

УДК 539.17

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ $^{60m,g}\text{Co}$ НА НЕЙТРОННОМ ГЕНЕРАТОРЕ

А.Н. Довбня, Э.Л. Кулленников, В.А. Цымбал, С.С. Кандыбей

Национальный научный центр «ХФТИ»
61108, Харьков, ул. Академическая 1, Украина
Поступила в редакцию 29 апреля 2010 года

Настоящая работа выполнена в рамках изучения перспективы наработки медицинских радиоизотопов, на создаваемом в ННЦ ХФТИ нейтронном генераторе. Проведены детальные оценки выхода $^{60m,g}\text{Co}$ в ядерной реакции $^{59}\text{Co}(n\gamma)^{60m,g}\text{Co}$ с использованием потока тепловых нейтронов $10^{12} \text{ н}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$. Показано, что полученные величины гамма-активности $^{60m,g}\text{Co}$ в исследуемом образце больше предельных доз, допускаемых для ряда диагностических и терапевтических процедур в ядерной медицине.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: генератор нейтронов, тепловые нейтроны, кобальт, ядерная реакция, радиоизотоп, изомер, гамма-излучение.

POSSIBILITY OF $^{60m,g}\text{Co}$ PRODUCTION AT THE NEUTRON GENERATOR

A.N. Dovbnya, E.L. Kuplennikov, V.A. Tsymbal, S.S. Kandybei

National Scientific Center "KIPT"
1, Akademicheskaya St., Kharkov 61108, Ukraine

The work has been carried out in the framework of investigating the feasibility of medical isotope production at the NSC KIPT neutron generator. Detailed calculations of $^{60m,g}\text{Co}$ yield in the $^{59}\text{Co}(n\gamma)^{60m,g}\text{Co}$ nuclear reaction were made for the thermal neutron flux of $10^{12} \text{ n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. It has been shown that gamma-radiation activities $^{60m,g}\text{Co}$ in given target are higher than maximal doses, which usually put into practice for number of diagnostic and therapeutic procedures in nuclear medicine.

KEY WORDS: neutron generator, thermal neutrons, cobalt, nuclear reaction, radioisotope, isomer, gamma-radiation, nuclear medicine.

ОЦІНКА МОЖЛИВОСТІ ОДЕРЖАННЯ $^{60m,g}\text{Co}$ НА НЕЙТРОННОМУ ГЕНЕРАТОРІ

А.М. Довбня, Е.Л. Кулленников, В.А. Цимбал, С.С. Кандибей

Національний науковий центр «ХФТИ»
61108, Харків, вул. Академічна 1, Україна

Дана робота виконана у рамках вивчення можливості напрацювання медичних радіоізоотопів на базі створюваного у ННЦ ХФТИ нейтронного генератора. Проведено детальні розрахунки виходу $^{60m,g}\text{Co}$ в ядерній реакції $^{59}\text{Co}(n\gamma)^{60m,g}\text{Co}$ з використанням інтенсивності потоку теплових нейтронів $10^{12} \text{ н}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$. Доведено, що отримані величини гамма-випромінювання $^{60m,g}\text{Co}$ у досліджуваному зразку більше максимальних доз, які дозволені для низки діагностичних та терапевтичних процедур у ядерній медицині.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: генератор нейтронів, теплові нейтрони, кобальт, ядерна реакція, радіоізоотоп, ізомер, гамма-випромінювання.

При получении радиоактивных изотопов (РИ) с помощью нейтронных реакций не всегда прибегают к отделению радиоактивного вещества. Так например, γ -источники ^{60}Co изготавливаются путем облучения в реакторах игл, стержней или дисков из металлического кобальта. В результате реакции $^{59}\text{Co}(n\gamma)^{60}\text{Co}$ могут быть получены γ -источники с интенсивностью до 3000-5000 Ки. Практически достижимая скорость образования ^{60}Co в реакторе с плотностью потока нейтронов $3\cdot 10^{13} \text{ н}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ составляет примерно 5 Ки ^{60}Co на 1 грамм металла в месяц [1].

Кобальт – стабильный, одноизотопный элемент с атомным номером 27, массовым числом 59 и атомным весом 58,9332. Из десяти известных радиоактивных изотопов кобальта и нескольких изомеров наиболее важным является ^{60}Co . Он может находиться в двух состояниях – метастабильном (m) и основном (g). Эти состояния образуются в результате реакции $^{59}\text{Co}(n\gamma)^{60m,g}\text{Co}$ причем оба состояния образуются одновременно. Испускаемое ^{60}Co γ -излучение обладает достаточно мощной проникающей способностью, что позволяет широко использовать данный РИ в различных сферах деятельности человека, в том числе и медицине для лечения онкологических заболеваний и других целей.

Классическими примерами терапевтического использования ^{60}Co являются [2]:

1) применение так называемых «гамма-скальпелей». Конструкция состоит из примерно двухсот крошечных источников ^{60}Co с высокой удельной активностью. Излучение фокусируется извне с помощью соответствующих коллиматоров на опухоль и действуют как скальпель;

2) при другом терапевтическом подходе изотопы вкладываются в соответствующие микрокапсулы и

© А.Н. Довбня, Э.Л. Кулленников,
В.А. Цымбал, С.С. Кандыбей, 2010

внедряются в опухолевые ткани;

3) если использовать так называемые «умные молекулы» и воспользоваться ими для доставки радионуклидов в опухолевые ткани, то по аналогии с « γ -скальпелем» получим « β -скальпель». Он применяется как одна из разновидностей тканевой хирургии.

О важности производства кобальта-60 говорит хотя бы тот факт, что в настоящее время он наряду с некоторыми другими РИ отнесен к приоритетным видам нуклидной продукции медицинского назначения, призванной обеспечить реализацию проблемы развития ядерной медицины в России. И это при условии, что страна, не считая производств по выпуску изотопов урана и плутония, имеет 17 крупных производителей стабильных и радиоактивных изотопов. И что только каналные реакторы РБМК-1000 Ленинградской АЭС позволяют накапливать ^{60}Co с удельной активностью 50-80 Ки/г в объемах до 6-8 миллионов Ки в год, как в виде сырья, так и в виде источников.

Цель настоящей работы - изучение перспективы наработки медицинских радиоизотопов на создаваемом в ННЦ ХФТИ нейтронном генераторе (НГ). В материале изложены оценки возможности использования НГ с интенсивностью потока тепловых нейтронов (ТН) $10^{12} \text{ н}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ для получения радиоактивного кобальта в метастабильном и основном состояниях $^{60\text{m,g}}\text{Co}$ на основе ядерной реакции $^{59}\text{Co}(n\gamma)^{60\text{m,g}}\text{Co}$. Сечение резонансного образования $^{60\text{g}}\text{Co}$ из ^{59}Co по прямой реакции и через $^{60\text{m}}\text{Co}$ не учитывалось.

ОПТИМАЛЬНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ОБРАЗЦА

В качестве мишени для получения $^{60\text{m,g}}\text{Co}$ рассматривался диск из металлического кобальта естественного изотопного состава (^{60}Co) диаметром 1,128 см, что соответствует площади 1 см^2 . Оптимальная толщина образца выбрана равной средней длине свободного пробега нейтрона в кобальте. Она вычислялась с использованием полного макроскопического сечения Σ_t , которое характеризует всю совокупность процессов взаимодействия нейтронов с веществом. $\Sigma_t = \rho^* \sigma_t$, где ρ^* – число элементарных мишеней в единице объема, σ_t – полное сечение взаимодействия тепловых нейтронов. Подставляя соответствующие величины $\rho^* = 9,1 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, $\sigma_t = 46$ барн получаем $\Sigma_t = 4,186 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, оптимальная толщина мишени равная средней длине свободного пробега [3] $\Lambda_t = 1/\Sigma_t = 0,239 \text{ см}$. Это означает, что плотность потока ТН в ^{60}Co на расстоянии 0,239 см от поверхности диска падает в $e = 2,7183$ раз. Масса диска равна 2,127 г, а число ядер в образце $2,17 \cdot 10^{22}$. Известная величина Λ_t позволяют оценить средний поток нейтронов, проходящий через мишень. При начальной величине потока $\sim 10^{12} \text{ н}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ его среднее значение $\sim 0,684 \cdot 10^{12} \text{ н}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$.

НАРАБОТКА $^{60\text{m}}\text{Co}$

Метастабильное состояние $^{60\text{m}}\text{Co}$, спин и четность которого 2^+ , излучает γ -кванты (изомерный переход (ИП)) с энергией 58,60 кэВ (мода распада 99,76%) и переходит в основное состояние ^{60}Co (рис.1). Одновременно за счет β^- -распада (0,24%) $^{60\text{m}}\text{Co}$ переходит на 2^+ уровни ^{60}Ni с энергией 2158,8 ($I_\gamma = 0,0084\%$) и 1332,5 кэВ ($I_\gamma = 0,23\%$). В конечном итоге практически каждый акт излучения β^- -частицы сопровождается вылетом γ -кванта с $E_\gamma = 1332,5$ кэВ.

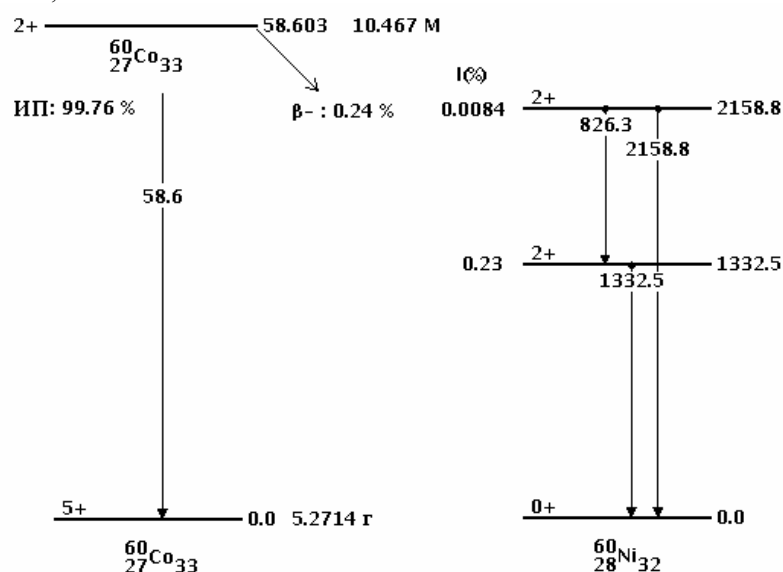


Рис. 1. Схема распада $^{60\text{m}}\text{Co}$

Выражение для вычисления активности радиоизотопа A (Бк), накопившейся в образце за время облучения t_i (c) тепловыми нейтронами с плотностью потока Φ ($\text{н}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$), можно представить в виде [4]:

$$A = \lambda N = \phi N_x \sigma (1 - e^{-\lambda t_i}) e^{-\lambda t_c} (1 - e^{-\lambda t_m}), \quad (1)$$

где λ - константа распада РИ, (с^{-1}); N - количество накопившихся радиоактивных ядер; N_x - число ядер стабильного изотопа анализируемого элемента в облучаемой пробе; σ - сечение реакции, (см^2); t_c - время, затраченное на транспортировку пробы к месту детектирования, или специальной выдержки для распада мешающих анализу более короткоживущих продуктов ядерной реакции; t_m - продолжительность измерения активности.

В связи с тем, что период полураспада $^{60\text{m}}\text{Co}$ ($T_{1/2} = 10,467$ мин) существенно меньше аналогичной величины ^{60}Co ($T_{1/2} = 1925,28$ дня), а сечение образования РИ отличаются незначительно, наработка $^{60\text{m}}\text{Co}$, а соответственно и его активность со временем t_i нарастает значительно быстрее.

Как правило исследуемые мишени облучают в течении времени $\sim (T_{1/2} - 3T_{1/2})$, т.к. при $t_i > 3T_{1/2}$ активность стремится к «насыщенной активности», т.е. когда число образующихся в единицу времени радиоактивных ядер равно числу распавшихся. Практически это означает, что в (1) величина $(1 - e^{-\lambda t_i}) \rightarrow 1$, т.е. активность принимает максимально возможное значение. В данном случае «насыщенная активность», т.е. $(1 - e^{-\lambda t_i}) = 0,99 \sim 1$, имеет место при минимальном времени облучения $t_i = 1,16$ часа. Следует иметь в виду, что в реальном эксперименте добиваются максимальной активности при минимальном времени облучения. В данном случае для выполнения этого условия достаточно облучать образец в течение времени $t_i = 3T_{1/2} = 31,4$ минуты ($1 - e^{-\lambda t_i} = 0,874$).

Подставляя в (1) время облучения 1,16 часа, константу распада $\lambda = 1,10 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, сечение $\sigma = 20,4$ барн [5] (без учета времени t_c и t_m) получаем число активированных ядер $^{60\text{m}}\text{Co} \sim 2,725 \cdot 10^{14}$, а их активность $\sim 29,98 \cdot 10^{10}$ Бк $\sim 8,10$ Ки. Поскольку ИП наблюдается у 99,76% ядер, то на момент отключения НГ активность излучения γ -квантов с энергией $E_\gamma = 58,60$ кэВ будет несколько меньше $29,91 \cdot 10^{10}$ Бк $\sim 8,08$ Ки.

Как было сказано ранее, при радиационном захвате нейтрона ^{59}Co одновременно образуются как $^{60\text{m}}\text{Co}$, так и ^{60}Co . Последний излучает основные γ -кванты совершенно другого диапазона энергий $E_\gamma = 1173,2$ и $1332,5$ кэВ. Поэтому определенный интерес представляет величина вклада ^{60}Co относительно $^{60\text{m}}\text{Co}$. Проведенный анализ показал, что за время облучения $t_i = 1,16$ часа (ввиду огромной разницы в периодах полураспада), ядра ^{60}Co в образце практически не нарабатываются.

Следует также иметь в виду, что $^{60\text{m}}\text{Co}$ в течение всего времени активации интенсивно поглощает ТН. Сечение этого процесса 58 барн. Поэтому часть ядер $^{60\text{m}}\text{Co}$ в принципе должно перейти в $7/2^-$ состояние ^{61}Co . Этот РИ излучает β^- - частицы (100%) с периодом полураспада 1,65 часа и переходит на возбужденный $5/2^-$ уровень с энергией 909,2 кэВ (4,4%) и $5/2^-$ уровень с энергией 67,4 кэВ (95,6%) ^{61}Ni . При переходе с уровня $5/2^-$ в стабильное $3/2^-$ состояние ^{61}Ni , излучается γ -квант $E_\gamma = 67,4$ кэВ. Количественные оценки данного процесса показали, что при $t_i = 1,16$ часа примерно $3,6 \cdot 10^7$ ядер $^{60\text{m}}\text{Co}$ превращаются в ^{61}Co , активность которого пренебрежимо мала $\sim 4,2 \cdot 10^3$ Бк. Таким образом, можно считать, что активность облученного образца обусловлена в основном ядрами $^{60\text{m}}\text{Co}$, т.е. образец является практически моноэнергетическим γ -излучателем $E_\gamma = 58,60$ кэВ.

НАРАБОТКА ^{60}Co

С течением времени все большее количество короткоживущих ядер $^{60\text{m}}\text{Co}$ переходит на уровень с энергией 0.0 МэВ спином и четностью 5^+ долгоживущего ^{60}Co (мода распада β^- (100%). Схему распада ^{60}Co можно видеть на рис. 2. Видно, что 5^+ состояние ^{60}Co в результате испускания β^- - частицы с вероятностью 99,88% переходит в возбужденное 4^+ состояние с энергией 2505,7 кэВ и с интенсивностью 0,12% в 2^+ состояние с энергией 1332,5 кэВ ^{60}Ni . Распад РИ сопровождается несколькими слабыми γ -линиями с интенсивностью $\sim (2 \cdot 10^{-6} - 0,0076)\%$, а также двумя сильными γ -линиями 1173,2 кэВ ($I_\gamma = 99,85\%$) и 1332,5 кэВ ($I_\gamma = 99,98\%$).

Как было сказано ранее, следуя закону радиоактивного распада, через несколько часов выдержки для распада образовавшегося $^{60\text{m}}\text{Co}$ в образце останутся практически только ядра ^{60}Co . Их количество составит примерно $2,718 \cdot 10^{14}$ ядер, что соответствует γ -активности $\sim 1,14 \cdot 10^6$ Бк $\sim 30,7$ мкКи. Полученная в результате вышеописанного процесса $^{60\text{m}}\text{Co} \xrightarrow{\text{НИ}} ^{60}\text{Co}$ γ -активность ^{60}Co , достаточно мала, однако она больше

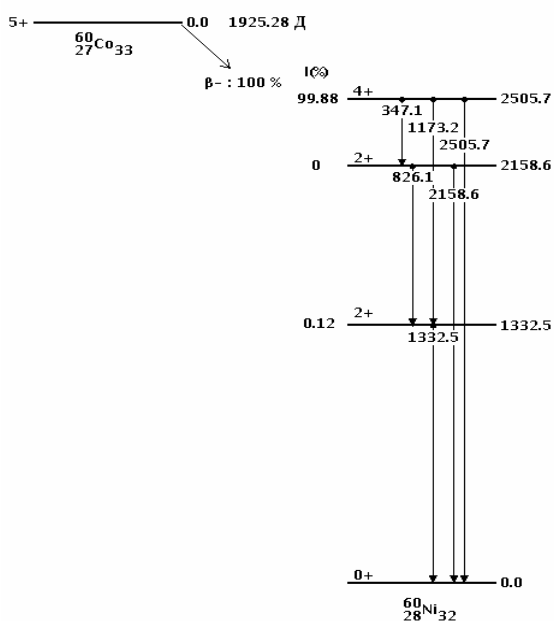


Рис. 2. Схема распада ^{60}Co

предельных доз, допускаемых в медицинских процедурах. Эти дозы, применяемые при исследовании систем жизнедеятельности человека, следующие [6]: внутривенное введение – 3 мКи, введение внутрь через полость рта – 0,33 – 0,60 мКи, в воде $2 \cdot 10^{-2}$ мКи/мл и в воздухе 10^{-6} мКи/см³.

Большой период полураспада ⁶⁰Co указывает на то, что сомножитель $(1 - e^{-\lambda t_i})$ в (1) при $t_i \ll T_{1/2}$ быстро убывает. Поэтому время облучения для получения ⁶⁰Co непосредственно в реакции ⁵⁹Co(nγ)⁶⁰Co следует

Таблица 1
Накопление ⁶⁰Co при облучении природного кобальта в нейтронных потоках различной плотности.

Φ , н/см ² ·с	N_{2m}/N_{01} , %	t_{max}	$A_{уд}$, Ки/г
10^{12}	0,85	36 лет	10,2
10^{13}	6,9	19,8 года	92,3
10^{14}	31,6	7,5 года	500
10^{15}	61,0	1,52 года	900
10^{16}	69,0	66 дней	970
10^{17}	70,0	6,8 дня	980

выбирать как можно больше. Это наглядно демонстрирует таблица 1 [7], где приведены результаты расчета максимального числа N_{2m} ядер ⁶⁰Co относительно первоначального числа ядер ⁵⁹Co - N_{01} , для времени t_{max} , необходимого для достижения этого максимума при облучении кобальта в различных нейтронных потоках реактора, и удельная активность $A_{уд}$.

Как видно из таблицы, максимальный выход ⁶⁰Co N_{2m}/N_{01} составляет около 70%. Уже при облучении в потоке нейтронов 10^{15} н/см²·с достигается степень превращения, близкая к максимальной – 61%, причем на

это требуется 1,52 года. Увеличение потока в 10 раз повышает выход лишь на 8%, но время облучения при этом сокращается до 66 дней. Дальнейшее увеличение потока нейтронов практически не изменяет выхода. Заметим для сравнения, что максимально возможная удельная активность, соответствующая чистому ⁶⁰Co, равна примерно 1140 Ки/г. Такую активность можно получить, если вести облучение в течение времени больше t_{max} в потоке нейтронов равном или превышающем 10^{15} н·см⁻²·с⁻¹. В данном случае выбрано время $t_i = 66$ часов, что обусловлено возможностью (в будущем) облучать одновременно в разных технологических каналах изотоп ⁹⁸Mo для получения ^{99m}Tc и ⁵⁹Co для наработки ⁶⁰Co. Сечение данной реакции на тепловых нейтронах [5] ${}^s\sigma + {}^m\sigma = (37,18 \pm 6)$ барн, сечение ${}^m\sigma = (20,4 \pm 8)$ барн, т.е. ${}^s\sigma = 16,78$ барн.

В [8] утверждается, что «при расчетах допустимо считать, что изомерный переход ^{60m}Co происходит мгновенно», т.е. ${}^{59}Co \xrightarrow{\sigma=37,18 \text{ барн}} {}^{60}Co$. В этом приближении при облучении ТН вышеупомянутой мишени из ^{Nat}Co в течении 66 часов число образовавшихся ядер ⁶⁰Co равно $1,32 \cdot 10^{17}$, а соответствующая активность ~ 14,9 мКи ($A_{уд} \sim 7,01$ мКи/г). Данная величина больше предельных доз, допускаемых в медицине [6]. Определенный интерес представляет активность стандартной иглы ^{Nat}Co, применяемой для лечения злокачественной опухоли путем имплантации ее в живую ткань. Анализ показывает, что, нарабатанная за 66 часов облучения образца ТН с плотностью потока 10^{12} н·см⁻²·с⁻¹, активность стержня диаметром 1,1 мм и длиной 5 мм ~ 0,435 мКи.

Следует отметить, что ⁶⁰Co также интенсивно поглощают ТН. Сечение этого процесса 2 барна. Поэтому часть образовавшихся ядер кобальта в принципе могут перейти в ⁶¹Co. Количественные оценки данного процесса показали, что его влияние на конечную активность ⁶⁰Co мало.

ЭФФЕКТ САМОПОГЛОЩЕНИЯ В ОБРАЗЦЕ

В случае применения ^{60m,g}Co на практике необходимо вводить поправку на эффект самопоглощения γ -квантов в материале образца [9]. Этот эффект проявляется как результат того, что в реальных экспериментах источники, которые исследуются, не являются точечными, а имеют конечные размеры. В результате γ -кванты взаимодействуют со средой мишени посредством трех основных эффектов: фотоэффект, Комптон-эффект и рождение электрон-позитронных пар. Эти взаимодействия приводят к поглощению γ -квантов в среде до того как они вылетят из образца. Самопоглощение считается отсутствующим, если толщина образца < 100 мг/см². Это справедливо практически для всего энергетического диапазона, начиная с 50 кэВ.

Оценки самопоглощения для ^{60m}Co, проведенные в приближении когда γ -кванты излучаются параллельно друг относительно друга перпендикулярно крышке γ -спектрометра, показали, что для толщины образца 0,239 см поправка на самопоглощение ~ 0,32. Для уменьшения влияния данного эффекта облучаемый диск должен состоять из набора тонких фольг ^{Nat}Co. Например, поправка для слоя ^{Nat}Co 0,02 см почти втрое больше ~ 0,89. Ясно, что активность каждой фольги будет заметно меньше относительно целого образца толщиной 0,239 см, и будет дополнительно падать от фольги к фольге вследствие поглощения нейтронов в веществе предыдущих слоев.

Поправки на эффект самопоглощения для диска из металлического кобальта естественного изотопного состава толщиной 0,239 см с примесью ядер ⁶⁰Co, которые излучают γ -кванты с энергией 1173,2 (1332,5) кэВ, составляют 0,94 (0,95) соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При облучении диска из ^{Nat}Co площадью 1 см² и толщиной 0,239 см тепловыми нейтронами с плотностью потока 10^{12} н·см⁻²·с⁻¹ в течение $t_i = 1,16$ часа (условие радиоактивного равновесия) с учетом того, что изомерный

переход наблюдается у 99,76% ядер, активность ядер $^{60m}\text{Co} \sim 8,08$ Ки. Данный образец в первоначальный момент является практически моноэнергетическим γ -излучателем с энергией $E_\gamma = 58,60$ кэВ. Самопоглощение в исследуемой мишени $\sim 0,32$. В дальнейшем, через несколько часов после окончания активации, вследствие процесса $^{60m}\text{Co} \xrightarrow{\text{ИП}} ^{60g}\text{Co}$ в мишени останутся только ядра ^{60}Co в количестве $\sim 2,718 \cdot 10^{14}$, что соответствует активности $\sim 1,136 \cdot 10^6$ Бк $\sim 30,7$ мКи.

В приближении $^{59}\text{Co} \xrightarrow{\sigma=37,18 \text{ барн}} ^{60g}\text{Co}$, наработанная в течение $t_i = 66$ часов при той же плотности потока нейтронов активность $\sim 14,9$ мКи. Эффект самопоглощения для энергии 1173,2 (1332,5) кэВ составляет 0,94 (0,95) соответственно. При необходимости получения более высокой активности ^{60}Co следует организовать технологию параллельного использования нейтронов. В этом случае образцы облучают одновременно с активацией мишеней в других экспериментах. При этом перерывы в облучении не имеют значения.

Данная работа поддержана грантом Р333 УНТЦ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С.Е. Бреслер Радиоактивные элементы. – М.: Издательство технико-теоретической литературы, 1957. – 550с.
2. В.Ю. Баранов Изотопы II. – М.: Физматлит, 2005. – 727с.
3. Д. Блан Ядра, частицы, ядерные реакторы. – М.: Мир, 1989. – 335с.
4. О.Ф. Немец, Ю.В. Гофман Справочник по ядерной физике. – Киев: Наукова думка, 1975. – 415с.
5. Т.С. Беланова, А.В. Игнатюк, А.Б. Пашенко, В.И. Пляскин Радиационный захват нейтронов. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 248с.
6. М. Гайсинский, Ж. Адлов Радиохимический словарь элементов. – М.: Атомиздат, 1968. – 255с.
7. В.И. Левин Получение радиоактивных изотопов. – М.: Атомиздат, 1972. – 256с.
8. А.С. Герасимов, Т.С. Зарицкая, А.П. Рудик Справочник по образованию нуклидов в ядерных реакторах. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 575с.
9. N.H. Cutshall, I.L. Larsen, C.R. Olsen Direct analysis of ^{210}Pb in sediment samples: self-absorption corrections // Nuclear Instruments and Method. – 1983. – Vol. 206. – P. 309-312.