

电沉积 LEU UO_2 靶件 生产医用 ^{99}Mo 的工艺研究

梁积新, 沈亦佳, 吴宇轩, 向学琴, 于宁文, 郭 澍, 吴久伟, 罗志福

(中国原子能科学研究院 同位素研究所, 北京 102413)

摘要: ^{99}Mo 是一种重要的医用放射性同位素。采用低浓铀 (LEU) 靶件生产裂变 ^{99}Mo 是发展趋势。本工作进行了电沉积 UO_2 靶件制备、靶件溶解以及 ^{99}Mo 化学分离等工艺研究, 确定了电沉积 LEU UO_2 靶件制备医用裂变 ^{99}Mo 的工艺流程。研究表明, 于不锈钢管内壁上电沉积 UO_2 , 在 $\text{pH}=7$ 、电流 $0.5\sim 2\text{ mA/cm}^2$ 、温度 $75\sim 90\text{ }^\circ\text{C}$ 、镀液中 U 浓度 5 mg/mL 条件下, 经过约 210 h 电沉积, 不锈钢管内壁上 UO_2 沉积层质量达到 42 mg/cm^2 ; 采用 6 mol/L HNO_3 溶解 UO_2 镀层。采用 α -安息香肟沉淀法实现 ^{99}Mo 与大量裂变产物的初步分离, 采用阴离子交换法与活性炭层法联用实现 ^{99}Mo 的纯化; 纯化后的 ^{99}Mo 溶液中, 杂质 ^{131}I 、 ^{90}Sr 、 ^{95}Zr 、 ^{103}Ru 、 ^{238}U 活度与 ^{99}Mo 活度比值分别为 $4.47\times 10^{-6}\%$ 、 $7.40\times 10^{-7}\%$ 、 $8.67\times 10^{-7}\%$ 、 $2.57\times 10^{-6}\%$ 、 $1.69\times 10^{-14}\%$, 均小于《欧洲药典》规定值, 满足医用要求。本工作建立了电沉积 LEU UO_2 靶件生产高纯医用裂变 ^{99}Mo 的工艺流程, 为今后采用 LEU 技术生产医用裂变 ^{99}Mo , 进而实现其自主规模化生产打下了基础。

关键词: 裂变 ^{99}Mo ; LEU; 电沉积 UO_2 靶件; 工艺流程

中图分类号: TL92 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-7512(2018)03-0165-08

doi: 10.7538/tws.2018.31.03.0165

Development of Simulated Process for Medical Fission ^{99}Mo Production Using Electroplating UO_2 Target with Low Enriched Uranium

LIANG Jixin, SHEN Yijia, WU Yuxuan, XIANG Xueqin, YU Ningwen,
GUO Shu, WU Jiuwei, LUO Zhifu

(Department of Isotope, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

Abstract: ^{99}Mo is a kind of important medical radioisotope in nuclear medicine. Conversion from high enriched uranium (HEU) to low enriched uranium (LEU) is a trend for fission ^{99}Mo production. In this study, the whole production procedure of fission ^{99}Mo had been developed with an emphasis on LEU target by electroplating UO_2 layer on inner wall of a hollow stainless cylinder, dissolution procedure of UO_2 target with heated 6 mol/L HNO_3 solution and radiochemical extraction process of fission ^{99}Mo from simu-

收稿日期: 2018-03-09; 修回日期: 2018-04-08

基金项目: 国家科技部科技支撑计划项目 (2014BAA03B00); 中国核工业集团有限公司优先发展技术项目

作者简介: 梁积新 (1970—), 湖南娄底人, 研究员, 放射性同位素技术

通信作者: 罗志福, 研究员级高级工程师, 放射性同位素技术, E-mail: luozhifu1001@aliyun.com

lated solution by α -benzoin oxime precipitation, followed by AG1- \times 8 anion exchange and activated charcoal chromatography for further purification. For UO_2 target preparation, optimum parameters for electrodeposition were as follows: 5 mg/mL of uranium concentration, pH = 7, 0.5-2 mA/cm² of current density and the temperature of 75-90 °C. After about 210 hours of electroplating, the resulting film thickness was 42 mg/cm² UO_2 on the inner surface of the tube. In the final ^{99}Mo solution, the ratios of the radioactivity of impurities such as ^{131}I , ^{90}Sr , ^{95}Zr , ^{103}Ru , ^{238}U to that of ^{99}Mo are $4.47 \times 10^{-6} \%$, $7.40 \times 10^{-7} \%$, $8.67 \times 10^{-7} \%$, $2.57 \times 10^{-6} \%$, and $1.69 \times 10^{-14} \%$ respectively that are less than those specified in European Pharmacopoeia, indicating that ^{99}Mo purified by the established processing procedure in this work can meet the requirements for medical usage. This work will be expected to pave the way for fission ^{99}Mo production at a large scale with LEU target.

Key words: fission ^{99}Mo ; LEU; electroplating UO_2 target; ^{99}Mo production process

$^{99\text{m}}\text{Tc}$ 药物是目前核医学临床应用最广泛的放射性药物,约占临床所用放射性药物的70%以上。医用 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 主要从其母体核素 ^{99}Mo 衰变得来,而 ^{99}Mo 的来源主要从 ^{235}U 裂变产物中提取。裂变 ^{99}Mo 高比活度,有利于 ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 发生器的制备并得到高质量的 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 药物。

采用高浓铀(HEU, ^{235}U 富集度90%以上)大规模生产裂变 ^{99}Mo ,是多年来医用 ^{99}Mo 的主要生产方式。然而,由于HEU可用于核武器制备,为了防止核扩散,HEU的使用受到“核不扩散条约”(NPT)的限制。因此,采用低浓铀(LEU, ^{235}U 富集度小于20%)生产裂变 ^{99}Mo 是今后发展的趋势。南非核能公司(South African Nuclear Energy Corporation, NECSA)、澳大利亚核科学与技术组织(Australian Nuclear Science and Technology Organisation, ANSTO)、阿根廷国家原子能委员会(Commission National of Energy Atomic, CNEA)、印度尼西亚国家原子能机构(Badan Tenaga Nuklir Nasional, BATAN)等裂变 ^{99}Mo 生产商已经成功实现了LEU技术转化^[1]。

由 ^{235}U 制备 ^{99}Mo 工艺流程复杂,包括铀靶件设计与制备、铀靶件的辐照、铀靶件溶解、目标核素 ^{99}Mo 的放射化学分离(从几十种元素、100多种核素构成的复杂裂变产物体系中分离提取高纯医用 ^{99}Mo 核素)等^[2]。裂变 ^{99}Mo 分离纯化方法与铀靶件形式与靶件溶解方式密切相关^[3]。铀靶件形式主要有U-Al合金、U-Al弥散体、电沉积 UO_2 、金属铀箔等。电沉积 UO_2

靶件具有铀密度高、溶解液体积小、放射化学操作时间短、产生的放射性废物少等优点^[4]。且与金属铀箔靶件比较而言,电沉积 UO_2 靶件制备技术简单。铀靶件溶解通常分碱溶解与酸溶解两种方法。Cintichem流程是上世纪七八十年代美国Cintichem公司建立并用于裂变 ^{99}Mo 生产,即辐照过的 UO_2 靶件采用硝酸或硝酸与硫酸的混合液溶解,放射性气体(包括 $^{131}\text{I}_2$ 等)经溶靶系统捕获,往溶靶液中加入 AgNO_3 、Ru和Rh的反载体以减少Mo沉淀内放射性污染,再加入 KMnO_4 将Mo氧化成 Mo^{6+} 后,用 α -安息香肟(α -BO)沉淀法提取裂变 ^{99}Mo ,再用活性炭层法、涂银活性炭和水合氧化锆等色层法纯化 ^{99}Mo ,以保证裂变 ^{99}Mo 各项指标符合医用要求^[5]。

α -BO是Mo的定量分析试剂,可以在酸性环境中,在较宽pH范围内,特异性地与Mo生成白色沉淀 $\text{MoO}_2[\alpha\text{-BO}]_2$ 。而基体U与其他裂变杂质元素 ^{131}I 、Sr、Zr、Ru、Cs等在酸性环境中不与 α -BO生成沉淀,也不发生明显的共沉淀现象。因而,采用 α -BO沉淀法从含大量铀和裂变产物的 HNO_3 体系中提取Mo,可以实现Mo与其他裂变元素的初步分离^[6-7]。AG1- \times 8树脂是以聚苯乙烯二乙烯为基体、具有季胺基团的强碱性阴离子交换树脂,对阴离子 $^{99}\text{MoO}_4^{2-}$ 的定量吸附效果好。在阴离子交换色层法纯化 ^{99}Mo 过程中,杂质元素Sr、Zr、Ru等以阳离子形式存在,不吸附于AG1- \times 8树脂上,而 ^{99}Mo 则以阴离子 $^{99}\text{MoO}_4^{2-}$ 的形式吸附于

树脂上,从而可实现 ^{99}Mo 与其他杂质裂变元素的进一步分离,达到纯化 ^{99}Mo 的效果^[8-9]。活性炭具有很好的除碘效果。同时使用活性炭层法纯化裂变 ^{99}Mo 可缩小 ^{99}Mo 产品体积,去除分离过程中带入的有机杂质。并最终将产品介质转化为 NaOH 溶液形式^[10]。

本工作是基于 LEU UO_2 靶件生产医用裂变 ^{99}Mo 的工艺研究,包括电沉积 UO_2 靶件制备、靶件溶解、裂变 ^{99}Mo 的化学提取等工艺研究,以期建立其工艺流程,为采用 LEU UO_2 靶件生产医用 ^{99}Mo 打下研究基础。

1 实验设备与材料

1.1 实验设备

双路跟踪稳压稳流电源:DH1718E-4,北京大华无线电仪器厂产品;指针精密电流表:C64型,电表仪器厂产品;分光光度计:UV-2450,岛津国际贸易(上海)有限公司;电子天平:Sartorius BS100S,北京赛多利斯天平有限公司;放射性活度计:CRC-15R,美国 Capintec 公司产品;自动伽玛计数器:2470型,芬兰 Perkin Elmer 公司;高纯锗 γ 谱仪:Cryo-cycle, Canberra 公司;Mili-Q 超纯水系统:Advantage 10,美国 Millipore 公司。

1.2 实验材料

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:化学纯,SPI-Chem 公司产品; $\text{Na}_2^{99}\text{MoO}_4$ 溶液: ^{99}Mo 放射性核纯度 $>99\%$,原子高科股份有限公司; Na^{131}I 溶液: ^{131}I 放射性核纯度 $>99\%$,原子高科股份有限公司; α -安息香肟(α -BO):纯度 $>98.0\%$,日本东京化成工业株式会社; Na_2MoO_4 :分析纯,纯度 $>99\%$,北京百灵威科技有限公司; $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 RuCl_3 、 CsNO_3 :分析纯,国药集团化学试剂有限公司; HNO_3 、 HCl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 等:分析纯,国药集团化学试剂北京有限公司。实验用水均为去离子水或 Milli-Q 水;可调式移液器:5~20 μL 、100~1 000 μL 、500~5 000 μL , Brand 公司。使用前,所有玻璃器皿均用 1 mol/L 盐酸浸泡 12 h 以上,并用去离子水冲洗。

2 实验方法

2.1 电沉积 UO_2 靶件制备

采用不锈钢管作为基材,将 UO_2 电沉积在

不锈钢管内壁。电沉积之前,制靶用不锈钢管分别用无水乙醇和丙酮浸泡除去油污后,用 25% 硫酸溶液浸泡 20 min,蒸馏水洗净,晾干。

电沉积铀采用 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 水溶液体系电镀,将硝酸铀酰固体称重溶解,加入一定量的草酸铵溶液,使用稀硝酸或稀氨水调节电沉积液 pH,搅拌均匀即得到电沉积液。考察电沉积液 pH、阴极电流密度、温度以及硝酸铀酰浓度对电镀 UO_2 层的影响,通过实验最终确定电沉积铀的最佳工艺条件。不锈钢管内壁上 U 沉积量采用分光光度法测定。

电沉积完毕后,为了便于焊接,将不锈钢管两端于稀硝酸溶液中浸泡数分钟,以除去两端的 UO_2 镀层。按图 1 所示,将靶件各部件装配,将不锈钢管两端焊封,用氦气质谱检漏仪检漏。

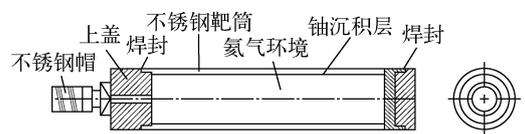


图 1 LEU UO_2 靶件结构示意图

Fig. 1 Structure scheme of LEU UO_2 target

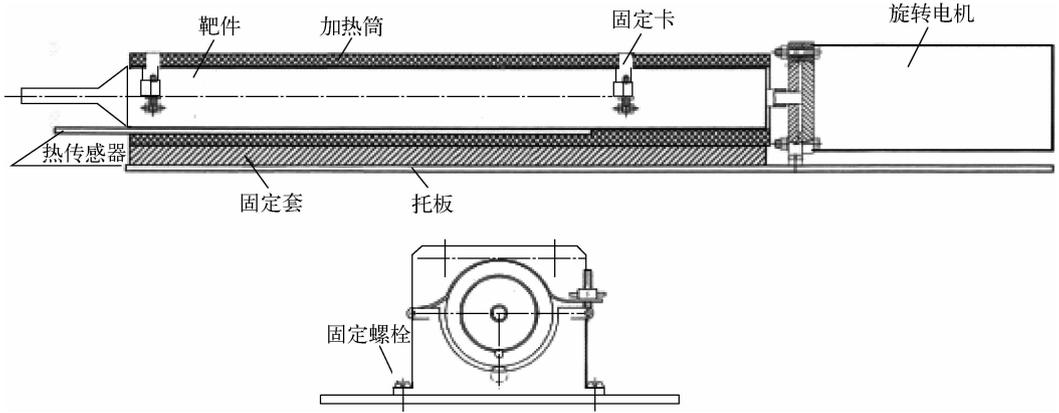
2.2 UO_2 靶件溶解

设计了 UO_2 靶件的溶解装置,示意图示于图 2。采用卧式溶靶器,将靶筒水平置于溶靶器中,靶筒外壁有加热套,加热套内有热传感器,可设定合适的温度进行溶靶。靶筒横置有利于减少溶靶液体积,为了使溶靶液均匀的溶解靶物质,靶筒底部连接旋转电机,可旋转靶筒,使得溶靶液与整个靶筒均匀接触。

2.3 裂变产物中 ^{99}Mo 的化学提取工艺研究

2.3.1 α -BO 沉淀法分离 ^{99}Mo

向 200 mL 电沉积 UO_2 靶件溶解液(含 U 4.94 g)(溶解介质为 6 mol/L HNO_3 溶液)中,加入 18.31 mg Mo(以 ^{99}Mo 为示踪剂)、3.95 mg I(以 ^{131}I 为示踪剂)、11.03 mg Sr、27.18 mg Zr、13.51 mg Ru 等(基于中国先进研究堆 CARR 生产千居里级裂变 ^{99}Mo 所用的 U 质量、产生的 ^{99}Mo 质量以及其他主要裂变产物生成量的质量比),用 NaOH 溶液调节 pH,配制成待分离

图2 LEU UO₂ 靶件溶解装置示意图Fig. 2 Structure scheme of dissolver for LEU UO₂ target

的模拟液。往模拟溶液中缓慢加入一定体积1% α -BO的0.4 mol/L NaOH溶液,室温下反应10 min,生成白色沉淀⁹⁹MoO₂(α -BO)₂,过滤,用稀酸与去离子水充分洗涤沉淀,用0.4 mol/L NaOH溶液将沉淀再溶解,过滤,收集滤液并定容后取样,采用高纯锗 γ 谱仪测量⁹⁹Mo放射性计数并计算⁹⁹Mo回收率。

⁹⁹Mo回收率的计算公式如下:

$$R = \frac{C_{\text{dis}}}{C_{\text{ini}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, R 为⁹⁹Mo的回收率; C_{dis} 为沉淀再溶解液中⁹⁹Mo放射性计数; C_{ini} 为溶靶液⁹⁹Mo放射性计数。

2.3.2 AG1- \times 8 阴离子交换法纯化⁹⁹Mo

取规格为15 mm \times 200 mm,在下端具聚四氟乙烯阀门的玻璃色层柱(柱内下端固定有玻璃砂芯),注入预处理过的AG1- \times 8树脂,使之距柱子顶端约2 cm,然后用玻璃毛及玻璃珠压住,用1 mol/L NH₄OH溶液预平衡色层柱。

将沉淀⁹⁹MoO₂(α -BO)₂再溶解液,加载到AG1- \times 8色层柱上,分别用200 mL 1 mol/L NH₄OH溶液、200 mL去离子水洗柱后,用250 mL 1 mol/L(NH₄)₂SO₄溶液将⁹⁹Mo解吸,控制流速为5 mL/min,收集解吸液,5 mL溶液为一个样品,采用高纯锗 γ 谱仪测定⁹⁹Mo放射性计数,以⁹⁹Mo计数为纵坐标,淋洗体积(mL)为横坐标,作⁹⁹Mo的解吸曲线。

⁹⁹Mo回收率的计算公式:

$$R = \frac{C_{\text{ag}}}{C_{\text{dis}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中, R 为⁹⁹Mo回收率; C_{ag} 为阴离子交换色层柱纯化后溶液中⁹⁹Mo放射性计数; C_{dis} 为沉淀再溶解液中⁹⁹Mo放射性总计数。

2.3.3 活性炭色层法纯化⁹⁹Mo

取规格为15 mm \times 200 mm,在下端具聚四氟乙烯阀门的玻璃色层柱(柱内下端固定有玻璃砂芯),注入预处理后的活性炭使之距柱子顶端约2 cm,然后用玻璃毛及玻璃珠压住,用pH=2.5的HNO₃溶液预平衡色层柱。

将阴离子交换树脂纯化后的料液,用浓HNO₃调pH至2.5左右,将调酸后的⁹⁹Mo料液加载到活性炭色层柱上,分别用100 mL pH=2.5的HNO₃溶液、100 mL 3%溴水洗染色谱柱后,用150 mL 0.2 mol/L NaOH溶液解吸⁹⁹Mo,控制流速为5 mL/min,收集解吸液,5 mL溶液为一个样品,采用高纯锗 γ 谱仪测定⁹⁹Mo放射性计数,以⁹⁹Mo计数为纵坐标,淋洗体积为横坐标,作⁹⁹Mo的解吸曲线。

⁹⁹Mo回收率的计算公式如下:

$$R = \frac{C_{\text{ac}}}{C_{\text{ag}}} \times 100\% \quad (3)$$

式中, R 为⁹⁹Mo回收率; C_{ac} 为活性炭色层柱纯化后溶液中⁹⁹Mo放射性计数; C_{ag} 为(NH₄)₂SO₄解吸液中⁹⁹Mo放射性总计数。

3 结果与讨论

3.1 电沉积UO₂靶件制备

通过大量条件实验后,确定了UO₂电镀的

优化条件:在 $\text{pH}=7$ 、电流 $0.5\sim 2\text{ mA/cm}^2$ 、温度 $75\sim 90\text{ }^\circ\text{C}$ 、镀液中 U 浓度 5 g/L 条件下,经过约 210 h 电沉积,不锈钢管内壁上 UO_2 沉积层质量达到 42 mg/cm^2 ,一根不锈钢管内壁镀层 UO_2 含量 16.0 g (如靶材为富集度 19.75% 的 LEU,则 ^{235}U 含量为 2.78 g)。

对镀层进行扫描电子显微镜-能谱仪 (SEM-EDS) 检测(图 3 与图 4),图 3 显示, UO_2 镀层较细致,分布均匀,与基材结合较牢固。图 4 检测结果显示沉积层化学成分为 UO_2 ,无其他杂质。

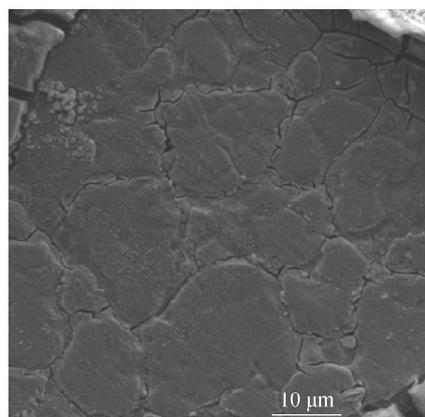


图 3 UO_2 镀层表面 SEM 检测图谱

Fig. 3 SEM image of UO_2 deposit surface

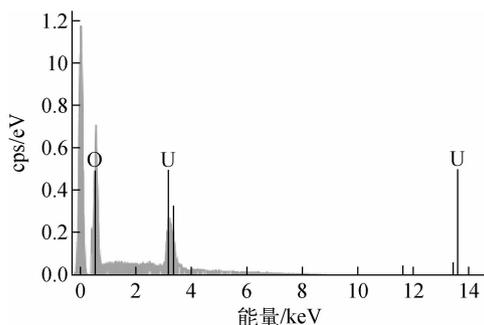


图 4 UO_2 电沉积层表面 EDS 检测结果

Fig. 4 EDS analysis of UO_2 deposit composition

3.2 UO_2 靶件溶解

将制备成功的模拟靶件进行溶靶实验,靶件中 UO_2 质量为 15.0 g ,加入 150 mL 6 mol/L HNO_3 溶液,在 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 30 min 后,不锈钢管内壁 UO_2 镀层完全溶解,内壁光滑(图 5)。溶解液为澄清透明黄色溶液。采用分光光度法

测定溶靶液中 U 浓度,靶件溶解工艺中 U 回收率为 91.6% 。还有很小部分 U 因溶液在容器壁上残留以及溶液转移等因素导致损失。



图 5 UO_2 镀层溶解前后的对比照片

Fig. 5 Comparison of images of the inner wall of stainless steel before and after UO_2 dissolution

3.3 裂变 ^{99}Mo 的提取工艺

3.3.1 α -BO 沉淀法分离 ^{99}Mo

α -BO 沉淀法分离 ^{99}Mo 工艺流程包括 α -BO 沉淀 ^{99}Mo 、 $^{99}\text{MoO}_2$ (α -BO) $_2$ 的过滤与洗涤、 $^{99}\text{MoO}_2$ (α -BO) $_2$ 再溶解以及 ^{99}Mo 的回收。此工艺流程中 ^{99}Mo 的回收率($90.6\pm 3.3\%$)($n=6$)。

在 α -BO 沉淀法提取 ^{99}Mo 工艺中,待沉淀 $^{99}\text{MoO}_2$ (α -BO) $_2$ 再溶解后,取样测定杂质的含量或放射性计数(其中 ^{131}I 采用 γ 计数器测定,待 ^{131}I 充分衰变后, ^{90}Sr 、 ^{95}Zr 、 ^{103}Ru 、 ^{238}U (代表 α 核素)含量采用 ICP-MS 方法测定)并计算去除率。各种主要裂变杂质的去除情况列于表 1。从表 1 可看出, α -BO 沉淀法提取 ^{99}Mo ,主要裂变杂质 ^{131}I 、 ^{95}Zr 、 ^{103}Ru 、 ^{238}U (代表 α 核素)等的去除率均大于 99% ,可实现目标核素 ^{99}Mo 与其他杂质的初步分离,对保证产品 ^{99}Mo 的化学纯度起到关键的作用。

由研究结果可看出, α -BO 沉淀法提取 ^{99}Mo 工艺流程为医用裂变 ^{99}Mo 分离纯化的关键步骤,可以去除大部分裂变杂质元素,同时 ^{99}Mo 的回收率大于 90% ,保证了目标核素的有效提取。

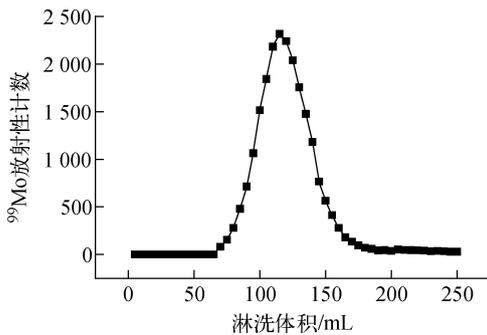
3.3.2 阴离子交换法纯化裂变 ^{99}Mo

将收集到的沉淀 $^{99}\text{MoO}_2$ (α -BO) $_2$ 再溶解液加载到预处理过的 AG1- $\times 8$ 阴离子交换色层柱上,分别经 NH_4OH 溶液、去离子水洗涤后,用 1 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液将 ^{99}Mo 解吸,收集解吸液, 5 mL 溶液为一个样品,采用高纯锗 γ 谱仪测定 ^{99}Mo 放射性计数,以 ^{99}Mo 放射性

表 1 裂变 ^{99}Mo 提取工艺过程中各种杂质的去除情况Table 1 Removal of the impurities in the separation process of fission ^{99}Mo

参数	杂质核素				
	^{131}I	^{90}Sr	^{95}Zr	^{103}Ru	^{238}U
测量方法	γ 计数器	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS
投料量	1.83×10^8	11.03 mg	27.18 mg	13.51 mg	4.94 g
$\alpha\text{-BO}$ 沉淀法后含量	707 750	0.42 mg	0.25 mg	0.12 mg	2.75 mg
$\alpha\text{-BO}$ 沉淀法后去除率	99.61%	96.19%	99.08%	99.11%	99.94%
AG1- \times 8 柱纯化后含量	361	0.047 μg	9.22 μg	2.28 μg	0.079 μg
AG1- \times 8 柱纯化后去除率	>99.99%	>99.99%	99.97%	99.98%	>99.99%
活性炭柱纯化后含量	99	0.024 μg	1.74 μg	0.31 μg	0.013 μg
总去除率	>99.99%	>99.99%	>99.99%	>99.99%	>99.99%

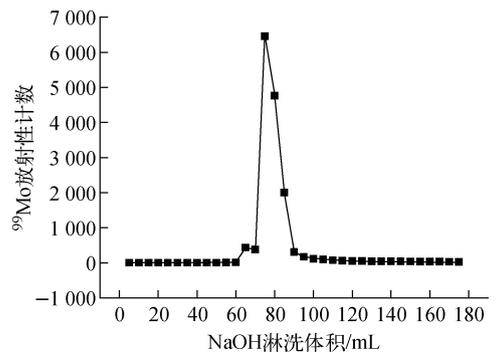
计数为纵坐标,淋洗体积为横坐标,作 ^{99}Mo 的解吸曲线(图 6)。用 1 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 解吸 ^{99}Mo 呈现以下特点: ^{99}Mo 组分主要集中在第 85~150 mL 解吸液中,淋洗峰窄,无拖尾现象; ^{99}Mo 解析率高,为 $(91.3 \pm 1.7)\%$ ($n=6$)。

图 6 ^{99}Mo 在 AG1- \times 8 交换色层柱上的解吸曲线(1 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液)Fig. 6 Elution profile of ^{99}Mo fraction with 1 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ on AG1- \times 8 column

沉淀 $\text{MoO}_2[\alpha\text{-BO}]_2$ 再溶解液经 AG1- \times 8 色层柱纯化后,收集解吸液,取样测定杂质的含量或放射性计数(其中 ^{131}I 采用 γ 计数器测定,待 ^{131}I 充分衰变后, ^{90}Sr 、 ^{95}Zr 、 ^{103}Ru 、 ^{238}U (代表 α 核素)采用 ICP-MS 方法测定,)并计算去除率。各杂质的去除情况列于表 1。由表 1 可知,经 AG1- \times 8 色层法纯化后, ^{99}Mo 溶液中各种主要杂质 ^{90}Sr 、 ^{95}Zr 、 ^{103}Ru 、 ^{238}U (代表 α 核素)与 ^{131}I 的去除率均大于 99.9%。

3.3.3 活性炭色层法纯化裂变 ^{99}Mo

将 AG1- \times 8 树脂纯化后含 ^{99}Mo 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 解吸液,用浓 HNO_3 调 pH 至 2.5 左右,将调酸后的 ^{99}Mo 料液加载到活性炭色层柱上,经酸洗、水洗与 3% 溴水洗涤后,用 0.2 mol/L NaOH 溶液将 ^{99}Mo 解吸,收集解吸液,5 mL 溶液为一个样品,采用高纯锗 γ 谱仪测定 ^{99}Mo 放射性计数,以 ^{99}Mo 放射性计数为纵坐标,淋洗体积为横坐标,作 ^{99}Mo 的解吸曲线。 ^{99}Mo 解吸曲线示于图 7。

图 7 ^{99}Mo 在活性炭色层柱上的解吸曲线(0.2 mol/L NaOH 溶液)Fig. 7 Elution profile of ^{99}Mo fraction with 0.2 mol/L NaOH on activated charcoal column

由图 7 结果可知,用 0.2 mol/L NaOH 溶液从活性炭色层柱解吸 ^{99}Mo , ^{99}Mo 组分主要集中在第 60~90 mL 解吸液中, ^{99}Mo 回收率为 $(87.0 \pm 2.1)\%$ ($n=6$), ^{99}Mo 在活性炭柱上有一定的保留。

经活性炭色层柱纯化后的⁹⁹Mo溶液,取样测定杂质的含量或放射性计数(其中¹³¹I采用 γ 计数器测定,待¹³¹I充分衰变后,⁹⁰Sr、⁹⁵Zr、¹⁰³Ru、²³⁸U(代表 α 核素)含量采用ICP-MS方法测定)并计算去除率。各杂质的去除情况列于表1。由表1可知,主要杂质¹³¹I、⁹⁰Sr、⁹⁵Zr、¹⁰³Ru、²³⁸U(代替 α 杂质)的去除率均大于99.99%,表明研究工作中建立的裂变⁹⁹Mo提取工艺流程对各种主要杂质具有很好的去污效果。

3.4 ⁹⁹Mo溶液中杂质含量的分析

对医用⁹⁹Mo产品,主要考虑¹³¹I、¹⁰³Ru、^{89/90}Sr、 α 核素等杂质含量,《欧洲药典》(9.0版本)规定:¹³¹I、¹⁰³Ru、⁹⁰Sr、 α 核素等的放射性活度相对总放射性活度分别不得大于 $5 \times 10^{-3} \%$ 、 $5 \times 10^{-3} \%$ 、 $6 \times 10^{-5} \%$ 、 $1 \times 10^{-7} \%$ 。

经活性炭色层柱纯化后的⁹⁹Mo溶液,取样测定杂质的含量或放射性计数(其中¹³¹I采用 γ 计数器测定,Sr、Zr、Ru、U等与Mo的含量待¹³¹I充分衰变后采用ICP-MS方法测定,计算杂质核素活度与⁹⁹Mo活度的比值,并与《欧洲药典》进行比较^[11](表2)。结果表明,¹³¹I、⁹⁵Zr、¹⁰³Ru、⁹⁰Sr、²³⁸U与⁹⁹Mo放射性活度比值分别为 $4.47 \times 10^{-6} \%$ 、 $8.67 \times 10^{-7} \%$ 、 $2.57 \times 10^{-6} \%$ 、 $7.40 \times 10^{-7} \%$ 、 $1.69 \times 10^{-14} \%$,均小于《欧洲药典》的相关规定,说明经分离纯化得到的⁹⁹Mo样品中各种裂变杂质含量符合规定,满足医用要求。

表2 纯化后⁹⁹Mo样品中杂质活度/⁹⁹Mo活度与《欧洲药典》要求比较

Table 2 Ratios of the radioactivity of impurities to that of ⁹⁹Mo in ⁹⁹Mo solution

核素	杂质活度/ ⁹⁹ Mo活度	
	纯化后 ⁹⁹ Mo样品	《欧洲药典》要求
⁹⁰ Sr	$7.40 \times 10^{-7} \%$	$\leq 6 \times 10^{-5} \%$
⁹⁵ Zr	$8.67 \times 10^{-7} \%$	— ¹⁾
¹⁰³ Ru	$2.57 \times 10^{-6} \%$	$\leq 5 \times 10^{-3} \%$
¹³¹ I	$4.47 \times 10^{-6} \%$	$\leq 5 \times 10^{-3} \%$
²³⁸ U	$1.69 \times 10^{-14} \%$	$\leq 1 \times 10^{-7} \%$

注:1) 表示《欧洲药典》中没有相关要求。

裂变产物中含有100多种放射性核素,成分复杂,因而从裂变产物中提取医用⁹⁹Mo是一

个非常复杂的工艺过程。进行医用⁹⁹Mo生产工艺设计时既要考虑杂质元素的去污效果,又要考虑⁹⁹Mo回收率,以满足工艺的商用价值。本研究工作选用浓硝酸溶解电镀UO₂靶件,溶解充分,U回收率达91.6%;然后采用 α -BO沉淀法实现目标核素⁹⁹Mo与基体U及各种裂变杂质的分离,此工艺中各种杂质的去除率均大于99%,⁹⁹Mo回收率大于90%;对于⁹⁹Mo的纯化,采用AG1- \times 8阴离子交换色层法与活性炭色层法联用,在有效地除去各种杂质的同时,提高⁹⁹Mo的回收率。得到的⁹⁹Mo溶液中各种主要杂质含量满足医用要求,⁹⁹Mo总回收率大于65%。

4 结论

研究工作建立了基于电镀LEU UO₂靶件生产医用裂变⁹⁹Mo的工艺流程,包括电镀UO₂靶件制备、UO₂靶件溶解、裂变产物中⁹⁹Mo提取、⁹⁹Mo溶液的质量分析等工艺。采用已建立的工艺流程从模拟靶件溶解液提取⁹⁹Mo,⁹⁹Mo总回收率大于65%;纯化后得到的⁹⁹Mo溶液中,¹³¹I、⁹⁰Sr、⁹⁵Zr、¹⁰³Ru、²³⁸U(代表 α 核素)等杂质的放射性活度与⁹⁹Mo活度的比值均符合《欧洲药典》相关规定,满足医用要求。研究工作突破了电镀LEU UO₂靶件制备与⁹⁹Mo放射分离等关键技术,为我国实现裂变⁹⁹Mo的自主化生产奠定了基础。

参考文献:

- [1] OECD-NEA (2017). The supply of medical radioisotopes; 2017 medical isotope supply review: ⁹⁹Mo/^{99m}Tc market demand and production capacity projection 2017-2022 [EB/OL]. [2018-03-09]. www.oecd-nea.org.
- [2] Arino H, Kramer H, McGovern J, et al. Production of high purity fission product ⁹⁹Mo; US, US 3 799 883A[P]. 1974.
- [3] Walt T, Coetzee P. The isolation of ⁹⁹Mo from fission material for use in the ⁹⁹Mo/^{99m}Tc generator for medical use[J]. Radiochimica Acta, 2004, 92(04): 251-257.
- [4] McDonald M J, Carson S D, Naranjo G E, et al. Challenges of extracting and purifying fission-produced molybdenum-99[J]. Industrial Engi-

- neering Chemistry Research, 2000, 39, 3 146-3 150.
- [5] Dadachova K, Riviere K, Anderson P. Improved processes of ^{99}Mo production[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1999, 240 (03): 935-938.
- [6] Hwang D, Choung W, Kim Y, et al. Separation of ^{99}Mo from a simulated fission product solution by precipitation with α -benzoin oxime[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2002, 254(02): 255-262.
- [7] 王清贵, 梁积新, 吴宇轩, 等. α -安息香肟沉淀法分离低浓铀裂变产物中的钼[J]. 同位素, 2016, 29(3): 216-222.
- Wang Qinggui, Liang Jixin, Wu Yuxuan, et al. Separation of fission molybdenum from low enriched uranium products by precipitation with α -Benzoin Oxime[J]. Journal of Isotopes, 2016, 29(3): 216-222(in Chinese).
- [8] Bernhard G. Separation of radionuclides from a fission product solution by ion exchange on alumina[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1994, 177(02): 321-325.
- [9] Lee S K, Beyer G J, Lee J S. Development of industrial-scale fission ^{99}Mo production process using low enriched uranium target[J]. Nuclear Engineering and Technology, 2016, 48: 613-623.
- [10] IAEA-TECDOC-515. Fission molybdenum for medical use[R]. Vienna :IAEA, 1989.
- [11] The European Directorate for the Quality of Medicines & Healthcare Strasbourg. Sodium molybdate (^{99}Mo) solution (fission), European Pharmacopoeia-8th edition[R]. France: EDQM, 2013: 1 088-1 089.