



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102113059 A

(43) 申请公布日 2011.06.29

(21) 申请号 200980130386.5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009.06.02

G21G 1/06 (2006.01)

(30) 优先权数据

08157758.7 2008.06.06 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011.01.31

(86) PCT申请的申请数据

PCT/NL2009/050301 2009.06.02

(87) PCT申请的公布数据

W02009/148306 EN 2009.12.10

(71) 申请人 代尔夫特科技大学

地址 荷兰代尔夫特

(72) 发明人 胡伯特·特奥多尔·沃尔特贝克

彼得·博德

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限

责任公司 11240

代理人 李丙林 吴孟秋

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

用于生产不加载体的 ^{99}Mo 的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种通过 ^{98}Mo 的中子活化用于生产不加载体的 ^{99}Mo 的方法,从而达到比放射性,其允许使用这样产生的 ^{99}Mo 作为对通过 ^{235}U 的裂变所产生的 ^{99}Mo 的选项。这已通过在含 ^{98}Mo 的化合物捕获中子以后利用 ^{99}Mo 核的反冲来实现。这些反冲的核不再化学结合于含 ^{98}Mo 的化合物,从而允许进一步具体分离。优选的含 ^{98}Mo 的化合物是六羰基合钼(0) $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ 和二(8-羟基喹啉)二氧合钼(VI) $[\text{C}_4\text{H}_3(\text{O})-\text{NC}_5\text{H}_3]_2-\text{MoO}_2$ 。

1. 一种用于生产高比放射性的不加载体的⁹⁹Mo的方法,其特征在于,用中子轰击含⁹⁸Mo的化合物以及分离得到的结合在所述化合物中的⁹⁹Mo放射性。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,结合在所述化合物中的所述⁹⁹Mo放射性 a) 被转移到其中仅溶解产生的⁹⁹Mo的液体中,或 b) 被转移到其中所述化合物具有高溶解度的第一液体中,所述第一液体与第二液体混合,在所述第二液体中并不溶解所述化合物并且“疏松的”⁹⁹Mo核被转移到所述第二液体相中,然后被移出。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述含⁹⁸Mo的化合物是六羰基合钼(0) [(Mo(CO)₆] 或二(8-羟基喹啉)二氧合钼(VI) [C₄H₃(O)-NC₅H₃]₂-MoO₂。

4. 根据权利要求1-3所述的方法,其特征在于,所述第一液体是二氯甲烷。

5. 根据权利要求1-3所述的方法,其特征在于,所述第二液体是在50mM乙酸铵缓冲液中制备的不同pH(2-12)的水相。

6. 根据权利要求1和3-5所述的方法,其特征在于,将不可溶解的含⁹⁸Mo的化合物转移到辐照容器中,所述辐照容器 1) 容纳其中仅溶解产生的⁹⁹Mo的液体,或 2) 容纳其中溶解所述化合物的液体、以及其中仅溶解⁹⁹Mo的液体两者,所述容器在连续摇动下用外部中子束中的中子辐照,导致反冲的⁹⁹Mo即时从一个液体相转移到另一个液体相。

7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,所述含⁹⁸Mo的化合物是根据权利要求3中所限定的。

用于生产不加载体的⁹⁹Mo的方法

[0001] 本发明涉及一种用于生产不加载体（放射性同位素, carrier）的⁹⁹Mo的方法。

[0002] 按照目前的实践,通过裂变可裂变的锕系元素靶（²³³U、²³⁵U、²³⁹Pu等）来产生具有高比放射性的⁹⁹Mo,主要使用²³⁵U,其中⁹⁹Mo是高产率（约6%）的裂变产物之一。然而,临近于这种⁹⁹Mo,还产生各种其它另外的裂变产物。这种生产途径的后果是,生产需要处理核燃料,其中必须从其它裂变产物中分离和纯化⁹⁹Mo。另外,现有技术方法涉及共同产生的另外的裂变产物的最终储存。这总体意味着,仅有很少的⁹⁹Mo的生产场所具有所需要的生产许可证。而这使得⁹⁹Mo-^{99m}Tc发生器（用于医疗放射成像）的全世界生产仅基于非常少的生产场所,其中目前的生产场所之一的任何问题都会立即危及必要供应的连续性。

[0003] 现在本发明的目的在于提供一种用于生产高比放射性的⁹⁹Mo的方法,其中可以消除上述缺点。

[0004] 本发明使得通过⁹⁸Mo的中子活化能够生产不加载体的⁹⁹Mo,从而达到比放射性,其允许使用这样产生的⁹⁹Mo作为对于借助²³⁵U裂变的⁹⁹Mo生产的有利选项（备选方案）。根据本发明通过在含⁹⁸Mo核捕获中子以后利用⁹⁹Mo核的反冲,可以获得这种高比放射性。所提及的反冲的核不再化学结合于靶基质,因而允许具体分离。

[0005] 因此,本发明涉及一种用于生产高比放射性的不加载体的⁹⁹Mo的方法,其特征在于,用中子轰击含⁹⁸Mo的化合物,以及分离得到的结合在所述化合物中的⁹⁹Mo放射性。

[0006] 已令人惊讶地发现,通过用中子轰击含⁹⁸Mo的化合物,可以获得具有高比放射性的⁹⁹Mo,而没有现有技术的²³⁵U裂变的缺点。显然,临近于⁹⁹Mo,没有形成另外的裂变产物。

[0007] 对于用于本发明的方法,存在两个方案（选项）。

[0008] 根据第一方案,结合在所述化合物中的所述⁹⁹Mo放射性被a)转移到其中仅溶解所产生的⁹⁹Mo的液体中,或b)转移到其中所述化合物具有高溶解度的液体中,所述液体与第二液体混合,在所述第二液体中并不溶解所述化合物,并且“疏松的（无束缚的, loose）”⁹⁹Mo核被转移到所述第二液体相中。

[0009] 因此,在用中子轰击含⁹⁸Mo的化合物以后,所产生的结合在所述化合物中的⁹⁹Mo放射性被转移到其中仅溶解所产生的⁹⁹Mo的液体中,或被转移到第一液体中,所述第一液体对于具有⁹⁹Mo放射性的所述化合物具有高溶解度。

[0010] 所述第一液体与第二液体混合,在所述第二液体中“疏松的”⁹⁹Mo核通过萃取被转移到第二液体相中,其中并不溶解该化合物。

[0011] 优选的含⁹⁸Mo的化合物是六羰基合钼(0) [(Mo(CO)₆] 和二(8-羟基喹啉)二氧合钼(VI) (molybdenum(VI) dioxo-dioxinate) [C₄H₃(O)-NC₅H₃]₂-MoO₂。

[0012] 仅次于这些优选的钼化合物,可以使用下列钼化合物。

[0013] 三羰基环庚三烯合钼(0) [(C₇H₈)Mo(CO)₃],深紫色结晶粉末 (Across Organics);

[0014] 六羰基合钼(0) [(Mo(CO)₆],白色结晶粉末 (Across Organics);

[0015] 三羰基甲基环戊二烯基合钼(I)二聚体 [(CH₃)₂-(C₅H₅)₂-Mo₂(CO)₆],深紫色结晶粉末 (Across Organics);

[0016] 三羰基丙基环戊二烯基合钼(I)二聚体 [CH₃CH₂CH₂-(C₅H₅)₂-Mo₂(CO)₆],深褐色结

晶粉末 (Across Organics) ;

[0017] 三羰基环戊二烯基合钼 (II) 二聚体 $[(C_5H_5)-Mo(CO)_3]_2$, 深紫色结晶粉末 (Across Organics) ;

[0018] 二羰基五甲基环戊二烯基合钼 (V) 二聚体 $[(CH_3)_5-(C_5H_5)-Mo(CO)_2]_2$, 橄榄绿结晶粉末 ;

[0019] 双(乙酰丙酮)二氧合钼 (VI) $[(CH_3COCH=C(O)CH_3)]_2-MoO_2$, 白色结晶粉末 (Sigma Aldrich, USA)。

[0020] 二(8-羟基喹啉)二氧合钼 (VI) $[(C_4H_3(O)-NC_5H_3)]_2-MoO_2$, 橙黄色结晶粉末, 按照如在 Vogel 等人 [xxx] 中所描述的方法合成。

[0021] 二硫化钼 (IV) $[MoS_2]$, 深灰色粉末, 325 目 (Across Organics) ;

[0022] 二硅化钼 $[MoSi_2]$, 深灰色粉末, 325 目 (Alfa Aesar GmbH, Karlsruhe, 德国) ;

[0023] 钼纳米颗粒 (约 100nm), 深灰色粉末, (Johnson & Matthey, USA) ;

[0024] 六氰高铁酸钾钼 (VI) $[KMo[Fe^{III}(CN)_6]]$, 深褐色结晶粉末, 按照如由 Sebesta 等人 [yy] 描述的方法合成。

[0025] 优选的第一液体是有机溶剂二氯甲烷 (CH_2Cl_2), 而第二优选的液体是在 50mM 乙酸铵缓冲液中制备的不同 pH(2-12) 的水相。

[0026] 其它适宜的第一液体是氯仿 (CH_3Cl)、苯 (C_6H_6)、甲苯 ($CH_3-C_6H_5$)。

[0027] 其它适宜的第二液体是以下溶液的水溶液: 酸性溶液 HCl (0.05M)、碱性溶液 NaOH(0.05M)、螯合溶液 Na_2EDTA (0.05M)、柠檬酸钠 (0.05M)、在 HCl (0.05M) 中的氧化溶液 H_2O_2 (0.02M)、还原溶液 $NaHSO_3$ (0.05M)、盐水溶液 NaCl (0.9% w/w)、中性缓冲溶液 NH_4Ac (0.05M ; pH 7.3)。

[0028] 根据权利要求 1 的第二可选变形例, 将含 ^{98}Mo 的化合物转移到辐照容器中, 该辐照容器容纳 1) 其中仅溶解所产生的 ^{99}Mo 的液体、或 2) 其中溶解化合物的液体、以及其中溶解 ^{99}Mo 而并不溶解化合物的液体 (与第一液体不可混合的), 所述容器在连续摇动下用外部中子束中的中子辐照, 导致反冲的 ^{99}Mo 即时 (在线, on-line) 从一个液体相转移到另一个液体相。

[0029] 此外通过使用该变形例, 可以消除现有技术裂变方法的缺点。

[0030] 应当注意, 本发明的方法是新的并且相对于当前的技术不是显而易见的, 因为当前的技术并不显著增加钼的比放射性, 这是由于不适合的 Mo 化合物和 / 或不适合的萃取方案。主要通过核燃料 (^{235}U) 裂变的现有技术到目前为止仍在世界范围内使用用于大规模生产不加载体的 ^{99}Mo 并具有如本文前述的缺点。

[0031] 应当注意, ^{99}Mo 的反冲生产导致 ^{99}Mo 具有所要求的高比放射性而无需伴随有如前所述的缺点的以其它方式的核燃料的强制性处理。

[0032] 另外, 应当注意, 目前并不存在除了通过导致可比较的比放射性的裂变产生的 ^{99}Mo 以外的生产方案。由于对于裂变产生的 ^{99}Mo 来说, 如前所述, 生产设施应当处理核燃料并且在世界范围内仅少数设施具有所需的许可证。所提出的通过反冲的生产, 即通过中子辐照富集 ^{98}Mo 的靶生产 ^{99}Mo , 意味着在世界范围内的许多设施可以开始生产高放射性 ^{99}Mo 。

[0033] 虽然反冲 (西拉德 - 查默斯 (Szilard-Chalmers)) 反应的原理是已知的, 但令人惊奇的是, 通过使用合适的化合物和实验条件, 如适当密度的中子束的可利用性, 通过本发

明可以获得高比放射性的⁹⁹Mo。因此,本发明的方法不仅是新的,而且相对于目前的⁹⁹Mo生产技术具有创新性。

[0034] 另外,除了必需引入连接至放射化学基础设施的中子源以外,本发明的方法不存在缺点。

[0035] 另外对于根据权利要求2和6所述的处理方案,值得注意的是,根据权利要求2,用中子轰击⁹⁸Mo化合物在反应器中发生,而根据披露权利要求6的方案,轰击以中子束在反应器外侧发生。

[0036] 应当注意,本发明的方法并不限于⁹⁹Mo的生产,而是它可以用于目前主要通过²³⁵U裂变方法产生的其它产物的生产。

[0037] 本发明的方法还适用于⁹⁰Sr- > ⁹⁰Y、¹⁰³Ru- > ^{103m}Ru、¹³²Te- > ¹³²I、¹³⁷Cs- > ^{137m}Ba以及¹⁴⁰Ba- > ¹⁴⁰La的生产。

[0038] 将通过下列实施例来进一步说明本发明。

[0039] 实验方法1

[0040] 西拉德-查默斯(齐拉-却尔曼斯, Szilard Chalmers) 反应:

[0041] 实施例1. 钼配位化合物的辐照

[0042] 将20-1500mg的六羰基合钼(0)和二(8-羟基喹啉)二氧合钼(VI)密封在聚乙烯胶囊中,并借助于在代尔夫特科技大学的Hoger Onderwijs反应器中的具有 $5.0 \times 10^{12} \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 的中子流率的气动设备辐照适当长度的时间(15分钟至5小时)。还在堆芯内辐照设备中进行一些辐照,与气动设备相比,堆芯内辐照设备具有相对更高的流率($2.4 \times 10^{13} \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$),但具有不同的中子流率分布(热与快速中子流率的比率)。在短辐照(15-30分钟)的情况下,在辐照结束后1小时进行⁹⁹Mo的放射化学分离,而在更长辐照的情况下,在辐照结束后2小时进行分离,以便允许具有更短半衰期的¹⁰¹Mo和¹⁰¹Tc的更短衰变。

[0043] 实施例2. 有机钼靶的液-液萃取

[0044] 在辐照以后,将靶溶解在50ml纯化的有机液体(二氯甲烷(CH_2Cl_2)、氯仿(CH_3Cl)、苯(C_6H_6)、甲苯($\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_5$))中。使来自储备溶液的2.0ml等分部分与相等体积的在50mM乙酸铵缓冲液中制备的不同pH(2-12)的水相接触。通过添加稀乙酸或氨溶液来维持缓冲溶液的pH。另外,使用下列水溶液:酸性溶液HCl(0.05M)、碱性溶液NaOH(0.05M)、螯合溶液 Na_2EDTA (0.05M)、柠檬酸钠(0.05M)、在HCl(0.05M)中的氧化溶液 H_2O_2 (0.02M)、还原溶液 NaHSO_3 (0.05M)、盐水溶液NaCl(0.9% w/w)、中性缓冲溶液 NH_4Ac (0.05M, pH 7.3)。还使用MilliQ水作为水相进行实验。进行了将钼从有机溶液中溶剂萃取到乙酸铵中的动力学研究。还使用MilliQ水作为水相进行实验。进行将⁹⁹Mo从二氯甲烷中溶剂萃取到乙酸铵缓冲溶液中的动力学研究以优化用于随后研究的平衡时间。在该实验中,在从5分钟到1小时范围内的不同时间间隔从辊道(roller-bed)上移开样品。观察到,⁹⁹Mo的萃取率在15分钟以后达到定值,而总的钼的萃取率会增加直到30分钟的摇动时间。因此,15分钟的摇动时间获得最高富集因子。鉴于此,利用15分钟的摇动时间进行随后的萃取(Tomaret. al., 2008)。在摇动溶液15分钟以后,以3000rpm(Jouan)离心样品5分钟以获得完全的相分离。随后获取来自含水层的1.0mL等分部分,用于通过 γ 计数测量⁹⁹Mo放射性以及确定总的钼浓度。在二氯甲烷储备溶液的情况下,首先用王水(3×1.0mL浓HCl,加上1×1.0mL浓

HNO₃) 处理 0.2mL 等分部分 (n = 3), 其在 γ 计数以后被稀释至 10mL, 用于确定总的 Mo 含量 (ICP-OES)。

[0045] 实施例 3. 分析

[0046] 如下测量有机相、水相以及二氯甲烷 -Mo 储备溶液的 ⁹⁹Mo 放射性：

[0047] 利用连接至 2048 多通道脉冲高度分析器 (Wallac) 的屏蔽井型 NaI (Tl) 计数器进行 γ 射线光谱测量。起因于 ^{99m}Tc 的 140keV 处的峰值被用作 ⁹⁹Mo 的放射性的指示。在放射化学分离以后 24 小时进行样品的计数, 以便获得在 ^{99m}Tc 与 ⁹⁹Mo 之间的平衡。通过线性扣除康普顿背景来获得 140keV 的净峰面积。调节计数时间以便获得在 140keV 峰下的至少 10000 个计数。

[0048] 利用电感耦合等离子体发射光谱仪 (Perkin Elmer ICP-OES4300DV) 来测量在含水样品以及王水破坏的二氯甲烷储备溶液中的总钼浓度。使用在 202.031nm、203.845nm 以及 204.597nm 处的发射谱线用于测量钼浓度。使用 ICP-OES 标准溶液 (Merck, Ultrapure 1.000g Mo. L⁻¹) 来针对钼校准仪器, 上述标准溶液被适当稀释以获得在 0.05 至 2.5 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}\text{Mo}$ 范围内的标准溶液。

[0049] 在水相和储备溶液中 ⁹⁹Mo 的比放射性 (表示为 cpm/mg 总 Mo) 获自 γ 活性和总 Mo 浓度的比率。富集因子计算为在分离的水相中的 ⁹⁹Mo 与在有机相中的 ⁹⁹Mo 的比放射性的比率。

[0050] 实验方案 2

[0051] 实施例 4

[0052] 该实验方案基于与第一方案相同的化学原理。然而, 现在与中子轰击同时进行液-液萃取。在完成辐照 / 液-液萃取后, 与上面描述相同的方式处理整个溶液。

[0053] 在这种方式中, 苯或甲苯是用于溶解 Mo 化合物的优选相, 这是因为二氯甲烷或氯仿的辐照导致在辐照期间除了强烈的高能迅发 γ 辐射之外还产生非常高且不实用的 ³⁸Cl 放射性。

[0054] 中子束辐照的优点在于, 与在反应器“中”的辐照期间相比, 化合物暴露于相当小的相关 γ 射线剂量。 γ 辐射 (由反应器中的裂变过程产生) 在一定程度上对反冲过程 (描述为‘退火’) 具有反面影响。另一个优点在于, 对于反应器辐照, 化合物还可能被认为是危险的, 这是因为气体化合物可能的化学分解和形成, 出于安全考虑, 气体化合物可能的化学分解和形成是不需要的。在束辐照期间这样的影响几乎是微不足道的, 并且施加相当小程度的风险。

[0055] 中子束照射的缺点是中子强度更低, 并且因此 ⁹⁹Mo 产率更低。

[0056] 实施例 1、2 以及 3 涉及根据权利要求 2 的方案, 而实施例 4 步及根据权利要求 6 的方案。

[0057] 应该注意, 本发明并不限于上述公开内容、实施例或权利要求。