

文章编号:0253-9950(2010)02-0121-05

碘在银丝上的吸附工艺研究

何佳恒, 钟文彬, 姜林, 李兴亮, 王静, 马宗平

中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900

摘要: 碘在银丝上的吸附是¹²⁵I种子源制备过程中的一个重要环节。对碘在经过特殊处理的银丝上的吸附工艺进行了研究, 考察了卤化剂类型、卤化时间、吸附时间、pH值、离子浓度、载体量等对吸附能力的影响, 初步确定了碘在银丝上的吸附工艺。银丝的酸化: 将银丝放入冷的4 mol/L HNO₃溶液中, 置于振荡器上酸化20 min; 银丝的卤化: 选择2 mol/L NaClO₃作为卤化剂, 卤化时间3 h左右; 碘在银丝上的吸附工艺: 室温、pH≈3、吸附时间30 min、载体量27.5 μg, 根据对源芯活度的要求来选择吸附液初始活度。

关键词: ¹²⁵I; 吸附; 种子源

中图分类号: O615.11 **文献标志码:** A

Adsorption of Iodine on Silver Wire

HE Jia-heng, ZHONG Wen-bin, JIANG Lin, LI Xing-liang, WANG Jing, MA Zong-ping

Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China

Abstract: It is an important process in which iodine is adsorbed on silver wire during the preparation of ¹²⁵I seed sources. In this paper, a technique of adsorption of iodine on silver wire was studied. The influence of several factors, such as the type of reagent for halogenation, the time for halogenation, the time for adsorption, pH value, ion concentration, carrier iodine and so on, on the utilization rate of ¹³¹I was investigated, and the effectiveness of our proposed technique for adsorption of iodine on silver wire was confirmed. The procedure is summarized as follows: silver wire acidification: using 4 mol/L HNO₃ as halogenation agent, stirring acidificate for 20 min; silver wire halogenation: used 2 mol/L NaClO₃ as halogenate agent, halogenate for 3 h; adsorption of iodine on silver wire: room temperature, pH value for the reaction is about 3, the time for adsorption is 30 min, carrier iodine is 27.5 μg. Original radioactivity of reaction solution was determined based on radioactivity of source-core that user required.

Key words: ¹²⁵I; adsorption; seed source

放射性药物用于肿瘤治疗在临床上已经非常普遍, 常见的放射性药物大多通过药物本身在肿瘤组织中的特异性分布及放射性来实现对肿瘤的治疗。

但与此同时药物注入体内将参与体内循环, 从而在体内循环系统的各组成部分有不同程度的分布, 因而对正常器官及周围的正常组织有不同程度的不必

收稿日期: 2008-10-13; 修订日期: 2009-02-27

基金项目: 中国工程物理研究院军民两用基金和院发展基金资助项目(CAEP2009B0301028)

作者简介: 何佳恒(1976—), 女, 四川广元苍溪人, 硕士, 助理研究员, 放射化学专业

要的剂量照射^[1-4]。始于 20 世纪 60 年代初的密封种子源直接植入肿瘤中对肿瘤进行治疗,这种技术具有肿瘤组织受照射剂量高、而周围正常组织受到照射剂量低、疗效显著、并发症少等优点^[5-9]。但由于当时技术条件的限制而未能得到广泛的开展。随着科学技术的发展,尤其是计算机技术及超声技术的发展,使得种子源在 20 世纪 80 年代后期重新受到重视^[9-10]。其中¹²⁵I 种子源由于易于制备且价格低廉,目前在国内外被广泛用于肿瘤的治疗^[11-17]。常见的¹²⁵I 种子源是将¹²⁵I 吸附在由银丝、铱丝、陶瓷珠等做成的源芯上,然后采用激光焊接等技术将源芯密封于钛管而成。常见的吸附方法有:银丝直接对¹²⁵I 进行吸附;将银丝经氯酸钠、盐酸氧化氯化后对¹²⁵I 进行吸附;将银丝经双氧水、盐酸体系氧化氯化后对¹²⁵I 进行吸附。以上吸附方法存在吸附时间较长、吸附容量有限的不足,且相关技术均已申请了专利。为克服以上不足,并拥有自主知识产权,本工作拟对¹²⁵I 在银丝上的吸附工艺进行研究。鉴于¹³¹I 的化学性质与¹²⁵I 一致,且价廉易得,易于测量,故用¹³¹I 代替¹²⁵I 进行研究。

1 试剂及设备

碘 [¹³¹I] 化钠溶液,约 18.5 GBq/L,放射化学纯度大于 95%,由四川大学提供;银丝,纯度 99.99%;其它试剂均为分析纯,未经任何处理。

SHZ-82 振荡器,金坛市国旺实验仪器厂;CRC-15R 活度计,美国 Capintec INC. 公司;S-450 电镜,日本日立公司。

2 实验方法

2.1 银丝的酸化

将丙酮浸泡好的银丝依次用热水、冷水冲洗至银丝表面呈现光亮的银色。用 4 mol/L HNO₃ 处理后依次用热水、冷水冲洗至银丝表面无污渍,风干待用。

2.2 银丝的卤化

选用 3 种卤化剂对银丝进行卤化。对卤化剂的浓度和卤化时间进行考察。

2.3 吸附工艺的优化研究

对酸化条件、卤化条件、pH 值、吸附时间(t_{ad})、载体碘量、初始活度等对吸附的影响作了考察。

3 结果与讨论

3.1 银丝的酸化

3.1.1 酸化方式的选择

将洗净的银丝分为 4 组,一组置于去离子水中不酸化,一组置于冷的 4 mol/L HNO₃ 溶液中放置 20 min,一组置于 4 mol/L HNO₃ 溶液中沸水浴(约 92 °C)处理 20 min,一组置于 4 mol/L HNO₃ 溶液中直接加热酸化。结果表明,冷 HNO₃ 来酸化银丝效果较好;去离子水对银丝表面处理不够;银丝在热 HNO₃ 中可能存在微量溶解,导致银丝表面积减小,表面参与反应的 Ag 减少,进而影响了银丝的卤化和吸附;银丝放入 HNO₃ 直接加热酸化(约 80 °C),5 min 后银丝将完全溶解,所以在这个过程中一定要控制好酸化的时间和温度。

3.1.2 酸化状态的选择 将银丝分为 2 组,一组置于振荡器上进行动态酸化,一组放在通风橱进行静态酸化。肉眼可以观察到静态酸化后的银丝有的地方呈灰白色,有的地方还是光亮的银色,不均匀,灰白的是一层氧化膜(Ag₂O);动态酸化后的银丝全呈均匀的银色,这是由于表面的氧化膜(Ag₂O)在动态下迅速与硝酸反应溶解,留下的是处理干净的 Ag 表面。所以选择动态酸化。

3.1.3 酸化时间(t_{acid})的选择 分别将 3 组银丝在冷的 4 mol/L HNO₃ 溶液中处理 10、20、30 min 后取出洗净风干,卤化后进行吸附,比较不同酸化时间下吸附率的变化。结果表明,较短的酸化时间不利于银丝的吸附,较长的酸化时间将导致银丝的微量溶解,减少银丝表面积,进而减少银丝的吸附量,因此选择酸化时间 20 min。

3.2 银丝的卤化

3.2.1 卤化剂的选择 将酸化好的银丝放入 3 种不同的卤化剂(2 mol/L NaClO₃; 2 mol/L NaClO₄; 浓 NaClO₂, 浓度约为 1.6~1.7 mol/L)中,在振荡器上进行卤化。由卤化结果可知,银丝经 NaClO₄ 卤化后几乎不能吸附¹³¹I,这有可能是由于 NaClO₄ 氧化性太强,将 Ag 氧化成 Ag₂O,几乎没有 AgCl 形成,所以不可能发生如下的置换反应:



所以银丝上¹³¹I 的放射性活度 A(¹³¹I) 几乎为 0; NaClO₂ 最利于银丝的吸附,但是在卤化的过程中,放出的 Cl₂ 对人体伤害较大且不够环保,所以本工作选择与 NaClO₂ 卤化效果差不多的 NaClO₃ 作为卤化剂。

3.2.2 卤化剂浓度对吸附的影响 将酸化好的银丝分别放入 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 mol/L 的 NaClO₃ 卤化剂中卤化,卤化后洗净风干进行吸附实验,考察不同浓度卤化剂对吸附的影响,结果

示于图 1(a)。从图 1(a)可知,在 0.5~3.0 mol/L 浓度范围内,随着卤化剂 NaClO_3 浓度的增大,吸附效果也越来越好,当 NaClO_3 浓度达到 2.0 mol/L 时,吸附达到最佳。这是因为卤化剂浓度的增大意味着溶液中的 ClO_3^- 多,经过反应后使得参与吸附过程中置换反应的 AgCl 多,有利于对 ^{131}I 的吸附;然而当卤化剂浓度进一步增大时, NaClO_3 的氧化性也随之增强,将溶液中的一部分 Ag^+ 氧化成 AgO ,使得参与吸附过程中置换反应的 AgCl 反而减少,银丝对 ^{131}I 的吸附量也就减少了。所以卤化剂浓度不宜过高和过低,本实验选

择 2.0 mol/L NaClO_3 进行卤化。

3.2.3 卤化时间(t_{halo})对吸附的影响 将银丝放于冷的 4 mol/L HNO_3 溶液中,置于振荡器上振荡酸化 15 min。取出分别用热水、冷水、丙酮洗净风干,然后将银丝放在 2.0 mol/L NaClO_3 中进行卤化,在不同时间(30 min、60 min、90 min、120 min、150 min、180 min、24 h)取出,洗净风干后进行吸附实验,考察卤化时间对吸附的影响,结果示于图 1(b)。由图 1(b)可知,卤化在 3 h 左右达到平衡,过长时间(约 24 h)的卤化并不能提高银丝的吸附率。在本实验操作中,选择 3 h 进行卤化。

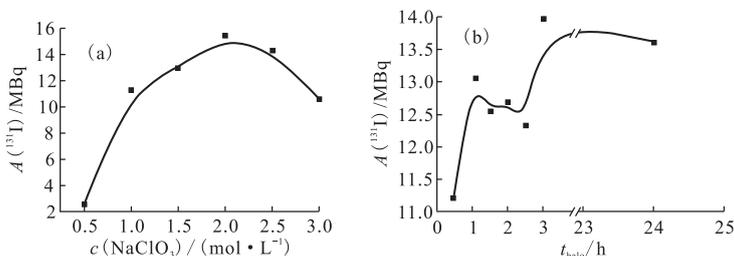


图 1 NaClO_3 浓度(a)和卤化时间(b)对银丝吸附 ^{131}I 的影响

Fig. 1 Effect of the concentration of NaClO_3 (a) and halogenation time(b) on the adsorption of ^{131}I on silver wire

酸化方式(Acidification manner),冷(Cold) HNO_3 ;酸化状态(Acidification state),动态(Dynamic);

$$t_{\text{acid}} = 20 \text{ min}; t_{\text{ad}} = 3 \text{ h}; \text{pH} \approx 3; 120 \mu\text{L} 0.2 \text{ g/L KI}$$

(a): $t_{\text{halo}} = 5 \text{ h}$; (b): 卤化剂(Halogenation reagent), 2 mol/L NaClO_3

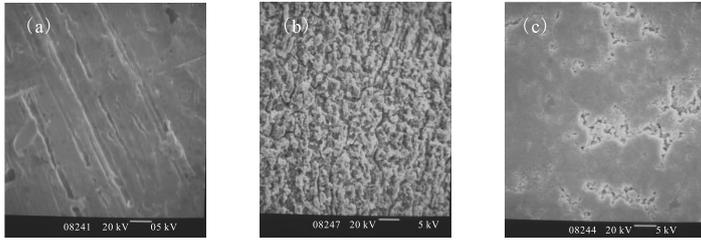
图 2 给出了不同过程中银丝的电镜扫描照片。图 2(a)是未处理银丝的表面形貌,可以看到表面有很多划痕;图 2(b)是银丝经过酸化后的表面形貌,可以看到银丝表面发生了较剧烈的化学反应($\text{Ag} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{AgO} + \text{AgNO}_3$);图 2(c)是经过卤化后的银丝,可以看到经过酸化腐蚀的银丝表面在卤化过程中得到了一定的修复($\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$),但是图片显示表面有部分卤化不均匀,可在以后的实验中继续优化银丝的卤化工艺。

3.3 吸附工艺的优化研究

3.3.1 吸附时间对吸附效果的影响 在室温下,将卤化好的银丝加入吸附液(由 1 mL $\text{pH} \approx 4$ 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液、120 μL KI 溶液($\rho(\text{KI}) = 0.2 \text{ g/L}$)和 80 μL (约 18.5 GBq/L)碘 [^{131}I] 化钠溶液组成),改变吸附时间(t_{ad})分别为 10、20、30、45、60、90、120、150 min,吸附结果示于图 3(a)。从图 3(a)可看出, $t_{\text{ad}} = 10 \sim 60 \text{ min}$ 时吸附效率受时间影响不大;当 $t_{\text{ad}} > 60 \text{ min}$ 后,随着吸附时间的增长,吸附效率略有下降。因此选定 30 min 作为最佳吸附时间。

3.3.2 pH 值对吸附效果的影响 在室温下,加入 3.3.1 节所述吸附液,改变缓冲溶液 pH 值分别为 3、4、5、6、7、9。吸附后结果示于图 3(b),从图 3(b)可看出,随着 pH 值的升高,吸附效率逐步变差, $\text{pH} \approx 3$ 时吸附效果较好,有可能更低的 pH 值($\text{pH} \approx 2$)将更利于碘的吸附,但考虑到碘在强酸性溶液中易挥发造成环境污染,所以选定 $\text{pH} \approx 3$ 为吸附溶液酸度。

3.3.3 载体碘量对吸附效果的影响 取一批银丝,用 4 mol/L HNO_3 溶液动态酸化后再用 2 mol/L NaClO_3 卤化后洗净待用。吸附液的组成为 $\text{pH} \approx 3$ 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液 1 mL、碘 [^{131}I] 化钠溶液 15 μL 、加入 KI 溶液的体积($\rho(\text{KI}) = 0.2 \text{ g/L}$)分别为 0、60、120、180、240、300 μL ,载体碘量(即 KI 溶液中 I 的含量, $m(\text{I}) = m(\text{KI}) \times 127/166$)分别约为 0、9.2、18.4、27.5、36.8、45.9 μg 。将处理好的银丝分为 6 组置于吸附液中吸附 0.5 h,取出洗净测量,结果示于图 4(a)。从图 4(a)可看出,载体碘量过多或过少都不利于银丝的吸附,当载体碘量为 27.5 μg 时,银

图 2 电镜扫描照片($\times 2000$)Fig. 2 SEM photos($\times 2000$)

酸化方式(Acidification manner),冷(Cold)HNO₃;酸化状态(Acidification state),动态(Dynamic);
 $t_{\text{acid}}=20$ min;卤化剂(Halogenation reagent),2 mol/L NaClO₃; $t_{\text{halo}}=3$ h; $t_{\text{ad}}=3$ h; pH ≈ 3 ; 120 μ L 0.2 g/L KI

(a)——未处理银丝(Silver wire without process), (b)——酸化后银丝(Silver wire after acidification),
 (c)——卤化后银丝(Silver wire after halogenation)

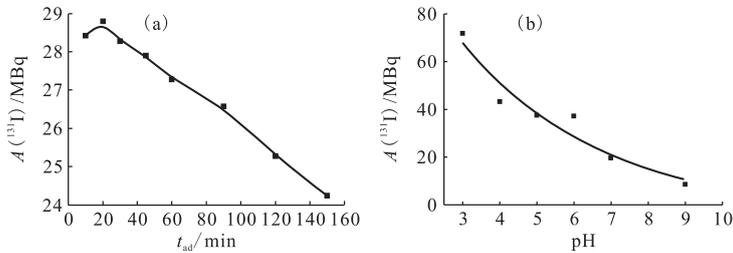


图 3 吸附时间(a)和 pH 值(b)对吸附效果的影响

Fig. 3 Effect of adsorption time (a) and pH value (b) on adsorption

酸化方式(Acidification manner),冷(Cold)HNO₃;酸化状态(Acidification state),动态(Dynamic); $t_{\text{acid}}=20$ min;
 卤化剂(Halogenation reagent),2 mol/L NaClO₃; $t_{\text{halo}}=3$ h; 120 μ L 0.2 g/L KI

(a): pH ≈ 3 , (b): $t_{\text{ad}}=30$ min

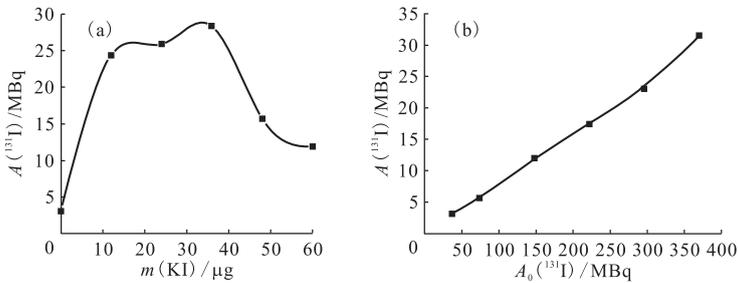


图 4 载体碘量(a)和初始活度(b)对吸附效果的影响

Fig. 4 Effect of carrier iodide concentration (a) and initial activity (b) on adsorption

酸化方式(Acidification manner),冷(Cold)HNO₃;酸化状态(Acidification state),动态(Dynamic); $t_{\text{acid}}=20$ min;
 卤化剂(Halogenation reagent),2 mol/L NaClO₃; $t_{\text{halo}}=3$ h; $t_{\text{ad}}=30$ min; pH ≈ 3

(b): 180 μ L 0.2 g/L KI

丝的吸附量达到最高。这是因为当载体碘量为 0 时,吸附液中 I⁻ 全部由 ¹³¹I 提供, ¹³¹I 溶液中 I⁻ 的浓度本身很低,且放射性极易吸附在玻璃的反应容器壁上,导致吸附液中的 I⁻ 浓度极低,很少量的 ¹³¹I 置换到银丝上,所以银丝上 ¹³¹I 的活度极低;当载体碘量逐渐增多(0~27.5 μ g)时,银丝上 ¹³¹I 的活度也随着升高,这是因为 I⁻ 浓度增加,

促成了 AgI 的生成,银丝的活度也就提高了;当载体碘量进一步增多(27.5~45.9 μ g)时,银丝上 ¹³¹I 的活度又逐步下降,这是由于 KI 提供的 I⁻ 浓度过高, I⁻ 远远多于 ¹³¹I, I⁻ 在竞争置换中较之 ¹³¹I 处于较大的优势,所以银丝的活度反而下降。

3.3.4 吸附液初始活度对吸附效果的影响 取 6 组银丝,用 4 mol/L HNO₃ 溶液动态酸化后再用

2 mol/L NaClO₃ 卤化后洗净待用。吸附液的组成为 pH≈3 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液 1 mL、KI 溶液($\rho(\text{KI}) = 0.2 \text{ g/L}$) 180 μL 、¹³¹I 分别为 5、10、20、30、40、50 μL 。将处理好的银丝分为 6 组置于吸附液中吸附 0.5 h 后,取出洗净风干测量,结果示于图 4(b)。从图 4(b)可以看出,随着吸附液中 ¹³¹I 初始活度 A_0 (¹³¹I) 的增加,银丝上 ¹³¹I 的活度也随着增加。这与理论分析一致。

4 结 论

经过比较系统的研究,可以初步确定碘在银丝上的吸附工艺为:

(1) 银丝的酸化:将银丝放入冷的 4 mol/L HNO₃ 溶液中,置于振荡器上酸化 20 min;

(2) 银丝的卤化:选择 2 mol/L NaClO₃ 作为卤化剂,卤化时间 3 h 左右;

(3) ¹³¹I 在银丝上的吸附工艺:室温、pH≈3、吸附时间 30 min、载体碘量为 27.5 μg ,根据对源芯活度的要求,选择吸附液初始活度。

本工作仅单纯用 ¹³¹I 代替 ¹²⁵I 做示踪研究,考虑到两者比活度是数量级差异,本结论不能真正代表 ¹²⁵I 种子源制备时的实验参数,但对其有一定的指导和借鉴意义。

参考文献:

- [1] Battermann J J. I-125 Implantation for Localized Prostate Cancer: The Utrecht University Experience[J]. *Radiother Oncol*, 2000, 57: 269-272.
- [2] Dicker A P, Lin C C, Leeper D B, et al. Isotopic Selection for Permanent Prostate Implants an Evaluation of ¹⁰³Pd Versus, ¹²⁵I Based on Radiobiological Effectiveness and Dosimetry[J]. *Semin Urol Oncol*, 2000, 18: 152-159.
- [3] Nath S, Chen Z, Yue N, et al. Dosimetric Effects of Needle Divergence in Prostate Seed Implant Using ¹²⁵I and ¹⁰³Pd Radioactive Seeds [J]. *Med Phys*, 2000, 27: 1 058-1 066.
- [4] Zelefsky M J. Postimplantation Dosimetric Analysis of Permanent Transperineal Prostate Implantation: Improved Dose Distributions With an Intraoperative Computer-Optimized Conformal Planning Technique [J]. *Int J Radiat Oncol Biol Phys*, 2000, 48: 601-608.
- [5] Wu A, Lee C C, Johnson M, et al. A New Power Law for Determination of Total ¹²⁵I Seed Activity for Ultrasound-Guided Prostate Implants Clinical Evaluations[J]. *Int J Radiat Oncol Biol Phys*, 2000, 47: 1 397-1 403.
- [6] Li Z. An Algorithm for Automatic, Computed-Tomography-Based Source Localization After Prostate Implant [J]. *Med Phys*, 2001, 28: 1 410-1 415.
- [7] Xie D Y, Zhang Z C, Luo X Y. Permanent Interstitial Implantation of ¹²⁵I Seeds for 7 Cases of Malignant Tumors[J]. *Acad J Sec Mil Med Univ*, 2000, 21: 174-176.
- [8] Martinez-Monge R, Nag S, Nieroda C A, et al. Iodine-125 Brachytherapy in the Treatment of Colorectal Adenocarcinoma Metastatic to the Liver[J]. *Cancer*, 1999, 85: 1 218-1 225.
- [9] Zelefsky M J. Intraoperative Conformal Optimizat on for Transperineal Prostate Implantat on Using Magnetic Resonance Spectroscopic Imaging[J]. *Cancer J*, 2000, 6: 249-255.
- [10] Henkel T O, Kahmann F. Permanent Brachytherapy: Prostate Seed Implants as an Out-Patient Treatment[J]. *Arch Ital Urol Androl*, 2000, 72: 295-301.
- [11] Nath R, Meigooni A S. A Comparison of Solid Phantoms With Water for Dosimetry of I-125 and Ir-192 Brachytherapy Sources[J]. *Med Phys*, 1990, 17: 1 032-1 040.
- [12] Ling C C. Permanent Implants Using Au-198, Pd-103 and I-125: Radiobiological Considerations Based on the Linear Quadratic Model[J]. *Int Radiat Oncol Biol Phys*, 1992, 23: 81.
- [13] Nath R, Meigooni A S, Muench P, et al. Anisotropy Functions for Pd-103, I-125, and Ir-192 Interstitial Brachytherapy Sources[J]. *Med Phys*, 1993, 20: 1 465-1 473.
- [14] Williamson J F, Quitero F J. Theoretical Evaluation of Dose Distribution About Models 6711 and 6702 I-125 Seeds[J]. *Med Phys*, 1988, 15: 891-897.
- [15] 山常起. CIZE-6711 型 I-125 颗粒种子密封源[J]. *现代临床医学生物工程学杂志*, 2001, 6: 438.
- [16] 罗开元, 李波, 杨嵘, 等. ¹²⁵I 粒子组织间放射治疗恶性肿瘤的临床应用[J]. *中华医学杂志*, 2001, 81: 754-755.
- [17] 张冰, 罗开元, 张桂仙, 等. ¹²⁵I 籽永久性植入(组织间放疗)治疗癌症:附 19 例报告[J]. *中国现代医学杂志*, 2000, 10: 68-69.