

^{212}Pb — ^{212}Bi 发生器的分离研究*

牛芳 马桃桃 孙秀华 郭应祥

(中国科学院近代物理研究所, 兰州)

研究了 Th^{4+} 在水合钛酸钠上的吸附行为和 Pb^{2+} , Bi^{3+} 在离子交换树脂上的吸附、解吸, 并用小柱实验从 ^{228}Th 里分离出 ^{212}Pb , ^{212}Bi , 从 ^{212}Pb 里分离出 ^{212}Bi , 测量了 ^{212}Bi 的 α 和 γ 谱, 按照所研究的分离方法可制成用于放射免疫治疗的 ^{212}Pb — ^{212}Bi 发生器。

关键词 ^{228}Th , ^{212}Pb , ^{212}Bi , α 放射性, 同位素发生器。

一、引言

自1975年杂交瘤技术问世以来^[1], 体内放射性药物的制备有了长足的进展。用放射性核素标记的单克隆抗体具有定向性杀伤肿瘤细胞的“生物导弹”作用, 已初步试用于人类多种肿瘤的放射免疫定位诊断和治疗^[2,3]。据报道 α 放射性核素可用于体内放射治疗药物的制备, 例如 ^{211}At ^[4]和由 ^{212}Pb — ^{212}Bi 发生器产生的 ^{212}Bi ^[5]。 ^{228}Th 是该发生器的起始材料, 它的衰变示于图1。

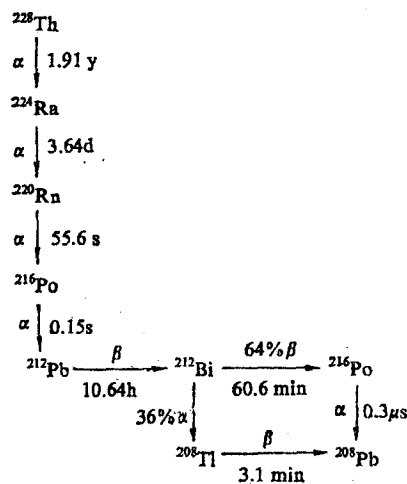


图1 ^{228}Th (4n) 衰变图

短寿命的 ^{212}Bi 在衰变过程中放出平均能量为7.83MeV的 α 粒子, 对肿瘤细胞有强烈杀伤。1984年 Park 等^[6]报道了把 ^{212}Pb — ^{212}Bi 核转变用于药物制备的研究, 1988年 Mac-kis等^[7]又报道了使用一种 ^{212}Bi 标记的放射免疫结合物 (RIC) 的动物实验结果, 预期 RIC可用于治疗腔内恶性肿瘤。

^{212}Pb — ^{212}Bi 发生器的制备方法曾有简单的报道, 一个方法是将 ^{228}Th 吸附在无机离子交换柱上把 ^{212}Pb , ^{212}Bi 分离出来^[8], 另一个首先是用阴离子交换法从 ^{228}Th 里分离出 ^{224}Ra , 以 ^{224}Ra 作为起始材料进行以后的分离^[9]。

本工作用钛酸正丁酯制备了水合钛酸钠

*国家自然科学基金资助项目。

1989年12月18日收到, 1990年3月12日收到修改稿。

(STB), 详细研究了在弱酸性介质中 Th^{4+} 在STB上的吸附和pH的关系, 制作了 Th^{4+} 在STB柱上的漏穿曲线, 用离子交换树脂研究了 Pb^{2+} , Bi^{3+} 的吸附、解吸和分离条件。在条件实验基础上完成了从 ^{228}Th 里分离 ^{212}Pb 和 ^{212}Bi 的放射化学分离。

二、实 验

1. 试剂、材料、仪器

^{228}Th 放化试剂, 核纯 $>99\%$, 无载体, $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 溶液。 ^{228}Th 标准溶液, 370kBq, 均从美国购得。钛酸正丁酯 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, C.P., 上海试剂三厂生产。离子交换树脂: 001 $\times$ 7, 201 $\times$ 7, 天津试剂二厂生产。DBN-偶氮肼、DBC-偶氮肼, 武汉大学化学系生产。

7211分光光度计, pH5-3酸度计, 日本理学3080E3 X射线荧光光谱仪, X衍射仪, 热分析仪。FH-1904室温 α 谱仪。Tridac-C脉冲高度分析器, FJ-414低本底 α 探头, HPGe探头(相对效率15%), FT-603 γ 井型探头, FH-464定标器。

2. 实验方法

(1)水合钛酸钠的制备^[10] 将钛酸正丁酯缓慢加入氢氧化钠-甲醇溶液(含NaOH 10—15wt%), 接着将反应混合物倒入水-丙酮溶液(含水8.5%(体积))中水解, 水解生成的固体立即抽滤, 水洗, 真空干燥, 筛选45—100目的部分贮存在真空干燥器中备用。作X衍射分析的样品经过高温灼烧, 作热分析的样品先在60 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干, 脱去表面水分。

(2)吸附实验 用批式平衡方法研究了 Th^{4+} 在STB材料上的分配系数 K_D , 吸附百分数, 吸附容量和溶液pH的关系, 研究了 Pb^{2+} , Th^{4+} 在阳离子交换树脂001 $\times$ 7, Pb^{2+} , Bi^{3+} 在阴离子交换树脂201 $\times$ 7上的 K_D 和溶液酸度的关系。用小柱($\phi 10 \times 30\text{mm}$, 0.5g)实验制作了 Th^{4+} 的漏穿曲线, Pb^{2+} 和 Bi^{3+} 的吸附和解吸曲线。为了防止 Bi^{3+} 的水解, 在样品中加入0.25mol/l HNO_3 。实验测定的树脂交换容量分别为阳离子树脂4.56mmol H^+ /g, 阴离子树脂1.84mmol Cl^- /g。

(3)放射化学分离 在严格的剂量安全监督下, 在工作箱中, 从 ^{228}Th 安瓿瓶中移取和配制上柱料液, 在第一根柱(含STB)上将 ^{228}Th 吸附。以后每隔一段时间用蒸馏水将 ^{228}Th 的衰变子体 ^{212}Pb , ^{212}Bi 洗下。 ^{212}Pb , ^{212}Bi 的分离在第二根柱(含阴离子树脂或阳离子树脂)上进行。

(4)放射性测量 样品的 α 能谱用RaTh源的反冲收集 α 放射性作比对。样品的 γ 能谱用 ^{228}Th 标准溶液比对, γ 能量用参考源或 ^{152}Eu 源刻度, γ 活度用样品的 ^{212}Pb 的238keV γ 峰面积和 ^{228}Th 标准溶液的比对确定。液体 γ 样品用 γ 井型探头测量。

三、结果和讨论

1. STB的分析

用上面叙述的方法, 在我们的实验室里制备了两批样品, 用X荧光光谱分析, 它们的Na/Ti摩尔比分别为1.5和1, 简称为STB (I) 和STB (II)。对 Th^{4+} 的吸附实验表明, STB (II) 的性能优于STB (I) 的 (见后文)。对STB (II) 样品进行了X衍射分析和热分析, 结果列入表1和图2。表1中的数据表明STB (II) 有 $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_7$ 的分子结构。图2中STB (II) 从 64°C 开始失水, 总失水量是整个样品重量的27.4%, 因此确定STB (II) 是一种含水少的类似结晶的物质。

表1 STB (II) 的X衍射分析数据
Na/Ti摩尔比为1:1, 灼烧温度 800°C 。

STB (II)	θ	11.890	14.185	16.690	21.665	25.075	27.880	28.040	30.675	32.420	34.695
	D	3.738	3.101	2.682	2.086	1.817	1.674	1.638	1.509	1.436	1.353
$\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_7^*$	D	3.285	3.101	2.964	2.007	1.817	1.716	1.550	1.481	1.440	1.337

θ ——衍射角; D——晶格距离; *——标准数据。

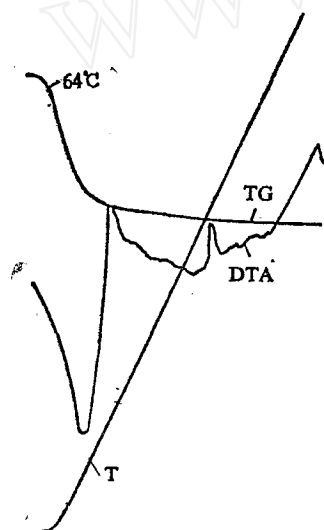


图2 STB (II) 的热分析

TG——热重分析; T——温度曲线;
DTA——差热分析。

比STB (II) 的大。

制作了 Th^{4+} 在STB (II) 柱上的漏穿曲线。用0.5g STB(II) 装柱, 料液为 0.003mol/l Th^{4+} , pH3.0。从柱上流过40ml以后在流出液中才有分析检出量的 Th^{4+} 出现, 一根这样的柱子可以吸附 $\sim 30\text{mg Th}$, 这对无载体 ^{228}Th 的吸附是足够的。

3. Pb^{2+} 在阳离子树脂上吸附和解吸

研究了在各种酸度的HCl介质中 Pb^{2+} 和 Th^{4+} 在阳离子树脂上的 K_D , 结果示于图4。 Th^{4+} 在低酸度低浓度时有很高的 K_D 值^[11], 与 Pb^{2+} 的 K_D 值有明显的差别, 被阳离子树脂强烈吸附。 Pb^{2+} 在柱上的吸附和解吸曲线示于图5。用 1mol/l HCl解吸较为合适。 Bi^{3+} 的吸附和解吸曲线与 Pb^{2+} 的相似, 不过解吸酸度较低, 约 0.5mol/l HCl。

2. Th^{4+} 在STB上的吸附与溶液pH的关系

研究了在 pH1.0—3.5 的 HCl 介质中 Th^{4+} 在STB上的吸附。由于 Th^{4+} 在pH ~ 3.2 时生成白色絮状沉淀, 使料液无法配制, 故溶液pH值上限实际为3.2。又由于STB在强酸介质中溶解, 使吸附性能变坏, 故溶液的pH值下限选为1.0。在这个pH范围内 Th^{4+} 的吸附结果示于图3(a)——(c)。在pH2.5—3.0, Th^{4+} 在STB (II) 上的 K_D 值比STB (I) 的高两个数量级, 达到 10^8 , 表明了STB (II) 的吸附性能优于STB (I) 的。这种差别可能是由于这两批交换剂样品在平衡过程中不同的pH变化而引起的 (见图3(d)), 由图3(d)可见, 在STB(I)的情况下平衡pH的变化要比STB (II) 的大。

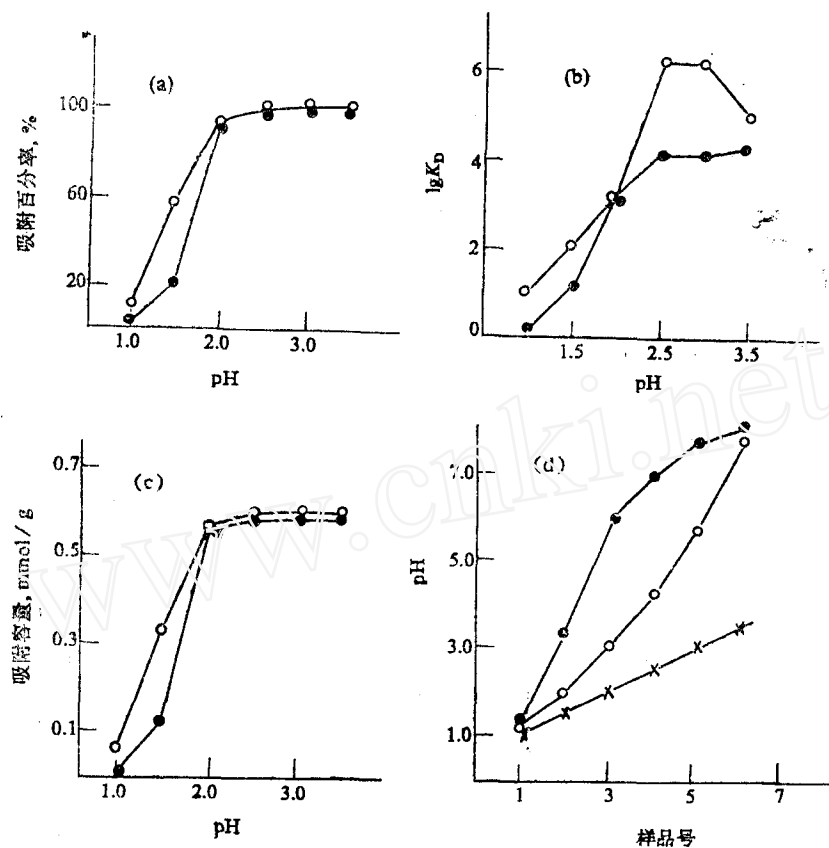


图3 Th在STB上的吸附与pH值的关系

●——STB (I) ; ○——STB (II) ; ×——溶液; STB: 0.5g, 45—100目;

Th⁴⁺溶液: 0.006mol/l, 50ml; 振荡时间: 3h.

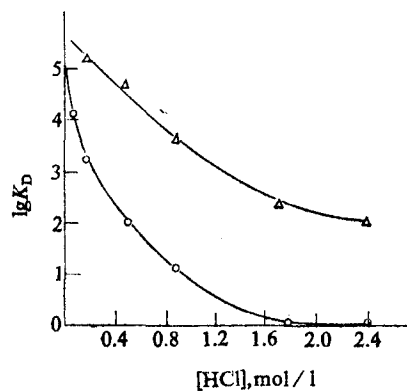


图4 Th⁴⁺和Pb²⁺在阳离子树脂上的
的 K_D 值与酸度的关系

树脂: 001×7, 45—100目, H⁺型, 0.25g;

Th⁴⁺溶液: 180μg/ml, 50ml;

Pb²⁺溶液: 100μg/ml, 50ml;

振荡时间: 8h.

△——Th; ○——Pb.

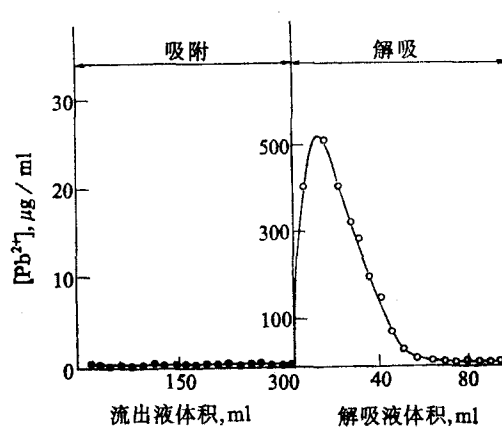


图5 Pb²⁺在阳离子树脂交换柱上的吸附、解吸

树脂: 001×7, 45—100目, Na⁺型, 0.5g;

树脂床: $\phi 10 \times 30$ mm;

料液: Pb²⁺, 50μg/ml, pH3.0;

解吸液: 1.029mol/l HCl.

4. Pb^{2+} 和 Bi^{3+} 在阴离子树脂柱上的分离

Bi^{3+} 在较低浓度的盐酸溶液里被强碱性阴离子交换树脂强烈吸附,而 Pb^{2+} 几乎不被吸附,结果列入表2。利用这个原理可以在阴离子树脂柱上从 Pb^{2+} 里把 Bi^{3+} 分离出来,结果示于图6。 Pb^{2+} 在上柱过程中即流出,而 Bi^{3+} 吸附在柱子上,最后用硝酸溶液解吸。当 ^{212}Bi 用于核医学时,利用较低浓度的硝酸溶液解吸对以后的操作有利^[12]。使用了一根 $\phi 3.4 \times 80\text{mm}$ 小柱子,以操作5ml料液。

表2 Pb^{2+} 和 Bi^{3+} 的 K_D 值

介质	Pb^{2+}	Bi^{3+}
0.1 mol/l HCl+0.25mol/l HNO_3	1.6	2.46×10^3
0.25mol/l HCl+0.25mol/l HNO_3	6.4	2.5×10^4
0.25mol/l HNO_3		1.53×10^2
0.5 mol/l HNO_3		1.44×10^2

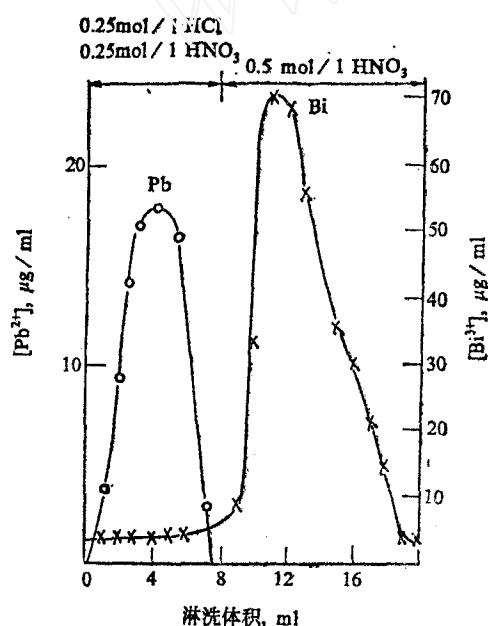


图6 Pb^{2+} 和 Bi^{3+} 在阴离子树脂柱上的分离
柱床: $\phi 3.4 \times 80\text{mm}$; 树脂: 201×7, Cl^- 型,
80—100目, 0.25g; 料液: Pb^{2+} , Bi^{3+}
各100μg/5ml, 0.25mol/l HCl—0.25mol/l HNO_3 。

5. 放化分离结果

当含 ^{228}Th 的料液通过STB (II) 柱时, ^{228}Th 被吸附。在上料液不久用水洗柱时,在前面几十个样品中都有大致相等的计数率。

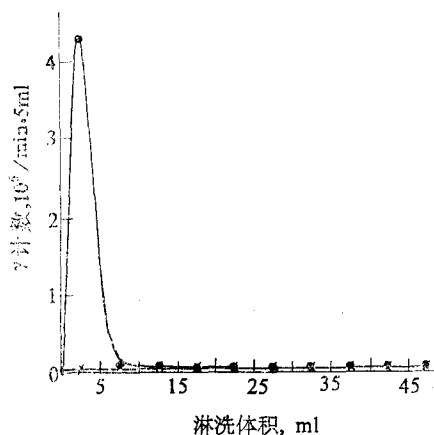


图7 在STB柱上 ^{212}Pb , ^{212}Bi 的淋洗曲线
柱床: $\phi 10 \times 30\text{mm}$, STB 0.5g, 45—100目;
料液: ^{228}Th , pH3.0; 淋洗液: 蒸馏水;
× — ^{228}Th 刚上柱后淋洗;
● — 放射性饱和后淋洗。

在放射性子体累积达饱和以后(大约3周),用水淋洗时,在淋洗开始有一个很陡的放射性峰,示于图7。流出液的一个样品的 α 能谱示于图8中。由该样品 ^{212}Bi 和 ^{228}Th 的 α 峰面积同料液的作对比,可以确定 ^{212}Bi 对 ^{228}Th 的去污因子达到 10^4 。

^{212}Pb 在阳离子树脂柱上的淋洗曲线示于图9,在解吸开始有一个很陡的峰。或者经过阳离子树脂柱的浓集、纯化,或者直接通过阴离子树脂柱进行 ^{212}Pb — ^{212}Bi 分离,先调节从STB

(II)柱流出液峰体积部分的酸度并将其搁置 ~ 3.6 h,以积累 ^{212}Bi 放射性,然后上柱分离,结果示于图10。 ^{212}Bi 解吸部分的一个样品的 γ 能谱示于图11,按其子体 ^{208}Tl 的 γ 放射性计算, ^{212}Bi 样品的放射性纯度为97.3%。

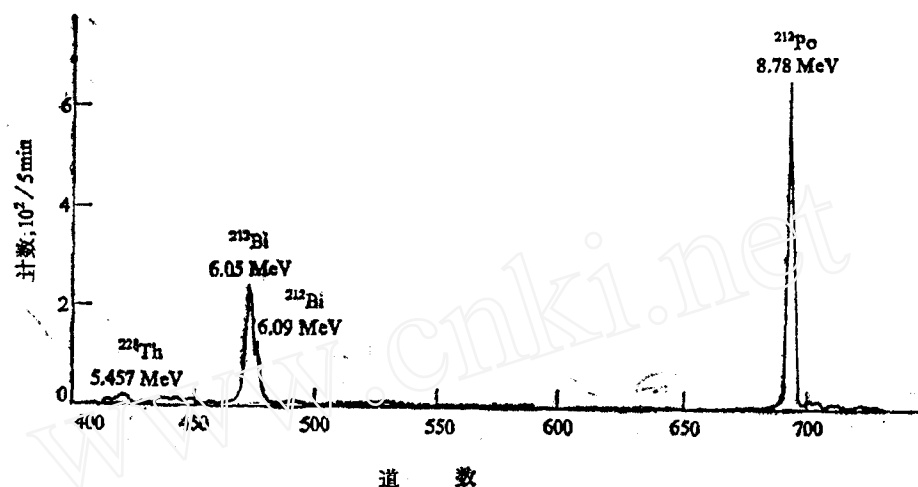


图8 STB柱流出液的 α 谱

用FH-1904型 α 谱仪连接1024道分析系统测量。

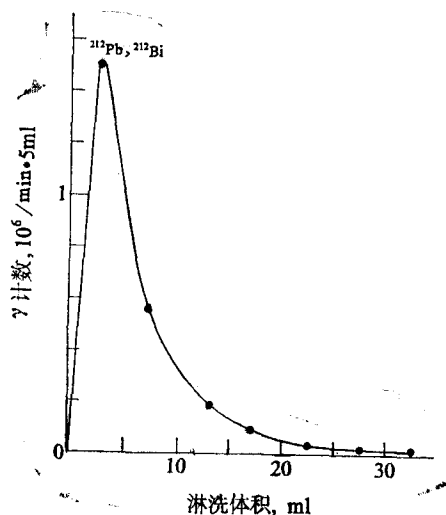


图9 在阳离子树脂柱上 ^{212}Pb 的淋洗曲线

柱床: $\phi 10 \times 30$ mm; 树脂: 001 $\times 7$, 45, 100目, 0.5g; 淋洗液: 1mol/l HCl,

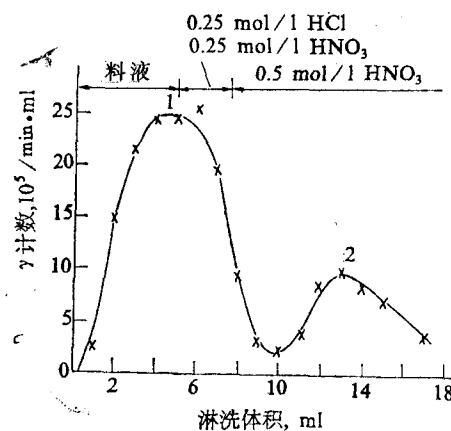


图10 在阴离子树脂柱上 ^{212}Pb , ^{212}Bi 的吸附、淋洗曲线

柱床—— $\phi 3.4 \times 80$ mm; 树脂——201 $\times 7$,

Cl⁻型, 80—100目, 0.25g;

料液, 5ml含 ^{212}Pb , ^{212}Bi 的0.25mol/l HCl-HNO₃; 1, ^{212}Pb ; 2, ^{212}Bi .

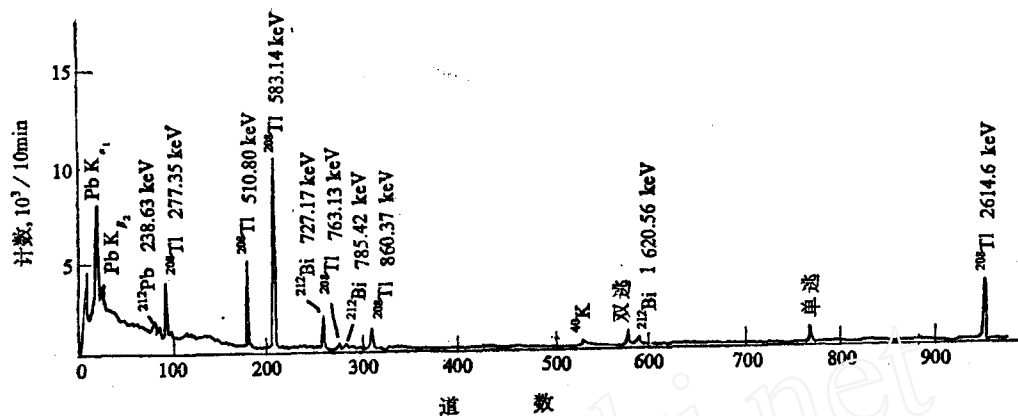


图11 ^{212}Bi 样品的 γ 谱
用HPGe探测器Tridac-C1024道分析仪测量。

参 考 文 献

- [1] Köhler, G. and Milstein, C., *Nature*, 256 495, (1975) .
- [2] Scheinberg, D.A. et al., *Science*, 215, 1511 (1982) .
- [3] Larson, S.M., *J. Nucl. Med.*, 26, 531 (1985) .
- [4] Lambrecht, R.M. and Seed Mirzaden, *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, 36 (6), 443 (1985) .
- [5] Gansow, O.A. et al., *ACS Symp. Ser.*, 241, 215 (1984) .
- [6] Park, N.J. et al., California University Annual Report UCD-472-130, 1984.
- [7] Macklis, R.M. et al., *Science*, 240, 1024 (1988) .
- [8] Zucchini, G.L. and Friedman, A.M., *Int. J. Nucl. Med. Biol.*, 9, 83 (1982) .
- [9] Atcher, R.W. and Friedman, A.M., US patent document 4663129, /A/, 5, May, 1987.
- [10] Dosch, R.G., SAND-78-0710, 1978.
- [11] Strelow, F.W.E., *Anal. Chem.*, 32 (9), 1185 (1960) .
- [12] Van Der Walt, T.N. et al., *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, 33, 301 (1982) .

SEPARATION STUDIES OF ^{212}Pb - ^{212}Bi

RADIONUCLIDIC GENERATOR

NIU FANG MA TAOTAO SUN XIUHUA GUO YINGXIANG

(Institute of Modern Physics, Academia Sinica, Lanzhou)

ABSTRACT

Adsorption behavior of Th^{4+} ions on hydrous sodium titanate (STB) and separation conditions of Pb^{2+} and Bi^{3+} on cation- and anion-exchange have
(下转第81页, Continued on p.81)

[2] Lederer, C.M and Shirley, V.S., Table of Isotopes, 7th Ed., Wiley & Sons, New York, 1978.

TRACE ANALYSIS OF ^{235}Np IN SOME ACTINIDES SYSTEMS

ZHAO JUNKE MAO XINGEN JIN XINGXING

GUO GAOPIN FU YIBEI

(Southwest Institute of Nuclear Physics and Chemistry, Chengdu)

ABSTRACT

In this paper, a particular RNAA procedure is designed to quantitatively determine trace ^{235}Np in the complex samples containing Ca, Al, Mg, Fe, Th, U, ^{237}Np , Pu, Am, Cm and fission products. The samples are separated and purified by anion exchanger and PMBP levestrel resin and irradiated in a reactor (flux: $3.2 \times 10^{14} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$), ^{237}Np is adopted as the interior standard. Then ratio of nucleus $R_{^{235}\text{Pu}/^{238}\text{Pu}}$ in the activation products of the samples are determined by a α -spectrometer. The measurements results show that the contents of ^{235}Np are $(1.29 \pm 0.23) \times 10^{-14} \text{ g/g}$.

Key words Ultramicro-amount, ^{235}Np , ^{237}Np , Neutron activation analysis (NAA).

(上接第77页, Continued from p.77)

been studied in inorganic acid medium of low acidity. Distribution coefficient for Th^{4+} ions on STB amounts to 10^6 and quantitative separation of Pb-Bi pair can be obtained. Radiochemical separations of ^{212}Pb from ^{228}Th and ^{212}Bi from ^{212}Pb have been carried out using column experiment. And, from α - and γ -spectra of the eluate samples decontamination factor for ^{228}Th and radionuclidic purity of ^{212}Bi product are determined to be 10^4 and 97.3%, respectively. The experimental results can be used to prepare ^{212}Pb - ^{212}Bi generator for nuclear medicine therapy.

Key words ^{228}Th , ^{212}Pb , ^{212}Bi , α -radioactivity, Radionuclidic generator.