

用高压薄层电泳 (HVTLE) 测定 ^{132}Te - ^{132}I 发生器淋洗液的放化纯

党淑琴 李庆恕

本工作利用带电质点 I^- 、 IO_3^- 和 IO_4^- 在电场中的定向移动, 直接发生在薄层片上的分离, 而后在放射色谱扫描仪上测定 ^{132}Te - ^{132}I 发生器淋洗液的放化纯, 能够在 30 分钟内给出放化纯数据, 标准误差为 $\pm 0.3\%$, 适合于短半衰期 ^{132}I 制剂的分析要求。

放射性碘-132 是由铀的裂变产物 ^{132}Te 衰变而产生的 ($^{132}\text{Te} \xrightarrow[3.2\text{天}]{\beta, \gamma} ^{132}\text{I}$)。 ^{132}Te - ^{132}I 发生器淋洗液的最后状态是在还原溶液中 ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{Na}_2\text{SO}_3$) 的 Na^{132}I , 有时会出现 IO_3^- 或 IO_4^- 等放化杂质。它用于甲状腺的功能试验, 尤其碘-132 短的半衰期 ($^{132}\text{I} \xrightarrow[2.26\text{小时}]{\beta, \gamma} ^{132}\text{Xe}$), 对婴儿和孕妇最为合适。由于甲状腺只吸收 I^- 状态的碘, 其它状态的碘 (IO_3^- 或 IO_4^-) 会导致诊断的错误, 因此需要控制该淋洗液的放化纯度。国际药典规定碘制剂的放化纯不应低于 95%。

分析碘制剂放化纯的方法很多, 有纸层析法^[1-2]、薄层层析法^[4-6]、纸电泳法^[7-12]。1975 年 Y. Maki^[6] 用 Al_2O_3 薄层板、水或 NaOH (0~1 N) 溶液作展开剂, 30 分钟内成功地分离了 $^{131}\text{I}^-$ 、 $^{131}\text{IO}_3^-$ 、 $^{131}\text{IO}_4^-$ 三种离子。我们重复了 Y. Maki 的实验, 用国产黄岩滤纸型 Al_2O_3 薄层片, 水作展开剂, 接近水平展开至前沿 11.5 厘米, 结果 $^{131}\text{I}^-$ 、 $^{131}\text{IO}_3^-$ 、 $^{131}\text{IO}_4^-$ 分离得很好, R_f 值分别为 0.95、0.50、0.00, 展开时间需要 90 分钟。薄层片预先用 1 N NaOH 溶液处理以后, 再用水展开, 展开时间可以缩短为 40 分钟。实验表明国产薄层片与 Y. Maki 的薄层板在性能上是有差异的。为了寻找适合短寿命同位素分析的快速方法, 我们对 Y. Maki 的方法进行了改进, 采用薄层片两端加直流电压的高压薄层电泳方法 (High Voltage Thin-layer Electrophoresis)。

在本实验室现有仪器设备的条件下, 研究了电泳时间、电泳电压以及电解质溶液浓度对 $^{131}\text{I}^-$ 、 $^{131}\text{IO}_3^-$ 、 $^{131}\text{IO}_4^-$ 迁移距离的影响, 选择了本实验室分离的最佳条件, 6 分钟完成分离, 薄层片经干燥后测量, 30 分钟内给出淋洗液的放化纯数据。

实 验 部 份

1. 仪器 柳本密闭式水平滤纸电泳仪 (EC-10)、电压 250 V、500 V、1000 V、2000 V 四档, 电流 0~30 mA。

EA-120 A 型放射色谱扫描仪, GM 管探头 (自制)、 β 探头、 γ 探头。

2. 材料 滤纸型 Al_2O_3 薄层片 (15 cm \times 4 cm) 浙江黄岩分析材料厂; “纸桥”: 新

华纸 3* (5 cm × 4 cm) 杭州造纸厂; 医用 X-光胶片, 天津感光胶片厂。

3. 试剂 试剂均为 A.R. 级, 溶液均用电导为 $10^{-6} \Omega^{-1}$ 的水配制。

电解质溶液: NaOH 溶液 (0.01 N, 0.05 N, 0.1 N, 0.2 N)。



图 1 Al_2O_3 薄层片



图 2 “纸桥”

“冷”样品: 1% KI 溶液, 2% KIO_3 溶液, 室温 15°C 时的 KIO_4 饱和溶液。

混合载体: 0.1% KI + 0.2% KIO_3 + 1% NaHCO_3 混合溶液。

“热”样品: 无载体 Na^{131}I 溶液, $\sim 50 \text{ mCi/ml}$, $\text{pH} \sim 8$; 无载体 Na^{125}I 溶液, $\sim 20 \text{ mCi/ml}$; $\text{pH} \sim 8$; ^{132}Te - ^{132}I 发生器淋洗液, $\sim 1 \text{ mCi/ml}$, $\text{pH} \sim 9$; $\text{Na}^{131}\text{IO}_4$ 溶液: 无载体 Na^{131}I 溶液中加入 NaI 载体, 然后通 Cl_2 气即得; $\text{Na}^{131}\text{IO}_4$ 和 $\text{Na}^{131}\text{IO}_3$ 的混合溶液: 无载体 Na^{131}I 溶液中加入 NaI 载体, 后加入 NaClO_2 氧化 (3:1 V/V); $\text{Na}^{131}\text{IO}_4$ 、 $\text{Na}^{131}\text{IO}_3$ 、 Na^{131}I 的混合溶液: 上一溶液加入 Na^{131}I 溶液 (1:1 V/V)。

4. 实验步骤:

(1) Al_2O_3 薄层片的准备 在 Al_2O_3 薄层片的中间用铅笔划线 (纵横两条), 标出每一厘米的距离, 并用铅笔在靠近负极一端 2 cm 的地方, 点出原点的位置 A 和 B, 见图 1。然后用选定的电解质溶液将薄层片润湿, 过多的电解质溶液用干滤纸吸掉。

准备好的薄层片平放在电泳室的水冷式冷却台上 (用不锈钢镊子取), 中线对准冷却台的中线, 原点一端靠近负极。然后盖上中间一块玻璃盖板, 拧紧玻璃板两端的螺丝夹, 使薄层片的位置固定。

(2) 电解质溶液 高浓度的电解质溶液不宜采用, 因为离子迁移率反比于电解质溶液的离子强度的平方根, $u \propto 1/\sqrt{\mu}$, 一般以 μ 在 $0.01 < \mu < 1$ 的范围内为宜。本实验的电解质溶液为不同浓度的 NaOH 溶液。其离子强度按下式进行计算 $\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^i C_i Z_i^2$ 。电极槽的最大容积为 100 ml, 两槽各注入 100 ml 的电解质溶液。

(3) “纸桥” “纸桥”的作用是把薄层片与电解质溶液联接起来, 接通电路, 同时也起一位垒作用。我们比较了几种“纸桥”材料 (表 1), 最后选择了新华纸 3*(5 × 4 cm), 剪成楔形 (图 2)。薄层片加上“纸桥”的总长度等于 23 cm, 除去浸入电解质溶液中的长度, 有效长度按 20 cm 计算。

“纸桥”事先也要用电解质溶液润湿, 最好的方法是靠“纸桥”本身的毛细管吮吸。“纸桥”的楔形一端浸入电解质溶液液面下 1.5 cm 左右, 另一端与薄层片联接 (压在薄层片上), 联接处重叠 1 cm 左右 (见图 3)。

(4) 点样 “纸桥”搭好后, 用玻璃毛细管点样 (“冷”样品约 $2 \sim 3 \mu\text{l}$; “热”样品计数约 10^6 cpm), 样点在 A、B 处, 并事先在玻璃板的表面涂上一层薄薄的凡士林。然后把两

表 1 几种“纸桥”材料比较

纸 桥 材 料	规 格, cm	电 流 密 度, mA/cm	备 注
Whatman No.1	5×4	>10	单 层
一般滤纸	5×4	>10	单 层
一般滤纸	5×4	6.7~10	四 层
Whatman No.3	5×4	5~10	单 层
新华 3°	5×4	5~6.7	单 层
新华 3°	5×4	5~5.3	玻 璃 板 涂 凡 士 林
新华 3°	5×4	5~5.3	CCl ₄ 冷 却 (敞 开)

电压: 1000V; NaOH: 0.1 N; 时间: 5 min.

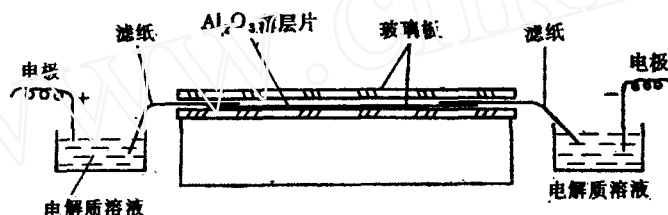


图 3 薄层电泳示意图

块玻璃板盖上, 拧紧两边的螺丝, 把薄层片密闭在玻璃板夹板之间。

(5) 冷却 本体系通常使用 1000 V 的电压, 最大电流达 15 mA, 相当于 15 W 产生的热量, 需要采取冷却措施。我们比较了自来水、冰水和冰盐水的冷却效果, 在短时间内, 冷却效果无大差别, 故采用自来水冷却。

(6) 电压和电流 通冷却水后, 接通电源, 将电压档调到所需要的位置, 电泳进行时, 由于 $V \cdot I = Q$ 产生焦尔热, 会使电流增加, 除了采取冷却措施外, 在电泳过程中, 可稍微将电压调低一些 (调微调)。每次实验都要记下表头电压和表头电流值。

(7) 薄层片的取出和干燥 电泳停止后, 打开压在薄层片上的玻璃盖板, 用不锈钢镊子夹起, 平放在托盘上, 冷风吹干, 然后进行鉴定和放射性扫描。

(8) 鉴定 喷雾 1% PdCl₂ 的乙醇溶液后, I⁻ 变成棕红色; 喷雾 (1 g KI + 2 ml HAc) / 10 ml H₂O 溶液及 1% 淀粉溶液之后, IO₃⁻ 即成兰色; 先喷雾 5% KI 溶液, 后喷雾 6 N HCl, IO₄⁻ 变为棕色。

各种放射性离子的鉴定 用放射性自显影的方法^[13]使 X-光胶片感光, 电泳斑点位置与“冷”样品的显色图进行比较, 同时与放射性扫描图作对照。

(9) 离子迁移距离的测定 我们采用离子电泳后离开原点的距离 + mm 表示离子的迁移距离, “+”号表示离子向着正极迁移。测量时, 一律以斑点的几何中心为标准。

(10) 电位梯度 (V/cm) 和电流密度 (mA/cm) 的计算 假设电极间的电场是均匀的, 那么电位梯度应为 V/20 cm, 电流密度应为 mA/4 cm。

(11) 放射性薄层片的测量 将干燥后的放射性薄层片置于 EA-120 A 放射色谱扫描仪的机械传动部份, 通过探测器下边的狭缝, 同时扫描和计数。

结果和讨论

1. I^- ($^{131}I^-$), IO_3^- ($^{131}IO_3^-$), IO_4^- ($^{131}IO_4^-$) 的高压薄层电泳行为 采用相同的电泳条件 (1000 V, 0.1 N NaOH, 6 min), 比较非放射性离子 I^- , IO_3^- , IO_4^- 与放射性离子 $^{131}I^-$, $^{131}IO_3^-$, $^{131}IO_4^-$ 的电泳行为, 结果很吻合, 见图 4 和图 5。表明 I^- 与 IO_3^- 、 IO_4^- 能够得到很好的分离。

2. 电泳时间对 $^{131}I^-$ 、 $^{131}IO_3^-$ 、 $^{131}IO_4^-$ 迁移距离的影响 固定电泳电压和电解质溶液浓度, 依次改变电泳时间, 结果列于图 5。显然 $^{131}I^-$ 和 $^{131}IO_3^-$ 的迁移距离 d 随电泳时间 t 的延长而增加, 与公式 $d = u \cdot \frac{V}{s} \cdot t$ 吻合, $^{131}IO_4^-$ 在原点不动。粗略地计算出 $u_{I^-} = 2.1 \text{ mm}^2/\text{V} \cdot \text{min}$, $u_{IO_3^-} = 0.33 \text{ mm}^2/\text{V} \cdot \text{min}$, $u_{IO_4^-} = 0.0 \text{ mm}^2/\text{V} \cdot \text{min}$ 。

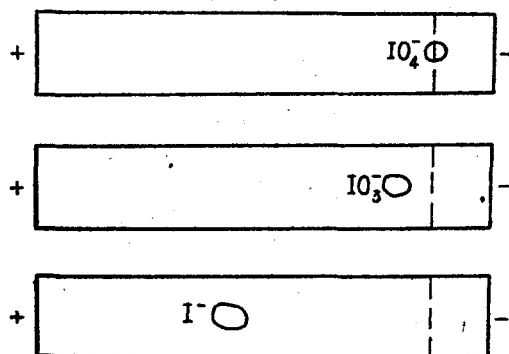


图 4 I^- , IO_3^- , IO_4^- 的电泳显色图

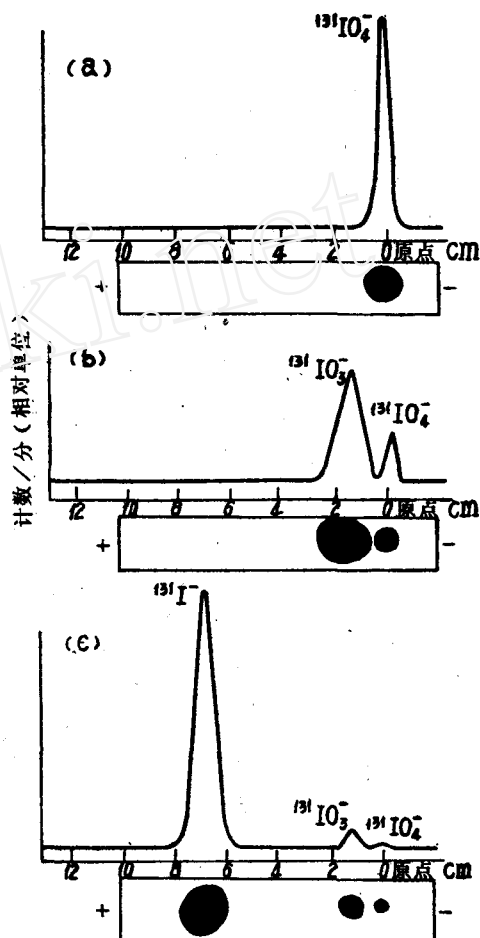


图 5 $^{131}I^-$, $^{131}IO_3^-$, $^{131}IO_4^-$ 的电泳
色谱自显影图和扫描图
(a) $^{131}IO_4^-$; (b) $^{131}IO_3^-$ + $^{131}IO_4^-$;
(c) $^{131}IO_4^-$ + $^{131}IO_3^-$ + $^{131}I^-$ 。

3. 电位梯度对 $^{131}I^-$ 和 $^{131}IO_3^-$ 、 $^{131}IO_4^-$ 迁移距离的影响 固定电解质溶液和电泳时间, 依次改变电泳电压, 结果见表 3 和图 7。实验表明, $^{131}I^-$ 和 $^{131}IO_3^-$ 的迁移距离随电位梯度的增加而增加, $^{131}IO_4^-$ 仍在原点。粗略地算出 $u_{I^-} = 2.0 \text{ mm}^2/\text{V} \cdot \text{min}$, $u_{IO_3^-} = 0.33 \text{ mm}^2/\text{V} \cdot \text{min}$, $u_{IO_4^-} = 0.0 \text{ mm}^2/\text{V} \cdot \text{min}$ 。

4. 电解质溶液浓度对 $^{131}I^-$ 、 $^{131}IO_3^-$ 、 $^{131}IO_4^-$ 迁移距离的影响 依次改变 NaOH 溶液的浓度 (0.01 N, 0.05 N, 0.1 N) 固定电压为 1000 伏, 电泳时间为 6 分钟, 结果是 $^{131}I^-$ 的迁移距离随电解质溶液浓度的增加而显著增加, $^{131}IO_3^-$ 的迁移距离变化不大, $^{131}IO_4^-$ 仍在原点。见表 4。

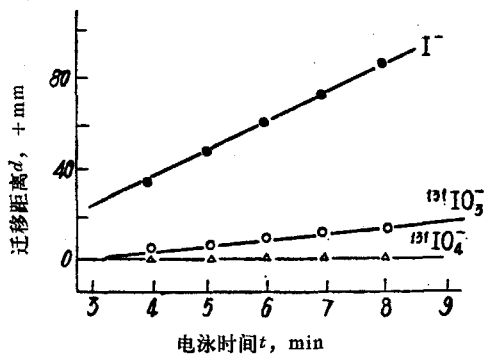


图 6 时间对离子迁移距离的影响
电压 1000 V, 电解质溶液 0.1 N NaOH。

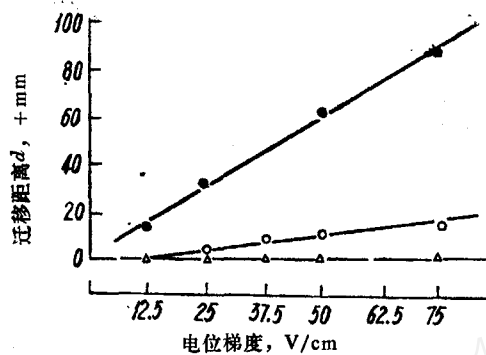


图 7 电位梯度对离子迁移距离的影响

表 3 不同电位梯度对离子迁移距离的影响

电 压, V	电 流 密 度, mA/cm	电 位 梯 度, V/cm	迁 移 距 离, +mm		
			¹³¹ I ⁻	¹³¹ IO ₃ ⁻	¹³¹ IO ₄ ⁻
250	1.2	12.5	12	0	0
500	2.5	25	30	5	0
750	3.0	37.5	62	10	0
1000	4.0	50	65	12	0
1500	5.0	75	89	15	0

电解质溶液: 0.1 N NaOH, 时间: 6 min。

表 4 不同电解质溶液浓度对离子迁移距离的影响

电介质溶液 (NaOH) 浓度, N	电 流 密 度, mA/cm	迁 移 距 离, +mm		
		¹³¹ I ⁻	¹³¹ IO ₃ ⁻	¹³¹ IO ₄ ⁻
0.01	0.5	10	0	0
0.05	2.5	48	10	0
0.1	4.0	65	12	0

电压: 1000 V, 时间: 6 min。

5. ¹³²Te-¹³²I发生器淋洗液的定性 用所选择的薄层分离条件, 分离了1977年9月28日和1978年5月23日的淋洗液, 结果见电泳分离后的放射性薄层片的自显影图8。

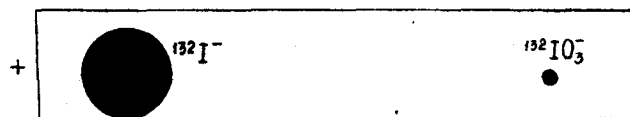


图 8(a) 1977.9.28 用 ML-24 型高压电泳仪所作
Al₂O₃ 薄层片, 1000 V, 0.1 N NaOH, 5 min。

图 8(a) 中表明淋洗液中存在 ¹³²I⁻ 和 ¹³²IO₃⁻ 离子, 图 8(b) 中表明淋洗液中存在有 ¹³²I⁻ 与 ¹³²IO₄⁻ 离子。但 ¹³²I⁻ 是大量的, ¹³²IO₃⁻ 或 ¹³²IO₄⁻ 的含量极少, 这与 S.K.Shukla^[9] 的研究结果一致。

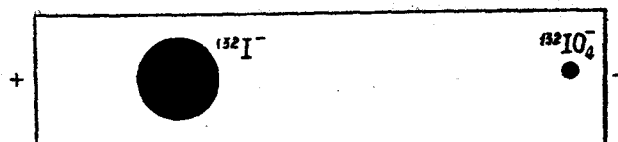


图 8(b) 1978.5.23 用柳本密闭式水平滤纸电泳仪作 Al_2O_3 薄层片, 1000 V, 0.1 N NaOH, 6 min.

6. ^{132}Te - ^{132}I 发生器淋洗液的放化纯测定 用所选定的条件测定了 1978 年 4 月 25 日的淋洗液的放化纯, 平行取 8 个样品, 平均放化纯为 96.7%, 同时与国际药典推荐的纸层析方法作对照, 平行取 7 个样品, 平均放化纯为 96.5%, 结果见表 5。并作了 Na^{131}I 的样品, 结果列于表 6。

表 5 ^{132}Te - ^{132}I 发生器淋洗液的放化纯 (P) 测定

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	\bar{P}	σ
放化纯, %										
HVTLE**	97.0	96.2	96.7	96.9	96.9	97.1	96.2	97.0	96.7	± 0.3
PC*	96.7	96.5	96.8	95.6	96.5	97.1	96.3		96.5	± 0.4

* PC 法: Whatman No. 1 色层纸; 75% MeOH 溶液, 上行展开 1~1.5 h。

** HVTLE 法: Al_2O_3 薄层片, 1000 V, 0.1 N NaOH, 6 min。

表 6 Na^{131}I 制剂的放化纯测定

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	\bar{P}	σ
放化纯, %										
HVTLE*	99.5	99.7	99.7	99.7	99.6	99.5	99.5	99.5	99.6	± 0.1
PC**	99.6	99.8	99.7	99.8	99.7	99.6	99.7	99.7	99.7	± 0.1

* HVTLE 法: Al_2O_3 薄层片, 1000 V, 0.1 N NaOH, 6 min。

** PC 法: Whatman No. 1 色层纸, 75% MeOH 溶液, 上行展开 1~1.5 h。

结 论

根据以上实验, 我们选择了高压薄层电泳的最佳条件 (1000 V, 0.1 N NaOH, 6 min) 和放射性薄层片的扫描条件 (GM 管探头, 1300 V, 放大 20 倍, 准直器厚 20 mm, 准直孔 4 mm, 积分扫描, 扫描速度 20 mm/min)。该方法可以在 30 分钟内给出放化纯数据。

(下转第 446 页)

变化,而耦合系数相对变化又正比于耦合孔面积的相对变化,故 $\delta x/x \simeq \delta k/\bar{k} \simeq 2.4\delta A/A^{[7]}$, 式中 \bar{k} 为腔列平均耦合系数, A 为耦合孔面积。因此,通过控制 $\delta A/A$ 来得到场平坦度的要求。如 $k \simeq 5\%$ 时, $\delta A/A \simeq 10^{-4}$ 的要求将是很容易做到的,它不给场平坦度带来什么影响。

四、结 语

理想的结构是两通带上的 $\pi/2$ 模具有相同的频率,而这样的条件,在实际上是不可能做到的,两通带间总是存在一个不为 0 的小禁带。如上所述,一个小的禁带不影响双周期结构所具有高稳定性的特点。以上结果为加速器的具体设计提供了数据。为了使加速结构在工作频率上具有最佳的腔尺寸,就不能不对具体的 k_1 , k_2 和 k_3 所带来的影响作相应的尺寸的修正。由场平坦度、相移等要求,我们可以对加工公差作出估计;由禁带的影响可以对通带汇合程度作出判断等。这些对加速器的设计和测试调整具有实际的用处。

本工作得到谢家馨先生的指导。

参 考 文 献

[1] D. E. Nagle et al., *Rev. Sci. Instrum.*, **38**, 1853 (1967).
 [2] S. Giordano, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **NS-12**, 213 (1965).
 [3] B. C. Knapp et al., *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **NS-12**, 159 (1965); E. A. Knapp et al., *Rev. Sci. Instrum.*, **39**, 979 (1968).
 [4] D. E. Nagle, 1965 High Energy Proton Linear Accelerator, 5th Conf. on High Energy Accelerators, Frascati, Sep. 1965.
 [5] T. Nishikawa, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **NS-12**, 630 (1965).
 [6] T. Nishikawa et al., *Rev. Sci. Instrum.*, **37**, 652 (1966).
 [7] 谢家馨、周立农, *高能物理与核物理*, **3**, 165 (1979).
 [8] G. R. Swain, Linear Accelerator Conf. 3—7 Oct. 1966, LA-3609 (1966), p. 169.

(上接 439 页)

参 考 文 献

[1] IAEA, Production and Use of Short-lived Radioisotopes from Reactors, Vol. II, Vienna, 1963, p.141.
 [2] K. Belehaň et al., *Nukleonika*, **18** (9), 417 (1973).
 [3] J. Čvoric, *J. Chromatog.*, **44**, 349 (1969).
 [4] H. Behrens, *Z. Anal. Chem.*, **236**, 396 (1968).
 [5] M. Lederer et al., *J. Chromatog.*, **84**, 379 (1973).
 [6] Y. Maki, *J. Radioanal. Chem.*, **24**, 33 (1975).
 [7] J. Jach et al., *J. Chromatog.*, **1**, 507 (1958).
 [8] G. Grassini et al., *J. Chromatog.*, **2**, 326 (1959).
 [9] S. K. Shukla et al., *J. Chromatog.*, **10**, 93 (1963).
 [10] AGE, HøYE, *J. Chromatog.*, **28**, 379 (1967).
 [11] B. M. Gordon, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 287 (1967).
 [12] T. Hashimoto et al., *J. Nucl. Sci. Technol.*, **7**, 92 (1970).
 [13] J. Tólgýessy and Š. Varga, Nuclear Analytical Chemistry, Vol. 2, London, Univ. Park Pr., 1972, p. 335.