

钨和铼的色层分离研究*

盛 荣 李文新** 尹端让 何蔚瑜 胡伟青

(中国科学院上海原子核研究所 上海 201800)

摘要 以 ^{187}W 、 ^{188}W - ^{188}Re 为示踪剂,对W和Re在阴离子交换色层柱和酸性 Al_2O_3 色层柱上的吸附和解吸行为进行了系统研究,给出了W和Re的放射化学分离程序。实验结果表明,无论是阴离子交换色层柱还是酸性氧化铝色层柱都可使钨、铼达到满意的分离。推荐的分离程序可用于无载体 ^{186}Re 的制备。

关键词 铼,钨,色层分离,阴离子交换,酸性氧化铝

近年来,放射性治疗药物在核医学研究和应用中日益受到人们的重视。作为国际原子能委员会推荐的新一代放射性治疗核素之一^[1]的 ^{186}Re 不仅具有适中的半衰期(90.6h)、适合治疗用的 β 粒子(最大能量为1.07MeV),同时具有伴随发射可用于显像的137keV的 γ 射线(分支比9.3%)等优良的核衰变性质,而且它与 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 有相似的化学性质,因此可以借助应用最广泛的 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 放射性药物的研究成果和经验进行 ^{186}Re 放射性药物的研究。迄今, ^{186}Re 都是在反应堆中通过 $^{185}\text{Re}(\text{n},\gamma)^{186}\text{Re}$ 中子俘获反应来制备($\sigma=112\pm2\times10^{-28}\text{m}^2$)^[2],只能得到有载体中等比活度的 ^{186}Re ,因此用它标记生物大分子进行放射免疫治疗或靶向受体介导治疗受到很大限制。虽然有人^[3-5]利用Szilard-Chalmeres效应来提高 ^{186}Re 的比活度,但远未达到应用阶段。另一方面根据 $^{\text{Nat.}}\text{W}(\text{p},\text{xn})^{181-186}\text{Re}$ 反应的激发函数^[6],采用高强度质子束轰击同位素浓集的 ^{186}W 靶也可以制备无载体放射性核素 ^{186}Re 。我们以 ^{188}W - ^{188}Re 作示踪剂,建立了用于从照射过的W靶中分离钨、铼的阴离子交换色层法和酸性氧化铝色层法的分离程序。

1 材料和方法

1.1 试剂、材料和仪器

1.1.1 试剂与材料。 ^{187}W 金属,用W粉(分析纯)在上海分析测试中心反应堆经 $5\times10^{11}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$ 的热中子照射4h,溶解于 H_2O_2 和 NaOH 中,比活度约为0.74GBq/g。 ^{188}W - ^{188}Re 混合液(美国橡树岭国家实验室提供),比活度约为0.13—0.19TBq/g。国产717型阴离子交换树脂(上海树脂厂,粒径0.3—1.2mm),经研磨后筛选0.11—0.14mm;Dowex-1阴离子交换树脂(美国SIGMA公司),75—150 μm ;两种树脂均经常规方法预处理后备用。酸性 Al_2O_3 (上海五四化学试剂厂),筛选0.11—0.14mm,依次用0.1mol/L HNO_3 、 H_2O 、0.01mol/L NH_4OH 、 H_2O 、0.1mol/L HNO_3 、 H_2O 洗涤,然后置于烘箱中,110℃下活化3h。钨载体溶液(Na_2WO_4):称取适量钨粉,缓慢滴加25% H_2O_2 至钨完全转为黄色固体,加热条件下加入适量 NaOH ,使之成为无色透明溶液,再用蒸馏水稀释至质量浓度为50g/L。

* 国家自然科学基金资助项目,并得到IAEA的部分资助

** 联系人

收稿日期:1997-07-17,修回日期:1997-11-10

1.1.2 仪器。NaI(Tl)井型探测器(中国科学院上海原子核研究所);HPGe探测器(美国ORTEC公司)与Series-80多道分析器(美国CANBERRA公司)相联的 γ 能谱仪;LDB电子蠕动泵(浙江象山定山仪器厂)。

1.2 放射化学分离程序

自制玻璃柱,内径0.56cm,柱高16cm,下有玻璃砂芯,上带储液槽。吸附和淋洗过程中,用电子蠕动泵控制流速为1mL/min,每2mL淋出液为一测量样品。

1.2.1 阴离子交换色层法。将预处理后的国产717树脂或Dowex-1树脂分别以湿法装柱,树脂床高8cm,体积约2cm³。实验前两根树脂柱均用20mL的0.01mol/L NaOH进行预平衡。

(1) W在阴离子交换色层柱上的吸附。在8mL的50g/L W溶液中加入10 μ L ¹⁸⁶W-¹⁸⁸Re示踪剂,稀释至41mL,取出1mL作放射性活度测量标准样品,其余40mL通过阴离子交换树脂柱,淋出液放置一周后测量。

(2) H₂O₂对阴离子交换树脂柱吸附W的影响。在上述进样液中加入不同量的H₂O₂,研究H₂O₂对阴离子交换树脂柱吸附W的影响。

(3) W和Re在阴离子交换色层柱上的洗脱。以¹⁸⁷W为示踪剂,用0.5mol/L HCl、0.1mol/L HNO₃、0.5mol/L NaCl和0.5—1.0mol/L NaOH-0.5mol/L NaCl溶液洗脱阴离子柱上的W。以4.0—7.4mol/L HNO₃为Re的淋洗剂。

(4) W和Re的分离。在2mL的50g/L W溶液中加入10 μ L ¹⁸⁸W-¹⁸⁸Re示踪剂,稀释至21mL,取出1mL作放射性活度测量标准样品,其余20mL通过 ϕ 0.56cm $\times$ 8cm的阴离子交换色层柱。吸附完毕后,用少量洗涤柱子;然后用1.0mol/L NaOH-0.5mol/L NaCl溶液洗脱W;接着用1.5mol/L HCl淋洗用质子轰击¹⁸⁸W靶制备¹⁸⁶Re时伴随发生¹⁸⁶W(p, α)¹⁸³Ta反应^[7]而生成的¹⁸³Ta。最后用7.4mol/L HNO₃洗脱¹⁸⁸Re,上717阴离子交换树脂柱,得到典型的W和Re的分离曲线。

1.2.2 酸性Al₂O₃色层法。称取1.8g活化后的酸性Al₂O₃,以湿法装柱(ϕ 0.56cm $\times$ 8cm),体积约为2cm³。实验前,Al₂O₃柱用20mL (pH=4) 0.05mol/L NH₄Cl进行预平衡。

(1) W在酸性Al₂O₃色层柱上的吸附和H₂O₂存在时的吸附。在8mL的50g/L W溶液中加入10 μ L ¹⁸⁸W-¹⁸⁸Re示踪剂,用0.1mol/L HCl将pH值调到4左右,然后用0.05mol/L NH₄Cl (pH=4)溶液稀释至41mL,取出1mL作放射性活度测量标准样品,其余40mL通过 ϕ 0.56cm $\times$ 8cm的酸性Al₂O₃色层柱,淋出液放置一周后测量。在进样的W载体溶液中含有0.4% H₂O₂,在相同条件下测量W的吸附曲线。

(2) W和Re的分离。在2mL的50g/L W溶液中加入10 μ L ¹⁸⁸W-¹⁸⁸Re示踪剂,用0.1mol/L HCl将pH值调到3左右,稀释至4mL,取出100 μ L作放射性活度测量标准样品,其余通过 ϕ 0.56cm $\times$ 8cm的酸性Al₂O₃色层柱。然后,依次用0.05mol/L NH₄Cl(pH=4)、0.5mol/L NaOH溶液分别洗脱Re和W,获得分离曲线。

1.2.3 两种方法的联用。首先用酸性Al₂O₃色层柱进行W、Re的分离,使WO₄²⁻留在酸性Al₂O₃色层柱上,然后用15mL的0.05mol/L NH₄Cl(pH=4)淋出的ReO₄⁻溶液再次吸附在717阴离子交换柱上(ϕ 0.2cm $\times$ 2cm),随后用0.5mL的0.1mol/L HNO₃淋洗,以除去其它杂质^[8],最后用7.4mol/L HNO₃洗脱Re。实验过程中吸附和淋洗速度控制在0.1mL/min。

1.2.4 放射性测量。¹⁸⁷W和¹⁸⁸Re用NaI井型探测器或HPGe γ 能谱仪直接测量。¹⁸⁸W是在样品放置一周后通过测量与其平衡的衰变子体¹⁸⁸Re的137keV γ 射线来检测。W的穿透、

回收率和Re的产额均采用HPGe γ 谱仪测量。

2 结果与讨论

2.1 阴离子交换色层法

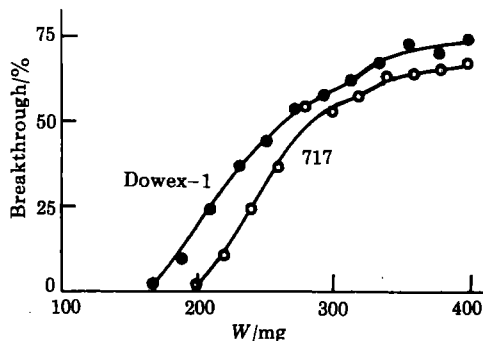


图1 W在717和Dowex-1阴离子交换树脂柱上的吸附曲线

Fig.1 Adsorption curves of W on 717 and Dowex-1 anion exchange columns

离子交换, 使W进入树脂的量显著增加。

(3) 实验发现, 以 ^{187}W 为示踪剂, 用0.5mol/L HCl、0.1mol/L HNO_3 、0.5mol/L NaCl溶液虽然也能从柱上洗脱W, 但都出现拖尾长甚至洗脱不完全的现象, 但是用0.5—1.0mol/L NaOH—0.5mol/L NaCl溶液却能更好地从交换柱上洗脱W。

(4) W和Re分离曲线示于图2。由图2可见, W的全程回收率约为95%, Re的回收率在90%以上。

当阴离子交换树脂柱由于W负载过量发生穿透时, W、Re仍能得到良好的分离, 只是W的淋洗曲线从较高处开始, 其余相同。实验还发现少量 H_2O_2 的存在只能使色层柱吸附W量增加而并不影响W和Re的分离。

2.2 酸性 Al_2O_3 色层法

(1) W在酸性 Al_2O_3 色层柱上的吸附曲线与图1相似, 所不同的是W进样量达到270mg时才发生穿透, 这表明相同体积的酸性 Al_2O_3 比阴离子交换树脂有更大的吸附容量。当W载体溶液中含有0.4% H_2O_2 时, 穿透提前到160mg, 而且穿透率迅速上升; 到260mg时, Al_2O_3 色层柱已严重穿透。其原因可能是在酸性条件下, WO_4^{2-} 与 H^+ 配位成 $[\text{HW}_6\text{O}_{21}]^{5-}$ 、 $[\text{W}_{12}\text{O}_{39}]^{6-}$ 等形式^[9]; 当有少量 H_2O_2 存在时, WO_4^{2-} 则与 H_2O_2 配位成一系列W的过氧化物阴离子^[3], 与

(1) W在717和Dowex-1阴离子交换树脂柱上的吸附曲线示于图1。从图1可看出, 当W的吸附量分别达到200mg(717树脂柱, 约相当于该柱交换容量的60%左右)和170mg(Dowex-1树脂柱)时, 两树脂柱发生W的穿透, 此后随进样量增加, 穿透迅速上升。

(2) 当 Na_2WO_4 溶液加入1.5% H_2O_2 , W在阴离子交换树脂柱上的吸附量直到450mg时才在Dowex-1树脂柱上发生W的穿透。穿透推迟的原因可能是 WO_4^{2-} 与少量 H_2O_2 生成一系列W的过氧化物阴离子^[9], 其中 $(\text{O}_2):\text{W}$ 值可以为2:3、1:3、2:7、1:4。与 WO_4^{2-} 相比, 该类配位阴离子与阴离子交换树脂更易发生

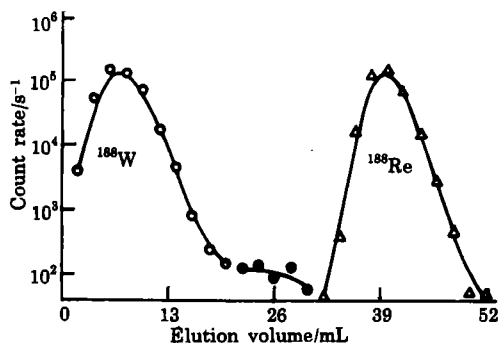


图2 W和Re在717阴离子交换树脂柱上的淋洗曲线

○ 1.0mol/L NaOH, 0.5mol/L NaCl;
● 1.5mol/L HCl; △ 7.4mol/L HNO_3

Fig.2 Elution curves of W and Re from 717 anion exchange column

$[W_{12}O_{39}]^{6-}$ 相比,它们可能使酸性 Al_2O_3 色层柱吸附W量下降,所以在溶液上柱前必须尽可能除去存在的 H_2O_2 。

(2) W、Re在酸性 Al_2O_3 色层上的淋洗曲线见图3。从图3可见,15mL的0.05mol/L NH_4Cl (pH=4)和15mL的0.5mol/L NaOH就分别能把99%以上的Re和W淋洗下来;W和Re的全程回收率均在90%以上。

2.3 两种色层法联用

实验结果显示, ReO_4^- 的淋洗体积降至2.5mL, 这样不仅增加了Re的放射性浓度, 而且Re的产额仍达到85%以上。

3 结论

我们以 ^{187}W 、 ^{188}W - ^{188}Re 为示踪剂, 研究了W和Re在阴离子交换色层柱和酸性 Al_2O_3 色层柱上的吸附和解吸行为, 分别给出了W/Re的放射化学分离程序。实验结果表明, 两种方法都能使W和Re达到满意的分离。如果将两种方法联用, 可以增加Re的放射性浓度。推荐的分离程序可用于从质子束照射过的 ^{186}W 靶中分离出放射性治疗核素 ^{186}Re 。

致谢 美国橡树岭国家实验室的Knapp Jr博士提供了 ^{188}W - ^{188}Re 示踪剂, 在此谨表示深切谢意。

参 考 文 献

- 1 Hernan V R. IAEA Bulletin, 1993, 1:24-27
- 2 Mughabghab S F. Neutron cross sections Vol I Part B. New York: Academic press, 1984
- 3 Jia W, Ehrhardt G J. J Nucl Biol Med, 1994, 38:447-452
- 4 Schubiger P A, Cahn R M, Alberto R A, et al. J Label Compd Radiopharm, 1994, 35:215
- 5 张智勇, 王祥云, 刘元芳, 等. 第六届放射性药物和标记化合物学术会议论文摘要. 无锡, 1996
- 6 李文新, 何蔚瑜, 尹端祉, 等. 核化学与放射化学, 1996, 18(4):193-196
- 7 Huffman E H, Iddings G M, Lilly R C, et al. J Am Chem Soc, 1951, 73:4474-4481
- 8 Kamioki H, Mirzadeh S, Lambrecht R M, et al. Radiochim Acta, 1994, 65:39-43
- 9 Connor J A, Ebsworth E A V. Adv Inorg Chem Radiochem, 1964, 6:313

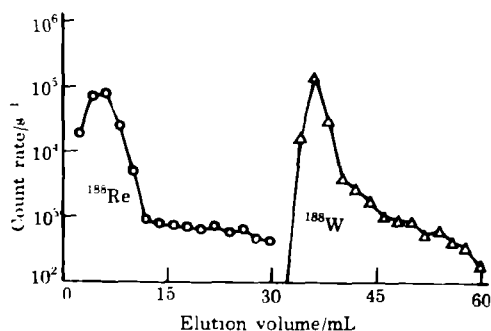


图3 W和Re在酸性 Al_2O_3 色层柱上的淋洗曲线
 □ 0.05mol/L NH_4Cl , △ 0.5mol/L NaOH
 Fig.3 Elution curves of W and Re from acidic alumina column

Investigation on chromatographic separation of tungsten and rhenium

SHENG Rong LI Wenxin YIN Duanzhi HE Weiyu HU Weiqing

(Shanghai Institute of Nuclear Research, the Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

Abstract

The adsorption and desorption behaviors of W and Re on anion exchange column and acidic alumina column have been studied. Radiochemical procedures are presented for the separation of W and Re. The experimental results show that a satisfactory separation between W and Re can be achieved. The radiochemical procedures will be useful to separate radiotherapeutical nuclide ^{186}Re from ^{186}W target which is irradiated with a high intensity proton beam.

Key words Rhenium, Tungsten, Chromatographic separation, Anion exchange, Acidic alumina