

好。及时测报了沙情，为黄河防汛起了一定作用，所得资料对黄河的治理也将是重要的。

在猝灭电路研究中得到鲁智同志帮助，参加此项工作的还有杨王镜、周延年、韩振华等同志。这次研制的 FH 422 型  $\gamma$ - $\gamma$  含沙量计已于 1975 年通过部级生产鉴定会，会后由国营 261 厂生产。

### 参 考 文 献

- [1] 刘雨人等,  $\gamma$ - $\gamma$  法测量淤泥容重, 中华人民共和国原子能科学技术文献, 原 10037/同1001号, 1961年。  
 [2] T. Florkowski, Portable Radioisotope Gauges for Suspended Sediment, Isotope Hydrology, Proc of a Symposium, Vienna, IAEA, 1970, p 545-554.  
 [3] FH-422  $\gamma$ - $\gamma$  含沙量计说明书, 国营 261 厂, 1974 年 5 月。  
 [4] 水文测验规范, 水利电力出版社, 1975 年。

## 锗-68-镓-68 同位素发生器

王中央 范我牛 芳 張叔鳴 宋爱宝 蔡登貴

### 一、前 言

$^{68}\text{Ge}$ - $^{68}\text{Ga}$  同位素发生器是由母体核  $^{68}\text{Ge}$  ( $T_{1/2}$  为 287 天) 和子体核  $^{68}\text{Ga}$  ( $T_{1/2}$  为 68 分钟) 组成。它具有母体半衰期长, 便于长期使用, 子体核是正电子发射, 在医学诊断中可采用正电子扫描, 提高确诊率, 以及子体核半衰期短, 降低病人所受的辐射剂量等优点。因此它越来越受到医学部门的欢迎。

$^{68}\text{Ge}$ - $^{68}\text{Ga}$  发生器最早由格利森(G. I. Gleason)<sup>[1]</sup>提出, 他用 25%(v/v) 的乙酰丙酮-环己烷从 pH 4.5 的含  $^{68}\text{Ge}$  水相中萃取  $^{68}\text{Ga}$ 。后来格林(M. W. Greene) 等人<sup>[2]</sup>用色层级  $\text{Al}_2\text{O}_3$  吸附  $^{68}\text{Ge}$ , 以 0.005 M EDTA 溶液淋洗  $^{68}\text{Ga}$ , 对格利森的方法作了改进。但由于用 EDTA 淋洗所得的  $^{68}\text{Ga}$  是 EDTA 络合物的形式, 在实际应用中, 有时还必须经离子交换法或溶剂萃取法把  $^{68}\text{Ga}$  与 EDTA 分离, 获得离子型  $^{68}\text{Ga}$ 。这样, 增加了操作时间, 降低了  $^{68}\text{Ga}$  的实际产率。为了克服这些缺点, 科佩基(P. Kopecký) 等人<sup>[3,4]</sup>提出了用 HCl 溶液淋洗, 直接得到离子型  $^{68}\text{Ga}$  的同位素发生器。

本工作利用 1.5 米回旋加速器照射生产无载体放化纯的  $^{68}\text{Ge}$ , 制成离子型  $^{68}\text{Ge}$ - $^{68}\text{Ga}$  同位素发生器, 并且对发生器的各项指标和性能进行了研究, 找出了操作发生器的合适条件。

### 二、实 验

1. 试剂和仪器  $\text{CCl}_4$ : 西安化学试剂厂出品, 分析纯。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 酸性, 100—200 目, 色层级, 上海试剂五厂(1968 年)出品。HCl: 分析纯试剂。 $^{68}\text{Ge}$  放射性纯度用 Ge(Li) 探头, 16384 多道能谱分析仪测定;  $^{68}\text{Ga}$  放射性强度用 NaI 探头百万进位定标器和阱形液体闪烁探头 GP-1 型多道脉冲分析器测定。

2. 靶子及照射 靶子: 天然锌电镀在铜衬底上, 锌厚度为  $150 \text{ mg/cm}^2$ , 外包厚度为

25  $\mu\text{m}$  的镍箔(用环氧树脂粘合)以防照射时锌挥发。照射：在 1.5 米迴旋加速器上进行内靶照射， $\alpha$  粒子能量为 35 MeV，束流约 60  $\mu\text{A}$ 。

3.  $^{68}\text{Ge}$  化学分离及  $^{68}\text{Ge}$ - $^{68}\text{Ga}$  同位素发生器的制作  $^{68}\text{Ge}$  化学分离：照射后的靶子冷却适当时间，剥净表面镍箔，用水冲洗干净，放入盛有 70 ml 4 N HCl 的烧杯中，在 70—80 $^{\circ}\text{C}$  下进行溶解。当靶头表面的锌层快溶解完时，加入 2—3 ml 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ 。锌层溶解完毕，立即取出靶子。溶液加热至沸，赶尽  $\text{H}_2\text{O}_2$ ，冷却，加浓 HCl 调节至 9 N HCl 体系，此时 Zn 浓度约为 20 mg/ml，然后进行萃取分离。分离步骤如图 1。

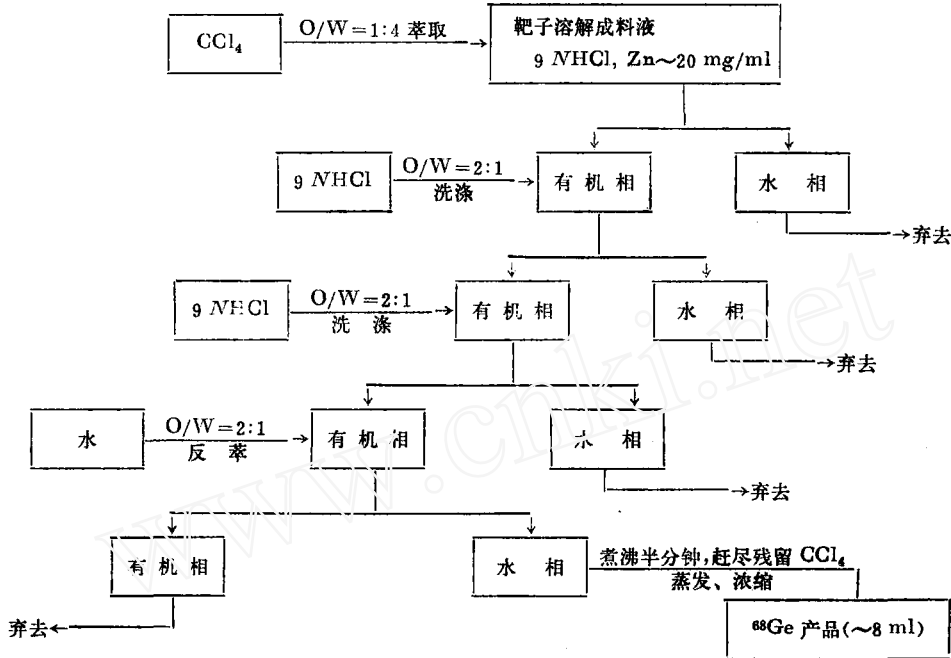


图 1  $^{68}\text{Ge}$  化学分离流程

$^{68}\text{Ge}$ - $^{68}\text{Ga}$  同位素发生器制作：在色层柱(内径为 1.7 cm，长 13 cm，玻璃柱)中，装入 5—7 g 用蒸馏水漂洗过的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，上面复盖玻璃毛，依次用蒸馏水 (500 ml)、0.1 N HCl (1200 ml) 冲洗，以降低发生器运行时的 Al 含量。冲洗过的色层柱用饱和溴水浸泡一昼夜，以消毒柱子和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。次日用蒸馏水洗涤色层柱，除去柱内溴水，直至流出液无色透明(约用 500 ml)，再用 200 ml pH 4—6 的蒸馏水进行预平衡。接着把分离所得的放化纯无载体  $^{68}\text{Ge}$  溶液(pH 调至 4—6，约 8 ml)，转移到处理好的色层柱中，以 0.1 ml/分的流速使上述溶液通过  $\text{Al}_2\text{O}_3$  柱。 $^{68}\text{Ge}$  吸附完毕后，用约 200 ml 0.05 N HCl 冲洗柱子(流速 1—2 ml)，洗去不被吸附的  $^{68}\text{Ge}$  以及其他可能存在的杂质。 $^{68}\text{Ge}$  在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上的吸附率在 90% 以上。以后每隔数小时用 0.05—0.15 N HCl 淋洗一次，即可得离子型  $^{68}\text{Ga}$ 。

4. 分析 稳定 Ge, Al, Cu, Zn 分别用苯芴酮、铝试剂、铜试剂、二甲酚橙比色法测定； $^{68}\text{Ga}$  产品中的非放射性杂质用发射光谱分析。

### 三、结果和讨论

1. 溶靶 我们照射的是铜衬底的锌靶，锌本身可用各种无机酸溶解，但由于 Ge 在

HCl、HNO<sub>3</sub>中都不溶以及 GeCl<sub>4</sub>的挥发,造成照射得到的<sup>68</sup>Ge的溶解问题较大。国外对铀靶的溶解作过一些研究,都不很令人满意<sup>[5]</sup>。

考虑到 Ge 能和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成 GeO<sub>2</sub>, 而 GeO<sub>2</sub> 又可溶解在 HCl 中, 因此我们试用 HCl 加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶解靶子, 结果良好, Ge 和 Zn 的溶解都很快。加入 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的量取决于 Ge 的多少, 对于无载体<sup>68</sup>Ge, 1~2 ml 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 就足够了。这种量的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 不会引起 Cu 的大量溶解。在用 HCl 加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶靶时, 必须注意防止 GeCl<sub>4</sub> 的挥发, 我们在 70~80°C 下用不同浓度的 HCl 加 2 ml 30% 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 进行了冷靶溶解, 经过分离测得的 Ge 回收率见表 1。

表 1 溶解时 HCl 浓度对 Ge 回收率的影响

HCl 浓度, N	加入 Ge 量, $\mu\text{g}$	Ge 回收率, %
4	200	91.8
6	200	90.0
9	200	65.8

从表 1 可见, 当 HCl 浓度为 4~6 N 时, Ge 的回收率不低于 90%, 而当 HCl 浓度增加至 9 N 时, Ge 的损失显著增加, 这与文献报道<sup>[6]</sup>一致。因此我们溶靶时选用了 4 NHCl + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 溶解温度为 70~80°C。

2. <sup>68</sup>Ge 的分离 用 CCl<sub>4</sub> 萃取是使 Ge 与大量杂质分离的最方便、快速和特效的方法, 而且产品中残留的少量 CCl<sub>4</sub> 容易通过加热煮沸除去。

水相 HCl 浓度在 8~10 N 时, CCl<sub>4</sub> 对 Ge 有最大的萃取。表 2 表示水相在 HCl 浓度为 9 N 时, 相对对 Ge 萃取和反萃的影响。

表 2 萃取和反萃相对对 Ge 回收率的影响

加入 Ge 量, $\mu\text{g}$	萃取相比 O/W	反萃相比 O/W	Ge 回收率, %
30	1:1	1:1	~100
30	1:2	1:1	92.0
30	1:4	1:1	92.4
30	1:4	2:1	90.2
200	1:4	2:1	93.2

由表可见, 当萃取相比为 1:4, 反萃相比为 2:1 时, Ge 的回收率可保持在 90% 左右。表 3 表示萃取 Ge 的 CCl<sub>4</sub> 有机相经 9 NHCl 洗涤后对 Zn, Cu 的去污。

表 3 用 9 N HCl 洗涤对 Ge 的回收率和 Zn, Cu 的去污影响

洗涤次数	洗涤相比 O/W	加入量, $\mu\text{g}$			测得量, $\mu\text{g}$		Ge 回收率, %
		Ge	Zn	Cu	Zn	Cu	
1	2:1	$2 \times 10^2$	$3 \times 10^6$	$1 \times 10^5$	35	< 1	89.5
2	2:1	$2 \times 10^2$	$3 \times 10^6$	$1 \times 10^5$	< 1	< 1	~90

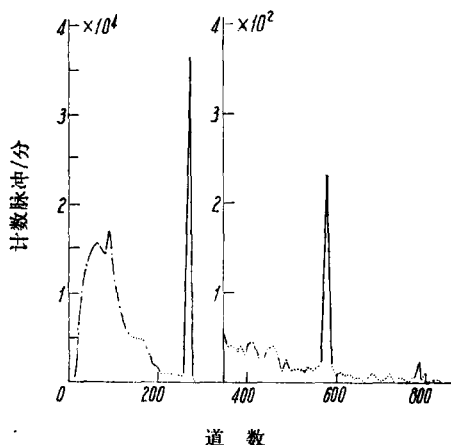


图 2 从<sup>68</sup>Ge衰变得到的<sup>68</sup>Ga能谱

(1) <sup>68</sup>Ge 在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上的吸附 发生器以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作吸附剂，我们实验结果表明吸附 pH 对 <sup>68</sup>Ge 在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上的吸附影响很大(表 4)。在发生器制备中我们采用 pH 4~6 进行吸附。

表 4 吸附 pH 对 <sup>68</sup>Ge 在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上的吸附影响

吸 附 pH	1.3	2	3	4~6
<sup>68</sup> Ge 在 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 上的吸附, %	很低	50	76	>90

(2) <sup>68</sup>Ga 淋洗产率 <sup>68</sup>Ga 淋洗产率是指淋洗流出液中 <sup>68</sup>Ga 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 柱中的 <sup>68</sup>Ge 之比。影响 <sup>68</sup>Ga 淋洗产率的因素很多，我们测定了淋洗剂酸度、淋洗间隔时间、淋洗体积和淋洗流速的影响。

淋洗剂酸度：根据 <sup>68</sup>Ga 在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上的吸附行为，高酸度有利于 <sup>68</sup>Ga 的淋洗，但因为淋洗酸度的提高，<sup>68</sup>Ge 的泄漏和淋洗液中的 Al 含量也会随之增加。而淋洗酸度太低，则 <sup>68</sup>Ga 的产率大大降低。我们的实验结果(表 5)表明：从 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上淋洗 <sup>68</sup>Ga 的酸度必须大于 0.01 NHCl，在 0.05~0.15 NHCl 范围内 <sup>68</sup>Ga 的淋洗产率变化不大。为了降低淋洗液中的 Al 含量，我们认为淋洗酸度以 0.05~0.10 NHCl 为好。

表 5 淋洗酸度对 <sup>68</sup>Ga 产率的影响

淋洗酸度, HCl(N)		0.01	0.05	0.075	0.10	0.15
<sup>68</sup> Ga 淋洗产率, %	淋洗 5 ml	0	~40	42	43	45
	淋洗 10 ml	0	~50	47	56	—

淋洗间隔时间：从实验结果来看，<sup>68</sup>Ga 淋洗产率随淋洗间隔时间增加而上升，在间隔 5~6 小时以后，由于 <sup>68</sup>Ge-<sup>68</sup>Ga 已达到衰变平衡，<sup>68</sup>Ga 淋洗产率不再随间隔时间而变化(图 3)。

由上表可见，用 9 NHCl 以 O/W 为 2:1 的相比洗涤两次，对 Cu、Zn 的去污是满意的，Ge 的损失并没有增加，因此在分离过程中采用了这种洗涤条件。

在上述选定的实验条件下，我们进行了热靶处理，Ge 的回收率达 90% 左右，比国外报道<sup>[5]</sup>的要好一些。用 Ge(Li) 探头的 16384 多道能谱分析仪测定了 <sup>68</sup>Ge 产品的纯度，没有发现其他放射性杂质(见图 2)。

3. <sup>68</sup>Ge-<sup>68</sup>Ga 同位素发生器 我们研究的是用 HCl 溶液进行淋洗的离子型发生器。主要指标和实验结果如下：

淋洗流速：我们用不同流速淋洗发生器，发现淋洗流速在1~6 ml/分范围内，<sup>68</sup>Ga

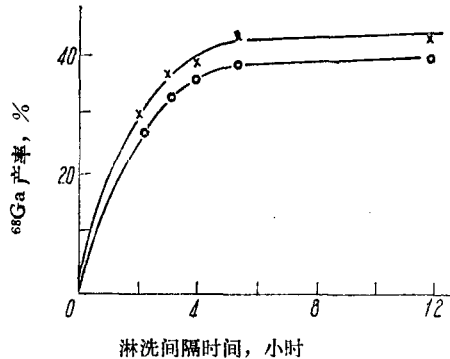


图3 <sup>68</sup>Ga 淋洗产率与淋洗间隔时间的关系 x——10 ml 淋洗液；o——5 ml 淋洗液。

的淋洗产率没有明显变化(图4)。

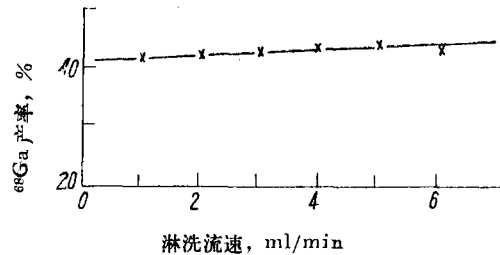


图4 淋洗流速对<sup>68</sup>Ga 淋洗产率的影响

淋洗体积(即淋洗曲线)：图5是发生器的<sup>68</sup>Ga 淋洗曲线。从图可见，<sup>68</sup>Ga 主要集中在2 ml 体积内。增加淋洗体积，<sup>68</sup>Ga 产率不但没有明显增加，反而降低了<sup>68</sup>Ga 的比度。前2 ml 流出液内，<sup>68</sup>Ga 的放射性强度较低，但Al 含量较高。因此最好弃去。从<sup>68</sup>Ga 产率和比度考虑，我们认为从第3 ml 开始接取<sup>68</sup>Ga，到第7 ml 为止，共收集5 ml 产品为合适。

(3) <sup>68</sup>Ge 泄漏量 <sup>68</sup>Ge 泄漏量是指<sup>68</sup>Ga 产品中<sup>68</sup>Ge 与<sup>68</sup>Ga 之比。我们实验表明当淋洗酸度为0.15 NHCl 以下，<sup>68</sup>Ge 的泄漏极微，而且随着发生器淋洗次数的增加，<sup>68</sup>Ge 的泄漏量逐渐下降(图6)，可达10<sup>-5</sup>。过高的淋洗酸度会增加<sup>68</sup>Ge 的泄漏，因此淋洗酸度不宜超过0.15 NHCl。

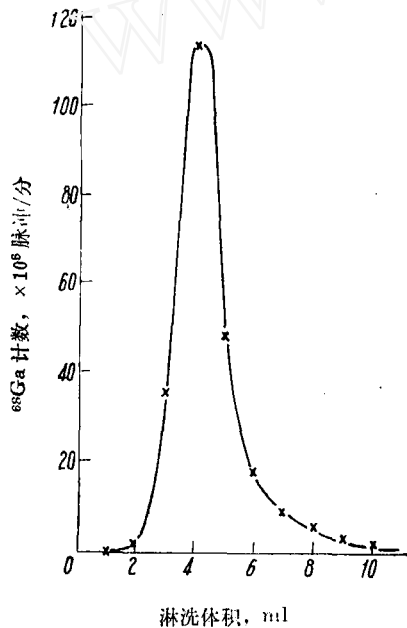


图5 <sup>68</sup>Ge-<sup>68</sup>Ga 同位素发生器<sup>68</sup>Ga 淋洗曲线

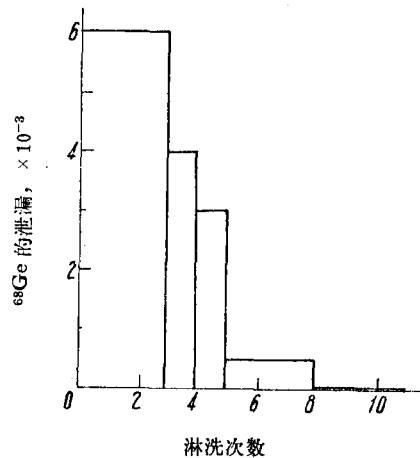


图6 <sup>68</sup>Ge 泄漏量与淋洗次数关系

(4) <sup>68</sup>Ga 产品中的Al 含量 <sup>68</sup>Ga 产品中的Al 含量来自于Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 吸附剂。首先，不同的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对发生器的性能有直接的影响，因此选择合适的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 甚为重要，经过筛选，

我们认为上海试剂五厂 1968 年酸性  $Al_2O_3$  产品性能较好，制成的发生器淋洗液中的 Al 含量也较低，因此选用了该型号的  $Al_2O_3$ 。

其次， $Al_2O_3$  在吸附  $^{68}Ge$  以前用大量淋洗剂冲洗，可以显著降低以后淋洗液中的 Al 含量。另外，淋洗次数，淋洗间隔时间缩短和淋洗酸度减小，Al 含量也随之降低(表 6)。

表 6 淋洗酸度和间隔时间对 Al 含量的影响

淋洗间隔时间, 小时		2~3	4~6	12~24
淋洗液中 Al 含量, $\mu g/ml$	用 0.05 N HCl 淋洗	14	22	50
	用 0.10 N HCl 淋洗	28	32	75

(5) 其他 对发生器中淋洗下来的  $^{68}Ga$  作了半衰期测定，得到  $^{68}Ga$  的  $T_{1/2}$  为 68 分钟(图 7)，与文献值<sup>[7]</sup>一致，这说明  $^{68}Ga$  的放射性纯度很高。

发生器淋洗液中的非放射性杂质的光谱分析表明：产品中无有毒元素存在，更没有发现 Pb 之类重金属元素。

在以上各项实验的基础上，我们在上海第一人民医院装成了毫居里级离子型  $^{68}Ge-^{68}Ga$  同位素发生器，提供该院进行动物试验，并得到了满意的结果。发生器运行半年后数据复测表明发生器稳定可靠。

#### 四、小 结

$^{68}Ge$  的生产、分离和  $^{68}Ge-^{68}Ga$  同位素发生器的制作，在国内尚未报道过。我们制作的该发生器经半年之久的实际运行，证明操作方便，性能良好，并且稳定可靠，发生器主要数据和产品质量可与国外同类发生器<sup>[3,4,8]</sup>相比较。

本所四室为本工作进行了靶子照射；马桃桃、滕人瑞电镀了锌靶；陈巨声、徐秀泉进行了  $^{68}Ge$  放射性纯度和强度测量，在此表示感谢。

#### 参 考 文 献

- [1] G. I. Gleason, *Int. J. Appl. Radiat. Isotop.*, 8, 2/3, 90 (1960).
- [2] M. W. Greene et al., *ibid.*, 12, 62 (1961).
- [3] P. Kopecký et al., *ibid.*, 24, 73 (1973).
- [4] *Ibid.*, 25, 263 (1974).
- [5] В. И. Левин и др., *Радиохимия*, 14, 780 (1972).
- [6] A. Almasy et al., *Kutato Intezet Közleményei*, 1, 293 (1959).
- [7] A. Karpeles, *Radiochimica Acta*, 12 (1), 22 (1969).
- [8] R. C. Barrall et al., *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, 22, 149 (1971).

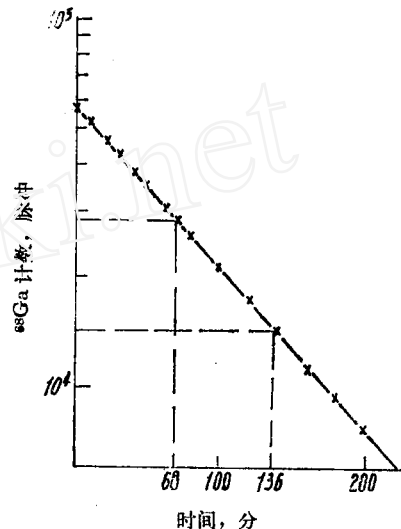


图 7 从  $^{68}Ge-^{68}Ga$  同位素发生器中淋洗下来的  $^{68}Ga$  半衰期测定( $^{68}Ga$   $T_{1/2}$  为 68 分钟)