

CROMATOGRAFÍA DE EXTRACCIÓN

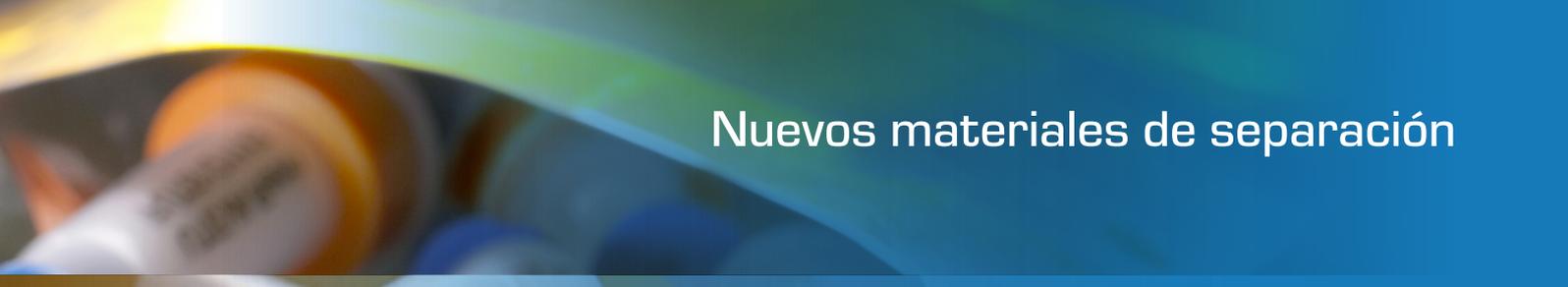
Documentación técnica - **Radiofarmacia**



Resinas de extracción cromatográfica



Resinas de intercambio iónico



Nuevos materiales de separación



Desarrollo de métodos

ÍNDICE

Aplicaciones	3
CLResin	4
CUResin	5
DGASheets	6
ZRResin	7
TK200 Resin	11
TK201 Resin	13
TK221 Resin	15
TK222 Resin	20
TK211/2/3 Resins	24
TBP Resin	27
TK400 Resin	28
TK101 Resin	31
TK102 Resin	32
TK225 Resin	34
Guard Resin	35
TK202 Resin	35
TK-TcScint Resin.....	39
Próximos nuevos productos	41
Referencias	43



APLICACIONES

Radiofarmacia

TrisKem manufactura resinas selectivas para lantánidos (e.g. Lu-177, Tb-161,...), Cu, Zr, Ga, Ac, Ge, Ti, Sc, Tc y muchos otros radionúclidos para fines médicos. Desarrollamos técnicas de separación rápidas y altamente específicas para:

- Separación de radionúclidos de *targets* irradiados
- Control de calidad de radionúclidos para fines médicos
- Purificación post-generador
- Radioprotección y radioanálisis

Monitoreo ambiental y bioensayo

Las resinas de extracción cromatográfica de TrisKem permiten la separación y determinación de radionúclidos (e.g. actínidos y productos de fisión) de muestras de bioensayo y matrices ambientales e.g. muestras de suelo, sedimento, vegetación y agua de mar. Su uso permite una determinación rápida y precisa de radionúclidos en situaciones de emergencia y rutinarias. Además, puede combinarse con métodos adecuados de preparación de muestras para alcanzar límites de detección muy bajos mediante el análisis de muestras de gran volumen.

Desmantelamiento

La alta selectividad de nuestras resinas no solo permite el análisis de emisores standard alfa y beta (actínidos, Sr-89/90, Ni-63, Tc-99,...) de muestras con una matriz difícil tipo cemento o resina gastada, sino también la determinación de radionúclidos de difícil medición (DTM), como **Sn-121m/Sn-126, Zr-93,**...

Estamos constantemente trabajando en el desarrollo de nuevos métodos de acuerdo con tus necesidades. En este momento, estamos trabajando en el desarrollo de métodos para los siguientes radionúclidos: **Se-79, Sb-125, Cs-135, Nb-93m/Nb-94, Ag-108m, Pd-107,**...

Geoquímica y separación de metales

La experiencia de TrisKem en separaciones y su variedad de resinas con diferentes selectividades ofrece una serie de oportunidades para resolver problemas analíticos mediante la preparación de muestras. Con nuestra amplia oferta de productos y nuestra amplia experiencia, TrisKem puede ayudarte a alcanzar límites de detección más bajos con menos incertidumbre. Los problemas que se encuentran se centran con frecuencia en la eliminación de la matriz que interfiere con la medición instrumental. ICP-MS es un ejemplo. Las interferencias isobáricas a menudo deben eliminarse para permitir una determinación precisa de los analitos. La selectividad para el analito de interés es fundamental en estos casos. La cromatografía de extracción ya se utiliza ampliamente en diversas aplicaciones, incluidas **la geocronología, la determinación de la relación isotópica y la procedencia.**



Hay varios métodos de separación disponibles a través de nuestra nueva web: www.triskem.com

CL Resin

La CL Resin se basa en un sistema de extracción selectivo para cationes débiles como paladio, oro y plata y se utiliza principalmente para la separación de cloruro y yoduro, especialmente en el contexto del análisis de Cl-36 y I-129, la separación de isótopos de yodo y la eliminación de yodo radiactivo de efluentes.

La selectividad para los haluros se introduce cargando la resina con Ag^+ , lo que permite una buena selectividad para los aniones, especialmente los haluros, que forman complejos de Ag escasamente solubles o insolubles. Dado que la resina retiene Ag^+ en un amplio rango de valores de pH, también permite cargar cloruro y yoduro en diversas condiciones, desde ligeramente (cloruro) hasta altamente alcalinas (yoduro) o fuertemente ácidas (ambas), idealmente en condiciones reductoras para garantizar su presencia como haluros.

El yodo radiactivo se considera uno de los elementos radiactivos más peligrosos en cuanto a efectos radiológicos en caso de liberación accidental. Por ello, se realizan esfuerzos para capturar el yodo de los efluentes líquidos durante el proceso de producción, antes del almacenamiento de los residuos, para evitar una posible liberación de gases de los residuos líquidos almacenados en una fecha posterior.

Caroline Decamp, del Instituto de Radioelementos (IRE), ha desarrollado un método para la eliminación de yodo radiactivo de soluciones residuales ácidas (1 M HNO_3). El IRE combinó la CL Resin con la XAD-4 Resin y cargó esta mezcla (4 g de XAD-4 y 3 g de CL Resin) en columnas. Estas columnas mixtas se implementaron para eliminar el yodo radiactivo de sus soluciones multicuries del proceso de producción.

Un requisito de la etapa de eliminación era que no debía ralentizar el proceso; por lo tanto, la eliminación de yodo radiactivo se probó utilizando los mismos caudales empleados durante el proceso. Se probaron caudales de hasta 180 mL/min y volúmenes de efluente entre 12 L y 17 L, y se descubrió que en estas condiciones entre el 85 y más del 95 % (el rendimiento de retención medio general para todos los volúmenes de solución fue del $88\% \pm 5\%$ ($N = 14, k = 1$)) del yodo radiactivo presente se retuvo en la columna, lo que redujo la actividad de I-131 de los efluentes en un factor de 10, de 100 GBq/L a aproximadamente 10 GBq/L. Se pudieron eliminar 2000 GBq de I-131 por ciclo de descontaminación y almacenar como residuo sólido.

Mastren et al. utilizó las CL Resins para la separación de Ag-111 de un *target* de torio irradiado con protones.

En una segunda publicación demostraron que la CL Resin podía utilizarse para separar Pa de una matriz de torio.

Además de la eliminación de yodo radiactivo de los efluentes, la CL Resin también se utiliza con fines analíticos. Permite la preconcentración de isótopos de I, por ejemplo, de aguas residuales, antes de realizar espectrometría gamma y, lo que es más importante, la determinación de I-129 y Cl-36, ambos radionúclidos volátiles de larga duración, en muestras ambientales y de desmantelamiento.

En caso de aplicaciones analíticas, después de cargar y aclarar la columna (eliminación de elementos de la matriz e interferentes), el cloruro se puede eluir fácilmente de la resina utilizando una solución de SCN^- diluido mientras el yoduro queda retenido. Más tarde, el yoduro puede eluirse de la resina utilizando una solución moderadamente concentrada de S^{2-} .

Aplicaciones

- Separación y eliminación de radioyodo
- Separación de Ag
- Separación de Pa



CU Resin

La CU Resin se utiliza para la separación de Cu y se basa en un sistema de extracción selectiva de Cu.

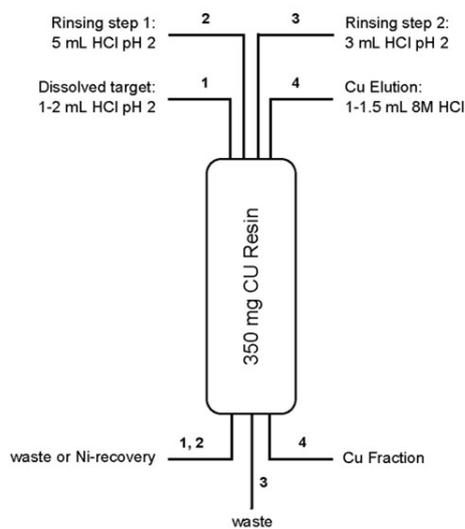
Aquí se presenta el comportamiento de extracción de la CU Resin hacia una serie de elementos con tres ácidos diferentes a distintas concentraciones de ácido.

En general, la resina muestra una alta selectividad por el Cu frente a todos los cationes testados, incluidos el Ni y el Zn. La absorción de Cu es generalmente alta a valores de pH superiores a 2, mientras que se puede eluir fácilmente con ácidos minerales de concentraciones elevadas. En consecuencia, la CU Resin es muy adecuada para el trabajo con *target* líquidos. Por otro lado, para la separación de Cu de *targets* sólidos de Ni, la TK201 Resin es más adecuada.

Además, la resina muestra una alta robustez frente a la interferencia de cantidades elevadas de Zn y Ni, incluso con 1 g de Zn o Ni por g de CU Resin utilizada, el D_w (Cu) sigue siendo superior a 1000.

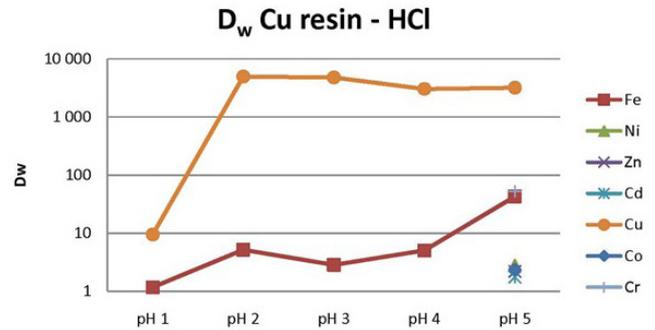
Dirks et al. desarrollaron un método simple y rápido para la separación de Cu de los *targets* irradiados, permitiendo obtener Cu altamente puro en un volumen muy pequeño en menos de 10 minutos.

DeGraffenreid et al. pudieron demostrar que la CU Resin permite separar Cu de *targets* de Zn muy grandes con altos rendimientos y alta pureza. Puede combinarse con la TK201 Resin para convertir la fracción de Cu obtenida de alta concentración de ácido a una concentración de ácido menor.

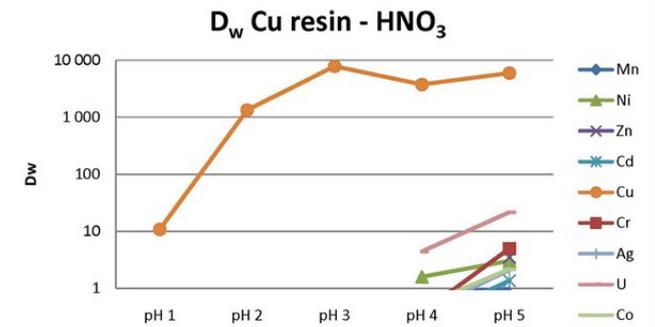


Thieme et al. demostraron que la eliminación de trazas de Cu estable de los *targets* de Ni dará como resultado una mayor actividad específica de los isótopos de Cu producidos a partir de dichos *targets*.

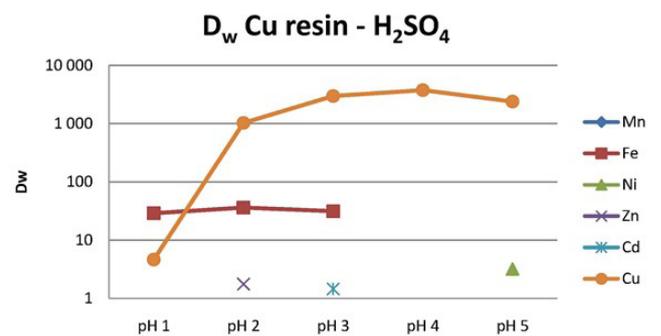
Se pudo demostrar además que el Cu se puede concentrar y separar de otras muestras de matriz más compleja, como agua de mar, muestras biológicas y mineras, con alto rendimiento y alta pureza.



D_w de Cu y elementos seleccionados en CU Resin en HCl a valores variables de pH.

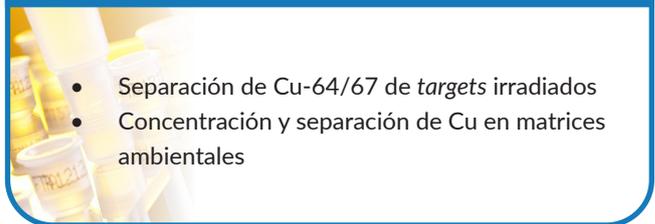


D_w de Cu y elementos seleccionados en CU Resin en HNO₃ a valores variables de pH.



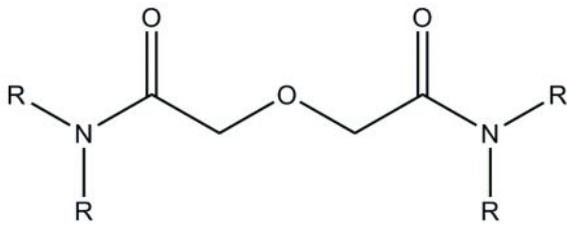
D_w de Cu y elementos seleccionados en CU Resin en H₂SO₄ a valores de pH variables.

Main aplicaciones



- Separación de Cu-64/67 de *targets* irradiados
- Concentración y separación de Cu en matrices ambientales

DGA Sheets

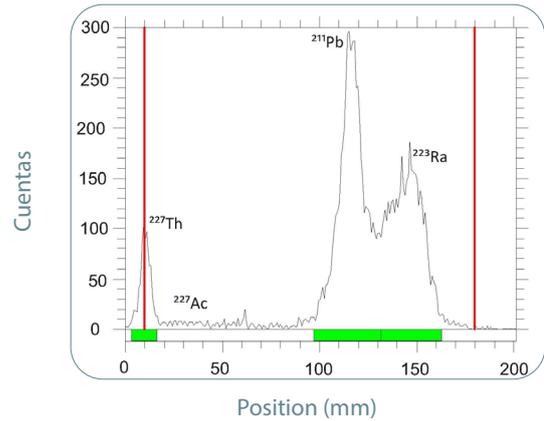


La separación de radionúclidos y la determinación de su pureza nunca ha sido fácil. La separación de isótopos generadores y mezclas de radionúclidos en papel cromatográfico impregnado con DGA, desarrollado en el CVUT, que incluye mezclas como Ac-227/Th- 227/ Ra-223, Sr-90/Y-90, Ge-68/Ga-68, Mo-99/Tc- 99m, Pb-212 y Ac-225/Bi-223, ahora es posible utilizando un solo material de separación, simplemente cambiando la composición de la fase móvil (ácidos minerales diluidos como 1 M HNO₃ o HCl). El papel cromatográfico está impregnado con DGA con una carga variable de compuesto activo (0,1-10%).

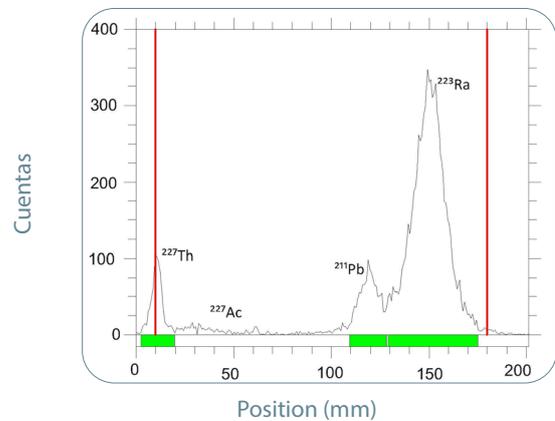
El método es fácil de validar y se pueden utilizar escáneres TLC o, alternativamente, después de cortar el papel, radiómetros comunes para determinar la pureza del radionúclido de un generador eluido o un producto purificado del radionúclido.

Las dimensiones estándar propuestas para las láminas son 5 x 20 cm, 10 x 10 cm o 20 x 20 cm. No obstante, también están disponibles otros formatos y dimensiones personalizadas bajo pedido.

Pronto también disponibles como iTLC en versión de papel.



Radiocromatograma medido inmediatamente después de la separación



Radiocromatograma medido una hora después de la separación



Esquema de una separación cromatográfica de una mezcla de Ac-227 y sus descendientes. El Th-227 permanece en el inicio, el Ac-227 tiene un factor de retención R_f de aproximadamente 0,2, el Pb-212 de aproximadamente 0,7 y el Ra-223 de aproximadamente 0,9.

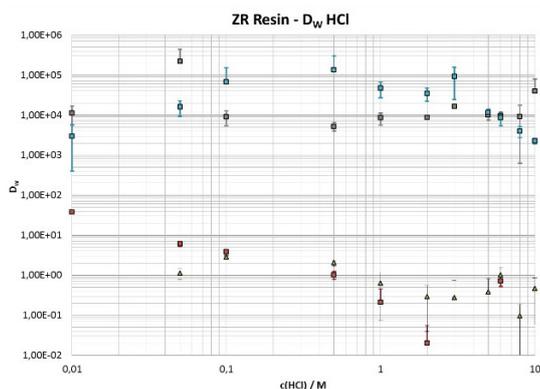


Todos los datos han sido proporcionados por J. Kozempel y M. Vlk, CVUT

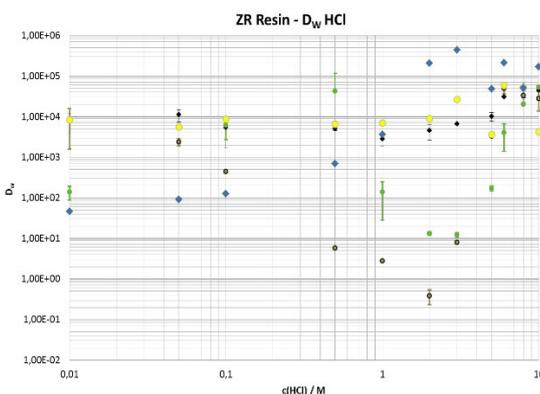
ZR Resin

La ZR Resin se basa en la funcionalidad hidroxamato que se utiliza con frecuencia para la separación de zirconio, especialmente de los materiales *target* de Y, para su uso posterior en aplicaciones radiofarmacéuticas.

Dirks et al. caracterizaron la resina con respecto a su selectividad para elementos seleccionados en HNO_3 , HCl y ácido oxálico; los resultados se resumen en las siguientes figuras.



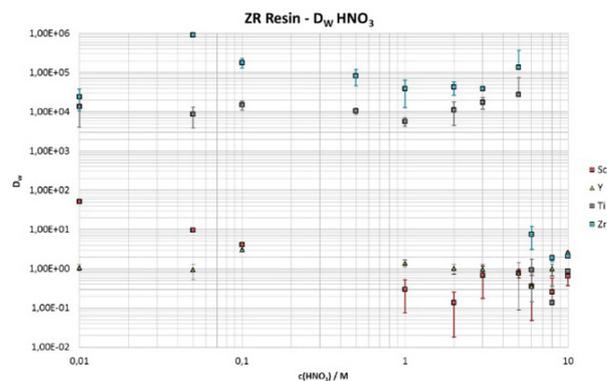
Valores D_w ZR Resin, HCl, varios elementos



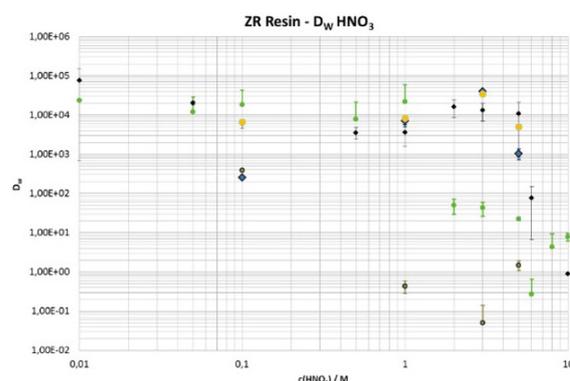
Valores D_w ZR Resin, HCl, varios elementos

La ZR Resin muestra una alta selectividad para Zr, Ti y Nb en un amplio rango de concentraciones de HCl (0,01 M – 10 M), el Fe(III) se retiene fuertemente en concentraciones bajas y elevadas de HCl , la retención es débil en concentraciones de HCl de 1 a 6 M. Como se esperaba, la resina muestra muy poca selectividad por Sc e Y, por lo que parece factible una separación, por ejemplo, de Zr frente a Y y de Ti frente a Sc.

La resina muestra además una selectividad interesante con respecto al Ga y al Ge. El Ga se retiene muy bien a bajas concentraciones de HCl ($\leq 0,1$ M) así como a altas concentraciones (≥ 5 M HCl), mientras que el Zn por ejemplo, no se retiene en absoluto. En concentraciones de HCl intermedias, en particular de 1-2 M HCl , no se retiene. Por otro lado, el Ge se retiene muy bien a concentraciones de HCl $> 0,1$ M. Especialmente a 2 M HCl , la selectividad para el Ge sobre el Ga es muy alta.



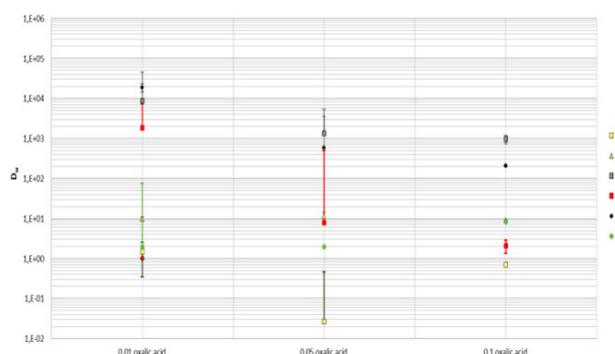
Valores D_w ZR Resin, HNO_3 , varios elementos



Valores D_w ZR Resin, HNO_3 , varios elementos

La resina muestra una selectividad bastante similar en HNO_3 . Zr, Ti y Nb se retienen hasta 5 M HNO_3 , el Fe(III) se retiene hasta 1 M HNO_3 . A concentraciones más altas de HNO_3 , el ácido nítrico comienza a descomponer el extractante, como lo indica el cambio de color de la resina de blanco a marrón; en consecuencia, la resina no muestra ninguna selectividad significativa hacia los cationes probados en estas condiciones. Al igual que en HCl , el Y y el Sc no muestran retención significativa en la ZR Resin en HNO_3 .

Cabe señalar que la ZR Resin también muestra una alta selectividad por Ge sobre Ga (y Ni/Co) en concentraciones elevadas de HNO_3 .



Valores D_w ZR Resin, ácido oxálico, varios elementos

Los oxalatos son agentes complejantes muy fuertes para el Zr, por lo que se utilizan con mucha frecuencia para su elución.

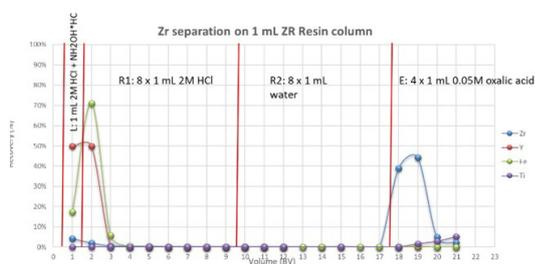
Se pudo demostrar que concentraciones de ácido oxálico superiores a 0,05 M reducen drásticamente el valor D_w de Zr en la ZR Resin; por tanto, son agentes eluyentes adecuados para Zr. Se observó también que el Nb muestra valores de D_w bastante elevados incluso con 0,05 M de ácido oxálico, lo que indica que el Zr y el Nb pueden separarse ajustando la concentración de ácido oxálico en consecuencia.

En base a los valores de D_w obtenidos, se realizaron varios estudios de elución centrándose en el uso de la resina en el contexto de la producción de radionúclidos para uso radiofarmacéutico.

Como indican los valores de D_w , la ZR Resin retendrá Zr en un amplio rango de concentraciones de HCl. Las condiciones de enjuague se mantuvieron cercanas a las condiciones sugeridas por Holland et al.: después de cargar la resina, primero se enjuaga con 4 veces 2,5 mL de HCl 2 M, seguido de un enjuague adicional con 4 veces 2,5 mL de agua. Finalmente, se eluye el Zr usando ácido oxálico 0,05 M o superior.

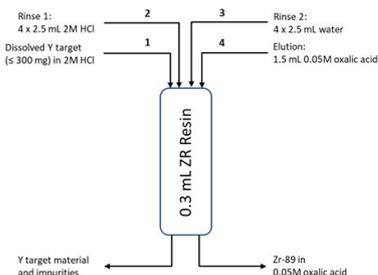
Bajo las condiciones dadas, se obtuvo una separación muy limpia de Zr de Y, Ti y Fe. Y y Fe se eliminan durante la carga y el enjuague de la ZR Resin, mientras que el Ti permanece retenido en la resina.

El Zr se puede recuperar cuantitativamente en ~2 volúmenes de lecho (BV) de ácido oxálico 0,05 M. Se pudieron obtener altos rendimientos químicos incluso en presencia de hasta 300 mg de Y estable (usando 100 mg de ZR Resin).



Estudio de elución en ZR Resin, 100 mg, varios elementos, fracciones analizadas por ICP-MS

Actualmente también se está probando el uso de la ZR Resin en aplicaciones radioanalíticas como la cuantificación de Zr-93, así como, en combinación con la TK400 Resin, la separación de Fe/Nb/Mo, por ejemplo en muestras de desmantelamiento.



Método sugerido para la separación de Zr de targets de Y (≤ 300 mg) usando la ZR Resin

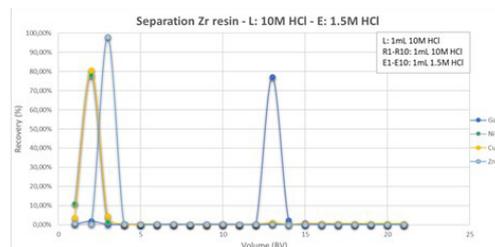
Otro uso cada vez más importante de la ZR Resin es a purificación de Ga-68 a partir de targets de Zn irradiados. La producción de Ga-68 mediante la irradiación de Zn-68 (como targets líquidos o sólidos) en un ciclotrón, se está utilizando cada vez más como alternativa al Ga-68 producido por generador de Ge-68, ya que permite la producción frecuente de actividades elevadas.

Como se muestra en los gráficos de valores D_w , la ZR Resin retiene Ga con mucha fuerza en HCl y HNO₃ diluidos, así como en HCl de concentración elevada (≥ 5 M HCl). Por otro lado, el Zn no se retiene en ninguna de estas condiciones. Esta selectividad permite su uso para la separación de Ga-68 (y Ga-67) de targets de Zn irradiados: targets líquidos (normalmente HNO₃ diluido) así como targets sólidos (normalmente disueltos en HCl de alta concentración).

Por otro lado, concentraciones de HCl entre 1 M y 2 M son muy adecuadas para la elución de Ga, ya que su retención es particularmente baja en estas condiciones.

El siguiente gráfico muestra un ejemplo típico de este tipo de separación. Mientras que el Zn y otras impurezas típicas como el Cu y el Ni no se retienen en la ZR Resin (en este ejemplo, a partir de una concentración alta de HCl), el Ga se retiene muy bien. Luego, se obtiene una fracción de Ga limpia mediante la elución de Ga, por ejemplo, con HCl 1,5 M.

Esta solución de HCl 1,5 M que contiene Ga-68 es demasiado ácida para su uso directo en el mercado o la inyección. En lugar de convertir la solución a condiciones más adecuadas, por ejemplo, mediante evaporación y redisolución, es posible utilizar otra resina para este paso, la TK200 Resin. Puedes encontrar más información sobre la selectividad de la TK200 Resin en la hoja técnica del producto; en este contexto, el hecho más importante es que retiene bien el Ga en el rango de 1 a 2 M de HCl, mientras que permite la elución de Ga en HCl diluido o agua, lo que la hace muy adecuada para esta conversión requerida.



Estudio de elución, separación de Ga en la ZR Resin, varios elementos, fracciones analizadas mediante ICP-MS

Sin embargo, debe tenerse en cuenta que, si bien otras impurezas como el Cu se eliminan muy bien durante la carga y el enjuague, en la TK200 Resin, los rastros restantes de Zn solo se eliminan parcialmente; por lo tanto, se precisa de una separación limpia previa utilizando la ZR Resin, como también se puede ver en el siguiente estudio de elución.

Varias publicaciones describen el uso de la combinación de ZR Resin y TK200 Resin para la separación de Ga-68 de los *targets* de Zn líquidos. La publicación de Rodnick et al. es particularmente interesante ya que describe el uso de un enjuague modificado en el cartucho de TK200 Resin (NaCl 2 M/HCl 0,13 M) en lugar del enjuague habitual con HCl.



Estudio de elución, conversión de Ga en TK200 Resin, varios elementos, fracciones analizadas por ICP-MS

Esto permite recuperar la fracción final de Ga a una concentración de HCl mejor definida durante la elución. El siguiente esquema muestra el método de separación que desarrollaron.

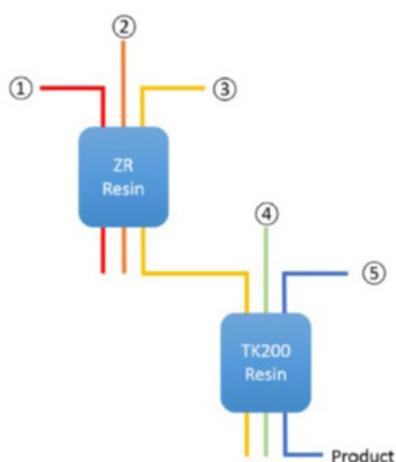


Fig. 4 Two-column approach for ⁶⁸Ga chemical separation

	Scheme A*	Scheme B
① ZR Load	< 0.1 M HNO ₃	
② ZR Wash	15 mL 0.1 M HNO ₃	
③ ZR Elution / Trapping on TK200	5-6 mL - 1.75 M HCl	
④ TK Wash	-	3.5 mL 2.0 M NaCl in 0.13 M HCl
⑤ TK Elution	H ₂ O	1-2 mL H ₂ O followed by dilute HCl to formulate

*Process as reported previously (Nair et al. 2017)

Esquema de la separación de Ga-68 de *targets* de Zn líquidos utilizando la ZR Resin y TK200 Resin, recuperado de Rodnick et al.

Comparado con *targets* líquidos, la irradiación de *targets* sólidos de Zn permite obtener actividades elevadas de Ga-68 por tirada de producción.

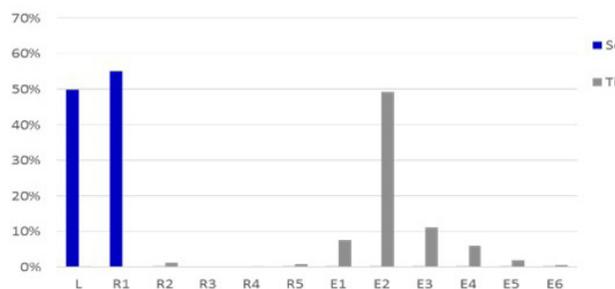
Thisgaard et al. describe la producción de 194 GBq de Ga-68 (después de su purificación) como [⁶⁸Ga]GaCl₃ de alta pureza, y su subsiguiente exitoso uso para el etiquetado de PSMA-11 y DOATATE. Los autores utilizaron un método con tres resinas para la separación.

Un cartucho adicional de LN Resin se utilizó entre la ZR Resin y la TK200 Resin para eliminar aún más las impurezas potencialmente presentes, particularmente Fe. Svedjedeh et al. probaron con éxito las combinaciones de ZR/A8/TK200 Resin y TK400/A8/TK200 Resin para *targets* de Zn sólidos.

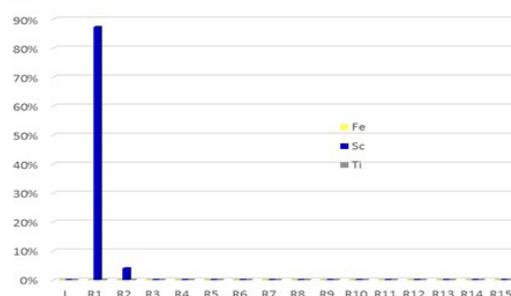
La ZR Resin muestra además una selectividad muy interesante para el Ti, especialmente con respecto al Sc. El gráfico a continuación muestra un ejemplo de una separación de Ti/Sc realizada en la ZR Resin, mientras que el Sc no se retiene a partir de HCl 10 M, el Ti se fija muy bien. A continuación, se puede utilizar ácido cítrico 0,1 M para eluir el Ti de la resina. Sin embargo, la elución requiere hasta 10 volúmenes de lecho (BV) del eluyente o más. Además del ácido cítrico, también se puede utilizar peróxido de hidrógeno o altas concentraciones de ácido oxálico.

Como el Ti se retiene en un rango muy amplio de concentraciones de HCl, incluso el HCl diluido, también se evaluó inicialmente su potencial para su uso como soporte para un generador de Ti/Sc. Para ello, se cargó una columna de ZR Resin de 100 mg (0,3 mL) con un pequeño volumen de una solución que contenía Ti y Sc. Luego, la columna se enjuagó cinco veces con 1 mL de HCl 0,01 M, seguido de 10 enjuagues con 5 mL de HCl 0,01 M. El Sc se elimina fácilmente en un pequeño volumen de ácido clorhídrico diluido, mientras que el Ti permanece retenido durante todo el experimento; por lo tanto, se da la selectividad general de un generador.

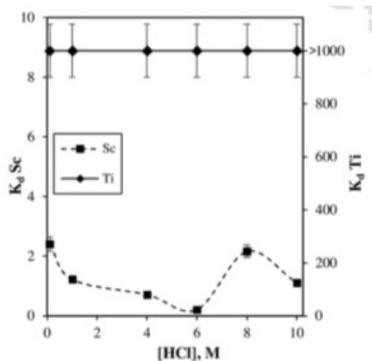
Radchenko et al. examinaron el sistema con mayor detalle y utilizando muestras reales irradiadas. Confirmaron la selectividad de la ZR Resin para Ti sobre Sc, demostrada por los valores K_d obtenidos por el autor.



Separación Ti/Sc en ZR Resin (0,3 mL), fracciones analizadas por ICP-MS

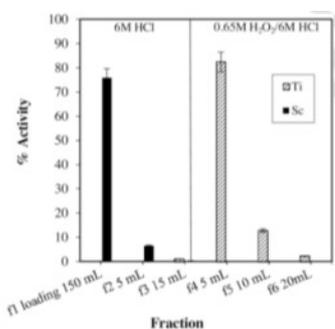


Estudio de elución en 100 mg ZR Resin, Ti and Sc, carga desde 0.01 M HCl, eluciones repetidas, fracciones analizadas por ICP-MS



Valores k_d para Sc y Ti en HCl en ZR Resin, recuperado de Radchenko et al.

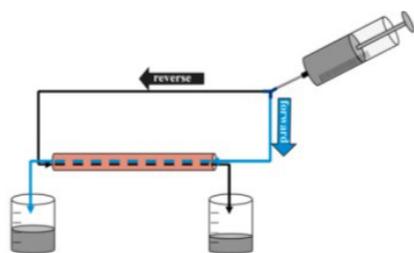
Basándose en estos valores, desarrollaron un método de separación para la purificación de Ti, más precisamente Ti-44, a partir de *targets* de Sc irradiados de gran tamaño (4 g). El gráfico siguiente muestra el perfil de elución que obtuvieron.



Perfil de elución Ti/Sc en ZR Resin, k_d de *target* de Sc irradiado, recuperado de Radchenko et al.

Como se puede observar, se obtuvo una separación limpia de Ti a partir de Sc. El Ti-44 se obtuvo como una solución de HCl/H₂O₂.

Los autores utilizaron la solución purificada de Ti-44 para la preparación de dos tipos de generadores de Ti-44/Sc-44, un generador de flujo directo y, la opción preferida según los autores, un generador de "flujo directo/inverso".



Esquema de un generador de radionúclidos de flujo directo/inverso, tomado de Radchenko et al.

En particular, el generador de «flujo directo/inverso» mostró resultados muy prometedores con una ruptura de Ti muy baja y estable y altos rendimientos de elución de Sc. El Sc-44 obtenido se utilizó con éxito para realizar el marcaje de DOTA con altos rendimientos, lo que indica además su alta pureza.

Malinconico et al. también utilizaron la ZR Resin para producir Ti-45 a partir de *targets* de Sc-45 irradiados.

Además de para la purificación de Ga-68 a partir de *targets* de Zn, la ZR Resin también se puede utilizar para la separación de Ge-68 a partir de *targets* de GaNi o GaCo irradiados. Como se ha comentado anteriormente, si bien el Ga se retiene muy bien a bajas concentraciones de ácido mineral (normalmente $\leq 0,1$ M) y a altas concentraciones de HCl, no se retiene a concentraciones de HCl y HNO₃ entre medias y altas, ni a concentraciones de H₂SO₄ entre medias y altas. Por otro lado, el Ge se retiene muy bien a concentraciones elevadas de ácido mineral. Los valores de D_w muestran que, especialmente entre 1 M y 3 M de HCl y HNO₃, la retención de Ge es significativamente mayor que la de Ga.

Se ha podido demostrar que lo mismo es cierto para, por ejemplo, H₂SO₄ 5 M. La ZR Resin tampoco muestra selectividad para Ni o Co en estas condiciones.

Si bien la selectividad de Ge sobre Ga es muy alta en HCl, su uso para separaciones de Ge se evita a menudo debido a la alta volatilidad de GeCl₄. En H₂SO₄, por otro lado, el Ge no es volátil, lo que permite además una disolución eficiente de los materiales *target* que se emplean habitualmente. En consecuencia, actualmente se está optimizando un método para la separación de Ge-68 de *targets* de GaNi o GaCo irradiados de varios gramos.

El método se basa en dos pasos de purificación posteriores en ZR Resin. Primero, el *target* disuelto se ajusta a 5 M H₂SO₄ y luego se carga en un cartucho de ZR Resin de 2 mL. Después de enjuagar con 5 M H₂SO₄ y purgar con aire para eliminar el ácido, el Ge se eluye con ácido cítrico diluido. La fracción de Ge se ajusta nuevamente a 5 M H₂SO₄ y se purifica aún más en un cartucho de ZR Resin de 1 mL. El Ge se recupera una vez más en ácido cítrico diluido. Para obtener el producto final en HCl diluido (normalmente 0,05 M HCl), el Ge se convierte de ácido cítrico a HCl diluido ajustándolo a 9 M HCl, cargándolo en un cartucho de Guard Resin y eluyéndolo con agua o ácido diluido. Actualmente se está optimizando aún más el método.

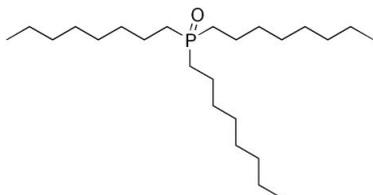
Principales aplicaciones



- Separación de zirconio
- Separación de galio
- Separación de germanio
- Separación de titanio

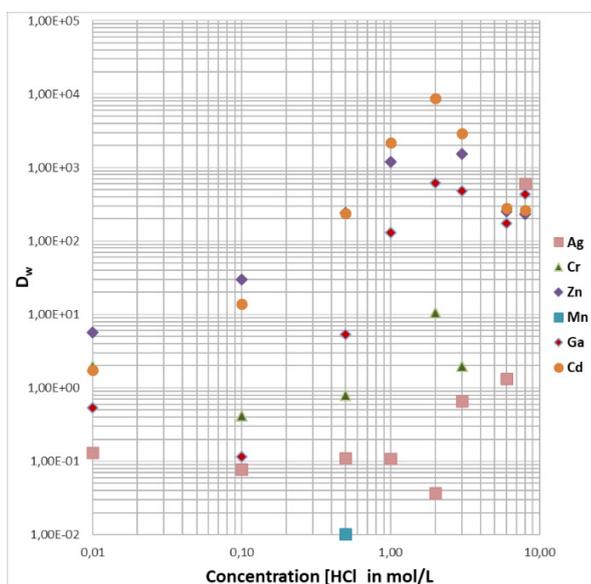
TK200 Resin

La TK200 Resin se basa en óxido de trioctilfosfina (TOPO), un extractante ampliamente utilizado en la extracción de iones metálicos.



Óxido de trioctilfosfina (TOPO)

A continuación se muestran algunos ejemplos de valores de D_w determinados en HNO_3 y HCl mediante ICP-MS.



Valores de D_w de elementos seleccionados en TK200 Resin en HCl

El Cd, el Zn y el Ga se retienen fuertemente en concentraciones de $\text{HCl} > 1 \text{ M}$. Esto es especialmente interesante con respecto a la química de separación del Ga, ya que no se retiene en concentraciones de HCl de 1 a 2 M en la mayoría de las resinas.

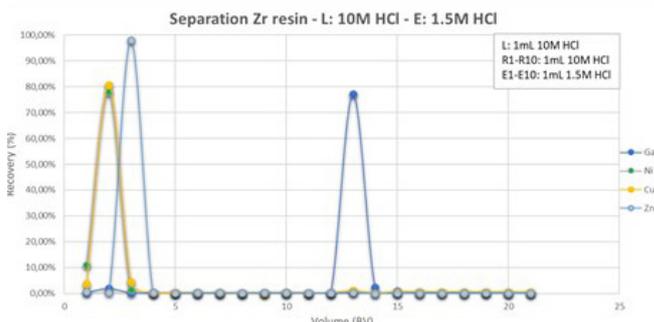
En HNO_3 , ninguno de estos elementos se retiene, incluidos, por ejemplo, el Ga y el Zn.

Los valores de D_w para una amplia gama de elementos adicionales se pueden encontrar en la hoja técnica del producto correspondiente.

Un ejemplo típico del uso de la TK200 Resin es la separación de isótopos de galio (especialmente Ga-68) de *targets* de Zn irradiados para uso médico en combinación, por ejemplo, con la ZR Resin.

La ZR Resin es muy adecuada para la separación de matrices de Ga y Zn, en condiciones de baja acidez (e.g. HNO_3 0,1 M, que se emplea a menudo para diluir líquidos) así como en altas concentraciones de ácido (e.g. condiciones de $\text{HCl} > 5,5 \text{ M}$, que se emplean a menudo para la disolución de *targets* de Zn sólidos).

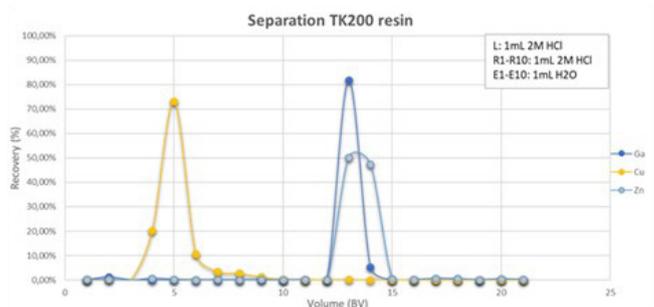
El siguiente estudio de elución muestra la separación de Ga y Zn y las posibles impurezas en la ZR Resin.



Separación de Ga/Zn en ZR Resin – carga con 10 M HCl

El Ga se eluye de la ZR Resin en un volumen pequeño (1 a 2 volúmenes de columna) de HCl 1,5 M, condiciones demasiado ácidas para su uso directo en reacciones de marcaje.

La TK200 Resin, por otro lado, permite la extracción de Ga a HCl 1,5 M, seguida de la elución de Ga utilizando soluciones acuosas.

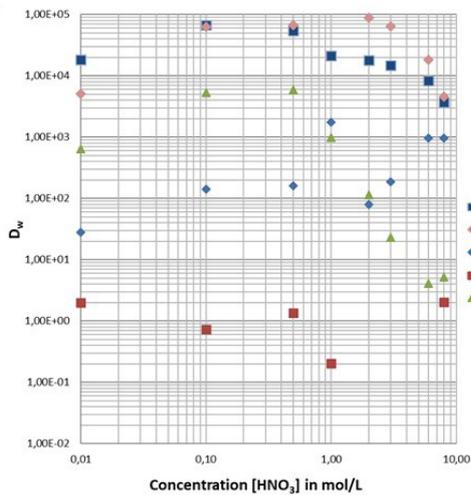


Elución de Ga de TK200 Resin con agua después de la carga con 1.5 M HCl

Sin embargo, debe tenerse en cuenta que en la TK200 Resin se produce muy poca separación adicional de Ga/Zn.

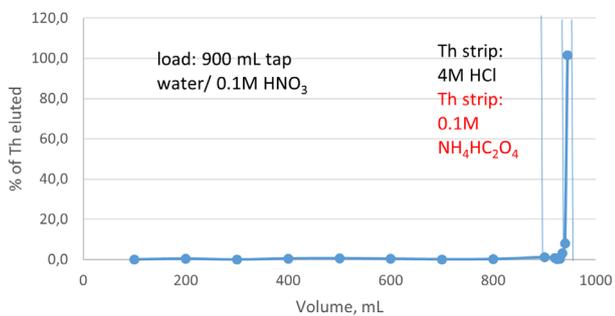
Otra aplicación típica de la TK200 Resin es la determinación de actínidos como U, Th y Pu en muestras de agua.

Como se muestra en la siguiente figura, el U y el Th se retienen muy bien en todo el rango de concentraciones de HNO_3 , incluido 0,01 M.



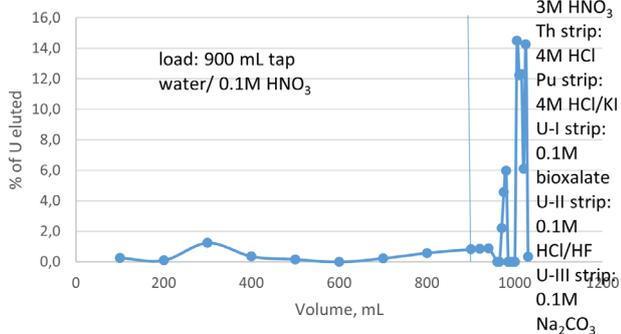
Valores de D_w de elementos seleccionados en TK200 Resin en HNO_3

Elution of Th from 1g TK200 resin cartridge



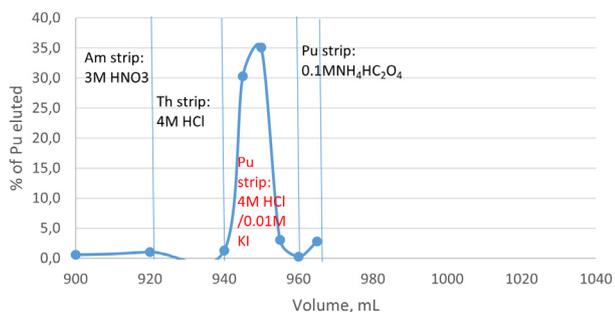
Estudio de elución, retención de Th y elución en TK200 Resin (datos cortesía de Nora Vajda)

Elution of U from 1g TK200 resin cartridge



Estudio de elución, retención de U y elución en TK200 Resin (datos cortesía de Nora Vajda)

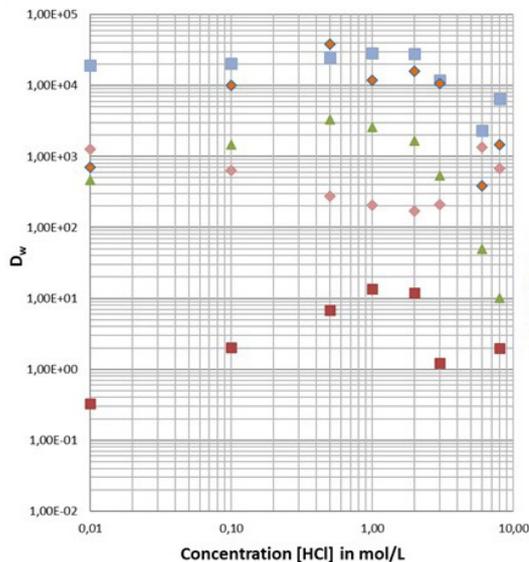
Elution of Pu from 1g TK200 resin cartridge



Estudio de elución, retención de Pu y elución en TK200 Resin (datos cortesía de Nora Vajda)

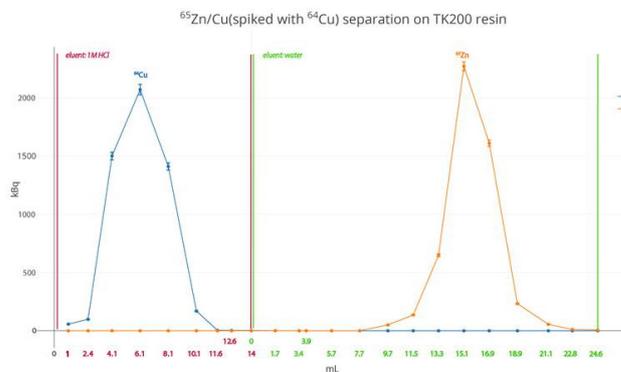
Esto permite utilizar la TK200 Resin para la preconcentración de actínidos a partir de muestras de agua acidificadas y su posterior separación en la misma columna.

El U y el Pu también se retienen muy bien a partir del HCl.



Valores de D_w de elementos seleccionados en TK200 Resin en HCl

Actualmente se están probando otros métodos, incluida la separación de Pd de los *targets* de Rh, la separación de Pt de los *targets* de Ir y la separación de Zn de los *targets* de Cu.



Separación de Zn-65. Datos proporcionados por Fedor Zhuravlev, DTU

Aplicaciones principales



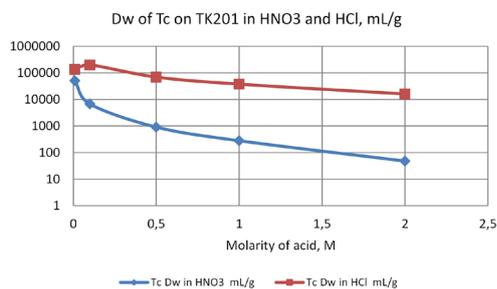
- Separación de zirconio
- Separación de galio
- Separación de germanio
- Separación de titanio

TK201 Resin

La TK201 Resin se basa en una amina terciaria y contiene además una pequeña cantidad de un alcohol de cadena larga (elimina radicales) para aumentar su estabilidad frente a la radiólisis. La TK201 Resin actúa como un agente de unión de pares iónicos más débil en comparación con la TEVA Resin, por lo que generalmente es posible eluirla en condiciones más suaves.

Sus principales aplicaciones son la separación de especies aniónicas como Tc(VII) o Re(VII) y la separación de isótopos de Cu de *targets* sólidos de Ni.

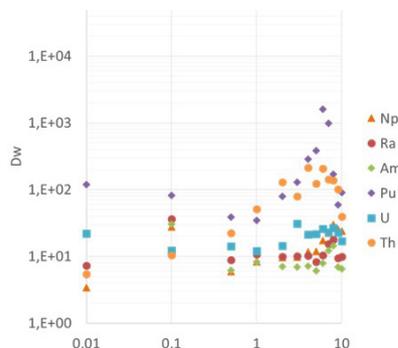
El siguiente gráfico muestra los valores de D_w para Tc en HNO_3 y HCl.



Valores de D_w para Tc en TK201 Resin en HCl y HNO_3 , obtenidos utilizando LSC, datos proporcionados por N. Vajda (RadAnal)

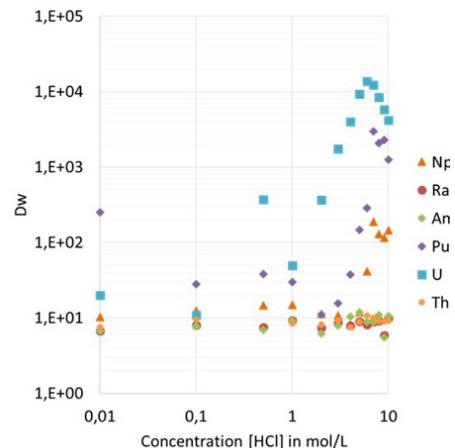
El Tc(VII) se retiene muy bien en concentraciones bajas de ácido. Su retención es generalmente significativamente mayor en HCl que en HNO_3 ; incluso en concentraciones elevadas de HCl, como 2 M, permanece fuertemente retenido. En HNO_3 , por otro lado, su retención es bastante baja a concentraciones superiores a 2 M.

Los siguientes gráficos muestran la selectividad de la TK201 Resin para una amplia gama de elementos en HCl y HNO_3 . Los D_w que se muestran en estos gráficos se obtuvieron mediante mediciones por ICP-MS.



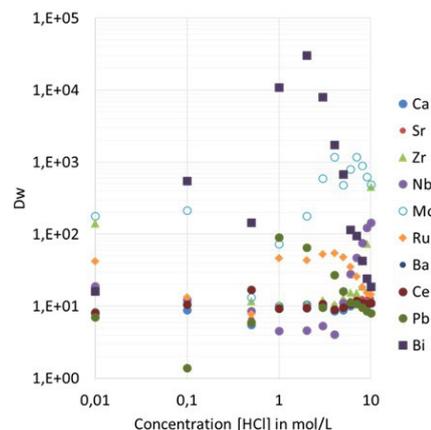
Valores de D_w de elementos seleccionados en TK201 Resin en HNO_3 , datos proporcionados por Russel et al. (NPL)

Como era de esperar, la TK201 Resin muestra una fuerte retención de Re(VII) en HCl, incluso a concentraciones elevadas. Además, el Zn, Ga y Cu son retenidos, especialmente este último, lo que permite su uso en aplicaciones radiofarmacéuticas.



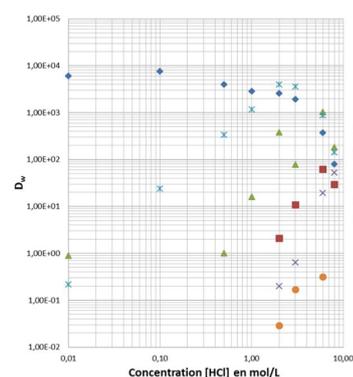
Valores de D_w de elementos seleccionados en TK201 Resin en HCl, datos proporcionados por Russel et al. (NPL)

La TK201 Resin también muestra una fuerte retención de U y Pu a elevadas concentraciones de HCl, ambas podrían ser subsecuentemente eluidas en ácido diluido.



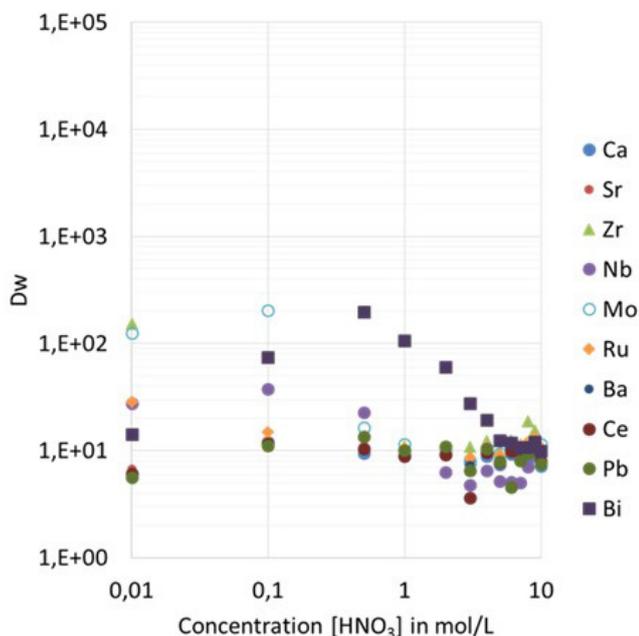
Valores de D_w de elementos seleccionados en TK201 Resin en HCl, datos proporcionados por Russel et al. (NPL)

La TK201 Resin retiene además fuertemente Bi y Mo en concentraciones elevadas de HCl, mientras que otros elementos probados muestran una retención muy baja o nula (Ru, Nb).



Valores de D_w de elementos seleccionados en TK201 Resin en HCl, datos proporcionados Russel et al. (NPL)

La TK201 Resin generalmente muestra una selectividad bastante limitada en HNO_3 , excepto para el Re y Tc a baja concentración de ácido. En concentraciones elevadas de HNO_3 , el Pu se retiene de forma adecuada y el Th aceptablemente bien; otros actínidos no se retienen en estas condiciones.

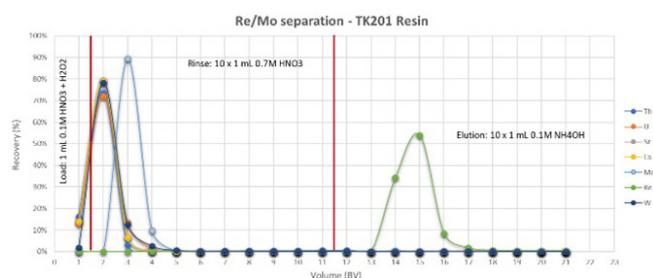


Valores de D_w de elementos seleccionados en TK201 Resin en HNO_3 , datos proporcionados por Russel et al. (NPL)

De los otros elementos probados, sólo el Bi (a aproximadamente 0,5 M de HNO_3) y el Mo (a bajas concentraciones de HNO_3) se retienen significativamente. Es importante señalar que el Mo no se retiene en concentraciones de HNO_3 superiores a 0,5 M, mientras que el Tc y el Re se retienen bien (como se muestra en la primera figura), lo que permite su separación limpia.

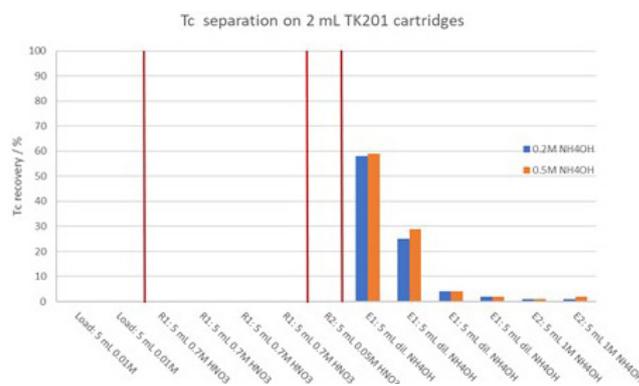
Vajda et al. demostraron además, que los valores de D_w para Tc(VII) son muy bajos en NH_4OH diluido: en NH_4OH 0,1 M, Tc(VII) muestra un D_w de sólo ~2, por lo que se eluye fácilmente con $\text{NH}_4\text{OH} \geq 0,1$ M.

Estudios de elución adicionales indicaron que es posible una separación eficiente de Mo del Re utilizando HNO_3 0,7 M para la eliminación del Mo y NH_4OH diluido para la elución del Re.



Estudio de elución, separación de Re de varios elementos (incl. Mo y W).

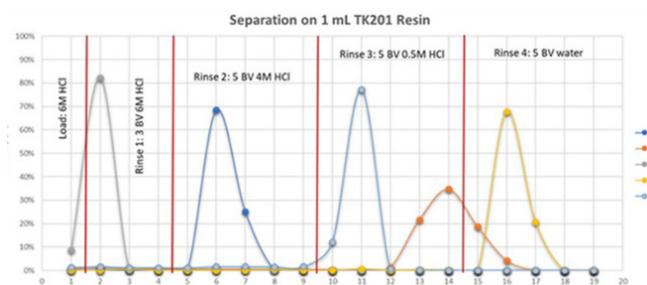
Vajda et al. confirmó que el Tc, al igual que el Re, no se eluye en HNO_3 0,7 M, lo que valida que el Re es un buen sustituto del Tc y, por lo tanto, también permite una separación eficiente de Mo/Tc. Se encontró que las condiciones más adecuadas para la elución de Tc eran NH_4OH mayor o igual a 0,2 M.



Estudio de elución, separación de Tc en cartuchos de 2 mL TK201 Resin, datos proporcionados por N. Vajda (RadAnal)

La otra aplicación principal de la TK201 Resin es la separación de isótopos de Cu (por ejemplo, Cu-64) de *targets* sólidos de Ni. Además de la CU Resin, la TK201 Resin permite la retención de Cu a partir de un alto contenido de HCl (por ejemplo, 6 M), al tiempo que deja pasar el Ni para su posterior reciclaje. Otras posibles impurezas (por ejemplo, Co) se pueden eliminar mediante enjuagues con HCl 4 - 5 M. Luego se puede eluir el Cu en HCl diluido dejando Zn en la columna.

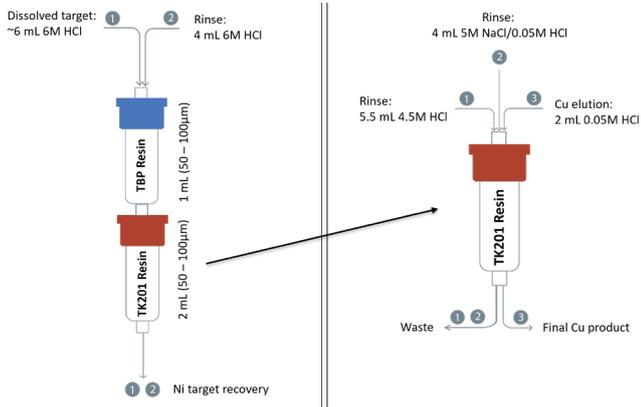
En el siguiente gráfico se muestra una separación típica.



Estudio de elución, separación de Cu en cartuchos de 1 mL TK201 Resin

Para eliminar las impurezas de Fe y Ga potencialmente presentes, el *target* de Ni disuelto (HCl 6 M) se puede cargar primero a través de un pequeño cartucho de TBP Resin (o TK400) que retendrá ambos elementos y permitirá que Ni, Cu y Zn pasen a la TK201 Resin para su posterior purificación. Luego se puede eluir Cu de la TK201 Resin, por ejemplo en HCl 0,05 M.

Esto podría demostrarse, por ejemplo, por Svedjehed et al. Destaca especialmente el enjuague con NaCl 5 M/ HCl 0,05 M ya que permite obtener el producto final en solución diluida de HCl de concentración definida.



Separación de Cu utilizando TBP y TK201 Resin de acuerdo a Svedjehed et al.

La TK201 Resin también se puede utilizar para convertir la fracción de Cu eluida de la CU Resin (e.g para la separación de isótopos de Cu de *targets* de Zn) de una solución altamente ácida (e.g. entre 6 y 8 M HCl) a condiciones más adecuadas para el etiquetado (e.g. HCl diluido). La TK201 Resin retendrá Cu (e.g. en HCl 6 M), y luego se puede eluir con HCl diluido como muestran por ejemplo Kawabata et al.. Este paso también asegurará una mayor eliminación de Zn.

Aplicaciones principales



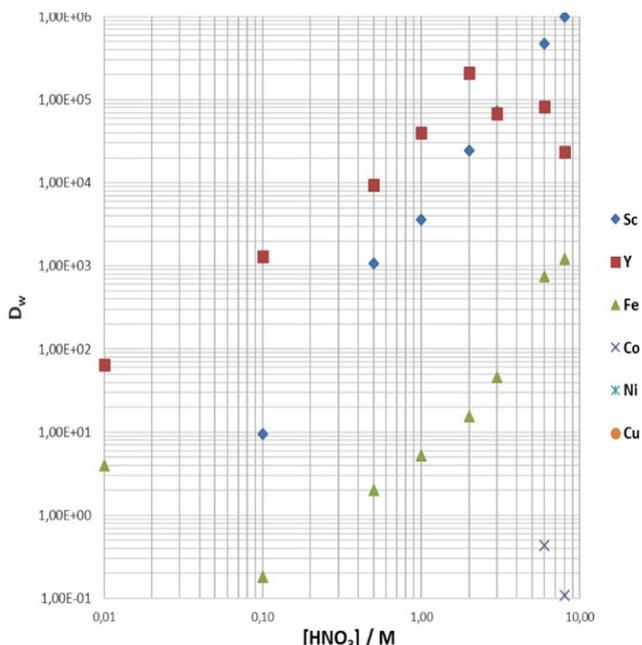
- Separación de isótopos de Cu de *targets* de Ni sólidos
- Separación de tecnecio
- Separación de renio

TK221 Resin

La TK221 Resin se basa en una mezcla de diglocilamida y óxido de fosfina. Además, contiene una pequeña cantidad de un alcohol de cadena larga y la fase orgánica está impregnada sobre un soporte inerte que contiene grupos aromáticos para aumentar la estabilidad frente a la radiólisis.

Los siguientes gráficos muestran la selectividad de la TK221 Resin para una amplia gama de elementos en HNO_3 y HCl.

De los elementos probados, sólo el Ca se retiene débilmente en la TK221 Resin en HNO_3 . Otros elementos alcalinos, alcalinotérreos y Al no se retienen.

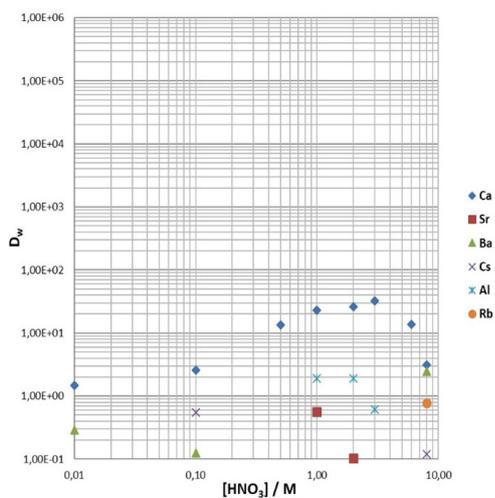


Valores de D_w de elementos seleccionados en TK221 Resin en HNO_3

Una amplia gama de metales de transición como Zn, Ga, Co, Ni y Cu no se retienen en ácido nítrico.

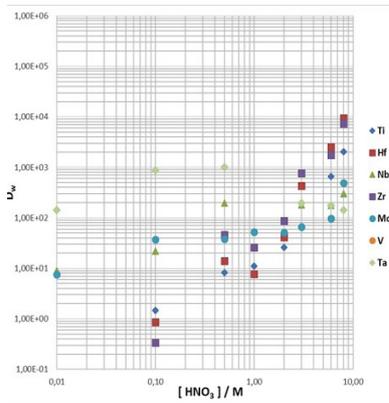
La TK221 Resin generalmente retiene elementos tetravalentes como Zr y Hf en concentraciones elevadas de HNO_3 .

La TK221 Resin muestra una retención muy alta de lantánidos en concentraciones de $\text{HNO}_3 \geq 0,1 \text{ M}$; los lantánidos pesados también se retienen en HNO_3 más diluido ($\geq 0,01 \text{ M}$). La retención de los lantánidos es significativamente más fuerte que en la TRU Resin.



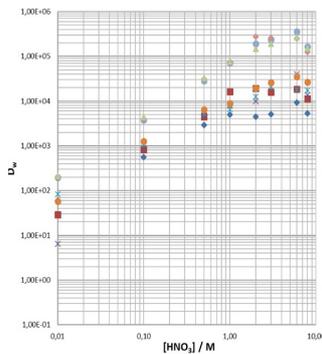
Valores de D_w de elementos seleccionados en TK221 Resin en HNO_3

Y y Sc se retienen muy fuertemente en HNO_3 de concentración elevada. El Fe(III) también se retiene bien en concentraciones de $\text{HNO}_3 \geq 3 \text{ M}$ de HNO_3 .

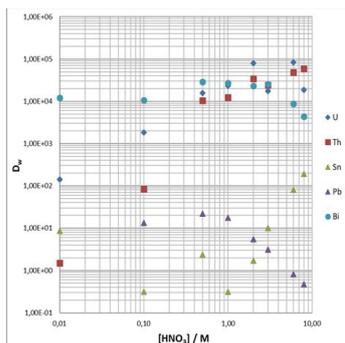


Valores de D_w de elementos seleccionados en TK221 Resin en HNO_3

El U y, especialmente, el Bi se retienen bien en todo el rango de concentración de HNO_3 , mientras que el Th se retiene bien en $\text{HNO}_3 > 0,1 \text{ M}$. La retención de U es significativamente mayor que en otras resinas basadas en diglicolamida, como la DGA Resin. El Pb y el Sn solo se retienen débilmente.



Valores D_w de elementos seleccionados en TK221 Resin en HNO_3

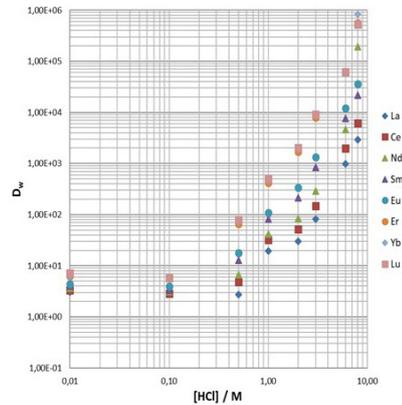


D_w values of selected elements on TK221 Resin in HNO_3

En HCl, ninguno de los elementos alcalinos y alcalinotérreos analizados se retuvo en la TK221 Resin, lo mismo sucede con el aluminio.

A diferencia de muchos otros metales de transición, el Zn y el Ga se retienen muy bien a partir de $\geq 2 \text{ M}$ de HCl. Ambos pueden eluirse fácilmente en HCl diluido.

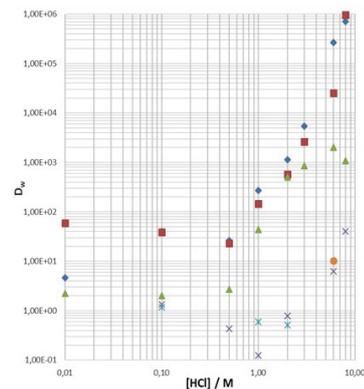
El U, el Sn y el Bi se retienen bien en todo el rango de concentración de HCl, mientras que el Th solo se retiene bien a $\geq 3 \text{ M}$ de HCl. El Pb generalmente solo se retiene de forma débil.



Valores de D_w de elementos seleccionados en TK221 Resin en HCl

Los lantánidos se retienen generalmente muy bien en concentraciones de HCl $\geq 3 \text{ M}$, los lantánidos pesados incluso en concentraciones $\geq 1 \text{ M}$, y pueden eluirse en HCl diluido.

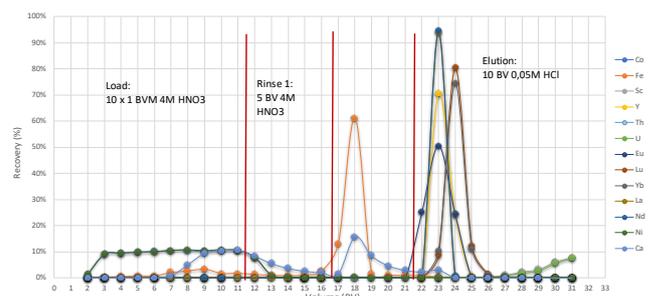
Al igual que los lantánidos, Sc, Y y Fe también se retienen muy bien en concentraciones altas de HCl y se eluyen en HCl diluido.



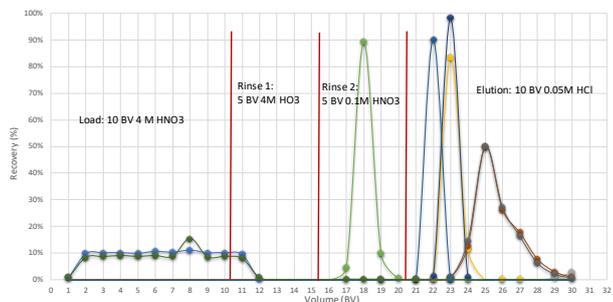
Valores D_w de elementos seleccionados

Una de las principales aplicaciones de la TK221 Resin es la concentración, purificación y conversión de lantánidos pesados como el Lu desde soluciones altamente ácidas a soluciones de HCl diluido (normalmente $\leq 0,05 \text{ M HCl}$).

Permite, por ejemplo, eluir Lu en un volumen menor que la DGA,N Resin. Por consiguiente, puede utilizarse, por ejemplo, en la producción de Lu-177.



Estudio de elución, varios elementos en TK221 Resin



Estudio de elución, varios elementos en DGA, normal Resin

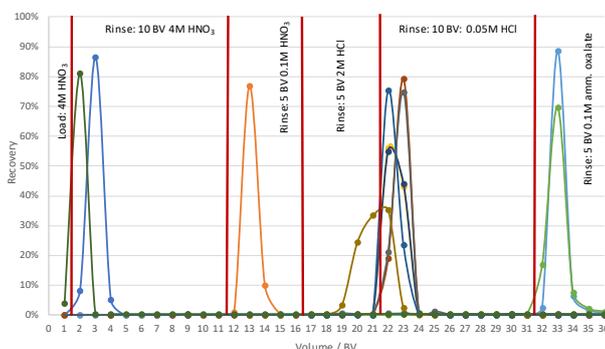
Actualmente se están desarrollando varios métodos de separación basados en la TK221 Resin, en particular para la purificación de Ca y nca Lu-177, así como para el uso de TK221 Resin como parte de la separación de nca Lu-177 de hasta 500 mg de Yb-176 y cantidades superiores.

El producto final obtenido utilizando la TK221 Resin en la última separación se pasa normalmente, además, a través de un cartucho A8 de 1 mL para la eliminación de trazas de nitrato.

Dicha separación también es aplicable a la purificación de Ac-225.

El hecho de que la TK221 Resin muestre una mayor retención de U en comparación con, por ejemplo, la DGA, N Resin podría permitir su uso en un método de separación de dos columnas para la separación en tándem de actínidos.

La siguiente figura muestra un estudio de elución de varios elementos, incluido el U en TK221 Resin.

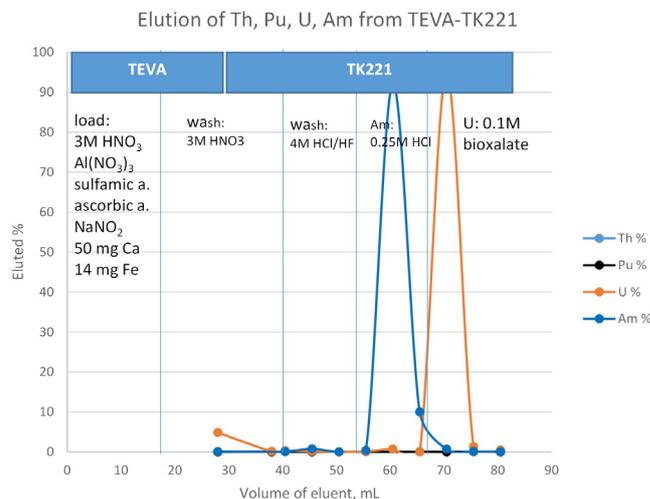


Estudio de elución, varios elementos en TK221 Resin

El U se retiene muy bien en todo el rango de concentraciones de HNO₃ y HCl empleadas y puede finalmente eluirse en oxalato 0,1 M. Se espera que el Am se eluya antes que el U en HCl diluido. Con respecto a la selectividad de la TK221 Resin, es muy posible un método TEVA/TK221 Resins en tándem para la separación de U, Th, Pu, Am/Cm y Np.

En tal caso, Np(IV), Pu(IV) y Th(IV) se retendrán y separarán en la TEVA Resin, mientras que el U y el Am pasarán a través de la TEVA Resin hacia la TK221 Resin, donde ambos quedarán retenidos. Entonces será posible eluir primero el Am con HCl diluido y, finalmente, el U con ácido oxálico diluido.

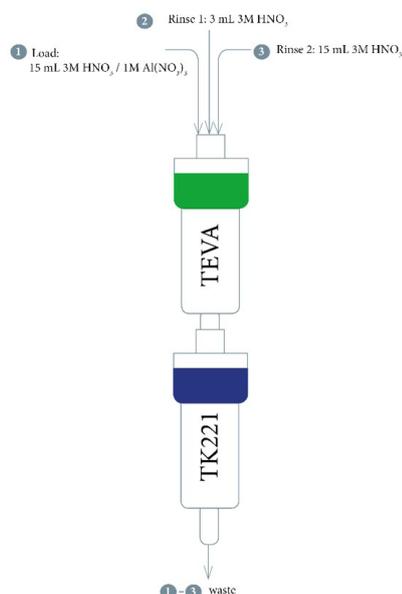
N. Vajda et al. desarrollaron un método para la separación de Th, Pu, Am y U en muestras de agua basándose en el sistema TEVA/TK221 Resins. El trabajo de desarrollo se basó en un paso típico de preconcentración de fosfato de calcio y tuvo en cuenta la posible presencia de Fe(III) procedente del ajuste del estado de oxidación. Mediante una optimización muy exhaustiva de los volúmenes de elución de Am se pudo lograr una separación limpia de Am y U en la TK221 Resin como se muestra a continuación.



Separación de Th, Pu, Am and U en cartucho de 2 mL TK221 Resin (datos cortesía de N. Vajda et al.)

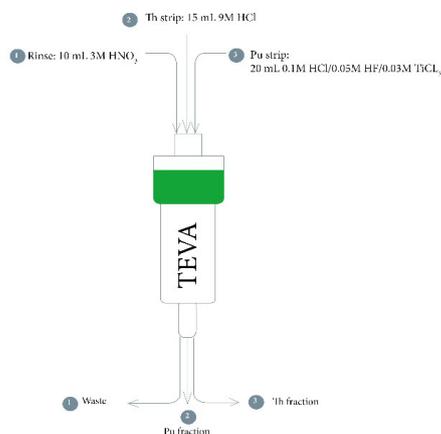
En general, los autores reportaron altos valores de recuperación (92 – 106%) en las condiciones dadas y una muy buena descontaminación de las fracciones de actínidos obtenidas (contaminación cruzada <1% respectivamente).

El protocolo de separación desarrollado se resume en las siguientes figuras.

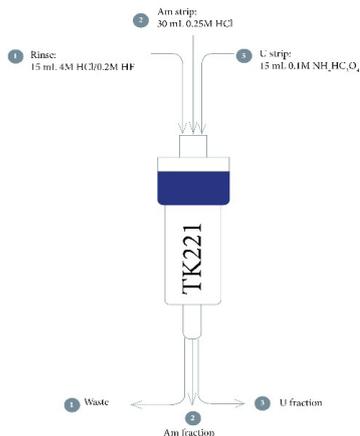


Separación de Th, Pu, Am and U en TEVA/TK221 Resin, cartuchos en tándem (de acuerdo con N. Vajda et al.)

El precipitado de fosfato de calcio disuelto se pasa primero a través de cartuchos en tándem de TEVA y TK221 Resin. Luego, los cartuchos se enjuagan con HNO_3 3 M para asegurar la eliminación de la matriz y la transferencia cuantitativa de U y Am al cartucho de TK221 Resin. Luego, ambos cartuchos se separan: Pu y Th se separan en el cartucho de TEVA Resin, mientras que U y Am se separan en el cartucho de TK221 Resin.



Pasos para la separación en el cartucho separado de TEVA Resin (de acuerdo con N. Vajda et al.)



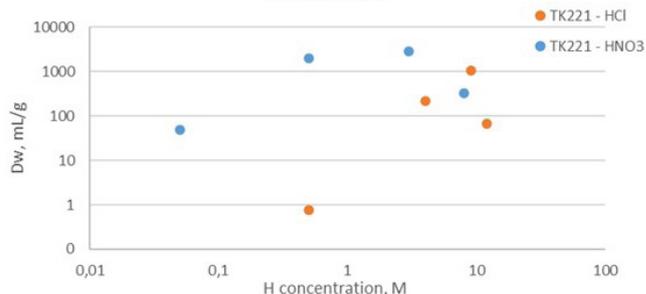
Pasos para la separación en el cartucho separado de TK221 Resin (de acuerdo con N. Vajda et al.)

Al aplicar el método desarrollado a la determinación espectrométrica alfa de muestras de agua corriente y de mar enriquecidas con Th-230, Pu-239, Am-241 y U-233, pudieron confirmar la separación limpia de los actínidos, así como el hecho de que se pueden obtener altos rendimientos químicos.

Incluso para una matriz altamente cargada como una muestra de agua de mar, las recuperaciones fueron del orden de ~90% para U, Pu y Am y ~70% para Th, solo alrededor de 10 – 20% menor en comparación con las muestras de agua corriente (90 – 108%), lo que la convierte en una alternativa muy prometedora a los métodos clásicos TEVA/TRU Resins, con el beneficio adicional de una retención más robusta de Am.

N. Vajda et al. examinaron más a fondo la TK221 Resin con respecto a la retención de Ac.

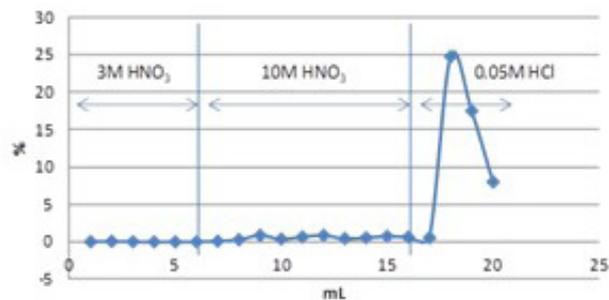
Weight distribution ratio of Ac on TK221 Resin



Relaciones de distribución de peso (D_w) de Ac en TK221 Resin. Datos cortesía de N. Vajda (RadAnal)

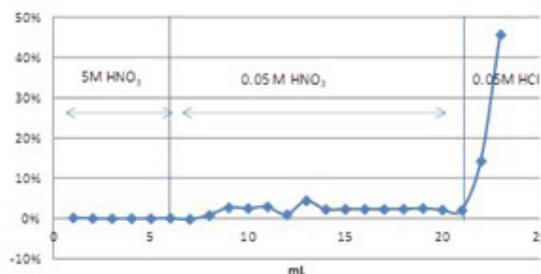
En general, los valores D_w de Ac son elevados en HNO_3 , incluso en concentraciones muy altas (e.g. 8- 10 M) o bajas (e.g. 0,05 M). En HCl, la retención de Ac es alta en concentraciones elevadas de HCl (HCl 9 M), mientras que disminuye significativamente en concentraciones de ácido mayores y menores. Especialmente en concentraciones bajas de HCl, los valores D_w de Ac son muy bajos, lo que indica condiciones de elución adecuadas.

La alta retención de Ac en un amplio rango de concentraciones de HNO_3 podría demostrarse además mediante experimentos de elución.



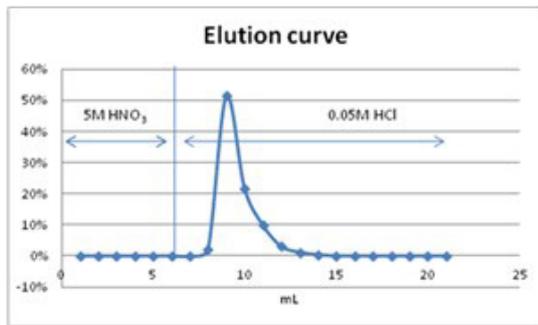
Estudio de elución de Ac en cartucho de 1 mL TK221 Resin (100 – 200 μm), 10 M HNO_3 enjuague. Datos cortesía de N. Vajda et al.

A diferencia de la DGA Resin, la TK221 Resin requiere HNO_3 12 M para la elución de Ac. En estas condiciones, se logra una separación limpia de Ac/La con la TK221 Resin, lo que generalmente no es posible con la DGA Resin.



Estudio de elución de Ac en cartucho de 1 mL TK221 Resin (100 – 200 μm), enjuague. Datos cortesía de N. Vajda et al.

La TK221 Resin no permite, al contrario que con DGA Resin, la elución de Ac en HNO_3 diluido.



Estudio de elución de Ac en cartucho de 1 mL TK221 Resin (100 – 200 μ m), elución con 0.05 M HCl. Datos cortesía de N. Vajda et al.

El hecho de que la TK221 Resin retenga Ac en HNO₃ diluido y permita su elución en HCl diluido podría abrir la posibilidad de convertir soluciones de Ac de HNO₃ diluido a HCl diluido utilizando la TK221 Resin, evitando la evaporación de la solución de Ac.

Cabe señalar que la TK221 Resin ahora también está disponible en un tamaño de partícula de 50 a 100 μ m, lo que permite una elución más definida.

En general, parece posible un método de separación similar a la purificación de Lu-177: retención de Ac en HNO₃ elevado (o HCl), enjuague con HNO₃ diluido para eliminar impurezas y una menor concentración de HNO₃ en la resina, seguido de la elución en HCl. Lo ideal es que el producto final se cargue a través de un pequeño cartucho de resina de intercambio aniónico (e.g. 1 mL de A8 Resin) para eliminar los últimos rastros de nitrato.

Actualmente se está trabajando en la separación de Ac en la TK221 Resin.

Principales aplicaciones

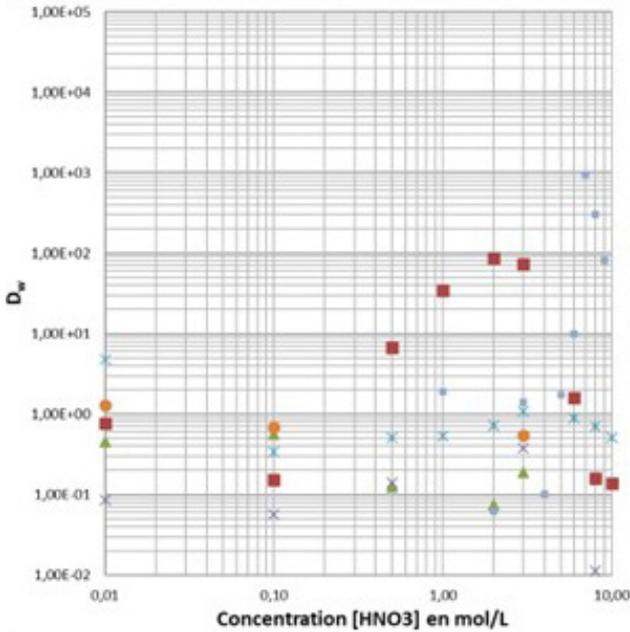
- Separación y concentración de lantánidos (e.g. ca y nca Lu-177)
- Separación de actínidos
- Separación de actinio



TK222 RESIN

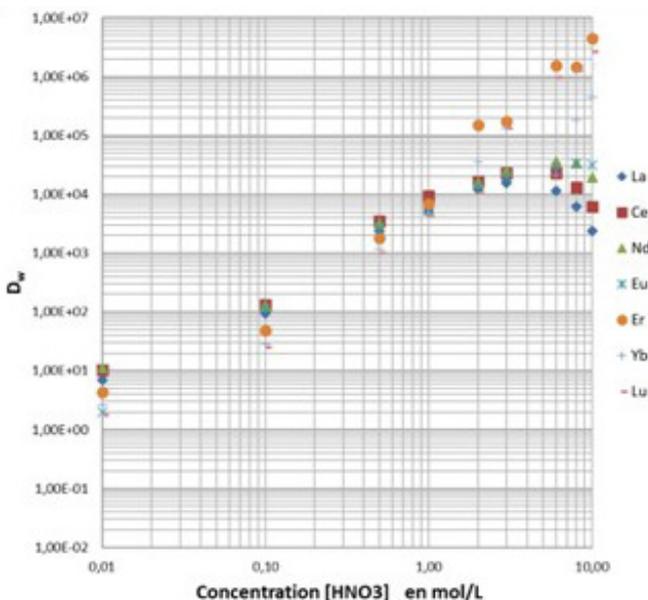
La TK222 Resin se basa en una mezcla de una diglocilamida ramificada y un óxido de fosfina. También contiene una pequeña cantidad de un alcohol de cadena larga. Además, la fase orgánica está impregnada sobre un soporte inerte que contiene grupos aromáticos para aumentar la estabilidad frente a la radiólisis.

Los siguientes gráficos muestran la selectividad de la TK222 Resin para una amplia gama de elementos en HNO₃ y HCl. Todos los valores de D_w que se muestran en estos gráficos se obtuvieron mediante mediciones de ICP-MS.



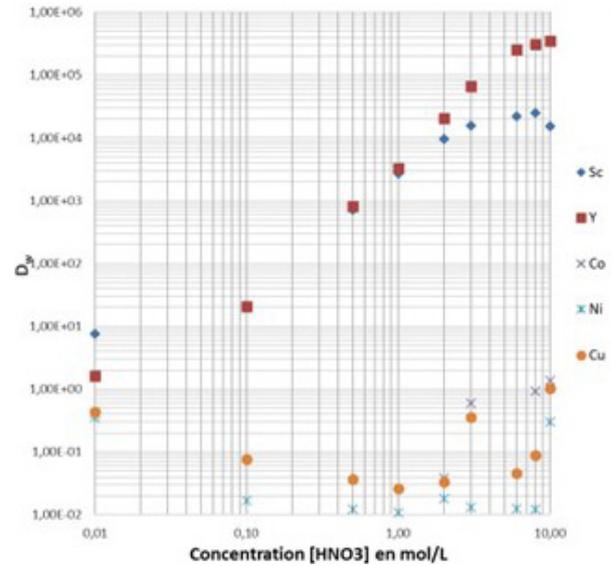
Valores D_w de elementos seleccionados en TK222 Resin en HNO₃

De los elementos mostrados, solo se retienen Sr en concentraciones medias y altas de HNO₃ (2 - 3 M) y Tl en concentraciones elevadas (~8 M).



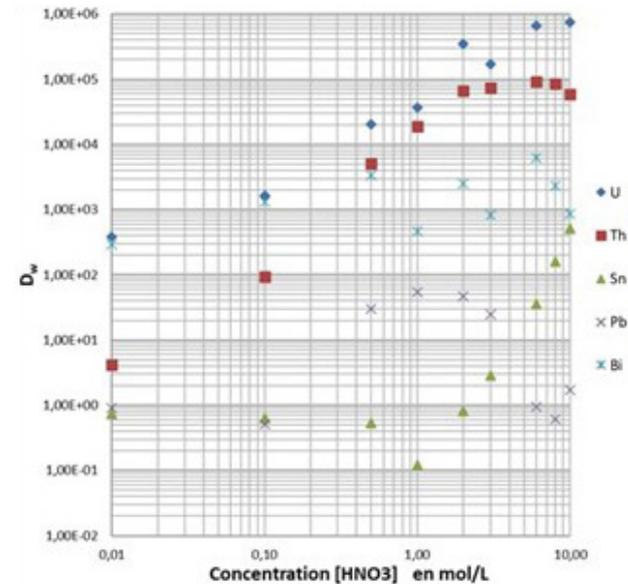
Valores D_w de elementos seleccionados en TK222 Resin en HNO₃

Los lantánidos se retienen generalmente muy bien en concentraciones elevadas de HNO₃ (≥0,5 M), esto es particularmente cierto en el caso de los lantánidos pesados. Este punto es particularmente interesante con respecto a la separación de los lantánidos del ácido acético. Los valores de D_w son generalmente bajos en concentraciones bajas de HNO₃.



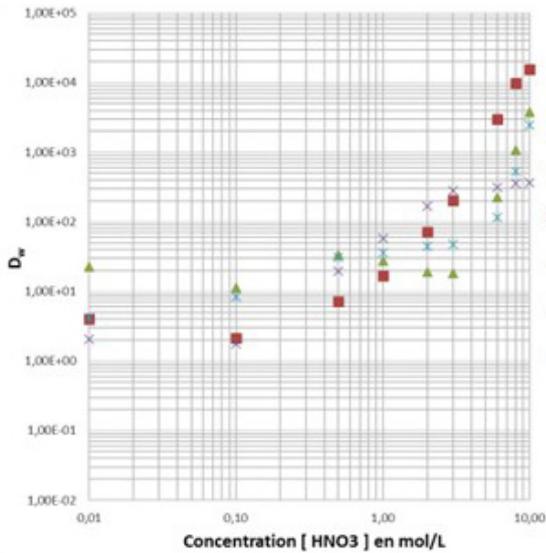
Valores D_w de elementos seleccionados en TK222 Resin en HNO₃

El Y y Sc se retienen muy bien a elevadas concentraciones de HNO₃ mientras que el Co, Ni y Cu no se retienen.



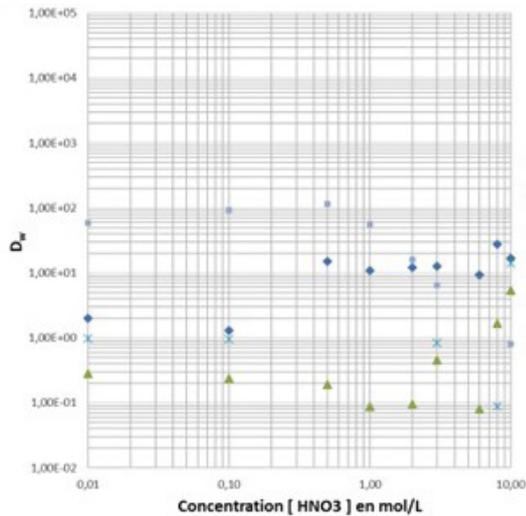
Valores D_w de elementos seleccionados en TK222 Resin en HNO₃

El U y el Th se retienen muy bien a partir de concentraciones elevadas de HNO₃. El Bi también se retiene bien, aunque en menor medida que el U y el Th. El Sn muestra cierta retención a concentraciones elevadas de HNO₃. El Pb generalmente se retiene de manera bastante débil, con un máximo entre 0,5 y 3 M de HNO₃.



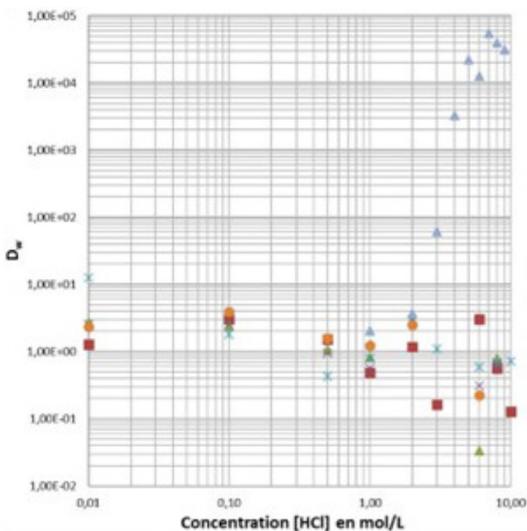
Valores D_w de elementos seleccionados en TK222 Resin en HNO_3

Elementos de valencias más elevadas como Hf, Zr, Nb y Mo se retienen fuertemente en altas concentraciones de HNO_3 .



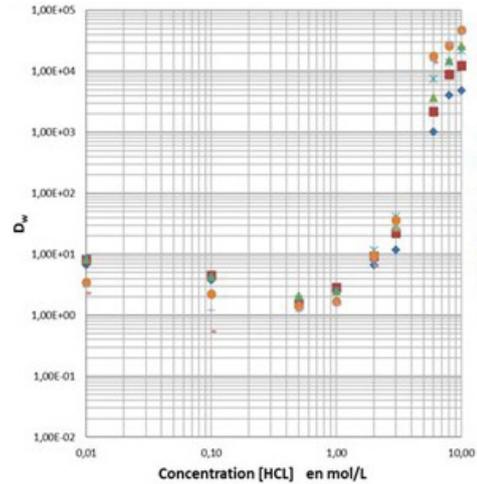
Valores D_w de elementos seleccionados en TK222 Resin en HNO_3

Ninguno de los elementos presentados exhibe una retención significativa en TK222 Resin con HNO_3 .



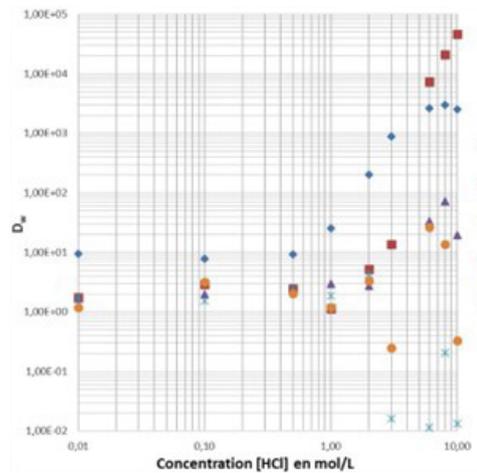
Valores D_w de elementos seleccionados en TK222 Resin en HCl

De los elementos mostrados, sólo el Tl se retiene bien en altas concentraciones de HCl.



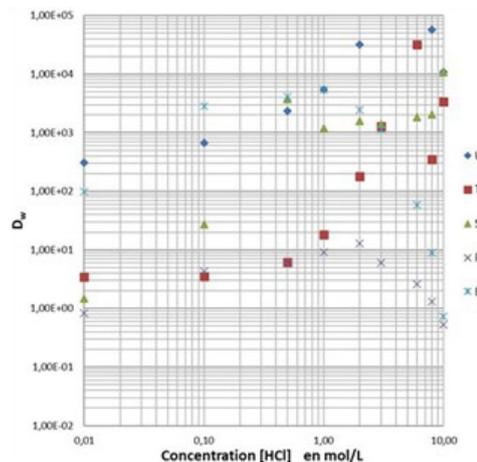
Valores D_w de elementos seleccionados en TK222 Resin en HCl

Por ejemplo, los lantánidos se retienen fuertemente en concentraciones altas de HCl (≥ 6 M). En cuanto al HNO_3 , este es un dato importante con respecto a la separación de los lantánidos del Ac.



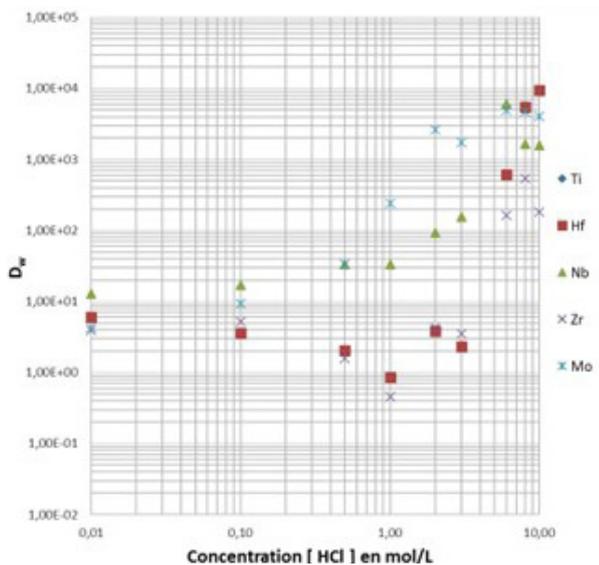
Valores D_w de elementos seleccionados en TK222 Resin en HCl

Al igual que los lantánidos el Y y Sc, se retienen muy bien en altas concentraciones de HCl, el Co, el Ni y el Cu no se retienen o lo hacen de manera débil.



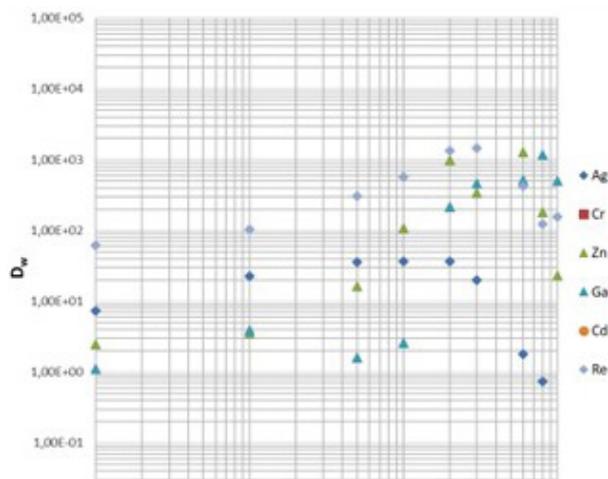
Valores D_w de elementos seleccionados en TK222 Resin en HCl

El U, el Th y el Sn muestran un fuerte aumento de los valores de D_w con el aumento de las concentraciones de HCl. El Pb se retiene muy débilmente en HCl. El Bi se retiene entre 0,1 M y 2 M de HCl, y luego su retención cae bruscamente con el aumento de la concentración de HCl. Por ejemplo, se puede utilizar HCl 10 M para eluir el Bi de la TK222 Resin.



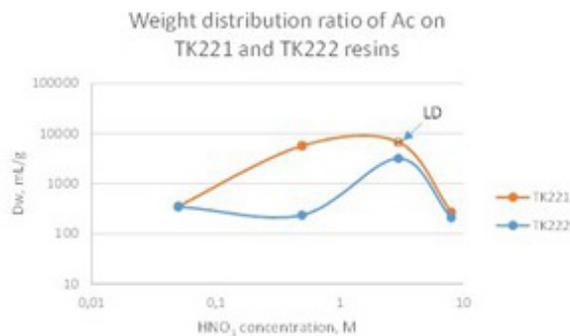
Valores D_w de elementos seleccionados en TK222 Resin en HCl

Al igual que en el caso del HNO_3 , los elementos de mayor valencia, como el Mo, el Nb, el Zr y el Hf, se retienen bien en concentraciones altas de ácido. En concentraciones elevadas de HCl, el Zn y el Ga se retienen bastante bien, mientras que los demás elementos que se muestran no se retienen.

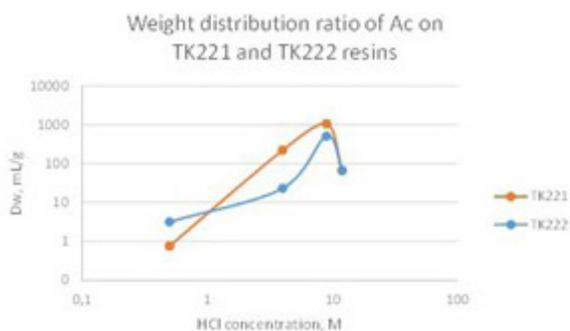


Valores D_w de elementos seleccionados en TK221 y TK222 Resin en HCl

Los siguientes gráficos muestran el comportamiento del Ac en TK221 y TK222 Resin (datos cortesía de Nora Vajda, RadAnal, todos obtenidos mediante LSC). Estos gráficos comparan los valores de D_w para Ac en TK221 y TK222 Resin a partir de HNO_3 y HCl. Como se puede observar, la TK221 Resin retiene el Ac con mucha más fuerza que la TK222 Resin.



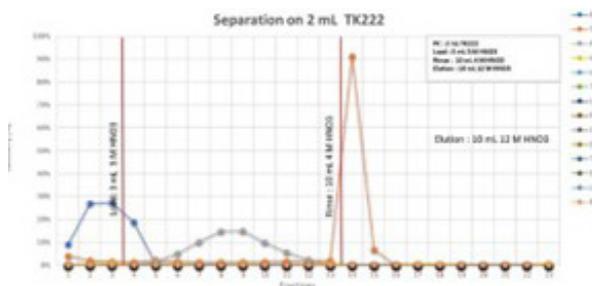
Valores de D_w de Ac en TK221 Resin y TK222 Resin en HNO_3 (datos cortesía de N. Vajda, Radanal)



Valores de D_w de Ac en TK221 Resin and TK222 Resin en HCl (datos cortesía de N. Vajda, Radanal)

Por otro lado, el último es más fácil de eluir. Ambos presentan valores de D_w bastante bajos a concentraciones muy altas de HCl (> 10 M), lo que sugiere que, en términos de selectividad, la resina debería facilitar la separación de Ac de los lantánidos. La elución en HNO_3 requerirá concentraciones significativamente más altas (> 12 M HNO_3) para eluir el Ac.

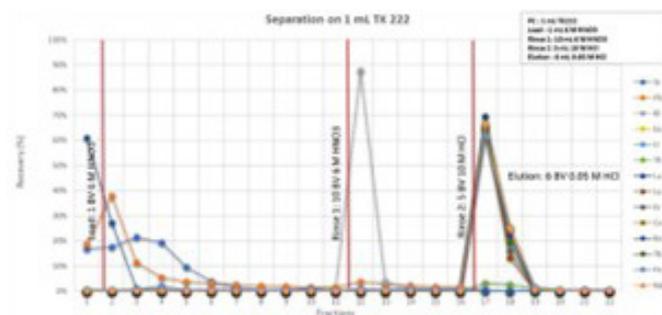
Los estudios de elución que se muestran a continuación se realizaron con elementos estables y mediciones de ICP-MS. El Ba (lo mismo debería ser cierto para el Ra) y el Pb se eliminan a concentraciones elevadas de HNO_3 (2 – 4 M HNO_3), para la elución de Sr se requieren concentraciones de HNO_3 aún más altas (en este caso 12 M HNO_3).



Estudio de elución, cartucho de 2 mL TK222 Resin, fracciones de 1 BV, varios elementos.

En estas condiciones, los lantánidos, U y Th permanecen retenidos en la TK222 Resin, mientras que se espera que el Ac se eluya, lo que debería dar como resultado una separación adecuada de Ac de estos elementos.

Al cargar la TK222 Resin a partir de HNO_3 6 M, seguido de un enjuague con el mismo ácido, se eliminan Pb, Ba y Sr. Luego, el Bi se puede eliminar utilizando HCl 10M. Como se puede ver, en las condiciones de elución de Ac habituales (HCl 0,05 M), los lantánidos coeluirían, por lo que deben eliminarse como se describió con anterioridad



Estudio de elución, cartucho de 2 mL TK222 Resin, fracciones de 1 BV, varios elementos

Principales aplicaciones

- Purificación de Ac
- Purificación de Lu-177



TK21 1/2/3 Resins

Las TK211, TK212 y TK213 Resin se basan en diferentes mezclas de ácidos organofosfóricos, organofosfónicos y organofosfínicos. Se ha podido demostrar que, en determinadas condiciones y para determinados pares de lantánidos, dichas mezclas pueden mostrar una mayor selectividad en comparación con los respectivos compuestos puros.

La fase orgánica contiene además una pequeña cantidad de un alcohol de cadena larga que actuará como eliminador de radicales para aumentar la estabilidad de la resina frente a la radiólisis.

El soporte inerte sobre el que se impregna la fase orgánica contiene grupos aromáticos que también contribuirán al aumento de la estabilidad de la resina frente a la radiólisis.

El soporte inerte muestra además una capacidad elevada para los extractantes. En consecuencia, esto permite que las TK211/2/3 Resin tengan una carga de extractante más alta en comparación con, por ejemplo, la serie de LN Resin.

Las TK211/2/3 Resin muestran, al igual que las LN Resin, diferencias en sus respectivas acidez. La TK211 Resin es la resina más ácida, por lo que extraerá lantánidos y otros elementos a concentraciones de ácido más altas que, por ejemplo, las TK212 y TK213 Resin. Por otro lado, la TK212 Resin es más ácida que la TK213 Resin (orden de acidez: TK211 > TK212 > TK213).

La selectividad y retención de los lantánidos es generalmente muy similar en HNO₃ y HCl en las tres resinas, por lo que ambos ácidos pueden emplearse para la separación de lantánidos.

Esta diferencia en la acidez relativa de las resinas se puede aprovechar para facilitar separaciones de lantánidos que de otro modo serían más complejas. Este será particularmente el caso de la separación de cantidades muy pequeñas de un lantánido de un gran exceso de su lantánido vecino.

Ejemplos típicos son la producción de nca Lu-177 (separación de *targets* de Yb-176 irradiados) y nca Tb-161 (separación de *targets* de Gd-160 irradiados).

Al realizar una primera separación en una "resina menos ácida" como la TK212 Resin seguida de una elución directa de la fracción de lantánido que se purificará aún más en una resina más ácida como la TK211 Resin para una purificación adicional ("separación secuencial") es posible eliminar pasos intermedios como el uso de TK221 Resin (o DGA) para convertir la fracción de lantánido de una mayor concentración de ácido a una menor concentración.

En un caso ideal, incluso podría ser posible una separación completamente secuencial con tres columnas (TK213 => TK212 => TK211).

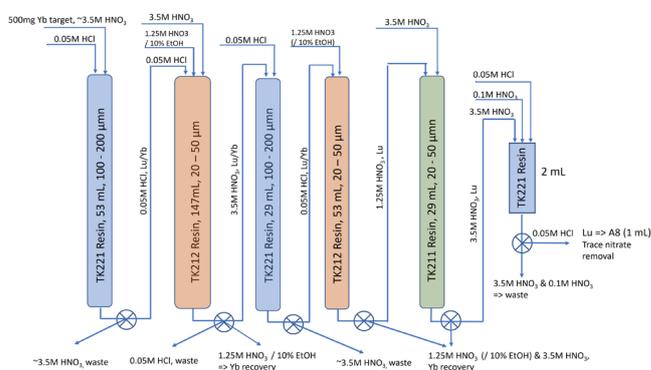
A continuación, se muestran dos ejemplos del uso de dichos pasos de separación secuencial.

La producción de nca Lu-177 está ganando importancia de forma rápida debido a su creciente uso en medicina nuclear. Por lo tanto, son cada vez más importantes los métodos fiables, preferiblemente fáciles de automatizar, que permitan su separación de *targets* de Yb-176 irradiados de gran tamaño (≥ 500 mg).

Horwitz et al. describen un método basado en tres ciclos de LN2/DGA para la separación de nca Lu-177 de *targets* de Yb-176 de 300 mg. Si bien este método ofrece buenos rendimientos (~73 %) en un tiempo de separación corto (~4 h), el hecho de que se requiera una cantidad elevada de columnas complica su automatización. Además, solo se ha probado con hasta 300 mg de material *target*.

Al introducir un paso de separación secuencial, este método se puede simplificar parcialmente.

Se ha podido demostrar que el método descrito en la siguiente figura permite separar Lu de hasta 500 mg de Yb con una recuperación elevada de Lu (~85%) y una cantidad muy baja de Yb residual en la fracción final de Lu.

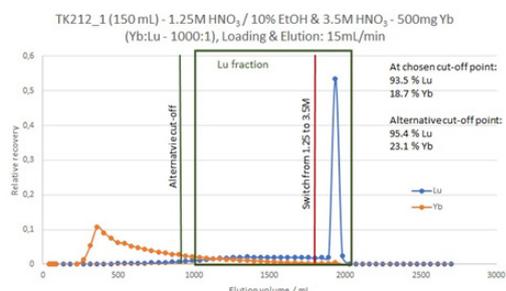


Esquema del método de separación de Lu a partir de 500 mg Yb utilizando TK221, TK212 y TK211 Resin

El aumento de la recuperación de Lu se debe, además del uso de TK212 Resin en lugar de LN2 Resin, también al ajuste del agente eluyente utilizado para la separación cromatográfica de Lu e Yb en la primera columna de TK212 Resin de 1,3 M HNO₃, como lo sugirieron Horwitz et al., a 1,25 M HNO₃ / 10 % EtOH.

Cabe señalar que la adición de EtOH solo mostró una mejora para 1,25 M HNO₃ pero no para 3,5 M HNO₃. Además, se debe evitar estrictamente mezclar 3,5 M HNO₃ con EtOH por motivos de seguridad.

Las siguientes figuras muestran cromatogramas típicos obtenidos durante la separación de Lu de 500 mg de Yb (relación inicial Lu:Yb: 1:1000). Todos los experimentos se realizaron utilizando elementos estables, se recolectaron fracciones de tamaños definidos, se diluyeron y se analizaron mediante ICP- MS. Se calcularon las recuperaciones relativas para Lu e Yb y se graficaron frente al volumen de elución.



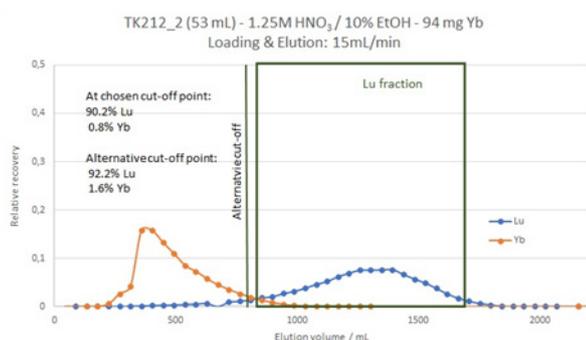
Ejemplo de separación de Lu a partir de 500 mg de Yb en una columna de TK212 Resin (2,5 x 30 cm, 150 mL) utilizando 1,25 M de HNO₃/10 % de EtOH y 3,5 M de HNO₃. Caudal: 15 mL/min.

Cabe señalar que el cambio a HNO₃ 3,5 M en el ejemplo dado se realizó en una etapa bastante tardía de la separación. En la versión final del proceso debería ocurrir antes, idealmente activado mediante la detección de radiación, cerca del punto de corte elegido (extremo izquierdo del marco verde).

De hecho, el momento del cambio tendrá, especialmente en la primera columna, una influencia considerable en la recuperación de Lu y el arrastre de Yb. Esto se debe principalmente a la importante cola introducida por la macrocantidad de Yb.

Las fracciones comprendidas en el marco verde ("fracciones de Lu") se combinaron y pasaron a través de un cartucho de TK221 Resin de 5 a 10 g para la conversión a HCl ≤0,05 M. La fracción de Lu así obtenida en HCl diluido se cargó luego en la siguiente columna de TK212 Resin (1,5 x 30 cm, 53 mL).

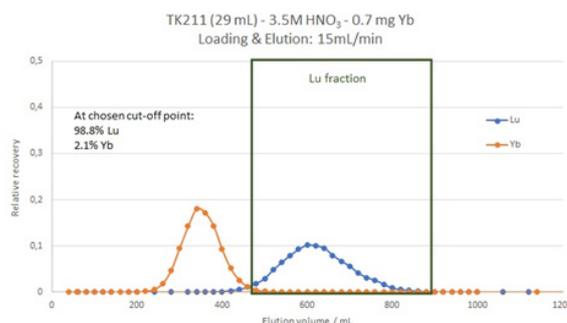
Debido a la menor cantidad de Yb presente en la columna, la pérdida de Yb y Lu en la fracción de elución es menos pronunciada que en la primera columna TK212.



Ejemplo de una separación de Lu a partir de la fracción de Lu obtenida en la primera separación en TK212 Resin que contenía 94 mg Yb, en una segunda columna TK212 Resin (1.5 x 30 cm, 53 mL) utilizando 1.25 M HNO₃/ 10% EtOH. Caudal: 15 mL/min

Si bien esto sería posible, en este ejemplo las fracciones que contienen Lu (marco verde) no se eluyen en HNO₃ de concentración elevada (como se describe en el método de Horwitz), pasan a través de un cartucho de TK221 Resin (o DGA) y se eluyen en HCl diluido para otra carga en TK212 Resin.

En lugar de ello, las fracciones combinadas se cargan directamente en una columna de TK211 Resin (1,1 x 30 cm, 29 mL) para la purificación final del Lu.



Ejemplo de separación de Lu a partir de la fracción de Lu obtenida en la segunda separación con TK212 Resin, que contiene <1 mg de Yb, en una columna de TK211 Resin (1,1 x 30 cm, 29 mL) utilizando HNO₃ 3,5 M. Caudal: 15 mL/min..

Finalmente, el Lu se obtiene tras la separación/elución, por ejemplo, con HNO₃ 3,5 M.

Como paso final, las fracciones de Lu obtenidas (como se indica en el marco verde) se combinaron y se cargaron en un cartucho de TK221 Resin de 2 mL; las últimas impurezas metálicas potencialmente presentes se eliminan mediante enjuagues consecutivos con HNO₃ 3,5 M y HNO₃ 0,1 M. Luego, el Lu se eluye finalmente utilizando HCl ≤0,05 M.

Los últimos rastros de nitratos que aún puedan estar presentes se eliminarán mediante un cartucho de intercambio aniónico de 1 mL (A8 Resin).

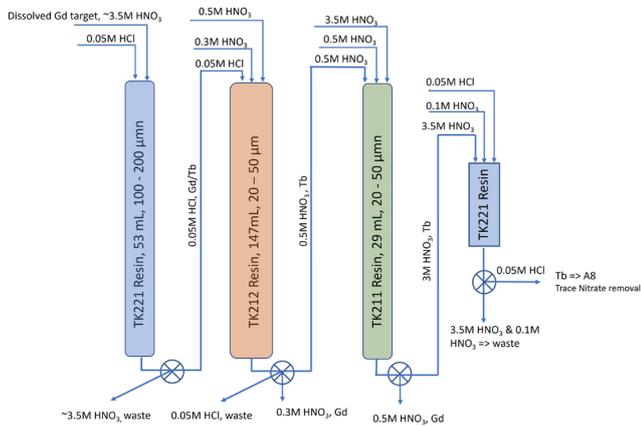
Actualmente se está finalizando la ampliación de este proceso de separación.

Otro radiolantánido que se utiliza cada vez más es el terbio. Como los isótopos de Tb se pueden utilizar para la obtención de imágenes PET (Tb-152), imágenes SPECT (Tb-155), terapia alfa (Tb-149) y terapia beta (Tb-161), también se lo conoce como la "navaja suiza" de la medicina nuclear.

En particular, el interés por el Tb-161 está aumentando significativamente en la actualidad, por lo que se necesitan métodos para la separación de Tb de *targets* de Gd irradiados de gran tamaño.

Actualmente se están desarrollando y ampliando a mayor escala métodos para la separación de Tb de 500-2000 mg de Gd. La siguiente figura muestra un esquema de un proceso de separación sugerido.

Como se puede ver, la separación es más sencilla en comparación con la separación de Lu de *targets* de Yb.



Esquema del desarrollo de un método para la separación de Tb a partir de 500 - 2000 mg de Gd utilizando TK221, TK212 y TK211 Resin. Nota: es necesario ajustar el tamaño de las primeras columnas de TK221 Resin

Las dos figuras siguientes muestran cromatogramas obtenidos de forma típica (Gd, Tb y Dy estables, con una relación original de 1000:1:1).

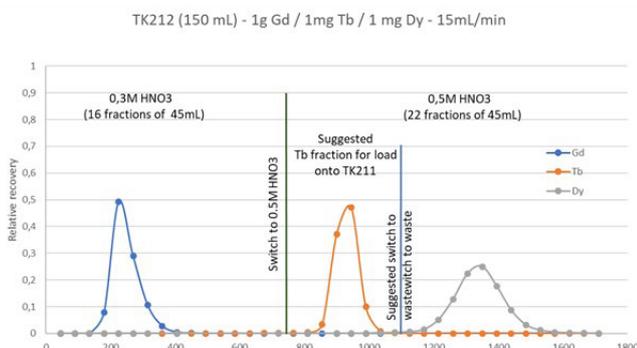
Al igual que para la separación de Lu, las separaciones de Gd/Tb/Dy se realizaron utilizando elementos estables, se tomaron fracciones de volúmenes definidos y se analizaron mediante ICP- MS.

La primera separación se realiza en una columna de TK212 Resin. Este paso permite la separación de Tb de Gd y Dy.

Las fracciones de Tb obtenidas (indicadas por el marco naranja) se combinaron y se cargaron directamente en una columna de TK211 Resin para la purificación final de Tb (pulido).

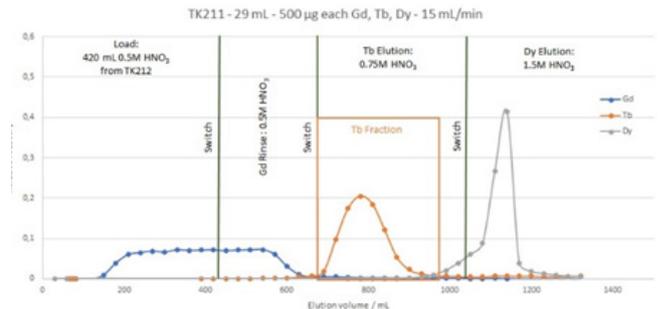
Como se puede ver, en las condiciones elegidas, la mayor parte del Gd se colecciona durante la carga en la columna de TK211 Resin; cualquier Gd restante en la columna se elimina con HNO₃ 0,5 M.

Se ha podido demostrar que en el proceso de separación de Lu la adición de pequeñas cantidades de EtOH (10 % v/v) mejora la separación; esto también se está probando actualmente para la separación de Tb.



Ejemplo de una separación de Tb a partir de 1000 mg de Gd en una columna de TK212 Resin (2,5 x 30 cm, 147 mL) utilizando 0,3 M de HNO₃ y 0,5 M de HNO₃ Caudal: 15 mL/min

Aumentar la concentración del ácido mineral (en este ejemplo a 0,75 M HNO₃) provocará la elución de Tb, lo que podría dejar restos de Dy en las columnas. En caso de que se pueda descartar la presencia de Dy, esta elución se puede realizar con concentraciones de ácido más altas (e.g. 3,5 M HNO₃ para carga directa en un cartucho de TK221 Resin de 2 mL), lo que reducirá el volumen de elución.



Ejemplo de separación de Tb a partir de 500 µg de Gd en una columna de TK211 Resin (1,1 x 30 cm, 29 mL) utilizando 0,5 M de HNO₃ y 0,75 M de HNO₃. Caudal: 15 mL/min

Como paso final, el Tb se concentrará en un cartucho de TK221 Resin de 2 mL y se eliminarán las impurezas metálicas que puedan quedar mediante enjuagues consecutivos con HNO₃ 0,75 M y HNO₃ 0,1 M. El Tb se eluye finalmente utilizando HCl ≤0,05 M.

Los últimos rastros de nitratos que aún puedan estar presentes se eliminarán mediante un cartucho de intercambio aniónico de 1 mL (A8 Resin).

El método indicado se encuentra actualmente en proceso de optimización y ampliación.

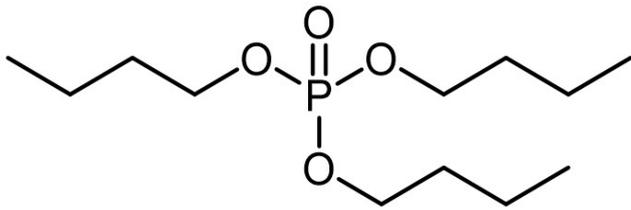
Actualmente, se encuentran disponibles comercialmente columnas de TK211/212/213 Resin preenvasadas de varios tamaños (e.g. 375 mL, 147 mL, 53 mL y 29 mL).

Principales aplicaciones

- Separación de lantánidos e.g. nca Lu-177 and nca Tb-161



TBP Resin



Fosfato de tributilo (TBP)

La TBP Resin está compuesta por un soporte inerte impregnado con fosfato de tributilo (TBP). El TBP es un extractante ampliamente utilizado, que se utiliza, por ejemplo, en el proceso Purex, el reprocesamiento de U y Pu del combustible gastado. Otras aplicaciones incluyen, entre otras, la separación de itrio para fines analíticos.

La TBP Resin se ha caracterizado con respecto a la absorción de varios elementos en HNO_3 y HCl.

Además de Pu(IV) y Np(IV), otros elementos como Au, Zr, Hf, Fe, Sn y Ga también muestran una alta afinidad por la TBP Resin en HCl.

Mientras que el Au permanece retenido en todas las condiciones probadas, lo que hace que su elución sea bastante difícil en HCl, los otros elementos solo muestran altos valores de D_w en concentraciones elevadas de ácido y valores bajos de D_w en concentraciones más bajas.

En HCl 1 M, por ejemplo, solo el Sn muestra valores elevados de D_w , mientras que el Fe, Ga, Sb... muestran muy poca afinidad por la resina, lo que permite su separación de estos elementos. El Sn se puede eluir más tarde, por ejemplo, con HCl 0,1 M.

La TBP Resin generalmente muestra una selectividad muy buena para el Sn sobre el Te (el Te-126 es una interferencia isobárica para la determinación espectrométrica por masas de un emisor beta de larga duración, el Sn-126, que se determina con frecuencia en muestras de residuos radiactivos y de desmantelamiento) y sobre el Cd, que se utiliza con frecuencia como material *target* para la producción de Sn-117m, un emisor de electrones de conversión utilizado en medicina nuclear.

La resina también muestra una selectividad interesante para el Sb, sin embargo, su estado de oxidación debe controlarse cuidadosamente.

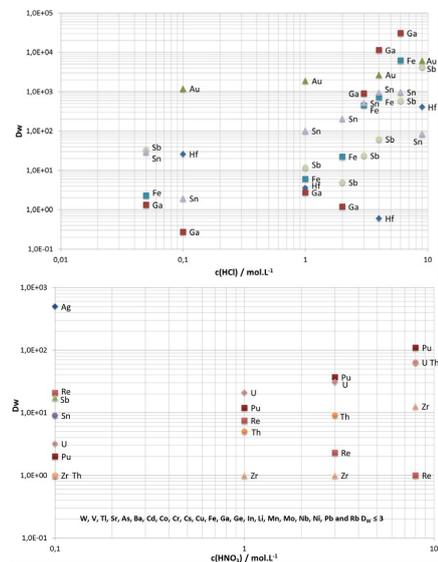
Graves et al. también la han utilizado para la separación de Zr-89 de los *targets* de Y. Lyashchenko et al. optimizaron aún más la separación de Zr-89 en la TBP Resin utilizando primero dos cartuchos TK400 Resin, principalmente para eliminar el Fe. Se pudo lograr una pureza radionuclídica de >99% y un contenido de Fe y otras impurezas metálicas en el producto final de <1 ppm. El Zr-89 obtenido se utilizó para marcar con éxito PSMA-617 y PSMA-I&T.

También se utiliza para la separación de Sc de *targets* de Ca. En ambos casos, los productos se retuvieron a partir de HCl alto y se eluyeron en HCl diluido. En condiciones similares, debería ser posible una separación de Ga de Zn.

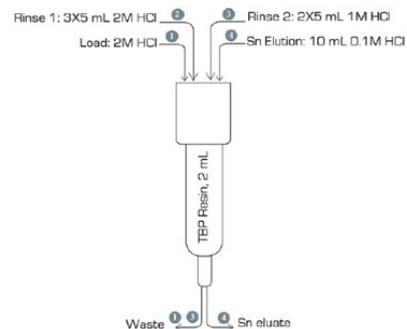
En HNO_3 de todos los elementos probados, solo los actínidos (en concentraciones elevadas de HNO_3) y Ag (en concentraciones bajas de HNO_3) se retienen en la resina.

Basándose en los datos obtenidos, Dirks et al. han desarrollado un procedimiento para la separación de Sn de varios elementos.

La mayoría de los elementos probados no se retienen durante la carga y el primer enjuague. El Sn y parte de Ga y Fe se retienen. Los dos últimos se eliminan primero con HCl 1 M, luego el Sn se eluye cuantitativamente con 6 mL de HCl 0,1 M de alta pureza.



Valores de D_w de elementos seleccionados en TBP Resin en HCl y HNO_3



Esquema de separación de Sn en TBP Resin

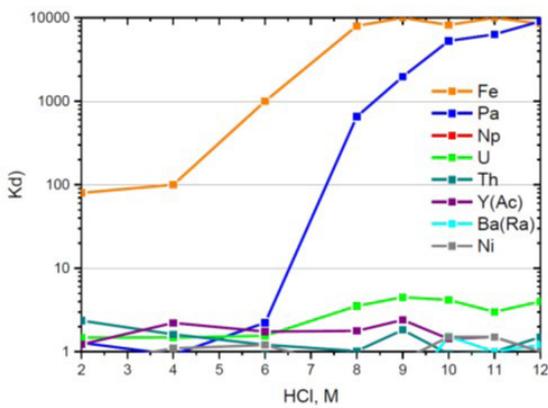
Principales aplicaciones

- Separación de zirconio
- Separación de estaño
- Separación de escandio
- Separación de actínidos

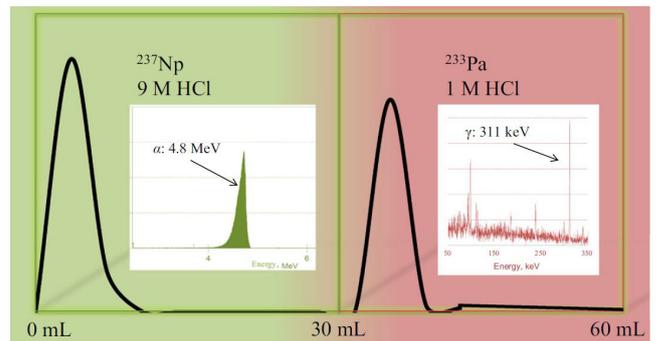
TK400 Resin

La TK400 Resin es una resina cromatográfica de extracción que se compone de un alcohol de cadena larga impregnado sobre un soporte inerte. Knight et al. demostraron que los alcoholes de cadena larga, especialmente el octanol, muestran una selectividad muy interesante para Pa a altas concentraciones de HCl, lo que permite una fácil separación de Pa/Np mediante cromatografía en columna. Jerome et al. caracterizaron la TK400 Resin con respecto a su selectividad para varios elementos, incluidos Pa, Np, U y Th.

Encontraron que la retención de Pa aumenta drásticamente a altas concentraciones de HCl (≥ 9 M), mientras que otros elementos evaluados no se retienen. Por otro lado, a concentraciones de HCl < 8 M, se encontró que los valores D_w de Pa eran bajos, lo que permite su elución en un volumen pequeño. Ostapenko et al. encontraron una tendencia similar para la retención de Pa con valores k' altos para Pa a altas concentraciones de HCl (9 M). Estos resultados se corresponden bien en general con la selectividad observada por Knight et al. al realizar la separación de Np/Pa.

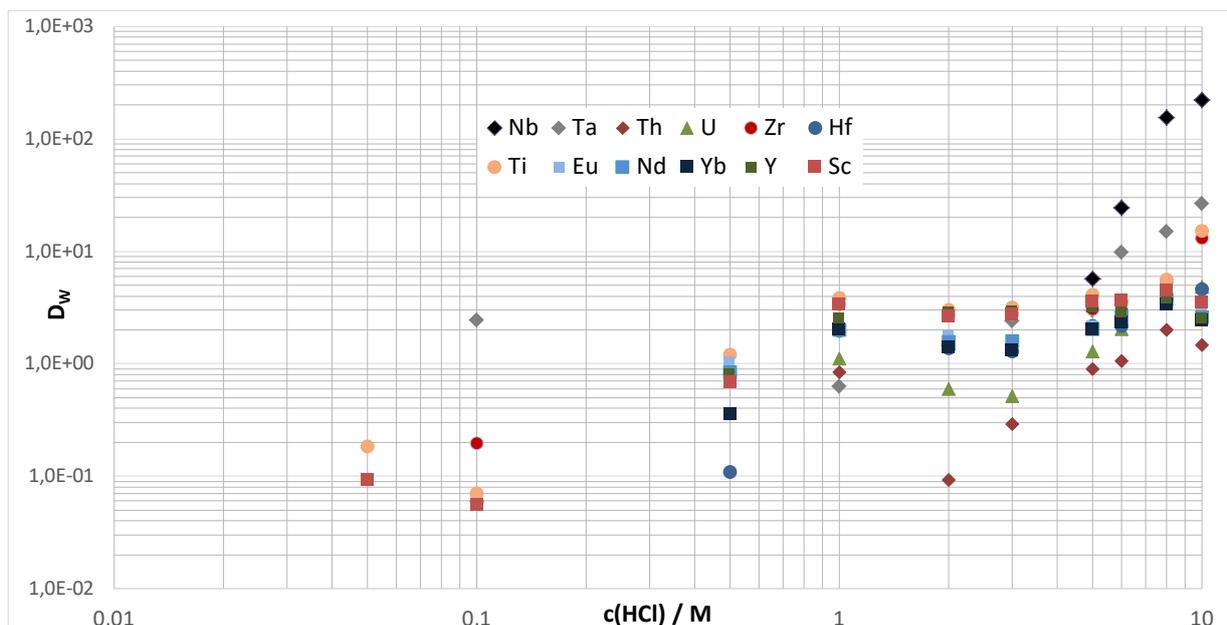


Valores de D_w de elementos seleccionados en TK400 Resin en HCl a concentraciones variables [Datos proporcionados por Ivanov et al.]

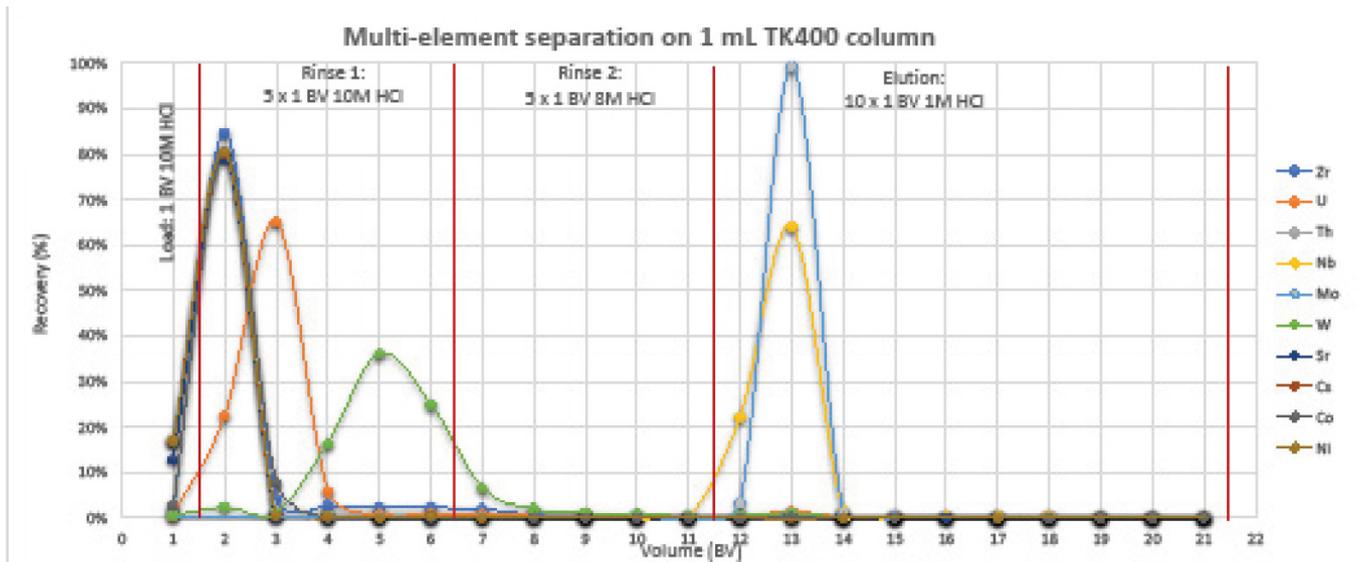


Estudio de elución, separación Np/Pa en resina de alcohol de cadena larga [Tomado de Knight et al.]

La resina muestra una alta selectividad para Nb en altas concentraciones de HCl en comparación con otros elementos probados, como Ta, Zr, Hf y los lantánidos, los cuales no son retenidos por la resina o lo son de manera muy limitada, como en el caso de Ta.



Valores D_w de elementos seleccionados en TK400 Resin en HCl a concentraciones variables

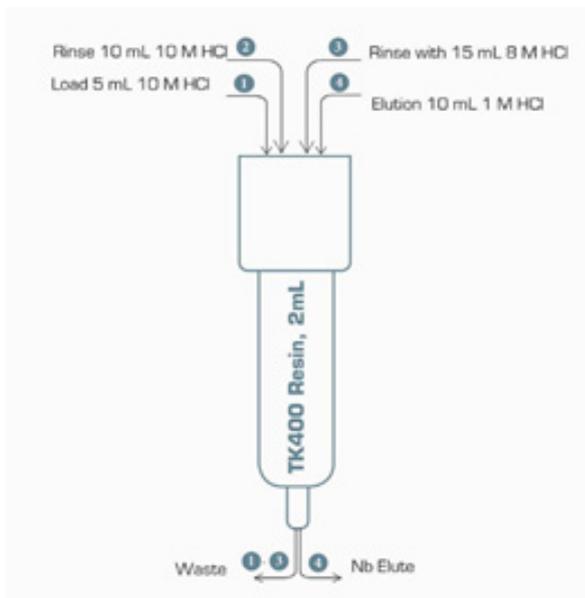


Estudio de elución, separación de Nb de cationes seleccionados, columna TK400 Resin de 2 mL

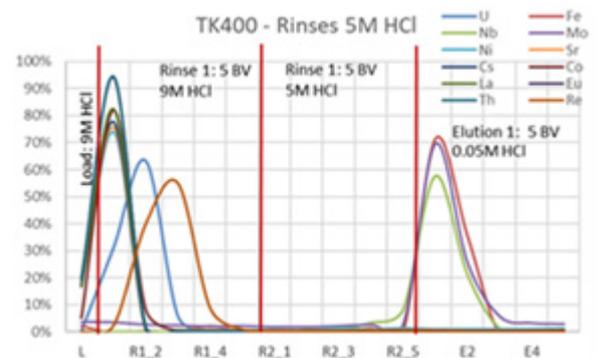
Con respecto a su selectividad, la TK400 Resin muestra el potencial para permitir una serie de separaciones interesantes, como Nb/Zr (ver el esquema de separación de Nb a continuación) y Pa/U/Th. Los resultados de un estudio de elución sobre la separación de Nb de una serie de elementos, incluido Zr, y el método de separación utilizado para obtener estos resultados se muestran en las siguientes figuras. Jerome et al. emplearon la TK400 Resin para la separación de Pa de sus descendientes. Encontraron que U, Th, Ac, Ra y Pb se eliminaron de la resina durante la carga y el enjuague, lo que permitió obtener una fracción de Pa limpia con una alta recuperación química (~83%).

Ga-68 de *targets* sólidos de Zn irradiados. Svedjehed et al. demostraron que es ventajoso para los *targets* sólidos utilizar la TK400 Resin en lugar de la ZR Resin en combinación con la A8 Resin y la TK200 Resin.

El hecho de que la TK400 Resin muestre una mayor capacidad para el Fe que, por ejemplo, la TRU Resin, hace que su uso en el análisis de muestras de desmantelamiento sea interesante. Actualmente se está optimizando un método que combina el uso de la TK400 Resin (separación de Fe, Nb y Mo de la mayoría de los elementos de la matriz) y la ZR Resin (posterior separación del Fe de Nb y Mo). Los siguientes gráficos muestran los perfiles de elución obtenidos de forma típica.



Separación de Nb en TK400 Resin

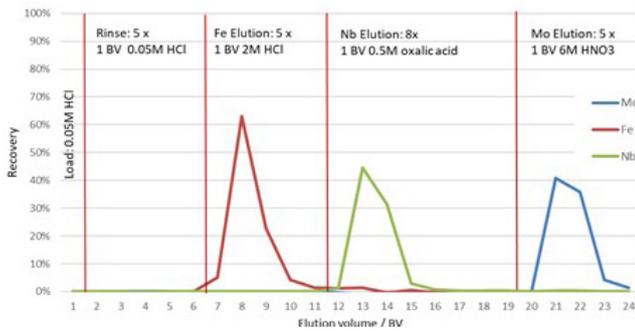


Separación de Fe/Nb/Mo de elementos seleccionados

Otra aplicación interesante de la TK400 Resin fue descrita por Tieu et al. y Svedjehed et al. Ambos autores utilizaron la TK400 Resin para la separación de

Como se puede observar, mientras que el Fe, Nb y Mo se retienen bien, una gran cantidad de otros elementos, como por ejemplo Zr, U, Th, Cs, Co, etc., se eliminan durante la carga y el enjuague. Estos tres elementos pueden luego eluirse en HCl diluido y cargarse directamente en la ZR Resin para una mejor separación.

Fe/Nb/Mo separation on ZR Resin



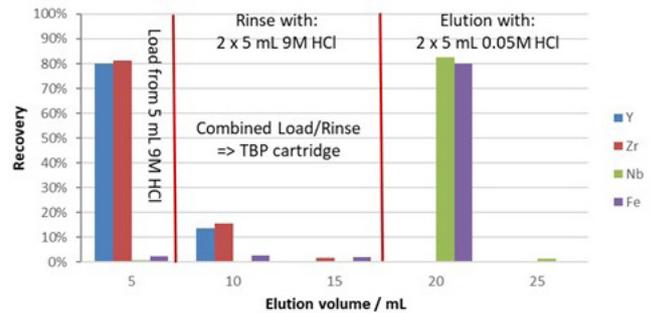
Separación de Fe, Nb y Mo en ZR Resin

El hecho de que la TK400 Resin muestre una alta selectividad para el Fe y Nb pero no para Zr también puede permitir su uso en la separación de Zr-89 de los *targets* de Y sólidos, con el objetivo de reducir aún más la cantidad de estas impurezas en el producto final.

Las primeras pruebas mostraron que cargar una solución del *target* disuelto simulando que contiene Zr, Y, Nb y Fe a través de un cartucho de TK400 Resin con HCl 9 M (o 10 M), seguido de un enjuague en las mismas condiciones permitirá retener Nb y Fe en la TK400 Resin mientras que Zr (e Y) pasarán a través de ella.

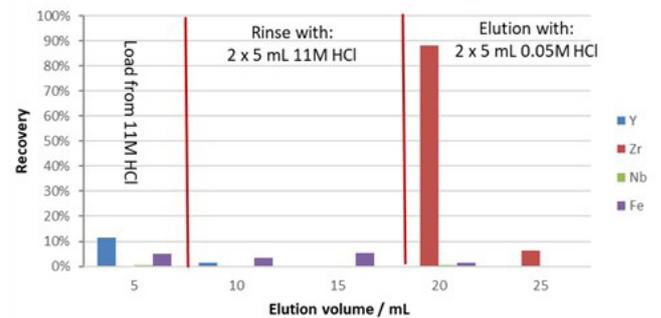
La combinación de las fracciones de carga y enjuague que contienen Zr, ajustándolas a HCl 11 M y cargando esta solución a través de un cartucho de TBP Resin (similar al método descrito por Graves et al.) permitirá entonces una separación limpia de Zr con una alta recuperación química. Cabe señalar que, alternativamente, se puede utilizar HCl 10 M como condición de carga en ambos cartuchos. Esto podría simplificar la separación, ya que no es necesario el ajuste de la concentración intermedia de HCl. Además, podría permitir el uso de cartuchos apilados en el paso de carga inicial, aunque esta modificación requerirá más pruebas. El Zr finalmente se eluye del cartucho de TBP Resin utilizando HCl diluido. Si se desea, se puede recuperar Nb y Fe del cartucho de TK400 Resin utilizando HCl diluido. Los siguientes gráficos muestran estudios de elución obtenidos típicamente en las condiciones descritas.

Nb and Fe removal from Zr on 2 mL TK400 cartridge



Eliminación de Nb y Fe de Zr en un cartucho de TK400 Resin de 2 mL

Zr purification on 2 mL TBP cartridge



Purificación de Zr en cartucho de 2 mL TBP Resin

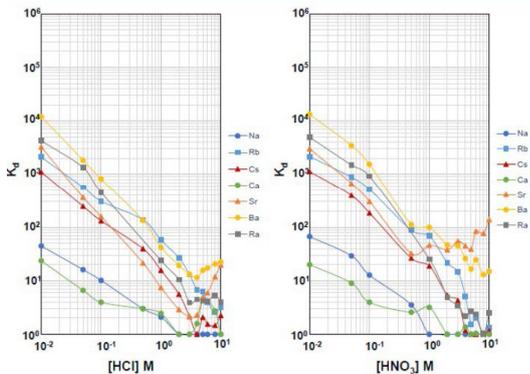
Principales aplicaciones

- Separación de zirconio
- Separación de estaño
- Separación de escandio
- Separación de actínidos



TK101 Resin

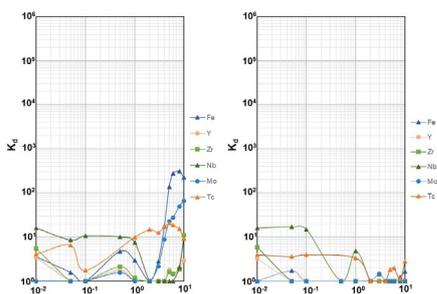
La TK101 Resin se basa en el mismo éter corona que también se utiliza en las SR, PB y TK102 Resin. Como diluyente se utiliza un líquido iónico, lo que produce un cambio bastante significativo en su selectividad a bajas concentraciones de ácido, como se puede ver en los siguientes gráficos.



Valores de D_w de elementos seleccionados en la TK101 Resin en HNO_3 . Datos cortesía de Ben Russel (NPL)

Mientras que las SR, PB y TK102 Resin no muestran selectividad para Sr, Ba y Ra a bajas concentraciones de ácido, la TK101 Resin sí lo hace.

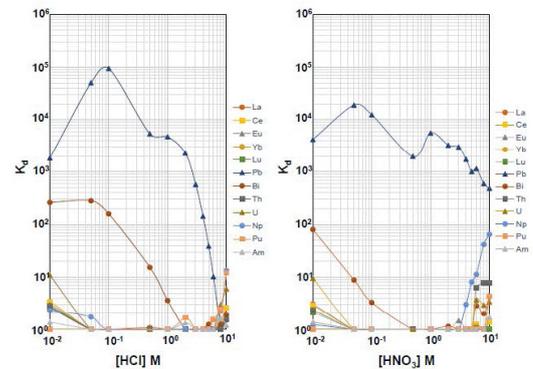
En HNO_3 diluido, así como en HCl, el Ba, Ra y Sr se retienen muy bien desde $\leq 0,01$ M hasta aproximadamente 0,05 M. Sin embargo, su retención disminuye significativamente a medida que aumenta la concentración de ácido. La retención de Sr en HNO_3 es una excepción, ya que muestra una retención creciente a concentraciones de $HNO_3 > 3$ M. Cabe señalar que, si bien el Ra y Ba se comportan de manera similar a concentraciones de ácido más bajas, sí muestran diferencias a concentraciones de ácido más altas, en particular a 3 M de HNO_3 , donde el k_D de Ba es mayor que el k_D de Ra, lo que permite la separación de Ra/Ba.



Valores de D_w de elementos seleccionados en la TK101 Resin en HCl y HNO_3 . Datos cortesía de Ben Russel (NPL)

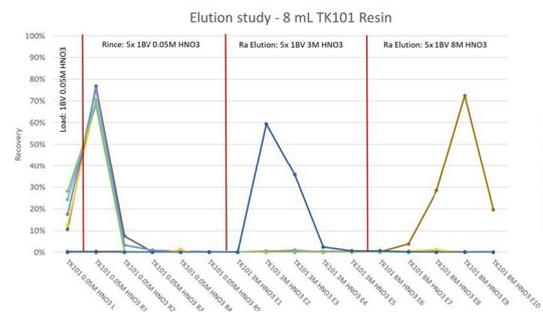
De los elementos que se muestran en el siguiente gráfico, solo el Bi también se retiene, particularmente desde HCl diluido hasta concentraciones elevadas de ácido. Sin embargo, se puede eliminar muy fácilmente, especialmente utilizando HNO_3 . Los lantánidos y actínidos no se retienen en TK101 Resin ni en HCl ni en HNO_3 .

El Pb se retiene muy bien en todo el rango de concentración de HNO_3 . También se retiene muy bien a partir de HCl hasta aproximadamente 3 M HCl. Su retención luego disminuye muy bruscamente a medida que aumenta el HCl, lo que hace que el HCl de alta concentración sea adecuado para la elución de Pb.



Valores de D_w de elementos seleccionados en TK101 Resin en HNO_3 . Datos cortesía de Ben Russel (NPL)

De los metales de transición analizados, solo el Nb muestra cierta retención con niveles altos de HCl; todos los demás elementos analizados muestran valores de k_D muy bajos. El gráfico siguiente muestra el resultado de un estudio de elución realizado con, entre otros, Th, Ce, Pt, Ir, Ba, Ra y Pb.



Estudio de elución de elementos seleccionados en TK101 Resin. Datos cortesía de Nora Vajda (RadAnal)

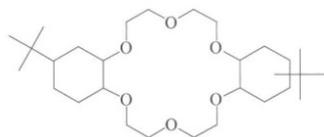
Los demás elementos analizados, sin contar el Ba, Ra y Pb, se eliminan durante la carga y se enjuagan con ácido diluido (aquí, HNO_3 0,05 M). A continuación, el Ra se eluye con HNO_3 3 M, mientras que el Ba y el Pb permanecen retenidos. El Ba se eluye con HNO_3 8 M. El Pb sigue retenido en estas condiciones y, a continuación, se puede eluir con HCl 6-8 M o con citrato/ácido cítrico.

Principales aplicaciones

- Separación de Ra
- Separación de Sb

TK102 Resin

La TK102 Resin se basa en el mismo éter corona que también se utiliza en las SR y PB Resin.

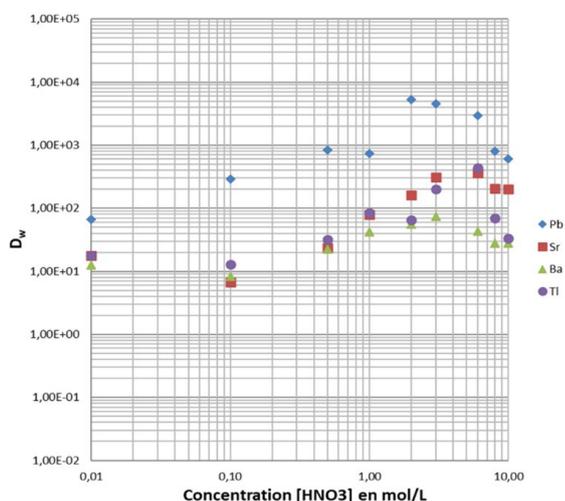


4,4'(5')-di-t-butilciclohexano-18-corona-6

Además de estas resinas, la TK102 Resin contiene un alcohol fluorado de cadena larga como diluyente. La resina contiene además una mayor cantidad de éter corona en comparación, por ejemplo, con la SR Resin. Además, la fase orgánica está impregnada sobre un soporte inerte que contiene grupos aromáticos para aumentar la estabilidad frente a la radiólisis. La resina se optimizó originalmente para la separación de Ba y Ra, sin embargo, también muestra propiedades muy interesantes con respecto a la separación de Sr y Pb.

Los dos gráficos siguientes muestran la selectividad de la TK102 Resin para una variedad de elementos en HNO₃ y HCl. El tercer gráfico muestra la influencia de cantidades crecientes de Na, K y Ca en la retención de Sr en HNO₃ 3 M.

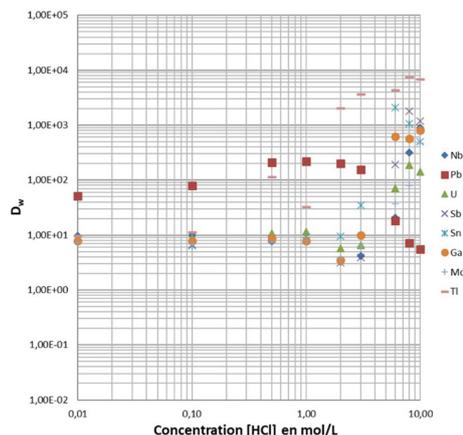
Todos los D_w que se muestran en estos gráficos se obtuvieron a través de mediciones de ICP-MS.



Valores D_w de elementos seleccionados en TK102 Resin en HNO₃

El Pb se retiene muy bien en todo el rango de concentraciones de HNO₃. El Sr se retiene bien en concentraciones elevadas de HNO₃ (3 - 10 M HNO₃), mostrando valores de D_w de Sr más altos que la SR Resin en estas condiciones. Lo mismo sucede con el Ba en 3 M HNO₃, TK102 Resin muestra una retención de Ba más fuerte que la SR Resin.

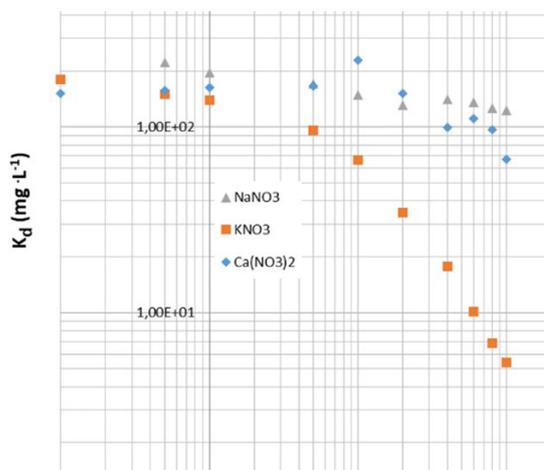
Además, es notable que el Tl se retiene fuertemente en concentraciones de 3 - 6 M HNO₃.



Valores de D_w de elementos seleccionados en TK102 Resin en HCl

Como era de esperar, el Pb se retiene bien en un amplio rango de concentraciones de HCl, desde HCl diluido hasta 2-3 M de HCl. Los valores de D_w de Pb caen fuertemente para concentraciones más altas de HCl (≥ 6 M de HCl), lo que permite su elución en estas condiciones.

La TK102 Resin retiene, en cierta medida, de manera similar a la TK400 Resin, una serie de elementos en concentraciones muy elevadas de HCl, incluidos Tl, Sb, Sn, Ga y Nb.



Valores de D_w de Sr en TK102 Resin en 3 M HNO₃ y en presencia de cantidades crecientes de Na, K y Ca

El Na tiene muy poca influencia en la retención de Sr en la TK102 Resin, incluso en concentraciones de hasta 1 M los valores D_w de Sr siguen siendo altos.

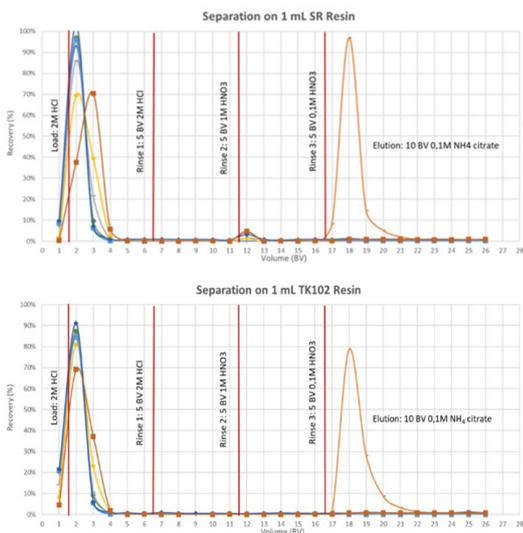
El Ca tiene un mayor impacto, sin embargo, incluso en concentraciones de hasta 0,5 M de Sr muestra valores D_w elevados.

Como se podía esperar, el K interfiere con la retención de Sr de forma muy fuerte, incluso concentraciones ≥ 0,05 M darán lugar a una disminución significativa de la retención de Sr.

Al igual que en el caso de la SR Resin, es fundamental realizar una coprecipitación (por ejemplo, con fosfato de calcio) para eliminar el K antes de la separación real en la TK102 Resin.

Las siguientes figuras muestran tres estudios comparativos de elución de la TK102 Resin y la SR Resin. El primer ejemplo es una separación de Pb típica basada en la carga de HCl 2 M, la eliminación de Po con HNO₃ diluido y, finalmente, la elución de Pb con citrato.

Ambas resinas muestran perfiles de elución muy similares, aunque la TK102 Resin podría requerir un volumen de elución ligeramente mayor para el Pb. No obstante, los volúmenes de elución empleados normalmente (e.g. 10 mL) deberían garantizar la elución cuantitativa del Pb también de la TK102 Resin.

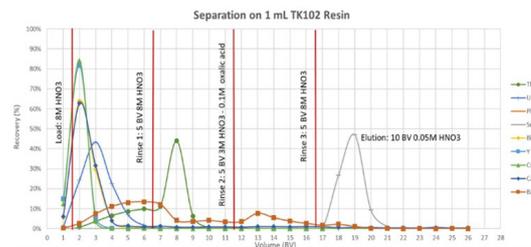
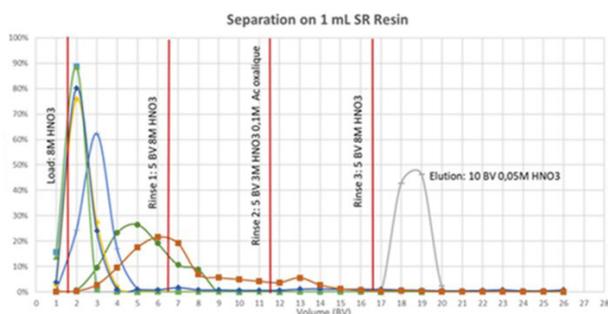


Estudios comparativos de elución, SR Resin y TK102 Resin, separación de Pb

El segundo ejemplo es una separación típica de Sr basada en la carga de muestra con HNO₃ 3 M, enjuague con HNO₃ 8 M y HNO₃ 3 M/ácido oxálico 0,1 M y, finalmente, elución de Sr en HNO₃ 0,05 M.

Nuevamente, ambas resinas muestran perfiles de elución similares. Una diferencia distintiva es el Th: para la TK102 Resin se requiere un enjuague con HNO₃ 3 M/ácido oxálico 0,1 M para eliminar la mayor parte del Th, mientras que en la SR Resin la mayoría ya se eliminó con HNO₃ 8 M.

Al igual que para la separación de Pb, la elución de Sr de la TK102 Resin parece requerir volúmenes ligeramente mayores, pero aquí también los volúmenes de elución empleados típicamente (10 – 15 mL) parecen asegurar una elución cuantitativa de Sr.

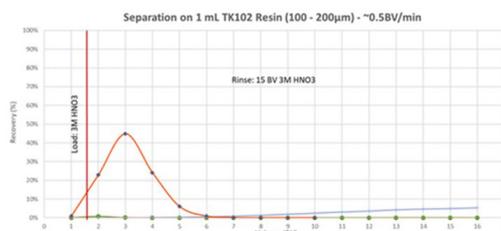
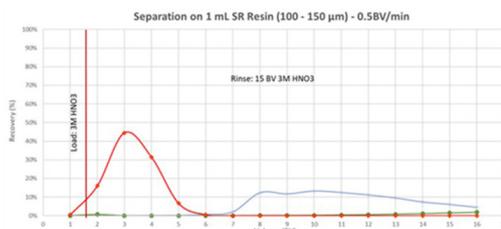


Estudios comparativos de elución, SR Resin y TK102 Resin, separación de Sr

El tercer ejemplo muestra un estudio comparativo de elución de separación de Ba/Ra. Tanto la TK102 Resin como la SR Resin se cargaron con HNO₃ 3 M, luego ambas resinas se enjuagaron con varios volúmenes de lecho (BV) de HNO₃ 3 M.

En ambas resinas, el Ra se eluye rápidamente durante los pasos de carga y primer enjuague, mientras que el Ba permanece retenido.

En la SR Resin, el Ba comienza a aparecer significativamente después de 6 BV, en la TK102 Resin la retención del Ba es distintivamente más fuerte, comienza a eluirse muy lentamente después de aproximadamente 8 a 9 BV.



Estudios comparativos de elución, SR Resin y TK102 Resin, separación de Ba/Ra

Además, la TK102 Resin muestra una alta capacidad dinámica para Sr (>40 mg/g) y Pb (>90 mg/g).

Debido a la mayor hidrofobicidad del diluyente empleado en la TK102 Resin, también muestra significativamente (>10 veces) menos sangrado de material orgánico, medido como carbono orgánico no purgable (NPOC),

Principales aplicaciones



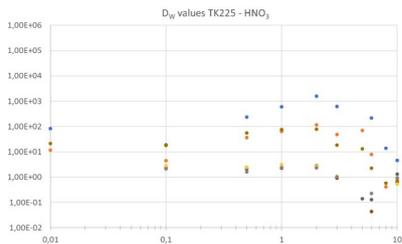
- Separación de Ra/Ba
- Separación de Sr
- Separación de Pb

TK225 Resin

La TK225 Resin se basa en una mezcla de diglocilamida y un líquido iónico. La fase orgánica se impregna sobre un soporte inerte que contiene grupos aromáticos para aumentar la estabilidad frente a la radiólisis.

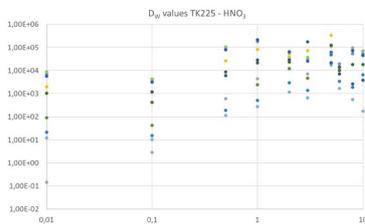
La principal aplicación de la TK225 Resin es la eliminación de radiolantánidos de soluciones ácidas, en particular de soluciones con una concentración elevada de HNO_3 , con fines de descontaminación.

Los siguientes gráficos muestran la selectividad de la TK225 Resin para una amplia gama de elementos en HNO_3 y HCl. Todos los D_w que se muestran en estos gráficos se obtuvieron mediante mediciones de ICP-MS.



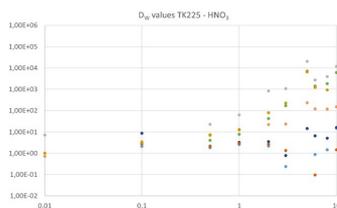
Valores de D_w de elementos seleccionados en TK225 Resin en HNO_3

De los elementos analizados, sólo el Ca se retiene con bastante fuerza en concentraciones elevadas de HNO_3 . Sin embargo, el Sr y el Pb también se retienen en estas condiciones en menor medida.



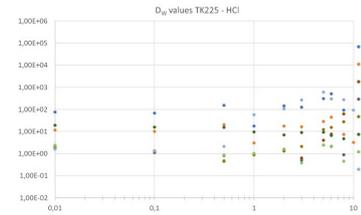
Valores de D_w de elementos seleccionados en TK225 Resin en HNO_3

Los lantánidos, especialmente los lantánidos pesados, Y y Sc, se retienen con mucha fuerza a partir de HNO_3 en concentraciones elevadas. Especialmente en el caso de los lantánidos pesados, los valores D_w permanecen muy altos, incluso a bajas concentraciones de HNO_3 .



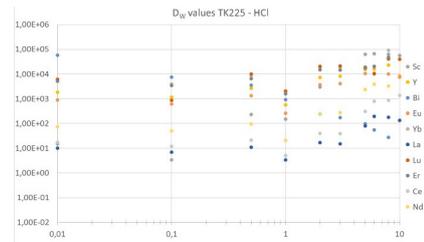
Valores de D_w de elementos seleccionados en TK225 Resin en HNO_3

La TK225 Resin generalmente retiene con bastante fuerza elementos tetravalentes como Zr, Hf y Th en concentraciones elevadas de HNO_3 .



Valores de D_w de elementos seleccionados en TK225 Resin en HCl

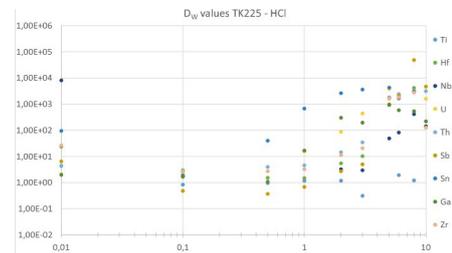
La TK225 Resin muestra una elevada retención de Ca y Zn en altas concentraciones de HCl. Otros elementos mostrados no se retienen o lo hacen muy débilmente.



Valores de D_w de elementos seleccionados en TK225 Resin en HCl

Especialmente, los lantánidos pesados se retienen bien en un amplio rango de concentraciones de HCl, y la retención más alta se observa en concentraciones altas de HCl.

En concentraciones altas de HCl, los lantánidos Y, Sc y más ligeros también se retienen bien.



Valores de D_w de elementos seleccionados en TK225 Resin en HCl

Elementos de valencia más alta, como Sb, Sn, Zr y U, son bien retenidos a altas concentraciones de HCl, mientras que muestran muy poca retención a bajas concentraciones de HCl. La TK225 Resin se utiliza principalmente para la eliminación de radiolantánidos, especialmente radiolantánidos pesados como Lu-177, Yb-175, Tb-161, entre otros, de soluciones ácidas.

Especialmente los lantánidos pesados son casi imposibles de eluir; en consecuencia, la resina es principalmente adecuada para la descontaminación de efluentes ácidos y soluciones de desechos.

Principales aplicaciones



- Eliminación de lantánidos de efluentes ácidos

Guard Resin

La Guard Resin es un adsorbente basado en polidivinilbenceno poroso, altamente reticulado e hidrófobo. Debido a su alta hidrofobicidad, eliminará ciertas impurezas orgánicas, en particular las impurezas orgánicas que son hidrófobas, de manera más eficiente que, por ejemplo, la Prefilter Resin. La Guard Resin se utiliza generalmente en cromatografía de fase inversa y extracción en fase sólida, y para la adsorción de biomoléculas de hasta 14 kDa. Tiene un área de superficie de $> 600 \text{ m}_2/\text{g}$ y una porosidad típica del orden de $300 - 500 \text{ \AA}$. La resina muestra una alta estabilidad mecánica y química, y puede usarse en todo el rango de pH.

Otra aplicación de la Guard Resin es la separación, en combinación con la ZR Resin, de Ge-68 de los *targets* de GaNi o GaCo. La separación real de Ge del material *target* se realiza en dos cartuchos de ZR Resin consecutivos. La Guard Resin se puede utilizar luego en el paso final de la purificación, es decir, la conversión del producto final de Ge-68 de ácido cítrico diluido a ácido clorhídrico diluido.

La Guard Resin no contiene EET, EEB ni OGM.

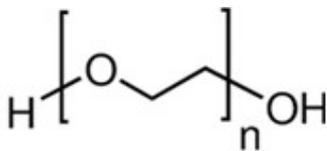
Principales aplicaciones

- Eliminación de impurezas orgánicas
- Ge-68 (en combinación con ZR Resin)



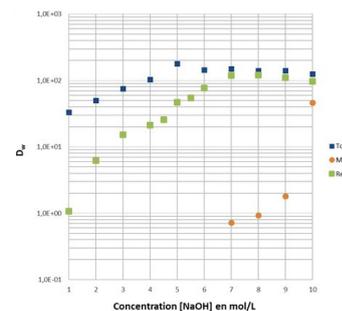
TK202 Resin

La TK202 Resin está basada en grupos de polietilenglicol (PEG), de alto peso molecular, que están unidos covalentemente a un soporte de polímero.



PolyEthyleneGlycol (PEG)

La TK202 Resin se basa en un mecanismo de extracción de sistema bifásico acuoso (ABS) con el PEG unido covalentemente que actúa como soporte de separación sólido. En presencia de soluciones acuosas con alta fuerza iónica y alto contenido de aniones (cosmotrópicos) como SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , OH^- , así como MoO_4^{2-} o WO_4^{2-} , debería extraer iones caotrópicos, según Spear et al., en particular TcO_4^- y ReO_4^- ; mientras que otros elementos no caotrópicos no se retendrán, siendo el molibdeno un ejemplo importante.

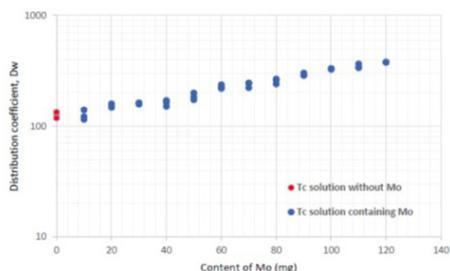


Valores de D_w para Tc, Re y Mo en TK202 Resin, en concentraciones variables de NaOH. Los datos de Tc proceden de Cieszykowska et al.

En consecuencia, la retención de Tc (y Re) mejorará con el aumento de la concentración de estos aniones. El gráfico anterior muestra los valores de D_w para Tc, Re y Mo en la TK202 Resin a concentraciones crecientes de OH⁻.

Lo ideal es que la concentración de NaOH esté entre 5 y 7 M durante la carga y el enjuague, ya que la retención de Tc (y Re) es máxima, mientras que la retención de Mo es muy baja.

Como se mencionó anteriormente, el MoO_4^{2-} es en sí mismo un anión cosmotrópico. Por consiguiente, aumentar su concentración conducirá a una mayor retención de Tc (y Re) en sistemas ABS como la TK202 Resin, como se muestra a continuación. Se observa un claro aumento de la retención de Tc con cantidades crecientes de Mo.



Valores de D_w para Tc en 5 M NaOH utilizando 40 mg TK202 Resin, cantidades crecientes de Mo. Datos proporcionados por Cieszykowska et al.

Esto es particularmente relevante en el caso de la separación de Tc de cantidades elevadas de Mo (por ejemplo, *targets* de Mo irradiados).

Cieszykowska et al. estimaron a partir de estudios de columna que de 6 a 8 g de Mo por g de TK202 Resin permiten obtener una alta recuperación de Tc (> 90%). Si se aumenta aún más la cantidad a 12 g de Mo/g de resina, la recuperación de Tc disminuye a ~82 % en sus experimentos.

El Tc y el Re retenidos se pueden eluir con agua a medida que los sistemas ABS se descomponen, debido a la baja concentración de aniones cosmotrópicos en estas condiciones.

Como se mencionó, una posible aplicación de la TK202 Resin es la separación de Tc-99m de *targets* de Mo irradiados. En consecuencia, su alta selectividad para Tc sobre Mo, y el hecho de que la presencia de cantidades elevadas de Mo en solución aumenta la retención de Tc, hace que la TK202 Resin sea particularmente adecuada para este tipo de aplicaciones.

De hecho, además de la producción de Mo-99 para la fabricación de generadores de Mo-99/Tc-99m mediante fisión de U-235, existen otras formas de producir Mo-99 y, por lo tanto, Tc-99m. Tres de estos métodos se basan en la irradiación de *targets* de Mo:

- Activación neutrónica de Mo-98 mediante reacciones (n, γ) ($\text{Mo-98}(n, \gamma)\text{Mo-99}$), preferiblemente realizadas en un reactor con alto flujo de neutrones.
- Reacción inducida por fotones (γ, n) de Mo-100 ($\text{Mo-100}(\gamma, n)\text{Mo-99}$) utilizando fotones (γ) obtenidos a través de la irradiación de *targets* pesados (convertidor) por ejemplo, con haces de electrones.
- Producción directa de Tc-99m en un ciclotrón utilizando *targets* de Mo-98 ($\text{Mo-98}(p, 2n)\text{Tc-99m}$). Este último método presenta, en relación con la corta vida media del Tc-99m, ciertos desafíos logísticos y, en general, permite abastecer a usuarios cercanos a la planta de producción. Este método requiere una separación limpia y muy rápida del Tc-99m producido del material *target*.

Los dos primeros métodos descritos tienden a dar como resultado un Mo-99 de actividad específica limitada, especialmente en comparación con el Mo-99 obtenido a partir de la fisión de U. En consecuencia, su uso, por ejemplo, en sistemas generadores basados en columnas de alúmina, debido a la capacidad de Mo generalmente limitada de estas columnas, dará como resultado generadores de Mo-99/Tc-99m de actividad bastante menor.

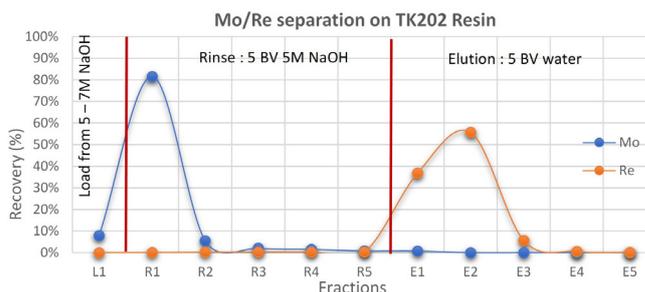
En tales casos, emplear una resina, como la TK202 Resin, para extraer el Tc-99m que se origina a partir de la desintegración de Mo-99 mientras se deja pasar el Mo ("generador invertido") es a menudo una opción preferida.

Cabe señalar que en los tres casos la recuperación y el reciclado del Mo enriquecido es de gran importancia debido al precio y la disponibilidad limitada del material *target*.

Todos los métodos de producción descritos anteriormente requieren el uso de una resina con alta selectividad para Tc en grandes cantidades de Mo. Idealmente, como los *targets* de Mo se disuelven muy frecuentemente en soluciones de NaOH de concentración elevada, la resina debería mostrar esta selectividad en estas condiciones. Este es el caso de la TK202 Resin. Como se indicó anteriormente, el Tc puede recuperarse luego utilizando agua, aunque serán necesarios pasos de separación adicionales para ajustar el pH y la concentración de Na^+ del producto final.

Los estudios iniciales de elución utilizando Re en lugar de Tc confirmaron la alta selectividad para Re (y, como se pudo confirmar en pruebas separadas, también para Tc) sobre Mo.

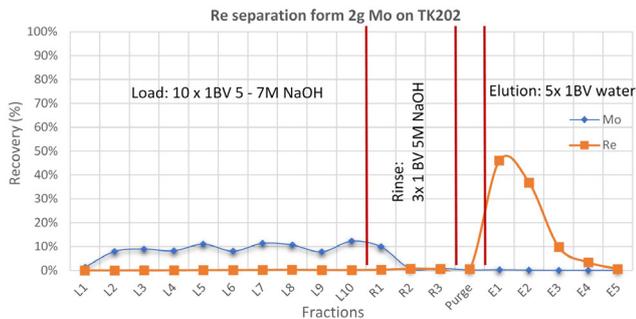
El gráfico a continuación muestra un estudio de elución realizado con cantidades traza Mo y Re. Como se puede ver, se obtiene una separación limpia de ambos elementos. El Mo se elimina durante la carga y los enjuagues posteriores (ambos pueden realizarse con NaOH 5-7 M), mientras que el Re eluye en un pequeño volumen de agua.



Estudio de elución, trazas de Mo y Re en un cartucho de TK202 Resin de 2 mL, carga y enjuague a 1 BV/min, elución a 0,25 BV/min.

Como se pudo confirmar la selectividad general, se realizaron pruebas adicionales utilizando cantidades mayores de Mo.

El estudio de elución a continuación muestra la separación de trazas de Re de 2 g de Mo, como se requiere típicamente en el caso de la producción de Tc-99m a partir de la irradiación de Mo-98 en un ciclotrón, como lo describen, por ejemplo, Bénard et al.



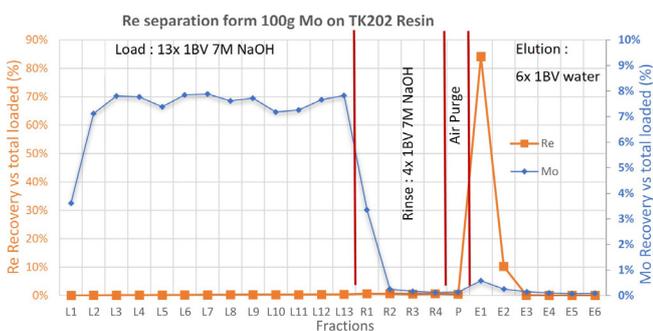
Estudio de elución, separación de trazas de Re y 2 g de Mo en un cartucho de TK202 Resin de 2 mL, carga y enjuague a 1 BV/min, elución a 0,25 BV/min.

Cabe señalar que la purga de la resina, por ejemplo con aire, después del enjuague y antes de su elución con agua, para eliminar el NaOH del cartucho/columna, es de gran importancia para reducir la carga de Na⁺ y OH⁻ de las fracciones finales de Tc/Re.

Se pudo demostrar además que las velocidades de flujo más bajas durante la elución de la TK202 Resin darán como resultado picos de elución más estrechos y, por lo tanto, volúmenes de elución más bajos.

Como se mencionó anteriormente, la TK202 Resin también se puede utilizar para extraer Tc-99m de la desintegración de Mo-99 presente en una solución alcalina. En tales casos, generalmente se irradian *targets* de Mo mucho más grandes.

Con respecto a esto, se probó la separación de trazas de Re de 100 g de Mo. Como se muestra a continuación, también se pudo obtener una separación limpia de Mo y Re. Sin embargo, con respecto a la gran cantidad de Mo presente, se requerirá una purificación adicional del Tc obtenido.



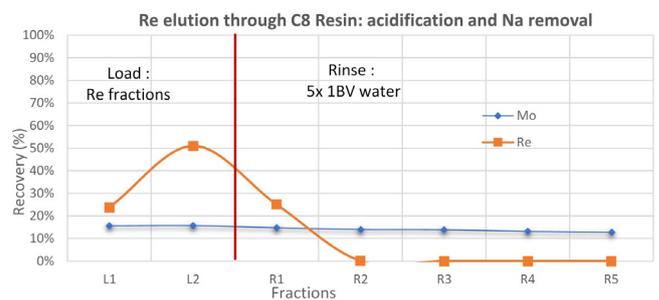
Estudio de elución, separación de trazas de Re y 100 g de Mo en un cartucho de TK202 Resin de 75 mL, carga a 0,5 BV/min, enjuague a 1 BV/min, elución a 0,2 BV/min.

Actualmente se están probando métodos para la separación de Tc de cantidades mayores de Mo (e.g. >200 g).

Como lo demostraron, por ejemplo, Bénard et al., una opción conveniente para esta purificación adicional de Tc es el uso de una resina de intercambio catiónico (para la eliminación de Na⁺ y el ajuste del pH por debajo de pH 7), seguida de un cartucho de alúmina (para la concentración de Re/Tc y la eliminación adicional de Mo).

En particular, para el cartucho de intercambio catiónico es importante ajustar el tamaño del cartucho a la cantidad de Mo presente previamente en la muestra y, por lo tanto, al tamaño del cartucho de TK202 Resin empleado.

Por otro lado, para el tamaño del cartucho de alúmina, la cantidad de Mo residual será un parámetro decisivo. El gráfico siguiente muestra la continuación de la prueba de separación de 2 g de Mo mostrada anteriormente. Las fracciones de Re obtenidas (E1 - E4) se combinaron y se cargaron a través de un cartucho de resina de intercambio catiónico C8 que luego se enjuagó con agua. Las fracciones de carga y el primer enjuague se recolectaron, analizaron y luego se combinaron para el paso final de la separación, ya que contienen todo el Re (o Tc).



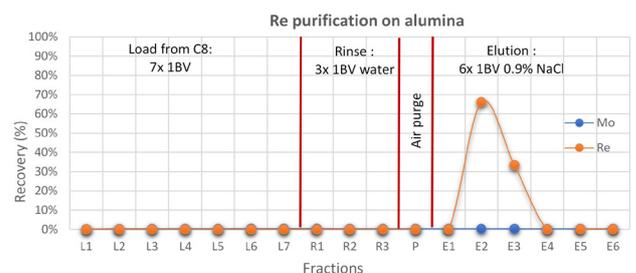
Continuación de la separación de Re de 2 g de Mo (ver arriba). Eliminación de Na⁺ y ajuste de pH de las fracciones de Re en un cartucho de C8 Resin de 2 mL, carga y enjuague a 2 BV/min.

Como se indicó anteriormente, en esta etapa la fracción de Re debe estar por debajo del pH 7 (normalmente 3 - 5) y en gran parte libre de cationes Na⁺.

Se pudo demostrar que, en estas condiciones, la alúmina ácida retendrá Re/Tc (y Mo). Una solución de NaCl al 0,9 % permite entonces eluir Re/Tc en un pequeño volumen (2 - 3 BV) mientras que el Mo permanece fuertemente retenido, mejorando así aún más la pureza del Re/Tc recuperado.

La purga de aire indicada no es necesaria en el caso de la AlOxResin (alúmina ácida).

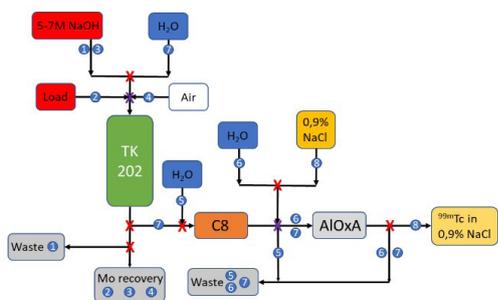
Esto tiene además la ventaja de permitir obtener el Tc en la misma matriz (NaCl al 0,9 %) que la suministrada por un generador de Mo-99/Tc-99m.



Reconcentración, purificación y conversión a solución de NaCl al 0,9% en 1 mL de AlOxResin a 2 BV/min.

En general, en las pruebas en frío se pudieron obtener recuperaciones de Re del orden de >90%.

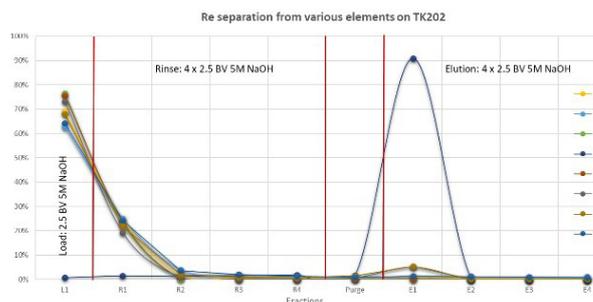
A continuación, se presenta una descripción esquemática del método de separación sugerido. El método se puede aplicar para la separación de Tc de *targets* de Mo de varios tamaños; los volúmenes de cartuchos/columnas deberán ajustarse en consecuencia.



- 1 Pre-cond. TK202 – 5-7M NaOH → alkaline waste
- 2 Load Mo/Tc on TK202 → Mo recovery
- 3 Rinse TK202 – 5-7M NaOH → Mo recovery
- 4 Purge TK202 – Air → Mo recovery
- 5 Pre-cond. C8 – H₂O → Aq. waste
- 6 Pre-cond. AlOx – H₂O → Aq. waste
- 7 Elute Tc from TK202 on C8 then on AlOx – « H₂O »
- 8 Elute Tc from Al₂O₃ – 0,9% NaCl → Tc recovery

Vista esquemática general, separación de Tc a partir de Mo.

Además del uso radiofarmacéutico descrito, la TK202 Resin también puede emplearse en aplicaciones radioanalíticas, en particular en el análisis de Tc-99 en muestras que se solubilizaron mediante fusión alcalina. En tales casos, las muestras solubilizadas (por ejemplo, muestras de hormigón resultantes de trabajos de desmantelamiento) pueden, después de la eliminación del material insoluble, ajustarse a NaOH 5-7 M y luego pasarse a través de la TK202 Resin para separar el Tc. Para aumentar aún más la pureza de la fracción de Tc obtenida, se puede pasar, como se describió anteriormente, a través de una C8 Resin y, potencialmente, incluso a través de una AlOx Resin.



Separación de Re de elementos seleccionados en cartucho de 2 mL de TK202 Resin, con carga y enjuague a 1 BV/min y elución a 0.25 BV/min

Principales aplicaciones



- Separación de tecnecio
- Separación de renio

Además de la TK202 Resin, TrisKem también suministra C8 Resin y la AlOx Resin.

Todas las resinas están disponibles en varias columnas y/o cartuchos de distintos tamaños (según el tamaño del *target* de Mo). Póngase en contacto con nosotros para obtener más información.



TK-TcScint Resin

La TK-TcScint Resin es la primera de una gama de resinas basadas en “microesferas de centelleo de plástico impregnadas” desarrolladas por García, Tarancón y Bagán en la Universidad de Barcelona.

Esta gama de nuevos productos estará compuesta por microesferas de centelleo de plástico (PSm), suministradas por el grupo de la Universidad de Barcelona, que están impregnadas con extractantes selectivos.

La TK-TcScint Resin está, como indica su nombre, dedicada principalmente a la cuantificación de Tc-99. El extractante utilizado en su fabricación es Aliquat336, y además contiene pequeñas cantidades de un alcohol de cadena larga. En consecuencia, su selectividad será en general muy similar a la de la TEVA Resin.

Las figuras siguientes (a y b) muestran imágenes de SEM de las PSm no impregnadas y de las microesferas impregnadas (TK-TcScint Resin), respectivamente.

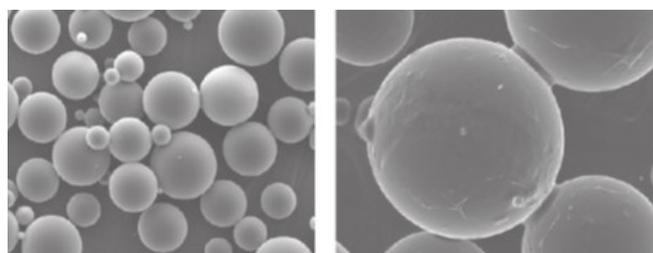


Figura 1 (a y b): izquierda: microesferas de centelleo de plástico (PSm) no impregnadas; derecha: PSm impregnadas (TK-TcScint Resin). Tomado de García et al.

La TK-TcScint Resin se emplea generalmente en cartuchos preenvasados de 2 mL para su uso con sistemas de caja de vacío o equipos de separación automatizados basados en sistemas de bomba.

El soporte de PSm empleado en la TK-TcScint Resin actúa como medio centelleante, lo que permite una medición directa del Tc-99 retenido en el cartucho, sin necesidad de eluir ni mezclar el eluato con un cóctel de centelleo líquido.

Esto tiene varias ventajas:

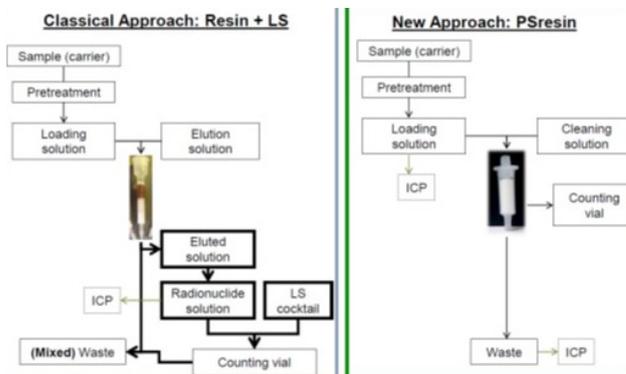
- Ganancia de tiempo, lo que resulta especialmente interesante en situaciones de emergencia
- No se mezclan residuos radiactivos líquidos
- No se eluye Tc con HNO_3 de concentración elevada ni se evapora/divide en alícuotas el eluato
- No es necesario cortar columnas o cartuchos para introducir la resina en los viales de LSC

Los dos últimos puntos son especialmente interesantes en términos de protección radiológica cuando se analizan muestras de actividad elevada.

Lo ideal es determinar la recuperación química mediante ICP-MS o ICP-OES utilizando Re como estándar interno.

El siguiente gráfico compara este nuevo enfoque basado en resinas PSm impregnadas como la TK-TcScint Resin con los métodos clásicos.

Para manipular fácilmente y evitar contaminar el contador LSC, los cartuchos deben colocarse en un vial LSC estándar de 20 mL para su medición.



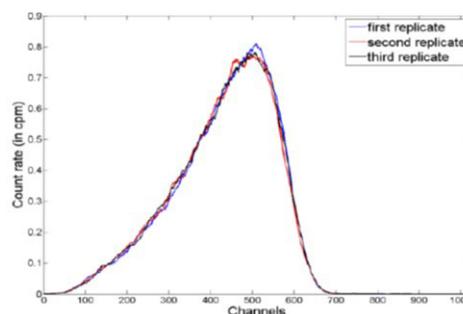
Descripción general del método radioanalítico clásico y del método con PS Resin. Tomado de García et al.

Las muestras típicas analizadas incluyen orina y varios tipos de muestras de agua. En el caso de muestras de agua superficial, generalmente se puede lograr un volumen de penetración de > 200 mL utilizando cartuchos de 2 mL, lo que hace que esta técnica no solo sea interesante en situaciones de emergencia o como herramienta de detección en el desmantelamiento, sino también para su uso en el monitoreo biomédico o ambiental de rutina. Para las muestras de agua, la recuperación química es generalmente $> 98,8\%$.

La eficiencia de detección para Tc-99 obtenida con la TK-TcScint Resin es muy alta, del orden del $89,5$ ($0,6$) %, mientras que el fondo de los cartuchos estándar de 2 mL es bajo con $\sim 1,09$ CPM (obtenido en un detector QuantulusTM en la configuración de polarización de alta energía y baja coincidencia).

Además, los cartuchos de TK-TcScint Resin muestran un parámetro de quench reproduciblemente bajo con un SQP(E) medio de $787(7)$.

La figura siguiente muestra los espectros de Tc-99 obtenidos típicamente, como se puede ver, los espectros obtenidos para tres réplicas se corresponden adecuadamente.



Espectro de centelleo líquido de Tc-99 en TK-TcScint Resin. Tomado de Garcia et al.

El análisis de muestras de agua, como por ejemplo agua de río o de mar (normalmente 50 mL) utilizando cartuchos de TK-TcScint Resin es bastante sencillo.

Después de la filtración, si es necesario, las muestras se calientan a 90 °C durante 60 min después de añadir unos pocos mL de H₂O₂ al 30 % para garantizar que el Tc esté presente como pertecnetato. A continuación, las soluciones se ajustan a 0,1 M HCl utilizando HCl concentrado. Una vez que las muestras alcanzan la temperatura ambiente, están listas para la separación.

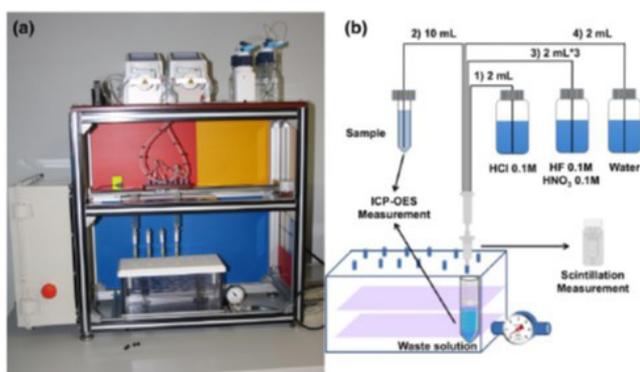
Después de cargar la muestra, el cartucho se suele enjuagar sucesivamente con 0,1 M HCl, 0,1 M HNO₃/0,1 M HF (solo es necesario en caso de que se espere la presencia de Th) y, por último, agua.

Estos enjuagues permiten eliminar posibles interferencias mientras el Tc (y el estándar interno Re) permanecen en el cartucho. Las fracciones de carga y enjuague se combinan y se analizan para determinar el contenido de Re para permitir el cálculo del rendimiento químico de la separación. El cartucho de TK-TcScint Resin se puede contar directamente en un contador LSC.

Los autores encontraron una muy buena coincidencia entre las actividades esperadas y medidas, tanto para las muestras de agua enriquecidas como para dos muestras de MAPEP enriquecidas.

El uso de muestras de 50 mL y un tiempo de conteo de 180 minutos permitió a los autores obtener un límite de detección de 0,15 Bq/L.

Como pudieron demostrar los autores, este método se puede automatizar fácilmente. En su caso, desarrollaron su propia unidad de separación llamada OPENVIEW-AMSS, un equipo modular basado en una caja de vacío. Pudieron demostrar que tanto las separaciones manuales como las automatizadas permiten obtener altos rendimientos químicos y eficiencias de detección, no se observaron diferencias significativas al analizar muestras en paralelo. Sin embargo, con respecto al tiempo de trabajo manual y la protección radiológica, la automatización ofrece ventajas significativas.



Sistema de OPENVIEW-AMSS y esquema de una separación típica de muestras de agua. Recuperado de Coma et al.

Además de la unidad desarrollada por los autores, los cartuchos de TK-TcScint Resin también son compatibles con equipos disponibles comercialmente, como el Hidex Q-ARE 100.

Además de las muestras de agua, también se analizaron muestras de orina utilizando cartuchos de TK-TcScint Resin.

Con respecto a la mayor complejidad en la matriz, este tipo de muestras requieren un pretratamiento exhaustivo. El método descrito se basa en muestras de orina de 100 mL que primero se incineran en húmedo utilizando HNO₃ concentrado, seguido de un paso de incineración adicional en un horno a 550 °C.

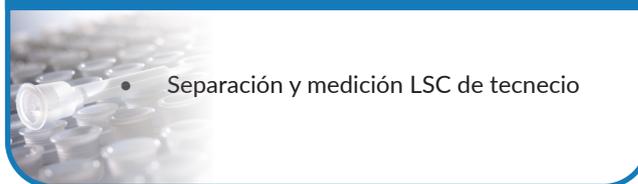
Luego, la ceniza obtenida se disuelve en 3 mL de HNO₃ concentrado y se diluye a 100 mL utilizando agua desionizada. Para garantizar que el Tc esté presente como pertecnetato, las soluciones se calientan, después de agregar algunos mL de peróxido de hidrógeno, a 90 °C durante 60 minutos. Como se describió anteriormente, se utilizó Re como estándar interno.

Al analizar muestras de orina enriquecidas, los autores pudieron demostrar que se pueden obtener resultados precisos utilizando el método de PSm impregnado. Se reportó una actividad mínima detectable (MDA) de 0,036 Bq.L⁻¹ para muestras de 100 mL y recuento de 24 horas.

Además del análisis de Tc-99, Bagán et al. demostraron que las resinas PSm impregnadas con Aliquat 336 también se pueden utilizar para el análisis de [¹⁴C] SCN⁻ utilizado como radiotrazador para el estudio de la dinámica de los yacimientos de petróleo.

Con respecto a la selectividad del extractante Aliquat, el compuesto que le da a la TEVA Resin su selectividad, parece muy posible utilizar los cartuchos de TK-TcScint Resin para el cribado de otros radioelementos como, por ejemplo, isótopos de Pu o Po-210.

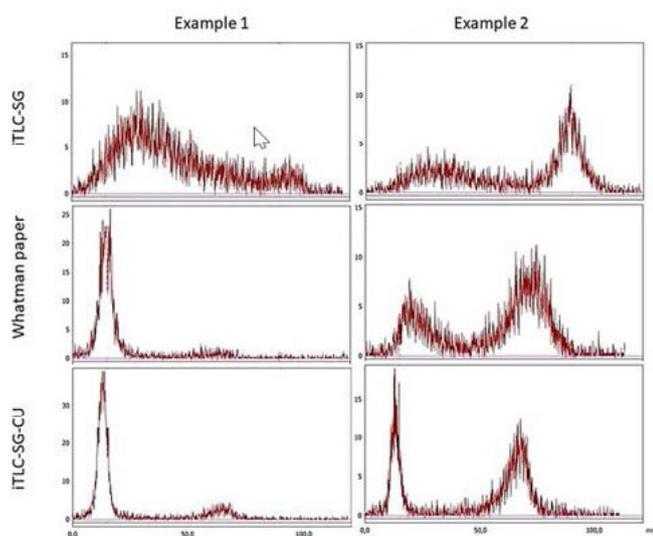
Principales aplicaciones



PROXIMOS NUEVOS PRODUCTOS

CU iSheets

Las nuevas CU iSheets que se lanzarán al mercado están compuestas por un papel iTLC de uso habitual impregnado con el mismo extractante que también se utiliza en la CU Resin. El gráfico a continuación compara el rendimiento de estas nuevas CU iSheets con otros papeles TLC de uso habitual.



Escaneos de TLC de ^{61}Cu Cu-NOTA-octreótido detectados en: arriba, iTLC-SG; en el medio, papel Whatman; abajo, iTLC-SG impregnado con extractante (CU iSheets). El ejemplo 1 indica niveles elevados de ^{61}Cu no marcado, mientras que el ejemplo 2 indica niveles comparables de ^{61}Cu marcado y no marcado.

Principales aplicaciones



- Control de calidad de compuestos radiomarcados con Cu

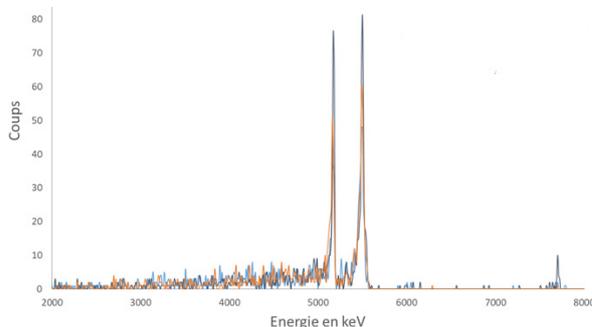
Datos cortesía de Svedjehed et al.: "El nuevo papel iTLC-SG impregnado con extractante facilita un mejor análisis de TLC para péptidos radiomarcados con Cu", póster presentado en TERACHEM 2022, del 14 al 17 de septiembre de 2022, Bressanone (Italia). Poster disponible online en nuestra web.

Se pueden solicitar muestras de las láminas CU en contact@triskem.fr.

Por favor, póngase en contacto con nosotros también en caso de estar interesado en otros tipos de 'iSheets'

Filtros de membrana impregnados

Próximamente estará disponible una nueva gama de filtros de membrana impregnados, basados en los extractantes empleados en las TK201, TK100, CL Resin, etc. Los filtros de membrana estarán disponibles en dos tamaños, 47 mm y 25 mm. Sus principales aplicaciones serán la separación de analitos de muestras de agua mediante unidades de filtración y/o muestreo pasivo mediante DGT (gradientes difusivos en películas delgadas).



Espectro alfa obtenido tras la filtración de una solución que contiene Am-241 y Pu-239 (~50 mBq cada uno) y medición directa del disco después de secarlo y pegarlo sobre un soporte. Datos cortesía de C. Bailly/G. Montavon (Subatech / LabCom TESMARAC)

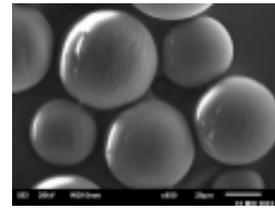
Principales aplicaciones



- Tc-99 en muestras de agua (TK201)
- Radioyodo en agua (CL Resin)
- Pb en muestras de agua (TK100/1)
- Pb, Sr, Zn via DGT (TK100)
- Medida *Gross-alpha*

Microesferas de centelleo plástico (PSm) impregnadas con un extractante selectivo.
Desarrolladas por Tarancón y Bagán en la Universitat de Barcelona.

- Basada en el éter corona de **SR Resin** y un alcohol fluorado utilizado en **TK102 Resin**
- Selectividad similar a **SR** y **TK102 Resin**



TK-SrScint Resin

Disponible como cartuchos de 2 mL listos para usar:

- Compatible con cajas de vacío
- Fácil automatización

Medida directa de cartuchos:

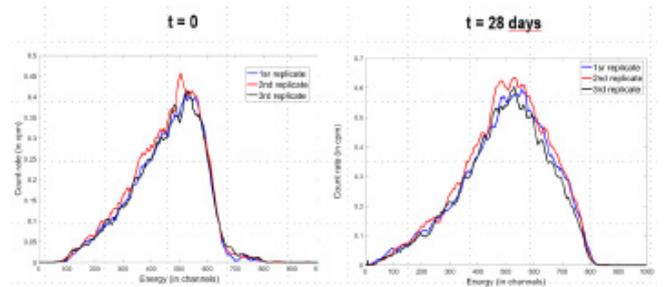
- No elución/adición de cóctel de LSC
- Eficiencia de detección
- $t=0 > 85\%$
- $t=28$ días $> 185\%$
- Testado en leche y agua de río
- Rendimiento de Sr $\geq 85\%$, desviación: $< \pm 10\%$



4,4'(5')-di-t-butylcyclohexano-18-crown-6

Ventajas:

- Menos tiempo práctico
- Tiempo de respuesta más rápido
- Residuos menos contaminados radiactivamente
- Sin residuos mezclados



Espectros de Sr-90 en TK-SrScint en $t=0$ (después de la separación de Sr-90/Y-90) y después de 28 días (crecimiento de Y-90), medidos en un 300SL (Hidex)

Principales aplicaciones



- Determinación de Sr-90 en muestras ambientales y de desmantelamiento



REFERENCIAS

- J. L. Cortina and A. Warshawsky Ion Exchange and Solvent Extraction; Marinsky, J.A., Marcus, Y., Eds.; Marcel Dekker: , 1997; Vol. 13, p.195.
- M. L. Dietz, E. P. Horwitz, and A. H. Bond,» Metal in Separation and Preconcentration: Progress and Opportunities, Bond, A. H., Dietz, M. L., , R.D., Eds.; ACS Symposium Series 716, ACS, , 1999, pp. 234-250.
- E. P. Horwitz, R. Chiarizia, and M. L. Dietz, Solvent Extr. Ion Extr. 1992, Vol. 10, pp. 313-336.
- E. P. Horwitz, M. L. Dietz, R. Chiarizia, H. Diamond, S. L. Maxwell, III, and M. R. Nelson, Anal. Chim. Acta 1995, Vol. 310, pp. 63-78.
- E. P. Horwitz, R. Chiarizia, and M. L. Dietz, Reactive and Functional Polym. 1997, Vol. 33, pp. 25-36.
- E. P. Horwitz and C. A. A. Bloomquist, J. Inorg. Nucl. Chem. 1972, Vol. 34, pp. 3851-3871.
- E. P. Horwitz and C. A. A. Bloomquist, J. Inorg. Nucl. Chem. 1973, Vol. 35, pp. 271-284.
- E. P. Horwitz, M. L. Dietz, R. Chiarizia, and R. C. Gatrone and A. M. Essling, R. W. Bane, and D. Graczyk, Anal. Chim. Acta 1992, Vol. 266, pp. 25-37.
- E. P. Horwitz, R. Chiarizia, M. L. Dietz, H. Diamond, and D. M. Nelson, Anal. Chim. Acta 1993, Vol. 281, 361-372.
- E. P. Horwitz and C. A. A. Bloomquist, J. Inorg. Nucl. Chem. 1975, Vol. 37, pp. 425-434.
- E. P. Horwitz, M. L. Dietz, S. Rhoads, C. Felinto, N. H. Gale and J. Houghton, Anal. Chim. Acta 1994, Vol. 292, pp. 263-273.
- W. C. Burnett, D. R. Corbett, M. Schultz, E. P. Horwitz, R. Chiarizia, M. Dietz, A. Thakkar, and M. Fern, J. Radioanal. Nucl. Chem. 1997, Vol. 226, p. 121.
- Horwitz E.P., McAlister D.R., Bond A.H., Barans R.E., Solvent Extrac. Ion Exch., 23, 219 (2005).
- Horwitz E.P., Bond A.H., Barans R.E., McAlister D.R., 27th Actinide separations Conferences, (2003).
- Moon D.S., Burnett W.C., Nour S., Horwitz P., Bond A., Applied Rad. Isot., 59, 255 (2003).
- Maxwell, S.L., presented at Eichrom's North American Users' Meeting, , May 3, 2005, see www.eichrom.com.
- Cahill D. F., Peedin L. M., presented at 41st Annual Conference on Bioassay, Analytical and Environmental Chemistry, Eichrom workshop, Boston, MA – USA
- Esser B.K. et al., Anal. Chem., Vol.66, 1736 (1994)
- McAlister D., Horwitz E.P., Solvent Extrac. Ion Exch, 25 (6), 757–769 (2007)
- A. Zulauf, S. Happel, M. B. Mokili et al, J. Radanal Nucl Chem, 286(2), 539-546
- P E Warwick, A Zulauf, S Happel, I W Croudace, presented at the 11th ERA Symposium, 16/09/2010, Chester (UK), see www.triskem.com
- C. Dirks, B. Scholten, S. Happel et al., J Radioanal. Nucl. Chem, 286 (2010) 671-674
- C. Dirks, S. Happel, presented at the TrisKem International users group meeting, 14/09/2010, Chester (UK), see www.triskem.com
- Chiarizia, R., Sep. Sci. Technol., 32, 1997, 1 – 35
- Kim G., Burnett W.C., Horwitz E.P., Anal. Chem., 72, 2000, 4882-4887
- Shaw D.R. et al., JOM, July 2004, 38 – 42
- Hines, J.J.; et al, Sep Sci Technol, 30(7-9), 1995, 1373 – 1384
- Surbeck H., presented at ICRM Conference on Low Level Radioactivity Measurement Techniques 18-22nd October 1999, Mol, Belgium, see www.nucfilm.com
- Mendes M, Aupiais J, Jutier C, Pointurier F. Anal Chim Acta. 2013 May 30;780:110-6
- Horwitz E.P., Dietz M.L., Rhoads S., Felinto C., Gale N.H., Houghton J.; Analytica Chimica Acta, Vol.292, p263-273 (1994)
- Nottoli E, Bienvenu P, Labet A, Bourlès D, Arnold M, Bertaux M. Appl Radiat Isot. 2014 Apr;86:90-6. doi: 10.1016/j.apradiso.2014.01.010.
- Horwitz P, McAlister D. Old Separations on New Resins and New Separations on Old Resins. RRM, Destin, FL 2008
- Sebesta F, Stefula V (1990) Composite ion exchanger with ammonium molybdophosphate and its properties. J Radioanal Nucl Chem 140(1):15 - 21
- Brewer et al. (1999). Czechoslov J Phys 49(S1):959-964
- Kamenik et al. (2012) J Radioanal Nucl Chem. DOI 10.1007/s10967-012-2007-4
- Kamenik J et al. (2009) Long term monitoring of Cs-137 in foodstuffs in the Czech Republic. Appl Radiat Isot 67(5):974-977
- Bartuskova et al. (2007) Ingestion doses for a group with higher intake of Cs-137.IRPA regional congress for Central and Eastern Europe, Brasov, Romania
- E. P. Horwitz, M. L. Dietz, R. Chiarizia, H. Diamond, S. L. Maxwell, III, and M. R. Nelson, Anal. Chim. Acta 1995, Vol. 310, pp. 63-78.
- Mark L. Dietz, Julie A. Dzielawa, Ivan Laszak, Blake A. Young and Mark P. Jensen: „Influence of solvent structural variations on the mechanism of facilitated ion transfer into room-temperature ionic liquids”, Green Chemistry, 2003, 5, 682–685
- Dirks et al.: “On the development and characterisation of an hydroxamate based extraction chromatographic resin”. Presented at the 61st RRM, October 25th - 30th, 2015, Iowa City, IA, USA
- A. Bombard et al. “Technetium-99/99m New Resins Developments For Separation And Isolation From Various Matrices”, presented at the ARCEBS 2018, 11-17/11/18 - Ffort Raichak (India)
- S. Happel: “An overview over some new extraction chromatographic resins and their application in radiopharmacy” presented on the 4th of June 2019 at the 102nd Canadian Chemistry Conference and Exhibition (CCCE 2019) in Quebec City, QC
- S.K. Spear et al., Ind. Eng. Chem. Res., 2000, 39, 3173 – 3180, <https://doi.org/10.1021/ie990583p>
- I.Cieszzykowska et al.: “Separation of 99mTc from low specific activity 99Mo”, poster ID 195 presented at the ISTR 2019, October 28 – November 1, Vienna, Austria
- IAEA Nuclear Energy Series, No. NF-T-5.4.; “Non-HEU Production Technologies for Molybdenum-99 and Technetium-99m”, INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna, 2013
- F. Bénard et al, Journal of Nuclear Medicine, 2014, <https://doi.org/10.2967/jnumed.114.143834>
- C. Dirks et al., Presented at the 61st RRM, October 25th - 30th, 2015, Iowa City, IA, USA
- S. Happel: “An overview over some new extraction chromatographic resins and their application in radiopharmacy”, Version 12/06/2021, https://www.triskem-international.com/scripts/files/60c4a63e7a4475.44279512/tki_rp_210612.pdf, accessed on 15/07/2021
- J. P. Holland et al., Nucl Med Biol., 36(7), 2009, 729–739; doi:10.1016/j.nucmedbio.2009.05.007
- Nair M, et al., Eur J Nucl Med Mol Imaging. 2017;44(Suppl 2):S119–956.
- Stefano Riga et al., Physica Medica, Volume 55,2018, 116-126. <https://doi.org/10.1016/j.ejmp.2018.10.018>
- Rodnick, M.E. et al., EJNMMI radiopharm. chem. 5, 25 (2020). <https://doi.org/10.1186/s41181-020-00106-9>
- Thisgaard, H. et al., EJNMMI radiopharm. chem. 6, 1 (2021). <https://doi.org/10.1186/s41181-020-00114-9>
- V. Radchenko et al., Journal of Chromatography A, Volume 1477, 2016, 39-46, <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.11.047>.
- Mario Malinconico et al., Journal of Nuclear Medicine May 2018, 59 (supplement 1) 664. https://jnm.snmjournals.org/content/59/supplement_1/664
- Coma et al., Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry (2019) 321:1057–1065. <https://doi.org/10.1007/s10967-019-06659-7>
- Barrera et al., Analytica Chimica Acta 936 (2016) 259-266. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.07.008>
- Tarancon et al. "A new plastic scintillation resin for single-step separation, concentration and measurement of 99Tc", presented at the NRC9 (29/08/16 – 2/09/16, Helsinki, Finland)
- Hidex eBook “Liquid Scintillation Measuring Procedures: New Developments” <https://hidex.com/ebooks/liquid-scintillation-measuring-procedures/measuring-procedures/radionuclides-from-nuclear-fission-activities/2-3-14-tc-by-rad-disk-and-psresins/>
- J. Garcia & A. Tarancon, “Radionuclide determinations with PS Resin MASS WaterRadd”, presented at the European Users Group Meeting in Cambridge (UK) - 21/09/2018, https://www.triskem-international.com/scripts/files/5bae2550c30ed4.50583030/11_j-garcia_a-tarancon_radionuclide-determinations-with-ps-resin_mass_waterradd.pdf
- H. Bagán et al., Analytica Chimica Acta, 736, 2012, 30-35, <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.05.045>
- Illarion Dovhy, Marine Bas, Nora Vajda et al. : "Characterization of new crown-ether containing TK102 Resin for the separation of Sr, Pb and Ba/Ra", Poster presented at the 14th International Symposium on Nuclear and Environmental Radiochemical Analysis from 12 – 15/09/2022 in York (UK). <https://www.triskem-international.com/scripts/files/63317f16990d61.93025432/poster-tk102---v1.pdf>

Productos	Aplicaciones*
CU Resin	Cu de <i>targets</i> líquidos de Ni y de <i>targets</i> de Zn
DGA Sheets	Control de calidad de Ra-223, Pb-212, Ac-225/Bi-213, Ge-68/Ga-68
ZR Resin	Zr, Ga, Ge, Ti
TK101 Resin	Ra, Pb
TK102 Resin	Separación de Ra/Ba, Pb, Sr
TK200 Resin	Ga-67/8, Zn, Actínidos
TK201 Resin	Cu de <i>targets</i> sólidos de Ni, Tc, Re
TK202 Resin	Tc de <i>targets</i> Mo, Re
TK221 Resin	Actínidos, separación de lantánidos y purificación (e.g. Lu-177), purificación de Ac-225
TK222 Resin	Ac-225, Lu-177
TK225 Resin	Eliminación de lantánidos de efluentes ácidos
TK211/2/3 Resins	Separación de lantánidos (e.g. nca Lu-177, nca Tb-161)
TBP Resin	Sn, Zr, Sc, Ga, Actínidos
TK400 Resin	Pa, Ga, Fe, Nb, Mo, Po
Guard Resin	Eliminación de impurezas orgánicas, Ge-68
TK-TcScint	Medida de Tc-99 vía LSC

*Las principales aplicaciones se muestran en azul

Próximos nuevos productos :
CU iSheets, TK-SrScint,...

