核 化 学 与 放 射 化 学
Journal of Nuclear and Radiochemistry

交流电化学溶解铑靶在^{103}Pd制备中的应用

褚浩淼[1,2,3], 马承伟[1,2,3,*], 段 菲[1,2,3], 赵紫宇[1,2,3], 温 凯[1,2,3],
隋艳颖[1,2,3], 李 光[1,2,3], 王晓明[1,2,3], 李 超[1,2,3]

1. 原子高科股份有限公司, 北京 102413; 2. 国家原子能机构核技术(放射性药物工程转化)研发中心, 北京 102413;
3. 中国核工业集团有限公司 放射性药物工程技术研究中心, 北京 102413

摘要: 目前, ^{103}Pd核素主要通过质子辐照铑靶的方式获得。由于铑(Rh)化学性质稳定, 因此铑靶的高效溶解成了^{103}Pd制备的难题。为了解决这一难题, 对交流电化学溶解铑工艺进行了研究。基于自主设计的连续电溶解装置, 探究交流电压、电解温度、盐酸浓度、金属铑研磨条件(铑粒径)、电溶解时间等工艺参数对铑溶解率的影响, 获得了最优参数。结果表明, 在60 V交流电压、100 ℃电解温度条件下, 添加6 mol/L HCl, 将金属铑在1 800 r/min下研磨4 min, 单次溶解30 min, 铑溶解率可达到28.9%。重复溶解5次, 铑的溶解率可达到95%以上。该方法操作简单, 且不引入新杂质, 将溶靶液转移至AG1-X8阴离子交换树脂进行分离纯化, 首先用6 mol/L HCl淋洗Rh, 实现Rh和Pd的分离, 紧接着用0.03 mol/L HCl淋洗Fe、Cu、Zn等杂质, 最后用氯化铵-氨水(体积比1∶1)混合溶液解吸^{103}Pd, 可实现^{103}Pd核素的批量化生产, 为钯[^{103}Pd]密封籽源的研究与开发提供稳定可靠的核素来源。

关键词: 交流电; 铑靶溶解; ^{103}Pd制备; 质量控制
中图分类号: TL921 **文献标志码:** A
doi: 10.7538/hhx.2025.YX.2024070

Application of Alternating Current Electrochemical Dissolved Rhodium Target in Preparation of ^{103}Pd

CHU Hao-miao[1,2,3], MA Cheng-wei[1,2,3,*], DUAN Fei[1,2,3], ZHAO Zi-yu[1,2,3], WEN Kai[1,2,3],
SUI Yan-ying[1,2,3], LI Guang[1,2,3], WANG Xiao-ming[1,2,3], LI Chao[1,2,3]

1. High-Tech Atomic Co., Ltd., Beijing 102413, China; 2. China Atomic Energy Authority Center of Excellence on Nuclear Technology Applications for Engineering and Industrialization of Radiopharmaceuticals, Beijing 102413, China;
3. China National Nuclear Corporation Engineering Research Center of Radiopharmaceuticals, Beijing 102413, China

Abstract: Brachytherapy is an important radiotherapy technique that precisely targets tumors, offering advantages that cannot be replaced in terms of enhancing therapeutic efficacy, shortening treatment duration, and reducing side effects. ^{103}Pd, due to its unique decay properties, has broad application prospects in brachytherapy radiotherapy for prostate cancer and other solid tumors. There are various methods for preparing ^{103}Pd, and the most widely used one is to generate ^{103}Pd through the nuclear reaction of proton irradiation of ^{103}Rh(p, n)^{103}Pd using an accelerator. ^{103}Pd is embedded in rhodium targets in

收稿日期: 2024-08-12; **修订日期:** 2025-03-03
* **通信联系人:** 马承伟

atomic state, forming a solid solution with rhodium. To obtain a solution of the ^{103}Pd nuclide, the rhodium target needs to be dissolved. Rhodium belongs to the platinum group metals, and due to its special electronic structure(close to a fully filled d orbital), high ionization energy, surface passivation ability, and tight crystal structure, it exhibits excellent antioxidant and corrosion resistance properties. Therefore, the efficient dissolution of the rhodium target has become a challenge in the preparation of ^{103}Pd. To solve this problem, the research on the electrochemical dissolution process of rhodium using alternating current was conducted. Based on the self-designed alternating current electrochemical dissolution system, the effects of process parameters such as alternating voltage, electrolysis temperature, hydrochloric acid concentration, metal rhodium grinding conditions(rhodium particle size), and electrochemical dissolution time on the dissolution rate of rhodium were investigated, and the optimal parameters were obtained. The results show that at 60 V alternating voltage, 100 ℃ electrolysis temperature, with 6 mol/L hydrochloric acid concentration, adding metal rhodium at a grinding speed of 1 800 r/min for 4 minutes, and single dissolution for 30 minutes, the dissolution rate of rhodium can reach 28.9%. By replacing the electrolyte with the alternating current electrochemical dissolution system and repeating the dissolution 5 times, the dissolution rate of rhodium can reach over 95%. This simple method operates without high-temperature/pressure equipment or introducing new impurities, facilitating the automation of rhodium target dissolution. The target solution is transferred to the AG1-X8 anion exchange resin through the alternating current electrochemical dissolution system for the separation and purification of the target nuclide ^{103}Pd. First, Rh is washed with 6 mol/L hydrochloric acid to separate Rh from Pd, then Fe, Cu, Zn and other impurities are washed with 0.03 mol/L hydrochloric acid, and finally ^{103}Pd is desorbed using a mixed solution of ammonium chloride-ammonia water(volume ratio 1∶1), enabling the batch production of ^{103}Pd nuclides and providing a stable and reliable source of nuclides for the research and development of palladium [^{103}Pd] brachytherapy seeds.

Key words: alternating current; rhodium target dissolution; ^{103}Pd preparation; quality control

^{103}Pd 由于其具有能量低 (20～23 keV)、初始剂量率高 (20～24 cGy/h)、半衰期短 (16.96 d) 以及短时间累积剂量输出高等优良的衰变性质，在前列腺癌和其它实体肿瘤近距离放射治疗方面具有广阔的应用前景[1-2]。^{103}Pd 主要通过加速器质子辐照铑靶的方式获得。该方法制备工艺分为五个步骤：制靶[3]、辐照、溶靶、分离纯化[4] 以及质量控制[5]。由于铑金属核外电子排布为 [Kr]$4d^8 5s^1$，存在多电子原子的钻穿效应，使得最外层电子排布处于全空状态，降低了反应活性，表现出很强的稳定性[6]。因此，铑的高效溶解是 ^{103}Pd 批量化生产的主要技术难点之一。

目前，制备 ^{103}Pd 的溶靶技术主要有中温熔融法、氧化溶解法以及电化学溶解法[1,5]。中温熔融法是将一定量硫酸氢钾与铑粉均匀混合，在一定温度下充分反应得到熔融物，随后用稀酸将含铑熔融物溶解，获得可溶性铑溶液。温凯等[5] 采用中温熔融法溶解铑靶，在一定温度下，将铑金属与过量硫酸氢钾熔融反应 2～3 h，生成硫酸铑和氢氧化钾的混合熔融物，最后用稀盐酸将熔融物溶解，过滤得铑溶液，铑溶液加稀碱中和水解沉淀出氢氧化铑，沉淀物用盐酸复溶得到氯酸铑溶液，铑的溶解率可达 98.1%，但是该方法需用高温设备和大量的硫酸氢钾，过程中引入大量的杂质离子，需进行水法沉淀去除杂质离子。2001 年，上海原子核研究所张春富等[1] 使用 $KAuCl_4$ 作氧化剂对铑金属进行氧化溶解，在 100 ℃ 氧化温度条件下，铑溶解率仅为 40%。电化学溶解法是利用电流通过电解液而引起的电极反应过程，当阳极电流等于外电场电流时，阳极氧化溶解进入溶液。铑在溶解过程中发生的电化学反应如下[6]：

$$Rh - 3e^- + 6Cl^- = RhCl_6^{3-}$$

$$RhCl_6^{3-} - e^- = RhCl_6^{2-}$$

$$Rh - 4e^- + 6Cl^- = RhCl_6^{2-}$$

$$2Cl^- - 2e^- = Cl_2$$

2001 年，上海原子核研究所张春富等[1]采用直流电对辐照铑靶在 1.0 A/cm^2 电流密度条件下，添加 6 mol/L HCl 溶液进行溶解，铑溶解率达到 78%。鲁道夫[7]提出，使用直流电化学溶解时，阳极金属表面会出现钝化，形成氧化物保护膜，阻碍电解过程的顺利进行。而交流电化学溶解法可以消除铑钝化的现象。2007 年，伊朗农业与医学核研究中心 Sadeghi 等[8]对交流电化学溶解铑靶进行了研究。由于在反应过程中，电解液中的活性氯会逐渐消耗，所以研究人员采用通氯气的方式补充溶液中的活性氯。最终，在交流电电流密度大于 1.8 A/cm^2、75 ℃ 电解温度条件下，添加 12 mol/L HCl 溶液并通入氯气条件下连续溶解 3.5 h，铑溶解率达到 98.93%，与中温熔融法溶解铑靶溶解率相当。

综上所述，交流电化学溶解铑靶在^{103}Pd 制备中具有一定的优势，但现有交流电化学溶解方法需通入有毒气体氯气，存在安全隐患问题，且需使用浓盐酸，存在对热室腐蚀强等问题。基于此，本工作拟在前人研究工作的基础上，拟通过更换电解液的方法来补充活性氯，同时进一步深入研究交流电化学溶解铑粉的工艺条件和参数，以形成稳定、安全的电化学溶解铑靶工艺，并据此开发交流电溶解装置，用于批量化生产^{103}Pd。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

S0YI-12040ADL 交流恒流电源，上海索宜电子科技有限公司；SX-G07123 节能箱式电阻炉，天津中环电炉股份有限公司；iCooler-2006 小型低温冷却液循环机，深圳勒普拓仪器技术有限公司；ST-M100 高通量组织研磨仪，北京旭鑫盛科仪器设备有限公司；ML303 电子天平，精度 0.000 1 g，德国 Mettler Toledo 公司。

盐酸、氯化铵、氨水，分析纯，国药集团化学试剂有限公司；超纯水，美国 Milli-pore 纯水仪制备；铑镀层碎片，自制；双圈定量滤纸，通用电气生物科技（杭州）有限公司；AG1-X8 树脂，粒径 0.074～0.149 mm，美国 Bio-rad 公司。

1.2 交流电化学溶解系统

1.2.1 电溶解槽结构设计　在电溶解铑过程中，会释放出大量的热，从而导致电解液暴沸，影响铑的持续电溶解，因此电溶解槽结构设计需考虑散热问题，孙巍[9]采用 U 型玻璃管作为电解槽，并在 U 型玻璃管外部增加水浴装置进行温度调节。本研究涉及放射性操作，如直接在电解槽外部进行水浴冷却，存在放射性污染的问题。因此，本工作设计了一种双壳层 U 型玻璃管电解槽（图 1）。如图 1 所示，内层 U 型管用于盛放电解液，外层 U 型管通入冷却剂进行温度调节，内外 U 型管相互独立，这样既能保证冷却剂不会接触到带有放射性的电解液，又能强化冷却控温效果。

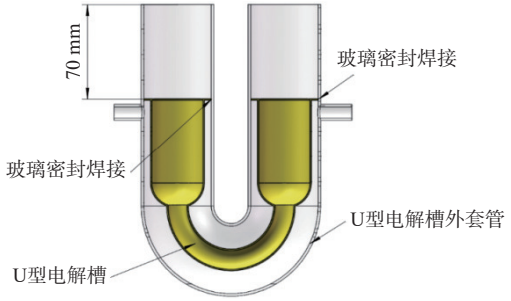


图 1　双壳层 U 型电解槽设计图

Fig. 1　Design drawing of double-shell U-type electrolyzer

1.2.2 自动换液装置结构设计　在电溶解过程中，铑会与电解液中的 Cl^-发生反应，随着反应的持续进行，HCl 会逐渐消耗，且 HCl 也会因为挥发而出现损失，因此当反应进行一段时间后，铑的溶解便停滞，这也是铑单次溶解率低的原因之一。国外研究人员采用通氯气的方式补充溶液中的活性氯。氯气是一种有毒气体，存在安全隐患问题，为了在不通氯气的情况下补充 Cl^-，需要及时更换新的电解液（HCl）以确保铑的电解过程持续进行。同时，为了降低操作人员所受的辐射剂量，自主设计了自动换液装置。自动换液装置的设计示于图 2。如图 2 所示，装置由储液管、注射泵和电动旋转阀构成。当反应进行一段时间后，用注射泵抽取电解槽中的电解液至储液管 1，再将储液管 2 中的新电解液抽取加入电解槽，从而实现电解液的更换。

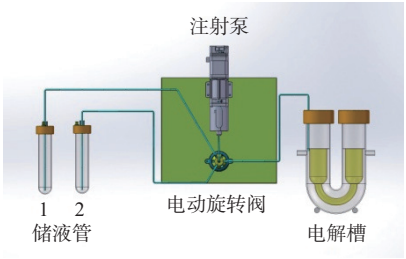


图 2 自动换液装置设计图

Fig. 2 Design drawing of automatic liquid changing device

1.2.3 交流电化学溶解系统 交流电化学溶解系统示于图 3。如图 3 所示，交流电化学溶解系统由四个部分组成，分别是电解槽、循环冷却系统、尾气回收处理系统和自动换液系统。电解槽由石英玻璃加工而成，为双壳层 U 型结构；循环冷却系统的主要设备为一台小型低温冷却液循环机；尾气回收处理系统包括一台小型真空泵和碱吸收装置。

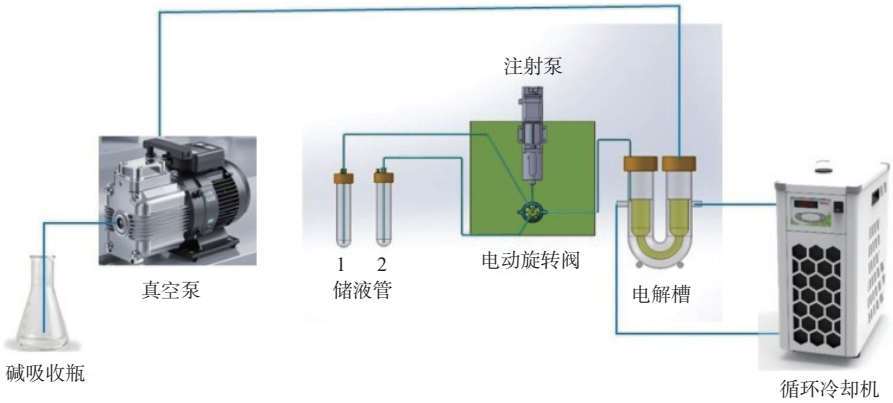


图 3 交流电化学溶解系统

Fig. 3 Alternating current electrochemical dissolution system

1.3 电溶解铑条件实验

称取 0.5 g 左右的铑镀层碎片，在一定条件下研磨成铑粉，随后将铑粉加入电解槽，加入 80 mL 一定浓度的 HCl 溶液。接通交流电，打开循环冷却系统，将电解液维持在一定温度，采用电溶解法将铑溶解。

实验完成后，使用双圈定量滤纸过滤，灰化称重，计算铑的溶解率。探究铑的溶解率随电压、HCl 浓度、温度、铑粒径以及电解时间的变化情况。

2 结果与讨论

2.1 自动换液装置调试

为测试取液体积稳定性，连续 3 次抽取 15 mL 超纯水进行实验，3 次取液体积平均值为 14.86 mL，误差为 0.93%，符合误差要求 5%；取液标准偏差为 0.02 mL，符合体积标准偏差值 0.05 mL。然后进行 5、10、15、20 mL 不同取液体积实验，每个体积均进行 3 次取液测试，以获得可用的取液体积范围，测试结果列于表 1。由表 1 结果可知，当取液体积为 5～20 mL 时，体积相对偏差均小于 5%，且标准偏差均小于 0.05 mL，满足既定技术指标要求，因此 5～20 mL 在可用取液体积范围内。

表 1 不同取液体积实验数据表

Table 1 Experimental data of different liquid volumes

设定体积/mL	实际体积/mL	体积相对偏差/%	标准偏差/mL
5	4.79	4.27	0.005
10	9.54	4.62	0.04
15	14.86	0.93	0.02
20	19.62	1.90	0.04

注: n=3

2.2 电溶解铑条件实验

2.2.1 电解液温度对铑溶解率的影响 提高电解液温度可以加快电化学反应进程。因为温度升高，电解液的电导率增加，当电压保持不变时，电流会随之增大，因此铑的电解效率会增加。同时，随着温度的提高，铑离子迁移速率加快，有助于电解反应的进行。表 2 为不同温度下铑的溶解率。由表 2 可知，当电解液温度为 80、90 ℃ 时，极少量的铑参与溶解反应，电解液温度为 80 ℃

时溶解率仅为 0.1%，电解液温度为 90 ℃ 时溶解率仅为 2.1%。随着温度上升到 100 ℃，铑溶解率骤升至 24.4%。当电解液温度高于 100 ℃ 时，电解液瞬间剧烈沸腾，从电解槽内溢出。因此，电解液温度应控制在 100 ℃。

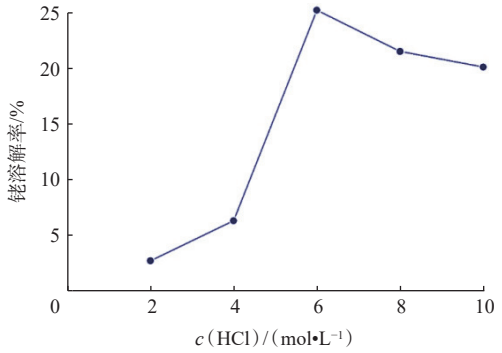
表 2　不同温度下铑的溶解率

Table 2　Rhodium solubility at different temperatures

温度/℃	研磨转速(时间)/(r•min^{-1})(min)	盐酸浓度/(mol•L^{-1})	交流电压/V	溶解时间/min	铑溶解率/%
80	1 800(4)	6	55	30	0.1
90	1 800(4)	6	55	30	2.1
100	1 800(4)	6	55	30	24.4

2.2.2　HCl 浓度对铑溶解率的影响　将铑在研磨机中以 1 800 r/min 研磨 4 min 后，在 55 V 交流电压、100 ℃ 电解温度下，探究添加 80 mL 不同浓度 HCl 对铑溶解率的影响，结果示于图 4。从图 4 可以看出，随着 HCl 浓度的增加，电解液中 Cl^-数量增加，因此铑的溶解速率迅速上升。此外，因为 Cl^-与溶解的铑形成稳定的配合物，使得反应平衡朝着溶解的方向移动。而在 HCl 浓度达到 6 mol/L 时，铑溶解速率达到峰值。随着 HCl 浓度的进一步增加，铑溶解率出现了缓慢下降。这是因为在 100 ℃ 时，HCl 浓度高于 6 mol/L 后 HCl 挥发现象严重，对铑溶解不利。因此，HCl 浓度控制在 6 mol/L 为好。

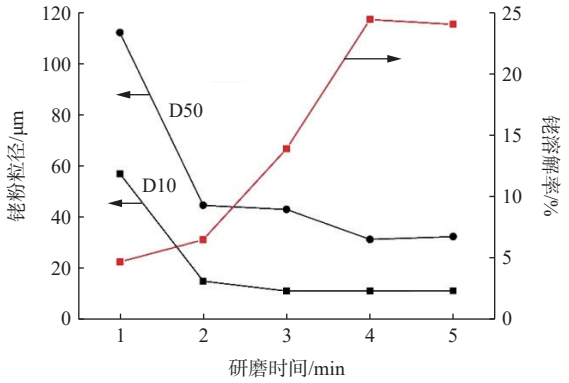
2.2.3　铑研磨条件(铑粉粒径)的影响　铑粉粒径与其比表面积呈负相关关系，铑粉比表面积随着粒径的减小而增加，铑粉比表面积增加有助于提高电溶解效率。将铑在 ST-M100 高通量组织研磨机中以 1 800 r/min 分别研磨 1、2、3、4、5 min，在 55 V 交流电压、100 ℃ 电解温度条件下，添加 80 mL 6 mol/L HCl 溶液进行电解反应，结果示于图 5。由图 5 可知：随着研磨时间的延长，铑粉粒径逐渐减小，铑溶解率不断升高，当研磨时间达到 4 min 后，继续延长研磨时间对铑粉粒径影响不大，铑溶解率也趋于稳定。因此，将研磨时间控制在 4 min。



1 800 r/min 研磨 4 min，交流电压 55 V，电解温度 100 ℃，80 mL HCl，电解时间 30 min

图 4　不同 HCl 浓度对铑溶解率的影响

Fig. 4　Effect of different concentration of hydrochloric acid on rhodium solubility



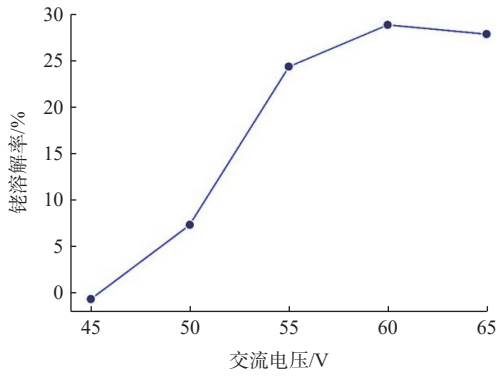
1 800 r/min 研磨，交流电压 55 V，电解温度 100 ℃，添加 80 mL 6 mol/L HCl 溶液，电解时间 30 min；D10、D50 分别代表同一个样品的累计粒度分布数达到 10%、50% 时所对应的粒径

图 5　不同铑粉粒径对铑溶解率的影响

Fig. 5　Effect of different rhodium particle size on rhodium solubility

2.2.4　交流电压对铑溶解率的影响　电溶解过程中施加的电压越高，电解电流也会随之增高，高电流将产生更多的电活性氯物质，这种物质能迅速溶解工作电极上的铑，铑的溶解率增加。将铑在研磨机中以 1 800 r/min 研磨 4 min 后，在 100 ℃ 电解温度、添加 80 mL 6 mol/L HCl 溶液条件下，探究不同电压对铑溶解率的影响，结果示于图 6。由图 6 可知：当电压为 45 V 时，铑不发生反应；当电压高于 45 V，随着电压增加到 60 V，铑溶解率逐渐增加。实验过程中发现，当电压设置为 65 V 时，电解液会发生剧烈沸腾，电极产生大量气泡，生成的气泡来不及扩散到溶液中，会附着在石墨电极表面，影响电解反应的进行。因此电压应控制在 60 V。

2.2.5　铑溶解率随电解时间的变化　为了确定更换 HCl 的时间，将铑在研磨机中以 1 800 r/min 研

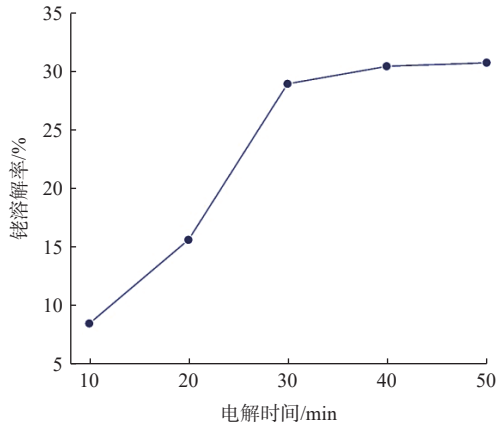


1 800 r/min 研磨 4 min, 电解温度 100 ℃, 添加 80 mL 6 mol/L HCl 溶液, 电解时间 30 min

图 6 不同交流电压对铑溶解率的影响

Fig. 6 Effect of different AC voltage on rhodium solubility

磨 4 min 后, 在 60 V 交流电压、100 ℃ 电解温度条件下, 添加 80 mL 6 mol/L HCl 溶液后, 分别电解 10、20、30、40、50 min, 计算不同电解时间下铑溶解率, 结果示于图 7。由图 7 可知: 随着电解时间的增加, 铑的溶解率逐渐增加; 以 30 min 为分界线, 0～30 min 之间, 铑溶解率增长较快; 当电解到 30 min 以后, 铑溶解率增长趋于平稳。表明 30 min 时, 电解液中 HCl 含量已经难以维持铑的继续溶解, 需及时更换电解液。



1 800 r/min 研磨 4 min, 交流电压 60 V, 电解温度 100 ℃, 添加 80 mL 6 mol/L HCl 溶液

图 7 铑溶解率随电解时间的变化

Fig. 7 Variation of rhodium solubility with electrolytic time

2.3 铑连续电解实验

将 1 g 铑碎片在 1 800 r/min 下研磨 4 min, 添加 80 mL 6 mol/L HCl 溶液, 维持电解液温度在 100 ℃, 通入 60 V 交流电, 对铑进行电解实验。电解 30 min 后, 设置自动换液装置取液体积为 20 mL, 取液次数为 4 次, 进行电解液的更换, 连续溶解 3～5 次, 计算铑溶解率, 其结果列于表 3。表 3 结果表明, 重复溶解 5 次, 铑溶解率大于 95%。

表 3 铑粉在重复电解反应中的溶解

Table 3 Dissolution of rhodium powder in repeated electrolytic reaction

温度/℃	研磨转速(时间)/(r•min^{-1})(min)	盐酸浓度/(mol•L^{-1})	交流电压/V	溶解时间(次数)/min	铑溶解率/%
100	1800(4)	6.0	60.0	30(3)	77.9
100	1800(4)	6.0	60.0	30(4)	89.3
100	1800(4)	6.0	60.0	30(5)	95.6
100	1800(4)	6.0	60.0	30(5)	98.0
100	1800(4)	6.0	60.0	30(5)	95.2

2.4 ^{103}Pd 制备情况

将镀铑靶件装入 C30 加速器固体靶站, 在质子能量 16.5 MeV、束流强度为 200 μA 条件下辐照, 待束流积分值累计 1 900 μA•h 以上时, 将辐照靶件转移至分离热室, 将金属铑在 1 800 r/min 下研磨 4 min, 添加 80 mL 6 mol/L HCl, 维持电解液温度在 100 ℃, 通入 60 V 交流电, 对铑进行电溶解, 连续溶解 5 次, 将未溶解铑使用双圈定量滤纸过滤, 灰化称重, 铑溶解率大于 95%; 将获得的溶靶液转移至 AG1-X8 阴离子交换树脂进行分离纯化, 首先用 6 mol/L HCl 淋洗 Rh, 实现 Rh 和 Pd 的分离, 紧接着用 0.03 mol/L HCl 淋洗 Fe、Cu、Zn 等杂质, 最后用氯化铵-氨水(体积比 1∶1)混合溶液解吸 ^{103}Pd[5], 获得的 ^{103}Pd 产品产额可达到 5.55～7.03 MBq/(μA•h), 与硫酸氢钾溶解铑靶制备 ^{103}Pd 时的产额相当, ^{103}Pd 放射性核纯度大于 99.9%。

3 结 论

(1) 利用自主设计的交流电化学溶解系统实现了铑靶的高效溶解, 通过探究交流电压、电解温度、盐酸浓度、金属铑研磨条件(铑粒径)、电解时间等工艺参数对铑溶解率的影响, 获得了稳定的交流电化学溶解工艺参数, 最终铑的溶解率大于 95%。

(2) 与国外同类技术相比, 本工作自主设计

表 4 ^{103}Pd 制备情况

Table 4 Preparation of ^{103}Pd

序号	铑质量/mg	束流积分/(μA•h)	产量/GBq	产额/(MBq•μA^{-1}•h^{-1})	铑溶解率/%	放射性核纯度/%
1	1 052	1 972	13.86	7.03	97.9	＞99.9
2	1 012	2 067	13.00	6.29	96.8	＞99.9
3	1 025	2 072	11.50	5.55	95.4	＞99.9

了自动换液装置，采用更换电解液的方式取代了通氯气操作，消除了安全隐患；此外，本研究使用HCl浓度为6 mol/L，远低于国外研究中使用的12 mol/L，减少了对热室以及环境的影响。

（3）交流电化学溶解铑靶工艺操作简单，有利于实现自动化操作，有望用于^{103}Pd的批量化生产。

参考文献：

［1］张春富,汪勇先,张秀利,等.无载体^{103}Pd的加速器制备[J].核化学与放射化学,2001,23(3):163-167.

［2］李忠勇,高惠波,韩连革,等.化学沉积^{103}Pd工艺的研究[J].原子能科学技术,2013,47(9):1508-1514.

［3］马承伟,段菲,褚浩淼,等.加速器生产^{103}Pd的厚铑靶制备工艺研究[J].同位素,2024,37(1):55-63.

［4］王晓明,段菲,马承伟,等.^{103}Pd核素分离纯化方法研究及质量控制[J].同位素,2023,36(6):612-619.

［5］温凯,马承伟,褚浩淼,等.基于C30加速器的^{103}Pd制备工艺研究[J].核化学与放射化学,2024,46(5):462-467.

［6］李玉龙,魏益涛,游立,等.贵金属铑溶解技术研究进展[J].船电技术,2019,39(6):57-60.

［7］鲁道夫.分析化学分解方法手册[M].贵州:贵州人民出版社,1982.

［8］Sadeghi M, Afarideh H, Winkel P. Electrodissolution system for rhodium fragmented electroplated targets used for the industrial cyclotron production of ^{103}Pd[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2007, 273(3): 521-523.

［9］孙巍. 难溶贵金属铑的电化学溶解规律及工艺条件研究[D]. 昆明:昆明贵金属研究所, 2013.