

回旋加速器辐照制备无载体 ^{203}Pb 的研究

薛社纶 包伯荣

(中国科学院上海原子核研究所)

采用氧化铊靶和15MeV的氘束,通过 $^{203}\text{Tl}(d, 2n)^{203}\text{Pb}$ 核反应,产生出放射性同位素 ^{203}Pb 。将辐照过的氧化铊靶经过一系列的放化分离程序,可以获得高纯的 ^{203}Pb 示踪剂,铊的含量为 $\sim 1\mu\text{g/ml}$ (最终产品为10ml)。 ^{203}Pb 的化学回收率为 $71\pm 5\%$ 。在本实验辐照条件下,辐照停止时 ^{203}Pb 的核反应产额为 $16.7\pm 3.6\mu\text{Ci}/\mu\text{A}\cdot\text{h}$ 。

关键词 ^{203}Pb , Ti_2O_3 , ^2H , 回旋加速器, 铊铅分离。

铅历来是地质、环境、生命等领域甚感兴趣的重要元素,长期以来人们使用较多的铅放射性同位素是 $^{210}\text{Pb}^{[1-4]}$ 。但是,由于天然放射性同位素 ^{210}Pb 不容易提取,且价格昂贵,加之它的寿命较长($t_{1/2}=19.4\text{a}$),因此不能方便使用。

人工制备的 ^{203}Pb 放射性同位素是比较理想的铅示踪剂。 ^{203}Pb 的半衰期($t_{1/2}=52\text{h}$)适中,主要 γ 射线能量为279keV,便于测量。由于 ^{203}Pb 具有这些良好的核辐射性质,现在已经用于实验动物的铅毒理与代谢研究 $^{[5-6]}$,以及人肺滞留铅 $^{[7]}$ 和人肠胃吸收铅 $^{[8]}$ 的研究。

使用回旋加速器产生的质子,氘核轰击铊靶,通过相应的核反应 $^{203}\text{Tl}(p, n)^{203}\text{Pb}^{[9-10]}$ 、 $^{203}\text{Tl}(d, 2n)^{203}\text{Pb}^{[11, 12]}$ 来生产 ^{203}Pb 同位素。根据A. P. Wolf等人 $^{[12]}$ 建议,用氘核轰击铊靶,既可获得高产额的 ^{203}Pb ,而且副反应少,是生产 ^{203}Pb 同位素的最佳方法。

由于铊的毒性极大,因此制备无载体 ^{203}Pb 同位素时,必须经过化学分离,尽可能完全地除去大量基体铊。通常使用的铊与铅分离方法是 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沉淀铅方法 $^{[9-12]}$ 。我们为确保持无载体 ^{203}Pb 的化学纯度,对经 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀分离后 ^{203}Pb 产品进一步纯化。经过这样改进,最终 ^{203}Pb 溶液中只含大约 $1\mu\text{gTl/ml}$ 。

我们采用 Tl_2O_3 为靶子物,氘为轰击粒子来制备 ^{203}Pb 。照射过的靶子物,经过我们设计的放化分离程序,获得了高纯度的 ^{203}Pb 放射性示踪剂。

一、实验部分

1. 主要试剂与仪器

氧化铊,氧化铁为光谱纯试剂,异丙叉丙酮(Mesityl Oxide)为进口分装实验试剂;盐酸、硝酸为优级纯;其它试剂均为分析纯级。溶液配制均用去离子水。

1984年12月30日收到。

放射性强度与能谱测量采用Ge(Li)探测器,其灵敏体积为70cm³,对⁶⁰Co 1332keV γ 射线的能量分辨率为1.9keV, Ge(Li)探测器与S-80多道分析器(Canberra公司产品)联用。

2. 靶子物制备与加速器辐照

称取1.5g的氧化铊粉末,用油压机压成直径为1.8cm、厚度约为1.5mm的圆片,所用压力为 ~ 250 kg/cm²,背部衬上一片同样直径的薄硅片(目的是防止氧化铊靶片破碎),然后包上两层厚度为6.0mg/cm²的铝箔,将此靶装入跑兔中,用压缩空气吹入辐照靶室^[13]。使用本所1.2m的回旋加速器产生的15.2MeV氘束进行外靶辐照,经射程校正计算,入射到氧化铊靶片表面的氘束能量为14.4MeV。束流强度控制在1—2 μ A,照射时间为5h左右。照射过的靶子物,冷却16h后再进行化学处理。

3. 化学分离程序

将辐照过的氧化铊靶捣碎,加入25ml去离子水和5ml浓硝酸,回流加热2—3h,直至大部分Tl₂O₃溶解,此时通入SC₂气体(由浓硫酸与铜丝加热产生,通气时间为3min),使靶子物全部溶解,此时三价铊还原成一价铊。

溶解液加热浓缩至5ml左右,转入有刻度的离心试管,再加入1ml浓硝酸,用水稀释至10.0ml,取50 μ l该溶液,用于分离前样品的强度与能谱分析。置试管于冰水中冷却至大量TlNO₃结晶析出,离心分层,将上层清液尽量转移到另一离心试管中。加入1.0ml硝酸铁溶液(含13mgFe³⁺/ml),逐滴加入浓氨水,直至Fe(OH)₃沉淀产生,在水浴中加热熟化后进行离心分离。将上述沉淀过程再重复一次,两次的Fe(OH)₃沉淀用热的稀氨水溶液洗涤两次,最后的Fe(OH)₃沉淀溶于10ml 8NHCl中,用甲基异丁基酮-醋酸异戊酯(1:1)等体积萃取三次,以除去Fe。水相用醋酸异戊酯洗涤一次,然后蒸发近干,加入2NHCl 10ml,在加热情况下,逐滴加入溴水直至不褪色,目的使一价铊全部氧化成三价铊,继续加热至沸腾以赶走多余溴水。待溶液冷后,用异丙叉丙酮-甲苯(80:20)等体积萃取两次^[14],最后用甲苯洗涤一次,离心分层,水相移入刻度磨口试管,用水稀释到10.0ml,然后取50 μ l该溶液用于分离后的产品的强度与能谱测量。

此2NHCl体系的²⁰³Pb溶液,可以根据应用需要转化成其它介质,例如将此溶液蒸干,溶于3.8%柠檬酸三钠溶液(pH \approx 7)中,即可用作实验动物的注射液。

4. 分析鉴定

产品²⁰³Pb溶液的放化纯度由Ge(Li)探测器进行 γ 能谱鉴定,²⁰³Pb的绝对强度用相对校正法测量。

产品溶液中非放化学杂质铊和铅,采用悬汞电极微分脉冲阳极溶出伏安法测量。

由于氧化铊靶中存在的天然²⁰⁵Tl(丰度为70.5%),通过核反应²⁰⁵Tl(d, α)²⁰³Hg可能产生放射性杂质²⁰³Hg。²⁰³Hg的主要 γ 射线能量也是279keV,因此无法用 γ 能谱检测,为此我们采用纸上色层法进行鉴定,展开剂为TBP/HAc/CH₃COCH₃(1:1:3),

R_f 值：铅为0.0，汞为0.9。

三、结果和讨论

1. 产品的放化纯度与化学纯度

从 ^{203}Pb 产品溶液的 γ 能谱(图1)分析可见,除了 ^{203}Pb 的72.83, 279与401keV峰之外,

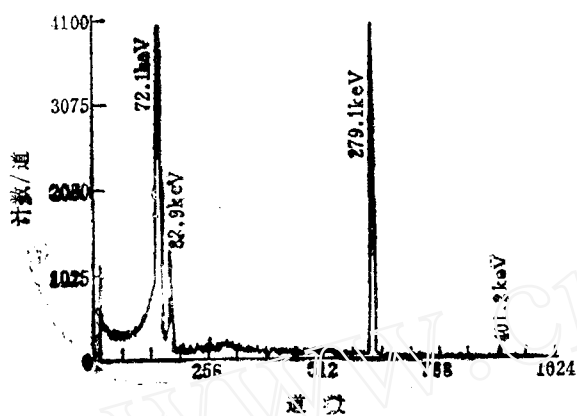


图1 ^{203}Pb 产品溶液的 γ 能谱图

测量条件: 距离14.8cm; 时间500s。

无其它杂质峰。放化分离前的 γ 能谱测定时,曾出现85.0及439.8keV两个杂质小峰,但所占比例很小,相对 ^{203}Pb 的279 keV主峰而言,分别只占5.3%及0.4%。经放化分离后此两小峰消失了。

产品经纸上色层分析,证明无 ^{203}Hg 存在。

^{203}Pb 产品溶液里铊与铅的含量,经分析结果为铅含量小于10ng/ml(测量极限以下)而铊含量为 $\sim 1\mu\text{g/ml}$ (最终 ^{203}Pb 溶液为10ml)。选用异丙叉丙酮萃取微量铊效果很好,若未经此步处

理,通常 ^{203}Pb 溶液里还残留 $\sim 40\mu\text{g/ml}$ 的铊(溶液总体积也为10ml)。

2. ^{203}Pb 辐照产额及化学回收率

在本实验的辐照条件下,五次实验结果的 ^{203}Pb 在停止辐照时的平均产额为 $180 \pm 36 \mu\text{Ci}/\mu\text{A}\cdot\text{h}$ 。

整个化学分离程序后的 ^{203}Pb 回收率为 $71 \pm 5\%$ 。引起损失的主要原因在于, TINO析出时有部分 ^{203}Pb 夹带在沉淀里,以及用稀氨水溶液洗涤 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀时,有少量 ^{203}Pb 溶解损失。为了确保铊铅分离完全,我们认为这个化学回收率是合理的。整个化学分离步骤需6小时完成。

在进行化学分离时,有两点需注意,第一是在 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沉淀铅时,所用的 Fe^{3+} 溶液要求无 Cl^- 离子,因为 Cl^- 的存在会形成 TlCl 沉淀,影响铊铅分离效果;另外需采用氨水沉淀 Fe^{3+} ,因为此时铊仍然留在水相中(Tl^+ 与 Ag^+ 离子性质相似,可能类似银铍络合物而溶于水相),以达到用 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沉淀法分离铊和铅。

3. ^{203}Pb 产品溶液的应用

我们将制得的无载体 ^{203}Pb 示踪液用于同位素稀释亚化学计量法测定多种生物和土壤样品中微量铅,使用3.8%柠檬酸三钠- ^{203}Pb 注射液($\text{pH} \approx 7$, 比度可达 $200\mu\text{Ci/ml}$)进行实验动物的铅的代谢途径、整体放射自显影等研究,均获得满意的结果。

四、 结 论

用氧化铊靶子物, 15 MeV的氘束作为轰击粒子, 辐照过的氧化铊经 $TlNO_3$ 析出沉淀、 $Fe(OH)_3$ 共沉淀载带 ^{203}Pb 以及异丙叉丙酮萃取残余铊等数步分离步骤, 最终获得高纯无载体的 ^{203}Pb 示踪液。经鉴定, 无放射性杂质, 铊的含量仅为 $\sim 1\mu g/ml$ 。在辐照停止时 ^{203}Pb 的产额为 $180 \pm 36\mu Ci/\mu A \cdot h$, ^{203}Pb 的化学回收率为 $71 \pm 5\%$ 。所得的产品已经成功地用于分析化学与医学研究。

本工作得到本所回旋加速器运行组同志的热情支持, ^{203}Pb 的能谱及强度测量得到何蔚瑜同志帮助; 铊与铅的微分脉冲阳极溶出伏安法测定由新根、杨兰萍同志协助完成, 特此致谢。

参考文献

- [1] Aruscavage, P., *Anal. Chim. Acta*, **82**, 343(1976).
- [2] Hackett, P. L. et al., *J. Toxicol. Environ. Health*, **8**, 1007(1982).
- [3] Pounds, J. G. et al., *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **62**(1), 88(1982).
- [4] Doniec, J. et al., *Toxicol. Lett.*, **19**(1-2), 1(1983).
- [5] Barltrop, D. et al., *Separation Experiment*, **27**, 92(1976).
- [6] Danielsson, B. R. G. et al., *Arch. Toxicol.*, **54**(2), 97(1983).
- [7] Morrow, P. E. et al., *Environ. Res.*, **21**, 373(1980).
- [8] Moore, M. R. et al., *Trace Substances in Environmental Health XIII*, D. D. Hemphill(ed.), Columbia, MO, University of Missouri, 1979, p. 368.
- [9] Qaim, S. M. et al., *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, **30**, 85(1979).
- [10] Girard, F. et al., *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, **26**, 26(1975).
- [11] Neirinckx, R. D., *Radiochem. Radioanal. Letters*, **5**, 201(1970).
- [12] Merrill, J. C. et al., *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, **24**, 701(1973).
- [13] 金柏康, 第一次全国活化分析会议资料选编, 原子能出版社, 1979, p. 26.
- [14] Kalyanaraman, S. et al., *Anal. Chim. Acta*, **79**(1), 181(1978).

STUDY ON PREPARATION OF CARRIER-FREE ^{203}Pb

BY CYCLOTRON BOMBARDMENT

XUE ZHILUN BAO BORONG

(Shanghai Institute of Nuclear Research, Academia Sinica)

ABSTRACT

An experimental method of preparing carrier-free ^{203}Pb radioactive tracer by cyclotron is presented. ^{203}Pb is produced by $^{203}Tl(d,2n)^{203}Pb$ reaction by using Tl_2O_3 target and 15 MeV deuteron beam bombardment.

Highly pure ^{203}Pb tracer is finally obtained from irradiated target through a radiochemical separation procedure with Tl content about $1\mu\text{g/ml}$. Chemical recovery is $71 \pm 5\%$, and ^{203}Pb yield at the end of bombardment is $180 \pm 36\mu\text{Ci}/\mu\text{A}\cdot\text{h}$. Using this tracer, we have succeeded in determining lead content in biological samples by isotope dilution-substoichiometric analysis and toxicological investigation in rats.

Key words ^{203}Pb , Tl_2O_3 , Deuteron, Cyclotron, Separation of Pb and Tl.

(上接第205页, Continued from p. 205)

KINETICS STUDY OF THE REDUCTION OF Np(VI)

BY METHYL p-HYDROXYBENZOATE

RAO LINFENG

(Institute of Atomic Energy,
P. O. Box 275, Beijing)

G. R. CHOPPIN

(Department of Chemistry,
Florida State University, USA)

ABSTRACT

The kinetics of the reduction of Np(VI) by methyl p-hydroxybenzoate has been investigated with the method of TTA-extraction. The rate equation is deduced as follows: $-\text{d}[\text{Np(VI)}]/\text{d}t = k[\text{NpO}_2^{2+}][\text{p-HBAME}][\text{H}^+]^{-1}$. A mechanism is suggested with the electron transfer to Np(VI) from the phenolic group as the rate-determining step. After comparing the kinetics data on the reduction of Np(VI) by a series of aromatic derivatives, a correlation is made between the rate constants of the reduction and the $\text{p}K_a$ values of the phenolic groups in those compounds.

Key words Methyl p-hydroxybenzoate, Np(VI), Redox, Kinetics, Mechanism.