

用聚酰胺树脂从⁹⁹Mo中提取⁹⁹Tc^m

阳国桂^{1,2}, 胡 骥^{1,2,*}

1. 中国原子能科学研究院 同位素研究所, 北京 102413;

2. 原子高科股份有限公司, 北京 102413

摘要: 固相分离材料是色层法从低比活度⁹⁹Mo料液中分离医用同位素⁹⁹Tc^m的关键。采用静态吸附和动态吸附淋洗实验,研究了聚酰胺树脂从⁹⁹Mo中吸附分离其衰变子体⁹⁹Tc^m的工艺,评价了其性能。结果表明:在NaOH浓度为3 mol/L的钼酸钠溶液中,聚酰胺树脂能够在10 s内选择性地吸附高锝酸根离子,并具有3.85 mg/g的饱和吸附容量。2.0 g装柱量的聚酰胺色层柱的漏穿体积约为70 mL,可用25 mL 3 mol/L NaOH溶液洗涤柱上残留的钼酸根离子,最后20 mL水即可将吸附在聚酰胺色层柱上的锝淋洗下来。本研究为开发基于色层法的全自动⁹⁹Mo/⁹⁹Tc^m发生器装置提供了一种新型钼锝固相分离材料,其提取锝的淋洗效率为98%,洗脱液中钼的残留为0.6 mg/L。

关键词: 聚酰胺树脂; 吸附; 锝; 钼

中图分类号: TL922 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2018)03-0203-06

doi: 10.7538/hhx.2018.YX.2017017

Extraction of ⁹⁹Tc^m From ⁹⁹Mo by Polyamide Resin

YANG Guo-gui^{1,2}, HU Ji^{1,2,*}

1. China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(104), Beijing 102413, China;

2. HTA CO. LTD., Beijing 102413, China

Abstract: Solid extraction reagent is the key of separating medical isotope ⁹⁹Tc^m from low specific activity ⁹⁹Mo solution using chromatography. The static adsorption and dynamic adsorption-elution experiments have been conducted to study the process and performance of polyamide resin separation ⁹⁹Tc^m from its mother nuclide ⁹⁹Mo. The results show that: polyamide resin can selectively adsorb pertechnetate ions in 10 s, and with 3.85 mg/g saturated adsorption capacity in 3 mol/L NaOH solution. The breakthrough volume of 2.0 g polyamide chromatographic column is about 70 mL, and permolybdate ion remaining on column can be washed by 25 mL 3 mol/L NaOH solution. At last 20 mL water can be used for eluting technetium adsorbed on the polyamide chromatographic column. The research shows that: a novel solid extraction reagent for separation molybdenum and technetium has been developed for automatic ⁹⁹Mo/⁹⁹Tc^m generator. The yield of separation technetium is 98%, and residual

收稿日期:2017-03-06; 修订日期:2017-12-25

作者简介:阳国桂(1981—),男,广西灵川人,高级工程师,从事放射性同位素技术研究,E-mail: yangguogui@163.com

* 通信联系人:胡 骥(1966—),男,安徽休宁人,研究员,从事放射性药物研究,E-mail: ji_hu@ciae.ac.cn

网络出版时间:2018-03-16; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2045.TL.20180316.0856.008.html>

concentration of molybdenum is 0.6 mg/L in eluate.

Key words: polyamide resin; adsorption; technetium; molybdenum

$^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ 因其较纯的低能 γ 射线(141 keV)、合适的半衰期(6.03 h)等优点,成为目前使用最广泛的医用放射性同位素。它可通过 $^{99}\text{Mo}/^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ 氧化铝色层发生器方便地获得,为远离反应堆的地区稳定供应医用放射性核素 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ 。然而,目前市售的这种发生器使用的母体核素 ^{99}Mo 基本是通过 $^{235}\text{U}(\text{n}, \text{F})^{99}\text{Mo}$ 制备,主要由国际上5个政府所有或支持的研究堆供应^[1]。由于例行或意外停堆,以及对 ^{235}U 使用的限制等因素,其供应一直存在危机^[2]。制备 ^{99}Mo 的替代技术因此被广泛研究。其中基于反应堆 $^{98}\text{Mo}(\text{n}, \gamma)^{99}\text{Mo}$ 反应的热中子活化法已经较为成熟^[3]。但是这些方法所获得的 ^{99}Mo 含有大量Mo的同位素载体,比活度较低。

使用色层法是从有载体 ^{99}Mo 溶液中分离提取子体核素 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ 的新途径^[4-7]。相对于市售氧化铝色层发生器吸附钼酸根离子而淋洗高锝酸根离子而言,该方法反其道而行之。使用一种固相分离材料能够在一定条件下吸附高锝酸根离子而不吸附钼酸根离子,并使用淋洗液将吸附的高锝酸根离子淋洗下来,从而实现锝的提取。目前作为上述用途的固相萃取剂主要是阴离子交换树脂、双水相萃取树脂(ABEC)^[8-10]和活性碳纤维^[11]。使用离子交换树脂从 ^{99}Mo 中吸附 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ 的方法虽然很成熟,但是必须使用有机溶剂或者高氯酸才能将 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ 淋洗下来。ABEC树脂是一种在交联聚苯乙烯表面键合了大量聚乙二醇(PEG)的微球。其可以从高离子强度的钼酸盐溶液中选择性吸附高锝酸根离子,并可用水将高锝酸根离子淋洗下来。这个特点对于制备符合临床需要的高锝 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ 酸钠注射液意义重大。然而,ABEC树脂也存在耐辐照性能差、制备的色层柱一致性差等缺陷。美国NorthStar公司基于ABEC树脂的 $^{99}\text{Mo}/^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ 发生器装置暂未获得美国食品药品监督管理局(FDA)上市许可^[12]。

ABEC材料在高浓度NaOH溶液中吸附高锝酸根离子,在水中解吸高锝酸根离子,其机理可能是ABEC表面的PEG分子和高锝酸根离子的疏水相互作用^[13]。PEG分子式为 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$,分子链中含大量能够形成氢键的醚基,使得PEG分子在水中会表现出亲水性。而在高浓度NaOH溶液中,高离子强度削弱了水分子与PEG分子的

氢键,使得PEG分子重构,表现出疏水性。可以利用这种分子疏水性随着溶液体系变化的特性来吸附和解吸高锝酸根离子。

聚酰胺树脂分子链中含有大量能形成氢键的酰胺基团,这种结构与PEG分子具有类似的性质。本研究工作提出聚酰胺树脂(PA6)作为固相萃取剂从大量Mo中提取 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ 的方法,研究了PA6静态、动态吸附高锝酸根离子和钼酸根离子的性质,优化了分离工艺。为避免高剂量使用 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ 或长半衰期核素 ^{99}Tc ,研究工作中使用与高锝酸根离子化学性质相近的高铼酸根离子开展冷实验^[14]。

1 实验部分

1.1 仪器与材料

UV 2700 紫外可见分光光度计,日本岛津;Raytest GABI γ 计数器,德国 Straubenhardt 公司;MS 204S 电子天平,精度 0.01 mg,梅特勒托利多公司;PHS-3E 酸度计,上海仪电(雷磁);全自动伽马计数器,PerkinElmer 公司;BT 100-1F 蠕动泵,保定兰格恒流泵有限公司。

氧化钼、盐酸、NaOH、高铼酸钾、钼酸钠、硫酸铜、硫酸、抗坏血酸、硫氰酸铵,分析纯,国药集团化学试剂公司;灭菌注射用水,石家庄四药有限公司;聚酰胺树脂 PA6,分析纯,粒径 0.074 ~ 0.149 mm,郑州勤实科技有限公司;高锝 ^{99}Tc 酸钠注射液、钼 ^{99}Mo 酸钠,原子高科股份有限公司。

1.2 静态吸附实验

1.2.1 pH 值和 NaOH 浓度对 PA6 吸附高锝酸根离子和钼酸根离子的影响 配制含高铼酸钾 0.28 mmol/L 的待吸附溶液 15 份,其中 11 份 pH 值为 1~14,另外 4 份中 NaOH 浓度分别为 2、3、4、5 mol/L,每份加入少量高锝 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ 酸钠作为示踪剂。取待吸附溶液 1 mL 用全自动伽马计数器测量计数率 A_0 。用 10 mL 离心管取 PA6 树脂约 30 mg,称定,加入 2 mL 待吸附溶液,室温下吸附 4 h,离心,取上清液 1 mL 测量其计数率 A_1 。计算吸附率 $\eta = (A_0 - A_1)/A_0$ 。配制含钼酸钠 6 mmol/L 的待吸附溶液 15 份,其中 11 份 pH 值为 1~14,另外 4 份中 NaOH 浓度为 2、3、4、5 mol/L,每份加入少量钼 ^{99}Mo 酸钠作为示踪

剂。取待吸附溶液 1 mL 测量其计数率 A'_0 , 用 10 mL 离心管取 PA6 树脂约 30 mg, 称定, 然后加入 2 mL 待吸附溶液, 室温下吸附 4 h, 离心, 取上清液 1 mL 静置 48 h 后用伽马计数器测定吸附后溶液的计数率 A'_1 (经衰变矫正)。计算吸附率 $\eta = (A'_0 - A'_1) / A'_0$ 。

1.2.2 吸附平衡实验 图 1 为吸附平衡实验装置示意图。如图 1 所示, 称定 0.2 g PA6 树脂于 50 mL 小烧杯中, 加入 10 mL 3 mol/L NaOH 溶液, 混匀后静置 1 h, 令 PA6 充分溶胀。另外配制含 0.46 mmol/L 高铼酸钾、3 mol/L NaOH 的溶液, 并加入少量高铼 [⁹⁹Tc^m] 酸钠作为示踪剂, 取 10 mL 加入上述小烧杯中, 混匀。同时开启蠕动泵, 以 20 mL/min 的流速循环被吸附溶液, 并在线测量被吸附溶液的计数率。

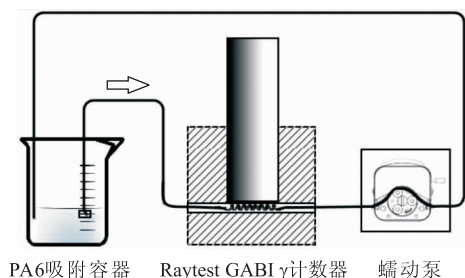


图 1 吸附平衡实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of adsorption experimental device

1.2.3 等温吸附实验 配制含 0.2 g/L 高铼酸钾、3 mol/L NaOH 的溶液, 并加入少量高铼 [⁹⁹Tc^m] 酸钠作为示踪剂, 得到待吸附溶液。取 1 mL 测其计数率 A_0 。用 10 mL 离心管取约 0.1 g PA6, 并精密称定其质量 m_a , 吸取待吸附溶液 10 mL 加入上述离心管中, 振荡吸附平衡 4 h, 离心, 取上清液 1 mL 测量计数率 A_c (经衰变矫正)。另配制高铼酸钾质量浓度为 0.05、0.10、0.15、0.25 g/L 的待吸附溶液, 溶液中 NaOH 浓度为 3 mol/L, 按上述方法做吸附平衡实验。

1.3 动态吸附淋洗实验

配制低比活度⁹⁹Mo模拟溶液。溶液含 3 mol/L NaOH, 1 mol/L 钼酸钠, 8.43 μmol/L 高铼酸钾 (浓度等效于 4.4 Ci/mL 的高铼 [⁹⁹Tc^m] 酸钠, 1 Ci = 3.7 × 10¹⁰ Bq), 并加入适量高铼 [⁹⁹Tc^m] 酸钠注射液作为示踪剂。称定 2.0 g PA6 并用 3 mol/L NaOH 溶液充分溶胀, 湿法装柱制备

PA6 色层柱。用蠕动泵泵送模拟溶液上柱, 流速分别为 2、6、10 mL/min, 用 Raytest GABI γ 计数器实时监测流出液的计数率, 研究不同流速对高铼酸根离子漏穿体积的影响。另制备 PA6 装柱量分别为 0.2、0.5 g 的色层柱, 同法测量不同 PA6 装柱量的漏穿体积。

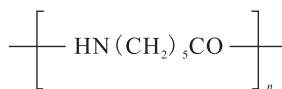
2.0 g PA6 色层柱的动态吸附完成后, 以 10 mL/min 的流速泵送 3 mol/L NaOH 溶液洗涤 PA6 色层柱, 并收集流出液。最后用紫外分光光度法测量流出液中钼酸钠的浓度^[15]。

2.0 g PA6 色层柱洗涤完成后, 以 1、5、10 mL/min 的流速泵送灭菌注射用水淋洗柱上的铼。用 Raytest GABI γ 计数器实时测量流出液的计数率得到淋洗曲线。用紫外分光光度法检测洗脱液中钼酸钠的浓度, 根据伽马计数器测量的模拟溶液和洗脱液的计数率, 计算淋洗效率。

2 结果和讨论

2.1 pH 值和 NaOH 浓度对 PA6 吸附钼酸根离子和高铼酸根离子的影响

PA6 也称为尼龙-6, 链节结构如下所示。



PA6 分子链中的酰胺基之间, 以及与溶液中水分子之间发生氢键作用, 这些氢键随着 pH 值或离子强度的提高而减弱, 材料表面的疏水性增强。吸附体系 pH 值和 NaOH 浓度对 PA6 吸附钼酸根离子和高铼酸根离子的影响示于图 2。如图 2 所示, 在 pH 值为 12 左右, PA6 几乎不吸附高铼酸根离子。在 12 < pH ≤ 14 时, 随着 NaOH 浓度的增大, PA6 对高铼酸根离子的吸附显著增强; 而 PA6 对钼酸根离子的吸附随着 OH⁻ 浓度的增加而减小。当 NaOH 浓度大于 1 mol/L 的时候, PA6 几乎不吸附或很少吸附钼酸根离子。这与钼酸根离子在水溶液中的聚合形态有关。钼酸钠在碱性溶液中以钼酸根离子存在, 而在酸性溶液中, 钼酸钠以体积较大、形变较大的同多酸盐离子形态存在, 更易被材料所吸附。因此, 可以利用 PA6 的上述性质, 在 NaOH 浓度为 3 mol/L 的溶液中吸附高铼酸根离子而不吸附或者少吸附钼酸根离子, 并用水将 PA6 上吸附的铼洗脱下来, 从而实现从大量钼酸钠溶液中提取高铼酸根离子。

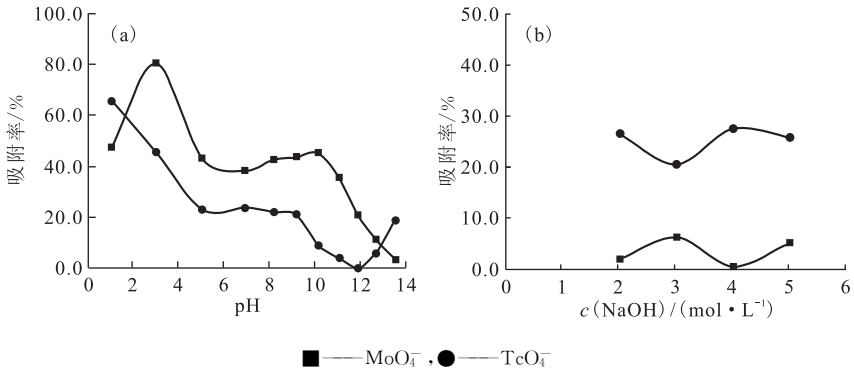


图2 pH值(a)和NaOH浓度(b)对PA6吸附钼酸根离子和高锝酸根离子的影响

Fig. 2 Effect of pH(a) and concentration of NaOH(b) on PA6 adsorption molybdate and pertechnetate ions

2.2 静态吸附实验

图3为PA6的吸附与时间 t 的关系曲线。由图3结果可知,粒径 $0.074\sim 0.149$ mm的PA6在 3 mol/L NaOH溶液中对高锝酸根离子的吸附非常快,10 s内即可达到吸附平衡。

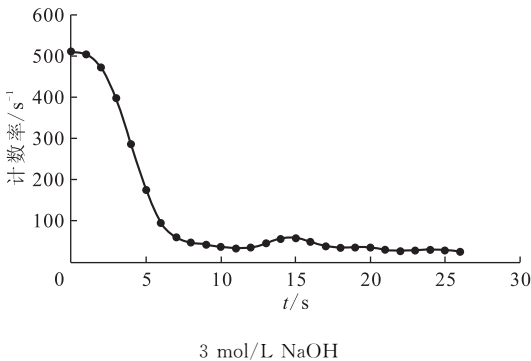


图3 PA6吸附与时间 t 的关系

Fig. 3 Relationship of PA6 adsorption and time t

在静态吸附实验中,吸附等温线对研究吸附机理、计算吸附材料的饱和吸附容量十分重要。由实验可以获得溶液中的高锝酸根离子被吸附前后的计数率 A_0 和 A_e ,再以溶液中吸附质的质量

(以锝 $^{99}\text{Tc}^m$ 计)和PA6的质量,可以计算PA6的平衡吸附量 q_e 和平衡液浓度 ρ_e 。最后可以利用Freundlich吸附等温模型(式(1))和Langmuir模型(式(2))拟合实验数据,结果示于图4。式中 K_F 、 K_L 、 $1/n$ 为常数, Q 为饱和吸附容量,mg/g。

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln \rho_e \quad (1)$$

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{1}{K_L Q} + \frac{\rho_e}{Q} \quad (2)$$

图4结果表明,PA6对高锝酸根离子的吸附均能被两种吸附等温模型拟合,但更加符合Langmuir吸附等温模型,属于单分子层吸附。根据Langmuir吸附等温模型拟合的结果,饱和吸附容量 Q 为 3.85 mg/g,与吸附作用强弱有关的吸附系数 K_L 为 117.8 ,说明吸附作用非常强。这是PA6静态吸附平衡非常快速的原因之一。

2.3 PA6 色谱柱的动态吸附性能实验

动态吸附实验结果示于图5。如图5所示,2.0 g PA6装柱量的色谱柱在实验条件下的漏穿体积均在70 mL左右,流速从2 mL/min到10 mL/min对漏穿体积影响甚微。但是由于PA6粒度较小,柱床阻力较大,不适宜更大的工作流

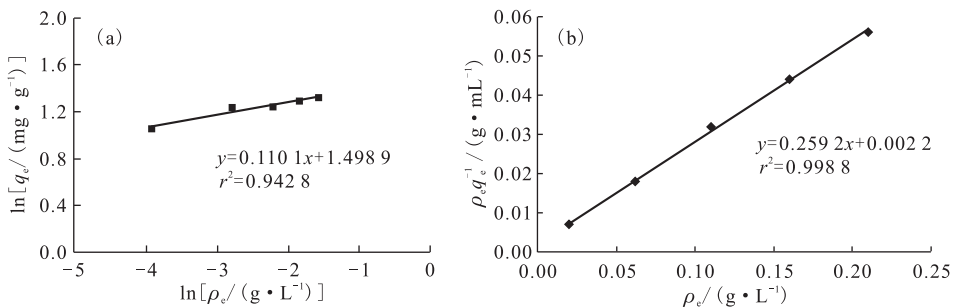
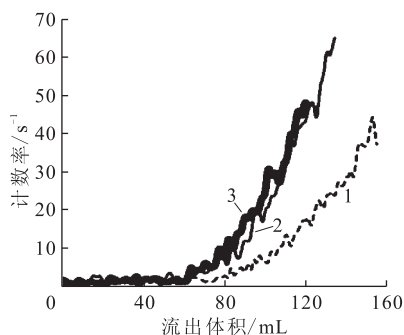


图4 Freundlich(a)和Langmuir(b)吸附等温线

Fig. 4 Freundlich(a) and Langmuir(b) isothermal sorption curves

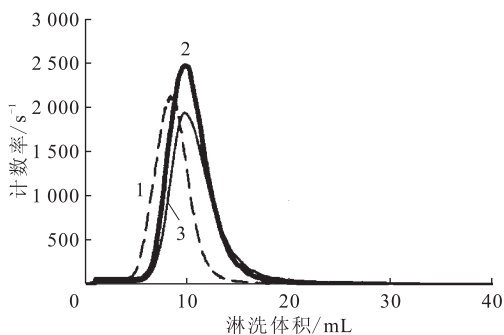
速。因此,动态吸附操作的流速以10 mL/min为宜。分别研究了装柱量分别为0.2、0.5、2.0 g的PA6色层柱,其动态吸附流出曲线示于图6。如图6所示,动态吸附容量随着PA6装柱量的增加而显著增加,同时柱床阻力也显著增加。Mo的洗涤实验结果列于表1。由表1可知,对于一个2.0 g装柱量的PA6色层柱,残留在其上的钼酸根离子,能够被3 mol/L NaOH溶液洗涤下来,洗涤体积25 mL。



流速, mL/min: 1——2, 2——6.3——10

图5 流速对漏穿体积的影响

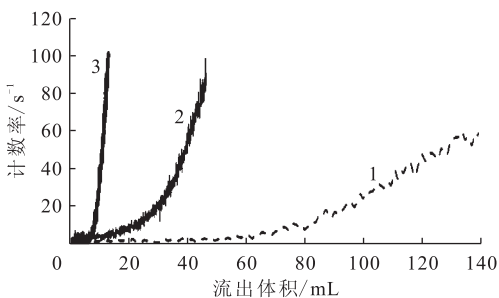
Fig. 5 Effect of flow velocity on breakthrough volume



流速, mL/min: 1——1, 2——5.3——10

图7 淋洗曲线

Fig. 7 Elution curves



流速: 10 mL/min

PA6 装柱量, g: 1——2.0, 2——0.5, 3——0.2

图6 PA6 装柱量对漏穿体积的影响

Fig. 6 Effect of PA6 filling amount on breakthrough volume

表1 流出液中钼的浓度

Table 1 Concentration of molybdenum in effluent

流出体积/mL	$\rho(\text{Mo})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
0	95 900
5	12 700
10	1 980
15	315
20	50.8
25	8.0

2.4 PA6 色层柱淋洗性能实验

淋洗曲线示于图7。如图7所示,水能高效地淋洗PA6色层柱上的钼,淋洗流速越小,淋洗体积越小。总体而言流速对淋洗曲线影响较小,均在10 mL左右达到淋洗曲线峰值。以10 mL/min的流速淋洗2.0 g装柱量的PA6色层柱,淋洗体积约20 mL,淋洗效率约98%,经pH计测定,洗脱液pH=13.62。使用紫外分光光度法测量洗脱液中的钼含量为0.6 mg/L。

以上结果说明2.0 g装柱量的PA6色层柱性能优异,能够在不使用有机溶剂的情况下从低比活度⁹⁹Mo中高效分离提取⁹⁹Tc^m。该PA6色层柱可与强酸性阳离子交换树脂和氧化铝色层柱构成一个⁹⁹Mo/⁹⁹Tc^m发生器系统。在该系统中,PA6色层柱的作用是钼钨分离,得到碱性高钨[⁹⁹Tc^m]酸钠溶液。强酸性阳离子交换柱的作用是将碱性高钨[⁹⁹Tc^m]酸钠溶液转换为弱酸性高钨[⁹⁹Tc^m]酸钠溶液。氧化铝色层柱的作用有两个,一是吸附弱酸性高钨[⁹⁹Tc^m]酸钠溶液中微量的钼酸根离子,二是吸附弱酸性高钨[⁹⁹Tc^m]酸钠溶液中的高钨[⁹⁹Tc^m]酸根离子,并最终用 $\omega = 0.9\%$ 氯化钠注射液将其淋洗下来,得到符合要求的高钨[⁹⁹Tc^m]酸钠注射液^[10]。

3 结论

本工作研究了聚酰胺树脂PA6在分离钼和钨方面应用的可能性。结果表明PA6具有同ABEC树脂类似的性质。能够在高浓度NaOH溶液中吸附高钨酸根离子,并可用水将其淋洗下来。该研究为开发基于色层法的⁹⁹Mo/⁹⁹Tc^m发生器装置提供了一种新型钼钨固相分离材料,其能

够在不使用有机溶剂的情况下实现从 ^{99}Mo 中提取 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ 。同时,PA6树脂还具有廉价易得的优点。

参考文献:

- [1] IAEA. Production technologies for molybdenum-99 and technetium-99m, IAEA-TECDOC-1065[R]. Vienna: International Atomic Energy Agency, 1999.
- [2] 汪勇先. 关于保障我国同位素供应安全的考虑[J]. 核技术, 2013, 36(3): 44-47.
- [3] Jun B J, Tanimoto M, Kimura A. Feasibility study on mass production of (n, γ) ^{99}Mo [J]. JAEA-Research, 2010, 46: 36-37.
- [4] Tachimori S, Nakamura H, Amano H. Diffusion of Tc-99m in neutron irradiated molybdenum trioxide and its application to separation[J]. J Nucl Sci Technol, 1971, 8(6): 295-301.
- [5] Chakravarty R, Dash A, Venkatesh M. A novel electrochemical technique for the production of clinical grade Tc using (n, γ) Mo[J]. Nucl Med Biol, 2010, 37(1): 21.
- [6] Bigott H M, Laforest R, Liu X D, et al. Advances in the production, processing and micro-PET image quality of technetium-94m[J]. Nucl Med Biol, 2006, 33: 923-933.
- [7] Chattopadhyay S, Das S S, Das M K, et al. Recovery of $^{99\text{m}}\text{Tc}$ from $\text{Na}_2 [^{99}\text{Mo}] \text{MoO}_4$ solution obtained from reactor-produced (n, γ) ^{99}Mo using a tiny Dowex-1 column in tandem with a small alumina column [J]. Appl Radiat Isotopes, 2008, 66(12): 1814-1817.
- [8] Rogers R D, Bond A H, Zhang J H, et al. New technetium-99m generator technologies utilizing polyethylene glycol-based aqueous biphasic systems[J]. Sep Sci Technol, 1997, 32(1-4): 867-882.
- [9] Spear S K, Griffin S T, And J G H, et al. Radiopharmaceutical and hydrometallurgical separations of perrhenate using aqueous biphasic systems and the analogous aqueous biphasic extraction chromatographic resins[J]. Indust Engin Chem Res, 2000, 39(9): 3173-3180.
- [10] Morley T J, Dodd M, Gagnon K, et al. An automated module for the separation and purification of cyclotron-produced $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ [J]. Nucl Med Biol, 2012, 39(4): 551-559.
- [11] 阳国桂, 胡骥. 用活性炭纤维从 ^{99}Mo 中提取 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ [J]. 核化学与放射化学. DOI: 10.7538/hhx.2018.YX.2017009.
- [12] Bennett M E, Stepinski D, Dan D V, et al. Removal of Tc from neutron-capture ^{99}Mo using Eichrom's ABEC resin[C] // Mo-99 2015 topical meeting on molybdenum-99 technological development. Boston, Massachusetts, US. 2015.
- [13] Andersson J D, Gagnon K, Wilson J S, et al. Separation of molybdenum and technetium[R]. American Institute of Physics, 2012: 233-238.
- [14] Suzuki T, Fujii Y, Wu Y, et al. Adsorption behavior of VII group elements on tertiary pyridine resin in hydrochloric acid solution[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2009, 282(2): 641-644.
- [15] 李树昌, 赵建为. 细菌浸出液中微量钼的测定[J]. 云南冶金, 2001, 30(6): 49-50.