

# 医用同位素<sup>99</sup>Mo 吸附分离研究进展

陈 捷<sup>1</sup>, 傅梦韬<sup>1</sup>, 姚运友<sup>1</sup>, 马 琳<sup>2</sup>, 黄 晨<sup>1</sup>, 马红娟<sup>1</sup>

(1. 上海大学 环境与化学工程学院 射线应用研究所, 上海 200444;

2. 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800)

**摘要:** 医用同位素<sup>99</sup>Mo 是一种广泛应用于核医学领域的重要核素。由于常规的高浓缩铀裂变生产<sup>99</sup>Mo 的过程中存在安全隐患, 人们已经开始寻找其他可靠的<sup>99</sup>Mo 生产途径。在分离<sup>99</sup>Mo 和<sup>99m</sup>Tc 的方法中柱层析法具有很大优势, 其中的关键是层析柱的材料, 材料对<sup>99</sup>Mo 吸附能力关系到未来新一代<sup>99</sup>Mo-<sup>99m</sup>Tc 发生器的制备。本研究对医用同位素<sup>99</sup>Mo 的吸附分离进行综述, 介绍<sup>99</sup>Mo 生产方式, <sup>99</sup>Mo 和<sup>99m</sup>Tc 分离方法, 以及目前对 Mo 具有一定吸附效果的吸附材料, 为未来利用低比活度<sup>99</sup>Mo 吸附制备<sup>99</sup>Mo-<sup>99m</sup>Tc 发生器提供参考。

**关键词:** 医用同位素; 吸附; 分离; <sup>99</sup>Mo

中图分类号: TL92+1

文献标志码: A

文章编号: 1000-7512(2024)02-0173-12

doi: 10.7538/tws.2023.youxian.040

## Research Progress in Adsorption and Separation of Medical Isotope <sup>99</sup>Mo

CHEN Jie<sup>1</sup>, FU Mengtao<sup>1</sup>, YAO Yunyou<sup>1</sup>, MA Lin<sup>2</sup>, HUANG Chen<sup>1</sup>, MA Hongjuan<sup>1</sup>

(1. Shanghai University, School of Environmental and Chemical Engineering,

Shanghai Institute of Radiological Application, Shanghai 200444, China;

2. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

**Abstract:** <sup>99</sup>Mo is an important nuclide widely used in nuclear medicine. However, due to the safety risks in the conventional process of producing <sup>99</sup>Mo by fission of highly enriched uranium, reliable <sup>99</sup>Mo production methods were developed. Column chromatography has great advantages in separation of <sup>99</sup>Mo and <sup>99m</sup>Tc, and the key is the material of the column, whose adsorption capacity for <sup>99</sup>Mo is related to the preparation of a new generation of molybdenum technetium generator in the future. In this paper, the adsorption and separation of medical isotope <sup>99</sup>Mo were reviewed, the production method of <sup>99</sup>Mo, the separation method of <sup>99</sup>Mo and <sup>99m</sup>Tc were introduced, and the adsorption materials with certain adsorption effect on Mo were introduced, which provided a reference for the future preparation of <sup>99</sup>Mo-<sup>99m</sup>Tc generator by adsorption of <sup>99</sup>Mo with low specific activity.

**Key words:** medical isotope; adsorption; separation; <sup>99</sup>Mo

收稿日期: 2023-06-01; 修回日期: 2023-08-30

基金项目: 国家自然科学基金(光热诱导海水提铀材料及器件研究, 12275170)

通信作者: 马红娟

随着现代医学和核医学的快速发展,医用同位素在疾病诊疗中的作用日益凸显。其中 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 是SPECT最常用于医学诊断的放射性同位素,可提供有关人体功能和代谢等信息,占有医学诊断核素的80%,是核医学诊断中最重要的医用同位素之一。

$^{99}\text{Mo}$ 是制备放射性同位素 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 的母体, $^{99}\text{Mo}$ 半衰期66 h相较于 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ( $T_{1/2}=6.02\text{ h}$ )更长,可以运输到需要的地方进行 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 的生产,预计到2030年 $^{99}\text{Mo}$ 的需求量将以每年高于10%的速度增加<sup>[1-2]</sup>。值得注意的是, $^{99}\text{Mo}$ 以前主要通过世界各地使用高浓缩 $^{235}\text{U}$ (high enriched uranium, HEU,  $^{235}\text{U}$ 富集因子 $>90\%$ ) 在反应堆中发生核裂变反应进行生产,而目前供应的 $^{99}\text{Mo}$ 正逐渐转变为由低浓缩 $^{235}\text{U}$ (low enriched uranium, LEU,  $^{235}\text{U}$ 富集因子 $<20\%$ )生产。然而, $^{99}\text{Mo}$ 生产堆在过去的十几年里,由于停堆检修、突然关闭或者退役等问题,将无法确保未来 $^{99}\text{Mo}$ 的稳定供应<sup>[3-5]</sup>。所以人们也探索了 $^{99}\text{Mo}$ 的替代生产路线,如 $^{98}\text{Mo}$ 的 $(\text{n}, \gamma)$ 反应和 $^{100}\text{Mo}$ 的 $(\gamma, \text{n})$ 反应来生产 $^{99}\text{Mo}$ <sup>[6]</sup>。

核反应 $^{98}\text{Mo}(\text{n}, \gamma)^{99}\text{Mo}$ 因热中子俘获截面仅为 $0.13 \times 10^{-28}\text{ m}^2$ ,导致有大量 $^{98}\text{Mo}$ 没有转化为 $^{99}\text{Mo}$ ,而加速器辐照生产 $^{99}\text{Mo}$ 时,靶件中 $^{100}\text{Mo}$ 的利用率仅为十万分之一到百万分之一,所以导致通过 $^{98}\text{Mo}(\text{n}, \gamma)^{99}\text{Mo}$ 和 $^{100}\text{Mo}(\gamma, \text{n})^{99}\text{Mo}$ 两种核反应产生的 $^{99}\text{Mo}$ 比活度低,通常在 $0.35 \sim 15\text{ Ci/g}$ ,比裂变生产的 $^{99}\text{Mo}$ 比活度( $10\,000\text{ Ci/g}$ 以上)低几个数量级,而临床医用 $^{99}\text{Mo}$ - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 发生器则

需几十至几百 $\text{Ci/g}$ 不等。所以利用低比活度 $^{99}\text{Mo}$ 来获得足量的 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ,则需要使用对 $^{99}\text{Mo}$ 离子具有高吸附能力的层析柱材料来制备 $^{99}\text{Mo}$ - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 发生器<sup>[7-8]</sup>。但适用于裂变法的 $^{99}\text{Mo}$ - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 发生器的氧化铝材料(吸附容量 $2 \sim 20\text{ mg/g}$ )不适合制备低比活度 $^{99}\text{Mo}$ - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 发生器,因为极低的 $^{99}\text{Mo}$ 吸附容量会导致发生器无法产生足够放射性浓度的 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ,要想达到使用需求,则层析柱的尺寸会非常大,导致成本成倍上升<sup>[9-10]</sup>。因此,迫切需要研究对 $^{99}\text{Mo}$ 具有高吸附能力的材料,以提高低比活度 $^{99}\text{Mo}$ 的利用率。本研究归纳了 $^{99}\text{Mo}$ 的生产方式, $^{99}\text{Mo}$ - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 分离的研究进展,并对现有吸附 $\text{Mo}$ 的材料进行讨论、总结,为未来开发对 $^{99}\text{Mo}$ 具有更高吸附能力的吸附材料提供参考依据。

## 1 钼生产

通过反应堆生产 $^{99}\text{Mo}$ 主要有两种方式(图1),一是由反应堆生产,即反应堆产生的中子轰击HEU靶材,通过 $^{235}\text{U}(\text{n}, \text{f})^{99}\text{Mo}$ 核反应生成 $^{99}\text{Mo}$ ,再通过化学或物理方法从裂变产物中提取 $^{99}\text{Mo}$ 。使用该方法得到的 $^{99}\text{Mo}$ 比活度高达 $10\,000 \sim 30\,000\text{ Ci/g}$ 。 $^{235}\text{U}$ 裂变法获得 $^{99}\text{Mo}$ 具有产额高、比活度高等优点,但也具有工艺复杂,强放废物多等缺点<sup>[11]</sup>。二是中子活化法,通过 $^{98}\text{Mo}(\text{n}, \gamma)^{99}\text{Mo}$ 核反应生成 $^{99}\text{Mo}$ ,此方法具有操作简单,强放废物比较少等优点,但所产生的 $^{99}\text{Mo}$ 活度较低,并且有大量未转化的 $^{98}\text{Mo}$ 存在<sup>[12]</sup>。

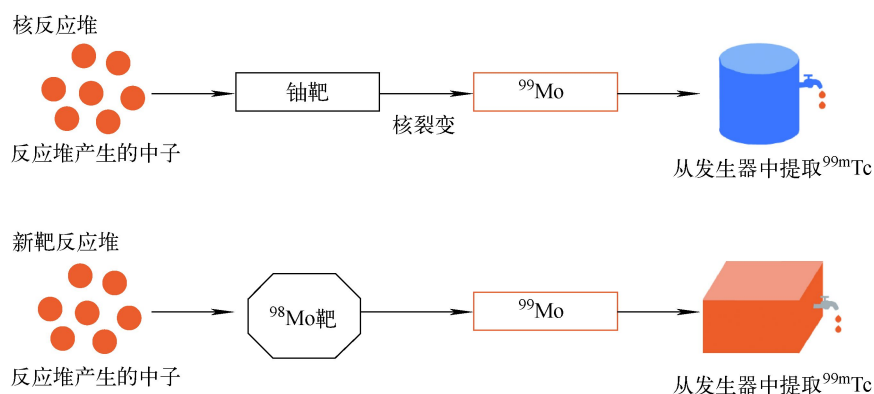


图1 反应堆生产 $^{99}\text{Mo}$ 的两种主要方式<sup>[13]</sup>

Fig.1 Two main ways of producing  $^{99}\text{Mo}$  in the reactor<sup>[13]</sup>

通过加速器生产 $^{99}\text{Mo}$ 主要有三种方式(图2)<sup>[14-15]</sup>。一是加速器产生的中子与铀靶发生

核裂变反应生产 $^{99}\text{Mo}$ 。该方法主要利用低浓缩铀靶,相较于反应堆生产更安全,避免了使

用高浓缩铀的核扩散风险<sup>[16]</sup>。但也具有造价昂贵,产生其他放射性核素难分离等缺点。二是加速器产生 $\gamma$ 射线轰击<sup>100</sup>Mo靶诱发<sup>100</sup>Mo( $\gamma, n$ )<sup>99</sup>Mo反应<sup>[17]</sup>。该方法相较于中子活化过程,可提高约30%生产率,且产生的高放废物少。但该方法的缺点是<sup>100</sup>Mo靶纯度需要达到约95%,并保证足够的光子通量。三是回旋加速器加速高能质子轰击高浓缩<sup>100</sup>Mo靶(>99%)直接生产<sup>99m</sup>Tc<sup>[18]</sup>。该方法几乎不产生放射性

废物,且回旋加速器体积小、操作方便。但建造回旋加速器的成本较高,生产的<sup>99m</sup>Tc半衰期很短,导致供应范围很小。但相较于核反应堆生产<sup>99</sup>Mo,加速器可以在需要时启动,产生的放射性废物少,且可以在医院或周边建设加速器,无需依赖远离医院的核反应堆生产,确保及时供应的同时,还减少了运输的损耗及潜在的放射性危险。<sup>99</sup>Mo的生产方法对比列于表1。

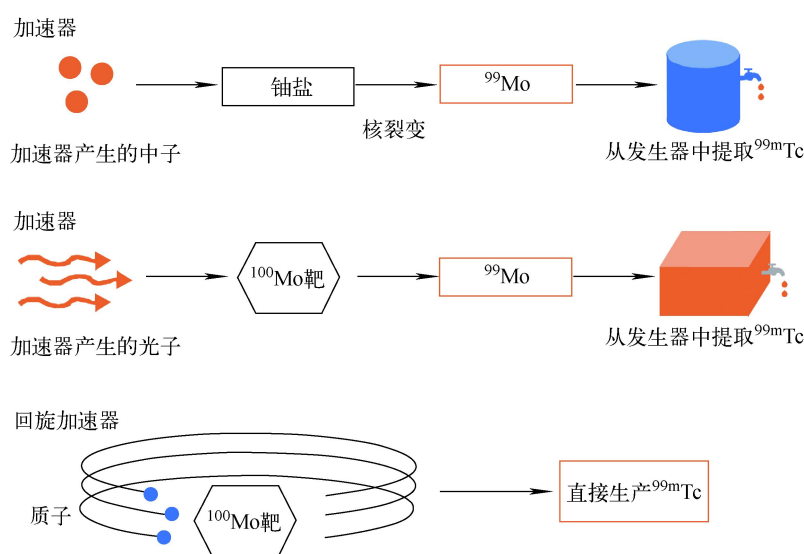


图2 加速器生产<sup>99</sup>Mo的主要的三种方式<sup>[13]</sup>

Fig.2 Three main ways of producing <sup>99</sup>Mo in the accelerator<sup>[13]</sup>

表1 <sup>99</sup>Mo的生产方法

Table 1 Production methods of <sup>99</sup>Mo

相关参数	生产方法		
	反应堆	中子活化	加速器
	裂变		
生产原理	靶材经中子轰击发生核裂变反应,生成目标核素。	靶材通过俘获中子,经过中子活化反应,转化为目标核素。	带电粒子轰击靶材,诱导其发生核反应,生成目标核素。
靶材	<sup>235</sup> U(HEU靶或者LEU靶)。	天然或经过富集的 <sup>98</sup> Mo,以MoO <sub>3</sub> 形式存在。	高浓缩钼靶 <sup>100</sup> Mo。主要用于加速器或回旋加速器产生 <sup>99</sup> Mo。
核反应	<sup>235</sup> U(n, f) <sup>99</sup> Mo	<sup>98</sup> Mo(n, $\gamma$ ) <sup>99</sup> Mo	<sup>100</sup> Mo( $\gamma, n$ ) <sup>99</sup> Mo
优点	得到的 <sup>99</sup> Mo比活度高且产额高。	高放废物少,适合小规模生产。	几乎不产生放射性废物,且加速器相对反应堆体积更小、操作方便。
缺点	工艺复杂,副产物多会产生大量的放射性废物,核素分离较为困难。	生产的 <sup>99</sup> Mo比活度低,且有大量未转化的 <sup>98</sup> Mo存在。	生产的 <sup>99</sup> Mo比活度低, <sup>100</sup> Mo靶材的成本相对较高。

## 2 钼锝分离

### 2.1 柱层析法

柱层析法是<sup>99</sup>Mo-<sup>99m</sup>Tc分离中最常用的一种分离技术<sup>[19]</sup>。柱层析法的分离原理是基于<sup>99</sup>Mo和<sup>99m</sup>Tc对不同材料吸附亲和力的差异,典

型的柱层析法是<sup>99</sup>Mo以钼酸盐的形式负载在氧化铝柱上,当<sup>99</sup>Mo的钼酸盐衰变形成高锝酸盐(<sup>99m</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>),用生理盐水通过氧化铝柱时,氯离子会与高锝酸根离子发生离子交换,从而将<sup>99m</sup>Tc从柱中洗脱下来。

虽然氧化铝作为 $^{99}\text{Mo}$ - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 发生器的层析柱材料已经得到了广泛应用,但是氧化铝吸附能力有限(吸附容量为2~20 mg/g),高比活度 $^{99}\text{Mo}$ 可被充分吸附,而低比活度 $^{99}\text{Mo}$ 吸附不足,从而导致 $^{99}\text{Mo}$ 衰变后洗脱下来的 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 放射性浓度达不到临床所需浓度,则需要很大体积的氧化铝吸附柱。因此对于低比活度 $^{99}\text{Mo}$ 制备 $^{99}\text{Mo}$ - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 发生器,必须提高吸附材料对 $^{99}\text{Mo}$ 的吸附容量。

目前,Dowex-1×8阴离子交换树脂、水性双相萃取色谱树脂(aqueous biphasic extraction chromatographic resins, ABEC)离子交换树脂和活性炭材料是较为有效的柱层析分离材料<sup>[20-22]</sup>。Dowex-1×8阴离子交换树脂需要使用有机溶剂进行淋洗,但有机溶剂容易残留在 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 的洗脱液中,不利于后续的临床使用<sup>[23-24]</sup>。而ABEC树脂可以从含大量 $^{99}\text{Mo}$ 的溶液中吸附 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ,但其三柱分离纯化流程繁琐,且材料耐辐照性能差,不利于其在医学领域中的应用<sup>[25]</sup>。柱层析法的操作相对简单,技术难度较低,分离效率高,广泛应用于 $^{99}\text{Mo}$ - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 发生器中。柱层析法未来的关键在于高吸附容量吸附材料的开发,以及 $^{99}\text{Mo}$ - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 分离的效率和纯度。

## 2.2 溶剂萃取法

传统的溶剂萃取分离是基于 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 在水相和有机溶剂之间的分配,如最常用的甲基乙基酮(MEK)<sup>[26]</sup>,以及十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)<sup>[27]</sup>、亚甲基蓝/硝基苯<sup>[27]</sup>等。但溶剂萃取法也具有萃取过程繁琐,MEK受辐照易降解,产品存在有机物污染等缺点。萃取法相较

于其他分离方法应用更加广泛,从实验室的小规模到工业级的大规模都可以应用。但在萃取过程中使用了有机溶剂,故经过萃取后需要进行非常复杂的有机物脱除步骤,从而导致操作成本较高。

## 2.3 升华法

升华法利用 $^{99}\text{Mo}$ 和 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 的氧化物的升华温度差异使二者分离。升华法分离 $^{99}\text{Mo}$ - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 已经在澳大利亚得到了实际应用<sup>[28]</sup>,但产率只有20%~25%。随后在匈牙利进行的改良使 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 的产量提高了约50%<sup>[29]</sup>。升华法可以直接对固体氧化物进行分离,无需化学处理,避免了化学试剂的使用,也可以应用中子活化法生产的低比活度 $^{99}\text{Mo}$ 的分离过程中,能得到纯度较高的 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 。但进行升华过程所需的装置体积庞大,需要高温高压的条件,得到的 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 具有高放射性,对技术人员的要求高,且分离效率较低仅有50%,所以目前还无法作为 $^{99}\text{Mo}$ 和 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 分离的主要技术。

综上所述,与过去十年相比,为了实现 $^{99}\text{Mo}$ 或 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 的可持续生产,利用非裂变法生产低比活度 $^{99}\text{Mo}$ 作为裂变法生产 $^{99}\text{Mo}$ 的替代技术之一,将是 $^{99}\text{Mo}$ - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 发生器的重要方向<sup>[22,30]</sup>。许多研究人员已经尝试开发各种 $^{99}\text{Mo}$ 和 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 的分离技术,表2中给出了对 $^{99}\text{Mo}$ 与 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 分离方法的技术比较研究,可以看出在现有的分离方法中,柱层析法仍然具有相当大的优势,所以下一代发生器还是会以柱层析法为主。故关键在于研究对低比活度 $^{99}\text{Mo}$ 具有超高负载量和选择性的吸附材料。

表2  $^{99}\text{Mo}$ - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 分离技术比较

Table 2 Various methods used to separate  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  from  $^{99}\text{Mo}$

$^{99}\text{Mo}$ - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 分离技术	分离依据	$^{99\text{m}}\text{Tc}$ 分离效率/%	原理	优点	缺点
柱层析法	离子交换	80~95	不同物质在吸附材料上的选择性吸附	操作简单	对低比活度 $^{99}\text{Mo}$ 吸附容量低
溶剂萃取法	疏水性	50~75	不同物质在水相与有机相的分配比不同	适用性广泛,可应用低比活度 $^{99}\text{Mo}$ 分离	可能存在有机物污染,成本较高
升华法	温度	30~50	不同物质间的升华温度不同	没有化学过程	需要体积庞大的装置提供高温高压条件,分离效率低

## 3 吸附材料

柱层析法分离 $^{99}\text{Mo}$ 和 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 的关键在于层析柱的吸附材料,因此提高吸附材料的吸附容量和吸附选择性至关重要。

### 3.1 无机材料

无机材料常用于水处理、污染物吸附等方面<sup>[31]</sup>。无机材料对Mo的吸附机理通常涉及到离子交换和表面络合等作用,主要有氧化铝、



氧化铁等。其中氧化铝是最常见的一种用于柱层析法分离<sup>99</sup>Mo和<sup>99m</sup>Tc的材料,归因于其具有较高的耐辐照性和对某些无机离子的亲和力,研究显示,钼酸盐在酸中会与包括Al<sup>3+</sup>在内的大量阳离子形成相当稳定的配合物,因此通常用于<sup>99</sup>Mo和<sup>99m</sup>Tc的分离<sup>[32-33]</sup>。

Takahashi<sup>[32]</sup>研究了市售氧化铝对<sup>99</sup>Mo的吸附能力。研究发现,氧化铝在400℃下加热10h,然后用沸腾的盐酸处理1h,会增加对<sup>99</sup>Mo吸附能力。说明pH对氧化铝吸附<sup>99</sup>Mo的影响很大。Denkova<sup>[34]</sup>等报导了两种具有高比表面积的介孔氧化铝材料分别为MSU-X和Al-TUD-1,可应用于<sup>99</sup>Mo-<sup>99m</sup>Tc发生器中。并将其与常见的酸活化氧化铝(AA)进行了比较,发现MSU-X和Al-TUD-1在吸附动力学和饱和吸附容量方面均优于AA。其中Al-TUD-1的最大吸附容量为112 mg/g,吸附能力是AA材料的两倍以上。此外,在洗脱实验中,可以从吸附材料中洗脱40%~50%的<sup>99m</sup>Tc,而<sup>99</sup>Mo的损失可以忽略不计,但是该材料对<sup>99m</sup>Tc的洗脱率还是较低。

作为<sup>99</sup>Mo和<sup>99m</sup>Tc发生器中的层析柱最好是采用球形的材料进行填充,可大幅提供材料与溶液的接触面积,且不会像粉末状材料容易沉积到底部造成堵塞。Indra Saptiama<sup>[35]</sup>报道了一种无模板的方法来制造介孔氧化铝纳米球,将单分散的甘油铝纳米球首先转化为甘油铝/AIOOH纳米球,然后在500~1100℃下进行煅烧。经过这种处理得到的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米球的比表面积和孔隙体积都增加了2~4倍。作为<sup>99</sup>Mo吸附材料应用于<sup>99</sup>Mo-<sup>99m</sup>Tc发生器时,经处理的介孔Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米球对比未处理的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米球和商用Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对<sup>99</sup>Mo表现出高2~10倍的吸附性能,说明介孔γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米球具有作为<sup>99</sup>Mo-<sup>99m</sup>Tc发生器吸附材料的潜力。

Yoshitaka Fujita<sup>[36]</sup>分别研究了不同晶体结构的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>材料(三水铝石、p-薄铝石和贝汞石)对Mo的吸附,分别称为G-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、p-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和B-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,并与医用氧化铝(M-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)进行比较。研究发现,Mo溶液的酸度越高,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>材料对Mo吸附能力越高。G-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、p-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和M-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的吸附容量分别为58.4、56.4、74.1、37.2 mg/g。其中比表面积最大的B-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对Mo的吸附能力略优于其他三种材料,说明Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

的吸附能力与比表面积有很大关系。除了经典的氧化铝材料,也还有其他材料对<sup>99</sup>Mo有良好的吸附性能。

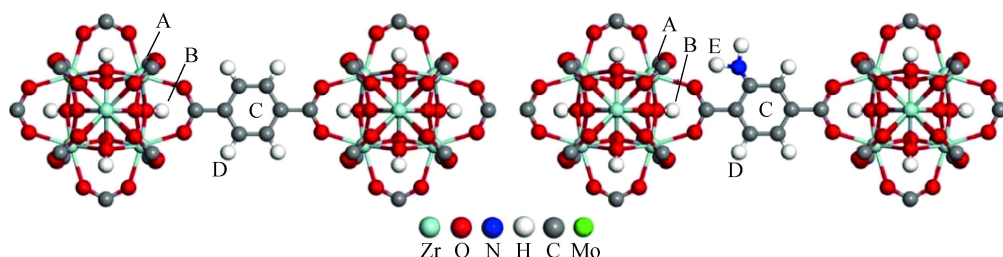
但用于吸附高浓缩铀裂变生产<sup>99</sup>Mo的普通氧化铝材料,由于其对<sup>99</sup>Mo的吸附容量较低,其吸附能力不适合制备低比活度<sup>99</sup>Mo-<sup>99m</sup>Tc发生器。因此,迫切需要研究新的吸附材料,以提高低比活度<sup>99</sup>Mo的利用率。1997年Tanase<sup>[37]</sup>报道了聚合锆化合物(PZC)对<sup>99</sup>Mo的吸附容量可以达到200 mg/g。同样,聚合氯氧钛和用硫酸根功能化的氧化铝也被尝试应用于低比活度<sup>99</sup>Mo-<sup>99m</sup>Tc发生器的层析柱材料<sup>[38]</sup>。但這些吸附材料对<sup>99</sup>Mo离子的吸附速度较慢,不适合实际应用于低比活度<sup>99</sup>Mo-<sup>99m</sup>Tc发生器的层析柱材料。同时,纳米晶金属氧化物在<sup>99</sup>Mo-<sup>99m</sup>Tc发生器的研究中也越来越受到人们的重视。Chakravarty<sup>[33]</sup>等报道,纳米晶γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对Mo具有优异的选择性,最大吸附容量为(200±5) mg/g。此外,还发现具有340 m<sup>2</sup>/g比表面积的纳米氧化锆(t-ZrO<sub>2</sub>)<sup>[39]</sup>也具有优异的Mo离子吸附能力(>250 mg/g),然而这些材料并没有用于临床。

综上所述,无机材料具有高比表面积、化学性质稳定和可重复利用性等优点,是一种非常好的Mo吸附材料,尤其Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>材料在<sup>99</sup>Mo-<sup>99m</sup>Tc发生器中已经得到了广泛应用,但吸附容量有限,且大多材料都没有应用于临床实验,故对于低比活度<sup>99</sup>Mo的吸附还需要进一步改进和优化。

## 3.2 有机材料

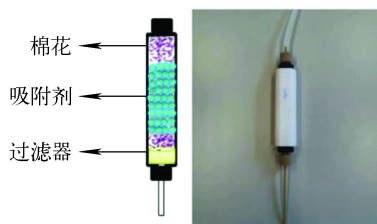
**3.2.1 MOFs材料** MOFs全称为金属有机框架,是一种具有高度有序多孔结构的晶体材料。MOFs具有高比表面积、可调节孔径的特点,因此在环境和能源领域中得到了广泛的研究和应用<sup>[40]</sup>。在Mo吸附方面,MOFs也被证明是一种有效的材料。MOFs可以通过调节其组成和结构来改变其吸附性能,从而实现对Mo的选择性吸附。

Ma等<sup>[41]</sup>研究了UiO-66及其功能化衍生物(图3)对<sup>99</sup>Mo的吸附能力。分别用对苯二甲酸、2-硝基对苯二甲酸和2-氨基对苯二甲酸为配体,根据已有报道的方法合成UiO-66及其衍生物Form-UiO-66、UiO-66-NO<sub>2</sub>、UiO-66-NH<sub>2</sub>。研究表明,UiO-66-NH<sub>2</sub>、UiO-66-NO<sub>2</sub>、Form-UiO-66和UiO-66的饱和容量分别达到142、225、293、

图3 UiO-66和UiO-66-NH<sub>2</sub> MOF结构中的吸附位点<sup>[42]</sup>Fig.3 Adsorption sites within the UiO-66 and UiO-66-NH<sub>2</sub> MOF structures<sup>[42]</sup>

334 mg/g。UiO-66及其官能化衍生物具有优异的Mo吸附性能,是UiO-66-NH<sub>2</sub>的2倍,高于大多数金属氧化物的吸附容量。

为了评价制备的Zr基MOFs在<sup>99</sup>Mo-<sup>99m</sup>Tc发生器中的应用,选择了Form-UiO-66作为<sup>99</sup>Mo-<sup>99m</sup>Tc发生器的填充柱,如图4所示,吸附<sup>99</sup>Mo后,用100 mL生理盐水冲洗柱,测定实际动态吸附量为145 mg/g。这种吸附容量是传统氧化铝吸附材料的7倍以上。

图4 特氟龙柱的原理图(左)和照片(右)<sup>[41]</sup>Fig.4 Schematic diagram (left) and a photo (right) of the Teflon column<sup>[41]</sup>

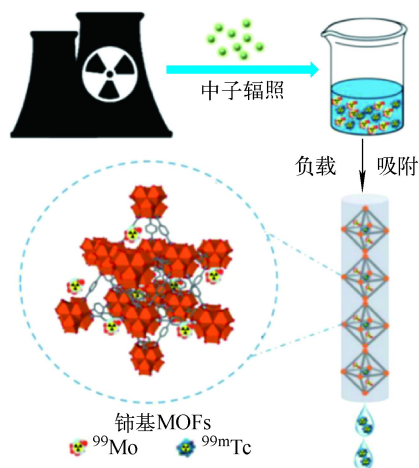
对<sup>99</sup>Mo-<sup>99m</sup>Tc发生器的洗脱性能进行为期6 d的评估,洗脱结果列于表3。可以看出,前两次<sup>99m</sup>Tc的洗脱率约为60%,随后几天<sup>99m</sup>Tc的洗脱率均>70%。各洗脱溶液中Zr的含量均低于ICP-OES的检出限(<10 ppb)。而在<sup>99m</sup>Tc洗

表3 UiO-66在<sup>99</sup>Mo-<sup>99m</sup>Tc发生器中6 d的洗脱参数<sup>[41]</sup>

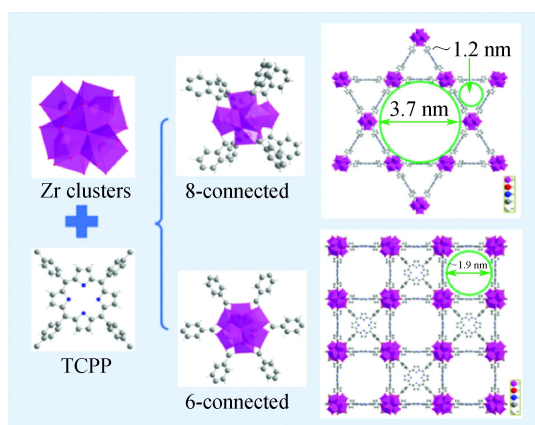
Table 3 Elution parameters of the Form-UiO-66 in <sup>99</sup> Mo- <sup>99m</sup> Tc generator over a period of 6 days <sup>[41]</sup>			
洗脱天数/d	洗脱效率/%	<sup>99</sup> Mo穿透含量/%	Zr穿透含量/ppm
1	61.4	1.1	0
2	57.6	1.2	0
3	76.2	1.2	0
4	73.1	1.3	0
5	71.2	0.9	0
6	74.7	1.3	0

脱溶液中<sup>99</sup>Mo的含量约为1.2%,高于国际药典(IP)<0.1%(即洗脱液中<sup>99</sup>Mo的含量占比不得超过<sup>99m</sup>Tc含量0.1%)的临床允许值<sup>[41]</sup>。故以Form-UiO-66作为填充柱的<sup>99</sup>Mo-<sup>99m</sup>Tc发生器的洗脱性能优化后才能应用于临床。

Chao Ma<sup>[42]</sup>等还研究了铈基金属有机骨架UiO-66(Ce)作为吸附材料在<sup>99</sup>Mo-<sup>99m</sup>Tc发生器的潜力,其吸附路线示于图5。使用1,4苯二羧酸酯与硝酸铈铵合成了UiO-66(Ce),该吸附材料在pH=3时对Mo的吸附量可达475 mg/g。以UiO-66(Ce)为吸附材料制作了动态吸附柱,并在负载<sup>99</sup>Mo后进行了洗脱实验,<sup>99m</sup>Tc的洗脱率约为(92±3)%。洗脱溶液中<sup>99</sup>Mo的含量约为0.2%~0.3%,略高于国际药典规定的要求(<0.1%)。洗脱溶液中Ce的含量可以忽略不计,说明UiO-66(Ce)作为<sup>99</sup>Mo-<sup>99m</sup>Tc发生器吸附材料具有巨大潜力。

图5 UiO-66(Ce)吸附的路线图<sup>[42]</sup>Fig.5 UiO-66(Ce) adsorption roadmap<sup>[42]</sup>

采用溶剂热法合成了两种卟啉金属有机骨架材料(PCN-222和PCN-224,图6),并探究了其作为吸附材料应用于<sup>99</sup>Mo-<sup>99m</sup>Tc发生器的可能性<sup>[43]</sup>。

图6 PCN-222和PCN-224的晶体结构<sup>[43]</sup>Fig.6 Crystal structure of PCN-222 and PCN-224<sup>[43]</sup>

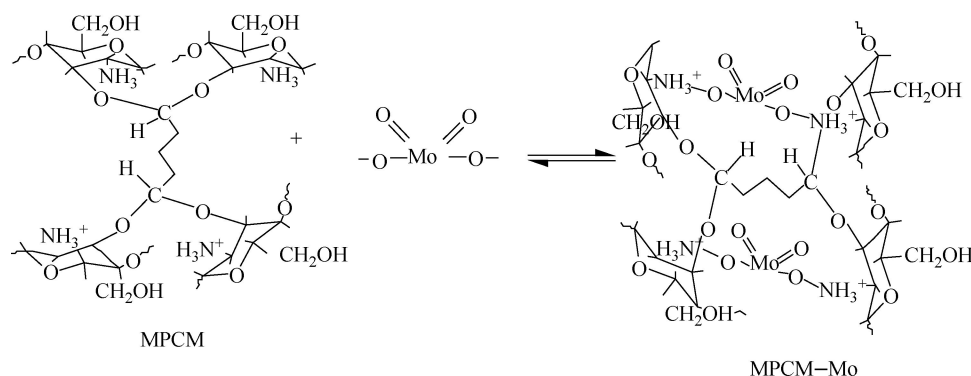
PCN-222和PCN-224对Mo的最大吸附容量分别为525 mg/g和455 mg/g。为了进一步考察PCN-222和PCN-224在<sup>99</sup>Mo-<sup>99m</sup>Tc发生器中应用的可行性,对<sup>99</sup>Mo进行了吸附,静态吸附量分别可达365 mg/g和336 mg/g。但是PCN-222和PCN-224对<sup>99m</sup>Tc洗脱率不高,分别约为30%和8%。在洗脱组分中约有2%的<sup>99</sup>Mo,高于国际药典(IP)要求的0.1%。说明卟啉金属有机框架可以作为一种潜在的Mo吸附材料,但洗脱实验还需进一步优化。

综上所述,MOFs相较于其他材料对<sup>99</sup>Mo具有很高的吸附容量,是一种潜在的<sup>99</sup>Mo-<sup>99m</sup>Tc

发生器层析柱材料,但对<sup>99m</sup>Tc的洗脱效率不高,且洗脱溶液中<sup>99</sup>Mo没有达到国际药典所要求的水平,还需进行进一步的深入研究和优化。

**3.2.2 树脂吸附材料** 在Mo的分离和纯化方面,因其具有吸附容量大、重复使用性好、环境友好等特点,得到了广泛应用<sup>[44]</sup>。

龚礼胜<sup>[45]</sup>等研究了一种D301R型阴离子交换树脂,在苯乙烯—二乙烯苯共聚体上引入弱碱基团的具有大孔结构的弱碱性阴离子交换树脂,用于回收工业废液中的钼。研究表明,D301R型阴离子交换树脂在pH=2.5时对钼的吸附效果最好,饱和吸附量可达1 020 mg/g,使用NaOH溶液洗脱时洗脱率也可达91.3%,但其应用于吸附<sup>99</sup>Mo还需进一步探究。Hasan<sup>[46]</sup>报道了一种通过壳聚糖与戊二醛交联制备的微孔复合材料(MPCM)树脂的方法,可用于替代<sup>99</sup>Mo-<sup>99m</sup>Tc发生器中传统的氧化铝吸附材料。MPCM树脂是一种多孔材料,具有耐辐射、耐高温等优异性能,并且树脂不会发生物理降解。当<sup>99</sup>Mo被吸附到树脂上,经衰变产生的高锝酸盐<sup>99m</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>与树脂表面结合不紧密,可以通过生理盐水冲洗去除<sup>[47]</sup>。图7为MPCM树脂吸附<sup>99</sup>Mo的可能反应机理,即在较低的pH下,MPCM的胺基形成NH<sub>3</sub><sup>+</sup>,导致NH<sub>3</sub><sup>+</sup>与钼阴离子之间的静电吸引力增加,从而将<sup>99</sup>Mo吸附在材料上。

图7 MPCM树脂吸附钼的可能反应机理<sup>[46]</sup>Fig.7 Reactions mechanism for the adsorption of Mo(VI) onto composite resin from aqueous solution<sup>[46]</sup>

Chattopadhyay<sup>[48]</sup>重复了Hasan的工作(图8),使用戊二醛交联壳聚糖得到了CCM材料,对<sup>99</sup>Mo吸附容量约为500~600 mg/g,生理盐水洗脱液中的Al和Mo含量均小于10 μg/mL,<sup>99m</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>的放射性核素纯度大于99.99%,满足各药典<sup>99m</sup>Tc注射液的要求。表明壳聚糖基树脂可以

应用于<sup>99</sup>Mo-<sup>99m</sup>Tc发生器的层析柱材料。

有机材料可以通过改变其结构或功能基团,实现对<sup>99</sup>Mo的高选择性吸附,吸附容量相较于无机材料明显增大,约在几百甚至几千的量级。缺点是制备及吸附过程相较于无机材料更加复杂,容易受很多条件的影响,包括pH、温



度、离子浓度等,目前聚合物材料在 Mo 的分离中应用比较少,在后续放射性实验中还需进一步探索和研究。

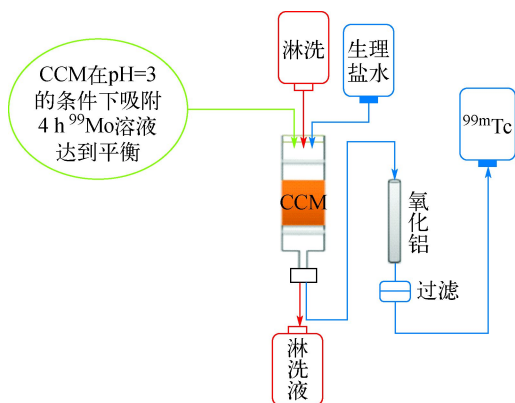


图8 基于CCM的 $^{99}\text{Mo}$ - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 发生器制备原理图<sup>[48]</sup>

Fig.8 Schematic diagram of  $^{99}\text{Mo}$ - $^{99\text{m}}\text{Tc}$  generator preparation based on CCM<sup>[48]</sup>

### 3.3 生物吸附材料

近年来,我国对环境保护与资源利用的要求日益增高,生物吸附材料以其高效、环保、廉价、可再生等优点逐渐引起了人们的关注<sup>[49-50]</sup>。生物质废弃物也同样具有独特的分子取向,对金属能够展现特殊的约束力<sup>[51]</sup>。

壳聚糖是一种天然高分子材料,壳聚糖上存在大量的氨基、羟基等活性基团,不仅具有良好的吸附性能,而且具有成本低、可生物降解的特点<sup>[52-54]</sup>。Brion-Roby等<sup>[55]</sup>采用一种绿色低成本方法制备了壳聚糖吸附材料,即壳聚糖在160℃下进行加热,再用乙酸进行洗涤,得到的吸附材料最大吸附量为123 mg/g,适用于水中钼酸盐的去除,且产生的废物很少,有望用于大规模的可持续水处理。但未验证是否可以应用于吸附具有放射性的 $^{99}\text{Mo}$ ,根据调研壳聚糖

受辐照易降解,但可以在壳聚糖溶液中适当加入甘油、正丁醇和丙二醇,从而提高壳聚糖溶液稳定性,为壳聚糖材料吸附 $^{99}\text{Mo}$ 提供了思路。

Namasivayam等<sup>[56]</sup>从椰壳中提取了纤维素作为Mo的吸附材料。将其用阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵改性后,将其作为生物吸附材料去除Mo。该生物吸附材料对Mo的吸附容量为57.5 mg/g,为天然生物材料吸附Mo提供了参考。Zhang等<sup>[57]</sup>通过辐射技术合成了没食子酸功能化的微晶纤维素微球(MCGA)。pH为2时对Mo(VI)和Re(VII)的吸附量分别为134.05和27.96 mg/g,分离因子( $\beta_{\text{Mo/Re}}$ )在5.23~735.53范围内,是选择性回收Mo-Re溶液中Mo(VI)和Re(VII)的候选材料。而 $^{99}\text{Mo}$ - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 分离的吸附实验通常由Re代替Tc进行,这是由于 $\text{ReO}_4^-$ 和 $\text{TcO}_4^-$ 离子在尺寸和理化性质上的高度相似,且 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 具有放射性,故研究中常先以Re作为Tc的非放射性替代物进行实验,故该实验也为 $^{99}\text{Mo}$ - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 分离提供了一定的参考。

而生物吸附材料中,还有一种世界上储量最丰富的资源——生物质废弃物资源,辽宁大学熊英课题组研究了很多可以用于分离Mo-Re的生物质废弃物材料,例如柿子单宁、秸秆、废纸等。例如采用浓硫酸对柿子废渣进行化学改性得到一种新型吸附凝胶CPT<sup>[58]</sup>。研究CPT对Mo的去除和分离,研究发现CPT对Mo具有选择性,Mo-Re分离系数较高( $\beta_{\text{Mo/Re}} = 164.37$ )。此外,作者还通过对含Mo-Re的工业废水中的Mo进行了去除和分离,从图9中可以看出在料液比小于1.5 h,Mo(VI)几乎完全吸附,而Re几乎没有被吸附,证明了其优异的Mo-Re分离能力。

之后其课题组又对柿子单宁接枝氨基进行

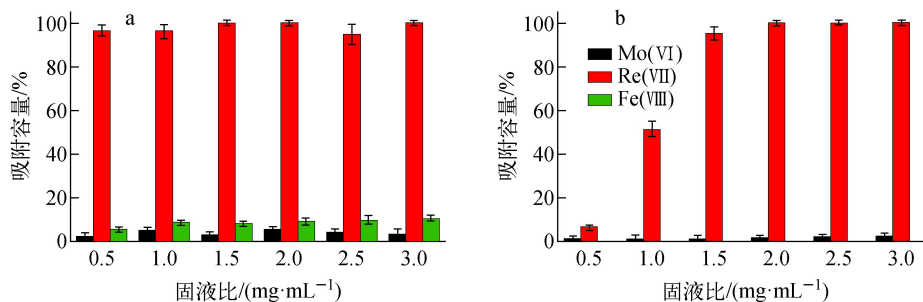


图9 CPT凝胶对两种工业废水中的钼、铼和铁的吸附率<sup>[58]</sup>

Fig.9 Adsorption rates of molybdenum, rhenium and iron in two industrial waste water by CPT gel<sup>[58]</sup>



改性,得到了NH<sub>2</sub>-CPT<sup>[59]</sup>。研究了NH<sub>2</sub>-CPT凝胶在不同盐酸浓度下对各种金属离子的吸附行为。发现NH<sub>2</sub>-CPT对Mo具有较高的亲和力,而对Re(VII)、Cu(II)、Fe(III)、Mn(VII)和Zn(II)没有亲和力。对Mo的最大吸附量为172 mg/g。综上,生物质材料具有许多优点,可以循环再生,材料表面通常具有可以与目标离子或分子发生络合反应的官能团。但生物质材料易在极端条件下被降解,例如高温、强酸、强碱等,也可能受到辐照发生降解<sup>[60-61]</sup>。因此,需要选择具有良好稳定性的生物质材料,并进行相应的预处理,例如表面修饰、交联等方法来提高其稳定性和选择性。

#### 4 展望

随着核医学的发展,医用同位素<sup>99</sup>Mo的需求也将与日俱增,未来。生产低比活度<sup>99</sup>Mo将作为裂变法生产<sup>99</sup>Mo的一种替代技术,而传统的裂变法所用的氧化铝吸附材料的吸附容量有限,故研究吸附容量高且耐辐照的吸附材料对缓解医用同位素的应用紧张有益,同时还要努力提高<sup>99m</sup>Tc的洗脱率,并降低洗脱液中<sup>99</sup>Mo的含量。MOFs材料在<sup>99</sup>Mo的辐照下均表现出良好的辐照稳定性和吸附性能,吸附容量均约在300~500 mg/g,为从低比活度<sup>99</sup>Mo溶液制备<sup>99</sup>Mo-<sup>99m</sup>Tc发生器的利用提供了方向。随着医学放射性核素需求的增长和技术的发展,吸附分离方法必将在医用同位素的分离和纯化中发挥更加重要的作用。

#### 参考文献:

[1] Charlton K. The supply of medical radioisotopes. 2016 medical isotope supply review: <sup>99</sup>Mo/<sup>99m</sup>Tc market demand and production capacity projection 2016-2021[R]. Boulogne-Billancourt: OECD/NEA, 2016.

[2] 李紫微, 韩运成, 王晓曦, 等. 医用放射性同位素<sup>99</sup>Mo/<sup>99m</sup>Tc生产现状和展望[J]. 原子核物理评论, 2019, 36(2): 170-183.

Li Ziwei, Han Yuncheng, Wang Xiaoyu, et al. Production status and technical prospects of medical radioisotope <sup>99</sup>Mo/<sup>99m</sup>Tc[J]. Nuclear Physics Review, 2019, 36(2): 170-183(in Chinese).

[3] Hasan S, Prelas M A. Molybdenum-99 production pathways and the sorbents for <sup>99</sup>Mo/<sup>99m</sup>Tc generator

systems using (n, γ) <sup>99</sup>Mo: a review[J]. SN Applied Sciences, 2020, 2(11): 1782.

[4] 何遥, 刘飞, 张锐. 高浓铀靶裂变法生产钼-99发展的综述[J]. 同位素, 2018, 31(3): 157-164.

He Yao, Liu Fei, Zhang Rui. Production techniques of fission molybdenum-99 via highly enriched uranium: a review[J]. Journal of Isotopes, 2018, 31(3): 157-164(in Chinese).

[5] Alfaro I, Molina L, González P, et al. Silica-coated magnetite nanoparticles functionalized with betaine and their use as an adsorbent for Mo(VI) and Re(VII) species from acidic aqueous solutions[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2019, 78: 271-283.

[6] Wang J, Gao R, Huang Q, et al. Practicality of hierarchically macro/mesoporous γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a promising sorbent in the preparation of low specific activity <sup>99</sup>Mo/<sup>99m</sup>Tc generator[J]. Applied Radiation and Isotopes: Including Data, Instrumentation and Methods for Use in Agriculture, Industry and Medicine, 2021, 178: 109986.

[7] Matyskin A V, Ridikas D, Skuridin V S, et al. Feasibility study for production of <sup>99m</sup>Tc by neutron irradiation of MoO<sub>3</sub> in a 250 kW TRIGA Mark II reactor[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2013, 298(1): 413-418.

[8] Blaauw M, Ridikas D, Baytelesov S, et al. Estimation of <sup>99</sup>Mo production rates from natural molybdenum in research reactors[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2017, 311(1): 409-418.

[9] Gaete J, Molina L, Alfaro I, et al. Recovery and separation of rhenium and molybdenum from aqueous solutions that simulate mine waters using magnetite nanoparticles functionalized with amine-derivative groups[J]. Minerals Engineering, 2019, 136: 66-76.

[10] Wu H, Kim S Y, Miwa M, et al. Synergistic adsorption behavior of a silica-based adsorbent toward palladium, molybdenum, and zirconium from simulated high-level liquid waste[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 411: 125136.

[11] Wolterbeek B, Kloosterman J L, Lathouwers D, et al. What is wise in the production of <sup>99</sup>Mo? A comparison of eight possible production routes[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2014, 302(2): 773-779.

[12] 高峰, 林力, 刘宇昊, 等. 医用同位素生产现状及技术展望[J]. 同位素, 2016, 29(2): 116-120.

Gao Feng, Lin Li, Liu Yuhao, et al. Production situation and technology prospect of medical isotopes[J]. Journal

- of *Isotopes*, 2016, 29(2): 116-120(in Chinese).
- [13] 康旭忠. 钼基熔盐堆中贵金属裂变产物<sup>99</sup>Mo产生和迁移研究[D]. 上海: 中国科学院大学(中国科学院上海应用物理研究所), 2021.
- [14] Silari M. Applications of particle accelerators in medicine[J]. *Radiation Protection Dosimetry*, 2011, 146(4): 440-450.
- [15] Ruth T J. The shortage of technetium-99m and possible solutions[J]. *Annual Review of Nuclear and Particle Science*, 2020, 70: 77-94.
- [16] Stepinski D C, Youker A J, Chemerisov S D, et al. Development of Mo recovery and concentration column processes for production of <sup>99</sup>Mo from accelerator-driven irradiation of aqueous uranyl-sulfate solution[J]. *Separation Science and Technology*, 2020, 55(7): 1317-1329.
- [17] Mang'era K, Ogbomo K, Zriba R, et al. Processing and evaluation of linear accelerator-produced <sup>99</sup>Mo/<sup>99m</sup>Tc in Canada[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2015, 305(1): 79-85.
- [18] Meléndez-Alafort L, Ferro-Flores G, De Nardo L, et al. Internal radiation dose assessment of radiopharmaceuticals prepared with cyclotron-produced <sup>99m</sup>Tc[J]. *Medical Physics*, 2019, 46(3): 1437-1446.
- [19] Mareš K V, John J. Recycling of isotopically modified molybdenum from irradiated CerMet nuclear fuel: Part 1 —Concept design and assessment[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2019, 320(1): 227-233.
- [20] Chattopadhyay S, Das S S, Das M K, et al. Recovery of <sup>99m</sup>Tc from Na<sub>2</sub>[<sup>99</sup>Mo]MoO<sub>4</sub> solution obtained from reactor-produced (n, γ) <sup>99</sup>Mo using a tiny Dowex-1 column in tandem with a small alumina column[J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2008, 66(12): 1814-1817.
- [21] Metello L F. <sup>99m</sup>Tc-technetium shortage: old problems asking for new solutions[J]. *Journal of Medical Imaging and Radiation Sciences*, 2015, 46(3): 256-261.
- [22] 程念炜. 加速器生产医用同位素<sup>99m</sup>Tc的化学分离纯化研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2022.
- [23] Chattopadhyay S, Das M K, Sarkar S K, et al. A novel <sup>99m</sup>Tc delivery system using (n, γ) <sup>99</sup>Mo adsorbed on a large alumina column in tandem with Dowex-1 and AgCl columns[J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2002, 57(1): 7-16.
- [24] Wojdowska W, Pawlak D, Parus J L, et al. Studies on the separation of <sup>99m</sup>Tc from large excess of molybdenum[J]. *Nuclear Medicine Review Central & Eastern Europe*, 2015, 18(2): 65-69.
- [25] Martin T M, Harahsheh T, Munoz B, et al. Production of <sup>99</sup>Mo/<sup>99m</sup>Tc via photoneutron reaction using natural molybdenum and enriched <sup>100</sup>Mo: Part 1, theoretical analysis[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2017, 314(2): 1051-1062.
- [26] Taskaev E, Taskaeva M, Nikolov P. Extraction generator for [<sup>99m</sup>Tc] sodium pertechnetate production[J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 1995, 46(1): 13-16.
- [27] Dallali N, Ghanbari M, Yamini Y, et al. Liquid-liquid extraction of ultra trace amounts of technetium produced by <sup>100</sup>Mo (p, 2n) <sup>99m</sup>Tc nuclear reaction in cyclotron[J]. *Indian Journal of Chemistry Sect A: Inorganic, Physical, Theoretical & Analytical*, 2007, 46: 1615-1617.
- [28] Boyd R E. Technetium-99m generators—the available options[J]. *The International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, 1982, 33(10): 801-809.
- [29] Gerse J, Kern J, Imre J, et al. Examination of a portable <sup>99</sup>Mo/<sup>99m</sup>Tc isotope generator/SUBLITECHR/[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1988, 128(1): 71-79.
- [30] 才赫. 无机阳离子骨架材料分离放射性阴离子的性能和机制研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2022.
- [31] Pechishcheva N, Korobitsyna A, Ordinartsev D, et al. Effective simultaneous separation of copper (II) and molybdenum(VI) from rhenium(VII) by adsorption on x-alumina[J]. *Separation Science and Technology*, 2022, 57(2): 180-191.
- [32] Takahashi S, Shikata E, Amano H. Studies on fundamental properties of alumina adsorbent for radioisotope production[J]. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 1970, 7(3): 130-136.
- [33] Chakravarty R, Ram R, Dash A, et al. Preparation of clinical-scale <sup>99</sup>Mo/<sup>99m</sup>Tc column generator using neutron activated low specific activity <sup>99</sup>Mo and nanocrystalline γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as column matrix[J]. *Nuclear Medicine and Biology*, 2012, 39(7): 916-922.
- [34] Denkova A G, Terpstra B E, Steinbach O M, et al. Adsorption of molybdenum on mesoporous aluminum oxides for potential application in nuclear medicine[J]. *Separation Science and Technology*, 2013, 48(9): 1331-1338.
- [35] Saptiama I, Kaneti Y V, Suzuki Y, et al. Template-free fabrication of mesoporous alumina nanospheres using post-synthesis water-ethanol treatment of monodispersed aluminium glycerate nanospheres for molybdenum

- adsorption[J]. *Small*, 2018, 14(21): e1800474.
- [36] Fujita Y, Seki M, Sano T, et al. Effect on <sup>99</sup>Mo-adsorption/<sup>99m</sup>Tc-elution properties of alumina with different surface structures[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2021, 327(3): 1355-1363.
- [37] Tanase M, Tatenuma K, Ishikawa K, et al. A <sup>99m</sup>Tc generator using a new inorganic polymer adsorbent for (n, γ) <sup>99</sup>Mo[J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 1997, 48(5): 607-611.
- [38] Van So L, Nguyen C D, Pellegrini P, et al. Polymeric titanium oxychloride sorbent for 188 nuclide pair separation[J]. *Separation Science and Technology*, 2009, 44(5): 1074-1098.
- [39] Chakravarty R, Shukla R, Ram R, et al. Practicality of tetragonal nano-zirconia as a prospective sorbent in the preparation of <sup>99</sup>Mo/<sup>99m</sup>Tc generator for biomedical applications[J]. *Chromatographia*, 2010, 72(9): 875-884.
- [40] Masoomi M Y, Morsali A, Dhakshinamoorthy A, et al. Mixed-metal MOFs: unique opportunities in metal-organic framework (MOF) functionality and design[J]. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2019, 58(43): 15188-15205.
- [41] Ma C, Vasileiadis A, Wolterbeek H T, et al. Adsorption of molybdenum on Zr-based MOFs for potential application in the <sup>99</sup>Mo/<sup>99m</sup>Tc generator[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 572: 151340.
- [42] Ma C, Wolterbeek H T, Denkova A G, et al. A cerium-based metal-organic framework as adsorbent for the <sup>99</sup>Mo/<sup>99m</sup>Tc generator[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 295: 121218.
- [43] Ma C, Wolterbeek H T, Denkova A G, et al. Porphyrinic metal-organic frameworks as molybdenum adsorbents for the <sup>99</sup>Mo/<sup>99m</sup>Tc generator[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2023, 10(8): 2239-2249.
- [44] Chen H, Shao D, Li J, et al. The uptake of radionuclides from aqueous solution by poly (amidoxime) modified reduced graphene oxide[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 254: 623-634.
- [45] 龚礼胜, 王家恒, 陈娟, 等. D301R 树脂吸附-解吸钼的行为研究[J]. *分析实验室*, 2006, 25(10): 102-104.
- Gong Lisheng, Wang Jiaheng, Chen Juan, et al. Study on performance of adsorbing and desorbing molybdate by D301R anion exchange resins[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2006, 25(10): 102-104(in Chinese).
- [46] Hasan S. Preparation of chitosan based microporous composite material and its applications: US, 8911695B2 [P]. 2014-12-16.
- [47] Pérez-Calderón J, Santos M V, Zaritzky N. Synthesis, characterization and application of cross-linked chitosan/oxalic acid hydrogels to improve azo dye (Reactive Red 195) adsorption[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2020, 155: 104699.
- [48] Chattopadhyay S, Das S S, Alam M N, et al. Preparation of <sup>99</sup>Mo/<sup>99m</sup>Tc generator based on cross-linked chitosan polymer using low-specific activity (n, γ) <sup>99</sup>Mo[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2017, 313(3): 647-653.
- [49] Mishra S, Cheng L, Maiti A. The utilization of agro-biomass/byproducts for effective bio-removal of dyes from dyeing wastewater: a comprehensive review[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(1): 104901.
- [50] Jain M, Garg V K, Kadirvelu K. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous medium onto carbonaceous adsorbents prepared from waste biomass[J]. *Journal of Environmental Management*, 2010, 91(4): 949-957.
- [51] 王海涛. 不同生物质基吸附剂分离钼、铈的热力学和动力学研究[D]. 沈阳: 辽宁大学, 2011.
- [52] Berton F A, González J C, García S I, et al. Application of chitosan in removal of molybdate ions from contaminated water and groundwater[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 180: 55-62.
- [53] Budnyak T M, Tertykh V A, Yanovska E S, et al. Adsorption of V(V), Mo(VI) and Cr(VI) oxoanions by chitosan-silica composite synthesized by mannich reaction[J]. *Adsorption Science & Technology*, 2015, 33(6-8): 645-657.
- [54] Chao L, Wang Y, Chen S, et al. Preparation and adsorption properties of chitosan-modified magnetic nanoparticles for removal of Mo(VI) ions[J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2021, 30(3): 2489-2498.
- [55] Brion-Roby R, Gagnon J, Nosrati S, et al. Adsorption and desorption of molybdenum(VI) in contaminated water using a chitosan sorbent[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2018, 23: 13-19.
- [56] Namasivayam C, Sureshkumar M V. Removal and recovery of molybdenum from aqueous solutions by adsorption onto surfactant-modified coir pith, a lignocellulosic polymer[J]. *CLEAN-Soil, Air, Water*, 2009, 37(1): 60-66.
- [57] Zhang M, Du J, Dong Z, et al. Recovery and separation

- of Mo(VI) and Re(VII) from Mo-Re bearing solution by Gallic acid-modified cellulose microspheres[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 281: 119879.
- [58] Xiong Y, Chen C, Gu X, et al. Investigation on the removal of Mo(VI) from Mo-Re containing wastewater by chemically modified persimmon residua[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(13): 6857-6862.
- [59] Lou Z N, Li Y X, Ren F Q, et al. Selectivity recovery of molybdenum(VI) from rhenium(VII) by amine-modified persimmon waste[J]. *Rare Metals*, 2016, 35(6): 502-508.
- [60] 魏团团, 王慧蕊, 孙闫小凡, 等.  $\gamma$  射线辐照降解多糖研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2023, 14(2): 1-8.
- Wei Tuantuan, Wang Huirui, Sun Yanxiaofan, et al. Research progress on degradation of polysaccharides by  $\gamma$ -ray irradiation[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2023, 14(2): 1-8(in Chinese).
- [61] 赵军旗. 壳聚糖辐射降解及其产物抑菌性研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2008.