

# 基于低浓铀燃料医用同位素试验堆的 $^{99}\text{Mo}$ 分离工艺研究

王海军<sup>1,2,3</sup>, 孙志中<sup>1,2,3</sup>, 耿自胜<sup>1,2,3</sup>, 罗柯宇<sup>1,2,3</sup>, 邓 雨<sup>1,2,3</sup>, 陈云明<sup>1,2,3</sup>, 罗 宁<sup>1,2,3</sup>, 张劲松<sup>1,2,3</sup>

(1. 中国核动力研究设计院, 成都 610213;

2. 四川省放射性同位素工程技术研究中心, 成都 610213;

3. 同位素及药物国家工程研究中心, 成都 610213)

**摘要:** 医用同位素试验堆是以硝酸铀酰溶液为燃料, 生产 $^{99}\text{Mo}$ 具有一定优势, 已成为医用同位素生产的重要方法。低浓铀燃料是研究堆发展的趋势, 在低浓铀条件下医用同位素试验堆的 $^{99}\text{Mo}$ 分离工艺至关重要。本研究主要对低浓铀燃料的医用同位素试验堆 $^{99}\text{Mo}$ 分离进行深入研究, 结果显示, 联合使用球形氧化铝柱、 $\alpha$ -安息香肟柱和活性炭柱工艺, 能够实现 $^{99}\text{Mo}$ 提取、分离和纯化。此外, 使用该工艺在低浓铀模拟燃料溶液中对 Mo 的分离效果进行验证, 得到 Mo 回收率为 75.7%, 杂质也满足要求。该工艺不仅提高了医用同位素试验堆在低浓铀燃料条件下 $^{99}\text{Mo}$ 的产率, 更为医用同位素试验堆的低浓化奠定了基础, 具有较大的应用价值。

**关键词:**  $^{99}\text{Mo}$ ; 医用同位素试验堆;  $^{99}\text{Mo}$ 分离工艺; 球形氧化铝;  $\alpha$ -安息香肟

中图分类号: TL92+1

文献标志码: A

文章编号: 1000-7512(2025)01-0022-08

doi: 10.7538/tws.2024.youxian.077

## Research on the Production Process of $^{99}\text{Mo}$ Based on Low Enriched Uranium Fuel in Medical Isotope Test Reactor

WANG Haijun<sup>1,2,3</sup>, SUN Zhizhong<sup>1,2,3</sup>, GENG Zisheng<sup>1,2,3</sup>, LUO Keyu<sup>1,2,3</sup>, DENG Yu<sup>1,2,3</sup>,  
CHEN Yunming<sup>1,2,3</sup>, LUO Ning<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Jinsong<sup>1,2,3</sup>

(1. China Nuclear Power Research and Design Institute, Chengdu 610213, China;

2. Sichuan Radioisotope Engineering Research Center, Chengdu 610213, China;

3. National Engineering Research Center for Isotopes and Drugs, Chengdu 610213, China)

**Abstract:** The medical isotope test reactor that utilizes uranyl nitrate solution as its fuel source has certain advantages when it comes to the production of  $^{99}\text{Mo}$ . This method has emerged as an important developmental direction for the generation of medical isotopes. Low-enriched uranium fuel is the trend of research reactor development, and the  $^{99}\text{Mo}$  separation process of the medical isotope test reactor under low-enriched uranium conditions is crucial. In this study, a comprehensive analysis was conducted on the  $^{99}\text{Mo}$  separation and purification process using a medical isotope test reactor that utilizes low-enriched uranium fuel. The research primarily focused on the development and optimization of a novel method involving a combination of spherical alumina columns, an  $\alpha$ -

benzoin oxime column, and an activated carbon column. The outcomes of this research are promising, as the combination of these three columns facilitated an effective extraction, separation, and purification of <sup>99</sup>Mo. Moreover, through the production verification of the separation of Mo in the low-enriched uranium simulated fuel solution by using this process, the recovery rate of Mo is 75.7%, and the impurities also meet the requirements. This process improves the production rate of <sup>99</sup>Mo of the medical isotope test reactor under low-enriched uranium fuel conditions, lays a foundation for the low-enrichment of the medical isotope test reactor, and has great application value.

**Key words:** <sup>99</sup>Mo; medical isotope test reactors; <sup>99</sup>Mo preparation process; spherical alumina;  $\alpha$ -Benzoin oxime

随着现代核医学诊疗技术的快速发展,放射性同位素在疾病诊断和治疗中的应用日益广泛。全球目前已有 100 多种放射性同位素应用于疾病的诊断和治疗,其中<sup>99</sup>Mo(<sup>99m</sup>Tc)是最重要的医用放射性核素<sup>[1-2]</sup>。<sup>99</sup>Mo 通过负电子衰变得得到<sup>99m</sup>Tc, <sup>99m</sup>Tc 的核性质理想,半衰期短(6.02 h),  $\gamma$  能量较低(140 keV), 适合于单光子计算机断层显像(SPECT), 而且对人体的辐射剂量比较小, 为目前常用的诊断放射性核素<sup>[3]</sup>。全世界每年超过 80% 的核医学诊断程序使用<sup>99m</sup>Tc 标记的化合物<sup>[4]</sup>。因此, 实现<sup>99</sup>Mo 稳定的生产供应对核医学高质量发展和提高人民生命健康水平至关重要。

<sup>99</sup>Mo 的生产主要有铀裂变法和钼靶件辐照法两种途径<sup>[5]</sup>。根据核反应方式不同又可分为基于反应堆和基于加速器的生产方法。基于加速器的生产方法因产量小、成本高、靶件制作及冷却技术难度大等问题应用受限<sup>[6]</sup>。而利用反应堆辐照天然钼靶生产<sup>99</sup>Mo 受核反应截面小、比活度低等因素影响, 市场供应规模较小<sup>[7]</sup>。通过反应堆辐照<sup>235</sup>U 靶件生产裂变<sup>99</sup>Mo 具有产量大、比活度高等优点, 是目前全球<sup>99</sup>Mo 的主要来源<sup>[8]</sup>。

其中, 反应堆辐照<sup>235</sup>U 靶件生产裂变<sup>99</sup>Mo 分为固体靶件法和液体靶件法。中国核动力研究设计院正在建设的医用同位素试验堆(溶液堆)采用液体靶件法, 硝酸铀酰溶液既是反应堆运行的燃料, 又是同位素生产的靶件。溶液堆生产医用同位素具有生产规模大、生产周期短、铀可重复利用、放射性废物产生量少、反应堆固有安全性高等优点<sup>[9-10]</sup>, 是医用放射性同位素生产的理想途径和重要发展方向。

然而, 基于<sup>235</sup>U 靶辐照法和溶液堆的<sup>99</sup>Mo

分离工艺面临高放射性剂量环境, 对设备要求高。且二者在目标核素提取后处理方式不同, 溶液堆需保持燃料溶液体系稳定, 这对<sup>99</sup>Mo 分离方法限制更多, 提取难度更高<sup>[11]</sup>。

中国核动研究设计院溶液堆分离<sup>99</sup>Mo 前期工艺采用三根氧化铝柱<sup>[12-13]</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>多次使用后可能堵塞吸附柱, 且前期主要针对高浓铀燃料溶液堆, 而采用低浓铀燃料生产同位素是国际趋势<sup>[14-15]</sup>, 直接将高浓铀 Mo 提取工艺用于低浓铀存在 Mo 回收率下降问题<sup>[16-17]</sup>。为此, 本研究采用球形氧化铝<sup>[18]</sup>解决吸附柱堵塞问题, 并利用 $\alpha$ -安息香肟实现 Mo 与 I 的分离<sup>[19-20]</sup>, 同时采用活性炭柱对 Mo 溶液进行纯化<sup>[8]</sup>, 以解决低浓铀燃料的溶液堆中 Mo 生产回收率偏低的问题, 建立适用于低浓铀燃料溶液堆的<sup>99</sup>Mo 分离工艺, 获取关键参数, 拟为溶液堆的低浓化提供参考依据, 促进低浓铀燃料的溶液堆快速发展。

## 1 试剂及仪器

硝酸铀酰溶液( $C_U=640$  g/L): 中国核动研究设计院; 球形氧化铝: 粒径 60~140 目, 自制;  $\alpha$ -安息香肟, 分析纯; 活性炭: 200 目, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 硝酸、氢氧化钠、氨水、钼酸钠、碘酸钠、硝酸铈、硝酸铈、氧氯化锆、硝酸亚铈、三氯化钨: 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂。

紫外分光光度计: Year 2000, Unicam 公司; 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES): IRIS-HR-DUO, Thermo Fisher Scientific; 高分辨电感耦合等离子体质谱仪: Element XR, Thermo Fisher Scientific; 总有机碳分析仪: Multi N/C 3100, Analytik Jena AG。

## 2 实验方法

### 2.1 Mo 和 I 共提取

由高浓铀 (HEU) 转变为低浓铀 (LEU), 其中  $^{235}\text{U}$  的含量从 90% 变为 19.75%。为确保在相同功率下运行, 铀的浓度必然升高。按照比例进行计算, LEU 条件下, 铀的浓度由 50 g/L 上升至 225 g/L, 其余杂质成分主要为裂变产物的浓度。相关计算条件为: 反应堆热功率为 200 kW, 运行 2 d 后停堆 1 d 进行同位素提取。根据计算结果, 选取代表性元素来模拟低浓铀燃料溶液, 详细成分列于表 1。

表 1 低浓铀实验模拟液组成  
( $C_{\text{U}}=225\text{ g/L}$ ,  $C_{\text{HNO}_3}=0.2\text{ mol/L}$ )

Table 1 Composition of the simulated liquid in the low-enriched uranium experiment  
( $C_{\text{U}}=225\text{ g/L}$ ,  $C_{\text{HNO}_3}=0.2\text{ mol/L}$ )

序号	加入元素	元素浓度/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
1	I	2
2	Mo	2
3	Cs	8
4	Ce	5
5	Sr	8
6	Zr	5
7	Te	2
8	Ru	5

称取活化后氧化铝, 用湿法装入  $\phi 10\text{ mm}\times 200\text{ mm}$  层析柱, 然后用 5 倍柱体积去离子水、0.2 mol/L  $\text{HNO}_3$  溶液淋洗氧化铝柱, 进行预处理。将 60 倍柱体积配制好的低浓铀燃料溶液模拟液, 流经氧化铝柱, 依次用 5 倍柱体积 0.2 mol/L  $\text{HNO}_3$  溶液、去离子水淋洗氧化铝柱后, 用 1 mol/L 氨水溶液进行解吸, 在不同流速、装柱量、高径比等条件下, 考察 Mo、I 的提取效果。

### 2.2 Mo 和 I 分离

称取  $\alpha$ -安息香酐颗粒, 用湿法装入  $\phi 10\text{ mm}\times 200\text{ mm}$  层析柱。用 5 倍柱体积去离子水、0.2 mol/L 硝酸淋洗  $\alpha$ -安息香酐柱进行预处理。将氧化铝柱的解吸液调节到不同浓度的硝酸体系, 将 30 倍柱体积上述溶液流经  $\alpha$ -安息香酐柱上柱吸附。吸附完成后, 依次用 5 倍柱体积硝酸溶液、去离子水淋洗  $\alpha$ -安息香酐柱后, 用 1 mol/L 氨水溶液进行解吸, 调节不同的流速, 考察硝酸浓度、流速、杂质元素存在对于  $\alpha$ -安息香酐柱的

Mo、I 分离效果。

### 2.3 Mo 纯化

称取活性炭, 用湿法装柱的方法装入  $\phi 10\text{ mm}$  的柱子, 高度为 30 mm。用 5 倍柱体积去离子水、1 mol/L 氢氧化钠溶液淋洗活性炭柱进行预处理。取用 30 倍柱体积  $\alpha$ -安息香酐柱的解吸液流经活性炭柱, 收集到流出液, 并用 5 倍柱体积 1 mol/L NaOH 溶液淋洗活性炭柱, 收集淋洗液测量, 考察对 Mo 的纯化效果。

### 2.4 低浓铀燃料模拟溶液 Mo、I 提取分离验证

用 60 倍柱体积低浓铀燃料模拟液, 联合使用球形氧化铝柱、 $\alpha$ -安息香酐柱、活性炭柱的工艺进行 Mo 的提取、分离和纯化验证实验, 详细的流程如下: 135 L 低浓铀溶液堆燃料模拟液流经预处理好的高径比为 6, 直径为 80 mm 的氧化铝柱, 透过液为低浓铀溶液堆燃料模拟液。随后依次用 5 倍柱体积 0.2 mol/L  $\text{HNO}_3$  溶液、去离子水淋洗球形氧化铝柱。用 1 mol/L 氨水溶液进行解吸, 解吸液为 Mo、I 混合溶液。球形氧化铝柱解吸液调节成 0.2 mol/L 的硝酸体系后, 流经  $\alpha$ -安息香酐柱, 透过液为含 I 的溶液。随后依次用 5 倍柱体积 0.2 mol/L  $\text{HNO}_3$  溶液、去离子水淋洗  $\alpha$ -安息香酐柱。用 1 mol/L 氨水溶液进行解吸, 解吸液为含 Mo 的溶液。将  $\alpha$ -安息香酐柱解吸液流经活性炭柱, 并用 1 mol/L NaOH 溶液淋洗, 得到的透过液和淋洗液为纯化后的 Mo 溶液。

## 3 结果与讨论

### 3.1 Mo 和 I 共提取

用 60 倍柱体积 LEU 和 HEU 燃料模拟溶液, 流经球形氧化铝柱, 高径比为 3, 装柱量为 1.5 g, 流速为 1 mL/min, 依次用 5 倍柱体积 0.2 mol/L  $\text{HNO}_3$  溶液、去离子水淋洗氧化铝柱后, 用 1 mol/L 氨水溶液进行解吸。

作出球形氧化铝柱解吸液中 Mo 含量变化对比, 结果示于图 1。由图 1 可知, 在 LEU (225 g/L 的铀溶液) 条件下, Mo 的提取率为 39.8%; 而在 HEU (50 g/L 的铀溶液) 条件下, Mo 的提取率高达 99%。显然, 随着铀浓度的升高, Mo 的提取率明显降低。在 LEU 燃料模拟溶液中, Mo 的提取率约为 40%, 难以满足 LEU 燃料中 Mo 的提取需求。

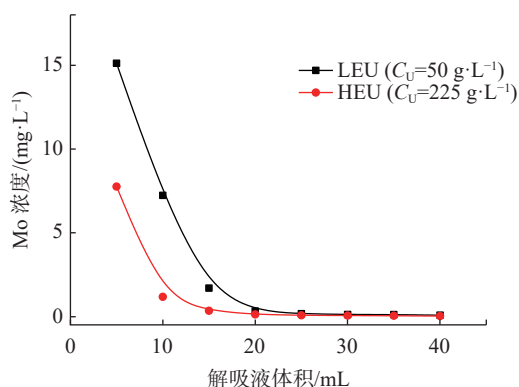


图1 球形氧化铝柱解吸液中 Mo 含量变化

Fig.1 The variation in Mo content in the desorption solution of the spherical alumina column

为了在 LEU 燃料溶液模拟液中得到较高的 Mo 提取率,对球形氧化铝柱的装柱条件进行优化。设计 4 组实验验证模拟 LEU 燃料溶液中 Mo 的提取效果。不同组球形氧化铝柱流经模拟 LEU 燃料溶液后,解吸液中 Mo、I 含量的结果列于表 2。

由表 2 可以得到,在流速降低时,Mo、I 提取率有一定提高。因为流速降低,球形氧化铝和 Mo、I 接触更加充分,反应也更充分。解吸时,解吸液也能更充分反应,使 Mo、I 的提取率大幅提高。装柱量增加时,Mo、I 提取率大幅提高。因为装柱量增加,球形氧化铝和模拟液接触更加充分,并且吸附容量也更大,对 Mo、I 的吸附效果更好,使 Mo、I 的提取率提高。

表 2 不同条件的球形氧化铝柱 Mo 和 I 的回收率

Table 2 Recovery of Mo and I from spherical alumina columns under different conditions

分组	流速/(mL·min <sup>-1</sup> )	装柱量/g	高径比	Mo回收率/%	I回收率/%
a	1	1.5	3	39.8	32.2
b	0.8	1.5	3	44.3	40.5
c	1	3	6	64.4	59.8
d	0.8	3	6	87.4	89.5

钼在稀酸、碱性、中性水溶液中以阴离子 ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) 存在,碘在溶液中通常以阴离子形式存在,溶液堆运行过程中,会有大量的  $\text{H}_2\text{O}_2$  等辐解产物存在,在溶液堆强辐射场、氧化剂和酸性条件下,溶液中的  $\text{I}^-$  会氧化成  $\text{I}_2$  或  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{I}_2$  为气体,不会存在于溶液中。因此,溶液堆的  $^{131}\text{I}$  在溶液中主要以  $\text{IO}_3^-$  存在。在酸性条件下,氧

化铝对  $\text{MoO}_4^{2-}$ 、 $\text{IO}_3^-$  有吸附作用,对于其他金属阳离子不吸附。利用该性质,氧化铝可从复杂裂变产物体系中实现 Mo 和 I 共提取。

在低浓铀模拟燃料溶液中,通过增加装柱量和高径比以及降低流速等优化条件后,球形氧化铝柱对 Mo 的提取率提升至 87.4%,对 I 的提取率提高到 89.5%。结果表明可实现低浓铀燃料溶液堆体系中  $^{99}\text{Mo}$  和  $^{131}\text{I}$  的共提取,同时也证明了球形氧化铝柱能够应用于模拟低浓铀燃料中 Mo 和 I 的提取。

### 3.2 Mo 和 I 分离

在  $\alpha$ -安息香腈的研究和应用过程中,通常采用沉淀法作为实现钼选择性分离的主要手段。然而,沉淀法在放射性分离条件下的操作过程相当复杂,且难以实现自动化。相较之下,柱分离方式作为放射性分离的常用手段,其操作简便,易于实现自动化,同时也方便人员防护,因此被广泛应用。本研究将  $\alpha$ -安息香腈与柱分离方式有机结合,应用于 Mo、I 分离工艺。在酸性条件下, $\alpha$ -安息香腈可选择性吸附 Mo,而 I 则无法被其吸附,从而流出。而在碱性条件下,Mo 可以从  $\alpha$ -安息香腈上解吸下来。

**3.2.1 酸度对 Mo、I 分离的影响** 将氧化铝柱解吸液调节到不同浓度的硝酸体系,用 30 倍柱体积的溶液流经  $\alpha$ -安息香腈柱,高径比为 3,依次用 5 倍柱体积  $\text{HNO}_3$  溶液、去离子水淋洗  $\alpha$ -安息香腈柱后,用 1 mol/L 氨水溶液进行解吸。根据实验样品测量值,作出硝酸浓度变化时, $\alpha$ -安息香腈柱对 Mo 的吸附率变化情况,曲线示于图 2。由图 2 可见,在硝酸浓度低于 5 mol/L 时, $\alpha$ -安息香腈柱对钼的吸附效果并未明显改变。然而,当硝酸浓度超过 5 mol/L 时,随着硝酸浓度增加, $\alpha$ -安息香腈柱对钼的吸附效率急剧下降。在高浓度硝酸的条件下进行洗脱,钼会随着酸的洗脱而大量流失。

硝酸浓度较高情况下, $\alpha$ -安息香腈可能与酸发生反应,导致  $\alpha$ -安息香腈上的官能团失去功效,从而丧失  $\alpha$ -安息香腈对 Mo 的选择吸附效果,Mo 也随着淋洗液流出,失去吸附 Mo 能力。

由于溶液堆运行时,溶液的体系为 0.1~0.3 mol/L 的硝酸,在此硝酸浓度下, $\alpha$ -安息香腈对 Mo 有较高的吸附率。因此,选择 0.2 mol/L 硝酸体系,作为  $\alpha$ -安息香腈柱进行 Mo、I 分离



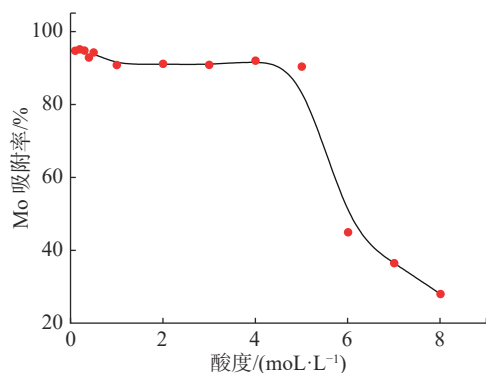


图2  $\alpha$ -安息香肟柱对 Mo 吸附率随硝酸浓度变化曲线  
Fig.2 Variation of the Mo adsorption rate on the  $\alpha$ -benzoin oxime column with respect to the concentration of Nitric Acid

的条件。

**3.2.2 流速对 Mo、I 分离的影响** 根据样品测量数据,计算出不同流速下, $\alpha$ -安息香肟柱对 Mo 的吸附率,解吸率和回收率,结果列于表 3。

表 3 不同流速  $\alpha$ -安息香肟柱对 Mo 吸附回收率  
Table 3 The Mo adsorption recovery rate varying with the flow rate on the  $\alpha$ -benzoin oxime column

序号	流速/(mL·min <sup>-1</sup> )	吸附率/%	解吸率/%	回收率/%
1	0.5	98.6	97.5	96.1
2	1.0	98.9	95.6	94.6
3	1.5	99.2	93.2	92.4
4	2.0	99.3	85.9	85.3

由表 3 可知,随着流速变化, $\alpha$ -安息香肟柱对 Mo 吸附率基本不变。随着流速的增加, $\alpha$ -安息香肟柱对 Mo 解吸率明显减小。

在流速实验中, $\alpha$ -安息香肟柱对 Mo 吸附未达到饱和, $\alpha$ -安息香肟能对 Mo 完全吸附。因此,酸淋洗流速变化时,对  $\alpha$ -安息香肟柱吸附 Mo 没有影响。解吸时,由于液体流速增加,导致解吸液与 Mo 和  $\alpha$ -安息香肟形成的吸附区接触时间变短,解吸效果变差,使得解吸率降低。解吸峰有拖尾现象,需要更多解吸液体积才能完全解吸。

为了确保较少体积就能得到较高的 Mo 解吸率,流速应较小。然而流速较小,生产效率也会降低。因此,在确保较高解吸率和较高效率的情况下,选择流速为 1 mL/min。

**3.2.3 杂质离子对 Mo、I 分离的影响** 在上柱为 0.2 mol/L 硝酸,流速为 1 mL/min 的条件下,

进行含裂变产物杂质 Ce、Sr、Te、I、Ru 的 Mo 模拟液通过  $\alpha$ -安息香肟柱,考察杂质对  $\alpha$ -安息香肟柱吸附 Mo 的影响。根据所得样品测量的数据,作出流出液各元素浓度与流出液体积的变化关系图,结果示于图 3。

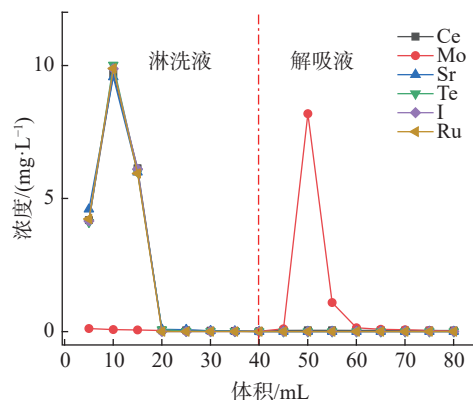


图3  $\alpha$ -安息香肟柱对 Mo 及杂质吸附变化曲线  
Fig.3 Variation curves of the  $\alpha$ -benzoin oxime column on Mo and impurities

由图 3 可见,用 0.2 mol/L 硝酸淋洗时,流出液 Mo 浓度很小,表明 Mo 基本没有流出,吸附在  $\alpha$ -安息香肟柱上。而在前几个流出液体积中,Ce、Sr、Te、I 等杂质浓度较大,表明 Ce、Sr、Te、I 在淋洗过程中已经流出。

在 1 mol/L 氨水解吸时,在前几个解吸液体积中,Mo 含量较高,并且流出峰较窄。Mo 的解吸液中未检测到 Ce、Sr、Te、I 等杂质。

根据样品测量数据,未加入杂质的  $\alpha$ -安息香肟柱对 Mo 的回收率为 94.6%。加入杂质的  $\alpha$ -安息香肟柱对 Mo 的回收率为 94.3%。因此,Ce、Sr、Te 等杂质对  $\alpha$ -安息香肟柱吸附 Mo 无影响,即不影响  $\alpha$ -安息香肟柱实现 Mo、I 分离。

在酸性条件下, $\alpha$ -安息香肟能与  $\text{MoO}_4^{2-}$  发生反应,生成络合物,从而使得 Mo 保留在  $\alpha$ -安息香肟柱上。因此, $\alpha$ -安息香肟柱对 Mo 有选择性吸附效果。 $\alpha$ -安息香肟柱对 Ce、Sr、Te、I 没有明显的反应,随着酸的淋洗而流出。解吸时,氨水能够破坏  $\alpha$ -安息香肟与  $\text{MoO}_4^{2-}$  形成的化合物,使得 Mo 解吸下来。因此,经过  $\alpha$ -安息香肟柱能够有效实现 Mo、I 的分离,并且在 Mo 的溶液中,杂质含量较低。

### 3.3 Mo 纯化

采用 30 倍柱体积的  $\alpha$  柱安息香肟柱解吸液流经高径比为 3 的活性炭柱,随后用 5 倍柱体

积的 1 mol/L NaOH 溶液淋洗该活性炭柱。分别使用总有机碳测量仪和 ICP-AES 测量活性炭柱透过液和淋洗液中的总有机碳含量、Mo 及其他杂质含量。实验结果表明,无论是活性炭柱透过液还是淋洗液,总有机碳含量均较低,同时存在大量 Mo,其他杂质含量也相对较低。通过计算,得到透过液和淋洗液中有机碳的去除率达 97.9%, Mo 的回收率达 99.5%。结果证明,活性炭对 Mo 溶液中的有机杂质具有显著的吸附效果,而对 Mo 本身的吸附效果则相对较弱,因此,活性炭柱可用于 Mo 的纯化。

### 3.4 低浓铀燃料模拟溶液分离 Mo 工艺验证

**3.4.1 Mo、I 共提取工艺验证** 低浓铀燃料模拟液流经氧化铝柱后,用 ICP-AES 测量氧化铝柱、淋洗液和解吸液中 Mo 含量。用分光光度计对氧化铝柱透过液、淋洗液和解吸液中的 I 含量进行测量,透过液和淋洗液中未检测到 Mo 和 I 的存在,解吸液中有大量的 Mo 和 I,计算球形氧化铝柱解吸液中 Mo 和 I 的含量示于图 4。

由图 4 可见,在前 2~3 个柱体积中,Mo 已经大部分流出。计算出解吸液中 Mo 的提取率为 80.6%。I 的提取率为 74.2%。以上结果验证了球形氧化铝柱也能在 LEU 的燃料溶液模拟液中较好实现 Mo 和 I 的共提取。

**3.4.2 Mo、I 分离工艺验证** 氧化铝柱解吸液调节成 0.2 mol/L 的硝酸体系,流经  $\alpha$ -安息香肟柱后,使用分光光度计对  $\alpha$ -安息香肟柱透过液、淋洗液和解吸液中的 I 含量进行测量,同时也用 ICP-AES 对上述溶液中的 Mo 含量进行测

定。结果显示, $\alpha$ -安息香肟柱透过液中含有大量的 I,而在淋洗液和解吸液中并未检测到 I。进一步计算后,得到  $\alpha$ -安息香肟柱透过液中 I 的回收率达 94.6%。此外, $\alpha$ -安息香肟柱透过液和淋洗液中未检测到 Mo,但解吸液中却含有大量的 Mo,其回收率为 94.5%。以上结果证明  $\alpha$ -安息香肟柱能有效地实现 Mo 和 I 的分离。

**3.4.3 Mo 纯化工艺验证** 将  $\alpha$ -安息香肟柱解吸液流经活性炭柱后,分别用总有机碳测量仪和 ICP-AES 测量活性炭柱透过液和淋洗液中总有机碳含量、Mo 及其他杂质含量。透过液和淋洗液中总有机碳含量很低,有大量 Mo 存在,其他杂质含量也很低。计算得到透过液和淋洗液中有机碳去除率为 98.5%, Mo 的回收率为 99.0%。可见活性炭对 Mo 溶液中的有机杂质有明显的吸附效果,对 Mo 基本没有吸附。

活性炭柱透过液和淋洗液中杂质含量均很低,用 ICP-MS 测量活性炭柱透过液和淋洗液中 U、Ce、Sr、Te、Zr、Ru、Cs 等杂质含量,结果列于表 4。

表 4 活性炭柱流出液中杂质浓度

Table 4 Quantitative analysis of impurity concentrations in the effluent from the activated carbon column

序号	元素	浓度/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
1	U	2.81
2	Ce	0.03
3	Sr	1.31
4	Te	0.99
5	Zr	0.51
6	Ru	0.64
7	Cs	0.24

由表 4 可知,杂质含量约在 1  $\mu\text{g/L}$ ,将溶液中杂质元素含量与药典要求对比。

$$A = \lambda N \quad (1)$$

$$N = \frac{m}{M} N_A \quad (2)$$

$$m = CV \quad (3)$$

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \quad (4)$$

由式(1)~(4)可得  $A = \frac{\ln 2 CV N_A}{MT_{1/2}}$ ,其中, $A$ 为放射性活度, $\lambda$ 为衰变常数, $N$ 为原子数, $m$ 为质

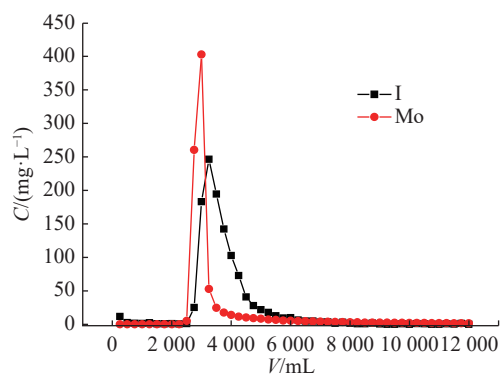


图 4 氧化铝柱解吸液中 Mo 含量变化

Fig.4 Variations in Molybdenum(Mo) content during the desorption process in an alumina column

量,  $M$  为相对原子质量,  $N_A$  为阿伏伽德罗常数,  $C$  为摩尔浓度,  $V$  为体积,  $T_{1/2}$  为半衰期。计算得到杂质元素含量与欧洲药典要求的比较结果列于表 5。

表 5 溶液中杂质含量与欧洲药典要求对比

Table 5 Comparative analysis of impurity content in the solution vs the standards of the European Pharmacopoeia				
序号	元素	$C/C_{Mo}$	$A/A_{99Mo}$	欧洲药典要求
1	$^{235}U$	$1.47\times10^{-4}$	$6.60\times10^{-16}$	$\leq1\times10^{-9}$
2	$^{141}Ce$	$1.57\times10^{-6}$	$9.29\times10^{-8}$	—
3	$^{90}Sr$	$6.84\times10^{-5}$	$1.97\times10^{-8}$	$\leq6\times10^{-7}$
4	$^{132}Te$	$5.16\times10^{-5}$	$3.33\times10^{-5}$	$\leq5\times10^{-5}$
5	$^{95}Zr$	$2.66\times10^{-5}$	$1.19\times10^{-6}$	—
6	$^{103}Ru$	$3.34\times10^{-5}$	$9.54\times10^{-6}$	$\leq5\times10^{-5}$
7	$^{137}Cs$	$1.25\times10^{-5}$	$2.26\times10^{-9}$	—
8	$^{131}I$	$1.56\times10^{-5}$	$1.56\times10^{-5}$	$\leq5\times10^{-5}$

由表 5 可知, 溶液中 Mo 产品中主体元素 U 和裂变产物杂质的含量可以达到欧洲药典标准。综合以上结果, 可以得出在低浓铀燃料模拟溶液条件下, 球形氧化铝柱、 $\alpha$  料安息香肟柱和活性炭柱三柱联用的方法, 对 Mo 的总回收率达 75.7%, 该方法处理后的 Mo 产品中杂质含量满足欧洲药典的相关要求。表明该工艺可实现低浓铀燃料溶液医用同位素试验堆  $^{99}Mo$  的分离。

4 结论

本研究主要阐述了在低浓铀燃料溶液条件下, 医用同位素试验堆中裂变  $^{99}Mo$  分离工艺研究。该工艺创新性地采用了球形氧化铝柱、 $\alpha$ -安息香肟柱以及活性炭柱的三柱联用方式, 成功实现了 Mo 和 I 的提取、分离以及 Mo 的纯化。在低浓铀模拟燃料溶液条件下, 对球形氧化铝柱、 $\alpha$ -安息香肟柱和活性炭柱的 Mo 分离工艺条件进行了优化, 最终确定了低浓铀燃料医用同位素试验堆的  $^{99}Mo$  分离工艺条件。使用低浓铀模拟燃料溶液, 对优化后的 Mo 分离工艺条件进行验证, 实验结果显示 Mo 的总回收率达 75.7%, 且杂质含量符合药典的要求。这一工艺条件已经满足了低浓铀燃料溶液医用同位素试验堆  $^{99}Mo$  的生产要求, 并有望在低浓铀燃料的医用同位素试验堆  $^{99}Mo$  的提取、分离和纯化工艺中得到应用。

参考文献:

[1] Service R F. Scrambling to close the isotope gap[J].

Science, 2011, 331(6015): 277-279.

[2] Pietropaolo A, Capogni M, Quintieri L. Future of  $^{99}Mo$  reactor-independent supply[J]. Nature Reviews Physics, 2024, 6: 394-399.

[3] 吴宇轩, 梁积新, 罗志福. 中国医用  $^{99}Mo$  及  $^{99}Mo$ - $^{99m}Tc$  发生器的发展[J]. 核化学与放射化学, 2020, 42(6): 539-548.

Wu Yuxuan, Liang Jixin, Luo Zhifu. Development of medical  $^{99}Mo$  and  $^{99}Mo$ - $^{99m}Tc$  generator in China[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2020, 42(6): 539-548 (in Chinese).

[4] Liem P H, Tran H N, Sembiring T M. Design optimization of a new homogeneous reactor for medical radioisotope Mo-99/Tc-99m production[J]. Progress in Nuclear Energy, 2015, 82: 191-196.

[5] 罗志福, 吴宇轩, 梁积新. 用于医用核素钼-99 的制备方法[J]. 同位素, 2018, 31(3): 129-142.

Luo Zhifu, Wu Yuxuan, Liang Jixin. Methods for production of medical radioisotope  $^{99}Mo$ [J]. Journal of Isotopes, 2018, 31(3): 129-142 (in Chinese).

[6] 王怡, 郭子方, 王兰, 等. 电子加速器生产医用同位素钼-99 的发展现状与展望[J]. 同位素, 2022, 35(2): 114-127.

Wang Yi, Guo Zifang, Wang Lan, et al. Development status and prospect for the medical isotope molybdenum-99 produced by electron accelerator[J]. Journal of Isotopes, 2022, 35(2): 114-127 (in Chinese).

[7] El-Absy M A, El-Amir M A, Fasih T W, et al. Preparation of  $^{99}Mo$ / $^{99m}Tc$  generator based on alumina  $^{99}Mo$ -molybdate (VI) gel[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2014, 299(3): 1859-1864.

[8] Rao A, Kumar Sharma A, Kumar P, et al. Studies on

- separation and purification of fission <sup>99</sup>Mo from neutron activated uranium aluminum alloy[J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2014, 89: 186-191.
- [9] Youker A J, Chemerisov S D, Kalensky M, et al. A solution-based approach for Mo-99 production: considerations for nitrate versus sulfate media[J]. *Science and Technology of Nuclear Installations*, 2013, 2013(1): 402570.
- [10] 邓启民, 程作用, 李茂良, 等. 利用 MIPR 生产<sup>99</sup>Mo、<sup>131</sup>I 和<sup>89</sup>Sr 的可行性研究[J]. *核动力工程*, 2011, 32(6): 115-118, 124.
- Deng Qimin, Cheng Zuoyong, Li Maoliang, et al. Feasibility research of <sup>99</sup>Mo, <sup>131</sup>I and <sup>89</sup>Sr production by medical isotope production reactor[J]. *Nuclear Power Engineering*, 2011, 32(6): 115-118, 124 (in Chinese).
- [11] 肖伦. 放射性同位素技术[M]. 2 版. 北京: 原子能出版社, 2005: 48-50, 338-355.
- [12] 邓启民, 李茂良, 程作用. 医用同位素生产堆(MIPR)生产<sup>99</sup>Mo 的应用前景[J]. *核科学与工程*, 2006, 26(2): 165-167.
- Deng Qimin, Li Maoliang, Cheng Zuoyong. Application of <sup>99</sup>Mo production through medical isotope production reactor(MIPR)[J]. *Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering*, 2006, 26(2): 165-167 (in Chinese).
- [13] 邓启民, 程作用, 李茂良. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 用于提取及分离硝酸铀酰溶液中钼和碘的研究[J]. *核动力工程*, 2011, 32(6): 129-132.
- Deng Qimin, Cheng Zuoyong, Li Maoliang. Study of utilization alumina for <sup>99</sup>Mo and <sup>131</sup>I separation from UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solution[J]. *Nuclear Power Engineering*, 2011, 32(6): 129-132 (in Chinese).
- [14] Boldyrev P P, Golubev. The Russian ARGUS solution reactor HEU-LEU conversion: LEU fuel preparation, loading and first criticality[C]. Vienna, Austria: IAEA Vienna International Center, 2014.
- [15] Ali Sameh A H. Production cycle for large scale fission Mo-99 separation by the processing of irradiated LEU uranium silicide fuel element targets[J]. *Science and Technology of Nuclear Installations*, 2013, 2013: 704846.
- [16] 梁积新, 吴宇轩, 吴如雷, 等. 中国发展 LEU 生产医用<sup>99</sup>Mo 技术的机遇与挑战[J]. *同位素*, 2023, 36(2): 270-278.
- Liang Jixin, Wu Yuxuan, Wu Rulei, et al. Opportunity and challenge for production of medical <sup>99</sup>Mo with low enriched uranium targets in China[J]. *Journal of Isotopes*, 2023, 36(2): 270-278 (in Chinese).
- [17] Lee S K, Beyer G J, Lee J S. Development of industrial-scale fission <sup>99</sup>Mo production process using low enriched uranium target[J]. *Nuclear Engineering and Technology*, 2016, 48(3): 613-623.
- [18] 王海军, 孙志中, 张劲松, 等. 基于球形氧化铝的模拟溶液堆低浓铀燃料溶液中 Mo 的提取研究[J]. *核动力工程*, 2024, 45(1): 98-105.
- Wang Haijun, Sun Zhizhong, Zhang Jinsong, et al. Research on extraction of Mo from simulated low enriched uranium fuel solution of medical isotope reactor based on spherical alumina[J]. *Nuclear Power Engineering*, 2024, 45(1): 98-105 (in Chinese).
- [19] 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(4): 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(4): 216-222 (in Chinese).
- [20] Hwang D S, Choung W M, Kim Y K, et al. Separation of <sup>99</sup>Mo from a simulated fission product solution by precipitation with α-benzoinoxime[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2002, 254(2): 255-262.