

用镀金靶在回旋加速器 内束流装置中生产 ^{199}Tl *

周德海 谢德高 曹养书 廖福泉 张友发 王泽赋

(四川大学原子核科学技术研究所, 成都, 610064)

利用回旋加速器内束流装置上引出的 α 粒子束流强度可达 $150\text{--}200\mu\text{A}$, 能量在 $24\text{--}25\text{ MeV}$, 轰击用铜为衬底的镀金靶头。发生 $^{197}\text{Au}(\alpha, 2n)^{199}\text{Tl}$ 核反应, 产生 ^{199}Tl 。研究了从铜、金和镓中分离铊的条件。 ^{199}Tl 与 ^{200}Tl 的活度分别为 $2.3\times 10^5\text{ Bq}$ 和 $7.1\times 10^2\text{ Bq}$, 即 ^{200}Tl 占 ^{199}Tl 总活度的 0.29% 。

关键词 电镀金靶, ^{199}Tl , 累计流强, 异丙醚。

一、前 言

文献[1,2]报道, 在心肌显像方面已经证实了铊的放射性同位素是核医学最常用核素之一。Kawana等^[3]推荐用 ^{199}Tl 进行心肌显像。Yuichiro Nagame等^[4]从核物理实验与核医学内照射累积剂量(MIRD)的方法提出 ^{199}Tl 是比 ^{201}Tl 更有希望的同位素, 极力主张用 ^{199}Tl 作为心肌显像剂。我们^[5,6]对 ^{199}Tl 进行了研究, 结果表明 ^{199}Tl 具有较为突出的优点。临床应用已初步取得较为满意的结果。本文利用 1.2 m 回旋加速器内束流装置上引出的 α 粒子去轰击用铜为衬底的镀金靶头。产生 $^{197}\text{Au}(\alpha, 2n)^{199}\text{Tl}$ 核反应, 制备 ^{199}Tl 。金的镀层厚度大于 $100\mu\text{m}$ 。采用此法制备 ^{199}Tl 比从外束流装置引出的 α 粒子轰击金片生产 ^{199}Tl 的难度大一些, 但有如下的优越性: (1) 内束流装置上的 α 粒子束流强度为 $150\text{--}200\mu\text{A}$, 外束流装置上的 α 粒子束流强度只有 $10\text{--}15\mu\text{A}$, 束流强度大, ^{199}Tl 的产额就要高。(2) 外束流装置轰击的是厚度为 $0.2\text{--}0.8\text{ mm}$, 直径为 $50\pm 0.1\text{ mm}$ 的金片, 质量 40 g 左右, 辐照后要用王水把产物 ^{199}Tl 全部溶解下来, 这样就要溶解下 $6\text{--}8\text{ g}$ 的金, 回收的金不能直接再作金靶; 内束流装置轰击的是铜为衬底的镀金靶头, $100\mu\text{m}$ 金层厚只用金 6.5 g 左右, 辐照后用王水全部溶解下来, 回收的金纯化后可重新配镀液再用。

由 $^{197}\text{Au}(\alpha, 2n)^{199}\text{Tl}$ 核反应产生 ^{199}Tl 时, 铜衬底上金的镀层厚度小于 $100\mu\text{m}$, 就会发生 $^{63}\text{Cu}(\alpha, \gamma)^{67}\text{Ga}$ 的副反应, 因此本文要研究从 $\text{Cu}(\text{I})$ 、 $\text{Au}(\text{III})$ 和 $\text{Ga}(\text{III})$ 中分离铊。

* 四川省科学技术委员会资助的重点科研课题

1990年10月28日收到, 1991年5月5日收到修改稿。

二、实验部分

1. 试剂与仪器设备

(1) **试剂** TiCl_3 、氧化铈、 Na_2SO_3 、硫酸镓、硫脲和金属铜片均为分析纯; 201×8 型阴离子交换树脂; 盐酸、硝酸和硫酸均为优级纯; 金为光谱纯(99.99%)。

(2) **仪器** 800 型电动离心机; 康氏电动振荡器; WXY-401 型原子吸收分光光度计; Jarrell-Ash 等离子体直读光谱仪; HPGc-AD/CAM™-IBM3192 道 γ 谱仪系统; FJ-2109 自动色层扫描系统; NP-1 型光电子能谱仪; 1.2m 回旋加速器内束流装置。

2. 条件实验

萃取(吸附)效率按下式计算。

$$E = \frac{M - \bar{M}}{M} \times 100\%$$

式中: E 为萃取(吸附)效率; M 和 $\bar{M}$ 分别表示原始水相中金属离子含量和用异丙醚(或阴离子交换树脂)萃取后(或吸附后)水相中金属离子的含量。

(1) **王水浓度对异丙醚萃取和反萃取效率的影响** 实验分 4 组, 每组平行做 5 个。把 200 μg (体积为 1ml) Ti(III) 、 Au(III) 、 Ga(III) 、 Cu(II) 分别放入各组萃取管中, 然后分别加入不同浓度的王水溶液(体积为 3ml), 最后分别加入预先纯化并用王水平衡的异丙醚(体积为 4ml)。萃取振荡 15min, 离心 2min。分相之后, 用原子吸收分光光度计测定各萃取管中水相的元素含量, 结果示于图 1。由图 1 看出: 在王水浓度为 40%—100% 范围内, Ti(III) 的萃取率 100%, Au(III) 、 Ga(III) 部分被萃取, Cu(II) 在仪器最小检出量为 0.04 μg 时测不出来, 可以说用异丙醚萃取能把 Cu(II) 从体系中分离掉。

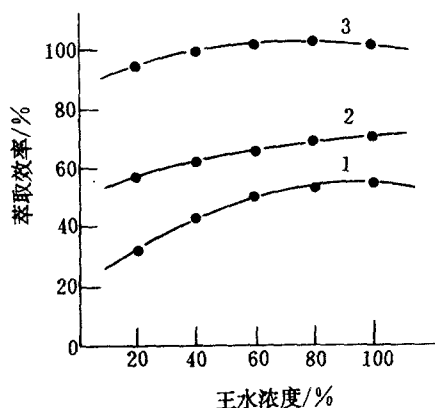


图 1 不同王水浓度对异丙醚萃取效率的影响

1 — Ga(III); 2 — Au(III); 3 — Ti(III)。

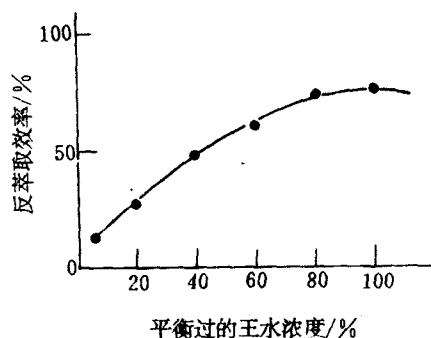


图 2 4mol/l HCl 反萃不同浓度王水平衡过的有机相

往异丙醚有机相中加入 4ml 4mol/l HCl 进行反萃, 振荡 15min, 离心 2min。分相后, 测定水相中元素的含量, 结果示于图 2。只有 Ga(III) 大部分被反萃下来, Ti(III) 、 Au(III) 在仪器最小检

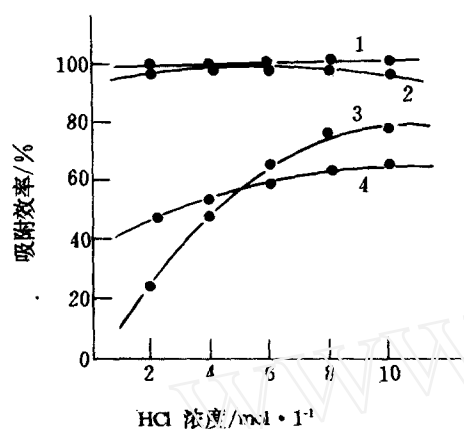


图3 盐酸浓度对阴离子交换树脂吸附效率的影响

1—Au(III); 2—Ti(I);
3—Ga(III); 4—Cu(II)。

用 2mol/l HCl-不同百分浓度的硫脲淋洗 Au(III);不同百分浓度的 SO₂ 水溶液淋洗 Ti(I),流速为 0.7ml·min⁻¹。实验结果列入表 1。

表 1 淋洗剂浓度与淋洗效率的关系

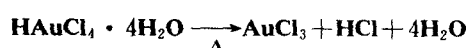
SO ₂ 水溶液/%	20	40	60	80	100
Ti(I)淋洗效率/%	92.6	100	100	100	100
H ₂ NCSNH ₂ /%	1	2	3	4	5
Au(III)淋洗效率/%	80.0	82.5	86.5	90.2	95.6

在柱中加入 Ti(I)与 Au(III)各 200μg 的混合溶液。然后用 40%SO₂ 水溶液淋洗 Ti, Ti 流完后,改用 5%硫脲的 2mol/l HCl 溶液淋洗 Au(III),这样可达到把 Ti(I)与 Au(III)完全分离^[6]。

3. 操作步骤

(1)¹⁹⁹Ti 的制备 采用两种电镀液把金电镀在以铜为衬底的靶头上,一种是柠檬酸盐镀金,另一种是碱性亚硫酸盐镀金,具体配方参看文献[8]。根据 α 粒子在金上的射程计算金的镀层厚度应大于 100μm。为保证电镀质量,电镀时靶头均匀旋转并不断搅拌电镀液。把镀好的靶头安装在 1.2m 回旋加速器内束流装置 D 型盒 450cm 处。用能量为 24—25MeV、束流强度为 150—200μA 的 α 粒子去轰击镀金靶头。累计束流强度为 1200—1500μA·h。卸下轰击后的靶头,用 20—30ml 王水溶解 30min。溶解时要控制温度,以免¹⁹⁹Ti(III)挥发损失。溶解液中含有¹⁹⁹Ti(III)、Au(III)、Cu(II)和⁶⁷Ga(III)。冷却后把溶液转入分液漏斗,加入用王水平衡过的异丙醚 20—30ml,萃取 15min,分层后去掉水相除去 Cu(II)。往有机相中加入 20—30ml 4mol/l HCl 进行反萃取(重复 2 次),⁶⁷Ga 被反萃除去。有机相只含有¹⁹⁹Ti(III)和 Au(III)。往有机相中加入 20ml 新制备的 SO₂ 饱和水溶液,置于水浴上加热除去异丙醚。

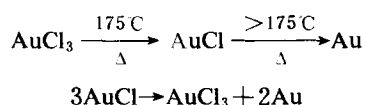
把水相溶液加热,同时有下面化学反应发生:



出量分别为 0.4μg 和 0.2μg 的情况下测不出来。采用两次反萃可把 Ga(III)有效除去。

(2)盐酸浓度对阴离子交换树脂吸附效率的影响 在系列萃取管中分别放入 200mg 80—110 目的 201×8 型阴离子交换树脂。然后分别加入 Au(III)、Ti(I)、Cu(II)、Ga(III)各 200μg(体积为 1ml, HCl 浓度 4mol/l),再分别加入 4ml 不同浓度的盐酸溶液。振荡 15min,离心 2min。用原子吸收分光光度计测定澄清液中元素的含量,结果示于图 3。从图 3 可以看出,在 3.5—6mol/l HCl 浓度范围内, Au(III) 和 Ti(I)均能很好被阴离子交换树脂吸附。

(3)选择 Au(III)与 Ti(I)的淋洗剂浓度 将粒度为 80—110 目的 201×8 型阴离子交换树脂,湿法装入 φ10mm 的玻璃柱中,树脂高度 150cm,用 4mol/l HCl 平衡。每次实验分别加入 Au(III), Ti(I)各 200μg。



把生成沉淀的 Au 除去,经纯化可再配成电镀液重复使用。把溶液蒸干,冷却后,加入 5ml 4mol/l HCl 作为料液转入 201×8 型阴离子交换树脂柱上。用 40%SO₂ 水溶液淋洗¹⁹⁹Tl(I),用 5% 硫脲的 2mol/lHCl 溶液淋洗 Au(III)^[6]。制得纯的¹⁹⁹Tl(I)。

分别从溶靶后的溶液和从 201×8 型阴离子交换树脂分离收集的溶液中各取 100μl,稀释之后,取出 10μl 的溶液置于有机玻璃圆盘的小孔中(孔直径 8mm),用红外灯烘干之后,在 HPGe-ADCAMTM-IBM8192 道 γ 谱仪系统上,对 30keV—2.3MeV 的能量范围内的 γ 核素进行全谱测量,¹⁹⁹Tl 与²⁰⁰Tl 的活度分别为 2.3×10⁵Bq 和 7.1×10²Bq,其中²⁰⁰Tl 占总活度的 0.29%,测量结果示于图 4。¹⁹⁹Tl 的厚靶产额大约为 18.5×10⁷Bq/μA·h

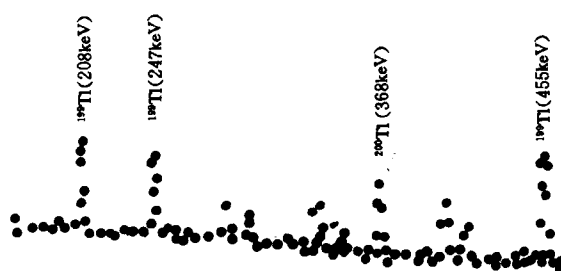


图 4 ¹⁹⁹Tl 的 γ 射线能谱图

(2)¹⁹⁹Tl 注射液的杂质测定 按文献[6]制备¹⁹⁹Tl 注射液,按文献[4]进行质量控制。取 7.4×10⁷Bq/ml 的¹⁹⁹Tl 注射液,放置待¹⁹⁹Tl($T_{1/2}=7.4\text{h}$)和²⁰⁰Tl($T_{1/2}=26.1\text{h}$)全部衰变之后,用 Jarrell-Ash 等离子体直读光谱仪测定注射液中杂质元素的含量,其结果: Au<0.2μg; Cu≤0.04μg; Fe 0.166μg; Ga 0.00μg。

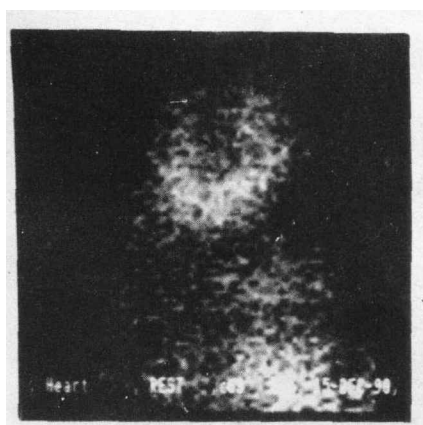


图 5 注射¹⁹⁹TlCl 注射液后,
病人左前斜 45 度的心肌显像

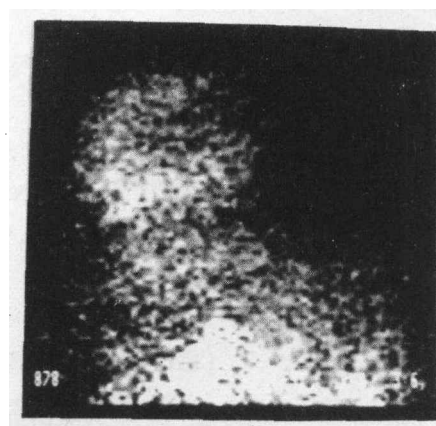


图 6 注射¹⁹⁹TlCl 注射液后,
病人左前斜 70 度的心肌显像

(3) $^{199}\text{TlCl}$ 注射液在临床上的初步应用 对病人静脉注射 $^{199}\text{TlCl}$ 注射液后进行了前位、左前斜 45 度和左前斜 70 度的心肌显像,结果如图 5—6 所示。心肌显影清晰,肺部无放射性,肝区及胃部放射性低于心脏,不会干扰心肌影像的识别。病人心肌显像结果与门诊诊断一致。

四、结 论

1. 王水浓度为 40%—100% 范围内, Tl(III) 全部被异丙醚萃取; Au(III) 、 Ga(III) 部分被萃取; Cu(II) 在仪器最小检出量为 $0.04\mu\text{g}$ 时测不出来。可以说用异丙醚萃取能把 Cu(II) 从体系中分离掉。

2. 用 4mol/l HCl 从有机相中进行反萃取(重复 2 次), Ga(III) 被反萃出来,从体系中有效地把 Ga(III) 除去。 Tl(III) 、 Au(III) 在仪器最小检出量分别为 $0.4\mu\text{g}$ 和 $0.2\mu\text{g}$ 的情况下测不出来。

3. 在 $3.5\text{—}6\text{ mol/l}$ HCl 浓度范围内, Au(III) 和 Tl(I) 均能很好地被 201×8 型阴离子交换树脂吸附。

4. 在回旋加速器内束流装置上生产 ^{199}Tl , ^{199}Tl 与 ^{200}Tl 的活度分别为 $2.3\times 10^5\text{Bq}$ 和 $7.1\times 10^2\text{Bq}$, 其中 ^{200}Tl 占 ^{199}Tl 总活度的 0.29%。 $7.4\times 10^7\text{Bq/ml}$ 的 ^{199}Tl 注射液中杂质含量为: $\text{Au}<0.2\mu\text{g}$; $\text{Cu}<0.04\mu\text{g}$; $\text{Fe } 0.166\mu\text{g}$; $\text{Ga } 0.00\mu\text{g}$ 。

5. $^{199}\text{TlCl}$ 注射液在临床上的初步应用已取得较为满意的结果。

参 考 文 献

- [1] Schelberg H, Rigo P, et al. J Nucl Med. 1975, 16: 565.
- [2] Salvatore M, Carratu L, et al. Radiology, 1976, 12: 487.
- [3] Kawana M, et al. J Nucl Med, 1970, 11: 333.
- [4] Yuichiro Nagame, et al. Int J Appl Radiat Isotopes, 1979, 30: 669.
- [5] 周德海, 周继萌. 核化学与放射性化学, 1989, 11(1): 49.
- [6] Zhou Dehai. International Conference on Activation Analysis and its Applications, Beijing China, October 15, 1990.
- [7] Bonardi M. Radiochem Radioanal Lett, 1980, 42(1): 35.
- [8] 成都市科学技术交流站电镀技术协作组编. 电镀技术, 成都: 四川人民出版社, 1976. 374—380.

PREPARATION OF ^{199}Tl USING THE ELECTROPLATING GOLD TARGETS ON THE INTERNAL TARGET INSTALLATION OF CYCLOTRON

ZHOU DEHAI XIE DEGAO CHAO YANGSHU
LIAO FUQUAN ZHANG YOUFA WANG ZEFU

(Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University, Chengdu, 610064)

ABSTRACT

The separative conditions of ^{199}Tl from Cu, Au and Ga by reaction $^{197}\text{Au}(\alpha, 2n)^{199}\text{Tl}$ on the internal target installation of cyclotron is studied. The α -particle energy is selected in the range of 24—25 MeV. The cumulative current intensities of such α -particle beams bombarding the gold target at 150—200 μA are 1200 $\mu\text{A} \cdot \text{h}$ and 1500 $\mu\text{A} \cdot \text{h}$ respectively. The radiochemical separation of ^{199}Tl is carried out with isopropyl ether extraction and anion exchange from the irradiated gold targets. The radioactivities of ^{199}Tl and ^{200}Tl are $2.3 \times 10^5 \text{Bq}$ and $7.1 \times 10^2 \text{Bq}$, and ^{200}Tl makes up 0.29% of the total radioactivity. The impurity elements contained in $^{199}\text{TlCl}$ injection solution are $\text{Au} < 0.2 \mu\text{g}$, $\text{Cu} < 0.04 \mu\text{g}$, $\text{Fe} = 0.166 \mu\text{g}$, and $\text{Ga} = 0.00 \mu\text{g}$. $^{199}\text{TlCl}$ has been used in clinical experiments *in vivo* and relatively good results have been obtained.

Key words: Electroplating gold target, ^{199}Tl , Cumulative current intensities, Isopropyl ether.

(上接第 192 页, Continued from p. 192)

SUBSTOICHIOMETRY AND RADIOACTIVE ISOTOPIC DILUTION DETERMINATION OF TRACE CONTENT OF ZINC IN MANS' HAIR AND URINE

YUE TINGSHENG FU JUDIAN XU JUNZHENG LAN GUOXIANG

(Department of Modern Physics, Lanzhou University, 730001)

ABSTRACT

This experiment has been successfully used in substoichiometry and isotopic dilution for determining trace content of zinc in mans' hair and urine. Experimental results are compared with those using others methods.

Key words Substoichiometry, Isotopic dilution method, Trace zinc.