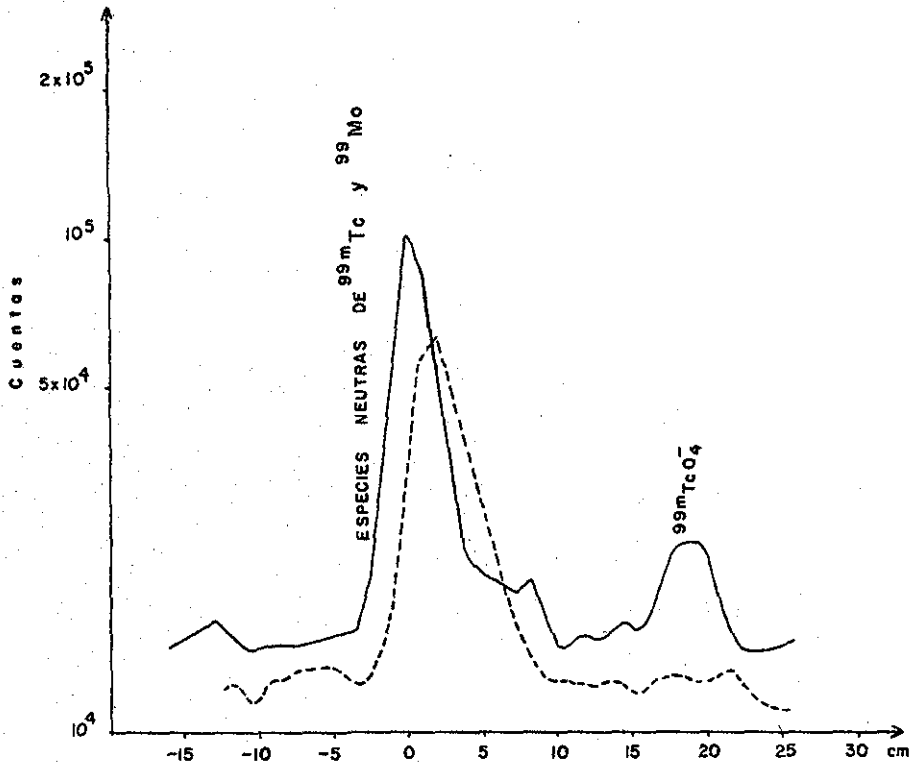


Figura IV.1. Muestra de $(\text{NH}_4)_2 \text{MoO}_4$ (^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$) sólido disuelta en NaOH a un $\text{pH}=9$, analizada mediante electroforesis con un electrolito de HCl 0.12M . Las fracciones de la tira de papel de la electroforesis se contaron (—) una hora y (----) 72 horas después de la electroforesis.

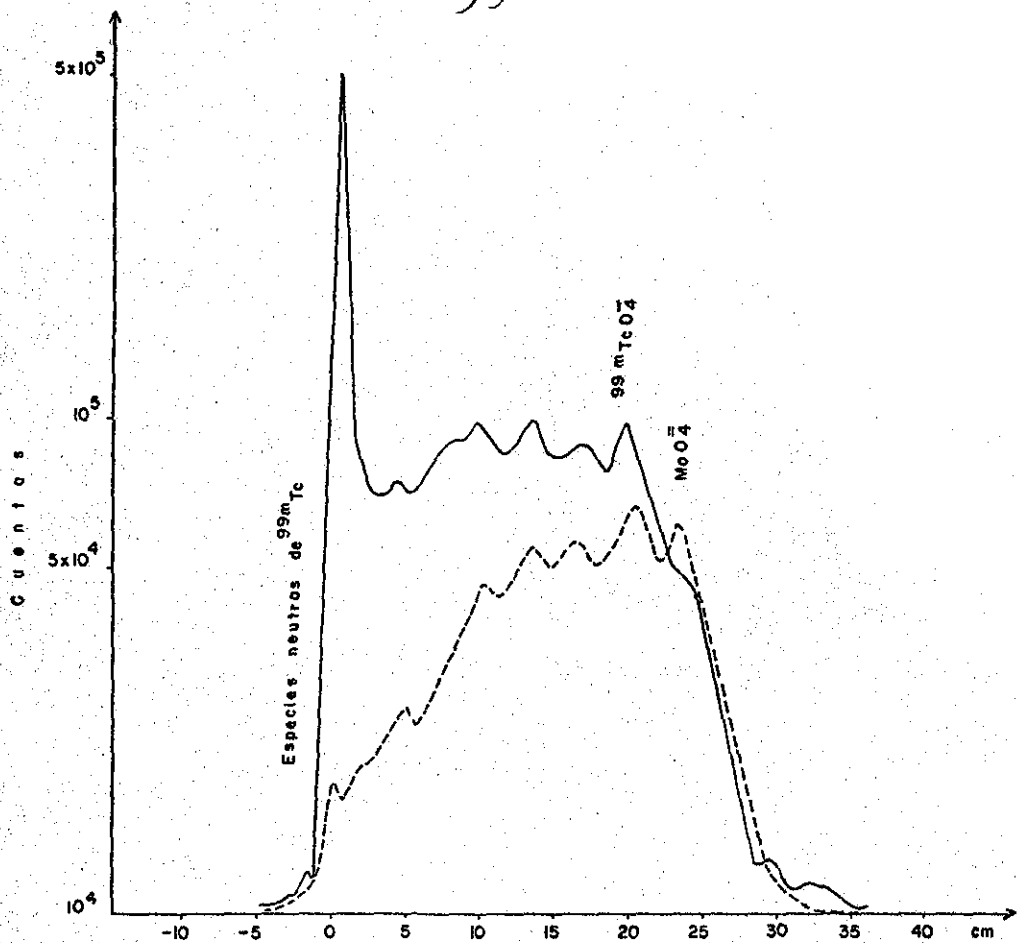


Figura IX.2. Muestra de MoO_3 (^{99}Mo - ^{99m}Tc) en una solución de NaOH al 1% durante 24 horas, analizada mediante electroforesis con un electrolito de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 0.15M. Las fracciones de la tira de papel de la electroforesis se contaron (—) una hora y (----) 72 horas después de la electroforesis.

0.12 M dieron una retención de $20.4 \pm 7.5\%$. El resto del ^{99m}Tc se encontró principalmente en el punto de aplicación en la tira de papel que se utilizó en la electroforesis; estas especies provienen probablemente de estados de valencia menores a la del tecnecio heptavalente (VII). Los análisis de molibdato de amonio en HCl 2 M y NaCl 20% dieron una serie de especies químicas diferentes del $^{99m}\text{TcO}_4^-$ y no se pudieron separar adecuadamente en la tira de papel de la electroforesis. Aparentemente las especies formadas por el decaimiento radiactivo, en el molibdato de amonio sólido, reaccionan inmediatamente con las soluciones concentradas de HCl y NaCl.

Los cristales de MoO_3 disueltos en NaOH al 1% dieron resultados similares a los obtenidos con el $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ y se obtuvo una retención de $13.0\% \pm 2.4\%$ en cinco muestras analizadas. En la figura IV.3 se observa que el resto del ^{99m}Tc se encuentra también en el origen.

IV.2. Efectos del decaimiento radiactivo en las soluciones de molibdato de amonio y trióxido de molibdeno.

Los efectos del decaimiento radiactivo en las soluciones de molibdato de amonio y de trióxido de molibdeno se determinaron por el análisis de las muestras después de dejar reposar las soluciones por 40 horas o más. La figura IV.4. muestra una gráfica de la electroforesis de una muestra de $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ en solución de NaOH a un pH 9 .

Los resultados muestran que en las soluciones de molibdato de amonio y de trióxido de molibdeno cerca del equilibrio radiactivo, el decaimiento radiactivo produce una retención más alta que en el estado sólido. Cinco muestras de molibdato de amonio en soluciones de NaOH a un pH 9 dieron una retención de $81.1\% \pm 0.9\%$ y otras cinco muestras disueltas en NaCl 0.9%

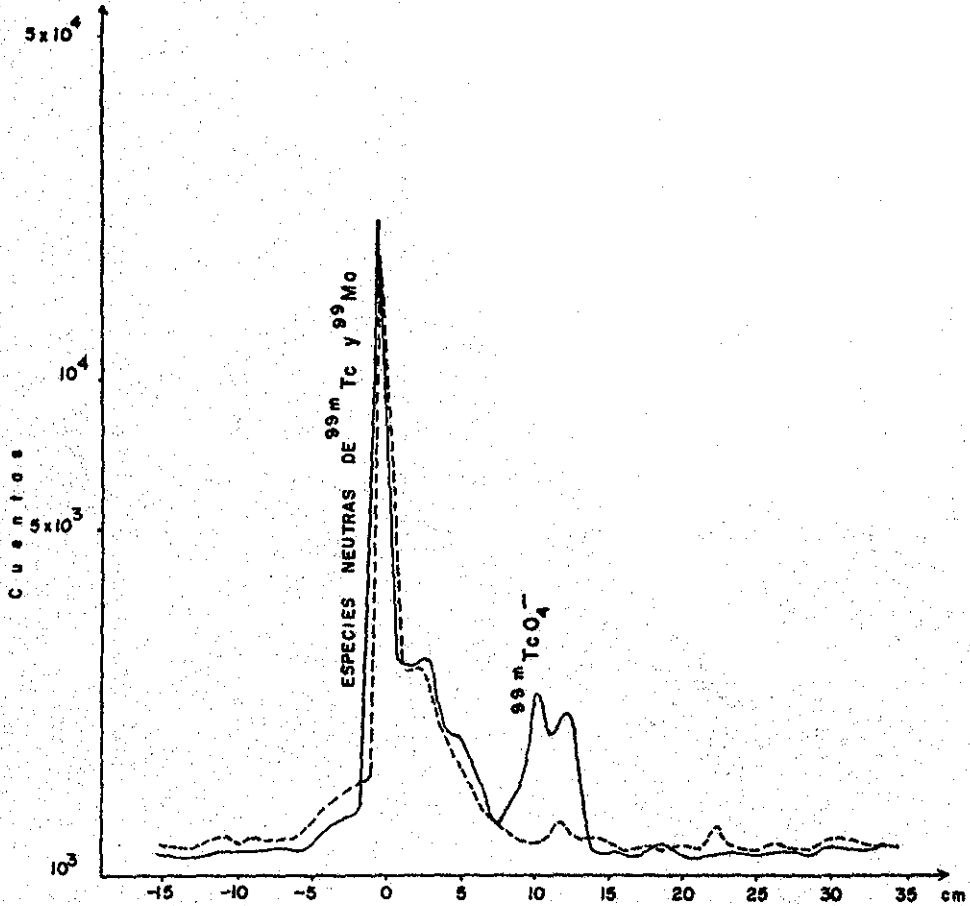


Figura IV. 3. Electroforesis de MoO_3 (^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$) sólido disuelto en NaOH al 1%. Las fracciones de la tira de papel de la electroforesis se contaron (—) una hora y (---) 45 horas después de la electroforesis. Se utilizó un electrolito de HCl 0.12 M.

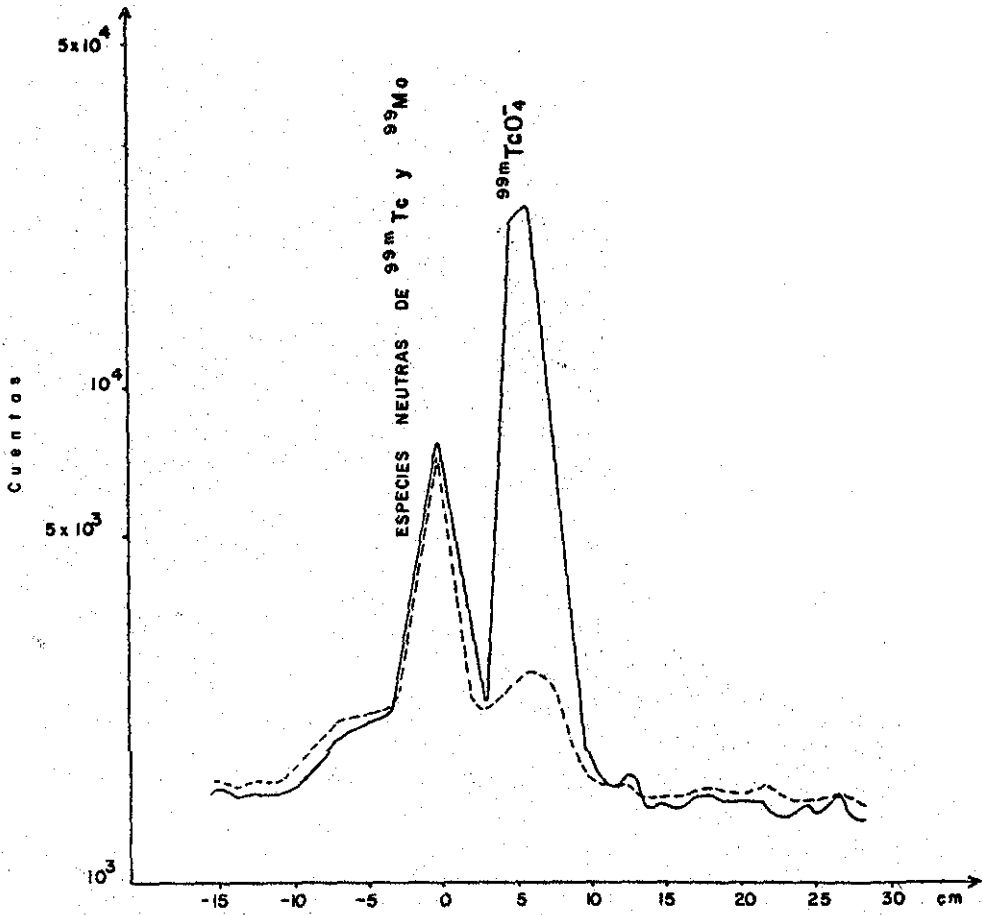


Figura IV. 4. Electroforesis de $(\text{NH}_4)_2 \text{MoO}_4$ en solución de NaOH a $\text{pH}=9$. Las fracciones de la tira de papel de la electroforesis se contaron (—) una hora y (---) 45 horas después de la electroforesis. Se utilizó un electrolito de HCl 0.12M.

dieron una retención de $69.7 \pm 0.9\%$; en ambos casos el resto del ^{99m}Tc se encontró principalmente en el punto de aplicación.

Las muestras de molibdeno disueltas en H_2SO_4 2 M dieron una distribución muy variada de especies de ^{99m}Tc en la tira de papel de la electroforesis y no fue posible identificarlas.

Cinco muestras de trióxido de molibdeno cerca del equilibrio radiactivo, en solución de NaOH al 1% guardadas por 40 horas o más, dieron un valor de retención de 89%.

IV.3. Especies de tecnecio formadas en soluciones de $\text{Na}^{99m}\text{TcO}_4$.

a). Especies químicas del ^{99m}Tc , eluido de generadores de Mo-Tc.

La solución del ^{99m}Tc , con una actividad de 50 mCi, eluida con NaCl 0.9% de un generador comercial y sin agregarle portador, fue analizada inmediatamente después de la elución por cromatografía en papel y mediante electroforesis de alto voltaje, figuras IV.5. (a.b.c.). El mismo generador se extrajo una vez más después de una semana y la solución fue analizada inmediatamente después de la elución y después de almacenarla durante 24 horas en la solución de NaCl 0.9%. La figura IV.6. corresponde a la gráfica de una muestra de tecnecio eluido de un generador comercial de Mo-Tc. La tabla IV.1 muestra los resultados obtenidos de los análisis. La identificación de las especies químicas de tecnecio se hizo preparando compuestos conocidos de tecnecio y analizados bajo las mismas condiciones. (31-40)

b). Reacciones de $\text{Na}^{99m}\text{TcO}_4$ con HCl concentrado.

La solución de $\text{Na}^{99m}\text{TcO}_4$ eluida con NaCl 0.9% de un generador de Mo-Tc, se calentó a reflujo junto con 1 ug de $(\text{NH}_4)_2^{99}\text{TcO}_4$ empleado como

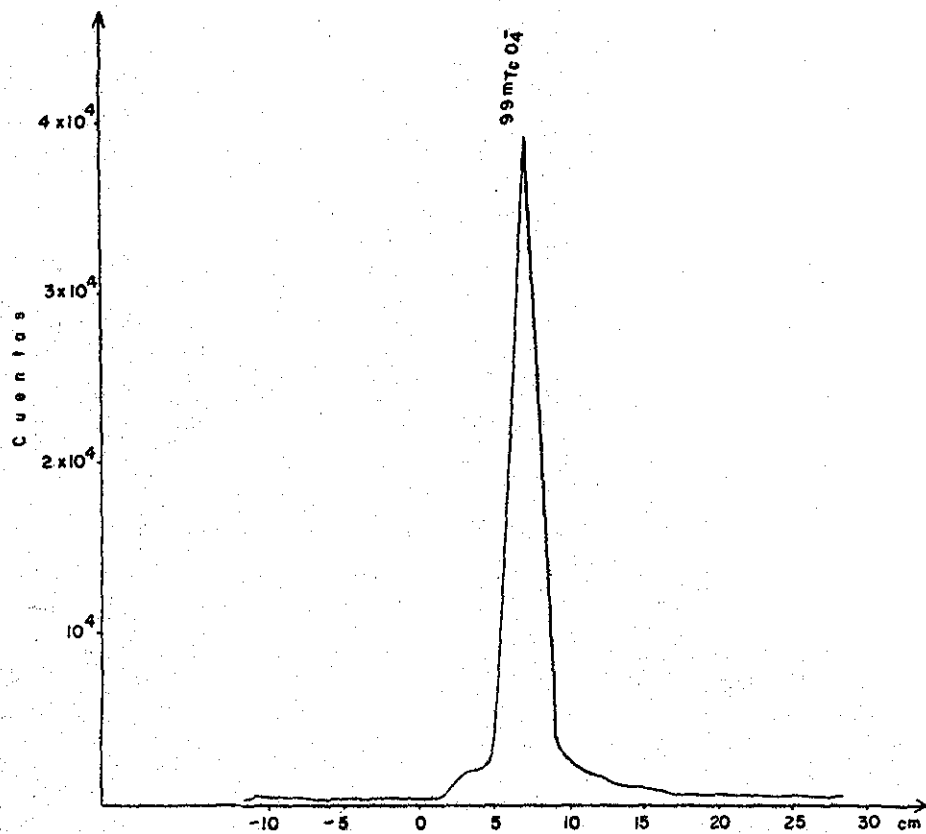


Figura IV. 5 .a. Muestra de tecnecio sin portador agregado, eluida de un generador comercial de Mo-Tc, analizada inmediatamente por electroforesis con un electrolito de HCl 0.12 M.

61

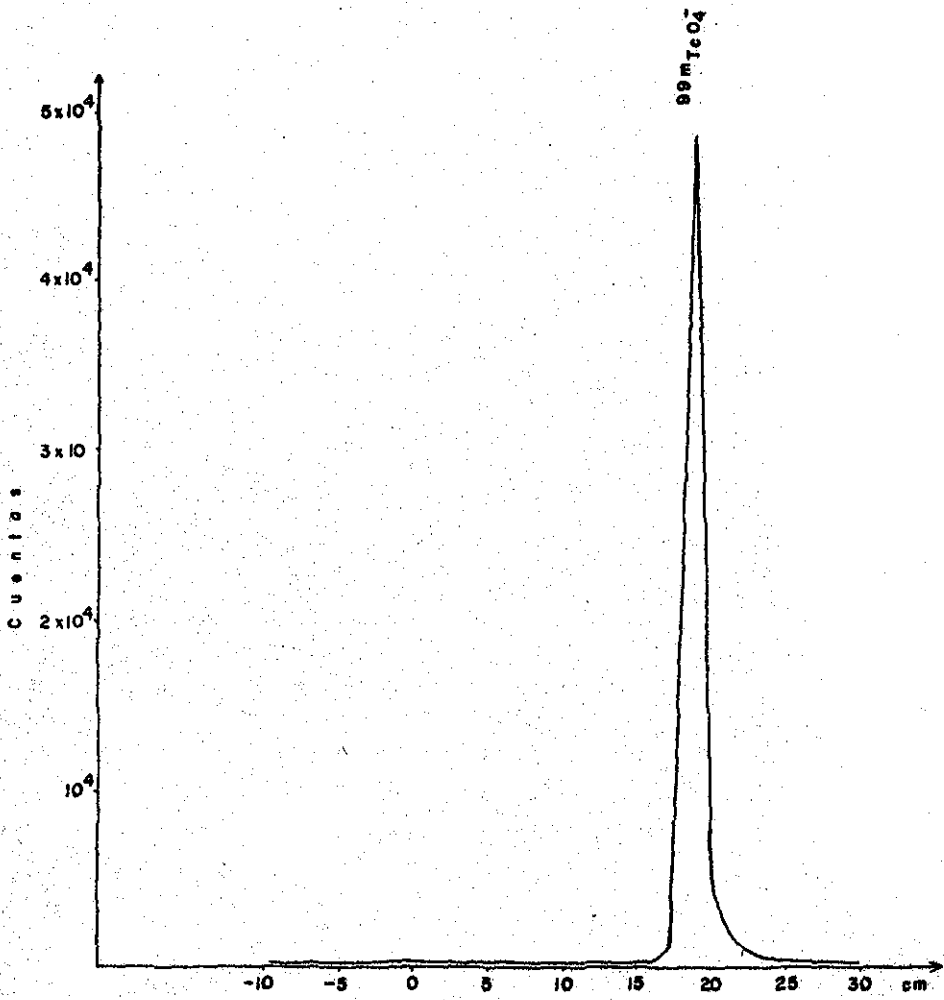


Figura IV.5.b. Muestra de tecnecio sin portador agregado, eluida de un generador comercial de Mo-Tc, analizada inmediatamente por electroforesis con un electrolito de $(\text{NH}_4)_2 \text{CO}_3$.

62

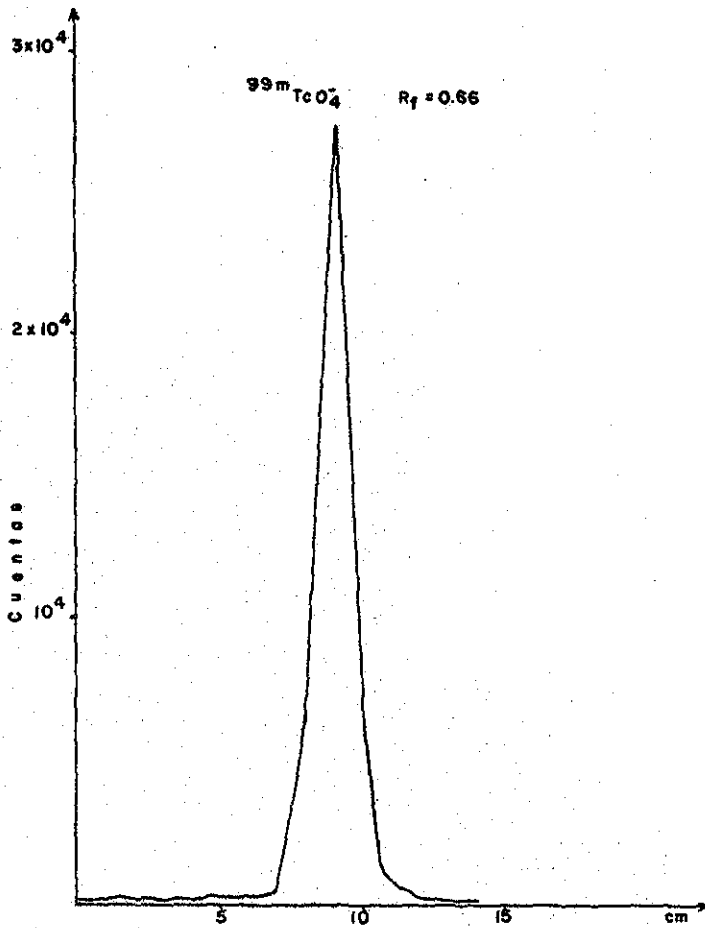


Figura IV. 5. c. Muestra de tecnecio sin portador agregado eluida de un generador comercial de Mo-Tc, analizada inmediatamente por cromatografía en papel utilizando como solvente metanol al 75%.

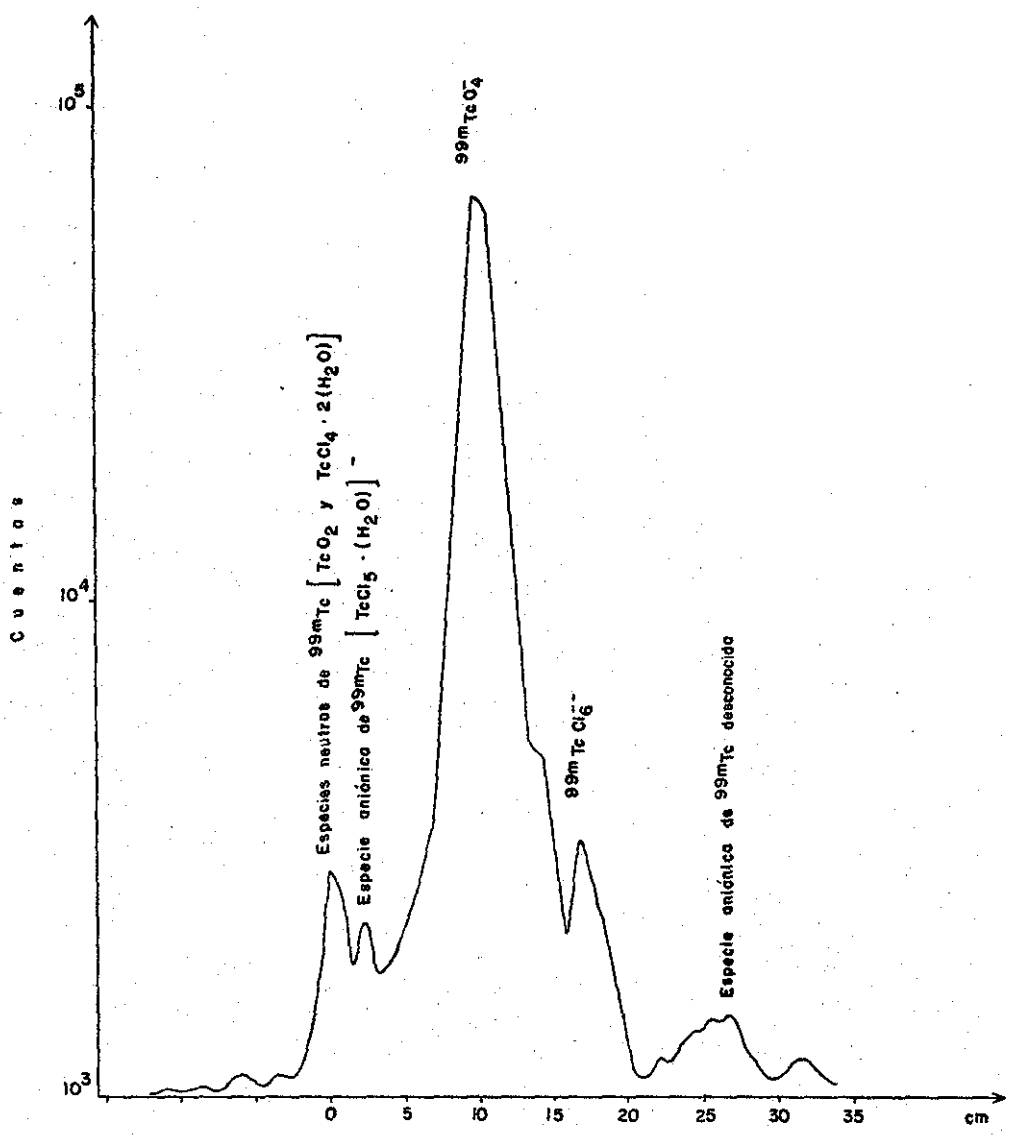


Figura IV.6. Electroforesis con electrolito de HCl 0.12M de una muestra de tecnecio, sin portador agregado, eluida de un generador comercial de Mo-Tc, analizada 24 horas después de su elución.

portador en HCl concentrado a 90 °C. Se estudió la velocidad de reducción del $^{99m}\text{TcO}_4^-$ por medio del análisis de la solución después de media hora, una hora y media y tres horas de calentamiento.

El cuadro IV.II. muestra los resultados obtenidos.

c) . Reacciones del $\text{Na}^{99m}\text{TcO}_4$ con soluciones de NaCl y NaOH

Una muestra muy activa del ^{99m}Tc sin portador agregado, eluido con NaCl al 0.9% de un generador comercial de Mo-Tc, fue analizada inmediatamente después de la elución. Se tomaron alícuotas de esta solución, y a cada una se le dió alguno de los tratamientos siguientes a temperatura ambiente.

- 1). Se dejó durante una hora en una solución de NaCl al 7.5%
- 2). Se dejó durante una hora en una solución de NaCl al 4.5%
- 3). Se dejó durante una hora en solución de NaOH 0.8M

A cada muestra tratada se le hizo electroforesis de alto voltaje en HCl 0.12M, el cuadro IV.III muestra los resultados obtenidos.

TABLA IV.1

Na $^{99m}\text{TcO}_4$ DE UN GENERADOR COMERCIAL.	CATIONICA (Tc $\text{Cl}_{3.3}\text{H}_2\text{O}$) ⁺ %	NEUTRAS TcO ₂ ; Tc $\text{Cl}_{4.2}\text{H}_2\text{O}$ %	ANIONICAS			
			(Tc $\text{Cl}_{5.0}\text{H}_2\text{O}$) ⁻ %	TcO ₄ ⁻ %	Tc $\text{Cl}_{6.0}$ %	DESCONOCIDA %
i/ Analizado inmediatamente después de la elución.	0.1	0.2	4.2	95.0	0.4	0.1
ii/ Eluido una semana después de i/ y anali- zado inmediatamente.	0.3	0.4	0.2	98.6	0.4	0.1
iii/ Análisis de ii/ después de 24 horas.	0.1	0.3	0.1	98.9	0.5	0.1

POSIBLES ESPECIES QUIMICAS DEL ^{99m}Tc SEPARADAS MEDIANTE ELECTROFORESIS DE
ALTO VOLTAJE EN HCl 0.12 M

TABLA IV. II

Na ^{99m} TcO ₄ DE UN GENERADOR COMERCIAL	CATIONICA (TcCl ₃ ·3H ₂ O) ⁺ %	NEUTRAS TcO ₂ ; TcCl ₄ ·2H ₂ O %	ANIONICAS			
			(TcCl ₅ ·H ₂ O) ⁻ %	TcO ₄ ⁻ %	TcCl ₆ ⁻ %	DESCONOCIDA %
Analizado inmediatamente después de la elución.	3.7	0.4	---	94.7	0.1	1.0
En HCl conc. a 90°C Durante media hora.	1.6	68.1	15.2	14.9	0.1	0.1
En HCl conc. a 90°C durante una hora y media.	0.2	65.0	19.9	14.8	0.2	0.1
En HCl conc. a 90°C durante tres horas.	0.3	45.7	21.9	29.1	3.1	0.1

REACCION DE Na^{99m}TcO₄ CON 1 ug DE PORTADOR AGREGADO DE (NH₄)⁹⁹TcO₄ CON HCl
CONCENTRADO A 90°C EN FUNCION DEL TIEMPO DE REFLUJO.

TABLA IV. III

Na ^{99m} TcO ₄ DE UN GENERADOR COMERCIAL.	CATIONICA (TcCl ₃ ·3H ₂ O) ⁺ %	NEUTRAS TcO ₂ ; TcCl ₄ ·H ₂ O %	ANIONICAS			
			(TcCl ₅ ·H ₂ O) ⁻ %	TcO ₄ ⁻ %	TcCl ₆ ⁻ %	DESCONOCIDA %
Analizado inmediatamente después de la elución.	0.3	0.4	0.2	98.6	0.4	0.1
En NaCl al 7.5%	2.2	16.5	41.2	25.7	3.3	11.1
En NaCl al 4.5%	0.1	2.0	0.1	90.0	2.3	5.7
En NaOH a 0.8 M	—	2.2	—	97.8	—	—

REACCION DE Na ^{99m}TcO₄ SIN PORTADOR AGREGADO CON SOLUCIONES DE NaCl y NaOH.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPITULO V

DISCUSION DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPITULO V

DISCUSION DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

En el presente trabajo se demuestra que el decaimiento de ^{99}Mo , en los cristales de molibdato de amonio y de trióxido de molibdeno, produce un cambio químico considerable en el $^{99\text{m}}\text{Tc}$, a pesar de que en ocasiones se ha observado lo contrario. (42)

Los experimentos realizados nos muestran que la retención, medida como la fracción del $^{99\text{m}}\text{Tc}$ en forma de pertecnetato, es realmente pequeña. Los resultados obtenidos para ambos sólidos, el molibdato de amonio y el trióxido de molibdeno, son similares dentro de los límites del error experimental. El efecto del decaimiento del ^{99}Mo , conduce a la formación de especies reducidas de tecnecio y aproximadamente 13% del $^{99\text{m}}\text{Tc}$ se encuentra en forma de pertecnetato. (figuras IV.1 y IV.2). Sin embargo, en las soluciones de estos compuestos, no se llega a observar este cambio tan drástico, ya que la retención varía de 69 a 89%, dependiendo del medio en el que están disueltos los compuestos del molibdeno. Este efecto no es muy común ya que, por lo general, las transformaciones nucleares conducen a retenciones menores en las soluciones que en los sólidos respectivos. Posiblemente, los fragmentos formados por el decaimiento del ^{99}Mo se estabilizan en el estado sólido, para dar posteriormente compuestos de valencia menor a la heptavalente, pero estos mismos fragmentos al ser formados en solución, antes de estabilizarse reaccionan inmediatamente con el solvente para regenerar el ión pertecnetato. La información que proporciona la figura IV.1 nos muestra que al analizar las especies químicas del $^{99\text{m}}\text{Tc}$ en el molibdato de amonio, por la técnica de electroforesis con el electrolito de HCl; una parte considerable

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

del ^{99m}Tc permanece en el punto de aplicación en la tira de papel de la electroforesis junto con el Mo. Esto hace suponer que el ^{99m}Tc ha sufrido un cambio químico y que está en una de las dos formas químicas siguientes: en la forma de una especie neutra, ya que no se desplaza durante la electroforesis o en una forma asociada con las especies químicas y que se desplaza junto con éstas en la electroforesis.

Para distinguir a cual de estas dos formas químicas corresponde el ^{99m}Tc que se encuentra en el punto de aplicación, se analizaron las muestras con otro electrolito capaz de desplazar los compuestos de Mo. Las figuras IV.2 y IV.5b muestran que el electrolito de $(\text{NH}_4)_2 \text{CO}_3$ 0.15M desplaza el Mo y el $^{99m}\text{TcO}_4^-$ a lo largo de la tira de papel. En la figura IV.2 se puede observar que parte del ^{99m}Tc sigue apareciendo en el punto de aplicación, lo que indica que tal vez esta fracción del ^{99m}Tc se desplaza junto con el Mo; esta fracción, probablemente, forma un heteroanion con el molibdeno a semejanza de los fosfomolibdatos.

En cuanto a las especies de ^{99m}Tc formadas en las soluciones de $\text{Na}^{99m}\text{TcO}_4$, se hicieron tres series de experimentos utilizando en todos ellos la técnica analítica de electroforesis con electrolito de HCl 0.12M. En la primera serie, se analizaron los eluatos obtenidos de los generadores de Mo-Tc. Los resultados se muestran en el cuadro IV.1 y partes de los cuadros IV.II y IV.III. Los análisis del ^{99m}Tc no solo de diferentes generadores, sino también de diferentes eluciones de un mismo generador, dieron resultados diferentes. En general, más del 94% del ^{99m}Tc se encuentra en forma de ión TcO_4^- , el resto se encuentra formado por especies catiónicas, neutras y aniónicas.

Se observó que, para generadores de mayor radiactividad, la fracción del ión TcO_4^- es siempre menor que la obtenida para generadores menos radiactivos.

La presencia de especies químicas neutras, catiónicas y otras especies aniónicas se debe, probablemente, a los efectos de la radiación β^- o a la autoirradiación

Y.

En la segunda serie de experimentos, el $\text{Na}^{99\text{m}}\text{TcO}_4$, eluido con NaCl 0.9% de un generador comercial de Mo-Tc, se hizo reaccionar con HCl concentrado a 90°C y a reflujó durante media hora, una hora y media y finalmente tres horas. El análisis muestra que al calentar la solución en HCl concentrado, aumentan las especies neutras del Tc, observándose una notable disminución de la fracción de $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$. La radiactividad del $^{99\text{m}}\text{Tc}$ está presente principalmente en las especies neutras, en menor proporción en la especie aniónica de carga unitaria y finalmente se empieza a formar la especie aniónica divalente. Las moléculas de pertechnetato de sodio en solución concentrada de HCl a 90°C, se transforman primero en uno o mas compuestos neutros, probablemente, TcO_2 y $\text{TcCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; siendo estos menos estables, se transforman a su vez, durante períodos más largos de calentamiento en la especie aniónica de carga unitaria, probablemente $(\text{TcCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O})^-$. La especie aniónica de carga-2, $\text{TcCl}_6^{=}$ empieza a formarse después de tres horas de calentamiento. (31-41)

En la tercera serie de experimentos, el $\text{Na}^{99\text{m}}\text{TcO}_4$ eluido con NaCl 0.9% de un generador de Mo-Tc, se puso en contacto por una hora y a temperatura ambiente, con NaOH 0.8M y NaCl 7.5% y 4.5%. Los resultados de los análisis de estas soluciones contenidos en la tabla IV.III, muestran que la solución de NaOH no afectó marcadamente al $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ eluido del generador; sin embargo, la solución de NaCl al 4.5% muestra un cambio importante; junto con una disminución notoria del ion $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ aumentan las concentraciones de las especies neutras y de la especie aniónica de carga-2, probablemente $\text{TcCl}_6^{=}$, pero es de hacerse notar que se observó una especie aniónica no identificada, la cual se desplazó con más rapidez

que las anteriores en la tira de papel que se utilizó en la electroforesis y que se forma en una cantidad considerable de 5.7%.

En la solución de NaCl al 7.5% la disminución del ión $^{99m}\text{TcO}_4^-$ es importante, observándose al mismo tiempo que aumentan considerablemente las otras especies, principalmente las especies aniónicas de carga unitaria y la especie aniónica desconocida, la cual se forma con una abundancia realmente notable, de un 11%. Es probable que esta especie se produzca por el efecto de la radiación en el medio, ya que en la radiólisis de una solución acuosa se produce la especie reductora e^-_{ac} (H^\cdot) de acuerdo con la siguiente reacción:

$$\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{OH}^\cdot + e^-_{ac} \text{ (H}^\cdot\text{) reductor capaz de provocar la reducción del ion } ^{99m}\text{TcO}_4^- \text{ y dar lugar a la formación de otras especies químicas del tecnecio diferentes. (43)}$$

Con respecto al generador de Mo-Tc, se encontró en los eluatos otras especies químicas de tecnecio diferentes al $^{99m}\text{TcO}_4^-$, que contaminan el pertecnetato de sodio, figura IV.6., ésto a pesar de que teóricamente las especies reducidas se fijan en la columna del generador (27,28,43). Lo anterior indica que en la columna se forma una cantidad considerable de especies reducidas de ^{99m}Tc . La Farmacopea de los Estados Unidos establece que el porcentaje de tecnecio en forma de $^{99m}\text{TcO}_4^-$ en los generadores de Mo-Tc no deben ser menor al 95% (44).

El presente trabajo justifica el por que en las eluciones de los generadores de Mo-Tc los porcentajes de Na $^{99m}\text{TcO}_4^-$ no son del 100%.

BIBLIOGRAFIA

1. Arteaga de Murphy, C., El Tecnecio, Monografía, bajo el patrocinio de la Sociedad Mexicana de Medicina Nuclear, (1977)
2. Delgado Salazar, B., Estudio para modificar el sistema de elución de un Generador de ^{99m}Tc , Tesis Profesional U.A.E.M., (1979).
3. Radioisotope Production and Quality Control, Technical Reports. Series No. 128, International Atomic Energy Agency, Vienna, (1971).
4. Kaplan, Irving., Nuclear Physics, Addison-Wesley Publishing Company, 2nd Edition, p. 340-381, (1964).
5. Rhodes, B.A., Quality Control in Nuclear Medicine, the C.V. Mosby Company, p. 183, Saint Louis (1977).
6. Rhodes, B.A. Croft, B.Y., Basics of Radiopharmacy, the C.V. Mosby Company, Saint Louis (1978).
7. Constant, R., Fallais, C., Charlier, R., Bieblez, P., Le Generateur ^{99m}Tc , Controle de Pureté et Controle de Production, IAEA-SM-171/2, (1973).
8. Alvarez, J., Cortés, F., Pérez, T., Rapid Estimation of Technetium in $^{99}\text{Mo}-^{99m}\text{Tc}$ Generators, Journal of Radioanalytical Chemistry, Vol-52, No.2, (1979).
9. Tubis, M., Wolf, W., Radiopharmacy, John Wiley & Sons. Cap. 11, p-255, 506, New York (1976).

10. Cecil, J., Lyons, D., Technetium-99m Generators, United States Patent Office 3,827,986, Aug. 6, (1974).
11. Boyd, R.E., Recent Developments in Generators of ^{99m}Tc , (IAEA-SM-171/94), International Atomic Energy Agency, Vienna (1973).
12. Vesely, P., Cifka, J., Radiopharmaceutical from Generator-Produced Radionuclide, p. 71, (Proc. Panel Vienna 1970) IAEA, Vienna (1970).
13. Cotton, F., Wilkinson, G., Química Inorgánica Avanzada, 2nd. Ep. Limusa, (1978).
14. Rimshaw, S.J., and Malling, G.F., Anal. Chem., Vol. 33, p. 751, (1961).
15. Anders, E., The Radiochemistry of Technetium, Washington, D.C., National Research Council, Committee on Nuclear Science, 1960, Ann. Rev. Nucl. Sci., 9, 203, (1959).
16. Spitsyn, V.I., Kuzina, A.F., and Oblova, A.A., Present State of the Chemistry of Technetium, Russian Chemical Reviews, 46 (11), (1977).
17. Kotegov, K.V., Pavlov, O.N., Shedov, V.P., Technetium, Atomizdat Moscow, U.S.S.R., (1965).
18. Rulf, C.L., Pacer, R.A., Hirsch, R.F., Technetium Chemistry, Oxidation States and Species, Journal of Inorganic Nuclear Chemistry, Vol. 29, p. 681-691, (1967).
19. Lederer C.M., Hollander, J.M., Perlman, I., Table of isotopes, Sixth Edition, John Willey & Sons, Inc., New York (1967).

20. Seelman-Eggebert, W., Pfning, G., Munzel, H., Karlsruhe Nuclidkarte, 4 Auflage (1974).
21. Seaborg, G.T. et. al., Table of Isotopes, II Moscow (1956).
22. Dillman, L. T., Von Der Lage, F.C., Radionuclide Decay Schemes and Nuclear Parameters for use in radiation-dose estimation, MIRD Pamphlet No. 10, the Society of Nuclear Medicine, p.60, New York (1975).
23. Stang, L.G., and Richards, P., Nucleonics 22,46 (1964).
24. Steigman, J., Richards, P., Chemistry of Technetium-99m, Seminars in Nuclear Medicine, Vol. 4, No. 3, July (1974).
25. Cifka, J., Vesley, P., Some Factors Influencing the elution of Technetium 99m Generators, Radiochimica Acta, p. 30-35, (1970).
26. Vesley, P., Cifka, J., Some Chemical and Analytical problems connected with Technetium-99m Generators, IEAE, p. 71-82, (1971).
27. Abrashkin, S., Heller-Grossman, L., Shafferman, A., Davis, M. A., ^{99m}Tc Generators-I, International Journal of Applied Radiation and Isotopes, Vol. 29, p. 395, (1978).
28. Heller-Grossman, L., Abrashkin, S., Shafferman, A., Davis, M., and Taube, R.A., ^{99m}Tc Generators II, International Journal of Applied Radiation and Isotopes, Vol. 32, p. 501-506, (1981).
29. Ochoa Perez, J., Dosimetría de la Radiación Gamma del Reactor Nuclear Triga Mark III del Centro Nuclear de México, Tesis Profesional, Universidad

Autónoma de San Luis Potosí, Enero (1980).

30. Iturbe García, J. L., Diseño y Construcción de un equipo de Electroforesis de alto voltaje y su Aplicación en Radioquímica, Tesis Profesional, UAEM. (1977).
31. Shukla, S.K., Ion Exchange Paper Chromatography of Tc (IV), Tc (V) and Tc (VII) in Hydrochloric acid, Journal of Chromatography, 21, p. 92-97, (1966).
32. Fujinaga, T., Koyama, M., and Kanchiku, Y., Photochemical Reaction of Technetium IV Chlorocomplexes, Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol. 40 No. 12, p, 2970, December (1967).
33. Kanchiku, Y., Separation and Identification of Chlorocomplexes of Technetium IV Formed in Hydrochloric acid Solutions, Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol. 42, No. 10, p. 2831-2835, October (1969).
34. Bratu, C., Bratu, G.H., Galateanu, I., Roman, M., Study of Lower Valence States of Technetium, Journal of Radioanalytical Chemistry, Vol. 26, p. 5-16, (1975).
35. Kawashima, M., Koyama, M., and Fujinaga, T., Aquation of Hexahalogenotechnetium (IV), Journal of Inorganic Nuclear Chemistry, Vol. 28, p. 819-822, (1976).
36. Ianovici, E., Lerch, P., Zahner, G., and Maddock, A.G. Chemical Effects of Isomeric Transition of ^{95m}Tc in Inorganic Tc (IV)-Complexes Radiochimica Acta, Vol. 28, p. 23-27, (1981).
37. Ianovici, E., Lerch, P., Zahner, G., and Maddock, A.G. Chemical Effects of I.T. ^{95m}Tc - ^{95}Tc in some Pertechnetates in Aqueous.

- Solution, *Radiochimica Acta*, Vol. 29, p. 79-82, (1981).
38. Sundrehagen, E., Formation of Reduced ^{99m}Tc By Concentrate Hydrochloric acid and vacuum evaporation, *International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, Vol. 33, p. 89-91 (1982).
39. Ianovici, E., Lerch, P., Proso, Z., Maddock, A.G. Separation of Tc (VII) from Tc (IV) By solvent extraction, *Journal of Radioanalytical Chemistry*, Vol. 46, p. 11-19, (1978).
40. Harbottle, G., Maddock, A.G., Chemical Effects of Nuclear Transformations in Inorganic Systems, p. 301-320, North-Holland Publishing Company, (1979).
41. Maddock, A.G., Comunicación Personal, (1982).
42. Ferradini, C., Carlier, R., Genet, M., and Pucheaut, J., Effets Chimiques Associés à L' emission β^- de ^{99}Mo , *Radiochimica Acta*, (1969).
43. Heller, L., Shafferman, A., Abrashkin, S., the Radiation Chemistry of $^{99m}\text{TcO}_4^-$ in Aqueous Solution, Tel Aviv Research Annual Report IA-1338, p. 137-139, (1976).
44. The United States Pharmacopeia, The United States Convention, Inc., Vol. 19 p. 463, July I (1975).