

$^{68}\text{Ge} - ^{68}\text{Ga}$ 发生器的研制 ——硅胶柱上 ^{68}Ge 与Ga、Cu、Zn的分离

汤启明 赵贵植 罗文博 李大康

(中国原子能科学研究院同位素研究所, 北京 102413)

测量了硫酸介质中Ge在硅胶上的分配比及Ga、Cu、Zn在硅胶上的吸附。研究了硫酸浓度、Ga浓度及原始溶液中Ge载体量对Ge分配比的影响。实验结果表明: 用 $\phi 10\text{mm} \times 30\text{mm}$ 硅胶柱, 上柱料液为 $50\text{mL } 0.4\text{ }\mu\text{g/mL Ge} \cdot 0.28\text{mol/L Ga} \cdot 9\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液, 淋洗液为 $30\text{mL } 9\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$, 流速为 $0.85\text{mL}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ 时, Ge的穿透率为0.39%, Ga、Cu、Zn的去污系数分别为 1.8×10^6 、 5.0×10^6 、 2.6×10^6 。

关键词 硅胶 分离 ^{68}Ge ^{68}Ga

^{68}Ge 是一种由加速器制备的重要同位素, 它既可直接用于制备 ^{68}Ga β 放射源, 又可用来制备 ^{68}Ga 发生器。 ^{68}Ge 主要通过 $^{69}\text{Ga}(\text{p}, 2\text{n})^{68}\text{Ge}$ 、 $^{67}\text{Zn}({}^3\text{He}, 2\text{n})^{68}\text{Ge}$ 、 $^{66}\text{Zn}(\alpha, 2\text{n})^{68}\text{Ge}$ 等核反应制备。Ge与Ga、Zn的分离有蒸馏法^[1]、溶剂萃取法^[2]和色层法^[3]。 ^{68}Ge 用强流质子回旋加速器产生的30MeV质子照射镓靶产生, 由于靶托为铜以及由此产生的 $^{65}\text{Cu}(\text{p}, \text{n})^{65}\text{Zn}$, 在 ^{68}Ge 的制备时必须考虑Ge与Ga及微量Cu、Zn的分离。Caletka等^[4]利用硅胶作吸附剂, 在盐酸介质中实现了Ge与Ga、Zn、Au等元素的分离, 但Ga、Au均为痕量, 且使用 10mol/L 盐酸作分离介质, 易使 GeCl_4 挥发。因此为了利用硅胶从镓靶中提取 ^{68}Ge , 必须解决两个问题: 一是Ge与常量Ga的分离, 二是防止分离过程中Ge的挥发。本文利用Ge在硫酸介质中不挥发的性质, 测量硫酸介质中Ge在硅胶上的分配比, 讨论影响Ge分配比的各种因素, 由此选择Ge与常量Ga及微量Cu、Zn的分离条件, 并测量其分离结果。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

CRC-30BC型活度计, 美国; FH-409型通用定标器, 北京核仪器厂; FT-603型井型 γ 闪烁探头, 北京核仪器厂; 康氏电动振荡机, 北京通县医疗器械厂; 硅胶, 0.15—0.25mm, 青岛海洋化工厂分厂; 二氧化锗, 纯度为99.999%, 上海化学试剂采购供应站经销; 硫酸镓, 化学纯, 北

京医药采购供应站分装; ^{68}Ge , 从俄罗斯购买; ^{72}Ga 、 ^{64}Cu 、 ^{65}Zn 指示剂, 中国原子能科学研究院同位素研究所产品; 其它试剂均为分析纯。

1.2 试验方法

1.2.1 硅胶吸附 Ge、Ga、Cu、Zn 的平衡时间 用 5 mL 分别含有待测离子浓度为 c_0 、9 mol/L H_2SO_4 与 0.5 g 硅胶, 振荡不同时间, 离心, 测量上层清液中待测离子浓度 c , 并以吸附率 Y 对振荡时间 t 作图。

1.2.2 硅胶吸附 Ge 的分配比 用 5 mL ^{68}Ge 计数率为 N_0 的溶液(其中 Ge 载体的质量浓度为 ρ_{Ge} , 硫酸浓度为 CH_2SO_4 , Ga 浓度为 c_{Ga}^0)与 0.5 g 硅胶振荡至平衡, 离心, 取出 1 mL 上层清液, 24 h 后测量其计数率 c_{Ge} 。按下式计算分配比 D_{Ge} (mL/g), 并用 $\lg D_{\text{Ge}}$ 分别对 CH_2SO_4 、 ρ_{Ge} 和 c_{Ga}^0 作图。

$$D_{\text{Ge}} = \frac{N_0 - cV}{c/m_s}$$

式中, V 为原始溶液体积, m_s 为硅胶质量。

1.2.3 Ga、Cu、Zn 的淋洗曲线 $\phi 10\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ 硅胶柱用 20 mL 9 mol/L H_2SO_4 平衡。将 ^{72}Ga 、 ^{64}Cu 、 ^{65}Zn 指示剂分别用 50 mL 9 mol/L H_2SO_4 配成料液后上柱, 流速为 $0.85\text{ mL}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ 。接着再用 9 mol/L H_2SO_4 淋洗, 流速不变, 按每份 1 mL 收集淋洗流出液, 测量计数率, 作淋洗曲线。

1.2.4 Ge 穿透 $\phi 10\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ 硅胶柱用 20 mL 9 mol/L H_2SO_4 平衡, 在 $2.77 \times 10^7\text{ Bq}$ ^{68}Ge 中加入 20 μg Ge 载体和 3.07 g $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$, 并用 9 mol/L H_2SO_4 配成 50 mL 料液, 上柱吸附, 接着再用 30 mL 9 mol/L H_2SO_4 淋洗, 流速均为 $0.85\text{ mL}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$, 分别收集吸附流出液和淋洗流出液, 24 h 后在活度计上测量 ^{68}Ge 的计数率。

1.2.5 Ga、Cu、Zn 的去污系数 $\phi 10\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ 硅胶柱用 20 mL 9 mol/L H_2SO_4 平衡, ^{72}Ga 、 ^{64}Cu 、 ^{65}Zn 指示剂分别用 50 mL 9 mol/L H_2SO_4 配成料液, 上柱吸附, 再用 30 mL 9 mol/L H_2SO_4 淋洗后, 取出硅胶, 测量其计数率并按下式计算 ^{72}Ga 的去污系数 η 。

$$\eta = \frac{N_{\text{Ga}}^0/N_{\text{Ge}}^0}{N_{\text{Ga}}/N_{\text{Ge}}}$$

式中, N_{Ga}^0 和 N_{Ge}^0 分别为 50 mL 初始料液中 ^{72}Ga 、 ^{68}Ge 的计数率; N_{Ga} 和 N_{Ge} 分别为淋洗结束后硅胶柱上 ^{72}Ga 、 ^{68}Ge 的计数率。同理, 计算 ^{64}Cu 、 ^{65}Zn 的去污系数。

2 结果与讨论

2.1 平衡时间

Ge 和 Ga 在硅胶上的吸附分别示于图 1、2。从图 1、2 看出, 振荡 20 min, 硅胶吸附 Ge 已经达到平衡, 而对于 Ga, 振荡 100 min 也未能达到平衡, 且原始溶液中仅有 3.5% 的 Ga 被吸附。硅胶吸附 Cu、Zn 与 Ga 类似, 振荡 100 min 未达平衡, 且被吸附的 Cu、Zn 量很少。

2.2 Ge 的分配比

$\lg D_{\text{Ge}}$ 与 CH_2SO_4 、 ρ_{Ge} 和 c_{Ga}^0 的关系分别示于图 3、4、5。由图 3 可知, 随着硫酸浓度的升高, Ge 的分配比增大, 实验选择 9 mol/L H_2SO_4 作吸附介质。由图 4 可以看出, 初始溶液中 Ge 载体的质量浓度越小, 分配比越大。但初始溶液中 Ge 载体的质量浓度太小, 用硅胶吸附法制备 ^{68}Ge 的量就不能很大。综合考虑这两种因素后, 实验选择了上柱料液中的 Ge 载体的质量浓度为

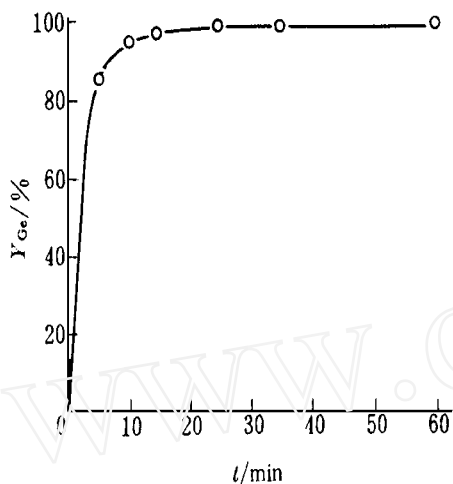


图1 硅胶柱对 Ge 吸附

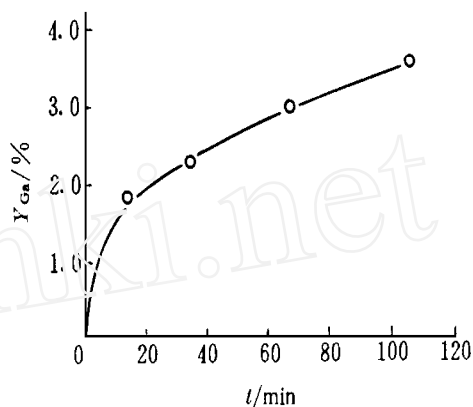


图2 硅胶柱对 Ga 的吸附

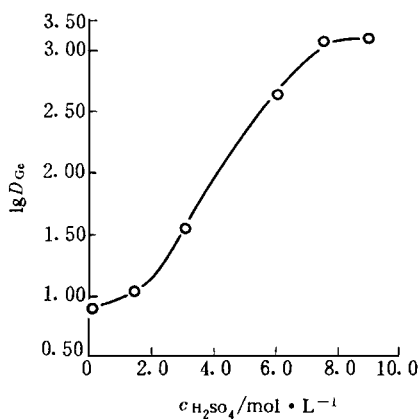
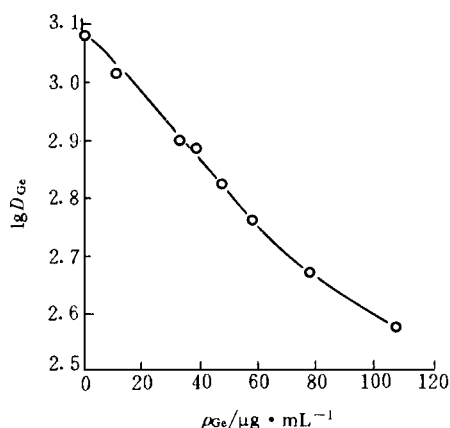
图3 硫酸浓度对 Ge 分配比的影响
不含 Ge 载体和 Ga

图4 初始溶液中 Ge 载体含量对 Ge 分配比的影响

0.4 $\mu\text{g/mL}$ 。由图 5 看出, 初始溶液中 Ge 载体的质量浓度为 2.4 $\mu\text{g/mL}$ 时, 若 $c_{\text{Ga}}^0 < 0.28 \text{ mol/L}$, Ge 的分配比变化很小, 若 $c_{\text{Ga}}^0 > 0.28 \text{ mol/L}$, Ge 的分配比将随着 Ga 浓度的增大而减小。实验选择 0.28 mol/L 作为装柱料液中 Ga 的浓度。由于 Cu、Zn 均为微量, 故不再考虑它们对硅胶吸附 Ge 的影响。

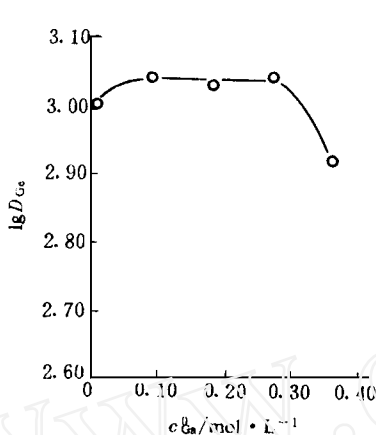


图 5 Ga 浓度对 Ge 分配比的影响

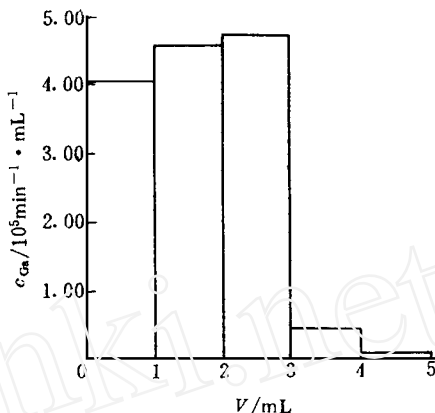
 $\rho_{Ge} = 2.4 \mu\text{g/mL}$ 

图 6 Ga 的淋洗曲线

2.3 Ga、Cu、Zn 的淋洗曲线

Ga 的淋洗曲线示于图 6。Cu、Zn 的淋洗曲线与 Ga 的类似。绝大部分 Ga、Cu、Zn 在前 5 mL 被洗出, 为了使 Ge 与 Ga、Cu、Zn 的分离尽可能完全, 实验采用 30 mL 9 mol/L H_2SO_4 淋洗。

2.4 Ge 的穿透和去污系数

用 50 mL 料液上柱吸附时, ^{68}Ge 的穿透为 $1.06 \times 10^5 \text{ Bq}$, 穿透率为 0.38%; 用 30 mL 9 mol/L H_2SO_4 淋洗时, ^{68}Ge 穿透为 $2.96 \times 10^3 \text{ Bq}$, 穿透率为 0.01%。用 30 mL 9 mol/L H_2SO_4 淋洗后, 硅胶柱上 ^{72}Ga 、 ^{64}Cu 、 ^{65}Zn 的去污系数分别为 1.8×10^6 、 5.0×10^6 、 2.6×10^6 。这样的分离效果与溶剂萃取法^[2]相比, 足以用于从镓靶中提取 ^{68}Ge 。

3 结 论

- (1) 硫酸浓度增加, Ge 在硅胶上的分配比增大。
- (2) 增加 9 mol/L H_2SO_4 溶液中 Ge 载体的质量浓度, Ge 在硅胶上的分配比减小。
- (3) 当原始溶液中 Ge 载体含量较大且 Ga 浓度较高时, Ge 在硅胶上的分配比降低。
- (4) 用 $\phi 10 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 的硅胶柱作分离柱, 20 μg Ge 和 3.07 g $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ 用 9 mol/L H_2SO_4 配成 50 mL 料液, 上柱, 流速为 $0.85 \text{ mL}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$, 接着用 30 mL 9 mol/L H_2SO_4 淋洗, 流速不变, Ge 的穿透率为 0.39%, ^{72}Ga 、 ^{64}Cu 、 ^{65}Zn 的去污系数分别为 1.8×10^6 、 5.0×10^6 、 2.6×10^6 。这样的分离足以用于从镓靶中提取 ^{68}Ge 。

参 考 文 献

- 1 Mirzadeh S, Kahn M, Grant PM, et al. Studies of the Chemical Behavior of Carrier-free ^{68}Ge I Purification by Distillation From Acidic Chloride Solutions. *Radiochim Acta*, 1981, 28: 47
- 2 Loch C, Maziere B, Comar D, et al. A New Preparation of Germanium 68. *Int J Appl Radiat Isot*, 1982, 33: 267
- 3 Pao PJ, Silvester DJ, Water SL. A New Method for the Preparation of ^{68}Ga -Generators Following Proton Bombardment of Gallium Oxide Targets. *J Radioanal Chem*, 1981, 64: 267
- 4 Caletka R, Kotas P. Separation of Germanium From Some Elements by Adsorption on Silica Gel. *J Radioanal Chem*, 1974, 21: 349

PREPARATION AND STUDY OF ^{68}Ge - ^{68}Ga GENERATOR SEPERATION OF ^{68}Ge FROM Ga BY ADSORPTION ON SILICA GEL

Tang Q in ing Zhao Guizhi Luo W engbo Li D akang

(Department of Isotope, China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(43), Beijing 102413)

ABSTRACT

In order to extract ^{68}Ge from the solution of the gallium target bombarded by proton by adsorption on silica gel, the distribution coefficient of germanium and adsorption ratio of gallium, copper, zinc in sulphuric acid are determined. Based on the relationships of the distribution coefficient of germanium with the concentration of germanium, sulphuric acid and gallium in the initial solution, $0.4\text{ }\mu\text{g/mL}$ germanium- 0.28 mol/L gallium- 9 mol/L sulphuric acid are selected to be the optimal composition of the raw material solution. Then the results of a separation process are determined, in which, the $\phi 10\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ silica gel column is used as the adsorption column, 50 mL as the volume of the raw material solution, $30\text{ mL } 9\text{ mol/L}$ sulphuric acid as the eluent, and $0.85\text{ mL}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ as the flow rate. The breakthrough of germanium in this process is 0.39% , and the decontamination factor of ^{72}Ga , ^{64}Cu , ^{65}Zn on silica gel is 1.8×10^6 , 5.0×10^6 , 2.6×10^6 respectively.

Key words Silica gel Separation ^{68}Ge Ga

可剥离放射性去污膜通过部级鉴定

可剥离放射性去污膜研制是中国核工业总公司2000年放射性废物治理重大项目之一,中国原子能科学研究院放射化学所33室研究人员经多年潜心研究终于成功地完成了该项任务,并于1997年2月20日通过中国核工业总公司科学技术局组织的专家鉴定,认为这项研究达到同类工作国际先进水平。

研制的可剥离放射性去污膜,经中国工程物理研究院使用证明,其可剥离性和强度都优于国内同类产品,而且去污效果好,对于污染水平较高的污染面,70%以上污染面的去污系数大于两个数量级,大多数表面经一次去污,表面活度降至 $0.1\text{ Bq}/\text{cm}^2$ 以下,经2—3次去污,表面活度达到民用水平。特别是用其他方法(化学法)不能去除的“固定污染”也有很好的去污效果。由于采用了与众不同的新工艺,生产设备大量减少,而且工艺过程简单、实用、效率高,使产品成本低廉,其售价只有国外产品的1/8,国内产品的1/2。

随着核工业和核电事业的发展,核设施将逐年增加,为了保证核设施的安全运行以及核设施退役工程的进行,可剥离放射性去污膜及其去污技术将得到广泛的应用,从而展现出它的显著的社会和经济效益。

摘自中国原子能科学研究院《原子能院报》