



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106061601 B

(45)授权公告日 2019.12.03

(21)申请号 201480062038.X

(74)专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理

(22)申请日 2014.09.19

有限责任公司 11204

(65)同一申请的已公布的文献号

代理人 王达佐 安佳宁

申请公布号 CN 106061601 A

(51)Int.Cl.

(43)申请公布日 2016.10.26

B01J 20/10(2006.01)

(30)优先权数据

B01J 20/283(2006.01)

2013903629 2013.09.20 AU

B01D 15/20(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

(56)对比文件

2016.05.12

CN 102428145 A, 2012.04.25,

(86)PCT国际申请的申请数据

CN 101314653 A, 2008.12.03,

PCT/AU2014/000920 2014.09.19

CN 1302224 A, 2001.07.04,

(87)PCT国际申请的公布数据

CN 102056976 A, 2011.05.11,

W02015/039170 EN 2015.03.26

CN 101444541 A, 2009.06.03,

(73)专利权人 乐凡索

CN 101421012 A, 2009.04.29,

地址 澳大利亚新南威尔士州

CN 102056976 A, 2011.05.11,

专利权人 乐明科

US 2011059845 A1, 2011.03.10,

(72)发明人 乐凡索 乐明科

US 6326326 B1, 2001.12.04,

US 2005178730 A1, 2005.08.18,

US 2004043493 A1, 2004.03.04,

审查员 林小花

权利要求书6页 说明书63页 附图14页

(54)发明名称

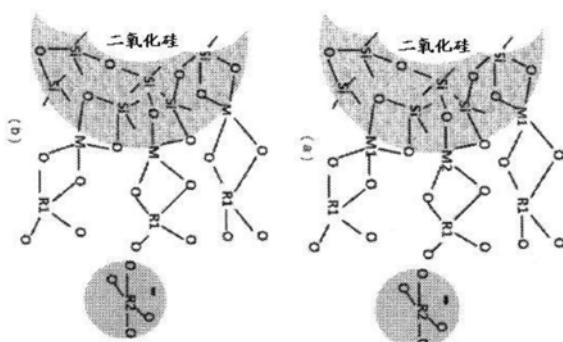
OR' 独立地为可水解基团并且每个M独立地为Zr、Ti、Hf、Sn、Th、Pb或Ge。本发明还描述了吸附剂材料以及吸附剂材料用于提纯、分离和浓缩过程的用途。

多功能吸附剂材料以及其用途

(57)摘要

本发明涉及用于生产吸附剂材料的方法，其包括首先提供多孔二氧化硅基片，所述基片在其表面上包含多个硅醇基团；然后使所述硅醇基团与如下物质反应：具有式 $R_nSi(OR')_{4-n}$ 的硅化合物，其中R为氨基且n为0或1，或具有至少两个连接到硅的可水解基团的式 $R''_mR_nSi(OR')_{4-n-m}$ 的氨基烷基硅烷，其中R''为氨基烷基，m为1或2且n为0或1，或具有式 $M(OR')_4$ 的化合物，或前述化合物的任何两种或更多种的混合物；水解该产物；然后使形成的羟基与一种或多种试剂反应，其中每种试剂独立选自由具有至少两个连接到硅的可水解基团的氨基烷基硅烷和具有式 $M(OR')_4$ 的化合物组成的组；以及最后水解该产物，其中每个

CN 106061601 B



1. 一种用于生产吸附剂材料的方法,其包括:

a) 提供平均孔径在2nm与10nm之间的多孔二氧化硅基片,所述基片包含多个在其表面上的硅醇基团,

b) 使所述硅醇基团与如下物质反应:

i) 式 $R_nSi(OR')_{4-n}$ 的硅化合物,其中R为烷基且n为0或1;或

ii) 具有至少两个连接到硅的可水解基团的氨基烷基硅烷的式 $R''_mR_nSi(OR')_{4-n-m}$,其中 R'' 为氨基烷基,m为1或2且n为0或1,并且R为烷基;或

iii) 具有式 $M(OR')_4$ 的化合物;或

iv) i) 至iii) 的任何两种或更多种的混合物;

c) 水解b) 的所述产物以产生羟基;

d) 使在步骤c) 中产生的所述羟基与一种或多种试剂反应,其中每种试剂独立选自由具有至少两个连接到硅的可水解基团的氨基烷基硅烷和具有式 $M(OR')_4$ 的化合物组成的组;以及

e) 水解d) 的所述产物;

其中每个 OR' 为可水解基团,其中每个 R' 独立地为烷基、芳基、二烷基氨基或酰基,并且每个M独立地为Zr、Ti、Hf、Sn、Th、Pb或Ge。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中步骤d) 和步骤e) 重复1与10次之间。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中步骤a) 中使用的所述多孔二氧化硅基片的每硅醇基团表面积在 $20\text{\AA}^2/\text{OH}$ 与 $150\text{\AA}^2/\text{OH}$ 之间。

4. 根据权利要求1或2所述的方法,其中步骤a) 中使用的所述多孔二氧化硅基片具有双峰分布的孔径。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中步骤a) 中使用的所述多孔二氧化硅基片具有平均直径为2nm至6nm的第一群体孔和平均直径为6nm至10nm的第二群体孔。

6. 根据权利要求1或2所述的方法,其中步骤a) 的所述多孔二氧化硅基片为颗粒。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中所述多孔二氧化硅基片的平均颗粒直径小于 $100\mu\text{m}$ 。

8. 根据权利要求1或2所述的方法,其中步骤a) 的所述多孔二氧化硅基片的比表面积在 $300\text{m}^2/\text{g}$ 与 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 之间。

9. 根据权利要求1或2所述的方法,其中步骤c) 中的所述水解包括使在步骤b) 中形成的所述可水解基团与化学计量量的水反应。

10. 根据权利要求1或2所述的方法,其中步骤e) 中的所述水解包括使在步骤d) 中形成的所述可水解基团与化学计量量的水反应。

11. 根据权利要求1或2所述的方法,其中步骤b) i) 的所述硅化合物为四烷氧基硅烷。

12. 根据权利要求1或2所述的方法,其中步骤b) ii) 和/或步骤d) 的所述氨基烷基硅烷为氨基烷基二烷氧基烷基硅烷或氨基烷基三烷氧基硅烷。

13. 根据权利要求1或2所述的方法,其中每个 OR' 基团为烷氧基。

14. 根据权利要求1或2所述的方法,其中步骤b) 和步骤d) 的所述反应在疏水性溶剂中进行。

15. 根据权利要求1或2所述的方法,其中步骤a) 包括
 - A) 提供纳米颗粒物质在硅酸盐的水溶液中的悬浮液;
 - B) 酸化所述水溶液以便形成凝胶;
 - C) 加热所述凝胶以形成单块;
 - D) 由所述单块形成颗粒材料;以及,
 - E) 用提取溶液处理所述颗粒材料以便从所述颗粒材料中提取所述纳米颗粒物质,以便产生包含多个在其表面上的硅醇基团的所述多孔二氧化硅基片。
16. 根据权利要求15所述的方法,其中步骤A) 的所述纳米颗粒物质包含二氧化锰溶胶。
17. 根据权利要求16所述的方法,其中步骤E) 的所述提取溶液包含还原剂。
18. 根据权利要求17所述的方法,其中所述还原剂为草酸。
19. 一种包含在其内孔表面上具有多个低聚链的多孔二氧化硅的吸附剂材料,所述低聚链具有由交替的氧和四价原子M组成的主链,其中每个M独立地选自由Si、Zr、Ti、Hf、Sn、Th、Pb和Ge组成的组,并且其中所述链中的每一个链由多个M-OH部分组成或由多个M-OH部分和至少一个氨基烷基组成;以及其中所述吸附剂材料的平均孔径在2nm与10nm之间。
20. 根据权利要求19所述的吸附剂材料,其中每个M独立地选自由Si、Zr和Ti组成的组。
21. 根据权利要求19或20所述的吸附剂材料,其中所述低聚链为支链的。
22. 根据权利要求19或20所述的吸附剂材料,其中所述每个低聚链具有一个或两个到所述多孔二氧化硅的所述表面的连接点。
23. 根据权利要求19或20所述的吸附剂材料,其中所述低聚链具有最大长度为18个M-O单元的主链。
24. 根据权利要求19或20所述的吸附剂材料,其中每低聚链至少一个M不为Si。
25. 根据权利要求19或20所述的吸附剂材料,其中每个低聚链包含至少一个键合到Si原子的氨基烷基。
26. 根据权利要求25所述的吸附剂材料,其中所述氨基烷基选自由-C₃H₆NH₂、-C₃H₆NHC₂H₄NH₂、-C₃H₆N(CH₃)₂、-C₃H₆N(C₂H₅)₂、-C₃H₆NH(CH₃)、-C₃H₆NH(C₂H₅)、-C₂H₄N(C₂H₅)₂和-CH₂N(C₂H₅)₂组成的组。
27. 根据权利要求19或20所述的吸附剂材料,其中所述吸附剂材料具有双峰分布的孔径。
28. 根据权利要求27所述的吸附剂材料,其中所述吸附剂材料具有平均直径为2nm至6nm的第一群体孔和平均直径为6nm至10nm的第二群体孔。
29. 根据权利要求19或20所述的吸附剂材料,其中所述吸附剂材料为颗粒。
30. 根据权利要求29所述的吸附剂材料,其中所述吸附剂材料的平均颗粒直径小于100μm。
31. 根据权利要求19或20所述的吸附剂材料,其中所述吸附剂材料的比表面积在300m²/g与1000m²/g之间。
32. 根据权利要求19或20所述的吸附剂材料,其中通过ICP-EOS测量,所述吸附剂材料的钼的吸附能力大于450mg Mo/g吸附剂材料。
33. 根据权利要求19或20所述的吸附剂材料,其中通过ICP-EOS测量,所述吸附剂材料的钨的吸附能力大于850mg W/g吸附剂材料。

34. 一种用于提纯和/或浓缩包含金属离子的混合物的溶液的方法,所述方法包括:

a) 提供包含一种或多种污染物物质和一种或多种目标物质的溶液,其中所述目标物质具有式 $[Z^2O_4]^-$ 或 X^{3+} , X 为Sc、Ga、Y、In或Lu,并且 Z^2 为Tc或Re;

b) 使步骤a)的所述溶液与包含在其内孔表面上具有多个低聚链并且平均孔径在2nm与10nm之间的多孔二氧化硅的吸附剂材料接触,所述低聚链具有由交替的氧和四价原子M组成的主链,其中所述链中的每一个包含多个M-OH部分,并且其中每个M独立地选自由Si、Zr、Ti、Hf、Sn、Th、Pb或Ge组成的组;以及,

c) 在步骤b)之后,从所述吸附剂材料分离所述溶液作为洗出液。

35. 根据权利要求34所述的方法,其中所述污染物物质具有式 $[Z^1O_4]^{2-}$ 并且所述目标物质具有式 $[Z^2O_4]^-$,其中 Z^1 =Mo或W并且 Z^2 =Tc或Re。

36. 根据权利要求35所述的方法,其中 Z^2 或 Z^1 或两者为放射性的。

37. 根据权利要求34所述的方法,其中所述污染物物质为 D^{4+} 离子,其中D选自由Ti、Ge、Zr、Sn和Hf组成的组,并且所述目标物质为 X^{3+} 离子,其中X选自由Sc、Ga、Y、In或Lu组成的组。

38. 根据权利要求37所述的方法,其中X或D或两者为放射性的。

39. 根据权利要求34至38中任一项所述的方法,其中所述吸附剂材料为颗粒。

40. 根据权利要求34至38中任一项所述的方法,其中步骤b)的所述接触包括使步骤a)的所述溶液通过所述吸附剂材料。

41. 根据权利要求34至38中任一项所述的方法,其中步骤b)的所述接触包括使所述溶液通过包含所述吸附剂材料的柱。

42. 根据权利要求34至38中任一项所述的方法,其中所述吸附剂材料的所述低聚链包含至少一个不为Si的M。

43. 根据权利要求42所述的方法,其中步骤b)的所述接触通过形成至少一个M-O-Z¹或M-O-D键,使所述污染物物质结合到所述吸附剂材料,其中M为Zr、Ti、Hf、Sn、Th、Pb或Ge。

44. 根据权利要求43所述的方法,其中步骤c)中的所述洗出液包含提纯的目标物质。

45. 根据权利要求44所述的方法,其中所述方法进一步包括步骤

d) 再生所述吸附剂材料;

其中所述再生包括将再生溶液添加到所述吸附剂材料。

46. 根据权利要求45所述的方法,其中步骤d)包括使所述再生溶液通过所述吸附剂材料。

47. 根据权利要求45或46所述的方法,其中所述再生溶液释放存在于所述吸附剂材料上的Z¹或D物质到所述再生溶液中。

48. 根据权利要求45或46所述的方法,其中所述再生溶液包含氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化铵,或这些两种或更多种的混合物的溶液。

49. 根据权利要求48所述的方法,其中所述再生溶液的总氢氧化物浓度在0.01M与1.0M之间。

50. 根据权利要求45或46所述的方法,其中在步骤d)之后所述吸附剂材料包含小于0.01% (w/w) Z¹或D。

51. 根据权利要求34至38中任一项所述的方法,其中步骤b)的所述吸附剂材料包含至少一个键合到M中心的氨基烷基,并且其中每个M为Si。

52. 根据权利要求51所述的方法,其中步骤b) 的所述接触使所述一种或多种目标物质结合到所述吸附剂材料,由此步骤c) 中的所述洗出液包含所述一种或多种污染物物质。

53. 根据权利要求52所述的方法,其进一步包括将所述洗出液收集在容器中。

54. 根据权利要求52所述的方法,其中所述方法进一步包括在步骤c) 之后使洗脱溶液与所述吸附剂材料接触,所述洗脱溶液能够使所述目标物质到所述吸附剂的所述结合反转,由此所述目标物质进入所述洗脱溶液中。

55. 根据权利要求54所述的方法,其中所述洗脱溶液包含盐水溶液。

56. 根据权利要求54或55所述的方法,其中所述洗脱溶液包含硫酸钠和/或硫酸铵。

57. 根据权利要求54所述的方法,其中所述洗脱溶液包含氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化铵。

58. 根据权利要求54或55所述的方法,其中所述洗脱溶液的总盐浓度在0.01M与1.0M之间。

59. 根据权利要求54或55所述的方法,其中含有所述目标物质的所述洗脱溶液被收集在与含有所述污染物物质的所述洗出液分开的容器中。

60. 根据权利要求43所述的方法,其中所述吸附剂材料的所述低聚链进一步包含至少一个键合到Si原子的氨基烷基。

61. 根据权利要求60所述的方法,其中步骤b) 的所述接触还使所述目标物质结合到所述吸附剂材料。

62. 根据权利要求61所述的方法,其中所述方法进一步包括将步骤c) 的所述洗出液收集在容器中。

63. 根据权利要求62所述的方法,其中所述方法进一步包括步骤
d') 使洗脱溶液与步骤b) 的所述吸附剂材料接触,

所述洗脱溶液能够使所述目标物质到所述吸附剂的所述结合反转,由此所述目标物质进入所述洗脱溶液中。

64. 根据权利要求63所述的方法,其中所述洗脱溶液包含盐水溶液。

65. 根据权利要求64所述的方法,其中所述洗脱溶液包含硫酸钠和/或硫酸铵。

66. 根据权利要求63至65中任一项所述的方法,其中所述洗脱溶液的总盐浓度在0.1M与8M之间。

67. 根据权利要求63至65中任一项所述的方法,其中步骤d') 进一步包括将含有所述目标物质的所述洗脱溶液收集在容器中。

68. 根据权利要求63至65中任一项所述的方法,其中所述方法进一步包括步骤

e) 再生所述吸附剂材料;

其中所述再生包括将再生溶液添加到所述吸附剂材料。

69. 根据权利要求68所述的方法,其中步骤e) 包括使所述再生溶液通过所述吸附剂材料。

70. 根据权利要求68所述的方法,其中所述再生溶液释放存在于所述吸附剂材料上的Z¹或D物质到所述再生溶液中。

71. 根据权利要求68所述的方法,其中所述再生溶液包含氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化铵,或这些两种或更多种的混合物的溶液。

72. 根据权利要求71所述的方法,其中所述再生溶液的总氢氧化物浓度在0.01M与1.0M之间。

73. 根据权利要求68所述的方法,其中在步骤e) 之后所述吸附剂材料包含小于0.01% (w/w) Z^1 或D。

74. 根据权利要求68所述的方法,其中在步骤e) 的所述再生期间或之后,所述再生溶液被收集在与步骤c) 的所述洗出液和步骤d') 的所述洗脱溶液分开的容器中。

75. 根据权利要求34所述的方法,其中在步骤a) 之前所述方法另外包括以下步骤A) 至C) :

A) 提供包含一种或多种目标物质和一种或多种污染物物质的溶液;

B) 使步骤A) 的所述溶液与包含在其表面上具有多个低聚链的多孔二氧化硅的吸附剂材料接触,所述低聚链具有由交替的氧和四价M原子组成的主链,并且其中所述链的每一个包含多个M-OH部分;

其中所述吸附剂材料的所述低聚链包含至少一个不为Si的M;以及,

其中所述吸附剂材料对所述目标物质的亲和性低于对所述污染物物质的亲和性;

C) 用提取溶液从步骤B) 中提取所述吸附剂材料以便产生提取液,所述提取溶液能够从所述吸附剂材料中提取所述目标物质并且所述提取液为步骤a) 的所述溶液。

76. 根据权利要求75所述的方法,其中步骤A) 的所述目标物质为 X^{3+} 离子,其中X选自由Sc、Ga、Y、In或Lu组成的组。

77. 根据权利要求75所述的方法,其中步骤A) 的所述溶液包含随时间衰变以形成所述目标物质的母体物质,由此所述母体物质为所述污染物物质。

78. 根据权利要求77所述的方法,其中所述母体物质具有式 $[Z^1O_4]^{2-}$ 并且所述目标物质具有式 $[Z^2O_4]^-$,其中当 $Z^1=Mo$ 时, $Z^2=Tc$,或当 $Z^1=W$ 时, $Z^2=Re$ 。

79. 根据权利要求75至78中任一项所述的方法,其中所述提取溶液包含盐水溶液。

80. 根据权利要求75至78中任一项所述的方法,其中所述提取溶液包含通过根据权利要求60所述的方法产生的循环的洗出液。

81. 根据权利要求51所述的方法,其中所述方法浓缩所述目标物质。

82. 根据权利要求25至33中任一项所述的吸附剂材料用于从包含一种或多种污染物物质和目标物质的溶液中浓缩所述目标物质的用途,其中所述目标物质具有式 $[Z^2O_4]^-$ 或 X^{3+} ,以及所述污染物物质具有式 $[Z^1O_4]^{2-}$ 或 D^{4+} ,其中 Z^1 为Mo或W并且X为Sc、Ga、Y、In或Lu,以及 Z^2 为Tc或Re并且D为Ti、Ge、Zr、Sn或Hf。

83. 根据权利要求19至33中任一项所述的吸附剂材料用于从包含一种或多种污染物物质和一种或多种目标物质的溶液中分离目标物质与污染物物质的用途,其中所述目标物质具有式 $[Z^2O_4]^-$ 或 X^{3+} ,以及所述污染物物质具有式 $[Z^1O_4]^{2-}$ 或 D^{4+} ,其中 Z^1 为Mo或W并且X为Sc、Ga、Y、In或Lu,以及 Z^2 为Tc或Re并且D为Ti、Ge、Zr、Sn或Hf。

84. 根据权利要求83所述的用途,其中所述污染物物质为随时间衰变以形成所述目标物质的母体物质。

85. 根据权利要求82至84中任一项所述的用途,其中所述污染物物质具有式 $[Z^1O_4]^{2-}$ 并且所述目标物质具有式 $[Z^2O_4]^-$,其中 $Z^1=Mo$ 或W并且 $Z^2=Tc$ 或Re。

86. 根据权利要求82或83所述的用途,其中所述污染物物质为 D^{4+} 离子,其中D选自由Ti、

Ge、Zr、Sn和Hf组成的组，并且所述目标物质为X³⁺离子，其中X选自由Sc、Ga、Y、In或Lu组成的组。

87. 根据权利要求19至33中任一项所述的吸附剂材料在放射性同位素浓缩器设备中的用途。

多功能吸附剂材料以及其用途

[0001] 通过交叉引用并入

[0002] 本申请要求澳大利亚临时申请号2013903629的优先权,其全部内容通过交叉引用并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及吸附剂材料并且涉及其制备和使用方法。

背景技术

[0004] 吸附剂材料

[0005] 在基于溶液的分离过程中使用的吸附剂材料通常提供吸附选择性以保留感兴趣的溶质。化学、生物化学、放射化学和药学分离主要是基于以下类型吸附剂中的任何一种或多种的用途:

[0006] *固体聚合基质中含有离子化/离子交换基团的离子对和离子交换吸附剂;

[0007] *包括裸二氧化硅、氧化铝、FLORISIL®(合成硅酸镁)和用极性基团如氨基、氨基或二醇基团化学改性的二氧化硅的正常相固相萃取(SPE)吸附剂;或

[0008] *含有键结到固体二氧化硅载体的烷基链的反相SPE吸附剂;和/或

[0009] *含有键结到相同固体载体的烷基链和离子交换基团的混合模式SPE吸附剂。

[0010] 包括氧化铝、二氧化硅的金属氧化物吸附剂和离子交换吸附剂特别有用于放射化学分离和放射性同位素生产,并且已知生产单一和混合金属氧化物及水合氧化物的几种不同方法。官能化的基于二氧化硅的吸附剂可用作反相吸附剂、离子交换吸附剂和混合模式吸附剂。然而,这些吸附剂材料的许多种充当单功能吸附剂,因为它们是基于存在于吸附剂材料的表面上的单一活性基团。由于吸附剂的相同活性/官能团上溶液中不同溶质的受限的吸附选择性和高吸附竞争,此类材料对分离的应用因此受限制。这也降低了吸附剂对感兴趣的溶质的动态吸附能力,并且因此,由于吸附剂的过载,吸附剂的相同单个官能/活性基团上不同溶质的吸附竞争可降低分离过程的分离度。给定分离介质中单功能吸附剂的溶质选择性通常不可调,这使得分离过程难以操纵。

[0011] 本领域已知的混合金属氧化物可存在作为(a)金属氧化物的均匀混合物(吸附剂大块中功能金属氧化物的分子或颗粒的均匀分布)或(b)金属氧化物的不均匀混合物(例如,当金属氧化物载体颗粒的表面涂布有单一或混合功能金属氧化物时和/或当功能金属氧化物的颗粒嵌入金属氧化物基质载体时)。这些吸附剂的缺点为大部分的官能团经由交联(-M-O-M-)_n形成大的惰性颗粒块。

[0012] 通过涂布单官能有机基团在二氧化硅的表面上合成本领域已知的其它吸附剂,这可通过在碱性溶液中硅醇盐的水解或通过在酸性溶液中硅酸钠的水解来生产。使用这些方法的二氧化硅吸附剂通常具有300-600m²/g的比表面积,并且由于可用于与功能有机化合物共价偶合的表面硅烷醇基团的有限数量,具有有限的吸附能力。已作出努力以增大此类二氧化硅的比表面积并且因此增加可接近的硅烷醇基团的数量。例如,表面活性剂/导向剂

模板介孔二氧化硅比表面积可高达 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 或更高。然而,为除去模板剂,需要脱水和煅烧步骤,并且这些额外的步骤可减少羟基的数量并增加二氧化硅的疏水特性。这可导致难以将功能有机化合物偶合到表面以产生高吸附能力的吸附剂。就此已作出努力以从此类过程中除去煅烧步骤。然而,然后在最终二氧化硅产物中发现显著量的表面活性剂残留,降低了其作为吸附剂材料的效用。

[0013] 放射性核素生产

[0014] 如今,锝-99 m 放射性核素($^{99\text{m}}\text{Tc}$)用于全世界核医学中约85%的诊断成像程序。 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 由其母体放射性同位素钼-99(^{99}Mo)的放射性衰变产生。目前,全球对 ^{99}Mo 的需求主要通过被照射的铀-235在核反应中堆裂变或通过使用钼-98的中子俘获核反应来满足。然而,中子俘获方法中产生的 ^{99}Mo 通常具有比裂变产生的 ^{99}Mo 低10,000倍的比活性。

[0015] 制造之后, ^{99}Mo 然后被提纯并提供给世界各地 $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ 发生器的制造商。 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 然后以这些 $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ 发生器的形式移交给使用者。铼-188(^{188}Re)也用于和核医疗程序和疗法并且类似地来源于钨-188/铼-188($^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$)发生器。

[0016] $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ 发生器,俗称为“锝牛”或“钼牛”,是用于从 ^{99}Mo 的放射性衰变提取亚稳态同位素锝($^{99\text{m}}\text{Tc}$)的设备。钼-99半衰期($t_{1/2}$ 为约66小时)。因此,它可容易地经长距离运输到放射性药品商,在那里其衰变产物即 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ($t_{1/2}=6$ 小时)通过生理盐水洗提来提取。在此类发生器中, ^{99}Mo 衰变并产生 $^{99\text{m}}\text{Tc}$,这用盐水溶液从发生器洗脱并导致含有 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 作为高锝酸根离子, $[\text{TcO}_4]^-$,且钠作为平衡阳离子的盐水溶液。

[0017] 然而,发生器包装材料(例如,氧化铝、聚合锆和钛化合物吸附剂、硫酸化氧化铝、铝-硫酸化氧化锆、纳米晶体氧化锆、氧化钛和氧化铝以及混合锆和钛的氧化物的陶瓷吸附剂)的低 ^{99}Mo 吸附能力和/或差吸附-解吸动力学正挑战衍生自中子俘获过程的低比活性 ^{99}Mo 的用途,具体地因为需要巨大的柱来生产可接受活性的发生器,这反过来需要大体积的洗脱剂来洗脱患者剂量量的 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 。大洗脱剂体积继而造成 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -高锝酸根的放射性浓度变得对用于大多数放射药物诊断程序不可接受地低。因此,通常用于放射化学分离,且具体用于医学上有用 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 和 ^{188}Re 放射性同位素生产的发生器包装材料需要进一步改进。此外,存在对进一步提纯和/或浓缩步骤的需要以从发生器洗出液获得具有合适纯度和浓度的子体放射性核素例如,用于放射性药物诊断程序。

[0018] 所述从放射性同位素发生器盐水洗出液浓缩子体放射性核素的方法已用于临床实践以分别从 $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ 和 $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$ 发生器系统获得 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 和 ^{188}Re 。最初开发此类方法用于 ^{188}Re 从 $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$ 发生器的浓缩。在该系统中,发生器生理盐水洗脱剂首先通过Ag形式的阳离子交换树脂的小柱,这捕获氯阴离子并允许随后一前一后通过吸附剂柱如QMA(季甲基铵)阴离子捕获盒以具体捕获目标高铼酸根($[\text{ReO}_4]^-$)或高锝酸根($[\text{TcO}_4]^-$)阴离子。目标阴离子然后用小体积的生理盐水除去为放射性标记使用和/或注射做准备。目前用于该目的的吸附剂为氧化铝、氧化锆、离子交换树脂Dowex®-1x8和AG-1x8、DEAE(二乙氨基乙基)-纤维素吸附剂、Accell QMA Sep-Pak®(带有表面官能-C(0)NH(CH₂)₃N(CH₃)₃⁺C1⁻的基于二氧化硅的阴离子交换树脂)以及BondElut® SAX(带有表面官能-Si(CH₃)₂-(CH₂)₃N(CH₃)₃⁺C1⁻的基于二氧化硅的阴离子交换树脂)。所有这些吸附剂是单官能的,并且 $[\text{ReO}_4]^-$ 和 $[\text{W}_O_4]^-$ 离子必须与污染物离子 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 、 $[\text{WO}_4]^{2-}$ 和C1⁻竞争吸附剂材料上的吸附位点,

所述污染物离子总是伴随 $[^{99m}\text{TcO}_4]^-$ 和 $[^{188}\text{ReO}_4]^-$ 离子在溶液中。这使得提纯/浓缩过程不太有效。此外, $[^{99m}\text{TcO}_4]^-$ 和 $[^{188}\text{ReO}_4]^-$ 离子在生理0.9%NaCl溶液中的分配系数(K_d)值不能够被调节以便有利于提纯/浓缩过程。

[0019] 化学和放射化学提纯、分离和浓缩中需要使用新吸附剂以改善 ^{99m}Tc 和 ^{188}Re 发生器的性能并提高洗出液中 ^{99m}Tc 和/或 ^{188}Re 浓度。因此,本发明寻求提供与放射性同位素发生器一起使用并用于放射性同位素浓缩器设备的高吸附能力的吸附剂材料。

[0020] 本发明的目的为至少部分地克服或至少部分地改善现有吸附剂材料上述缺点中的一个或多个。

发明内容

[0021] 根据本发明的第一方面,提供了用于生产吸附剂材料的方法,其包括:

[0022] a) 提供多孔二氧化硅基片,所述基片包含多个在其表面上的硅醇基团,

[0023] b) 使所述硅醇基团与如下物质反应:

[0024] i) 式 $\text{R}_n\text{Si}(\text{OR}')_{4-n}$ 的硅化合物,其中R为烷基且n为0或1;或

[0025] ii) 具有至少两个连接到硅的可水解基团的氨基烷基硅烷的式 $\text{R}''_m\text{R}_n\text{Si}(\text{OR}')_{4-n-m}$,其中 R'' 为氨基烷基,m为1或2且n为0或1,并且R如上所定义;或,

[0026] iii) 具有式 $\text{M}(\text{OR}')_4$ 的化合物;或

[0027] iv) i)至iii)的任何两种或更多种的混合物;

[0028] c) 水解b)的所述产物以产生羟基;

[0029] d) 使在步骤c)中产生的所述羟基与一种或多种试剂反应,其中每种试剂独立选自由具有至少两个连接到硅的可水解基团的氨基烷基硅烷和具有式 $\text{M}(\text{OR}')_4$ 的化合物组成的组;以及

[0030] e) 水解d)的所述产物;

[0031] 其中每个 OR' 为可水解基团,其中每个 R' 可相同或可不同,并且每个 M 独立地为 Zr 、 Ti 、 Hf 、 Sn 、 Th 、 Pb 或 Ge 。每个 R' 可独立地为烷基、芳基、二烷基氨基或酰基。

[0032] 以下选择可单独或以任何合适组合与第一方面结合使用。

[0033] 步骤d)和e)可进行一次,或可重复1与10次之间。在一个实施方案中,步骤d)在步骤e)之后重复,在这种情况下步骤d)包括使步骤e)中产生的羟基与一种或多种试剂反应,其中每种试剂独立选自由具有至少两个连接到硅的可水解基团的氨基烷基硅烷和具有式 $\text{M}(\text{OR}')_4$ 的化合物组成的组。步骤d)和e)可以以这种方式交替地重复1与10次之间。例如,其中步骤d)和e)重复一次,根据第一方面的方法可包括步骤a)、步骤b)、步骤c)、步骤d)、步骤e),且然后再一次步骤d)和步骤e)。

[0034] 步骤a)中使用的多孔二氧化硅基片的硅醇基团密度可在约20与约 $150\text{\AA}^2/\text{OH}$ 之间。其平均孔径可在约2与约10nm之间。其可具有双峰分布的孔径。其可具有第一群体孔和第二群体孔。第一群体孔平均直径可在约2与约6nm之间。第二群体孔平均直径可在约6与约10nm之间。第一群体孔可与第二群体孔重叠。在一些实施方案中,第一群体孔不与第二群体孔重叠。步骤a)的多孔二氧化硅基片可为颗粒。其平均颗粒直径可小于约100 μm 。其比表面积可在约300与约1000 m^2/g 之间。

[0035] 步骤c)可包括使在步骤b)中形成的可水解基团与大约化学计量量的水反应。步骤

e) 可包括使在步骤d) 中形成的可水解基团与大约化学计量量的水反应。这可涉及使可水解基团暴露于大约化学计量量的水,或暴露于不多于大约化学计量量的水。

[0036] 步骤b) i) 的硅化合物可为四烷氧基硅烷。步骤b) ii) 或步骤d) 的氨基烷基硅烷可独立地为氨基烷基二烷氧基硅烷或氨基烷基三烷氧基硅烷。OR'基团可为烷氧基。

[0037] 步骤b) 和步骤d) 的反应可独立地在疏水性溶剂中进行。疏水溶剂可为不溶于水的溶剂。

[0038] 步骤a) 可包括

[0039] A) 提供纳米颗粒物质在硅酸盐的水溶液中的悬浮液;

[0040] B) 酸化所述水溶液以便形成凝胶;

[0041] C) 加热所述凝胶以形成单块;

[0042] D) 由所述单块形成颗粒材料;以及,

[0043] E) 用提取溶液处理所述颗粒材料以便从所述颗粒材料中提取所述纳米颗粒物质。

[0044] 步骤A) 的纳米颗粒物质可包含二氧化锰溶胶。在这种情况下,步骤E) 的提取溶液可包含还原剂如草酸。

[0045] 在一个实施方案中,提供了用于生产吸附剂材料的方法,其包括:

[0046] a) 提供多孔二氧化硅基片,其表面硅醇基团密度在约20与 $150\text{\AA}^2/\text{OH}$ 之间,并且其双峰分布的孔径具有平均直径在约2与约6nm之间的第一群体孔和平均直径在约6与约10nm之间的第二群体孔,所述基片包含多个在其表面上的硅醇基团,

[0047] b) 使所述硅醇基团与如下物质反应:

[0048] i) 式 $\text{R}_n\text{Si}(\text{OR}')_{4-n}$ 的硅化合物,其中R为烷基且n为0或1;或

[0049] ii) 具有至少两个连接到硅的可水解基团的氨基烷基硅烷的式 $\text{R}''_m\text{R}_n\text{Si}(\text{OR}')_{4-n-m}$,其中 R'' 为氨基烷基,m为1或2且n为0或1;或

[0050] iii) 具有式 $\text{M}(\text{OR}')_4$ 的化合物;或

[0051] iv) i) 至 iii) 的任何两种或更多种的混合物;

[0052] c) 水解b) 的所述产物以产生羟基;

[0053] d) 使在步骤c) 中产生的所述羟基与一种或多种试剂反应,其中每种试剂独立选自由具有至少两个连接到硅的可水解基团的氨基烷基硅烷和具有式 $\text{M}(\text{OR}')_4$ 的化合物组成的一组;以及

[0054] e) 水解d) 的所述产物;

[0055] 其中每个 OR' 为可水解基团,其中每个 R' 独立地为烷基、芳基、二烷基氨基或酰基,并且每个 M 独立地为 Zr 、 Ti 、 Hf 、 Sn 、 Th 、 Pb 或 Ge 。

[0056] 在另一实施方案中,提供了用于生产吸附剂材料的方法,其包括:

[0057] a) 提供多孔二氧化硅基片,所述基片包含多个在其表面上的硅醇基团,

[0058] b) 使所述硅醇基团与如下物质反应:

[0059] i) 式 $\text{R}_n\text{Si}(\text{OR}')_{4-n}$ 的硅化合物,其中R为烷基且n为0或1;或

[0060] ii) 具有至少两个连接到硅的可水解基团的氨基烷基硅烷的式 $\text{R}''_m\text{R}_n\text{Si}(\text{OR}')_{4-n-m}$,其中 R'' 为氨基烷基,m为1或2且n为0或1;或

[0061] iii) 具有式 $\text{M}(\text{OR}')_4$ 的化合物;或

[0062] iv) i) 至 iii) 的任何两种或更多种的混合物;

[0063] c) 水解b) 的所述产物以产生羟基;

[0064] d) 使在步骤c) 中产生的所述羟基与一种或多种试剂反应, 其中每种试剂独立选自由具有至少两个连接到硅的可水解基团的氨基烷基硅烷和具有式M(OR')₄的化合物组成的组; 以及

[0065] e) 水解d) 的所述产物;

[0066] 其中每个OR'为可水解基团, 其中每个R'独立地为烷基、芳基、二烷基氨基或酰基, 并且每个M独立地为Zr、Ti、Hf、Sn、Th、Pb或Ge,

[0067] 其中步骤c) 和/或步骤e) 中的水解包括使在步骤b) 和/或步骤d) 中形成的可水解基团与大约化学计量量的水反应, 并且其中步骤b) 和/或步骤d) 的反应在疏水性溶剂中进行。

[0068] 在进一步的实施方案中, 提供了用于生产吸附剂材料的方法, 其包括:

[0069] a) 提供多孔二氧化硅基片, 所述提供包括

[0070] A) 提供纳米颗粒物质在硅酸盐的水溶液中的悬浮液;

[0071] B) 酸化所述水溶液以便形成凝胶;

[0072] C) 加热所述凝胶以形成单块;

[0073] D) 由所述单块形成颗粒材料; 以及,

[0074] E) 用提取溶液处理所述颗粒材料以便从颗粒材料中提取纳米颗粒物质, 以便生产具有在多个其表面上的硅醇基团的多孔二氧化硅基片;

[0075] b) 使所述硅醇基团与如下物质反应:

[0076] i) 式R_nSi(OR')_{4-n}的硅化合物, 其中R为烷基且n为0或1; 或

[0077] ii) 具有至少两个连接到硅的可水解基团的氨基烷基硅烷的式R''_mR_nSi(OR')_{4-n-m}, 其中R''为氨基烷基, m为1或2且n为0或1; 或

[0078] iii) 具有式M(OR')₄的化合物; 或

[0079] iv) i) 至iii) 的任何两种或更多种的混合物;

[0080] c) 水解b) 的所述产物以产生羟基;

[0081] d) 使在步骤c) 中产生的所述羟基与一种或多种试剂反应, 其中每种试剂独立选自由具有至少两个连接到硅的可水解基团的氨基烷基硅烷和具有式M(OR')₄的化合物组成的组; 以及

[0082] e) 水解d) 的所述产物;

[0083] 其中每个OR'为可水解基团, 其中每个R'独立地为烷基、芳基、二烷基氨基或酰基, 并且每个M独立地为Zr、Ti、Hf、Sn、Th、Pb或Ge, 并且其中步骤b) 和步骤d) 的反应在疏水性溶剂中进行。

[0084] 在另一实施方案中, 提供了生产吸附剂材料的方法, 其包括:

[0085] a) 提供多孔二氧化硅基片, 所述提供包括:

[0086] A) 提供纳米颗粒物质在硅酸盐的水溶液中的悬浮液, 其中纳米颗粒物质包含二氧化锰溶胶;

[0087] B) 酸化所述水溶液以便形成凝胶;

[0088] C) 加热所述凝胶以形成单块;

[0089] D) 由所述单块形成颗粒材料; 以及,

[0090] E) 用包含草酸的提取溶液处理所述颗粒材料以便从颗粒材料中提取纳米颗粒物质并且以便生产多孔二氧化硅基片,所述多孔二氧化硅基片表面硅醇密度在约20与 $150\text{\AA}^2/\text{OH}$ 之间并且其双峰分布的孔径具有平均直径在约2与约6nm之间的第一群体孔和平均直径在约6与约10nm之间的第二群体孔;

[0091] b) 使所述硅醇基团与如下物质反应:

[0092] i) 式 $R_n\text{Si}(\text{OR}')_{4-n}$ 的硅化合物,其中R为烷基且n为0或1;或

[0093] ii) 具有至少两个连接到硅的可水解基团的氨基烷基硅烷的式 $R''_mR_n\text{Si}(\text{OR}')_{4-n-m}$,其中R''为氨基烷基,m为1或2且n为0或1;或

[0094] iii) 具有式 $M(\text{OR}')_4$ 的化合物;或

[0095] iv) i)至iii)的任何两种或更多种的混合物;

[0096] c) 水解b)的所述产物以产生羟基,其中所述水解包括使在步骤b)中形成的可水解基团与大约化学计量量的水反应;

[0097] d) 使在步骤c)中产生的所述羟基与一种或多种试剂反应,其中每种试剂独立选自由具有至少两个连接到硅的可水解基团的氨基烷基硅烷和具有式 $M(\text{OR}')_4$ 的化合物组成的组;以及

[0098] e) 水解d)的所述产物以产生羟基,其中所述水解包括使在步骤d)中形成的可水解基团与大约化学计量量的水反应;

[0099] 其中每个 OR' 为可水解基团,其中每个R'独立地为烷基、芳基、二烷基氨基或酰基,并且每个M独立地为Zr、Ti、Hf、Sn、Th、Pb或Ge,并且其中步骤b)和步骤d)的反应在疏水性溶剂中进行,并且其中步骤d)和e)重复1与10次之间。

[0100] 本发明还提供了通过上述第一方面的方法生产的吸附剂材料。

[0101] 根据本发明的第二方面,提供了包含在其表面上具有多个低聚链的多孔二氧化硅的吸附剂材料,所述低聚链具有由交替的氧和四价原子M组成的主链,并且其中所述链中的每一个包含多个M-OH部分。

[0102] 结合第二方面,以下选择可单独或以任何合适组合使用。

[0103] 每个M可独立地选自由Si、Zr、Ti、Hf、Sn、Th、Pb和Ge组成的组。每个M可为Si、Zr或Ti。例如,每个M可为Si,或每个M可为Zr,或每个M可为Ti。在一个实施方案中,每个M独立地选自由Si、Zr或Ti组成的组。在另一实施方案中,每个M独立地选自由Zr、Ti、Hf、Sn、Th、Pb和Ge组成的组。在进一步的实施方案中,每个M选自Zr或Ti组成的组。每低聚链至少一个M可不为Si,例如,每低聚链每个M可不为Si。可选地,每低聚链每个M可为Si,或每低聚链至少一个M可为Si。

[0104] 吸附剂材料中多个低聚链各自可相同,或吸附剂材料中多个低聚链可为两种或更多种不同低聚链的混合物。在每个低聚链相同的情况下,吸附剂材料中的每一个低聚链可包含至少一个为Si的M,或可包含至少一个不为Si的M。可选地,每一个低聚链中的每个M可为Si,或每一个低聚链中的每个M可不为Si。在进一步的替代方案中,每个链包含至少一个Si原子和至少一个不为Si的M原子。在吸附剂材料中的多个低聚链为两种或更多种不同低聚链的混合物的情况下,吸附剂材料中的至少一个低聚链中的至少一个M可为Si,或吸附剂材料中的至少一个低聚链中的至少一个M可不为Si。可选地,至少一个低聚链中的每个M可为Si,或至少一个低聚链中的每个M可不为Si。在进一步的替代方案中,存在至少一个包含

Si原子的链和至少一个包含不为Si的M原子的链。

[0105] 每个低聚链可为支链或可为非支链。低聚链中的一个或多个可包含至少一个键合到Si原子的氨基烷基。例如,在一个实施方案中,吸附剂材料中的每个低聚链包含至少一个键合到Si原子的氨基烷基。在另一实施方案中,吸附剂材料中的至少一个低聚链包含至少一个键合到Si原子的氨基烷基。氨基烷基可选自由-C₃H₆NH₂、-C₃H₆NHC₂H₄NH₂、-C₃H₆N(CH₃)₂、-C₃H₆N(C₂H₅)₂、-C₃H₆N(CH₃)和-C₃H₆N(C₂H₅)组成的组,或可选自由-C₂H₄N(C₂H₅)₂和-CH₂N(C₂H₅)₂组成的组,或可选自由-C₃H₆NH₂、-C₃H₆NHC₂H₄NH₂、-C₃H₆N(CH₃)₂、-C₃H₆N(C₂H₅)₂、-C₃H₆N(CH₃)、-C₂H₄N(C₂H₅)₂和-CH₂N(C₂H₅)₂组成的组。每个低聚链可具有仅单个到多孔二氧化硅的表面的连接点。每个低聚链可具有一个或两个到多孔二氧化硅的表面的连接点。每个链可具有一个连接点,或每个链可具有两个连接点,或一些链可具有一个连接点而其它链可具有两个连接点。在一些实施方案中,没有链具有多于两个的连接点。每个低聚链可具有最大长度为18个M-0单元的主链。可不存在在其主链中具有超过18个M-0单元的低聚链。在这种情况下,主链被认为是被连接到基片的链中交替M和0原子的最长链。

[0106] 吸附剂材料的平均孔径可在约2与约10nm之间。其可具有双峰分布的孔径。其可具有平均直径为约2至约6nm的第一群体孔和平均直径为约6至约10nm的第二群体孔。其可为颗粒。其平均颗粒直径可小于约100μm。吸附剂材料比表面积可在约300与约1000m²/g之间。其钼的吸附能力可大于约450mg Mo/g吸附剂材料。其钨的吸附能力可大于约850mg W/g吸附剂材料。

[0107] 在一个实施方案中,提供了包含在其表面上具有多个低聚链的多孔二氧化硅的吸附剂材料,其中吸附剂材料具有包括第一群体孔和第二群体孔的双峰分布的孔径,第一群体孔平均直径为约2至约6nm且第二群体孔平均直径为约6至约10nm,其中吸附剂材料为平均颗粒直径小于约100μm且比表面积在约300与约1000m²/g之间的颗粒,所述低聚链具有由交替的氧和四价原子M组成的主链,并且其中所述链的每一个包含多个M-OH部分。

[0108] 在另一实施方案中,提供了包含在其表面上具有多个低聚链的多孔二氧化硅的吸附剂材料,其中吸附剂材料为平均颗粒直径小于约100μm且比表面积在约300与约1000m²/g之间的颗粒,所述低聚链具有由交替的氧和四价原子M组成,最大长度为18个M-0单元的主链,其中每个M独立地为Si、Zr、Ti、Hf、Sn、Th、Pb或Ge,其中所述低聚链中的每一个包含多个M-OH部分,并且其中每个低聚链具有一个或多个到多孔二氧化硅的表面的连接点。

[0109] 在另一实施方案中,提供了包含在其表面上具有多个低聚链的多孔二氧化硅的吸附剂材料,其中吸附剂材料为平均颗粒直径小于约100μm且比表面积在约300与约1000m²/g之间的颗粒,所述低聚链具有由交替的氧和四价原子M组成且最大长度为18个M-0单元的主链,其中每个M独立地为Si、Zr、Ti、Hf、Sn、Th、Pb或Ge,其中所述低聚链中的每一个包含多个M-OH部分,其中每个低聚链具有一个或两个到多孔二氧化硅的表面的连接点并且其中低聚链中的一个或多个包含至少一个键结到Si原子的氨基烷基。

[0110] 在另一实施方案中,提供了包含在其表面上具有多个低聚链的多孔二氧化硅的吸附剂材料,其中吸附剂材料为平均颗粒直径小于约100μm且比表面积在约300与约1000m²/g之间的颗粒,所述低聚链具有由交替的氧和四价原子M组成,最大长度为18个M-0单元的主链,其中每个M独立地为Si、Zr、Ti、Hf、Sn、Th、Pb或Ge,其中所述低聚链中的每一个包含多个M-OH部分,其中每个低聚链具有一个或两个到多孔二氧化硅的表面的连接点,并且其中低

聚链不含氨基烷基。

[0111] 在进一步的实施方案中,提供了包含在其表面上具有多个低聚链的多孔二氧化硅的吸附剂材料,其中吸附剂材料平均颗粒直径小于约100 μm ,所述低聚链具有由交替的氧和四价原子M组成,最大长度为18个M-O单元的主链,其中每个M独立地为Si、Zr或Ti,其中所述链中的每一个包含多个M-OH部分,其中每个低聚链包含至少一个键结到Si原子的氨基烷基,并且其中每个低聚链具有一个或两个到多孔二氧化硅的表面的连接点。

[0112] 在进一步的实施方案中,提供了包含在其表面上具有多个低聚链的多孔二氧化硅的吸附剂材料,其中吸附剂材料平均颗粒直径小于约100 μm ,所述低聚链具有由交替的氧和四价原子M组成,最大长度为18个Si-O单元的主链,其中所述链中的每一个包含多个Si-OH部分,其中每个低聚链包含至少一个键结到Si原子的氨基烷基,并且其中每个低聚链具有一个或两个到多孔二氧化硅的表面的连接点。

[0113] 可通过第一方面的方法制备第二方面的吸附剂材料。第一方面的方法可制备第二方面的吸附剂材料。

[0114] 根据本发明的第三方面,提供了用于提纯和/或浓缩在包含金属离子的混合物的溶液中的一种或多种目标物质的方法,所述方法包括:

[0115] a) 提供包含一种或多种污染物物质和一种或多种目标物质的溶液;

[0116] b) 使步骤a)的溶液与包含在其表面上具有多个低聚链的多孔二氧化硅的吸附剂材料接触,所述低聚链具有由交替的氧和四价原子M组成的主链,其中所述链中的每一个包含多个M-OH部分,并且其中每个M独立地选自由Si、Zr、Ti、Hf、Sn、Th、Pb或Ge组成的组;以及

[0117] c) 在步骤b)之后,从所述吸附剂材料分离所述溶液作为洗出液。

[0118] 结合第三方面,以下选择可单独或以任何合适组合使用。

[0119] 污染物物质可具有式 $[\text{Z}^1\text{O}_4]^{2-}$ 。目标物质可具有式 $[\text{Z}^2\text{O}_4]^-$ 。 Z^1 可为Mo或W。 Z^2 可为Tc或Re。 Z^2 或 Z^1 可为放射性的,或 Z^2 和 Z^1 均可为放射性的。污染物物质可为 D^{4+} 离子,或污染物物质可包含 D^{4+} 或D(IV)离子,其中D选自由Ti、Ge、Zr、Sn和Hf组成的组。目标物质可为 X^{3+} 离子,或目标物质可包含 X^{3+} 或X(III)离子,其中X选自由Sc、Ga、Y、In或Lu组成的组。D或X可为放射性的,或D和X均可为放射性的。

[0120] 吸附剂材料可根据上述第二方面,或可通过上述第一方面制备。吸附剂材料可为颗粒。步骤b)的接触可包括使步骤a)的溶液通过吸附剂材料。其可包括使溶液通过包含吸附剂材料作为柱填充材料的柱。吸附剂材料的链可包含至少一个不为Si的M。步骤b)的接触可通过形成至少一个M-O-Z¹或M-O-D键,使污染物物质结合到吸附剂材料,其中M为Zr、Ti、Hf、Sn、Th、Pb或Ge。

[0121] 步骤c)中的洗出液可包含提纯的目标物质。该方法可进一步包括步骤d)再生吸附剂材料;其中所述再生包括将再生溶液添加到吸附剂材料。步骤d)可包括使再生溶液通过吸附剂材料。其可包括将吸附剂分散在再生溶液中且然后从吸附剂中分离所述溶液。再生溶液可释放存在于吸附剂材料上的Z¹或D物质到再生溶液中。再生溶液可为碱性溶液。其pH可大于约12。其可包含氢氧根离子。例如,其可为氢氧化物溶液。其可包含氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化铵,或这些两种或更多种的混合物的溶液。再生溶液的总氢氧化物浓度可在约0.01与约1.0M之间。步骤d)之后的吸附剂材料可包含小于约0.01% (w/w) Z¹或D。

[0122] 步骤b)的吸附剂材料可包含具有至少一个键合到M中心的氨基烷基的低聚链,其

中低聚链中每个M为Si。步骤b)的接触可使一种或多种目标物质结合到吸附剂材料,由此步骤c)中的洗出液包含一种或多种污染物物质。该方法可进一步包括将洗出液收集在容器中。其可进一步包括在步骤c)之后使洗脱溶液与吸附剂材料接触,所述洗脱溶液能够使目标物质到吸附剂的结合反转,由此目标物质进入洗脱溶液中。洗脱溶液的体积可低于步骤a)的溶液的体积。洗脱溶液可包含盐水溶液。其可包含硫酸钠和/或硫酸铵。洗脱溶液可为碱性溶液。例如,其pH可大于约12。洗脱溶液可包含氢氧根离子。例如,其可为氢氧化物溶液。其可包含氢氧化钠、氢氧化钾和/或氢氧化铵。洗脱溶液的总盐浓度可在约0.01与约1.0M之间。含有目标物质的洗脱溶液被收集在与含有污染物物质的洗出液分开的容器中。

[0123] 吸附剂材料的低聚链可以可选地包含至少一个不为Si的M。在低聚链包含至少一个不为Si的M的情况下,低聚链的一个或多个可进一步包含至少一个键合到Si原子的氨基烷基。步骤b)的接触)可使目标物质和污染物物质结合到吸附剂材料。该方法进一步包括将步骤c)的洗出液收集在容器中。在这个替代方案中,该方法可进一步包括步骤d')使洗脱溶液与步骤b)的吸附剂材料接触,其中所述洗脱溶液可能够使目标物质到吸附剂的结合反转,由此目标物质可进入洗脱溶液。步骤d')中洗脱溶液的体积可低于步骤a)的溶液的体积。洗脱溶液可包含盐水溶液。其可包含硫酸钠和/或硫酸铵。其盐浓度可在约0.1与约8M之间。步骤d')可进一步包括将含有目标物质的洗脱溶液收集在容器中。该方法可进一步包括步骤e)再生吸附剂材料,其中所述再生包括将再生溶液添加到吸附剂材料。步骤e)可包括使再生溶液通过吸附剂材料。再生溶液可释放存在于吸附剂材料上的污染物Z¹或D物质到再生溶液中。再生溶液可为碱性溶液。例如,其pH可大于约12。其可包含氢氧根离子。例如,其可包含溶解的第I主族或第II主族氢氧化物盐,或可包含溶解的氢氧化铵。例如,再生溶液可包含氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化镁或氢氧化钙或这些的任何两种或更多种的混合物,例如,再生溶液可包括氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化铵或这些的任何两种或更多种的混合物的溶液。总氢氧化物浓度可在约0.01与约1.0M之间。步骤e)之后的吸附剂材料可包含小于约0.01% (w/w) Z¹或D。在步骤e)的再生期间或之后,再生溶液可被收集在与步骤c)的洗出液和步骤d')的洗脱溶液分开的容器中。

[0124] 在步骤a)之前该方法可另外包括以下步骤A)至C) :

[0125] A) 提供包含一种或多种目标物质和一种或多种污染物物质的溶液;

[0126] B) 使步骤A)的溶液与包含在其表面上具有多个低聚链的多孔二氧化硅的吸附剂材料接触,所述低聚链具有由交替的氧和四价M原子组成的主链,并且其中所述低聚链的每一个包含多个M-OH部分;

[0127] 其中吸附剂材料的低聚链包含至少一个不为Si的M;以及

[0128] 其中所述吸附剂材料对所述目标物质的所述亲和性低于对所述污染物物质的所述亲和性;

[0129] C) 用提取溶液从步骤B)中提取所述吸附剂材料以便产生提取液,所述提取溶液能够从所述吸附剂材料中提取所述目标物质并且所述提取液为步骤a)的所述溶液。

[0130] 步骤A)的目标物质可为X³⁺离子,或可包含X³⁺离子,其中X选自由Sc、Ga、Y、In或Lu组成的组。步骤A)的污染物物质可为D⁴⁺离子,或可包含D⁴⁺离子,其中D选自由Ti、Ge、Zr、Sn和Hf组成的组。步骤A)的溶液可包含随时间衰变以形成目标物质的母体物质,由此母体物质为污染物物质。母体物质可具有式[Z¹O₄]²⁻并且目标物质可具有式[Z²O₄]⁻,其中当Z¹=Mo

时, $Z^2 = \text{Tc}$, 或当 $Z^1 = \text{W}$ 时, $Z^2 = \text{Re}$ 。提取溶液可包含盐水溶液。提取溶液可包含由方法的步骤 c) 产生的循环洗出液。该方法可浓缩目标物质。

[0131] 在一个实施方案中, 步骤b) 中的吸附剂材料通过根据上述本发明的第一方面的方法生产, 或是根据上述本发明的第二方面。

[0132] 在实施方案中, 提供用于提纯和/或浓缩包含金属离子的混合物的溶液的方法, 所述方法包括:

[0133] a) 提供包含一种或多种污染物物质和一种或多种目标物质的溶液, 其中目标物质具有式 $[Z^2\text{O}_4]^-$ 或 X^{3+} 并且污染物物质具有式 $[\text{Z}^1\text{O}_4]^{2-}$ 或 D^{4+} , 其中 Z^1 为 Mo 或 W 并且 X 为 Sc、Ga、Y、In 或 Lu, 且 Z^2 为 Tc 或 Re, 并且 D 为 Ti、Ge、Zr、Sn 或 Hf;

[0134] b) 使步骤a) 的溶液与包含在其表面上具有多个低聚链的多孔二氧化硅的吸附剂材料接触, 其中吸附剂材料为颗粒, 所述低聚链具有由交替的氧和四价 M 原子组成的主链, 其中所述链的每一个包含多个 M-OH 部分, 并且其中每个 M 独立地选自由 Si、Zr、Ti、Hf、Sn、Th、Pb 和 Ge 组成的组;

[0135] 以及,

[0136] c) 在步骤b) 之后, 从所述吸附剂材料分离所述溶液作为洗出液。

[0137] 在另一实施方案中, 提供用于提纯和/或浓缩包含金属离子的混合物的溶液的方法, 所述方法包括:

[0138] a) 提供包含一种或多种污染物物质和一种或多种目标物质的溶液, 其中目标物质具有式 $[Z^2\text{O}_4]^-$ 或 X^{3+} 并且污染物物质具有式 $[\text{Z}^1\text{O}_4]^{2-}$ 或 D^{4+} , 其中 Z^1 为 Mo 或 W 并且 X 为 Sc、Ga、Y、In 或 Lu, 且 Z^2 为 Tc 或 Re, 并且 D 为 Ti、Ge、Zr、Sn 或 Hf;

[0139] b) 使步骤a) 的溶液与包含在其表面上具有多个低聚链的多孔二氧化硅的吸附剂材料接触, 所述低聚链具有由交替的氧和四价 M 原子组成的主链, 其中所述链的每一个包含多个 M-OH 部分, 并且其中每个 M 独立地选自由 Si、Zr、Ti、Hf、Sn、Th、Pb 和 Ge 组成的组, 其中吸附剂材料不含氨基烷基并且其中接触通过形成至少一个 M-O-Z¹ 或 M-O-D 键, 使污染物物质结合到吸附剂材料;

[0140] c) 在步骤b) 之后, 从吸附剂材料分离溶液作为洗出液; 以及,

[0141] d) 再生吸附剂材料, 其中所述再生包括将再生溶液添加到吸附剂材料, 其中再生溶液释放存在于吸附剂材料上的 Z¹ 或 D⁴⁺ 物质到再生溶液中并且其中再生溶液包括氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化铵, 或这些任何两种或更多种的混合物的溶液并且总氢氧根离子浓度在约 0.01 与约 1.0M 之间。

[0142] 在另一实施方案中, 提供用于提纯和/或浓缩包含金属离子的混合物的溶液的方法, 所述方法包括:

[0143] a) 提供包含一种或多种污染物物质和一种或多种目标物质的溶液, 其中目标物质具有式 $[Z^2\text{O}_4]^-$ 或 X^{3+} 并且污染物物质具有式 $[\text{Z}^1\text{O}_4]^{2-}$ 或 D^{4+} , 其中 Z^1 为 Mo 或 W 并且 X 为 Sc、Ga、Y、In 或 Lu, 且 Z^2 为 Tc 或 Re, 并且 D 为 Ti、Ge、Zr、Sn 或 Hf;

[0144] b) 使步骤a) 的溶液与包含在其表面上具有多个低聚链的多孔二氧化硅的吸附剂材料接触, 所述低聚链具有由交替的氧和四价 M 原子组成的主链, 其中所述链的每一个包含多个 M-OH 部分, 并且其中每个 M 独立地选自由 Si、Zr、Ti、Hf、Sn、Th、Pb 和 Ge 组成的组, 其中至少一个 M 为 Si 并且低聚链包含至少一个键合到 Si 原子的氨基烷基, 并且其中接触使目标物

质可逆地结合到吸附剂材料并且通过形成至少一个M-O-Z¹或M-O-D键污染物物质结合到吸附剂材料；

[0145] c) 在步骤b) 之后, 从吸附剂材料分离溶液作为洗出液;

[0146] d') 使洗脱溶液与步骤b) 的吸附剂材料接触, 其中所述洗脱溶液能够使目标物质到吸附剂的结合反转, 由此目标物质可进入洗脱溶液并且其中洗脱溶液包含盐水溶液, 所述盐水溶液包含硫酸钠和/或硫酸铵; 以及,

[0147] e) 再生吸附剂材料, 其中所述再生包括将再生溶液添加到吸附剂材料, 其中再生溶液释放存在于吸附剂材料上的Z¹或D⁴⁺物质到再生溶液中并且其中再生溶液包括氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化铵, 或这些任何两种或更多种的混合物的溶液。

[0148] 在进一步的实施方案中, 提供用于提纯和/或浓缩包含金属离子的混合物的溶液的方法, 所述方法包括:

[0149] a) 提供包含一种或多种污染物物质和一种或多种目标物质的溶液, 其中目标物质具有式Z²O₄⁻或X³⁺并且污染物物质具有式Z¹O₄²⁻或D⁴⁺, 其中Z¹为Mo或W并且X为Sc、Ga、Y、In或Lu, 且Z²为Tc或Re, 并且D为Ti、Ge、Zr、Sn或Hf;

[0150] b) 使步骤a) 的溶液与包含在其表面上具有多个低聚链的多孔二氧化硅的吸附剂材料接触, 所述低聚链具有由交替的氧和四价M原子组成的主链, 其中所述链的每一个包含多个M-OH部分, 并且其中每个M为Si并且低聚链包含至少一个键结到Si原子的氨基烷基, 并且其中接触使目标物质可逆地结合到吸附剂材料; 以及,

[0151] c) 在步骤b) 之后, 从吸附剂材料分离溶液作为洗出液, 其中洗出液包含一种或多种污染物物质, 其中步骤c) 进一步包括在步骤c) 之后使洗脱溶液与吸附剂材料接触, 所述洗脱溶液能够使目标物质到吸附剂的结合反转, 由此目标物质可进入洗脱溶液, 并且其中洗脱溶液包含盐水溶液, 所述盐水溶液包含硫酸钠、硫酸铵、氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化铵, 或这些任何两种或更多种的组合。

[0152] 在进一步的实施方案中, 提供用于提纯和/或浓缩包含金属离子的混合物的溶液的方法, 所述方法包括:

[0153] A) 提供包含一种或多种目标物质和一种或多种污染物物质的溶液;

[0154] B) 使步骤A) 的溶液与包含在其表面上具有多个低聚链的多孔二氧化硅的吸附剂材料接触, 所述低聚链具有由交替的氧和四价M原子组成的主链, 并且其中所述低聚链的每一个包含多个M-OH部分;

[0155] 其中吸附剂材料的低聚链包含至少一个不为Si的M; 以及

[0156] 其中所述吸附剂材料对所述目标物质的所述亲和性低于对所述污染物物质的所述亲和性;

[0157] C) 用提取溶液从步骤B) 中提取吸附剂材料以便产生提取液, 所述提取溶液能够从吸附剂材料中提取目标物质;

[0158] a) 提供包含一种或多种污染物物质和一种或多种目标物质的步骤C) 的提取液, 其中目标物质具有式[Z²O₄]⁻或X³⁺并且污染物物质具有式[Z¹O₄]²⁻或D⁴⁺, 其中Z¹为Mo或W并且X为Sc、Ga、Y、In或Lu, 且Z²为Tc或Re并且D为Ti、Ge、Zr、Sn或Hf;

[0159] b) 使步骤a) 的溶液与包含在其表面上具有多个低聚链的多孔二氧化硅的吸附剂材料接触, 其中吸附剂材料为颗粒, 所述低聚链具有由交替的氧和四价M原子组成的主链,

其中所述链的每一个包含多个M-OH部分，并且其中每个M独立地选自由Si、Zr、Ti、Hf、Sn、Th、Pb和Ge组成的组；

[0160] 以及，

[0161] c) 在步骤b)之后，从所述吸附剂材料分离所述溶液作为洗出液。

[0162] 根据本发明的第四方面，提供根据第二方面的吸附剂用于从包含一种或多种污染物物质和目标物质的溶液中浓缩目标物质的用途。

[0163] 在一个实施方案中，提供根据第二方面的吸附剂用于从包含一种或多种污染物物质和具有式 $[Z^1O_4]^{2-}$ 的目标物质的溶液中浓缩具有式 $[Z^2O_4]^{2-}$ 的目标物质的用途，其中 $Z^1=Mo$ 或 W 并且 $Z^2=Tc$ 或 Re 。

[0164] 在另一实施方案中，提供根据第二方面的吸附剂用于从包含一种或多种 D^{4+} 离子污染物物质的溶液中浓缩 X^{3+} 离子目标物质的用途，其中X选自由Sc、Ga、Y、In或Lu组成的组，其中D选自由Ti、Ge、Zr、Sn和Hf以及目标物质组成的组。

[0165] 根据本发明的第五方面，提供根据第二方面的吸附剂用于从包含一种或多种污染物物质和一种或多种目标物质的溶液中分离目标物质与污染物物质的用途。

[0166] 在一个实施方案中，提供根据第二方面的吸附剂用于从包含一种或多种污染物物质和一种或多种目标物质的溶液中分离目标物质与污染物物质的用途，其中污染物物质为随时间衰变以形成目标物质的母体物质。衰变可为放射性衰变。

[0167] 在另一实施方案中，提供根据第二方面的吸附剂用于从包含一种或多种污染物物质和一种或多种目标物质的溶液中分离具有式 $[Z^2O_4]^-$ 的目标物质与具有式 $[Z^1O_4]^{2-}$ 的污染物物质的用途，其中 $Z^1=Mo$ 或 W 并且 $Z^2=Tc$ 或 Re 。

[0168] 在另一实施方案中，提供根据第二方面的吸附剂用于从包含一种或多种污染物物质和一种或多种目标物质的溶液中分离 X^{3+} 离子目标物质的用途，其中X选自由Sc、Ga、Y、In或Lu组成的组，与 D^{4+} 离子污染物物质，其中D选自由Ti、Ge、Zr、Sn和Hf组成的组。

[0169] 根据本发明的第六方面，提供根据第二方面的吸附剂在放射性同位素浓缩器设备中的用途。

附图说明

[0170] 图1示出使用 MnO_2 —模板法合成的二氧化硅的电子显微图像(SEM)。

[0171] 图2示出使用 MnO_2 —模板法合成的二氧化硅的孔径分布。

[0172] 图3示出使用 MnO_2 —模板法合成的二氧化硅的热分析图。

[0173] 图4为用于在几何兼容性计算中建模四价金属烷氧基和氨基烷基硅烷基团的四面体单元的图。单元均由四面体 EO_4 单元表示。

[0174] 图5示出用于几何计算的多孔二氧化硅基片表面上的 EO_4 单元的一种构型(构型1)。

[0175] 图6示出用于几何计算的多孔二氧化硅基片表面上的 EO_4 单元的第二构型(构型2)。

[0176] 图7为示出偶合选择A、B、C、D、E、F、G、H和M的图。这些为根据以下方法且对应于以下组合制备的多孔二氧化硅吸附剂材料(另外参见表2)：

[0177] A-方法2,组合1

[0178] B-方法2,组合3或4

[0179] C-方法3,组合9、12、13或16

[0180] D-方法1,组合6

[0181] E-方法1,组合7或8 (SiO₄(氨基烷基硅烷+M0₄))

[0182] F-方法1,组合7或8

[0183] G-方法3,组合10或14 (M0₄(M0₄)) +氨基烷基硅烷)

[0184] H-方法3,组合 (M0₄+M0₄/氨基烷基硅烷混合物)

[0185] M-方法3,组合9、12、13或16 (M0₄(氨基烷基硅烷) +M0₄)

[0186] 图8为示出在放射性同位素发生器生产和放射性同位素提纯/浓缩过程中放射性同位素在多功能吸附剂材料上的吸附的图：

[0187] (a) 放射性同位素发生器中,母体核素(R1)在混合金属氧化物官能化二氧化硅上的吸附,和子体放射性同位素(R2)从混合金属氧化物官能化二氧化硅的解吸/排除;M1和M2,例如,独立地为Zr或Ti;以及

[0188] (b) 放射性同位素发生器中,母体核素(R1)在金属氧化物官能化二氧化硅上的吸附,和子体放射性同位素(R2)从金属氧化物官能化二氧化硅的解吸;M为,例如,Zr或Ti。

[0189] 图9放射性同位素在多功能吸附剂材料上的吸附的图:(a)在放射性同位素发生器生产和放射性同位素提纯/浓缩过程中,子体放射性同位素(R2)在氨基烷基官能化二氧化硅上的可逆吸附(捕获-和-释放),和母体核素(R1)从氨基烷基官能化二氧化硅的排除;以及(b)母体核素(R1)在混合金属氧化物和氨基烷基官能化二氧化硅上的不可逆吸附和子体放射性同位素(R2)在混合金属氧化物和氨基烷基官能化二氧化硅上的可逆吸附;在放射性同位素提纯/浓缩过程中,M1和M2,例如,独立地为Zr或Ti。

[0190] 图10为示出在^{99m}Tc/⁹⁹Mo和/或¹⁸⁸Re/¹⁸⁸W发生器中使用本发明的吸附剂材料的可能的“捕获-无-释放”过程的图。

[0191] 信息标号:A:生理盐水洗脱剂;B:使用官能化二氧化硅吸附剂的^{99m}Tc-或¹⁸⁸Re-发生器柱;C:提纯柱(含有根据本发明的官能化二氧化硅吸附剂);D:提纯的^{99m}Tc-或¹⁸⁸Re溶液。

[0192] 图11为示出^{99m}Tc和¹⁸⁸Re提纯的可能的“捕获-无-释放”过程的图,其示出(i)本发明的吸附剂材料在^{99m}Tc和¹⁸⁸Re提纯模块中的用途;以及(ii)与^{99m}Tc和¹⁸⁸Re提纯模块耦接的^{99m}Tc/⁹⁹Mo和/或¹⁸⁸Re/¹⁸⁸W发生器的用途。

[0193] 信息标号:A:生理盐水洗脱剂;K1:^{99m}Tc-或¹⁸⁸Re-发生器柱;C:水;B:0.5M NaOH溶液;K2:提纯柱(含有根据本发明的官能化二氧化硅吸附剂或可恢复吸附剂);P:泵;EF-A:来自A的洗脱剂流;EF-B,C:来自B和C的洗脱剂流;W:低活性液体废料;F:提纯的^{99m}Tc-或¹⁸⁸Re溶液;PM:提纯模块。

[0194] 图12为示出^{99m}Tc和¹⁸⁸Re提纯/浓缩的可能的“捕获-和-释放(I)”过程的图,其示出本发明的吸附剂材料在^{99m}Tc和¹⁸⁸Re提纯/浓缩模块以及在与^{99m}Tc和¹⁸⁸Re提纯/浓缩模块耦接的^{99m}Tc/⁹⁹Mo和/或¹⁸⁸Re/¹⁸⁸W发生器中的用途。

[0195] 信息标号:A:NaOH溶液;B:水;C:盐水;K1:使用官能化二氧化硅吸附剂的^{99m}Tc-或¹⁸⁸Re-发生器柱;K2:提纯-浓缩柱(含有根据本发明的官能化二氧化硅吸附剂或可恢复吸附剂);P:泵;EF-E:来自E的洗脱剂流;EF-A,B:来自A,B的洗脱剂流;EF-C:来自C的洗脱剂

流;EFC:洗脱剂流循环;E:非盐水含水洗脱剂(例如,乙酸/乙酸酯/<0.05%NaCl溶液混合物或<0.05%NaCl溶液);W:来自水和NaOH洗涤的废料;F:提纯浓缩的^{99m}Tc-或¹⁸⁸Re溶液。

[0196] 图13为示出^{99m}Tc和¹⁸⁸Re提纯/浓缩的可能的替代“捕获和释放(II)”过程的图,其示出在^{99m}Tc和¹⁸⁸Re提纯/浓缩模块中以及在与^{99m}Tc和¹⁸⁸Re提纯/浓缩模块耦接的^{99m}Tc/⁹⁹Mo和/或¹⁸⁸Re/¹⁸⁸W发生器中使用本发明的吸附剂材料。

[0197] 信息标号:A:生理盐水洗脱剂;B:无菌盐水洗脱剂;K1:^{99m}Tc-或¹⁸⁸Re-发生器柱;K2:盐/氯化物除去柱;K3:提纯-浓缩柱(含有根据本发明的官能化二氧化硅吸附剂);EF-B:来自B的洗脱剂流;EF-A:来自A的洗脱剂流;W:低活性液体废料;F:浓缩的^{99m}Tc-或¹⁸⁸Re溶液;PCM:提纯/浓缩模块。

[0198] 图14为示出Mo₄-官能化吸附剂的W-吸附能力和Mo-吸附能力作为(a)比表面积;和(b)在合成期间使用的二氧化硅基片的硅醇基团浓度的函数的曲线图。

[0199] 图15为示出R"-官能化吸附剂的阴离子交换能力作为(a)比表面积;和(b)在合成期间使用的二氧化硅基片的硅醇基团浓度的函数的曲线图。

[0200] 图16(a)为示出早期洗脱方法的概念和用早期洗脱方案洗脱的在发生器中^{99m}Tc-放射性累积的曲线图:a,⁹⁹Mo的放射性;b,从开始^{99m}Tc-放射性累积;c,第一次洗脱之后^{99m}Tc-放射性累积;d,6小时洗脱下累积/洗脱的^{99m}Tc放射性;e,在^{99m}Tc-放射性累积(从开始)洗脱中^{99m}Tc的比活性;(b)为示出与在最大^{99m}Tc累积时间点处正常洗脱相比,用早期洗脱方案洗脱的发生器的^{99m}Tc生产产量增长的有效性的曲线图。正方形标记为实验数据而虚线为理论计算结果。

[0201] 图17示出以下的^{99m}Tc-洗脱特征图:a,含有本发明Mo₄-官能化吸附剂的^{99m}Tc-发生器柱(在实施例6中使用且未与浓缩柱耦接)的洗出液;b,从含有本发明R"-官能化吸附剂的浓缩柱(在实施例6中使用与发生器柱组合)洗脱的浓缩的洗出液。

[0202] 图18示出在浓缩之前和之后^{99m}Tc-洗出液的伽马射线光谱测量:a,在进行随后^{99m}Tc-浓缩/提纯过程之前含有本发明Mo₄-官能化吸附剂的^{99m}Tc-发生器柱的洗出液;b,在使用含有本发明Mo₄-和R"-官能化吸附剂的浓缩/提纯柱之后浓缩/提纯的洗出液。

[0203] 图19示出对于在放射性同位素提纯/浓缩过程中使用的多功能吸附剂,[^{99m}TcO₄]⁻离子在酸度pH=8.5的NaCl溶液中的分配系数(K_d)值。信息标号:吸附剂A:根据本发明的叔氨基烷基(3-二乙基氨基烷基)-官能化二氧化硅(空心圆);吸附剂B:根据本发明的混合叔氨基烷基(3-二乙基氨基烷基)/TiOH-官能化二氧化硅(空心正方形);比较吸附剂C:不是根据本发明的季氨基烷基官能化二氧化硅Accell QMA SePak®(实心圆);比较吸附剂D:不是根据本发明的叔氨基烷基-官能化纤维素DEAE(二乙基氨基乙基)-纤维素(实心正方形)。

[0204] 图20示出(a)将来自酸度pH=6的0.01%NaCl+Na[^{99m}TcO₄]溶液的^{99m}Tc装载(这是基于^{99m}Tc洗出液模拟的,所述洗出液来自通过离子交换树脂柱(银形式的DOWEX®AG-50W-X8)之后的^{99m}Tc发生器以从用于发生器洗脱的0.9%NaCl溶液中除去Cl⁻离子)到填充有100mg吸附剂B(本发明中合成的混合叔氨基烷基(3-二乙基氨基烷基)/TiOH-官能化二氧化硅)[空心正方形]的提纯/浓缩柱上,与填充有100mg比较吸附剂C(季氨基烷基官能化二氧化硅Accell QMA SePak®)[实心圆]的提纯/浓缩柱相比的曲线图;(b)从填充有100mg吸附剂B[空心正方形]的提纯/浓缩柱用0.9%NaCl溶液(pH=5)洗脱^{99m}Tc与填充有100mg比较吸附剂C[实心圆]的提纯/浓缩柱比较的曲线图;(c)使用填充有100mg根据本

发明合成的吸附剂B的提纯/浓缩柱(图13中的K3),基于用于放射性同位素浓缩器ULTRALUTE®过程的“捕获-和-释放”概念的提纯/浓缩过程(例如,如上述针对图13所述)的^{99m}Tc-活性累积和洗脱特征图的曲线。氯化物除去柱(图13中的K2)由银形式的阳离子交换树脂DOWEX®AG-50W-X8组成。

[0205] 图21示出(a)将来自酸度pH=6的0.025%NaCl+Na[^{99m}TcO₄]溶液的^{99m}Tc装载到填充有100mg以下各物的提纯/浓缩柱上:吸附剂A:根据本发明的叔氨基烷基(3-二乙基氨基烷基)-官能化二氧化硅(空心圆);吸附剂B:根据本发明的混合叔氨基烷基(3-二乙基氨基烷基)/TiOH-官能化二氧化硅(空心正方形)]与比较吸附剂C:季氨基烷基官能化二氧化硅Accell QMASePak®(实心圆)和/或比较吸附剂D:叔氨基烷基-官能化纤维素DEAE(二乙基氨基乙基)-纤维素(实心正方形)相比的曲线图;(b)从填充有100mg吸附剂A(空心圆)和/或吸附剂B(空心正方形)与比较吸附剂C(实心圆)和/或比较吸附剂D(实心正方形)相比的提纯/浓缩柱用0.9%NaCl溶液(pH=5)洗脱^{99m}Tc的曲线图;(c)将来自酸度pH=2.35-2.46的0.025%NaCl+0.5M乙酸+Na[^{99m}TcO₄]溶液的^{99m}Tc装载到填充有100mg吸附剂A(空心圆)和/或吸附剂B(空心正方形)与比较吸附剂C(实心圆)和/或比较吸附剂D(实心正方形)]相比的提纯/浓缩柱的曲线图;(d)从填充有100mg吸附剂A(空心)和/或吸附剂B(空心正方形)]用0.9%NaCl+0.15M NaOH溶液(pH=13)洗脱^{99m}Tc与比较吸附剂C(实心圆)和/或比较吸附剂D(实心正方形)]的提纯/浓缩柱相比的曲线图。

[0206] 定义

[0207] 如本申请中所使用,单数形式“一个(a)”、“一种(an)”和“该(the)”包括复数对象,除非上下文另外明确说明。例如,短语“目标物质”还包括多个目标物质。

[0208] 如本文所用,术语“包含”意指“包括”。词语“包含”的变体,诸如“包含”和“包含”具有相应变化的含义。如本文所用,术语“包括”和“包含”是非排他的。因此,例如,“包含”溶剂和一种或多种污染物物质及一种或多种目标物质的溶液可排他地由溶剂、污染物物质和目标物质组成,或其可含有其他组分,例如缓冲离子、盐、溶剂等。如本文所用,术语“包含”不意味着指定的整数代表整体的主要部分。

[0209] 如本文所用,术语“多个”意指多于一个。在某些具体方面或实施方案中,多个可意指2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、20、30、40、50、10²、10³、10⁴、10⁵、10⁶、10⁷、10⁸、10⁹、10¹⁰、10¹¹、10¹²、10¹³、10¹⁴、10¹⁵、10¹⁶、10¹⁷、10¹⁸、10¹⁹、10²⁰或更多,和其中可导出的任何整数以及其中可导出的任何范围。

[0210] 应当理解,本文中参考叙述的数值使用术语“约”包括叙述的数值和加上或减去叙述值的百分之十内的数值,除非上下文另外说明。术语“约0”可指恰好0和0.01之间的范围。

[0211] 应当理解,本文中当参考数值的范围使用的术语“之间”涵盖在范围的各个端点的数值。例如,约20与约150Å²/OH之间的表面积每硅醇基团包括约20Å²/OH的表面积每硅醇基团和约150Å²/OH的表面积每硅醇基团。

[0212] 如本文所用,术语“洗出液”可指通过洗脱获得的溶液,即,“洗出液”可指包含一种或多种已通过溶剂或洗脱溶液或洗脱剂的方式从吸附剂材料提取出的化学物质的任何溶液,而不管洗出液从吸附剂材料中分离的方法。可通过在重力下或通过使用真空或压力,使洗脱剂通过吸附剂材料床或柱获得洗出液。应当理解,还可通过使洗脱剂与吸附剂材料接

触,例如,通过搅拌或搅动洗脱剂和吸附剂材料的混合物并在离心之后收集洗出液作为上层清液或在过滤之后作为滤液的任何合适方式获得洗出液。

[0213] 详细描述

[0214] 本发明涉及具有改善的选择性和功能的新型吸附剂材料。这些吸附剂材料结合大表面积二氧化硅与官能团(在某些实施方案中包括四价金属氧化物和/或硅醇基团和/或氨基烷基硅烷)层的多功能的优点,所述大表面积二氧化硅可使用新型纳米颗粒-模板凝胶形成工艺生产。这产生能够经由化学吸附选择性地吸附溶质并经由pH-控制的离子交换和/或协调性吸附感兴趣的离子物质的多功能吸附剂材料。

[0215] 以下详细描述充分详细传达了本发明的示例性实施方案以使本领域技术人员能够实践本发明。描述的各种实施方案的特征或限制并不一定限制本发明的其他实施方案或将本发明限制为一个整体。因此,以下的详细描述不限制仅由权利要求限定的本发明的范围。

[0216] 吸附剂材料生产

[0217] 本发明涉及用于生产吸附剂材料的方法,其包括:

[0218] a) 提供多孔二氧化硅基片,所述基片包含多个在其表面上的硅醇基团,

[0219] b) 使所述硅醇基团与如下物质反应:

[0220] i) 具有式 $R_nSi(OR')_{4-n}$ 的硅化合物,其中R为烷基且n为0或1;或

[0221] ii) 具有至少两个连接到硅的可水解基团的氨基烷基硅烷的式 $R''_mR_nSi(OR')_{4-n-m}$,其中R''为氨基烷基,m为1或2且n为0或1;或

[0222] iii) 具有式 $M(OR')_4$ 的化合物;或

[0223] iv) i)至iii)的任何两种或更多种的混合物;

[0224] c) 水解b)的所述产物以产生羟基;

[0225] d) 使在步骤c)中产生的所述羟基与一种或多种试剂反应,其中每种试剂独立选自由具有至少两个连接到硅的可水解基团的氨基烷基硅烷和具有式 $M(OR')_4$ 的化合物组成的组;以及

[0226] e) 水解d)的所述产物;

[0227] 其中每个OR'为可水解基团,其中每个R'可相同或可不同,并且每个M独立地为Zr、Ti、Hf、Sn、Th、Pb或Ge。

[0228] 在一个实施方案中,本发明涉及用于生产吸附剂材料的方法,其包括:

[0229] a) 提供多孔二氧化硅基片,所述基片包括在其表面上的多个硅烷醇基团,

[0230] b) 使所述硅醇基团与具有式 $M(L^1L^2L^3L^4)$ 的一种或多种化合物反应,其中每个M独立地为Si、Zr、Ti、Hf、Sn、Th、Pb或Ge,并且其中

[0231] L^1 为 OR' ;

[0232] L^2 独立地为 OR' 或R;

[0233] 并且 L^3 和 L^4 各自独立为 OR' 或 R'' ;

[0234] 在R为烷基的情况下,每个OR'为可水解基团,其中每个R'可相同或可不同,并且R''为氨基烷基;

[0235] c) 水解b)的所述产物以产生羟基;

[0236] d) 使在步骤c)中产生的羟基与具有式 $M(L^1L^2L^3L^4)$ 的一种或多种试剂反应,其中 L^1

=L²=L³=L⁴=OR'和M不为Si,或L³和L⁴中的至少一个为R"并且M为Si;以及,

[0237] e) 水解d) 的产物。

[0238] 在该实施方案中,应当理解步骤b) 中的M、L¹至L⁴、R'和R"各自可相同或不同于步骤d) 中使用的那些,只要它们在相同的定义范围内。

[0239] 二氧化硅基片

[0240] 步骤a) 的多孔二氧化硅基片包含在其表面上的多个硅醇基团。步骤a) 的多孔二氧化硅基片的表面积每硅醇基团可在约20与约150Å²/OH之间,或在约30与140、30与120、30与110、30与100、35与95、40与80、40与100、30与80、35与70、20与70、20与60、40与60、40与50、20与50、40与90、40与55,或40与45Å²/OH之间,例如,约20、25、30、35、40、41、42、43、44、45、46、47、48、49、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、100、105、110、115、120、125、130、135、140、145或150Å²/OH。二氧化硅表面上硅醇基团的密度可调节使得在步骤b) 至e) 中发生的缩合反应的数量处于所需水平。其还可调节使得然后将在结合到二氧化硅的表面上的硅醇基团的化合物之间发生的空间相互作用和空间重叠处于适当低的水平。可使用任何合适的方法或技术控制或改变硅醇密度。例如,在多孔二氧化硅基片合成期间可通过改变凝胶化溶液的pH、硅酸盐溶液的浓度、凝胶化时间和/或干凝胶的干燥温度中的一个或多个来控制或改变密度。

[0241] 步骤a) 中使用的多孔二氧化硅基片平均孔径可在约2与约10nm之间,或在约2与5、2与8、3与10、3与8、4与8、4与10、5与6、5与8、5与10、6与10、6与8、7与10、8与10、9与10、3与6、2与6、2与3或2与4nm之间,例如,2、2.5、3、3.5、4、4.5、5、5.5、6、6.5、7、7.5、8、8.5、9、9.5或10nm。可使用,例如,氮或氢吸附/解吸法通过本领域技术人员来确定孔径。

[0242] 步骤a) 中使用的多孔二氧化硅基片可具有双峰分布的孔径,其包括第一群体孔和第二群体孔。第一群体孔平均直径可为约4nm,或约2至约6nm,或约2至4、4至6,或3至5nm,或约2、3、4、5、6nm。第一群体孔平均直径可为约8nm,或约6至约10nm,或约6至8、8至10或7至9nm,或约6、7、8、9、10nm。可使用本领域中已知的任何合适的技术来确定多孔二氧化硅中孔的平均直径,例如,通过测量气体(例如氮)吸附和/或解吸等温线和/或通过利用光散射技术如x-射线衍射。步骤a) 的多孔二氧化硅基片可为颗粒。多孔二氧化硅基片颗粒可为球形、基本上球形、针状、扁平、薄片状、棱柱体、多面体、纤维状、不规则的、球形的或粒状,或者可为一些其它形状,或可为这些形状的组合。在颗粒不是球形的情况下,颗粒的直径可被用作流体动力学直径,或可作为颗粒的最小尺寸(例如,厚度)或颗粒的最大尺寸(例如,长度)或颗粒的平均尺寸。

[0243] 多孔二氧化硅基片颗粒的平均颗粒直径可小于约100μm,或小于约95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20或15μm,或在约10与约100μm、10与50、50与100或20与70μm之间,例如,约95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15或10μm。可使用本领域中已知的任何合适的技术,例如,动态光散射、筛分、激光衍射、显微技术、LALLS等测量多孔二氧化硅基片的颗粒尺寸。

[0244] 步骤a) 的多孔二氧化硅基片的比表面积可在约300与约1000m²/g之间,或在约300与约700、500与1000、700与900、300与500、325与475、500与625m²/g之间,或约300、325、350、375、400、425、450、475、500、525、550、575、600、625、650、675、700、725、750、775、800、

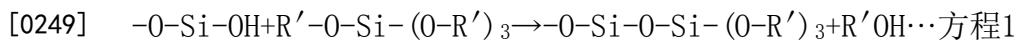
825、850、875、900、925、950、975或1000m²/g。步骤a)的多孔二氧化硅基片的空隙体积可在约0.5mL/g至约1.5mL/g,或在约0.5与约1.0、0.9与1.3或1.0与1.5mL/g之间,或约0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4或1.5mL/g。可使用本领域中已知的任何合适的技术确定多孔二氧化硅的比表面积和/或空隙体积,例如,通过实验收集气体(例如氮)吸附等温线和通过随后使用例如,Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方程计算。

[0245] 硅化合物

[0246] 在步骤b) i) 中,具有式R_nSi (OR')_{4-n}的化合物可为烷氧基硅烷(n=0)或可为烷基烷氧基硅烷(n=1)。烷基R可为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基或癸基。其可为直链或可为支链的。其可为C₁至C₁₂烷基,或C₁至C₆烷基,或C₁至C₃烷基。

[0247] 可水解基团OR'可为能够被水解的任何基团。例如,可水解基团-OR'可为与水反应形成-OH基团,产生R'OH分子作为副产物的任何基团。可水解基团OR'可为烷氧基。R'可上述对于R所描述。在式R_nSi (OR')_{4-n}中,n可为0或n可为1。在步骤d) i) 中,具有式R_nSi (OR')_{4-n}的硅化合物可为四烷氧基硅烷,例如,原硅酸四乙酯(四乙氧基硅烷)、原硅酸四甲酯(四甲氧基硅烷)或原硅酸四丙酯(四丙氧基硅烷)或一些其他四烷氧基硅烷。在步骤b) i) 中,具有式R_nSi (OR')_{4-n}的硅化合物可为烷基烷氧基硅烷,例如,甲基三乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷或乙基三乙氧基硅烷,或一些其它烷基烷氧基硅烷。OR'可为烷基或芳基羰基,例如,乙酰氧基。OR'可为肟基团,例如,乙醛肟或酮肟,例如,甲乙酮肟。OR'可为芳氧基,例如,苯氧基。具有式R_nSi (OR')_{4-n}的硅化合物中的每个OR'可相同或可不同。

[0248] 步骤a) 中多孔二氧化硅基片的硅醇基团与根据步骤b) i) 的化合物的反应可由方程1表示:



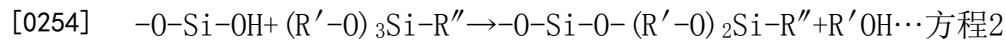
[0250] 根据方程1,步骤b) 的产物为-0-Si-O-Si-(0-R')₃。

[0251] 氨基烷基硅烷化合物

[0252] 在步骤b) ii) 中,具有至少两个连接到硅的可水解基团的式R''_mR_nSi (OR')_{4-n-m}的氨基烷基硅烷可为,例如,(氨基烷基)烷基二烷氧基烷基硅烷。(氨基烷基)烷基二烷氧基烷基硅烷中的烷基可如上述对于R所描述。在步骤b) ii) 中,具有至少两个连接到硅的可水解基团的式R''_mR_nSi (OR')_{4-n-m}的氨基烷基硅烷可为氨基烷基烷基三烷氧基硅烷。在式R''_mR_nSi (OR')_{4-n-m}中,n可为0或n可为1。在式R''_mR_nSi (OR')_{4-n-m}中,m可为1或m可为2。氨基烷基硅烷因此可具有式R''Si (OR')₃、R''₂Si (OR')₂或R''RSi (OR')₂。具有式R''₂RSi (OR')₂的氨基烷基硅烷(即其中m为2且n为1)不具有至少两个连接到硅的可水解基团。连接到硅的可水解基团可为烷氧基。可水解基团可如上述对于OR'所描述。氨基烷基R''可为氨基取代的烷基,例如,氨基甲基、氨基乙基、氨基丙基、氨基丁基、氨基戊基、氨基己基、氨基庚基、氨基辛基、氨基壬基或氨基癸基。氨基烷基可为直链或支链的。氨基烷基可包含伯胺、仲胺或叔胺。氨基烷基的烷基链可包含少于15个碳原子,或长度上可少于15个碳原子,例如,可具有少于15,或少于13、10、8、6、4或2个碳原子,例如,可具有15与1之间个碳原子,或15与8、10与5或8与1之间个碳原子,例如,可具有15、14、13、12、11、10、9、8、7、6、5、4、3、2或1个碳原子,或长度上可少于15个碳原子,或少于13、10、8、6、4或2个碳原子,例如,长度上可在15与1个碳原子之间,或在15与8、10与5、或8与1个碳原子之间,例如,长度上可为15、14、13、12、11、10、9、8、7、6、5、4、3、2或1个碳原子。键合到硅的氨基取代的烷基的一个或多个还可包含一个或多个N-(氨基

烷基)基团作为取代基。每个N-(氨基烷基)基团可独立地为氨基取代的的烷基,例如,N-氨基甲基、N-氨基乙基、N-氨基丙基、N-氨基丁基、N-氨基戊基、N-氨基己基、N-氨基庚基、N-氨基辛基、N-氨基壬基或N-氨基癸基。每个N-氨基烷基可独立地为直链或支链的。每个N-氨基烷基可各自包含伯胺、仲胺或叔胺。步骤b)中 i),具有至少两个连接到硅的可水解基团的式 $R''_mR_nSi(OR')_{4-n-m}$ 的氨基烷基硅烷可为,例如,(3-氨基丙基)甲基二甲氧基硅烷((CH₃O)₂CH₃SiC₃H₆NH₂)、(3-氨基丙基)甲基二乙氧基硅烷((CH₃CH₂O)₂CH₃SiC₃H₆NH₂)、3-氨基丙基三甲氧基硅((CH₃O)₃SiC₃H₆NH₂)、3-氨基丙基三乙氧基硅烷((CH₃CH₂O)₃SiC₃H₆NH₂)、[N(β-氨基乙)γ-氨基丙]甲基二甲氧基硅烷((CH₃O)₂CH₃SiC₃H₆NHC₂H₄NH₂)、[N(β-氨基乙基)γ-氨基丙基]甲基二乙氧基硅烷((CH₃CH₂O)₂CH₃SiC₃H₆NHC₂H₄NH₂)、N(β-氨基乙基)γ-氨基丙基三甲氧基硅烷((CH₃O)₃SiC₃H₆NHC₂H₄NH₂)、(3-二乙基氨基丙基)甲基二甲氧基硅烷((CH₃O)₂CH₃SiC₃H₆N(C₂H₅)₂)、(3-二乙基氨基丙基)甲基二乙氧基硅烷((CH₃CH₂O)₂CH₃SiC₃H₆N(C₂H₅)₂)、3-二乙基氨基丙基三甲氧基硅烷((CH₃O)₃SiC₃H₆N(C₂H₅)₂)、3-二乙基氨基丙基三乙氧基硅烷((CH₃CH₂O)₃SiC₃H₆N(CH₃)₂)、(3-二乙基氨基甲基)甲基二甲氧基硅烷((CH₃O)₂CH₃SiCH₂N(C₂H₅)₂)、(3-二乙基氨基甲基)甲基二乙氧基硅烷((CH₃CH₂O)₂CH₃SiCH₂N(C₂H₅)₂)、3-二乙基氨基甲基三甲氧基硅烷((CH₃CH₂O)₃SiCH₂N(C₂H₅)₂)、(3-二乙基氨基乙基)甲基二乙氧基硅烷((CH₃CH₂O)₂CH₃SiC₂H₄N(C₂H₅)₂)、3-二乙基氨基乙基三甲氧基硅烷((CH₃O)₃SiC₂H₄N(C₂H₅)₂)或3-二乙基氨基乙基三乙氧基硅烷((CH₃CH₂O)₃SiC₂H₄N(C₂H₅)₂)。

[0253] 步骤a)中多孔二氧化硅晶片的硅醇基团与根据步骤b) i) 的化合物之间的反应可由方程2表示:

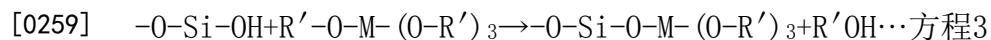


[0255] 根据方程2,步骤b)的产物为-0-Si-O-(R'-O)₂Si-R''。

[0256] 具有式M(OR')₄的化合物

[0257] 在步骤b)中 i),具有式M(OR')₄的化合物可为Zr(OR')₄或Ti(OR')₄,其中可水解基团OR'可如上所述。具有式M(OR')₄的化合物可为Hf(OR')₄、Sn(OR')₄、Th(OR')₄、Pb(OR')₄或Ge(OR')₄,其中可水解基团OR'可如上所述。在步骤b) iii) 中,具有式M(OR')₄的化合物可为,例如,Ti(OCH₂CH₃)₄、Ti(OCH₃)₄、Ti(OCH₂CH₂CH₃)₄、Ti(OCH(CH₃)₂)₄、Zr(OCH₂CH₃)₄、Zr(OCH₃)₄、Zr(OCH₂CH₂CH₃)₄、Zr(OCH(CH₃)₂)₄、Hf(OCH₃)₄、Hf(OCH₂CH₂CH₃)₄、Hf(OCH(CH₃)₂)₄、Sn(OCH₂CH₃)₄、Sn(OCH₃)₄、Sn(OCH₂CH₂CH₃)₄、Sn(OCH(CH₃)₂)₄、Th(OCH₂CH₃)₄、Th(OCH₃)₄、Th(OCH₂CH₂CH₃)₄、Th(OCH(CH₃)₂)₄、Pb(OCH₂CH₃)₄、Pb(OCH₃)₄、Pb(OCH₂CH₂CH₃)₄、Pb(OCH(CH₃)₂)₄、Ge(OCH₂CH₃)₄、Ge(OCH₃)₄、Ge(OCH₂CH₂CH₃)₄或Ge(OCH(CH₃)₂)₄。

[0258] 步骤a)中多孔二氧化硅基片的硅醇基团与根据步骤b) iii) 的化合物之间的反应可由方程3表示:



[0260] 根据方程3,步骤b)的产物为-0-Si-O-M-(O-R')₃。

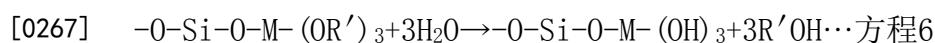
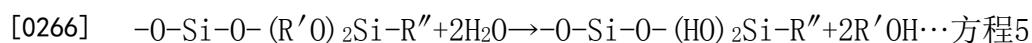
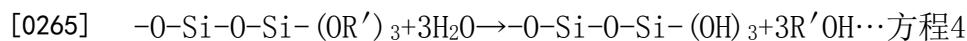
[0261] 反应条件

[0262] 在步骤b) iv) 中,i)至iii)的任何两种或更多种的混合物可包含具有式R_nSi

(OR')_{4-n}的化合物,其中R为烷基且n为0或1,和具有至少两个连接到硅的可水解基团的式R''_mR_nSi(OR')_{4-n-m}的氨基烷基硅烷,其中m为1或2且n为0或1。在步骤b) iv) 中,i) 至iii) 的任何两种或更多种的混合物可包含具有式R_nSi(OR')_{4-n}的化合物,其中R为烷基且n为0或1,和具有式M(OR')₄的化合物。在步骤b) iv) 中,i) 至iii) 的任何两种或更多种的混合物可包含具有至少两个连接到硅的可水解基团的式R''_mR_nSi(OR')_{4-n-m}的氨基烷基硅烷物,其中m为1或2且n为0或1,和具有式M(OR')₄的化合物。在步骤b) iv) 中,i) 至iii) 的任何两种或更多种的混合物可包含具有式R_nSi(OR')_{4-n}的化合物,其R为烷基且n为0或1,具有至少两个连接到硅的可水解基团的式R''_mR_nSi(OR')_{4-n-m}的氨基烷基硅烷,其中m为1或2且n为0或1,和具有式M(OR')₄的化合物。

[0263] 步骤b) 可在疏水性溶剂中进行。疏水性溶剂可为甲苯、苯、氯仿、乙醚、己烷、环己烷、戊烷或环戊烷,或这些的任何两种或更多种的混合物。疏水性溶剂可为水不溶性的。在这种情况下,“不溶”可指25°C下在水中的溶解度小于15 000mg/L,或小于10 000、5 000、1 000、500、100、50、20、10、5、2或1mg/L,或在约15 000与5mg/L,或15 000与5 000、10 000与1 000、5 000与10、10 000与100、100与10、50与5、10与1或5与1mg/L之间,例如,15 000、10 000、5 000、1 000、500、100、50、20、10、5、2或1mg/L。疏水性溶剂可为一种当与水混合时与水分开的溶剂。应当认识到,疏水性溶剂可某种程度溶解于水中以及水某种程度溶解于疏水性溶剂中。

[0264] 步骤c) 可包括使在步骤b) 中形成的可水解基团与化学计量量的水反应。步骤c) 可包括使在步骤b) 中形成的可水解基团与基本上不过量的存在的水反应。可使用以下方程(方程4至6) 确定水的化学计量量,并且反应式的选择可取决于步骤b) 是否包括使步骤a) 的硅醇基团与i) 具有式R_nSi(OR')_{4-n}的硅化合物,其中R为烷基且n为0或1(方程4)、ii) 具有至少两个连接到硅的式R''_mR_nSi(OR')_{4-n-m}的可水解基团的氨基烷基硅烷,其中m为1或2且n为0或1(方程5),或iii) 具有式M(OR')₄的化合物(方程6) 反应:



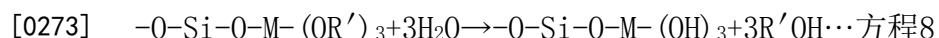
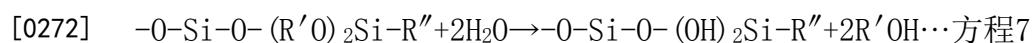
[0268] 化学计量量的水可为大约1:1摩尔比的可水解OR'基团:水。可水解OR'基团:水的摩尔比可在约0.5:1与1.5:1、0.75:1与1.25:1、0.75:1与1.5:1、0.75:1与1:1、0.8:1与1.2:1、0.9:1与1.1:1之间,或可为约0.5:1、0.6:1、0.70:1、0.75:1、0.80:1、0.85:1、0.90:1、0.95:1、1.00:1、1.05:1、1.10:1、1.15:1、1.20:1、1.25:1、1.30:1:1.4:1或1.5:1。因此,术语‘大约化学计量量的水’可指可水解OR'基团:水的摩尔比在约0.5:1与约1.5:1之间或在约0.75:1与1.25:1、0.75:1与1.5:1、0.75:1与1:1、0.8:1与1.2:1、0.9:1与1.1:1之间,或约0.5:1、0.6:1、0.70:1、0.75:1、0.80:1、0.85:1、0.90:1、0.95:1、1.00:1、1.05:1、1.10:1、1.15:1、1.20:1、1.25:1、1.30:1:1.4:1或1.5:1。在步骤c) 中添加大约化学计量量的水的优点为可水解基团到在结合到二氧化硅表面的化合物上的-OH基团的转化率被认为比在使用显著非化学计量量时的高。在步骤c) 中添加大约化学计量量的水的进一步优点为在随后的步骤d) 中,与当使用显著非化学计量量时相比,氨基烷基硅烷和/或具有式M(OR')₄的化合物与直接或间接键合到二氧化硅表面的-OH基团之间的缩合反应增加。不与二氧化硅表面上的可水解基团反应的步骤c) 中添加的过量的水将不经历与步骤d) 的化合物缩合反应,但

由于这些化合物可不共价地结合到二氧化硅表面,此类反应将不导致二氧化硅吸附剂的表面的官能化。

[0269] 在步骤d) 中,在步骤c) 中形成的羟基可与一种或多种试剂反应,其中每种试剂独立地选自由具有至少两个连接到硅的可水解基团的式 $R''_mR_nSi(OR')_{4-n-m}$ 的氨基烷基硅烷,其中m为1或2且n为0或1,和具有式 $M(OR')_4$ 的化合物组成的组。在步骤d) 中,具有至少两个连接到硅的可水解基团的式 $R''_mR_nSi(OR')_{4-n-m}$ 的氨基烷基硅烷可为(氨基烷基)烷基二烷氧基烷基硅烷。烷基可如上述对于R所描述。在步骤b) i i) 中,具有至少两个连接到硅的可水解基团的式 $R''_mR_nSi(OR')_{4-n-m}$ 的氨基烷基硅烷可为氨基烷基烷基三烷氧基硅烷。在式 $R''_mR_nSi(OR')_{4-n-m}$ 中,n可为0或n可为1。在式 $R''_mR_nSi(OR')_{4-n-m}$ 中,m可为1或m可为2。氨基烷基硅烷因此可具有式 $R''Si(OR')_3$, $R''_2Si(OR')_2$ 或 $R''RSi(OR')_2$ 。连接到硅的可水解基团可为烷氧基。如上所述,可水解基团可为 OR' 。如上所述,氨基烷基R''可为包含包含伯胺、仲胺或叔胺的直链或支链氨基取代的烷基。如上所述,键合到硅的氨基取代的烷基的一个或多个也可包含一个或多个N-(氨基烷基)基团作为取代基。在步骤d) 中,具有式 $M(OR')_4$ 的化合物可为 $Zr(OR')_4$ 或 $Ti(OR')_4$,其中可水解基团 OR' 可如上所述。具有式 $M(OR')_4$ 的化合物可为 $Hf(OR')_4$, $Sn(OR')_4$, $Th(OR')_4$, $Pb(OR')_4$ 或 $Ge(OR')_4$,其中可水解基团 OR' 可如上所述。在步骤b) i i i) 中,具有式 $M(OR')_4$ 的化合物可为,例如, $Ti(OCH_2CH_3)_4$, $Ti(OCH_3)_4$, $Ti(OCH_2CH_2CH_3)_4$ 、 $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$, $Zr(OCH_2CH_3)_4$, $Zr(OCH_3)_4$, $Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$, $Zr(OCH(CH_3)_2)_4$, $Hf(OCH_2CH_3)_4$, $Hf(OCH_3)_4$, $Hf(OCH_2CH_2CH_3)_4$, $Hf(OCH(CH_3)_2)_4$, $Sn(OCH_2CH_3)_4$, $Sn(OCH_3)_4$, $Sn(OCH_2CH_2CH_3)_4$, $Sn(OCH(CH_3)_2)_4$, $Th(OCH_2CH_3)_4$, $Th(OCH_3)_4$, $Th(OCH_2CH_2CH_3)_4$, $Th(OCH(CH_3)_2)_4$, $Pb(OCH_2CH_3)_4$, $Pb(OCH_3)_4$, $Pb(OCH_2CH_2CH_3)_4$, $Pb(OCH(CH_3)_2)_4$, $Ge(OCH_2CH_3)_4$, $Ge(OCH_3)_4$, $Ge(OCH_2CH_2CH_3)_4$ 或 $Ge(OCH(CH_3)_2)_4$ 。在步骤d) 中,在步骤c) 中形成的羟基可与至少一种具有至少两个连接到硅的可水解基团的式 $R''_mR_nSi(OR')_{4-n-m}$ 的氨基烷基硅烷,其中m为1或2且n为0或1,和至少一种具有式 $M(OR')_4$ 的化合物的混合物反应。

[0270] 步骤d) 可在疏水性溶剂中进行。疏水性溶剂可如上关于步骤b) 所描述。

[0271] 步骤e) 可包括使在步骤d) 中形成的可水解基团与化学计量量的水反应。可使用以下方程(方程7和8)确定水的化学计量量,并且反应式的选择可取决于步骤d) 是否包括使步骤c) 的硅醇基团与具有式 $R''_mR_nSi(OR')_{4-n-m}$ 有至少两个连接到硅的可水解基团的氨基烷基硅烷,其中m为1或2且n为0或1(方程7),或具有式 $M(OR')_4$ 的化合物(方程8)反应:



[0274] 化学计量量的水可为1:1摩尔比的可水解 OR' 基团:水。可水解 OR' 基团:水的摩尔比可在约0.5:1与1.5:1、0.75:1与1.25:1、0.75:1与1.5:1、0.75:1与1:1、0.8:1与1.2:1、0.9:1与1.1:1之间,或可为约0.5:1、0.6:1、0.70:1、0.75:1、0.80:1、0.85:1、0.90:1、0.95:1、1.00:1、1.05:1、1.10:1、1.15:1、1.20:1、1.25:1、1.30:1:1.4:1或1.5:1。在步骤e) 中添加化学计量量的水的优点如上述对于步骤c) 所描述。

[0275] 步骤d) 和e) 可进行一次或可重复。步骤d) 和e) 可重复至少2次,或2与10次之间、2与5次之间、3与10次,或至少2、3、4、5、6、7或8次。在步骤d) 和步骤e) 重复的情况下,步骤d) 可包括使步骤e) 中产生的羟基与一种或多种试剂反应,每种试剂独立选自由具有至少两个连接到硅的可水解基团的氨基烷基硅烷和具有式 $M(OR')_4$ 的化合物组成的组。

[0276] 二氧化硅基片的制备

[0277] 步骤a)的多孔二氧化硅基片可通过以下制备：

[0278] A) 提供纳米颗粒物质在硅酸盐的水溶液中的悬浮液；

[0279] B) 酸化所述水溶液以便形成凝胶；

[0280] C) 加热所述凝胶以形成单块；

[0281] D) 由所述单块形成颗粒材料；以及，

[0282] E) 用提取溶液处理所述颗粒材料以便从所述颗粒材料中提取所述纳米颗粒物质。

[0283] 在步骤A)中，纳米颗粒物质可形成溶胶。溶胶然后可用作在其周围形成步骤B)的凝胶的模板，使所得凝胶含有可溶内含物。在步骤C)中，凝胶可固化以形成多孔基质或单块，其含有大约均匀分布的内含物。这些内含物然后可被步骤E)中的提取溶液溶解以在多孔基质中留下大约均匀分布的空隙，含有内含物的空隙具有限定的尺寸并且连接内含物空隙的孔具有不同限定的尺寸。这可导致在所得多孔二氧化硅颗粒材料或粉末中具有双峰分布的孔径或空隙。

[0284] 在步骤A)中，纳米颗粒物质可包含过渡金属氧化物，如二氧化锰或镧系元素氧化物，例如，氧化镧。在步骤A)中，纳米颗粒物质可包含金属碳酸盐，例如过渡金属的碳酸盐，例如，碳酸钙、碳酸锶或碳酸钡。纳米颗粒物质可包含过渡金属氧化物或金属碳酸盐，然而也可使用合适的颗粒尺寸的任何其它可溶解/可移除材料。可通过高锰酸盐的还原原位形成二氧化锰。高锰酸盐可为第I族盐，例如高锰酸钠或高锰酸钾。高锰酸盐的还原可在水溶液中进行。该水溶液可包含还原剂，例如，水溶性醇，例如，甲醇、乙醇或丙醇。步骤A)的纳米颗粒物质可包含过渡金属氧化物溶胶。过渡金属氧化物溶胶因此可为二氧化锰溶胶。在步骤A)中的硅酸盐可为第I族硅酸盐，例如，硅酸钠或硅酸钾。硅酸盐可为任何其它水溶性硅酸盐。硅酸盐可为偏硅酸盐。

[0285] 在步骤B)中，“酸化”可被用来指引起相对于在步骤A)中溶液的pH，溶液pH的降低。在步骤B)中，水溶液的酸化可包括将酸和/或pH缓冲剂添加到溶液中。酸可为无机酸，例如，HCl、H₂CO₃、H₂SO₄、HNO₃或H₃PO₄。酸可为有机酸，例如，乙酸或柠檬酸。从步骤B)得到的酸化的水溶液的pH可小于pH 10、9.5、9、8.5、8、8.5、7、6.5、6、5.5、5、4.5、4、3.5或pH 3，或在约pH 10与3、10与7、7与3、6与3、5与4或8与6之间，例如，pH 7、6.5、6、5.5、5、4.5、4、3.5或pH 3。

[0286] 包括加热在步骤B)中形成的凝胶的步骤C)，可包括加热在步骤B)中形成的凝胶至约70与110°C之间的温度，或约75与110°C、80与110°C、80与100°C、90与110°C，或90与100°C之间。步骤C)中的凝胶的加热可在自生压力下使用密封容器进行。在步骤C)中形成的单块可随后在约60°C，或在约40与70°C，或约40、45、50、55、60、65或70°C下干燥。在步骤C)中获得的多孔单块可用于步骤E) (即，不由其形成颗粒材料，如在步骤D)中所述。可选地，在步骤C)中获得的多孔单块可进行步骤D)以便形成颗粒材料。因此，在步骤D)中，颗粒材料的形成可包括将单块研磨成颗粒，或其可包括磨蚀单块，或其可包括压碎单块，或其可包括用于用单块形成颗粒材料的一些其他工艺。在步骤D)中，所得颗粒材料的平均颗粒直径可小于约100μm，或小于95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20或15μm，例如，约100、95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20或15μm。步骤D)可另外或可选地包括筛分或碾磨或本领域技术人员已知的其它方法来控制颗粒尺寸和/或来除去所需范围外(高于和/或低于)的尺寸的颗粒。颗粒材料可包含粉末。在步骤E)中获得的颗粒材料，

也可随后进行干燥。其在低于Si-OH基团缩合以形成Si-O-Si键的温度下干燥,例如在约145至140℃的温度,或在低于约145℃的温度,或低于约140、135、130、125、120、110、100℃、或约140与100℃之间、100与80℃之间、或130与80℃之间、例如在约145、140、135、130、125、120、110或100℃的温度下。Si-OH基团缩合以形成Si-O-Si键的温度可通过本领域技术人员已知的方法来确定,例如,通过热重分析。干燥可通过向颗粒材料施加真空或部分真空来促进。

[0287] 步骤E) 可从粉末中提取纳米颗粒物质。可通过溶解纳米颗粒物质和/或分解纳米颗粒物质和/或与纳米颗粒物质反应以形成可溶性物质来提取纳米颗粒物质。纳米颗粒物质可为过渡金属氧化物。提取溶液可包含还原剂。还原剂可还原过渡金属氧化物,以形成小的可溶过渡金属离子。还原剂可还原锰氧化物,以形成小的可溶锰金属离子。还原剂可为草酸。草酸可还原MnO₂ • xH₂O中的Mn⁴⁺为Mn²⁺离子。

[0288] 吸附剂材料

[0289] 根据本发明的吸附剂材料可包含在其表面上具有多个低聚链的多孔二氧化硅,所述低聚链具有由交替的氧和四价原子M组成的主链,并且其中所述链中的每一个包含多个M-OH部分。

[0290] 多孔二氧化硅的表面上的多个低聚物链可在二氧化硅的内孔表面或外颗粒表面上,或在二氧化硅内孔和外颗粒表面两者上。低聚链各自可具有单个到多孔二氧化硅的表面的连接点,或各自可具有至少一个到表面的连接点。该连接点可为单个O-M键,其中O键合到多孔二氧化硅表面上的一个或多个硅原子,并且M为Si、Zr、Ti、Hf、Sn、Th、Pb或Ge。多孔二氧化硅表面上的‘多个’低聚链可指表面上的多重低聚链,例如,低聚链可连接到二氧化硅表面上每一个可用硅醇(Si-OH)基团,或连接在表面上基本上每一个可用硅醇基团上,或连接在例如,每两个、三个、四个、五个或六个可用硅醇基团上。‘多个’M-OH部分可指每个包含多重M-OH部分的低聚链,例如,每低聚链两个或更多个M-OH部分,或每个低聚链中每M原子至少一个M-OH部分。‘多个’M-OH部分可指每个低聚链中每M原子多于一个M-OH部分。

[0291] 低聚链的主链可包含交替的氧和四价M原子,例如,•••M-O-M-O-M-O•••。低聚链的主链可被用作•••M-O-M-O-M-O•••键的最长连续网络。多孔二氧化硅表面上的低聚链,或其主链可为直链或可为支链。低聚链主链可包含最大值18个M-O单元,例如,它们可包含少于18、15、10或5个M-O单元,例如,约18与10个M-O单元、12与5个M-O单元,或7与3个M-O单元之间,例如,18、17、16、15、14、13、12、11、10、9、8、7、6、5、4或3个M-O单元。在低聚链为支链的情况下,低聚链主链总共可包含不多于18个M-O单元。低聚链主链可以可选地为总长度不多于18个M-O单元,例如,长度小于18、15、10或5个M-O单元,例如,约18与10个M-O单元、12与5个M-O单元,或7与3个M-O单元之间,例如,18、17、16、15、14、13、12、11、10、9、8、7、6、5、4或3个M-O单元。在每个低聚链的连接点为单个O-M键并且O键合到在多孔二氧化硅表面上的一个或多个硅原子的情况下,当如上所述计数低聚链的主链中最大值18个M-O单元时,该第一个O可被排除。

[0292] 每个四价M原子可形成4个单键。每个四价M原子可具有四面体几何结构。每个四价M原子可独立地为Si、Zr、Ti、Hf、Sn、Th、Pb或Ge,例如,每个M原子可独立地为Si、Zr或Ti。每个低聚链可包含M原子,其中每个M原子为Si、Zr、Ti、Hf、Sn、Th、Pb或Ge。每低聚链至少一个M可为Zr、Ti、Hf、Sn、Th、Pb或Ge,例如,每低聚链至少一个M可不为Si。每低聚链至少一个M可

为Zr或Ti。本领域技术人员应当理解,术语‘四价M原子’可指四价M离子,或可指在形成四个单个共价键之前已为四价的M原子(例如, M^{4+} 离子),或可指在其起始化合物中正规氧化态的M原子,例如, $R_nSi(OR')_{4-n}$ 中的Si,其中R为烷基且n为0或1, $R''_mR_nSi(OR')_{4-n-m}$ 中的Si,其中 R'' 为氨基烷基, m 为1或2且n为0或1,或 $M(OR')_4$ 中的M,其中每个 OR' 为可水解基团,或可指一旦形成的低聚链中正规氧化态的M原子。

[0293] 除 $\cdots M-O-M-O-M-O \cdots$ 、主链和多个M-OH部分之外,每个低聚链可进一步包含至少一个氨基烷基。至少一个氨基烷基可键合到低聚链中的Si原子。在低聚链主链中可存在键合到每个Si原子的氨基烷基。氨基烷基可为氨基取代的烷基,例如,氨基甲基、氨基乙基、氨基丙基、氨基丁基、氨基戊基、氨基己基、氨基庚基、氨基辛基、氨基壬基或氨基癸基。氨基烷基可为直链或支链的。氨基烷基可包含伯胺、仲胺或叔胺。氨基烷基的烷基链可包含少于15个碳原子,或长度上可少于15个碳原子,例如,可具有少于15,或少于13、10、8、6、4或2个碳原子,例如,可具有15与1之间个碳原子,或15与8、10与5或8与1之间个碳原子,例如,可具有15、14、13、12、11、10、9、8、7、6、5、4、3、2或1个碳原子,或长度上可少于15个碳原子,或少于13、10、8、6、4或2个碳原子,例如,长度上可在15与1个碳原子之间,或在15与8、10与5、或8与1个碳原子之间,例如,长度上可为15、14、13、12、11、10、9、8、7、6、5、4、3、2或1个碳原子。氨基取代的烷基的一个或多个还可包含一个或多个N-(氨基烷基)基团作为取代基。每个N-(氨基烷基)基团可独立地为氨基取代的的烷基,例如,N-氨基甲基、N-氨基乙基、N-氨基丙基、N-氨基丁基、N-氨基戊基、N-氨基己基、N-氨基庚基、N-氨基辛基、N-氨基壬基或N-氨基癸基。每个N-氨基烷基可独立地为直链或支链的。每个N-氨基烷基可独立地包含伯胺、仲胺或叔胺。每个N-氨基烷基中的烷基链可如上述对于氨基烷基的烷基链所描述。氨基烷基可为-C₃H₆NH₂、-C₃H₆NHC₂H₄NH₂、-C₃H₆N(CH₃)₂、-C₃H₆N(C₂H₅)₂、-C₃H₆NH(CH₃)或-C₃H₆NH(C₂H₅)、-C₂H₄N(C₂H₅)₂或-CH₂N(C₂H₅)₂。

[0294] 在一个实施方案中,吸附剂材料包含在其表面上具有多个具有式-O(MOAX)_nH_{n+1}的基团的多孔二氧化硅,其中:

[0295] 每个M独立地为Si、Zr或Ti,

[0296] 每个A独立地为0或(CH₂)_m,其中m为1至6,

[0297] 每个X独立地为OH或氨基烷基,并且

[0298] n为2至5;

[0299] 前提是没有一个所述具有式-O(MOAX)_nH_{n+1}的基团含有M-(CH₂)_m-M基团。至少一个M可为Zr或Ti。每个A可为0或(CH₂)_m,其中m为1至6。每个A可为(CH₂)、(CH₂)₂、(CH₂)₃、(CH₂)₄、(CH₂)₅或(CH₂)₆。(CH₂)_m链可为直链或支链的。每个A可为0或(CH₂)_m,其中m为1或2。每个X可为OH或氨基烷基。至少一个X可为氨基烷基,其中氨基烷基如上所述。根据本发明的吸附剂材料可包含在其表面上具有多个具有式-O(MOAX)_nH_{n+1}的基团的多孔二氧化硅,其中n可为2至5、2至4、2至3、3至5或3至4,或n可为2、3、4或5,并且n必须为整数。

[0300] 在另一实施方案中,吸附剂材料包含在其表面上具有多个具有式-O_{4-z}(M)A_iX_{z-i-k}R''_k的基团的多孔二氧化硅,其中:

[0301] 每个M独立地为Ti、Zr、Hf、Sn、Th、Pb或Ge;

[0302] 每个A独立地为OH或R(其中R为烷基C_nH_{2n+1},并且n为1至18);

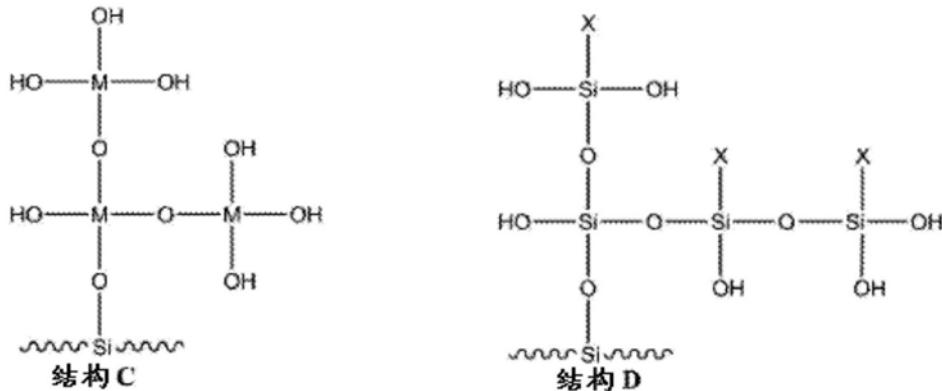
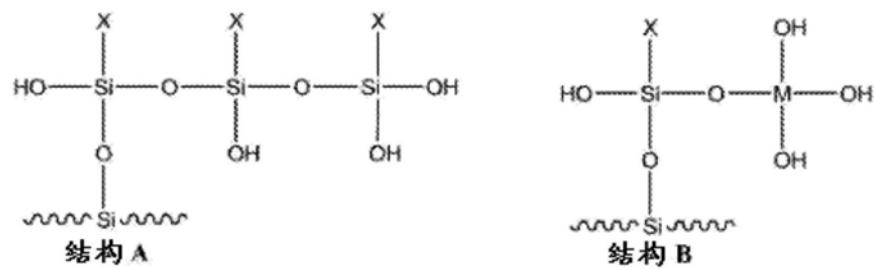
[0303] 每个R''为氨基烷基[(CH₂)_m-(氨基1)],其中m为1至6;

[0304] 每个X为[M'(氧代-羟基-烷基-氨基烷基)M''(氧代-羟基-烷基-氨基烷基)]基团,其具有式[(OM')_j{(OH)_a(C_bH_{2b+1})_c[(CH₂)_d-(氨基2)]_e}{(OM'')_f(OH)_g(C_hH_{2h+1})_p[(CH₂)_q-(氨基3)]_v}],其中每个M'独立地为Si、Ti、Zr或Hf并且每个M''独立地为Si、Ti、Zr或Hf; z为1至3; i为0至3; (i+k)为0至3;

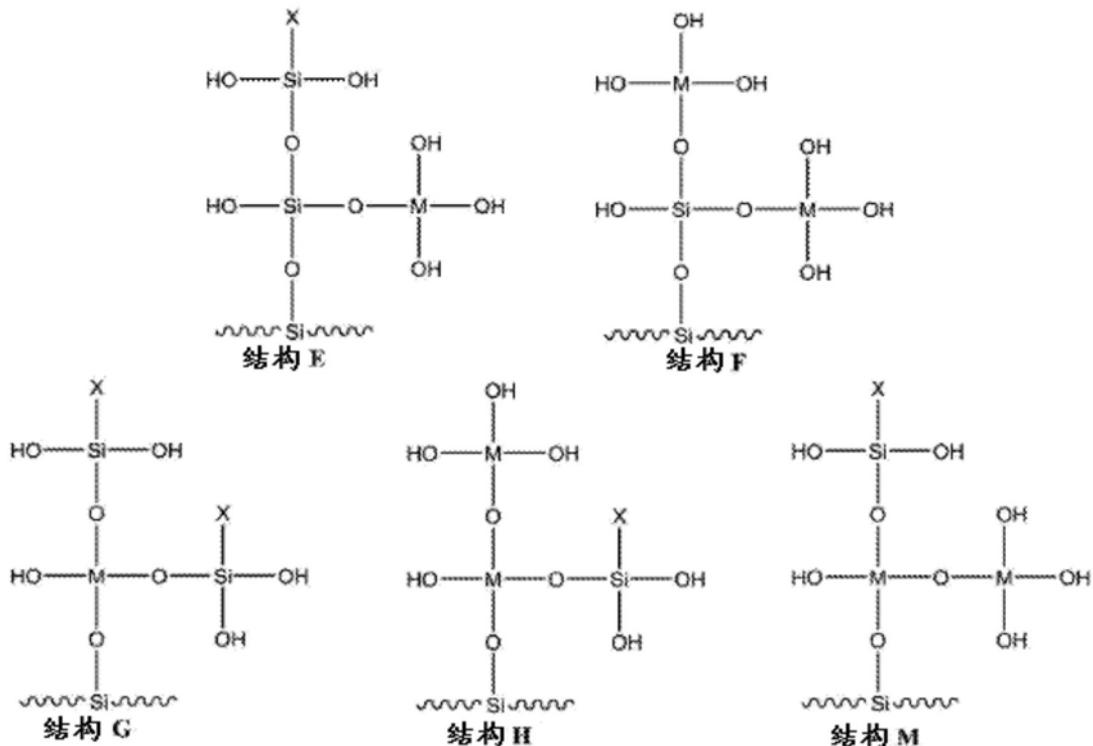
[0305] j为0或1; a为0至3; ; b为1至6; c为0至3; d为1至6; e为0至3; (a+c+e)为3; f为0或1; g为0至3; h为1至6; p为0至3; q为1至6; v为0至3; 并且(g+p+v)为3。

[0306] 吸附剂材料的平均孔径可在约2与约10nm之间。吸附剂材料的平均孔径可如相对于题为‘二氧化硅基片’的节段中步骤a)所描述。吸附剂材料可具有双峰分布的孔径。这种情况下,可存在平均直径在约2与约6nm之间,例如,约4nm的第一群体孔,和平均直径在约6与约10nm之间,例如,约8nm的第二群体孔。第一群体孔和第二群体孔可如相对于题为‘二氧化硅基片’的节段中步骤a)所描述。吸附剂材料可为颗粒。吸附剂材料平均颗粒直径可小于约100μm。颗粒直径可如相对于题为‘二氧化硅基片’的节段中步骤a)所描述。吸附剂材料表面积可在约300与约1000m²/g之间。其空隙体积可在约0.5mL/g至约1.5mL/g,或在约0.5与约1.0、0.9与1.3或1.0与1.5mL/g之间,或约0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4或1.5mL/g。吸附剂材料的表面积或空隙体积可如相对于题为‘二氧化硅基片’的节段中步骤a)所描述。吸附剂材料可为表面改性的二氧化硅。

[0307] 吸附剂材料表面可,例如,被官能化,如下面结构A至H和M中任一个所示,其中X为OH或氨基烷基(R'')并且如上所述M为Si、Zr、Ti、Hf、Sn、Th、Pb或Ge:



[0308]



[0309] 有利地,上述吸附剂材料中的任何一种或多种对钼的吸附能力大于400mg Mo/g吸附剂,或大于450、500、550、600、650、700、750或800mg Mo/g吸附剂例如,在约400与1000mg Mo/g吸附剂之间,或约450与600,或500与800,或700与1000mg Mo/g吸附剂之间,例如,400、450、500、550、600、650、700、750或800mg Mo/g吸附剂。

[0310] 有利地,上述吸附剂材料中的任何一种或多种对钨的吸附能力大于700mg W/g吸附剂,或大于800、900、1000、1200、1400、1600、1800或2000mg W/g吸附剂,例如,在约700与

2000mg W/g吸附剂,或约700与1500、1200与1800,或1500与2000mg W/g吸附剂之间,例如,约700、800、900、1000、1200、1400、1600、1800或2000mg W/g吸附剂。

[0311] 提纯和/或浓缩方法

[0312] 本发明还涉及用于提纯和/或浓缩包含金属离子的混合物的溶液的方法,所述方法包括:

[0313] a) 提供包含一种或多种污染物物质和一种或多种目标物质的溶液;

[0314] b) 使步骤a)的溶液与包含在其表面上具有多个低聚链的多孔二氧化硅的吸附剂材料接触,所述低聚链具有由交替的氧和四价原子M组成的主链,其中所述链中的每一个包含多个M-OH部分,并且其中每个M独立地选自由Si、Zr、Ti、Hf、Sn、Th、Pb或Ge组成的组;以及,

[0315] c) 在步骤b)之后,从所述吸附剂材料分离所述溶液作为洗出液。

[0316] 目标和污染物物质

[0317] 术语“金属离子的混合物”可指污染物物质和目标物质的混合物,其中污染物物质和/或目标物质为金属离子。构成金属离子的“金属”可为任何合适的金属,例如,过渡金属、镧系或锕系金属、第I族或第II族金属或准金属。如本文所用的术语“金属离子”可指金属离子体物质,包括多原子金属离子体物质,例如,金属离子络合物。例如,术语“金属离子”可涵盖 $M0_4^-$ 或 $M0_4^{2-}$ 离子(其中M为如本文所述的金属),或当在水溶液中时,可涵盖包含一种或多种金属离子和一种或多种氧代、羟代、氯代和/或水代配体的金属离子络合物,这取决于所述溶液的pH和盐浓度。

[0318] 如本文所用,术语‘目标物质’可指任何物质,例如,期望被收集以供后续使用的离子或金属离子。例如,在一些实施方案中,目标物质为包含金属和具体地可用于核医学的金属的放射性同位素的物质。术语‘目标物质’可指离子,例如,包含金属和具体地可用于核医学的金属的放射性同位素的金属离子。应当理解,在目标物质为离子的情况下,当目标物质在水溶液中时,将存在一种或多种抗衡离子。

[0319] 术语‘污染物物质’可指任何物质,例如,不期望被收集以供后续使用的离子或金属离子。例如,在一些实施方案中,污染物物质为包含不可用于核医学的金属,例如污染物物质为目标物质的母体物质或前体物质的衰变产物。应当理解,在污染物物质为离子的情况下,当污染物物质在水溶液中时,将存在一种或多种抗衡离子。

[0320] 在上述步骤a)中,包含一种或多种污染物物质的溶液可包含具有式 $[Z^10_4]^{2-}$ 的污染物物质,其中 Z^1 可为Mo或可为W,例如,污染物物质可为 $[Mo0_4]^{2-}$ 或可为 $[W0_4]^{2-}$ 。在上述步骤a)中,包含一种或多种目标物质的溶液可包含具有式 $[Z^20_4]^-$ 的目标物质,其中 Z^2 可为Tc或Re,例如,目标物质可为 $[Tc0_4]^-$ 或可为 $[Re0_4]^-$ 。 Z^1 可为放射性的,例如, ^{99}Mo 或 ^{188}W ,或 Z^2 可为放射性的,例如, ^{99m}Tc 或 ^{188}Re ,或 Z^1 和 Z^2 均可为放射性的。因此,在上述步骤a)中,污染物物质可为 $[^{99}Mo0_4]^{2-}$ 或可为 $[^{188}W0_4]^{2-}$ 并且目标物质可为 $[^{99m}Tc0_4]^-$ 或可为 $[^{188}Re0_4]^-$,例如,当污染物物质为 $[^{99}Mo0_4]^{2-}$ 时,目标物质可为 $[^{99m}Tc0_4]^-$,或当污染物物质为 $[^{188}W0_4]^{2-}$ 时,目标物质可为 $[^{188}Re0_4]^-$ 。

[0321] 在上述步骤a)中,污染物物质可为D⁴⁺离子,其中D可选自由Ti、Ge、Zr、Sn和Hf组成的组。污染物物质可为,例如,Ti⁴⁺、Ge⁴⁺、Zr⁴⁺、Sn⁴⁺或Hf⁴⁺。在上述步骤a)中,目标物质可为X³⁺离子,其中X可选自由Sc、Ga、Y、In或Lu组成的组。目标物质可为,例如,Sc³⁺、Ga³⁺、Y³⁺、In³⁺或

Lu^{3+} 。D可为放射性的,例如, ^{44}Ti 、 ^{68}Ge 、 ^{89}Zr 、 ^{110}Sn 、 ^{113}Sn 或 ^{172}Hf ,或X可为放射性的,例如, ^{44}Sc 、 ^{68}Ga 、 $^{89\text{m}}\text{Y}$ 、 $^{110\text{m}}\text{In}$ 、 $^{113\text{m}}\text{In}$ 或 ^{172}Lu ,或D和X均可为放射性的。当X为 ^{44}Sc 时,D可为 ^{44}Ti 。当X为 ^{68}Ga 时,D可为 ^{68}Ge 。当X为 $^{89\text{m}}\text{Y}$ 时,D可为 ^{89}Zr 。当X为 $^{110\text{m}}\text{In}$ 时,D可为 ^{110}Sn 。当X为 $^{113\text{m}}\text{In}$ 时,D可为 ^{113}Sn 。当X为 ^{172}Lu ,D可为 ^{172}Hf 。本领域技术人员应当理解,如本段和别处所述‘ X^{3+} ’和‘ D^{4+} ’离子在水溶液中可为水合和/或羟基化的。例如它们可为 $[\text{X}(\text{OH})_{3-y}]^{y+}$ (其中 $0 \leq y \leq 3$)或 $[\text{X}(\text{OH})_{3+i}]^{i-}$ (其中 $1 \leq i \leq 3$)的形式,或可为 $[\text{D}(\text{OH})_{4-w}]^{w+}$ 的形式(其中 $0 \leq w \leq 4$)或 $[\text{D}(\text{OH})_{4+j}]^{j-}$ (其中 $1 \leq j \leq 4$)的形式。如本段和别处所述‘ X^{3+} ’和‘ D^{4+} ’离子可为 X^{3+} 和 D^{4+} 离子在水溶液中的氯代络合物,其中水溶液包含氯离子,并且因此可为 $[\text{X}(\text{Cl})_{3-y}]^{y+}$ (其中 $0 \leq y \leq 3$)或 $[\text{X}(\text{Cl})_{3+i}]^{i-}$ (其中 $1 \leq i \leq 3$)的形式,或可为 $[\text{D}(\text{Cl})_{4-w}]^{w+}$ (其中 $0 \leq w \leq 4$)或 $[\text{D}(\text{Cl})_{j+4}]^{j-}$ (其中 $1 \leq j \leq 4$)的形式。如本段和别处所述‘ X^{3+} ’和‘ D^{4+} ’离子还可为包含在水溶液中的氧代、羟代、氯代和/或水代配体的任何一种或多种的混合配体络合物。确定含水络合物的式的方法在本领域中是已知的,并且包括,例如,UV可见光谱法、离子交换、导电性等。

[0322] 提供的包含一种或多种污染物物质和一种或多种目标物质的步骤a)的溶液可进一步包含盐水溶液。盐水溶液可包含任何合适的可溶盐,例如,其可包含氯化钠或氯化铵或另一第I族或第II族氯化物,例如,氯化钾,或任何水溶性铵或第I族或第II族硫酸盐、碳酸盐、氯化物、乙酸盐、硫酸盐、氯化物、硝酸盐、碘化物或溴化物盐。总盐浓度可为任何合适的浓度,例如,其可为约0.1M,或在约0.01与约1M之间,或在约0.01与0.1、0.1与1、0.05与0.5或0.5与1之间,例如,0.01、0.05、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9或1M。总盐浓度可为约1% (w/v),或在约0.1%与约10% (w/v)之间,或在约0.1%与约1%、1%与2%、1%与5%、1%与10%、5%与10%,或6%与8% (w/v)之间,例如,0.1%、0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5%、3.0%、3.5%、4.0%、4.5%、5.0%、5.5%、6.0%、6.5%、7.0%、7.5%、8.0%、8.5%、9.0%、9.5%、10% (w/v)。在盐为氯化钠的情况下,总盐浓度可在约0.1%与约10% (w/v)之间。在盐为铵或第I族或第II族硝酸盐或乙酸盐的情况下,浓度可为约5M,例如,在约1M与10M之间,或在约0.1与8M、0.1与1M、1与6M、4与10M或4与6M之间,例如,约1、2、3、4、5、6、7、8、9或10M。总盐浓度可为溶液中抗衡阴离子的总浓度。提供的包含一种或多种污染物物质和一种或多种目标物质的步骤a)的溶液可包含水。

[0323] 上述步骤b)中的吸附剂材料可如题为‘吸附剂材料’的节段中所述,例如,吸附剂材料可为颗粒。上述步骤b)中的吸附剂材料可通过题为‘吸附剂材料生产’的节段中所述方法生产。吸附剂材料的选择可视如以下节段中所述的吸附剂的所需功能而定。具体地,本发明的吸附剂材料能够保留和/或共价结合某些污染物物质,例如,钼酸根($[\text{MoO}_4]^{2-}$)和/或钨酸根($[\text{WO}_4]^{2-}$)离子,或能够保留和/或可逆地结合某些目标物质,例如,高锝酸根($[\text{TcO}_4]^-$)和/或高铼酸根($[\text{ReO}_4]^-$),并且可因此适用于放射性同位素分离、提纯和/或浓缩过程并且适用于在 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -和 ^{188}Re -发生器生产中使用的过程。

[0324] 例如,在一个实施方案中,选择吸附剂材料使得低聚链包含多个M-OH部分并且在低聚链不含氨基烷基的情况下,其中至少一个M不为Si,并且吸附剂材料应用于提纯(“捕获无释放”)过程。“捕获无释放”过程中使用的吸附剂材料可能能够保留和/或共价结合某些污染物物质,例如,钼酸根($[\text{MoO}_4]^{2-}$)和/或钨酸根($[\text{WO}_4]^{2-}$)离子,如下文在题为‘提纯“捕获无释放”’的节段中所述。

[0325] 在另一实施方案中,选择吸附剂材料使得低聚链包含多个M-OH部分和多个氨基烷

基,其中至少一个M为Si,并且吸附剂材料应用于提纯和/或浓缩(“捕获和释放”)过程。“捕获和释放”过程中使用的吸附剂材料可能够保留和/或共价结合某些污染物物质,例如,钼酸根($[MoO_4]^{2-}$)和/或钨酸根($[WO_4]^{2-}$)离子,并且可能够保留和/或可逆结合某些目标物质,例如,高锝酸根($[TcO_4]^-$)和/或高铼酸根($[ReO_4]^-$),如下文在题为‘提纯和浓缩“捕获和释放”(I)’节段中所述。

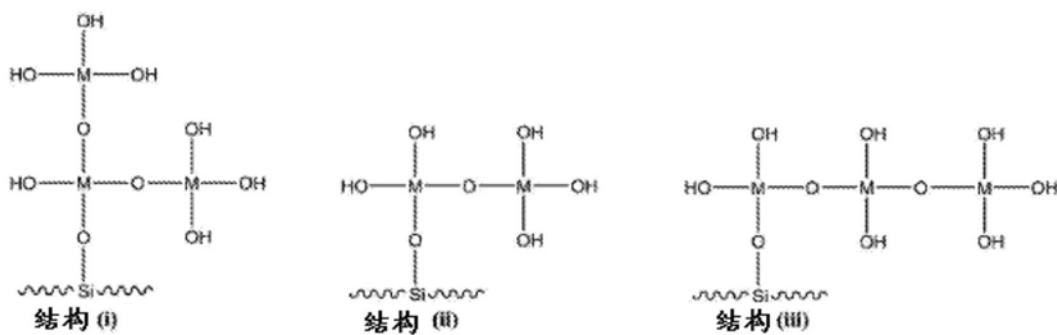
[0326] 在另一实施方案中,选择吸附剂材料使得低聚链包含多个Si-OH部分和多个氨基烷基,其中所有M为Si,并且吸附剂材料应用于提纯和/或浓缩(“捕获和释放”)过程。“捕获和释放”过程中使用的吸附剂材料可能够保留和/或共价结合某些污染物物质,例如,高锝酸根($[TcO_4]^-$)和/或高铼酸根($[ReO_4]^-$),如下文在题为‘提纯和浓缩“捕获和释放”(II)’的节段中所述。

[0327] 在上述实施方案中,步骤b)的接触可包括使步骤a)的溶液通过吸附剂材料。可使用使溶液通过吸附剂材料的任何合适的方式,例如,使溶液通过包含吸附剂材料的柱。可在压力下进行通过,或可使用重力进行。

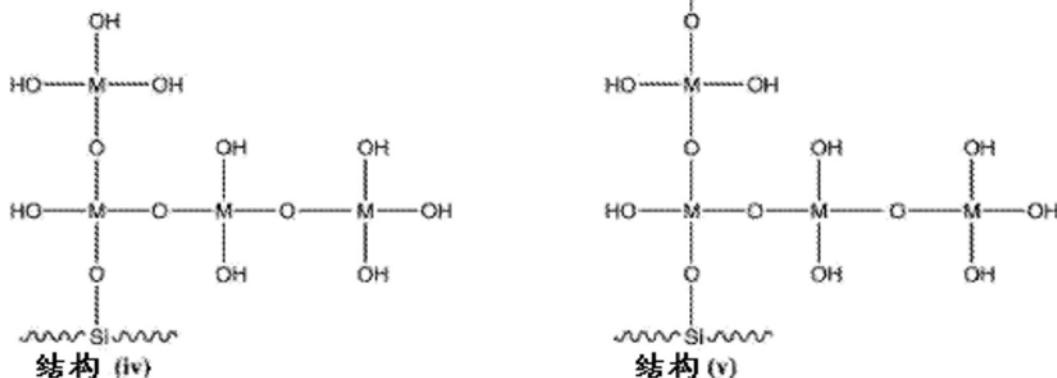
[0328] 提纯“捕获无释放”

[0329] 在上述提纯和/浓缩方法的一个实施方案中,包含多孔二氧化硅的吸附剂材料在其表面上具有多个低聚链,所述低聚链具有由交替的氧和四价M原子组成的主链,其中所述链的每一个包含多个M-OH部分,并且其中每个M独立地选自由Si、Zr、Ti、Hf、Sn、Th、Pb和Ge组成的组,并且其中吸附剂材料的低聚链包含至少一个不为Si的M。吸附剂材料有利地不含氨基烷基。

[0330] 例如,吸附剂材料可用如下文非限制性结构(i)至(v)所示的低聚链的任何一个或多个官能化,其中M独立地为Si、Zr、Ti、Hf、Sn、Th、Pb和Ge,并且其中至少一个M不是Si。



[0331]



[0332] 提纯(“捕获无释放”)过程中应用的吸附剂材料可能能够保留和/或共价结合某些污染物物质,例如, $[Z^{104}]^{2-}$ 离子,其包括钼酸根 ($[MoO_4]^{2-}$) 和/或钨酸根 ($[W_04]^{2-}$) 离子,如以下段落所述。如在本节段“捕获无释放”过程中所述的使用吸附剂材料有利地提供污染物离子可逆结合到的多个M-OH位点,这可反过来有助于在溶液中分离/提纯目标物质或从溶液中分离/提纯目标物质。

[0333] 在步骤a)中,包含一种或多种污染物物质和一种或多种目标物质的溶液可如上述题为‘目标和污染物物质’的节段中所述。溶液可包含盐水,也如上述题为‘目标和污染物物质’节段中所述。

[0334] 在题为‘提纯和/或浓缩方法’的节段中所述的提纯和/或浓缩方法中,其中步骤b)的吸附剂材料如本节段中所述,步骤b)的接触可使污染物物质 $[Z^{104}]^{2-}$ 不可逆地结合到吸附剂材料。不可逆结合可包括至少一个M-O-Z¹键的形成,其中M为Si、Zr、Ti、Hf、Sn、Th、Pb或Ge,例如,M为Si、Zr或Ti。其可包括每M或每Z¹至少两个M-O-Z¹键的形成。其可包括在M与Z¹金属中心之间双- μ -氧代桥的形成。术语‘不可逆结合’可涵盖 $[Z^{104}]^{2-}$ 离子到共价偶合到多孔二氧化硅基片表面的低聚链中的M-OH部分或M₀₄单元的共价结合。‘不可逆结合’可防止 $[Z^{104}]^{2-}$ 离子被再溶解。‘不可逆结合’可防止 $[Z^{104}]^{2-}$ 离子在使用多孔二氧化硅吸附剂材料的正常条件下被再溶解。 $[Z^{104}]^{2-}$ 离子可与 $[Z^204]^-$ 目标离子竞争不可逆结合位点,使得无或基本上无目标物质不可逆地结合到吸附剂材料。应当理解,可存在“不可逆结合”的原子可被分离的条件,但这些条件在正常使用下可不占优势,或在正常使用且无如下文所述进一步再生步骤下可不占优势。

[0335] 在题为‘提纯和/或浓缩方法’的节段中所述的提纯和/或浓缩方法中,其中步骤b)的吸附剂材料如在本节段中所述,步骤b)的接触可使污染物物质D⁴⁺或其水合物或羟代络合物不可逆地结合到吸附剂材料。不可逆结合可包括至少一个M-O-D键的形成,其中M为Si、Zr、Ti、Hf、Sn、Th、Pb或Ge,例如,M为Si、Zr或Ti且D为Ti、Ge、Zr、Sn或Hf。其可包括每M或每D至少两个M-O-D键的形成。其可包括在M与D金属中心之间双μ-氧代桥的形成。术语‘不可逆结合’可涵盖D⁴⁺、[D(OH)₃]⁺、[D(OH)₂]²⁺或[D(OH)]³⁺离子或[D(OH)₄]络合物共价结合到共价偶合到多孔二氧化硅基片表面的低聚链中的M-OH部分或M₀₄单元。‘不可逆结合’可防止D⁴⁺、[D(OH)₃]⁺、[D(OH)₂]²⁺或[D(OH)]³⁺离子或[D(OH)₄]络合物被再溶解。

[0336] 在题为‘提纯和/或浓缩方法’的节段中所述的提纯和/或浓缩方法中,其中步骤b)中使用的吸附剂材料可不含氨基烷基官能团。不含氨基烷基官能团的多孔二氧化硅吸附剂可用于该方法的步骤b)中以提纯包含金属离子的混合物的溶液。在该方法中,可进行步骤b)以从提供的溶液中除去按摩尔计或按质量计高达100%的[Z¹O₄]²⁻或D⁴⁺离子。可进行步骤b)的接触以从提供的溶液中除去按摩尔计或按质量计100%与50%之间的[Z¹O₄]²⁻或D⁴⁺离子,或可进行以从提供的溶液中除去按摩尔计或按质量计100%与95%、100%与85%、95%与85、90%与60%或85%与50%之间的[Z¹O₄]²⁻或D⁴⁺离子,例如,从提供的溶液除去按摩尔计或按质量计100%、99%、98%、97%、96%、95%、94%、93%、92%、91%、90%、85%、80%、75%、70%、65%、60%、55%或50%的[Z¹O₄]²⁻或D⁴⁺离子。不含氨基烷基官能团的多孔二氧化硅吸附剂可允许具有式[Z²O₄]⁻或X³⁺目标物质离子通过吸附剂材料而不结合到吸附剂材料,或到吸附剂材料的表面,或到共价偶合到吸附剂材料表面的M₀₄基团,或可允许具有式[Z²O₄]⁻或X³⁺的目标物质没有[Z¹O₄]²⁻或D⁴⁺离子强烈地结合到吸附剂。其可允许具有式[Z²O₄]⁻或X³⁺的目标物质通过吸附剂材料而不永久地结合到吸附剂材料。不含氨基烷基官能团的多孔二氧化硅吸附剂可允许按摩尔计或按质量计100%的具有式[Z²O₄]⁻或X³⁺的目标物质通过吸附剂材料,或按摩尔计或按质量计约100%与85%之间,或约100%与95%、100%与90%、95%与85%或90%与85%之间的具有式[Z²O₄]⁻或X³⁺的目标物质通过吸附剂材料,例如,按摩尔计或按质量计100%、99%、98%、97%、96%、95%、94%、93%、92%、91%、90%、89%、88%、87%、86%或85%的具有式[Z²O₄]⁻或X³⁺的目标物质通过吸附剂材料。

[0337] 步骤c)可包括在步骤b)的接触之后从吸附剂材料分离溶液作为洗出液。所述洗出液可包含目标物质和痕量的[Z¹O₄]²⁻或D⁴⁺离子,例如,约5ppm与0.001ppm之间的[Z¹O₄]²⁻或D⁴⁺,或约5ppm与约1ppm、或1与0.1ppm、或0.1与0.01ppm、或0.01与0.001ppm,或小于约5ppm、1ppm、0.5ppm、0.1ppm、0.05ppm、0.01ppm、0.005ppm或0.001ppm,例如,约5ppm、1ppm、0.5ppm、0.1ppm、0.05ppm、0.01ppm、0.005ppm或0.001ppm或任选地小于约0.001%洗出液中的目标和/或污染物物质的放射性每吸附剂柱上的目标和/或污染物物质的总放射性。步骤c)的洗出液,在步骤b)中与吸附剂材料接触之后,相对于提供的步骤a)的溶液可包含相对较高比例的污染物,并且因此被称为提纯提供的溶液。例如,步骤c)的洗出液,在步骤b)中与吸附剂材料接触之后,可基本上包含目标离子在溶液中,例如,洗出液可包含提纯的目标物质。该方法可因此通过强烈地,例如,不可逆地结合污染物离子,并且允许目标物质进入洗出液中,提纯提供的步骤a)的溶液。

[0338] 提纯(“捕获无释放”)过程的配置的非限制性示例在图10中给出。在图10中,生理盐水洗脱剂(A)被提供到包含如本节段中所述的官能化二氧化硅吸附剂的发生器柱B)。该

发生器柱的洗出液,其为本节段中所述方法中的步骤a)的溶液,然后通过也包含如本节段中所述的吸附剂材料的提纯柱(C),其捕获如上所述的污染物物质,允许目标物质进入收集的洗出液(D)中。

[0339] 上述“捕获无释放”过程可进一步包括步骤d)再生吸附剂材料,其中所述再生包括将再生溶液添加到吸附剂材料。再生溶液可在步骤b)的接触和步骤c)中洗出液的分离之后,添加到吸附剂材料。再生步骤可包括使再生溶液通过吸附剂材料。如上所述,在步骤c)之后并且因此在添加再生溶液之前,吸附剂材料可包含例如通过M-O-Z¹或M-O-D键结合的不可逆结合的[Z¹O₄]²⁻或D⁴⁺-物质。有利地,再生溶液可使[Z¹O₄]²⁻或D⁴⁺物质的‘不可逆结合’反转,例如,通过破坏、劈开和/或反转M-O-Z¹或M-O-D键,使得[Z¹O₄]²⁻或D⁴⁺物质移动到再生溶液中,且M-OH部分被储存在吸附剂材料的表面上。

[0340] 步骤d)的再生溶液可为碱性的。可使用任何合适的碱性溶液,例如,包含氢氧根离子的溶液。再生溶液可包含一种或多种第I族或第II族金属氢氧化物,例如,氢氧化锂、氢氧化钠或氢氧化钾的溶液。其可包含氢氧化铵。其可包含氢氧化钠、氢氧化钾和/或氢氧化铵的组合。在再生溶液包含氢氧根离子的情况下,再生溶液的总氢氧根离子浓度可在约0.01与1.0M之间,例如,约0.01与0.1M、或0.1与0.6M、或0.5与1.0M之间,例如,约0.01、0.05、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9或1.0M。

[0341] 在步骤d)的再生之后,吸附剂材料可包含小于约0.01% (w/w) Z¹或D,或约0.001%与1% (w/w) 之间,或约0.001%与0.01%、或0.01%与0.1%、或0.1%与1.0% (w/w) 之间,例如,约0.001%、0.01%、0.1%或1.0% (w/w)。% (w/w) 单位可表示百分百乘以元素Z¹或D的质量相对于步骤b)和/或步骤d)中使用的吸附剂材料的质量。在步骤d)的再生之后,吸附剂材料可在该方法中重复使用。

[0342] 有利地,本节段中所述的吸附剂材料对钼的吸附能力大于450mg Mo/g吸附剂和/或对钨的吸附能力大于约850mg W/g吸附剂,如题为‘吸附剂材料’的节段中所述。

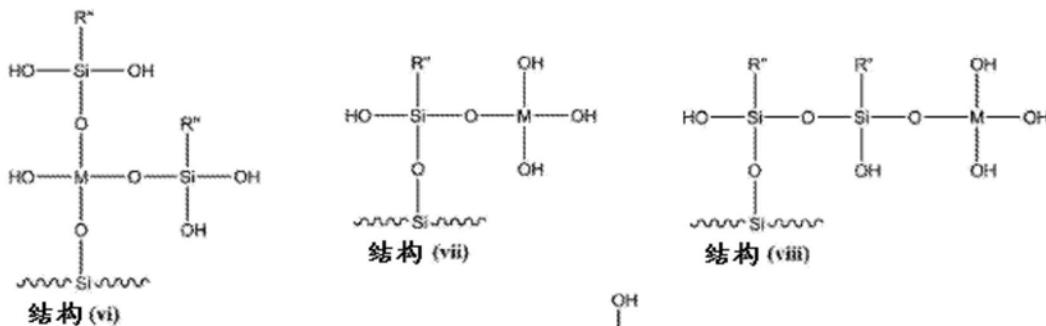
[0343] 包括再生步骤的提纯(“捕获无释放”)过程配置的非限制性示例在图11中给出。在图11中,生理盐水洗脱剂(A)被提供到包含如本节段中所述的官能化二氧化硅吸附剂的发生器柱K1)。该发生器柱的洗出液,其为本节段所述方法中的步骤a)的溶液,然后通过也包含如本节段中所述的吸附剂材料的提纯柱(K2),其捕获如上所述的污染物物质,允许目标物质经由泵(P)通过(EF-A)进入收集的洗出液(F)中。收集之后,0.5M NaOH溶液(B)通过柱(K2)以使[Z¹O₄]²⁻或D⁴⁺物质的不可逆结合反转并再生柱。由该步骤产生的洗出液(EF-B,C)被收集在单独的容器(W)中。最后,添加水洗涤(C)并且水洗涤废料(EF-B,C)被收集在相同单独的废料容器(W)中。

[0344] 提纯和浓缩“捕获和释放”(I)

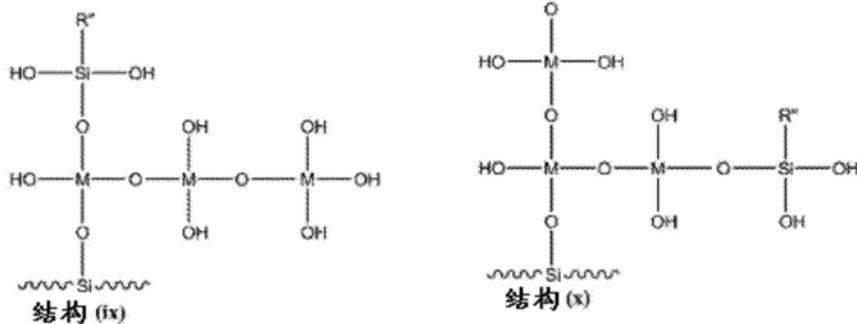
[0345] 在题为‘提纯和/或浓缩方法’的节段中所述的提纯和/或浓缩方法的另一实施方案中,包含多孔二氧化硅的吸附剂材料在其表面上具有多个低聚链,所述低聚链具有由交替的氧和四价M原子组成的主链,其中所述链的每一个包含多个M-OH部分,并且其中每个M独立地选自由Si、Zr、Ti、Hf、Sn、Th、Pb和Ge组成的组,并且其中吸附剂材料的低聚链包含至少一个为Si的M、至少一个连接到至少一个Si的氨基烷基和至少一个不为Si的M。

[0346] 例如,吸附剂材料可用如下文非限制性结构(vi)至(x)所示的低聚链的任何一个或多个官能化,其中每个M独立地为Si、Zr、Ti、Hf、Sn、Th、Pb和Ge,但至少一个M不为Si,并且

R"为氨基烷基,例如如上述题为‘氨基烷基硅烷化合物’的节段中所述的氨基烷基R"。



[0347]



[0348] 提纯和/或浓缩(“捕获和释放”)过程中应用的吸附剂材料可能够保留和/或共价结合某些污染物物质,例如,钼酸根($[MoO_4]^{2-}$ 和/或钨酸根($[W_04]^{2-}$ 离子并且可能够保留和/或可逆结合某些目标物质,例如,高锝酸根($[TcO_4]^-$)和/或高铼酸根($[ReO_4]^-$),如以下段落所述。使用如本节段“捕获和释放”过程中所述的吸附剂材料有利地提供污染物离子可不可逆结合到的多个M-OH位点,并且还有利地提供目标离子可可逆结合到的多个氨基烷基位点,这可反过来有助于在包含污染物物质的溶液中分离、提纯和/或浓缩目标物质或从包含污染物物质的溶液中分离、提纯和/或浓缩目标物质。

[0349] 在步骤a)中,包含一种或多种污染物物质的溶液可如题为‘目标和污染物物质’的节段中所述,例如,步骤a)的溶液可包含浓度为约0.1M至约5M的任何水溶性铵或第I族或第II族硫酸盐、乙酸盐或硝酸盐,并且可另外包含浓度小于约0.05% (w/v)的氯化钠溶液。

[0350] 在题为‘提纯和/或浓缩方法’的节段中所述的提纯和/或浓缩方法中在本节段中所述的包含至少一个共价偶合到二氧化硅表面的氨基烷基并且包含至少一个为Si的M和一个不为Si的M的步骤b)的吸附剂材料,可用于提纯包含一种或多种污染物物质和一种或多种目标物质的溶液,其中可进行步骤b)的接触以从提供的溶液中除去按摩尔计或按质量计100%高达的污染物物质(例如, $[Z^2O_4]^{2-}$ 或 D^{4+} 离子),如题为‘提纯“捕获无释放”’的节段中所述。

[0351] 同时,包含至少一个共价偶合到二氧化硅表面的氨基烷基的多孔二氧化硅吸附剂材料可允许在步骤b)的接触期间,目标物质(例如,具有式 $[Z^2O_4]^-$ 或 X^{3+})可逆结合到氨基烷基。在步骤b)的接触期间,氨基烷基可带正电。由于步骤a)的溶液的pH小于约6,或在约pH 5与pH 2之间,例如,约pH 6、5.5、5、4.5、4、3.5、3、2.5或约pH2,氨基烷基可带正电。带正电的氨基烷基可与目标 $[Z^2O_4]^-$ 离子相互作用以形成离子键合的离子对。离子键合可为可逆的。带正电的氨基烷基可另外或可选地以路易斯酸-路易斯碱相互作用,和/或通过氢键的形成

和/或通过范德华或分散力,与 $[Z^2O_4]^-$ 或 X^{3+} 离子相互作用。包含至少一个共价偶合到二氧化硅表面的氨基烷基的多孔二氧化硅吸附剂材料可离子地或以其它方式从提供的溶液中结合按摩尔计或按质量计高达100%的具有式 $[Z^2O_4]^-$ 或 X^{3+} 的目标物质,或按摩尔计或按质量计约100%与50%之间,或约100%与95%、100%与80%、95%与85%、100%与70%、90%与70%、100%与55%、70%与50%之间的 $[Z^1O_4]^{2-}$ 或 X^{3+} 离子,例如,按摩尔计或按质量计100%、99%、98%、97%、96%、95%、94%、93%、92%、91%、90%、85%、80%、75%、70%、65%、60%、55%或50%。在包含至少一个共价偶合到二氧化硅表面的氨基烷基的多孔二氧化硅吸附剂材料离子地或以其它方式结合按摩尔计或按质量计100%与50%之间的具有式 $[Z^2O_4]^-$ 或 X^{3+} 的目标物质的情况下,步骤c)可包括在步骤b)之后从吸附剂材料分离溶液作为洗出液。步骤c)中收集的该洗出液可基本上不包含目标物质且基本上不包含污染物物质。其可基本上包含提供的步骤a)溶液的进一步的组分,如在题为‘目标和污染物物质’的节段中所述。在目标和/或污染物物质为放射性的情况下,在步骤c)中收集的洗出液可包含放射性衰变副产物。步骤c)中收集的洗出液可被收集在容器中。其可被丢弃,或可选地如题为‘发生器’的节段中所述可重复使用。

[0352] 本节段中所述的提纯和/或浓缩方法可进一步包括步骤d')使洗脱溶液与步骤b)的吸附剂材料接触,所述洗脱溶液能够使目标物质到吸附剂的结合反转,由此目标物质进入洗脱溶液。步骤d')的洗脱溶液可从与吸附剂材料上带电氨基烷基的离子相互作用,释放具有式 $[Z^2O_4]^-$ 或 X^{3+} 的目标物质。释放目标物质可包括具有式 $[Z^2O_4]^-$ 或 X^{3+} 的目标物质与包含洗脱溶液的一种或多种阴离子之间的离子交换反应。这些阴离子可为,例如,氯化物、碘化物、溴化物、乙酸盐、硝酸盐、硫酸盐或碳酸盐阴离子。

[0353] 步骤d')的洗脱溶液可包含盐水溶液。盐水溶液可包含任何合适的可溶性盐。盐水溶液可包含氯化钠溶液。其可包含铵或另一第I族或第II族氯化物,例如,氯化钾,或任何水溶性铵或第I族或第II族硫酸盐、碳酸盐、氯化物、乙酸盐、硫酸盐、氯化物、硝酸盐、碘化物或溴化物盐。总盐浓度可为任何合适的浓度,例如,其可为约0.15M,或在约0.01与约1M之间,或在约0.01与0.15、0.1与1、0.05与0.5或0.5与1之间,例如,0.01、0.05、0.1、0.15、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9或1M。总盐浓度可为约1% (w/v),或在约0.1%与约10% (w/v)之间,或在约0.1%与约1%、1%与2%、1%与5%、1%与10%、5%与10%,或6%与8% (w/v)之间,例如,0.1%、0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5%、3.0%、3.5%、4.0%、4.5%、5.0%、5.5%、6.0%、6.5%、7.0%、7.5%、8.0%、8.5%、9.0%、9.5%、10% (w/v)。在盐为氯化钠的情况下,总盐浓度可在约0.1%与约10% (w/v)之间。在盐为铵或第I族或第II族硝酸盐或乙酸盐的情况下,浓度可为约5M,例如,在约1M与10M之间,或在约0.1与8M、0.1与1M、1与6M、4与10M或4与6M之间,例如,约1、2、3、4、5、6、7、8、9或10M。可选择洗脱溶液,具体地盐,使得溶液的特性能够使其反转目标物质到吸附剂的结合。例如,可为其构成离子的电荷密度选择盐。有利地,还可调节洗脱溶液中所选盐的浓度以使目标物质到吸附剂的结合反转,具体地,以减少反转目标物质的结合所需的洗脱溶液的体积。

[0354] 步骤d')的洗脱溶液可具有限定的pH。可通过添加缓冲溶液或通过添加任何合适的酸或碱来控制限定的pH。洗脱溶液的pH可大于约pH 2,例如,大于pH 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13或14,或在约pH 4与pH 8、或pH 2与pH 5、或pH 6与pH 10之间,例如,pH 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、或pH 14。洗脱溶液的pH可大于氨基烷基的pKa。步骤d')的洗脱

溶液可从吸附剂材料释放按摩尔计或按质量计高达100%，或约100%与85%之间，或约100%与95%、100%与90%、95%与85%之间的离子地或以其它方式结合的具有式 $[Z^2O_4]^-$ 或 X^{3+} 的目标物质，例如，按摩尔计或按质量计100%、99%、98%、97%、96%、95%、94%、93%、92%、91%、90%、89%、88%、87%、86%或85%的具有式 $[Z^2O_4]^-$ 或 X^{3+} 的目标物质。步骤d')可进一步包括将含有目标物质的洗脱溶液收集在容器中。洗脱溶液可包含目标物质。该容器可与含有步骤c)的洗出液的容器分开。提纯和浓缩“捕获和释放”过程因此可通过不可逆地结合污染物离子并允许目标物质进入洗脱剂中来提纯提供的溶液，并且可如下文所述浓缩目标物质。

[0355] 上述‘捕获和释放’过程可按如下浓缩目标物质：在步骤a)中提供的溶液可具有浓度为 C_A 的具有式 $[Z^2O_4]^-$ 或 X^{3+} 的目标物质。在使该溶液与包含至少一个共价偶合到二氧化硅表面的氨基烷基的多孔二氧化硅吸附剂材料接触以可逆地结合目标物质之后，目标物质可变得可逆地结合到吸附剂的表面。在步骤d')中，能够反转目标物质的结合的洗脱溶液可然后反转目标物质的结合，使得目标物质进入洗脱溶液中。在步骤d')之后收集的洗脱溶液然后具有总浓度为 C_B 的具有式 $[Z^2O_4]^-$ 或 X^{3+} 的目标物质，其中 $C_A < C_B$ 。步骤a)中使用的溶液的体积可大于步骤d')中使用的洗脱溶液的体积。可具体地选择步骤d')中使用的洗脱溶液的体积以产生一定浓度的目标物质，例如，可选择小体积以相对于初始提供的溶液浓缩目标物质。

[0356] 上述“捕获和释放”过程可进一步包括步骤

[0357] e) 再生吸附剂材料，其中所述再生包括将再生溶液添加到吸附剂材料。可在步骤b)的接触、步骤c)中的洗出液的分离和步骤d')的接触之后，将再生溶液添加到吸附剂材料。再生步骤可包括使再生溶液通过吸附剂材料。如上所述，在步骤d')之后且因此在添加再生溶液之前，吸附剂材料可包含，通过例如，M-O-Z¹或M-O-D键不可逆结合到吸附剂的 $[Z^1O_4]^{2-}$ 或D⁴⁺物质。有利地，再生溶液可使 $[Z^1O_4]^{2-}$ 或D⁴⁺物质的‘不可逆结合’反转，例如，通过破坏、劈开和/或反转M-O-Z¹或M-O-D键，使得 $[Z^1O_4]^{2-}$ 或D⁴⁺物质移动到再生溶液中，且M-OH部分被储存在吸附剂材料的表面上。

[0358] 步骤e)的再生溶液可为碱性的，并可如对于在题为‘提纯“捕获无释放”’的节段中的步骤c)的再生溶液所描述。

[0359] 步骤e)的再生之后，吸附剂材料可包含小于约0.01% (w/w) Z¹或D，也如在题为‘提纯“捕获无释放”’的节段中所描述。在步骤e)的再生期间或之后，再生溶液可被收集在与步骤c)的洗出液和步骤d')的洗脱溶液分开的容器中。收集的再生溶液可被丢弃。在步骤e)的再生之后，吸附剂材料可在该方法中重复使用。

[0360] 在上述“捕获和释放”过程中，步骤b)和/或步骤d')和/或步骤e)可包括使溶液通过包含吸附剂材料的柱。柱可填充有吸附剂材料。柱可为单次使用柱，其中一旦吸附剂材料结合具有式 $[Z^1O_4]^{2-}$ 或D⁴⁺的污染物物质的能力不可逆地降低，柱可被丢弃。吸附剂材料结合 $[Z^1O_4]^{2-}$ 或D⁴⁺物质的能力不可逆的降低可在吸附剂被丢弃之前约100%，或约100%与90%之间，或约100%与80%之间，或约90%与约80%之间，例如，100%、99%、98%、97%、96%、95%、94%、93%、92%、91%、90%、85%或80%的降低。能力的降低可被测量为最终洗脱剂中(在步骤e)之后)具有式 $[Z^1O_4]^{2-}$ 或D⁴⁺的污染物物质的摩尔相对于该方法的步骤a)中提供的溶液中具有式 $[Z^1O_4]^{2-}$ 或D⁴⁺的污染物物质的摩尔的百分比。

[0361] 柱可以可选地为多次使用柱。柱适合使用的次数可取决于溶液中具有式 $[Z^1O_4]^{2-}$ 或 D^{4+} 的污染物的量和通过柱的溶液的体积。例如,污染物物质的浓缩溶液和/或大体积溶液可减少合适重复使用的次数。如上所述,一旦吸附剂材料结合具有式 $[Z^1O_4]^{2-}$ 或 D^{4+} 的污染物物质的能力不可逆地降低,例如,约100%与80%之间,柱可被丢弃。这种能力的降低可发生在许多次重复使用之后,例如,在多于10、50或100次重复使用之后,例如,在约50、75、100、125或150次重复使用之后。有利地,再生步骤e) 和步骤d) 中可逆结合目标离子的洗脱可增加柱适合使用的次数。

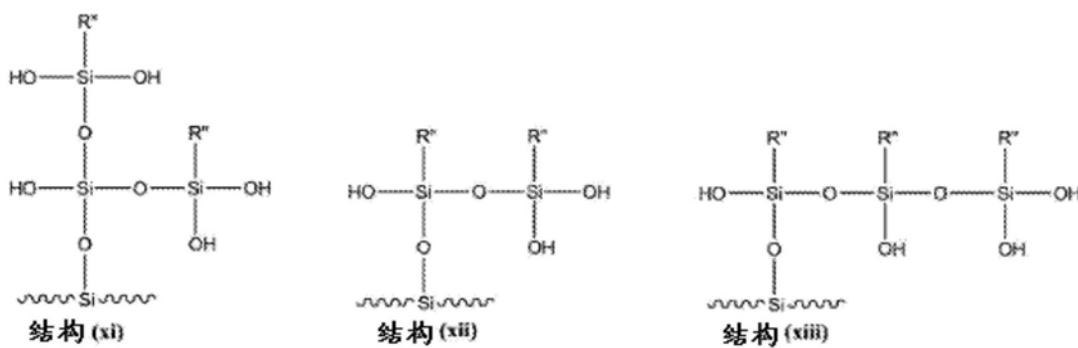
[0362] 本节段中所述的吸附剂材料对对钼的吸附能力可大于450mg Mo/g吸附剂和/或对钨的吸附能力可大于约850mg W/g吸附剂,如题为‘吸附剂材料’的节段中所述。

[0363] 包括再生步骤的提纯和浓缩(“捕获和释放”) (II) 过程配置的非限制性示例在图12中给出。在图12中,非盐水溶液洗脱剂(例如,乙酸/乙酸盐和<0.05%的NaCl溶液混合物或<0.05%NaCl溶液) (E) 经由洗脱剂流循环系统(EFC) 被提供到包含如题为‘提纯“捕获无释放”’的节段中所述的官能化二氧化硅吸附剂的发生器柱(K1)。该发生器柱的洗出液,其为本节段中所述方法中的步骤a) 的溶液,然后通过包含如本节段中所述的吸附剂材料的提纯柱(K2),其捕获如上所述的污染物物质和目标物质。通过柱(K2)的非盐水溶液洗脱剂(EF-E),经由泵(P),被收集在容器(E)中。然后使用小体积的盐水溶液(C),目标物质从柱(K2)中洗脱,并且洗出液(EF-C) 收集在容器中作为目标物质的提纯和浓缩的溶液(F)。收集之后,0.5M NaOH溶液(B) 通过柱(K2) 以使 $Z^1O_4^{2-}$ 或 D^{4+} 物质的结合反转并且再生柱。由该步骤产生的洗出液(EF-A,B) 被泵送(P) 到单独的容器(W) 中。最后,添加水洗涤(B) 到柱(K2) 并且水洗涤废料(EF-A,B) 泵送(P) 到相同单独的废料容器(W) 中。

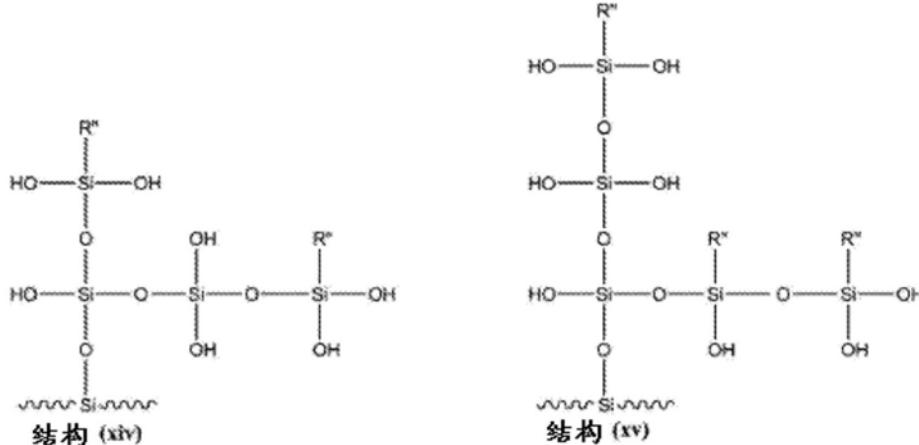
[0364] 提纯和浓缩“捕获和释放” (II)

[0365] 在题为‘提纯和/或浓缩方法’的节段中所述的提纯和/或浓缩方法的另一实施方案中,包含多孔二氧化硅的吸附剂材料在其表面上具有多个低聚链,所述低聚链具有由交替的氧和四价M原子组成的主链,其中所述链的每一个包含多个M-OH部分,其中每个M为Si并且其中吸附剂材料的低聚链包含多个连接到Si原子的氨基烷基。

[0366] 例如,吸附剂材料可用下文非限制性结构(xi)至(xv)所示的低聚链的任何一个或多个官能化,其中R”为氨基烷基,例如如题为‘氨基烷基硅烷化合物’的节段中所述的氨基烷基R”。



[0367]



[0368] 本节段中提纯和/或浓缩（“捕获和释放”）过程中应用的吸附剂材料可能够保留和/或可逆结合某些目标物质，例如，高锝酸根(TcO_4^-)和/或高铼酸根(ReO_4^-)，如以下段落所述。使用如在本节段中“捕获和释放”过程中所述的吸附剂材料有利地提供目标离子可逆结合到的多个氨基烷基位点，这可反过来有助于在包含污染物物质的溶液中分离、提纯和/或浓缩目标物质或从包含污染物物质的溶液中分离、提纯和/或浓缩目标物质。

[0369] 在步骤a)中，包含一种或多种污染物物质的溶液可如题为‘目标和污染物物质’的节段中所述。在下文所述的步骤b)之前，提供的步骤a)的溶液可通过氯选择性吸附剂柱以除去或基本上除去任何盐水或盐。使提供的步骤a)的溶液通过氯选择性吸附剂柱可有利地降低提供的溶液中氯离子的浓度，因为氯离子可在本发明吸附剂材料上可逆氨基烷基结合位点处与目标物质(例如，具有式 $[Z^2O_4]^-$ 或 X^{3+})竞争。

[0370] 本节段中所述的包含多个氨基烷基官能团的多孔二氧化硅吸附剂可用于方法的步骤b)中，以从包含至少一种目标物质和至少一种污染物物质的溶液中提纯和浓缩至少一种目标物质。在该方法中，可进行步骤b)以从提供的溶液中可逆地结合按摩尔计或按质量计高达100%的 $[Z^2O_4]^-$ 或 X^{3+} 离子。可进行步骤b)的接触以从提供的溶液中可逆地结合按摩尔计或按质量计100%与50%之间的 $[Z^2O_4]^-$ 或 X^{3+} 离子，或可进行以从提供的溶液中可逆地结合按摩尔计或按质量计100%与95%、100%与85%、95%与85%、90%与60%或85%与50%之间的 $[Z^2O_4]^-$ 离子，例如，从提供的溶液中结合按摩尔计或按质量计100%、99%、98%、97%、96%、95%、94%、93%、92%、91%、90%、85%、80%、75%、70%、65%、60%、55%或50%的 $[Z^2O_4]^-$ 或 X^{3+} 离子。包含多个氨基烷基官能团的多孔二氧化硅吸附剂可允许具有式 $[Z^1O_4]^{2-}$ 或 D^{4+} 的污染物物质通过吸附剂材料而不结合到吸附剂材料，或到吸附剂材料的表面，或到共价偶合到吸附剂材料表面的任何低聚链基团，或没有 $[Z^2O_4]^-$ 或 X^{3+} 离子强烈

地结合到吸附剂。其可允许具有式 $[Z^1O_4]^{2-}$ 或 D^{4+} 的污染物物质通过吸附剂材料而没有可逆或不可逆地结合到吸附剂材料。包含多个氨基烷基官能团的多孔二氧化硅吸附剂可允许按摩尔计或按质量计100%的具有式 $[Z^1O_4]^{2-}$ 或 D^{4+} 的污染物物质通过吸附剂材料,或按摩尔计或按质量计约100%与85%之间,或约100%与95%、100%与90%、95%与85%或90%与85%之间的具有式 $[Z^1O_4]^{2-}$ 或 D^{4+} 的污染物物质通过吸附剂材料,例如按摩尔计或按质量计100%、99%、98%、97%、96%、95%、94%、93%、92%、91%、90%、89%、88%、87%、86%或85%的具有式 $[Z^1O_4]^{2-}$ 或 D^{4+} 的污染物物质通过吸附剂材料。

[0371] 其中每个M为Si且其中吸附剂材料包含至少一个共价偶合到二氧化硅表面的氨基烷基的的多孔二氧化硅吸附剂材料可允许在步骤b)的接触期间,目标物质(例如,具有式 $[Z^2O_4]^-$)可逆结合到氨基烷基,如上述在题为‘提纯和浓缩“捕获和释放”(II)’的节段中所述。例如,在步骤b)的接触期间,氨基烷基可带正电,并且带正电的氨基烷基可与目标 $[Z^2O_4]^-$ 或 X^{3+} 离子相互作用以形成离子键合的离子对。离子键合可为可逆的。吸附剂可从提供的溶液中离子地结合按摩尔计或按质量计高达100%的具有式 $[Z^2O_4]^-$ 或 X^{3+} 的目标物质,或按摩尔计或按质量计约100%与50%之间,或约100%与95%、100%与80%、95%与85%、100%与70%、90%与70%、100%与55%、70%与50%之间的 $[Z^1O_4]^{2-}$ 或 X^{3+} 离子,例如,按摩尔计或按质量计100%、99%、98%、97%、96%、95%、94%、93%、92%、91%、90%、85%、80%、75%、70%、65%、60%、55%或50%。在步骤b)的接触期间, $[Z^2O_4]^-$ 或 X^{3+} 目标离子可与 $[Z^1O_4]^{2-}$ 或 D^{4+} 污染物物质竞争可逆结合位点,使得无或基本上无污染物物质可逆(或不可逆地)结合到吸附剂材料。

[0372] 步骤c)可包括在步骤b)的接触之后,从吸附剂材料分离溶液作为洗出液洗出液可被收集在单独的容器中。所述洗出液可包含污染物物质和痕量 $[Z^2O_4]^-$ 或 X^{3+} 离子,例如,约5ppm与0.001ppm之间的 $[Z^2O_4]^-$ 或 X^{3+} ,或约5ppm与约1ppm、或1与0.1ppm、或0.1与0.01ppm、或0.01与0.001ppm,或小于约5ppm、1ppm、0.5ppm、0.1ppm、0.05ppm、0.01ppm、0.005ppm或0.001ppm,例如,约5ppm、1ppm、0.5ppm、0.1ppm、0.05ppm、0.01ppm、0.005ppm或0.001ppm $[Z^2O_4]^-$ 或 X^{3+} ,或任选地小于约0.001%洗出液中的目标和/或污染物物质的放射性每吸附剂柱上的目标和/或污染物物质的总放射性。步骤c)的洗出液,在步骤b)中与吸附剂材料接触之后,可基本上包含在溶液中的污染物离子。该方法因此可通过允许收集包含污染物离子的洗出液、允许目标物质在单独的随后步骤中洗脱,提纯提供的步骤a)的溶液。

[0373] 本节段中所述的提纯和/或浓缩方法可进一步包括在步骤c)之后使洗脱溶液与吸附剂材料接触,所述洗脱溶液能够使目标物质到吸附剂的结合反转,由此目标物质进入洗脱溶液中。洗脱溶液可从与吸附剂材料上带电氨基烷基的离子相互作用,释放具有式 $[Z^2O_4]^-$ 或 X^{3+} 的目标物质。释放目标物质可包括具有式 $[Z^2O_4]^-$ 或 X^{3+} 的目标物质与包含洗脱溶液的一种或多种阴离子之间的离子交换反应。这些阴离子可为,例如,氯化物、碘化物、溴化物、乙酸盐、硝酸盐、硫酸盐或碳酸盐阴离子。有利地,从与吸附剂材料上带电氨基烷基的离子相互作用释放具有式 $[Z^2O_4]^-$ 或 X^{3+} 的目标物质所需的洗脱溶液的体积的体积可低于在步骤a)中使用的溶液的体积。

[0374] 洗脱溶液可包含盐水溶液,例如,如上述对于在题为‘提纯和浓缩“捕获和释放”(I)’的节段中的步骤d’)的洗脱溶液所述的盐水溶液。如在题为‘提纯和浓缩“捕获和释放”(I)’的节段中所述,可选择洗脱溶液,具体地盐,使得溶液的特性能够使其反转目标物质到

吸附剂的结合。例如,可为其构成离子的电荷密度选择盐。有利地,还可调节洗脱溶液中所选盐的浓度以使目标物质到吸附剂的结合反转,具体地,以减少反转目标物质的结合所需的洗脱溶液的体积。洗脱溶液还可具有限定的pH,例如,如上述对于在题为‘提纯和浓缩“捕获和释放”(I)’的节段中的步骤d’)的洗脱溶液所述的pH。洗脱溶液可以可选地包含可溶碱,例如,如题为‘提纯“捕获无释放”’的节段中所述的可溶氢氧化物盐。

[0375] 本节段中所述的提纯和/或浓缩方法可进一步包括将包含目标物质的洗脱溶液收集在容器中。该容器可与含有步骤c)的洗出液的容器分开。提纯和浓缩“捕获和释放”过程因此可通过不可逆地结合目标离子并允许污染物物质通过吸附剂进入洗脱剂中,以及然后回收和/或浓缩目标物质来提纯提供的溶液,如在题为‘提纯和浓缩“捕获和释放”(I)’的节段中所述。

[0376] 包括再生步骤的提纯和浓缩(“捕获和释放”)(II)过程配置的非限制性示例在图13中给出。在图13中,生理盐水(A)被提供到包含如题为‘提纯“捕获无释放”’的节段中所述的官能化二氧化硅吸附剂的发生器柱(K1)。该发生器柱的洗出液,其为本节段中所述方法中的步骤a)的溶液,然后通过盐和/或氯化物除去柱(K2)并且流线通过包含如本节段中所述的吸附剂材料的提纯柱(K3),其捕获如上所述的目标物质。通过柱(K3)的废料/污染物物质洗脱剂(EF-A)被收集在容器W中。然后使用小体积的无菌盐水溶液(B),目标物质从柱(K3)中洗脱,并且洗出液(EF-B)收集在容器中作为目标物质的提纯和浓缩的溶液(F)。

[0377] 如上所述,可使用题为‘提纯“捕获无释放”’、‘提纯和浓缩“捕获和释放”(I)’和/或‘提纯和浓缩“捕获和释放”(II)’的节段中概述的方法,或这些方法可与如下文题为‘发生器’的节段中所述的方法组合。

[0378] 放射性核素发生器(来自子体和母体核素混合物的子体核素的放射化学分离)

[0379] 题为‘提纯和/或浓缩方法’的节段中所述的方法包括:

[0380] a) 提供包含一种或多种污染物物质和一种或多种目标物质的溶液;

[0381] b) 使步骤a)的溶液与包含在其表面上具有多个低聚链的多孔二氧化硅的吸附剂材料接触,所述低聚链具有由交替的氧和四价原子M组成的主链,其中所述链中的每一个包含多个M-OH部分,并且其中每个M独立地选自由Si、Zr、Ti、Hf、Sn、Th、Pb或Ge组成的组;以及,

[0382] c) 在步骤b)之后,从吸附剂材料分离溶液作为洗出液,

[0383] 并且三个前述题为‘提纯“捕获无释放”’、‘提纯和浓缩“捕获和释放”(I)’和/或‘提纯和浓缩“捕获和释放”(II)’的节段中所讨论的其中的实施方案在步骤a)之前可进一步包括步骤A)至C):

[0384] A) 提供包含一种或多种目标物质和一种或多种污染物物质的溶液;

[0385] B) 使步骤A)的溶液与包含在其表面上具有多个低聚链的多孔二氧化硅的吸附剂材料接触,所述低聚链具有由交替的氧和四价M原子组成的主链,并且其中所述低聚链的每一个包含多个M-OH部分;

[0386] 其中吸附剂材料的低聚链包含至少一个不为Si的M;以及

[0387] 其中所述吸附剂材料对所述目标物质的所述亲和性低于对所述污染物物质的所述亲和性;

[0388] C) 用提取溶液从步骤B)中提取所述吸附剂材料以便产生提取液,所述提取溶液能

够从所述吸附剂材料中提取所述目标物质并且所述提取液为步骤a) 的所述溶液。

[0389] 步骤A) 的目标物质和污染物物质可如上述在题为‘目标和污染物物质’的节段中对于步骤a) 目标物质和污染物物质所描述。例如, 在上述步骤A) 中, 污染物物质可为D⁴⁺离子, 其中D可选自由Ti、Ge、Zr、Sn和Hf组成的组。污染物物质可为, 例如, Ti⁴⁺、Ge⁴⁺、Zr⁴⁺、Sn⁴⁺或Hf⁴⁺。在上述步骤A) 中, 目标物质可为X³⁺离子, 其中X可选自由Sc、Ga、Y、In或Lu组成的组。目标物质可为, 例如, Sc³⁺、Ga³⁺、Y³⁺、In³⁺或Lu³⁺。D可为放射性的, 例如, ⁴⁴Ti、⁶⁸Ge、⁸⁹Zr、¹¹⁰Sn、¹¹³Sn或¹⁷²Hf, 或X可为放射性的, 例如, ⁴⁴Sc、⁶⁸Ga、^{89m}Y、^{110m}In、^{113m}In或¹⁷²Lu, 或D和X均可为放射性的。当X为⁴⁴Sc时, D可为⁴⁴Ti。当X为⁶⁸Ga时, D可为⁶⁸Ge。当X为^{89m}Y时, D可为⁸⁹Zr。当X为^{110m}In时, D可为¹¹⁰Sn。当X为^{113m}In时, D可为¹¹³Sn。当X为¹⁷²Lu, D可为¹⁷²Hf。X³⁺和D⁴⁺离子在水溶液中可为水合和/或羟基化的并且因此可为[X(OH)_{3-y}]^{y+} (其中0≤y≤3) 的形式, 或可为[D(OH)_{4-w}]^{w+} (其中0≤w≤4) 的形式。

[0390] 在上述步骤A) 中, 包含一种或多种污染物物质的溶液可包含具有式[Z¹O₄]²⁻的污染物物质, 其中Z¹可为Mo或可为W, 例如, 污染物物质可为MoO₄²⁻或可为WO₄²⁻, 和/或可包含具有式[Z²O₄]⁻的目标物质, 其中Z²可为Tc或Re, 例如, 目标物质可为[TcO₄]⁻或可为[ReO₄]⁻。Z¹可为放射性的, 例如, ⁹⁹Mo或¹⁸⁸W或Z²可为放射性的, 例如, ^{99m}Tc或¹⁸⁸Re, 或Z¹和Z²均可为放射性的。因此, 在步骤A) 中, 污染物物质可为[⁹⁹MoO₄]²⁻或可为[¹⁸⁸WO₄]²⁻并且目标物质可为[^{99m}TcO₄]⁻或可为[¹⁸⁸ReO₄]⁻, 例如, 当污染物物质为[⁹⁹MoO₄]²⁻时, 目标物质可为[^{99m}TcO₄]⁻, 或当污染物物质为[¹⁸⁸WO₄]²⁻时, 目标物质可为[¹⁸⁸ReO₄]⁻。步骤A) 的溶液可包含随时间衰变以形成目标物质的母体物质, 由此母体物质为污染物物质。例如, 母体物质可为[⁹⁹MoO₄]²⁻并且子体物质可为[^{99m}TcO₄]⁻, 或母体物质可为¹⁸⁸WO₄²⁻并且子体物质可为[¹⁸⁸ReO₄]⁻。

[0391] 提供的包含一种或多种污染物物质和一种或多种目标物质的步骤A) 的溶液可为由, 例如, 被照射的铀-235在核反应堆中裂变反应获得的溶液, 或由使用钼-98的中子俘获核反应获得的溶液。因此, 步骤A) 的溶液可包含母体或污染物物质、取决于母体的半衰期以及照射和递送到发生器之间流逝的时间段的不同量的子体或目标物质, 并且还可包含其它物质, 包括抗衡离子、未照射起始材料或其它痕量产物。

[0392] 步骤B) 的吸附剂材料可如对于题为‘提纯“捕获无释放”’的节段中步骤b) 的吸附剂材料所述, 例如, 其可能够保留和/或共价结合某些污染物物质, 例如, [Z¹O₄]²⁻离子, 其包括钼酸根([MoO₄]²⁻)和/或钨酸根([WO₄]²⁻)离子或D⁴⁺离子, 其包括Ti⁴⁺、Ge⁴⁺、Zr⁴⁺、Sn⁴⁺或Hf⁴⁺或其中的羟代络合物。本节段中的吸附剂材料有利地提供污染物物质离子可不可逆地结合到的多个M-OH位点, 这可反过来有助于母体(污染物)离子在吸附剂材料上保留一段时间, 在这段时间期间母体离子可衰变以产生子体(目标)离子, 其一旦产生不结合或基本上不结合到吸附剂材料。

[0393] 本节段中不可逆结合可包括至少一个M-O-Z¹或M-O-D键的形成, 其中M为Si、Zr、Ti、Hf、Sn、Th、Pb或Ge, 例如, M为Zr或Ti。其可包括每M或每Z¹或D, 至少两个M-O-Z¹或M-O-D键的形成。其可包括在M与Z¹或D金属中心之间双-μ-氧代桥的形成。术语‘不可逆结合’可涵盖[Z¹O₄]²⁻或D⁴⁺离子到共价偶合到多孔二氧化硅基片表面的低聚链中的M-OH部分或MO₄单元的共价结合。‘不可逆结合’可防止[Z¹O₄]²⁻或D⁴⁺离子被再溶解。‘不可逆结合’可防止[Z¹O₄]²⁻或D⁴⁺离子在使用多孔二氧化硅吸附剂材料的正常条件下被再溶解。[Z¹O₄]²⁻或D⁴⁺离子可与[Z²O₄]⁻或X³⁺目标离子竞争不可逆结合位点, 使得无或基本上无目标物质不可逆地结合到吸

附剂材料。

[0394] 步骤B) 中使用的吸附剂材料有利地不含氨基烷基官能团。不含氨基烷基官能团的多孔二氧化硅吸附剂可用于该方法的步骤B) 中以捕获污染物离子。在该方法中, 步骤B) 可从提供的溶液中捕获按摩尔计或按质量计高达100%的 $[Z^1O_4]^{2-}$ 或 D^{4+} 离子。步骤B) 的接触可从提供的溶液中捕获按摩尔计或按质量计100%与50%之间的 $[Z^1O_4]^{2-}$ 或 D^{4+} 离子, 或可从提供的溶液中捕获按摩尔计或按质量计100%与95%、100%与85%、95%与85%、90%与60%或85%与50%之间的 $[Z^1O_4]^{2-}$ 或 D^{4+} 离子, 例如从提供的溶液中捕获按摩尔计或按质量计100%、99%、98%、97%、96%、95%、94%、93%、92%、91%、90%、85%、80%、75%、70%、65%、60%、55%或50%的 $[Z^1O_4]^{2-}$ 或 D^{4+} 离子。

[0395] 如上述步骤B) 中所述, 一旦母体或污染物离子被捕获, 步骤C) 可包括用提取溶液从步骤B) 中提取吸附剂材料以便产生提取液, 所述提取溶液能够从吸附剂材料中提取目标物质并且所述提取液为步骤a) 的溶液。

[0396] 步骤C) 的提取溶液可有利地通过允许目标物质进入提取液中, 从吸附剂材料中提取由母体物质的衰变形成的目标或子体物质。提取液然后被提供作为步骤a) 的溶液。步骤C) 中的提取溶液可提取按摩尔计或按质量计高达100%的在提取时间存在于吸附剂材料中的具有式 $[Z^2O_4]^-$ 的目标物质, 或可提取按摩尔计或按质量计约100%与85%之间, 或约100%与95%、100%与90%、95%与85%或90%与85%之间的在提取时间存在于吸附剂材料中的具有式 $[Z^2O_4]^-$ 或 X^{3+} 的目标物质, 例如按摩尔计或按质量计100%、99%、98%、97%、96%、95%、94%、93%、92%、91%、90%、89%、88%、87%、86%或85%的在提取时间存在于吸附剂材料中的具有式 $[Z^2O_4]^-$ 或 X^{3+} 的目标物质。因此在步骤C) 中产生的提取液可包含目标物质和痕量的污染物 $[Z^1O_4]^{2-}$ 或 D^{4+} 离子, 例如, 约5ppm与0.001ppm之间的 $[Z^1O_4]^{2-}$ 或 D^{4+} , 或约5ppm与约1ppm、或1与0.1ppm、或0.1与0.01ppm、或0.01与0.001ppm, 或小于约5ppm、1ppm、0.5ppm、0.1ppm、0.05ppm、0.01ppm、0.005ppm或0.001ppm, 例如, 约5ppm、1ppm、0.5ppm、0.1ppm、0.05ppm、0.01ppm、0.005ppm或0.001ppm或任选地小于约0.001%洗出液中的目标和/或污染物物质的放射性每吸附剂柱上的目标和/或污染物物质的总放射性。

[0397] 步骤C) 的提取溶液可包含盐水溶液, 例如, 其可如对于题为‘提纯和浓缩“捕获和释放”(I)’的节段中步骤b) 的洗脱溶液所述, 例如, 其可包含铵或另一第I族或第II族氯化物, 例如, 氯化钾, 或任何水溶性铵或第I族或第II族硫酸盐、碳酸盐、氯化物、乙酸盐、硫酸盐、氯化物、硝酸盐、碘化物或溴化物盐。总盐浓度可为任何合适的浓度, 例如, 其可为约0.1M, 或在约0.01与约1M之间, 或在约0.01与0.1、0.1与1、0.05与0.5或0.5与1之间, 例如, 0.01、0.05、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9或1M, 或在约1M与约10M之间, 或在约0.1与8M、0.1与1M、1与6M、4与10M或4与6M之间, 例如, 约1、2、3、4、5、6、7、8、9或10M。例如, 洗脱溶液可包含氯化钠, 其中氯化钠浓度为约1% (w/v) 并且pH在约pH 1与pH 5之间, 或可包含硫酸钠或硫酸铵, 其中总硫酸钠或硫酸铵浓度在约0.01与约0.5M之间, 并且可包含乙酸钠或乙酸铵, 其中乙酸钠或乙酸铵浓度在约0.1与1.0M之间且pH在约pH 2与约pH 4之间。步骤C) 的提取溶液可包含任何合适的无机酸, 例如, 盐酸、硫酸或硝酸。酸的浓度可在约0.01M与约1.0M之间, 例如约0.01与0.1M、0.05与0.5M、或0.5与1.0M之间, 例如, 约0.01、0.05、0.1、0.5或1.0M。

[0398] 如上所述的发生器过程可在如题为‘提纯“捕获无释放”’的节段中所述的提纯方

法之前进行,或可在题为‘提纯和浓缩“捕获和释放”(I)’和‘提纯和浓缩“捕获和释放”(II)’的节段中所述的提纯和浓缩方法之前进行。在如上所述的发生器过程在题为‘提纯和浓缩“捕获和释放”(I)’的节段中所述的提纯和浓缩方法之前进行的情况下,步骤c)中收集的基本上不包含目标物质且基本上不包含污染物物质的洗出液可被用作上述方法的步骤C)中的提取溶液。因此,在题为‘提纯和浓缩“捕获和释放”(I)’的节段中的步骤c)中收集的洗出液可被循环用于上述方法的步骤C)中。循环过程可进行多于1次,例如,多于2、5、10、20、50、100或150次,例如1与150次之间,或1与50、50与100或100与150次之间,例如,1、2、3、4、5、10、15、20、30、40、50、80、100、120或150次。

[0399] 有利地,吸附剂材料对本节段中所述的发生器方法中使用的污染物或母体离子的吸附能力高,例如,在约400与1000mg Mo/g吸附剂之间或约700与2000mg W/g吸附剂之间,或吸附能力如题为‘吸附剂材料’节段中所述。这种高吸附能力可是由于吸附剂的内和/或外表面上高密度的M-OH部分,其可不可逆地结合污染物或母体物质。可通过合成具有特定高含量的四价M原子,例如,其中M为Ti或Zr的吸附剂材料来实现吸附剂材料对污染物或母体离子的高吸附能力。

[0400] 吸附剂材料用于放射化学分离过程的用途的概述

[0401] 本发明提供本文所述的任何合适的吸附剂材料用于从包含一种或多种污染物物质和目标物质的溶液中浓缩目标物质的用途。本发明还提供本文所述的任何合适的吸附剂材料用于从包含一种或多种污染物物质和一种或多种目标物质的溶液中分离目标物质与污染物物质的用途。污染物物质可为随时间衰变以形成目标物质的母体物质。例如,污染物物质可具有式 $[Z^1O_4]^{2-}$ 并且目标物质可具有式 $[Z^2O_4]^-$,其中 $Z^1=Mo$ 或 W 并且 $Z^2=Tc$ 或 Re 。可选或另外地,污染物物质可为 D^{4+} 离子,其中D选自由Ti、Ge、Zr、Sn和Hf组成的组,并且目标物质可为 X^{3+} 离子,其中X选自由Sc、Ga、Y、In或Lu组成的组。本发明提供本文所述的任何合适的吸附剂材料在放射性同位素浓缩器设备中的用途。放射性同位素浓缩器设备可从包含一种或多种污染物物质和一种或多种目标物质的溶液中分离和/或浓缩目标物质。例如,放射性同位素浓缩器设备可为ULTRALUTE[®]设备(多用放射性同位素浓缩器)。

[0402] 提纯和/或浓缩方法的概述

[0403] 如上述节段中所述,可基于对共价结合/化学吸附(即,“捕获无释放”)能力或对离子交换(即,“捕获和释放”)能力,或相同吸附剂材料内两种能力的组合,来选择用于提纯和/或浓缩方法的本发明的吸附剂材料。当选择具体pH的溶液时,金属水合氧化物的羟基(例如,对于水合氧化钛 $pK_a=4.2$ 且对于水合氧化锆 $pK_a=6-8$)和涂布在固体二氧化硅载体上的低聚链上的氨基($pK_a=9.7-11.2$)的宽范围的 pK_a 值为本文所述的提纯和/或浓缩方法中的高分离分离度提供范围。此外,本发明吸附剂材料的多功能性质使其适用于 $^{99m}Tc/^{99}Mo$ 和 $^{188}Re/^{188}W$ 发生器作为发生器柱填充材料,其中它们均可起作用以提纯和浓缩发生器洗出液,以及适用于进一步的分离和/或浓缩过程。

[0404] 本领域技术人员应当理解,在不脱离如广泛描述的本发明的精神或范围的情况下,可对如在具体实施方案中公开的本发明作出许多改变和/或修改。本发明实施方案和详细描述因此在所有方面中被认为是说明性的而非限制性的。

实施例

[0405] 现将参考具体实施例描述本发明,这些实施例不应以任何方式解释为限制性的。

[0406] 吸附剂的性能:合成

[0407] 适用于本发明的大表面积和高孔隙率的二氧化硅凝胶可按如下合成:

[0408] 在第一步骤中,高锰酸钾用在水溶液中的乙醇在室温下还原以形成水合二氧化锰溶胶。该水合二氧化锰溶胶然后被添加到含有硅酸钠的酸性和/或pH缓冲剂控制溶液中,产生水凝胶沉淀。然后在自生压力下,在70与110°C之间的递增温度下,在密封的聚四氟乙烯瓶中老化并热处理水凝胶沉淀若干小时直至形成半结晶产物。沉淀然后在60°C下干燥若干小时并研磨成颗粒尺寸小于100μm的粉末。获得的粉末然后用1M草酸溶液洗涤,直至所有二氧化锰已转化成可溶性Mn²⁺离子,产生白色固体粉末。可溶性小Mn²⁺离子不被二氧化硅凝胶吸附并且因此容易地从固体凝胶粉末中与K⁺、Na⁺和硝酸根离子一起洗出。白色粉末然后用去离子水洗涤以得到无Mn²⁺、K⁺、Na⁺硝酸根和其它抗衡离子的二氧化硅。最后,用乙醇洗涤白色粉末以除去由草酸的氧化产生的任何有机残留物。固体凝胶然后在烘箱中在135°C下干燥若干小时并筛分以获得合适颗粒尺寸的固体水合二氧化硅粉末(例如50至100μm)。该二氧化硅凝胶粉末然后被用作以下方法中的起始材料。

[0409] 进行上述MnO₂纳米颗粒-模板二氧化硅合成的溶液参数在表1中给出。通过MnO₂-模板法合成的二氧化硅的扫描电子显微图像示于图1。通过MnO₂-模板法合成的二氧化硅的孔分布示于图2。使用MnO₂-模板法合成的二氧化硅的热分析图示于图3。

[0410] 表1:进行MnO₂纳米颗粒-模板二氧化硅合成的溶液参数

溶液	参数	较高孔隙率 二氧化硅	中等 孔隙率二 氧化硅	较低孔隙率二 氧化硅
溶液 A: 硅酸盐溶胶溶液	体积, V _{硅酸盐} , mL	0.50	1.00	1.00
	SiO ₂ 浓度, C _{SiO₂} , mg/mL	350.00	368.35	368.35
	SiO ₂ 含量, mg	175.00	368.35	368.35
	碱浓度, C _{NaOH} , M	3.50	4.75	4.75
溶液 B: MnO ₂ 溶胶溶液	体积, V _{MnO₂} , mL	3.00	3.00	3.00
	MnO ₂ 浓度 C _{MnO₂} , mg/mL	14.20	21.30	14.20
	MnO ₂ 含量, mg	42.60	63.93	42.60
	酸浓度, C _{HNO₃} , M	0.25	0.25	0.25
混合溶液, 溶液 A+溶液 B	碱浓度 C _{NaOH} , M	0.285	1.00	1.00
	SiO ₂ 浓度 C _{SiO₂} , mg/mL	50.00	92.08	92.08
溶液 C: 乙酸盐缓冲溶液	12M 乙酸溶液的体积, mL	1.50	2.50	2.50
	1.0M 乙酸钠溶液的体积, mL	1.50	2.50	2.50
凝胶化溶 液混合物, 溶液 A+溶液 B+溶液 C	体积, mL	6.50	9.00	9.00
	SiO ₂ 浓度 C _{SiO₂} , mg/mL	26.92	40.92	40.92
	pH	~5	~5	~5
	凝胶化时间, min	7-10	4-6	4-6
	(Mn/Si) 摩尔比, mol %	16.8	12.00	8.00

[0412] 方法1:二氧化硅介导的共价偶合(SiO₄-MCC)方法

[0413] 在第一步骤中,二氧化硅凝胶表面上的硅醇基团在缩合反应中与甲苯溶剂中的硅醇盐反应。该反应之后是硅醇盐的残留烷氧基与限定量的水的水解以形成硅醇基团。然后,形成的硅醇基团与氨基烷基硅烷化合物、与一种或多种四价金属醇盐、或与氨基烷基硅烷和一种或多种四价金属醇盐的混合物在进一步缩合反应中反应。在洗涤和在受控的温度下干燥之后,然后获得最终的吸附剂材料产物。

[0414] 实施例1:使用方法1的合成

[0415] 作为上述SiO₄-MCC方法的实施例,按如下进行正硅酸四乙酯(TEOS)介导的共价偶合(TEOS-MCC):上述合成的10g二氧化硅凝胶粉末($S=703\text{m}^2/\text{g}$, $C=2.82\text{mmol OH/g}$)悬浮在配备有用干燥器-通气孔塞封住的回流冷凝器的玻璃反应器的75mL甲苯中。在处理/回流期间将反应保持在干燥氮气气氛下,并且添加所需量的TEOS(28.0mmol)。然后在干燥氮气气氛下,在回流下在70℃下搅拌反应混合物若干小时(最少48小时)。在接下来的步骤中,添加所需量的于乙醇中溶解的水(84.0mmol水在5mL干燥乙醇中)同时搅拌,并且然后将混合物再搅拌10小时。然后添加所需量的氨基烷基硅烷化合物(42mmol[3-(二乙基氨基)丙基]三甲氧基硅烷/(C₂H₅)₂N(CH₂)₃Si(OCH₃)₃,溶于20mL甲苯中),随后添加的是所需量的四价金属醇盐(溶于20mL甲苯中的42mmol乙醇钛/Ti(O₂C₂H₅)₄)或其溶于40mL甲苯中的混合物。在添加期间以及其后48小时,将混合物在回流下搅拌。然后,过滤该反应混合物的固体粉末,并且首先用甲苯,然后用乙醇及随后用水洗涤。在75℃下干燥固体粉末24小时之后获得最终吸附剂材料产物。通过这种方法合成的[3-(二乙基氨基)丙基]羟基硅烷/钛-羟基官能化二氧化硅吸附剂含有99.4mg Ti/g吸附剂材料和28.5mg Ni/g吸附剂材料。

[0416] 方法2:使用氨基烷基硅烷介体的自介导-共价偶合(S-MCC)

[0417] 在第一步骤中,二氧化硅凝胶表面上的硅醇基团在缩合反应中与甲苯溶剂中的氨基烷基硅烷化合物反应。该反应之后是氨基硅烷化合物的残留烷氧基与限定量的水的水解以形成硅醇基团。然后,形成的硅醇基团与氨基烷基硅烷化合物、一种或多种四价金属醇盐、或氨基烷基硅烷和一种或多种四价金属醇盐的混合物在进一步缩合反应中反应。在洗涤和在受控的温度下干燥之后,然后获得最终的吸附剂材料产物。

[0418] 实施例2:使用方法2的合成

[0419] 作为上述S-MCC方法的实施例,上述合成的10g二氧化硅凝胶粉末($S=703\text{m}^2/\text{g}$, $C=2.82\text{mmol OH/g}$)悬浮在配备有用干燥器-通气孔塞封住的回流冷凝器的玻璃反应器的75mL甲苯中。在处理/回流期间反应保持在干燥氮气气氛下,并且添加所需量的氨基烷基硅烷(28.0mmol[3-(二乙基氨基)丙基]三甲氧基硅烷/(C₂H₅)₂N(CH₂)₃Si(OCH₃)₃,溶于20mL甲苯中)化合物或28.0mmol的氨基烷基硅烷和金属醇盐化合物溶于甲苯或醇中的混合物。然后在干燥氮气气氛下,在回流下在70℃下搅拌反应混合物若干小时(最少48小时)。在接下来的步骤中,添加所需量的于乙醇中溶解的水(56.0mmol水在5mL干燥乙醇中)同时搅拌,并且然后将混合物再搅拌10小时。在干燥氮气气氛下,然后添加所需量的氨基烷基硅烷化合物(56mmol[3-(二乙基氨基)丙基]三甲氧基硅烷/(C₂H₅)₂N(CH₂)₃Si(OCH₃)₃,溶于30mL甲苯中)。在添加期间以及其后48小时,将混合物在回流下搅拌。然后,过滤该反应混合物的固体粉末,并且首先用甲苯,然后用乙醇及随后用水洗涤。在75℃下干燥固体粉末24小时之后获得最终吸附剂材料产物。通过这种方法合成的[3-(二乙基氨基)丙基]羟基硅烷-官能化二

氧化硅吸附剂材料含有46.5mg N/g吸附剂材料。

[0420] 方法3:使用金属氧化物介体的自介导共价偶合 (S-MCC)

[0421] 在第一步骤中,二氧化硅凝胶表面上的硅醇基团在缩合反应中与甲苯溶剂中的四价金属醇盐化合物反应。该反应之后是用限定量的水水解金属醇盐化合物的残留烷氧基以形成羟基。然后,形成的金属羟基与氨基烷基硅烷化合物、一种或多种四价金属醇盐、或氨基烷基硅烷和一种或多种四价金属醇盐的混合物在进一步缩合反应中反应。在洗涤和在受控的温度下干燥之后,然后获得最终的吸附剂材料产物。

[0422] 实施例3:使用方法3的合成

[0423] 作为上述金属氧化物介导的共价偶合方法的实施例,将上述合成的10g二氧化硅凝胶粉末 ($S=703\text{m}^2/\text{g}$, $C=2.82\text{mmol OH/g}$) 悬浮在配备有用干燥器-通气孔塞封住的回流冷凝器的玻璃反应器的75mL甲苯(对于 ZrOH 涂布,为醇)中。在处理/回流期间反应保持在干燥氮气气氛下。然后添加所需量的四价金属醇盐(溶于20mL甲苯中的28mmol乙醇钛/ $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$;或溶于20mL异丙醇中的28mmol四氯化锆/ $\text{Zr}(\text{Cl})_4$ 或乙醇锆/ $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)。然后在干燥氮气气氛下,在回流下在70°C下搅拌反应混合物若干小时(最少48小时)。在接下来的步骤中,添加所需量的于乙醇中溶解的水(84.0mmol水在5mL干燥乙醇中)同时搅拌,并且然后将混合物再搅拌10小时。然后在干燥氮气气氛下添加所需量的(溶于40mL甲苯中的84mmol乙醇钛/ $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 或溶于40mL异丙醇中的84mmol四氯化锆/ $\text{Zr}(\text{Cl})_4$ 或乙醇锆/ $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)。在添加期间以及其后48小时,将混合物在回流下搅拌。然后,过滤该反应混合物的固体粉末,并且首先用甲苯,然后用乙醇及随后用水洗涤。在75°C下干燥固体粉末24小时之后获得最终吸附剂材料产物。四价金属羟基硅烷-官能化二氧化硅吸附剂材料产物含有386.2mg Zr/g 吸附剂材料。

[0424] 方法概述

[0425] 根据上述合成方法1至3的介体和官能团的可能的组合示于表2。

[0426] 表2:根据上述合成方法1至3的介体和官能团的可能的组合

合成方法	由何介导	连接的 EO_4	指定为	组合**	偶合选择*
[0427]	2	硅烷	硅烷*-硅烷	1	A
		SiO_4	未研究	2	-
		TiO_4	硅烷*- TiO	3	B
		ZrO_4	硅烷*- ZrO	4	B
	1	SiO_4^*	SiO_4	5	-
		硅烷	SiO_4^* -硅烷	6	D
		TiO_4	SiO_4^* - TiO	7a	F
		TiO_4 ; 硅烷	$\text{SiO}_4^*(\text{硅烷})$ - TiO	7b	E
		ZrO_4	的 ZrO_4	8a	F
		ZrO_4 ; 硅烷	$\text{SiO}_4^*(\text{硅烷})$ - ZrO	8b	E
	3	TiO_4^*	TiO_4	9a	C
		TiO_4 ; 硅烷	$\text{TiO}_4^*(\text{硅烷})$ - TiO	9b	M
		硅烷	TiO_4^* -硅烷	10a	G
		硅烷; TiO_4	$\text{TiO}_4^*(\text{TiO}_4)$ -硅烷	10b	H
		SiO_4	未研究	11	-

[0428]	3	ZrO ₄	TiO ₄ *-ZrO	12a	C
		ZrO ₄ ; 硅烷	TiO ₄ *(硅烷)-ZrO	12b	M
		ZrO ₄	ZrO ₄ *-ZrO	13a	C
		ZrO ₄ ; 硅烷	ZrO ₄ *(硅烷)-ZrO	13b	M
		硅烷	ZrO ₄ *-硅烷	14a	G
		硅烷; ZrO ₄	ZrO ₄ *(ZrO ₄)-硅烷	14b	H
		SiO ₄	未研究	15	-
		TiO ₄	ZrO ₄ *-TiO	16a	C
		TiO ₄ ; 硅烷	ZrO ₄ *(硅烷)-TiO	16b	M

*这些偶合选择示于图7中。

**这些组合代号在表5和表6中被引用。

[0429] 计算

[0430] 因为本发明涉及偶合某些官能团到多孔二氧化硅基片的表面,所以使用优化二氧化硅表面上OH基团的密度,反过来以优化二氧化硅表面上官能团的密度。进行这种优化可导致吸附剂材料具有增强的能力以实现提纯和浓缩。

[0431] 为评估金属烷氧基和氨基烷基硅醇基团的几何兼容性,已假设这些基团存在于四面体单元(EO₄)中。此外,以下计算是基于能够被容纳在二氧化硅表面的限定区域中的共价键合的四面体单元(EO₄)最大数量的计算。用于建模四价金属烷氧基和氨基烷基硅醇基团的四面体单元示于图4。

[0432] 用于进一步计算的离子半径示于表3。

[0433] 表3:用于几何兼容性计算的离子半径

	离子	C ⁴⁺	Si ⁴⁺	Ti ⁴⁺	Zr ⁴⁺	O ²⁻	OH ⁻	H ₂ O	Cl ⁻	TCO ₄ ⁻ REO ₄ ⁻	MoO ₄ ²⁻	WO ₄ ²⁻
	半径, Å	0.16	0.41	0.61	0.72	1.32	1.37	1.50	1.81	3.2	3.23	3.24

[0435] 表3所示的参数与图4中的几何计算以及计算的d、h和k参数组合。对于四面体单元(EO₄)的不同中心元素(E)的结果在表4中给出。

[0436] 表4:对于四面体单元(EO₄)的不同中心元素(E)计算的几何参数d、h和k

	元素, E	Si	Ti	Zr
	参数	$d_{SiO} = r_O + r_{Si} = 1.73 \text{ \AA}$ $h_{SiO} = 2.4470 \text{ \AA}$ $k_{SiO} = 2.8256 \text{ \AA}$	$d_{TiO} = r_O + r_{Ti} = 1.93 \text{ \AA}$ $h_{TiO} = 2.7299 \text{ \AA}$ $k_{TiO} = 3.1522 \text{ \AA}$	$d_{ZrO} = r_O + r_{Zr} = 2.04 \text{ \AA}$ $h_{ZrO} = 2.8855 \text{ \AA}$ $k_{ZrO} = 3.3319 \text{ \AA}$

[0438] 由于二氧化硅凝胶被用作官能团在其表面上共价偶合的惰性基片,所以描述了二氧化硅基片的实验测量的特性用于进一步计算:

[0439] S (m²/g) 为二氧化硅的表面积;

[0440] s (Å²/OH-基团) 为每二氧化硅表面的硅醇基团的表面积;以及

[0441] C (mmol/g) 为二氧化硅的离子交换能力(即,每克二氧化硅硅醇基团的量)。

[0442] 假设硅醇基团在二氧化硅表面上占据正方形区域s,使用方程9和方程10计算该正方形的边D和对角线L:

$$[0443] \quad s = \frac{S \times 10^{20}}{C \times 10^{-3} \times 6.023 \times 10^{23}} = \frac{S}{6.023 \times C} \quad \dots \text{方程 9}$$

$$[0444] \quad D = \sqrt{\frac{S}{6.023 \times C}} ; \quad L = \sqrt{\frac{2 \times S}{6.023 \times C}} \quad \dots \text{方程 10}$$

[0445] 用于共价偶合官能团到二氧化硅表面上的金属烷氧基和硅醇基团的几何兼容性的评估是基于沿其对角线L设置在该正方形中的共价键合的四面体单元(E0₄)的最大数量的计算,如构型1(图5)和构型2(图6)所示。

[0446] 构型1的几何评估的数据在表5中给出。偶合选择A、B、C、D、E、F、G、H和M示于图7。这些偶合选择是指根据以下方法制备且对应于以下组合(另外参见表2)的多孔二氧化硅吸附剂材料:

[0447] A-方法2,组合1;B-方法2,组合3或4;C-方法3,组合9、12、13或16;D-方法1,组合6;E-方法1,组合7或8(SiO₄(氨基烷基硅烷)+MO₄);F-方法1,组合7或8;G-方法3,组合10或14;H-方法3,组合10或14(MO₄(MO₄)+氨基烷基硅烷);M-方法3,组合9、12、13或16(MO₄(氨基烷基硅烷)+MO₄)。

[0448] 表5:构型1(图5)的几何评估。

组合 (参见表 2)			表中 数据	偶合 选择 *	用于构型 1 的方程
1	7	A			
6	7	D			$n_{SiO_2\text{-硅烷}}(l) = \frac{L - r_o}{h_{SiO}} = \frac{\sqrt{\frac{2 \times S}{6.023 \times C}} - r_o}{\sqrt{2 \times d_{SiO}^2 \times (1 - \cos 109.5^\circ) \times 0.75}}$ $n_{\text{硅烷}^*-\text{硅烷}} = n_{SiO_2\text{-硅烷}}$
3	8	B			
4	8	B			
7a	9	F			$n_{SiO_2\text{-TiO}}(l) = \frac{L - (h_{SiO} + r_o)}{h_{TiO}} = \frac{\sqrt{\frac{2 \times S}{6.023 \times C}} - (h_{SiO} + r_o)}{\sqrt{2 \times d_{TiO}^2 \times (1 - \cos 109.5^\circ) \times 0.75}}$
7b	8	E			
8a	9	F			$n_{SiO_2\text{-ZrO}}(l) = \frac{L - (h_{SiO} + r_o)}{h_{ZrO}} = \frac{\sqrt{\frac{2 \times S}{6.023 \times C}} - (h_{SiO} + r_o)}{\sqrt{2 \times d_{ZrO}^2 \times (1 - \cos 109.5^\circ) \times 0.75}}$
8b	8	E			$n_{\text{硅烷}^*-\text{TiO}} = n_{SiO_2\text{-TiO}} ; \quad n_{\text{硅烷}^*-\text{ZrO}} = n_{SiO_2\text{-ZrO}}$
[0449]	9a	11	C		
	9b	10	M		
	12a	11	C		$n_{TiO_2\text{-SiO}}(l) = \frac{L - r_o}{h_{TiO}} = \frac{\sqrt{\frac{2 \times S}{6.023 \times C}} - r_o}{\sqrt{2 \times d_{TiO}^2 \times (1 - \cos 109.5^\circ) \times 0.75}}$
	12b	10	M		
	13a	11	C		$n_{TiO_2\text{-SiO}}(l) = 1 + \frac{L - (h_{TiO} + r_o)}{h_{TiO}} = 1 + \frac{\sqrt{\frac{2 \times S}{6.023 \times C}} - (h_{TiO} + r_o)}{\sqrt{2 \times d_{TiO}^2 \times (1 - \cos 109.5^\circ) \times 0.75}}$
	13b	10	M		
	16a	11	C		
	16b	10	M		$n_{ZrO_2\text{-SiO}}(l) = \frac{L - r_o}{h_{ZrO}} = \frac{\sqrt{\frac{2 \times S}{6.023 \times C}} - r_o}{\sqrt{2 \times d_{ZrO}^2 \times (1 - \cos 109.5^\circ) \times 0.75}}$
					$n_{TiO_2\text{-SiO}} \approx n_{ZrO_2\text{-SiO}} ; \quad n_{TiO_2\text{-TiO}} \approx n_{ZrO_2\text{-TiO}}$
	10a	12	G		
[0450]	10b	13	H		
	14a	12	G		$n_{TiO_2\text{-硅烷}}(l) = \frac{L - (h_{TiO} + r_o)}{h_{SiO}} = \frac{\sqrt{\frac{2 \times S}{6.023 \times C}} - (h_{TiO} + r_o)}{\sqrt{2 \times d_{SiO}^2 \times (1 - \cos 109.5^\circ) \times 0.75}}$
	14b	13	H		$n_{ZrO_2\text{-硅烷}}(l) = \frac{L - (h_{ZrO} + r_o)}{h_{SiO}} = \frac{\sqrt{\frac{2 \times S}{6.023 \times C}} - (h_{ZrO} + r_o)}{\sqrt{2 \times d_{SiO}^2 \times (1 - \cos 109.5^\circ) \times 0.75}}$
					*这些偶合选择示于图 7 中。

[0450] 对构型2的几何评估的数据在表6中给出。

[0451] 表6:构型2(图6)的几何评估。

用于构型 2 的方程			
组合 (参见表 2)	表中 数据	偶合 选择 *	
[0452]	1	7	A
	6	7	D
	3	8	B
	4	8	B
	7a	9	F
	7b	8	E
	8a	9	F
	8b	8	E
	9a	11	C
	9b	10	M
	12a	11	C
	12b	10	M
	13a	11	C
	13b	10	M
	16a	11	C
	16b	10	M
	10a	12	G
	10b	13	H
	14a	12	G
	14b	13	H

*这些偶合选择示于图 7 中。

[0453] 对于每种不同多孔二氧化硅吸附剂材料组合(即,如表2所述的组合1、3-4、6-10、12-14和16),使用表5和表6所示的方程的几何评估的结果在以下表7至表13中给出。

[0454] 表7:评估二氧化硅(SiO₄)-和硅烷-介导的借助氨基烷基硅烷化合物的共价偶合。另外参见图7偶合选择A和D。

二氧化硅表面上的硅醇基团的可变密度								
S(m ² /g)	C(mmol/g)	s(Å ² /OH)	D(Å)	L(Å)	n _{1,SiO}	n _{2,SiO}	n _{SiO}	C _{SiO} (mmol/g)
500	0.66	125.02	11.18	15.81	5.92	5.13	5	3.32
500	1.50	55.34	7.44	10.52	3.76	3.26	3	4.50
500	2.00	41.51	6.44	9.11	3.18	2.76	3	6.00
500	2.50	33.21	5.76	8.15	2.79	2.42	2	5.00
500	3.20	25.94	5.09	7.20	2.40	2.08	2	6.40
二氧化硅表面上的硅烷醇基团的恒定密度								
S(m ² /g)	C(mmol/g)	s(Å ² /OH)	D(Å)	L(Å)	n _{1,SiO}	n _{2,SiO}	n _{SiO}	C _{SiO} (mmol/g)
300	1.2	41.51	6.44	9.11	3.18	2.76	3	3.60
375	1.5	41.51	6.44	9.11	3.18	2.76	3	4.50
500	2	41.51	6.44	9.11	3.18	2.76	3	6.00
625	2.5	41.51	6.44	9.11	3.18	2.76	3	7.50
800	3.2	41.51	6.44	9.11	3.18	2.76	3	9.60

• n_{SiO} 为在构型 1 的 n_{1,SiO} 与构型 2 的 n_{2,SiO} 之间平衡之后, 容纳的四面体 SiO₄ 单元的最大数量。
 • C_{SiO} 为 SiO₄ 单元的最大装载能力和/或硅烷化合物的烷基氨基的最大装载能力。
 该量计算为 C_{SiO} = n_{SiO} × C。

[0456] 表8:评估二氧化硅(SiO₄)-和硅烷-介导的借助四价金属氧化物(MO₄)和氨基烷基硅烷化合物的共价连接的共价偶合。另外参见图7偶合选择E和B。

二氧化硅表面上的硅醇基团的可变密度										
S(m ² /g)	C(mmol/g)	s(Å ² /OH)	n _{硅烷}	n _{1,TiO}	n _{2,TiO}	n _{1,ZrO}	n _{2,ZrO}	n̄ _{MO}	C _{MO} (mmol/g)	C _{M-OH} (mmol/g)
500	0.66	125.02	1	4.41	3.70	4.17	3.50	3	1.98	4.62
500	1.50	55.34	1	2.47	2.02	2.34	1.91	2	3.00	7.50
500	2.00	41.51	1	1.95	1.57	1.85	1.49	1	2.00	6.00
500	2.50	33.21	1	1.60	1.27	1.51	1.20	1	2.50	7.50
500	3.20	25.94	1	1.25	0.96	1.19	0.91	1	3.20	9.60
二氧化硅表面上的硅烷醇基团的恒定密度										
S(m ² /g)	C(mmol/g)	s(Å ² /OH)	n _{硅烷}	n _{1,TiO}	n _{2,TiO}	n _{1,ZrO}	n _{2,ZrO}	n̄ _{MO}	C _{MO} (mmol/g)	C _{M-OH} (mmol/g)
300	1.2	41.51	1	1.95	1.57	1.85	1.49	1	1.20	3.60
375	1.5	41.51	1	1.95	1.57	1.85	1.49	1	1.50	4.50
500	2	41.51	1	1.95	1.57	1.85	1.49	1	2.00	6.00
625	2.5	41.51	1	1.95	1.57	1.85	1.49	1	2.50	7.50
800	3.2	41.51	1	1.95	1.57	1.85	1.49	1	3.20	9.60

• n_{MO} 为在构型 1 的 n_{1,MO} 与构型 2 的 n_{2,MO} 之间平衡之后, 容纳的四面体 MO₄ 单元的最大数量。

[0458]	的最大数量。									
	• C _{MO} 为 MO ₄ 单元的最大装载能力。该量计算为 C _{MO} = n _{MO} × C。 • C _{M-OH} 为可用于 MoO ₄ ²⁻ 或 WO ₄ ²⁻ 离子的共价吸附的羟基的最大装载能力。该量计算为 $C_{M-OH} = [(n_{MO} \times 2) + 1] \times C$ • M 为四价金属 Ti 或 Zr 中的任一个。									
[0459]	表9:评估二氧化硅(SiO ₄)-介导的借助四价金属氧化物(MO ₄)的共价连接的共价偶合。									

合。另外参见图7偶合选择F。

二氧化硅表面上的硅醇基团的可变密度										
S(m ² /g)	C(mmol/g)	s(Å ² /OH)	n _{1,TiO}	n _{2,TiO}	n _{1,ZrO}	n _{2,ZrO}	\tilde{n}_{MO}	C _{MO} (mmol/g)	C _{M-OH} (mmol/g)	
500	0.66	125.02	4.41	3.70	4.17	3.50	3	2.64	6.60	
500	1.50	55.34	2.47	2.02	2.34	1.91	2	4.50	12.00	
500	2.00	41.51	1.95	1.57	1.85	1.49	1	4.00	12.00	
500	2.50	33.21	1.60	1.27	1.51	1.20	1	5.00	15.00	
500	3.20	25.94	1.25	0.96	1.19	0.91	1	6.40	19.20!	
二氧化硅表面上的硅烷醇基团的恒定密度										
S(m ² /g)	C(mmol/g)	s(Å ² /OH)	n _{1,TiO}	n _{2,TiO}	n _{1,ZrO}	n _{2,ZrO}	\tilde{n}_{MO}	C _{MO} (mmol/g)	C _{M-OH} (mmol/g)	
[0460]	300	1.2	41.51	1.95	1.57	1.85	1.49	1	2.40	7.20
	375	1.5	41.51	1.95	1.57	1.85	1.49	1	3.00	9.00
	500	2	41.51	1.95	1.57	1.85	1.49	1	4.00	12.00
	625	2.5	41.51	1.95	1.57	1.85	1.49	1	5.00	15.00
	800	3.2	41.51	1.95	1.57	1.85	1.49	1	6.40	19.20
	<ul style="list-style-type: none"> • n_{MO} 为构型 1 的 $n_{1,ZrO}$ 和 $n_{1,TiO}$ 值与构型 2 的 $n_{2,ZrO}$ 和 $n_{2,TiO}$ 值之间平衡之后，容纳的四面体 MO_4 单元的最大数量。 • C_{MO} 为 MO_4 单元的最大装载能力。该量计算为 $C_{MO} = (n_{MO} + 1) \times C$。 • C_{OH} 为可用于 MoO_4^{2-} 或 WO_4^{2-} 离子的共价吸附的羟基的最大装载能力。该量计算为 $C_{M-OH} = [(n_{MO} + 1) \times 2 + 2] \times C$。 • M 为四价金属 Ti 或 Zr 中的任一个。 									

[0461] 表10:评估四价金属氧化物 (MO_4) - 介导的借助四价金属氧化物 (MO_4) 和氨基烷基硅烷化合物的共价连接的共价偶合。另外参见图7偶合选择M。

二氧化硅表面上的硅醇基团的可变密度									
S(m ² /g)	C(mm ol/g)	s(Å ² /OH)	n _{1,TiO}	n _{2,TiO}	n _{1,ZrO}	n _{2,ZrO}	\tilde{n}_{MO}	C _{MO} (mmol/g)	C _{M-OH} (mmol/g)
500	0.66	125.02	5.31	4.59	5.02	4.35	4	2.64	5.28
500	1.50	55.34	3.37	2.92	3.19	2.76	3	4.50	9.00
500	2.00	41.51	2.85	2.47	2.70	2.34	2	4.00	8.00
500	2.50	33.21	2.50	2.16	2.37	2.05	2	5.00	10.00
500	3.20	25.94	2.15	1.86	2.04	1.76	1	3.20	6.40
二氧化硅表面上的硅烷醇基团的恒定密度									
S(m ² /g)	C(mm ol/g)	s(Å ² /OH)	n _{1,TiO}	n _{2,TiO}	n _{1,ZrO}	n _{2,ZrO}	\tilde{n}_{MO}	C _{MO} (mmol/g)	C _{M-OH} (mmol/g)
300	1.2	41.51	2.85	2.47	2.70	2.34	2	2.40	4.80
375	1.5	41.51	2.85	2.47	2.70	2.34	2	3.00	6.00
500	2	41.51	2.85	2.47	2.70	2.34	2	4.00	8.00
625	2.5	41.51	2.85	2.47	2.70	2.34	2	5.50	10.00
800	3.2	41.51	2.85	2.47	2.70	2.34	2	6.40	12.80
<ul style="list-style-type: none"> n_{MO} 为构型 1 的 n_{1,ZrO} 和 n_{1,TiO} 值与构型 2 的 n_{2,ZrO} 和 n_{2,TiO} 值之间平衡之后, 容纳的四面体 MO₄ 单元的最大数量。 C_{MO} 为 MO₄ 单元的最大装载能力。该量计算为 C_{MO} = n_{MO} × C。 C_{OH} 为可用于 MoO₄²⁻ 或 WO₄²⁻ 离子的共价吸附的羟基的最大装载能力。该量计算为 C_{M-OH} = [(n_{MO}-1) × 2 + 2] × C. M 为四价金属 Ti 或 Zr 中的任一个。 									

[0462]

[0463] 表11:评估四价金属氧化物 (MO₄) -介导的借助更多四价金属氧化物 (MO₄) 的共价连接的共价偶合。另外参见图7偶合选择C。

二氧化硅表面上的硅醇基团的可变密度									
S(m ² /g)	C(mmo l/g)	s(Å ² /OH)	n _{1,TiO}	n _{2,TiO}	n _{1,ZrO}	n _{2,ZrO}	\tilde{n}_{MO}	C _{MO} (mmol/g)	C _{M-OH} (mmol/g)
500	0.66	125.02	5.31	4.59	5.02	4.35	4	3.30	7.26
500	1.50	55.34	3.37	2.92	3.19	2.76	3	6.00	13.50
500	2.00	41.51	2.85	2.47	2.70	2.34	2	6.00	14.00

[0464]

[0465]		1								
	500	2.50	33.2 1	2.50	2.16	2.37	2.05	2	7.50	17.50
	500	3.20	25.9 4	2.15	1.86	2.04	1.76	1	6.40	16.00
	二氧化硅表面上的硅烷醇基团的恒定密度									
	$S(m^2/g)$	$C(mmol/l/g)$	$s(\text{\AA}^2/\text{OH})$	$n_{1,\text{TiO}}$	$n_{2,\text{TiO}}$	$n_{1,\text{ZrO}}$	$n_{2,\text{ZrO}}$	\tilde{n}_{MO}	C_{MO} (mmol/g)	$C_{\text{M-OH}}$ (mmol/g)
	300	1.2	41.5 1	2.85	2.47	2.70	2.34	2	3.60	8.40
	375	1.5	41.5 1	2.85	2.47	2.70	2.34	2	4.50	10.50
	500	2	41.5 1	2.85	2.47	2.70	2.34	2	6.00	14.00
	625	2.5	41.5 1	2.85	2.47	2.70	2.34	2	7.50	17.50
	800	3.2	41.5 1	2.85	2.47	2.70	2.34	2	9.60	22.40
<ul style="list-style-type: none"> n_{MO} 为构型 1 的 $n_{1,\text{ZrO}}$ 和 $n_{1,\text{TiO}}$ 值与构型 2 的 $n_{2,\text{ZrO}}$ 和 $n_{2,\text{TiO}}$ 值之间平衡之后, 容纳的四面体 MO_4 单元的最大数量。 C_{MO} 为 MO_4 单元的最大装载能力。该量计算为 $C_{\text{MO}} = (n_{\text{MO}}+1) \times C$。 C_{OH} 为可用于 MoO_4^{2-} 或 WO_4^{2-} 离子的共价吸附的羟基的最大装载能力。该量计算为 $C_{\text{M-OH}} = [(n_{\text{MO}}-1) \times 2 + 5] \times C$。 M 为四价金属 Ti 或 Zr 中的任一个。 										

[0466] 表12:评估四价金属氧化物(MO_4)-介导的借助氨基烷基硅烷化合物的共价连接的共价偶合的评估。另外参见图7偶合选择G。

[0467]	二氧化硅表面上的硅醇基团的可变密度										
	$S(m^2/g)$	$C(mmol/l/g)$	$s(\text{\AA}^2/\text{OH})$	$n_{1,\text{SiO}}$ (TiO)	$n_{2,\text{SiO}}$ (TiO)	$n_{1,\text{SiO}}$ (ZrO)	$n_{2,\text{SiO}}$ (ZrO)	$n_{\text{硅烷}}$	$C_{\text{硅烷}}$ (mmol/g)	C_{MO} (mmol/g)	$C_{\text{M-OH}}$ (mmol/g)
	500	0.66	125. 02	4.80	4.01	4.74	3.94	4	3.30	0.66	0.66
	500	1.50	55.3 4	2.64	2.14	2.58	2.07	2	4.50	1.50	1.50
	500	2.00	41.5 1	2.06	1.64	2.00	1.57	1	4.00	2.00	2.00
	500	2.50	33.2 1	1.67	1.30	1.61	1.23	1	5.00	2.50	2.50
	500	3.20	25.9 4	1.28	0.96	1.22	0.90	1	6.40	3.20	3.20
	二氧化硅表面上的硅烷醇基团的恒定密度										
	$S(m^2/g)$	$C(mmol/l/g)$	$s(\text{\AA}^2/\text{OH})$	$n_{1,\text{SiO}}$ (TiO)	$n_{2,\text{SiO}}$ (TiO)	$n_{1,\text{SiO}}$ (ZrO)	$n_{2,\text{SiO}}$ (ZrO)	n_{SiO}	$C_{\text{硅烷}}$ (mmol/g)	C_{MO} (mmol/g)	$C_{\text{M-OH}}$ (mmol/g)

[0468]	300	1.2	41.5 1	2.06	1.64	2.00	1.57	1	2.40	1.20	1.20
	375	1.5	41.5 1	2.06	1.64	2.00	1.57	1	3.00	1.50	1.50
	500	2	41.5 1	2.06	1.64	2.00	1.57	1	4.00	2.00	2.00
	625	2.5	41.5 1	2.06	1.64	2.00	1.57	1	5.00	2.50	2.50
	800	3.2	41.5 1	2.06	1.64	2.00	1.57	1	6.40	3.20	3.20
	<ul style="list-style-type: none"> n_{SiO} 为构型 1 的 $n_{1,SiO(TiO)}$ 和 $n_{1,SiO(ZrO)}$ 值与构型 2 的 $n_{2,SiO(TiO)}$ 和 $n_{2,SiO(ZrO)}$ 值之间平衡之后, 容纳的四面体 SiO_4 单元的最大数量。 C_{MO} 为 MO_4 单元的最大装载能力。该量计算为 $C_{MO} = n_{MO} \times C$。 C_{OH} 为可用于 MoO_4^{2-} 或 WO_4^{2-} 离子的共价吸附的羟基的最大装载能力。该量计算为 $C_{M-OH} = n_{MO} \times C$。 $C_{硅烷} = (n_{SiO} + 1) \times C$。 M 为四价金属 Ti 或 Zr 中的任一个。 										

[0469] 表13:评估四价金属氧化物(MO_4)介导的借助氨基烷基硅烷化合物和 MO_4 基团的共价连接的共价偶合。另外参见图7偶合选择H。

二氧化硅表面上的硅醇基团的可变密度											
S(m^2/g)	C($mmol/g$)	s($\text{\AA}^2/OH$)	$n_{1,SiO}(TiO)$	$n_{2,SiO}(TiO)$	$n_{1,SiO}(ZrO)$	$n_{2,SiO}(ZrO)$	$n_{硅烷}$	$C_{硅烷}(mmol/g)$	$C_{MO}(mmol/g)$	$C_{M-OH}(mmol/g)$	
500	0.66	125.02	4.80	4.01	4.74	3.94	4	2.64	0.66	0.66	
500	1.50	55.34	2.64	2.14	2.58	2.07	2	3.00	1.50	1.50	
500	2.00	41.51	2.06	1.64	2.00	1.57	1	2.00	2.00	2.00	
500	2.50	33.21	1.67	1.30	1.61	1.23	1	2.50	2.50	2.50	
500	3.20	25.94	1.28	0.96	1.22	0.90	1	3.2	3.20	3.20	
二氧化硅表面上的硅烷醇基团的恒定密度											
S(m^2/g)	C($mmol/g$)	s($\text{\AA}^2/OH$)	$n_{1,SiO}(TiO)$	$n_{2,SiO}(TiO)$	$n_{1,SiO}(ZrO)$	$n_{2,SiO}(ZrO)$	n_{SiO}	$C_{硅烷}(mmol/g)$	$C_{MO}(mmol/g)$	$C_{M-OH}(mmol/g)$	
300	1.2	41.51	2.06	1.64	2.00	1.57	1	1.2	2.40	4.80	
375	1.5	41.51	2.06	1.64	2.00	1.57	1	1.5	3.00	6.00	
500	2	41.51	2.06	1.64	2.00	1.57	1	2	4.00	8.00	
625	2.5	41.51	2.06	1.64	2.00	1.57	1	2.5	5.00	10.00	
800	3.2	41.51	2.06	1.64	2.00	1.57	1	3.2	6.40	12.80	
<ul style="list-style-type: none"> n_{SiO} 为构型 1 的 $n_{1,SiO(TiO)}$ 和 $n_{1,SiO(ZrO)}$ 值与构型 2 的 $n_{2,SiO(TiO)}$ 和 $n_{2,SiO(ZrO)}$ 值之间平衡之后, 容纳的四面体 SiO_4 单元的最大数量。 											

[0471]

衡之后,容纳的四面体 SiO_4 单元的最大数量。

- C_{MO} 为 MO_4 单元的最大装载能力。该量计算为 $C_{\text{MO}} = n_{\text{MO}} \times C$ 。
- C_{OH} 为可用于 MoO_4^{2-} 或 WO_4^{2-} 离子的共价吸附的羟基的最大装载能力。该量计算为 $C_{\text{M-OH}} = (n_{\text{MO}} \times 2 \times C)$ 。 $C_{\text{硅烷}} = n_{\text{硅烷}} \times C$ 。
- M 为四价金属 Ti 或 Zr 中的任一个。

[0472] 基于表7至表13所示的结果,从 $s = 55.34 \text{ (\AA}^2/\text{OH)}$ 至 $s = 33.21 \text{ (\AA}^2/\text{OH)}$ 的硅醇基团的密度的值适用于官能团与二氧化硅的有效共价涂布。优选的值 $41.51 \text{ (\AA}^2/\text{OH)}$ 用于吸附剂的合成。如表7至表13所示,二氧化硅的表面积S(当在恒定密度下研究时),对合成的吸附剂的吸附能力或官能团装载具有强烈的影响。表面积为600至1000 m^2/g ,离子交换能力 $C > 2 \text{ mmol/g}$ 且硅醇密度 $s > 41.51 \text{ (\AA}^2/\text{OH)}$ 的二氧化硅吸附剂,对于氨基烷基硅烷和四价金属氢氧化物共价偶合到二氧化硅表面为优化的参数。

[0473] 使用具有恒定硅醇密度($41.51 \text{ \AA}^2/\text{OH}$)和可变表面积S的二氧化硅基片合成的吸附剂列于表7至表10的底部部分。如所示,使用大比表面积二氧化硅基片与适当选择的基于介体的共价偶合方法的组合产生高性能的吸附剂材料。

[0474] 分离、浓缩和提纯性能

[0475] 以下实施例描述了上述合成的吸附剂材料在分离、浓缩和提纯包含具有式 $[\text{Z}^1\text{O}_4]^{2-}$ 的阴离子污染物物质和至少一种具有式 $[\text{Z}^2\text{O}_4]^-$ 的目标物质的混合物中的实验性能,其中 $\text{Z}^1 = \text{Mo}$ 或 W 且 $\text{Z}^2 = \text{Tc}$ 或 Re 。图8(a) 和图8(b) 示出本发明的吸附剂材料的分离和提纯功能,其中阴离子污染物物质不可逆地结合到吸附剂材料表面(即,图8(a) 和图8(b) 中的R1)并且目标物质(图8(a) 和图8(b) 中的 R2O_4^-) 通过吸附剂而无相互作用,被收集在洗脱剂中。图9示出本发明的吸附剂材料的分离、浓缩和提纯功能,其中阴离子污染物物质不可逆地结合到吸附剂材料表面(即,图9中的R1)并且目标物质(图9中的 R2O_4^-) 经由离子相互作用可逆地键合到带电的氨基烷基,在提供新的洗脱溶液以释放目标物质用于在洗脱剂中回收之前。

[0476] 实施例4:比较吸附能力

[0477] 与选择的非本发明材料PZC(聚合锆化合物)、纳米结晶氧化锆、硫酸化氧化铝/氧化铝硫酸化氧化锆和氧化铝的吸附剂能力相比,根据本发明选择的吸附剂材料的钼和钨吸附能力示于表14。表14中选择的多功能吸附剂为用 ZrO_4 官能化的二氧化硅。吸附剂材料的合成中使用的二氧化硅凝胶的硅醇基团密度为 $40.21 \text{ \AA}^2/\text{OH}$ 且比面积为 $308\text{--}958 \text{ m}^2/\text{g}$ 二氧化硅。使用的合成方法如对于方法3所述:使用乙醇锆作为介体的自介导共价偶合(S-MCC)。通过ICP-EOS分析的吸附剂的Zr金属含量为378.6至565mg Zr/g吸附剂材料。

[0478] 表14:与非本发明材料PZC、纳米结晶氧化锆、硫酸化氧化铝/氧化铝硫酸化氧化锆和氧化铝相比,使用比表面积为 $300\text{--}1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 的二氧化硅基片合成的本发明吸附剂材料的Mo和W-吸附/装载能力

吸附剂	吸附剂的 Mo-吸附能力, mg Mo/g 吸附剂	吸附剂柱的 Mo-装载能力, mg Mo/g 柱	吸附剂的 W-吸附能力, mg W/g 吸附剂	吸附剂柱的 W-装载能力, mg W/g 柱
[0479]	本发明的多功能吸附剂材料	456.1 - 692.0	313.2 - 445.6	874.0 - 1366.1
	PZC	290.0	224.8	500.0
	纳米结晶氧化锆	250.0	200.0	312.0
	硫酸化氧化铝/氧化铝硫酸化氧化锆	230	187	445
	氧化铝	10	9.9	20
				19.6

[0480] 基于表11中的数据计算的对Mo和W的吸附能力在图14中作为二氧化硅的比表面积和硅醇基团浓度的函数给出。对于相同吸附剂材料计算的阴离子交换能力在图15中作为二氧化硅的比表面积和硅醇基团浓度的函数给出。

[0481] 实施例5:吸附剂材料在发生器柱中的用途

[0482] 如在题为‘发生器’的节段中所述的吸附剂材料可如下文所述使用。

[0483] 首先,柱填充有吸附剂材料。典型的柱可含有约2g与约4g之间的吸附剂。在用⁹⁹Mo/¹⁸⁸W溶液装载之前,用约30mL水洗涤发生器柱。pH 5.0-6.0的原料⁹⁹Mo和¹⁸⁸W溶液可分别由低比活性⁹⁹Mo或¹⁸⁸W目标物在核反应堆或颗粒加速器设施中产生。在本实施例中,钼的浓度为约100-110mg Mo/mL并且比活性>1.5Ci/g Mo。本实施例中使用的四价金属氢氧化物官能化的二氧化硅吸附剂的Mo-吸附能力为约675mg Mo/g。包含[MoO₄]²⁻和/或[W₄]²⁻的溶液然后与柱接触。在本实施例中,施加到吸附剂柱的⁹⁹Mo溶液体积为约65mL。装载在吸附剂柱上的⁹⁹Mo活性为约3Ci。使用蠕动泵,在1-2mL/分钟的流速下,将原料⁹⁹Mo溶液装载到吸附剂柱上。装载之后,用30mL 0.9%盐水洗涤柱。

[0484] 如在题为‘提纯和/或浓缩方法’的节段中所述,⁹⁹Mo和/或¹⁸⁸W然后可分别衰变并产生[^{99m}TcO₄]⁻和/或[¹⁸⁸ReO₄]⁻离子,其可然后用约3与约5mL之间的盐水溶液从吸附剂柱洗脱。如果在发生器柱中使用多于4g的吸附剂材料,则用于洗脱的盐水的体积可按比例增大至大于5mL。所得盐水洗出液可含有^{99m}Tc/¹⁸⁸Re作为高锝酸根或高铼酸根离子,且钠作为平衡阳离子。

[0485] 用于分离和提纯目标物质^{99m}Tc或¹⁸⁸Re的合适的装置(发生器)示于图10和图11。^{99m}Tc/⁹⁹Mo和¹⁸⁸Re/¹⁸⁸W发生器可包括装载有约10g的四价金属氢氧化物官能化的吸附剂材料的发生器柱。发生器柱,其可由玻璃或热塑性材料(例如,聚醚醚酮(PEEK)、聚丙烯、聚乙烯、乙酸纤维素等)制成并且在其端部可包含熔结的烧结的石英或熔结的聚丙烯过滤盘,可填充有干燥吸附剂。熔结的过滤器盘可具有20μm空隙。端部可用丙烯塑料隔板与氯丁橡胶和硅橡胶垫圈闭合。柱然后可通过铝夹紧盖封住。发生器柱然后可被容纳在辐射防护屏蔽引线容器中,其可包括用于装管的出口和入口端口两者。包括洗脱剂容器的洗脱剂供应系统可然后耦接到发生器柱入口用于提供洗脱剂到吸附剂柱。

[0486] 洗脱剂通过柱的流速可控制在约1.0mL/分钟至5mL/分钟的范围内。由于钼酸根和

钨酸根离子在四价金属氢氧化物-官能化二氧化硅吸附剂上的不可逆结合,发生器柱中吸附剂对母体物质⁹⁹Mo或¹⁸⁸W的亲和性可高,并且因此可从吸附剂中洗脱可忽略不计量的母体物质。然而,由于发生器和提纯柱中吸附剂对^{99m}Tc或¹⁸⁸Re物质的亲和性可相对较低,这些物质可容易地洗脱,导致包含^{99m}Tc或¹⁸⁸Re而基本上不含污染物离子的溶液的洗出液。在本实施例中,洗出液的^{99m}Tc浓度为约1.0Ci ^{99m}Tc/mL。子体核素^{99m}Tc或¹⁸⁸Re的回收率大于95%。

[0487] 实施例6:吸附剂材料在提纯和/或浓缩柱中的用途

[0488] 如题为‘提纯“捕获无释放”’、‘提纯和浓缩“捕获和释放”(I)’或‘提纯和浓缩“捕获和释放”(II)’的节段中所述的吸附剂材料可另外或可选地如下文所述使用。

[0489] 实施例4中的发生器柱可与如下文所述的提纯和/或浓缩柱结合使用。组合的发生器/提纯柱系统可被称为‘集成发生器系统’。可选地,提纯和/或浓缩柱可与现有发生器柱或不包括任何本发明吸附剂材料的发生器柱组合使用。

[0490] 图11所示的提纯过程可为‘集成发生器系统’,其用于当用生理盐水洗脱时由^{99m}Tc/⁹⁹Mo和/或¹⁸⁸Re/¹⁸⁸W发生器产生的^{99m}Tc和/或¹⁸⁸Re洗出液的提纯。提纯柱可包含约1.0g的如题为‘提纯“捕获无释放”’的节段中所述的吸附剂材料。另外,该过程可包括用于将液体泵送通过发生器的蠕动泵以及提纯和/或浓缩柱。泵可单独安装或可与位于提纯模块中的泵共用。泵可位于发生器柱或提纯和/或浓缩柱的下游,以便使液体以抽吸的方式从泵通过所述柱。入口和出口阀可耦接到发生器柱。可提供控制器或计算机用于控制发生器的操作。其可,例如,能够操作阀和泵。在图11的过程中,当需要时,可适用于0.9%NaCl溶液洗脱^{99m}Tc或¹⁸⁸Re,并且阀可被打开且泵可被开启。这可使10mL体积的洗脱剂从洗脱剂供应系统经由提纯和/或浓缩柱流过发生器柱,以便在收集之前洗脱并提纯^{99m}Tc或¹⁸⁸Re。

[0491] 为避免对提纯和/或浓缩柱的任何变坏影响,所述变坏影响可由洗脱剂的辐射分解产物和/或污染物离子的穿透导致,可在进行每次洗脱之后净化提纯和/或浓缩柱。在本实施例中,通过首先用3mL的0.5M NaOH洗涤且然后用5mL水洗涤进行净化过程。净化流出物被收集在废料容器中。通过以这种方式再生柱,提纯柱的寿命增加。这种特征还代表使用如本文所述的吸附剂材料的提纯和/或浓缩柱超过目前可用的较短寿命的吸附剂柱的显著益处。

[0492] 提纯和/或浓缩柱可以可选地包含如题为‘提纯和浓缩“捕获和释放”(I)’的节段中所述的吸附剂材料。下文参考图12,描述使用这种柱的过程,并且该系统的性能示于图20(c)。

[0493] 集成发生器系统可包括发生器柱制备、装置配置和如实施例4所述的原料溶液的装载;然而,在本实施例中,在与提纯和/或浓缩柱按如下耦接之前,用30mL的0.5M乙酸/0.05% (w/v) NaCl溶液混合物或用50mL的<0.05% (w/v) NaCl溶液洗涤⁹⁹Mo-装载的发生器柱:10g的四价金属氢氧化物-官能化二氧化硅吸附剂装载在发生器柱中。发生器柱中的吸附剂装载满4-7Ci活性的母体物质⁹⁹Mo或¹⁸⁸W。0.5M乙酸/0.05% (w/v) NaCl溶液或<0.05% (w/v) NaCl溶液的混合物用作用于^{99m}Tc或¹⁸⁸Re的洗脱的洗脱剂。一旦装载在发生器柱中,⁹⁹Mo或¹⁸⁸W逐渐衰变以分别形成^{99m}Tc或¹⁸⁸Re。当需要子体核素的溶液时,阀被打开且并泵被开启。这使20-30mL的洗脱剂从洗脱剂循环系统流过发生器柱,任选地经由提纯和/或浓缩柱并返回至洗脱剂储存器。洗脱剂通过柱的流速控制在约1.0mL/分钟至5mL/分钟的范围内。

[0494] 提纯和/或浓缩柱可小于发生器柱,并且可另外或可选地填充有根据本发明的吸附剂材料。典型的提纯和/或浓缩柱可含有约0.1g与约0.3g之间的吸附剂材料。含有^{99m}Tc/¹⁸⁸Re作为高锝酸根或高铼酸根离子和从发生器柱洗脱的⁹⁹Mo/¹⁸⁸W污染物的^{99m}Tc/¹⁸⁸Re洗出液可流线通过提纯柱。

[0495] 当发生器洗出液通过包含0.1-0.3g的氨基烷基硅烷和四价金属氢氧化物官能化吸附剂的提纯和/或浓缩柱时,污染物离子可不可逆地结合在吸附剂上并且目标离子可可逆地结合在吸附剂上。小体积(约1.5mL)的生理盐水(洗脱溶液)可然后与吸附剂材料接触以从提纯和/或浓缩柱释放大于90%的^{99m}TcO₄⁻和/或¹⁸⁸ReO₄⁻离子。在本实施例中洗出液的^{99m}Tc浓度为约4-7Ci^{99m}Tc/mL。该浓缩过程的浓缩因子为约20。为从吸附剂除去不可逆结合的污染物,通过首先用3mL的0.5M NaOH且然后用5mL水洗涤进行净化过程。净化流出物被收集在废料容器中。非盐水溶液洗脱剂(乙酸乙酯溶液)可再循环用于从发生器进一步洗脱^{99m}Tc和¹⁸⁸Re。自保护设备的最佳设计是基于从>20mL发生器的^{99m}Tc洗出液中选择性地保留^{99m}Tc的新型吸附剂。可注射^{99m}Tc然后用1.0mL盐水从吸附剂洗脱通过微孔过滤器到抽空的小瓶中。使用这种设备,^{99m}Tc洗出液被浓缩约20倍,^{99m}Tc回收率>90%。图17示出^{99m}Tc-洗脱特征图:a,本发明的M0₄-官能化吸附剂的^{99m}Tc-发生器柱(未与浓缩柱耦接)的洗出液;及b,从本发明的R"-官能化吸附剂的浓缩柱(与发生器柱耦接)洗脱的浓缩的洗出液。^{99m}Tc洗出液中的⁹⁹Mo杂质完全被消除。图18示出在提纯/浓缩之前和之后^{99m}Tc-洗出液的伽马射线光谱测量:a,在进行随后^{99m}Tc-浓缩/提纯过程之前含有本发明M0₄-官能化吸附剂的^{99m}Tc-发生器柱的洗出液;及b,在使用含有本发明M0₄-和R"-官能化吸附剂的浓缩/提纯柱之后浓缩/提纯的洗出液。

[0496] 在浓缩过程中使用本发明的多功能吸附剂为发生器的使用者提供经济益处,因为放射性药物制备中洗脱的^{99m}Tc-溶液的质量/比活性(SA)得到改善,针对患者的⁹⁹Tc残留的辐射剂量降低,并且针对患者的扫描的费用降低。也更有效地利用^{99m}Tc/⁹⁹Mo。通常,从发生器产生的^{99m}Tc洗出液在固定的体积中洗脱,并且洗出液的^{99m}Tc浓度随发生器的寿命而降低,这是由于母体⁹⁹Mo核素的放射性衰变。此外,^{99m}Tc也衰变为⁹⁹Tc。该过程不仅降低^{99m}Tc-生产产量或^{99m}Tc/⁹⁹Mo活性的有效利用(即,大量的^{99m}Tc活性丢失并且发生器未被经济效益地利用),它还使^{99m}Tc的比活性(SA)(SA定义为(^{99m}Tc-原子数)/(^{99m}Tc+⁹⁹Tc原子数)连续降低,如图16(a)所示。这意味着在子体核素(目标物质)的较短累积时间,发生器的洗脱将得到较高累积的^{99m}Tc-生产产量(累积产量为在最大累积时间之前进行的每个早期洗脱中获得的所有产量的总和)和较高SA(即,更好质量的^{99m}Tc溶液)。然而,在较短累积时间每个早期^{99m}Tc-洗脱将导致较低的^{99m}Tc-生产产量,如图16(a)所示,以及因此较低^{99m}Tc-浓度的洗出液。

[0497] 本发明的多功能吸附剂与‘早期’洗脱方案组合,能够增大放射性同位素浓缩过程中^{99m}Tc-生产产量。在所述‘早期’洗脱方案中,如图16(a)中所描述,在发生器中的最大^{99m}Tc累积的时间点(t_{max})之前的任何时间进行若干次连续洗脱。在连续洗脱中获得的所有^{99m}Tc-活性量的总和(方程11):

$$[0498] \sum_{i=1}^{i=n} A_{Tc-99m(E_i)} \quad \dots \text{方程 11}$$

[0499] 其中E_i指代第i次洗脱,将比在最大^{99m}Tc时间累积进行的当前使用的单次洗脱中

获得的^{99m}Tc-活性($A_{Tc-99m(\text{Max})}$)高得多。图16 (b) 所示的实验(正方形标记)和理论计算(虚线)^{99m}Tc-产量比(方程12)证实本发明的多功能吸附剂在浓缩过程中的有用性。

$$[0500] R_y = \sum_{i=1}^{i=n} A_{Tc-99m(E_i)} / A_{Tc-99m(\text{Max})} \quad \dots \text{方程 12}$$

[0501] 如图16 (b) 所示,与在最大^{99m}Tc累积的时间进行的当前使用的单次洗脱中获得的^{99m}Tc-溶液的生产产量和比活性相比,对于在<6小时累积时间进行的洗脱,这种早期洗脱方案可使^{99m}Tc-生产产量(使用^{99m}Tc-产量比,估算 R_y)和^{99m}Tc洗出液的比活性增大>2的倍数。

[0502] 通过方程13估算用早期洗脱方案洗脱的发生器系统的^{99m}Tc-洗出液中的包括载体的^{99m}Tc比活性:

$$[0503] SA_{Tc-99m} = \frac{A_{Tc-99m}}{N_{Tc}} = \frac{\lambda_{Tc-99m} \cdot b \cdot (e^{-\lambda_{Mo} \cdot t} - e^{-\lambda_{Tc-99m} \cdot t})}{0.6144 \times 10^{-7} \times (\frac{\lambda_{Tc-99m}}{\lambda_{Mo}} - 1) \times (1 - e^{-\lambda_{Mo} \cdot t})} \quad (\text{Ci} / \mu\text{mol}) \quad \dots \text{方程 13}$$

[0504] 另外如图16a所示,与在最大^{99m}Tc累积的时间进行的当前使用的单次洗脱中获得的^{99m}Tc-溶液的SA值相比,对于在<6小时累积时间进行的洗脱,SA值增大了>2的倍数。

[0505] 上述的浓缩过程还有利于其它放射性核素发生器。例如,本发明的多功能吸附剂可用于包括^{99m}Tc/⁹⁹Mo、¹⁸⁸Re/¹⁸⁸W、⁴⁴Sc/⁴⁴Ti、⁶⁸Ga/⁶⁸Ge、^{89m}Y/⁸⁹Zr、^{110m}In/¹¹⁰Sn、^{113m}In/¹¹³Sn 和¹⁷²Lu/¹⁷²Hf的发生器系统。

[0506] 用于估算早期洗脱方案的有效性的一般方法以用于计算 R_y 的数学方程的格式在下文描述,其针对对不同放射性核素发生器系统的 R_y 值的计算而导出。在该式中,子体核素产量比(R_y)被定义为在所有*i*次‘早期’洗脱中洗脱的子体核素洗脱产量的总和除以在最大累积时间 t_{Max} 可从发生器洗脱的最大子体核素-活性或洗脱产量($A_{d(\text{Max})}$)的商(方程14):

$$[0507] \left(\sum_{i=1}^{i=n} A_{d(E_i)} / A_{d(\text{Max})} \right) \left(\sum_{i=1}^{i=n} A_{d(E_i)} \right) \quad \dots \text{方程 14}$$

[0508] 其中 E_i 指代第*i*次洗脱。对于每次‘早期’洗脱的累积时间(t_b)为 $t_b = (t_{\text{Max}}/i)$,其中*i*为‘早期’洗脱的次数(整数)。从发生器中子体核素的放射性方程(A_d)(方程15):

$$[0509] A_d = \lambda_d \times N_{0,p} \times b \times \left(\frac{\lambda_p}{\lambda_d - \lambda_p} \right) \times (e^{-\lambda_p \cdot t} - e^{-\lambda_d \cdot t}) \quad \dots \text{方程 15}$$

[0510] 以及从放射性核素发生器中累积的最大子体核素活性是可用的最大累积时间 t_{Max} (方程16)开始:

$$[0511] t_{\text{Max}} = [\ln(\lambda_d/\lambda_p)] / (\lambda_d - \lambda_p) \quad \dots \text{方程 16}$$

[0512] 通过插入相关时间值((t_b 和 t_{Max})到方程 A_d 方程中得到用于估算 R_y 值的方程(方程17):

$$[0513] R_y = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} A_{d(E_i)}}{A_{d(\text{Max})}} = \frac{\lambda_d \times N_{0,p} \times b \times \left(\frac{\lambda_p}{\lambda_d - \lambda_p} \right) \times \sum_{x=0}^{x=i-1} [e^{-\lambda_p \cdot x \cdot t_b} \times (e^{-\lambda_p \cdot t_b} - e^{-\lambda_d \cdot t_b})]}{\lambda_d \times N_{0,p} \times b \times \left(\frac{\lambda_p}{\lambda_d - \lambda_p} \right) \times (e^{-\lambda_p \cdot t_{\text{Max}}} - e^{-\lambda_d \cdot t_{\text{Max}}})}$$

$$[0514] R_y = \frac{\sum_{x=0}^{x=i-1} [e^{-\lambda_p \cdot x \cdot t_b} \times (e^{-\lambda_p \cdot t_b} - e^{-\lambda_d \cdot t_b})]}{(e^{-\lambda_p \cdot t_{Max}} - e^{-\lambda_d \cdot t_{Max}})} \quad \dots \text{方程 17}$$

[0515] 其中, A为放射性; b为子体核素分支衰变因子; λ 为衰变常数; 下标p和d分别描述了母体核素和子体核素; x为对于每次连续洗脱在开始子体核素-累积过程之前进行的洗脱的次数。在该开始时间点, 假设不存在来自前述洗脱的残留子体核素原子留在发生器中(即, 假设前述洗脱的子体核素洗脱产率为100%)。图16b所示的理论计算结果(与实验结果相比)为在 $^{99m}\text{Tc}/^{99}\text{Mo}$ 发生器系统的情况下, 使用上述提及的一般 R_y -方程用于估算‘早期’洗脱方案的有效性的实施例。

[0516] 实施例7:吸附剂材料在“捕获无释放”和“捕获和释放”过程中的性能

[0517] 表15示出吸附剂用于放射性同位素发生器作为发生器柱和/或提纯/浓缩柱以及用于“捕获-和-释放”/“捕获-无-释放”过程的性能。

[0518] 柱SG-1和SG-2装载满由 ^{98}Mo (n, γ) ^{99}Mo 反应产生的低比放射性 $^{99}\text{MoO}_4^-$ 离子, 并且施加 $>315.0\text{mg Mo/g}$ 柱的钼吸附能力。氧化铝(比较实施例)柱装载有由 ^{235}U 裂变产生的高比放射性 $^{99}\text{MoO}_4^-$ 离子, 并且施加 $<0.5\text{mg Mo/g}$ 柱的钼吸附能力。

[0519] 表15:吸附剂材料作为发生器柱和/或提纯/浓缩柱用于放射性同位素发生器的性能。

[0520]	借助吸附剂的化学吸附/解吸过程	“捕获无释放”						
		本发明中所述的吸附剂的应用		对于发生器柱和提纯柱两者(参考图 10)		对于提纯柱(具有提纯柱回收过程; 参考图 11)		
[0521]	性能参数		最终溶液核素纯度, %		Fc	最终溶液核素纯度, %		Fc
	SYS-1	WP	P	WP		P		
	SG-1	98.54	-	1.0	98.47	-	1.0	
	SP-1	-	>99.903	0.9	-	>99.901	0.9	
	SYS-2	99.53	-	1.0	99.45	-	1.0	
	SP-2 的	-	>99.954	0.8	-	>99.945	0.8	

[0522] 表15(续)

借助吸附剂的化学吸附/解吸过程		“捕获和释放”						
本发明中所述的吸附剂的应用		对于发生器柱和提纯/浓缩(PC)柱两者(参考图12)			对于提纯/浓缩柱(参考图13)			
性能参数		最终溶液核素纯度, %		Fc	最终溶液核素纯度, %		Fc	
		WPC	PC		WPC	PC		
[0523]	SYS-3	SG-2	99.5	-	1.0	99.5	-	1.0
		SPC-1	-	>99.91	>15	-	>99.91	>20
	SYS-4	SG-2	99.5	-	1.0	99.5	-	1.0
		SPC-2	-	>99.96	>15	-	>99.96	>20
	SYS-5	SG-2	99.5	-	1.0	99.5	-	1.0
		SPC-3	-	>99.92	>15	-	>99.92	>15
	SYS-6	SG-2	99.5	-	1.0	99.5	-	1.0
		SPC-4	-	>99.96	>15	-	>99.96	>15
	SYS-7	氧化铝*	-	-	-	99.9	-	1.0
		SPC-1	-	-	-	-	>99.91	>15
	SYS-8	氧化铝*	-	-	-	99.9	-	1.0
		SPC-2	-	-	-	-	>99.96	>15
	SYS-9	氧化铝*	-	-	-	99.9	-	1.0
		SPC-3	-	-	-	-	>99.92	>10
	SYS-10	氧化铝*	-	-	-	99.9	-	1.0
		SPC-4	-	-	-	-	>99.96	>10
*比较实施例								

[0524] 表15的符号表:SYS:集成发生器系统(放射性同位素发生器柱与提纯/浓缩柱组合);WP:无提纯柱;P:具有提纯柱;WPC:无提纯/浓缩柱;PC:具有提纯/浓缩柱;Fc:洗出液浓缩因子(被定义为在最终浓缩的洗出液中实验获得的^{99m}Tc的浓度除以在通过提纯/浓缩柱之前从发生器柱洗脱的洗出液中实验获得的^{99m}Tc浓度);SG-1:发生器柱SiTiO-Mo-99(装载有⁹⁹Mo放射性核素的TiOH-官能化二氧化硅吸附剂);SG-2:发生器柱SiZrTiO-Mo-99(装载有⁹⁹Mo放射性核素的ZrTiOH-官能化二氧化硅吸附剂);SP-1:TiOH-官能化二氧化硅提纯柱;SP-2:ZrTiOH-官能化二氧化硅吸附剂提纯柱;SPC-1:提纯/浓缩柱Si-DEAP(二乙基氨基丙基-官能化二氧化硅吸附剂);SPC-2:提纯/浓缩柱Si-DEAPTi(二乙基氨基丙基/TiOH-官能化二氧化硅吸附剂);SPC-3:提纯/浓缩柱Si-DEAM(二乙基氨基甲基-官能化二氧化硅吸附剂);SPC-4:提纯/浓缩柱Si-DEAMTi(二乙基氨基甲基/TiOH-官能化二氧化硅吸附剂)。

[0525] 讨论

[0526] 如表15所示,本发明的吸附剂材料在发生器生产和提纯/浓缩过程中均有利。在‘捕获无释放’过程中,当用于放射性同位素发生器时本发明的吸附剂材料实现>98.45%的洗脱的^{99m}Tc纯度,当用于提纯柱时,实现>99.901%的洗脱的^{99m}Tc纯度。此外,在用根据本发明的吸附剂材料提纯之后洗出液中^{99m}Tc的洗出液浓缩因子(Fc)为至少>0.8。在‘捕获和释放’过程中,当用于放射性同位素发生器时本发明的吸附剂材料实现99.5%的洗脱的^{99m}Tc纯度,当用于提纯/浓缩柱时实现>99.91%的洗脱的^{99m}Tc纯度。此外,在用根据本发明的吸附剂材料提纯/浓缩之后洗出液中^{99m}Tc的洗出液浓缩因子(Fc)为至少>10。

[0527] 实施例8:浓缩(‘捕获和释放’)过程中吸附剂材料的洗脱性能

[0528] 图19示出本发明的吸附剂A和B以及比较吸附剂C和D(其均用氨基烷基官能化),当NaCl浓度低(<0.01%NaCl)时,对NaCl溶液中的[^{99m}TcO₄]⁻离子具有大的Kd值(即,高吸附能

力),并且在较高浓度(0.01%至>0.9%NaCl)下具有较小的Kd值。这证明可通过从在水中(或在稀释的NaCl溶液中,例如<0.01%NaCl,如图20(a)所示)的大体积的^{99m}Tc溶液中首先捕获/吸附^{99m}Tc到这些吸附剂上并且然后用较小体积的生理(例如,0.9%)NaCl溶液从吸附剂释放^{99m}Tc以获得相对较高的^{99m}Tc放射性浓度的^{99m}Tc溶液(如图20(b)所示)来进行^{99m}Tc-浓缩过程。

[0529] 图19还示出,与比较吸附剂C相比,本发明的吸附剂A和B,对低浓度的(<0.01%NaCl)NaCl溶液中的[^{99m}TcO₄]⁻离子具有大的Kd值并且在可用生理浓度值(0.9%NaCl)下具有与比较吸附剂C大约相等的Kd值。这一事实使吸附剂A和B与吸附剂C相比,更好地适于从在水中或稀释NaCl溶液(<0.01%NaCl)中的大体积^{99m}Tc溶液中吸附^{99m}Tc(参见图20(a)),但仍允许用大约相等体积的生理0.9%NaCl溶液从吸附剂A、B和C释放^{99m}Tc(参见图20(b))。如图20(a)所示,对于10%的相等穿透,约13mL ^{99m}Tc-溶液可被装载到包含100mg吸附剂B的柱上,但仅5mL ^{99m}Tc-溶液可被装载到100mg比较吸附剂C的柱上。随后用1.0mL 0.9%NaCl溶液从两个吸附剂柱中洗脱^{99m}Tc(图20(b)),与对于吸附剂C(非本发明吸附剂)的Fc=5相比,得到了对于吸附剂B(本发明)的13的浓缩因子(Fc)。因此,图20和表15表明,在浓缩过程中,根据本发明的吸附剂A和B产生更高的浓缩因子,并且因此优于比较吸附剂C。

[0530] 此外,尽管在比较吸附剂D上的^{99m}Tc的吸附非常高,在低NaCl浓度(<0.01%NaCl)溶液中具有>1000mL/g的Kd值(参见图19),但由于在生理(0.9%)NaCl溶液中^{99m}Tc的高吸附能力(Kd>100mL/g),从这种吸附剂中解吸^{99m}Tc更困难。这可降低通过这种材料洗脱的溶液的浓缩因子,和/或产生具有大体积的最终^{99m}Tc-溶液,这对于终端使用者不是最佳的选择。

[0531] 相对于在本实施例中详述的浓缩过程,其中所有的步骤用大约不改变的pH值的不同NaCl溶液进行,在本实施例中应用的‘捕获-和-释放’概念还可通过吸附剂的比较离子交换特性来证明。>1.3meq/g的吸附剂A和B(本发明)的离子交换能力证明,与0.23meq/g的比较吸附剂C的离子交换能力相比,这些吸附剂材料具有优异的吸附特性。

[0532] 本发明吸附剂A和B的另外的优异特性为它们的pH-控制的吸附/解吸(通过改变溶液的pH而控制的‘捕获和释放’)。在浓缩/提纯期间,吸附剂A和B上的叔氨基烷基官能团(例如, Si(OH)(R)(NR')₂) (它们的电离常数值pKa≈11.2)的电离,强烈受溶液pH变化影响。吸附剂A和B的叔氨基烷基官能团在pH范围pH>11.2中部分电离并且在pH<11.2完全电离。这种电离特性增强这些吸附剂在分离可变pH值的介质/溶液中的溶质选择性。与此相反,由于比较吸附剂C用季氨基烷基(Si(R')(NR)₃)⁺官能化,所以由于在溶液的几乎全部pH范围内完全电离,这种吸附剂缺乏pH-可控特性。结果,比较吸附剂C可在分离可变pH值的介质/溶液中失去溶质选择性。

[0533] 如图21(c)所示,在更酸性的溶液(0.025%NaCl+0.5M乙酸,pH=2.35)中^{99m}Tc到吸附剂A和B以及比较吸附剂D上的装载比如图21(a)所示的在较低酸性溶液(0.025%NaCl,pH=6)中进行装载的情况高得多。在不同pH条件下,^{99m}Tc到比较吸附剂C上的装载基本上不改变。

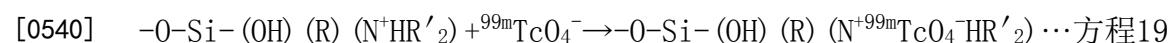
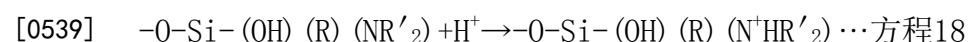
[0534] 用更碱性的溶液(0.9%NaCl+0.15M NaOH,pH≈13)从吸附剂A和B以及比较吸附剂D释放/洗脱^{99m}Tc比洗脱在较弱碱性溶液(0.9%NaCl,pH=6,参见图21(b))中的^{99m}Tc容易得多(即,需要小得多的溶液体积;参见图21(d))。在不同pH条件下,从比较吸附剂C洗脱^{99m}Tc需要比吸附剂A、B和D大的体积。

[0535] 尽管在所有pH溶液中^{99m}Tc在比较吸附剂D上的装载高(图21(a)和(c))，但由于^{99m}Tc在生理(0.9%)NaCl溶液中(参见图21(b))以及甚至在碱性0.9%NaCl溶液中(参见图21(d))的高吸附，^{99m}Tc从这种吸附剂的解吸更困难。这一事实可降低浓缩因子和/或产生具有大体积的最终^{99m}Tc-溶液。不受理论束缚，吸附剂D的这种缺点可由[TcO₄]⁻离子与纤维素基质之间的具体相互作用导致，并且证明，本发明的多功能吸附剂材料的比较有利的特性。

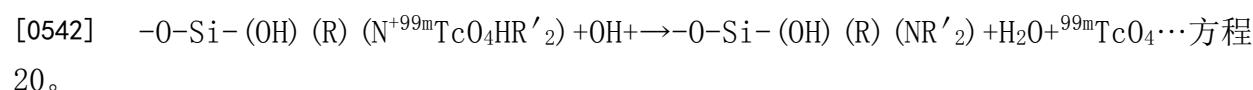
[0536] 总体来说，可使用本发明的吸附剂A和B，通过如图21(c)所示，首先从大体积的酸性^{99m}Tc-溶液(0.025%NaCl+0.5M乙酸，pH=2.35)捕获/吸附^{99m}Tc到吸附剂A和B上，并且然后用小得多体积的生理0.9%NaCl溶液(pH=6-8)从吸附剂释放^{99m}Tc以获得高^{99m}Tc放射性浓度的^{99m}Tc溶液，获得浓缩的^{99m}Tc-溶液。

[0537] 不受理论的束缚，在本发明吸附剂A和B上的吸附/从本发明吸附剂A和B的解吸的pH控制可通过以下示例方程来说明：

[0538] 1.对于在乙酸溶液中将^{99m}Tc装载在吸附剂A或吸附剂B上的捕获/吸附过程：



[0541] 2.对于用碱性溶液从吸附剂A或吸附剂B洗脱^{99m}Tc的释放过程：



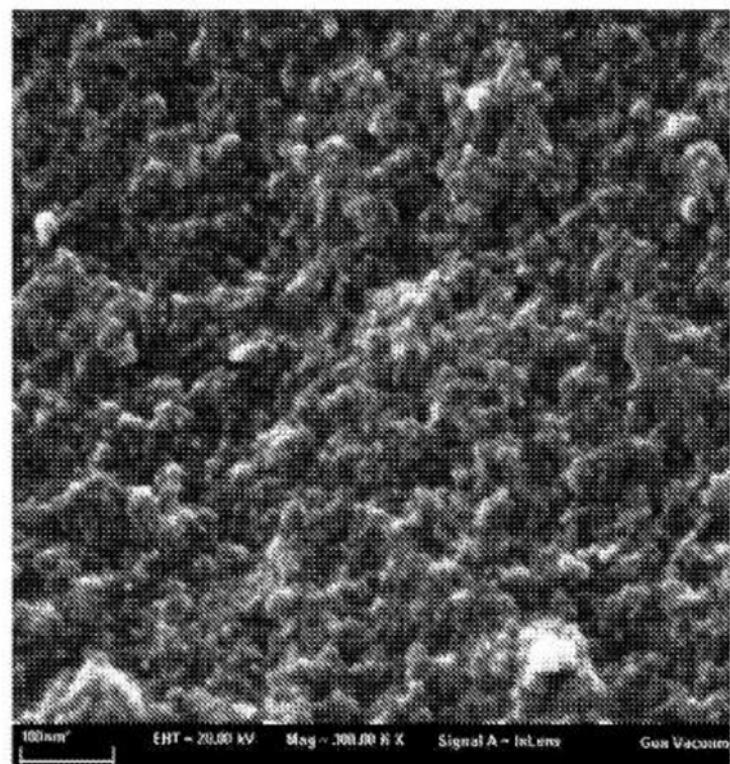


图1

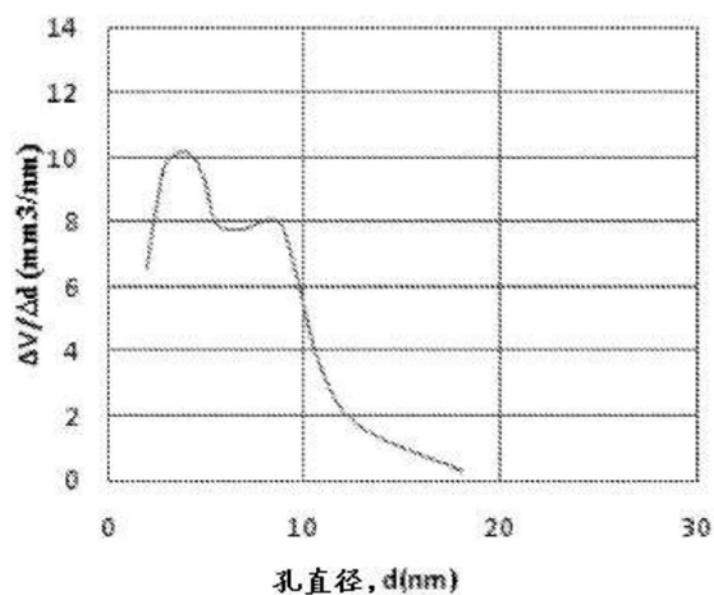


图2

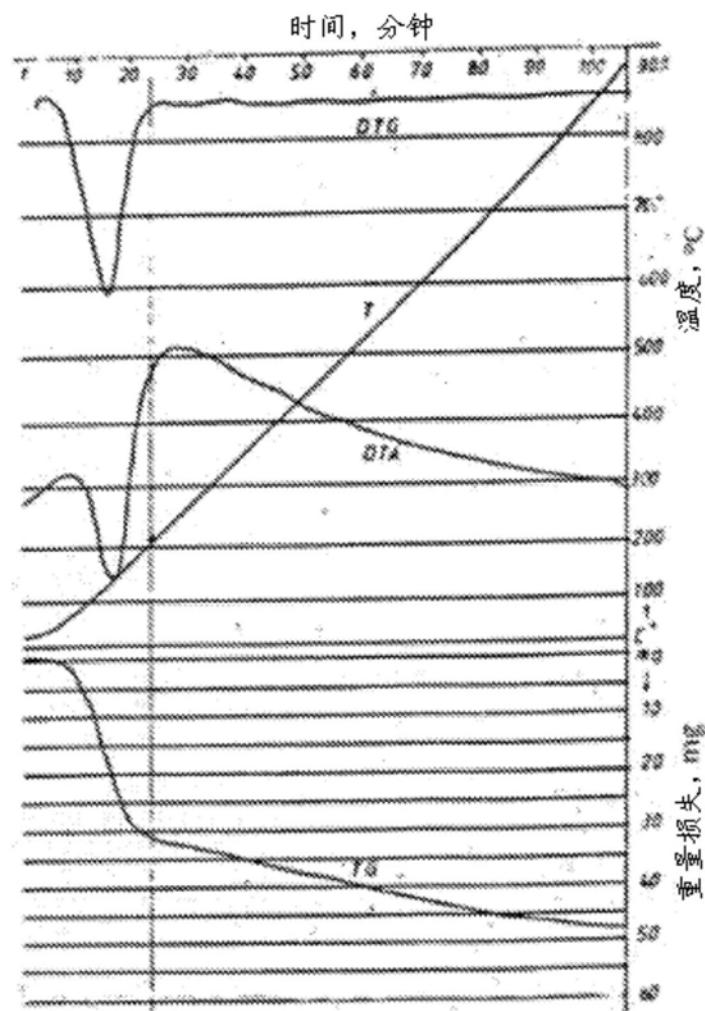


图3

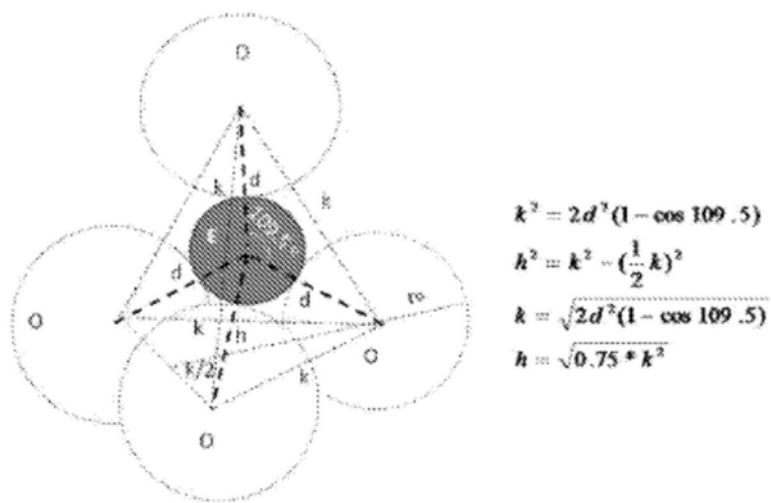


图4

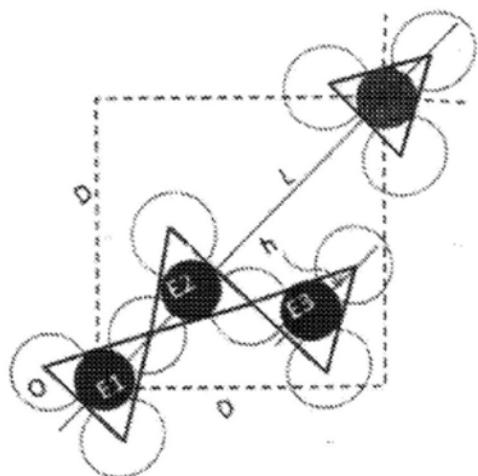


图5

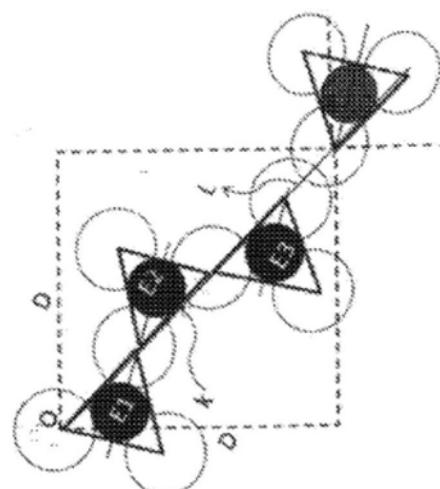


图6

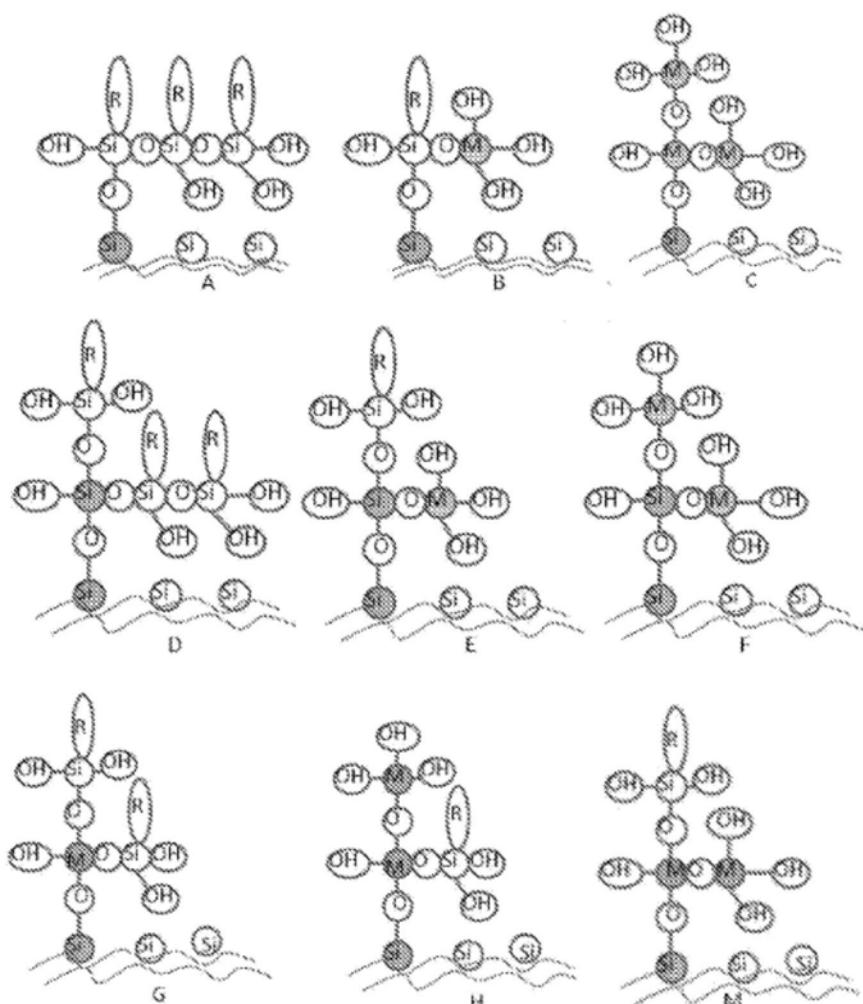


图7

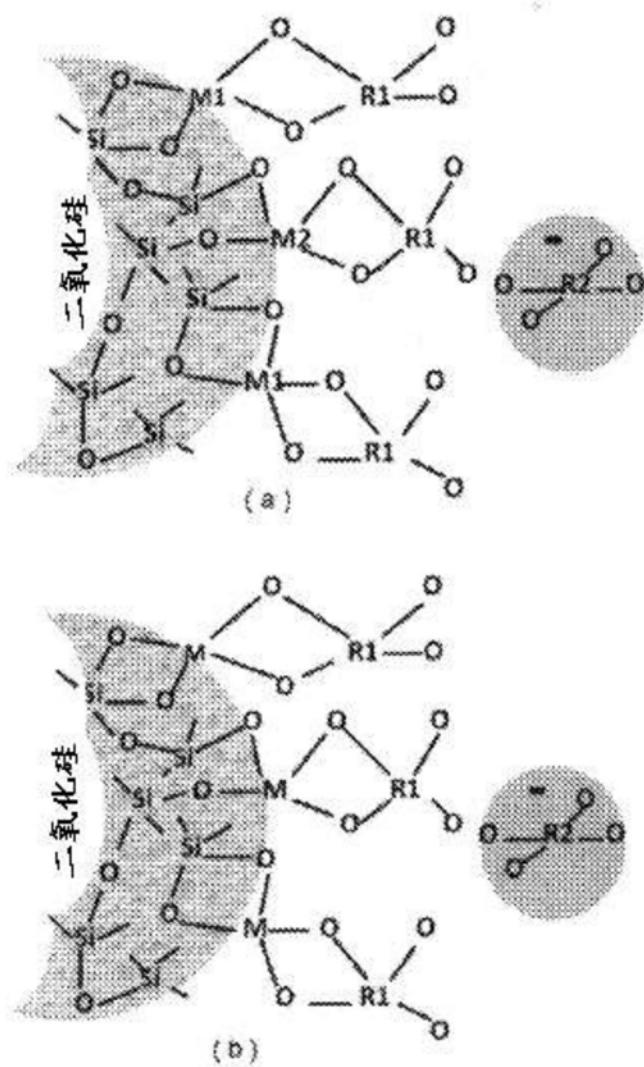
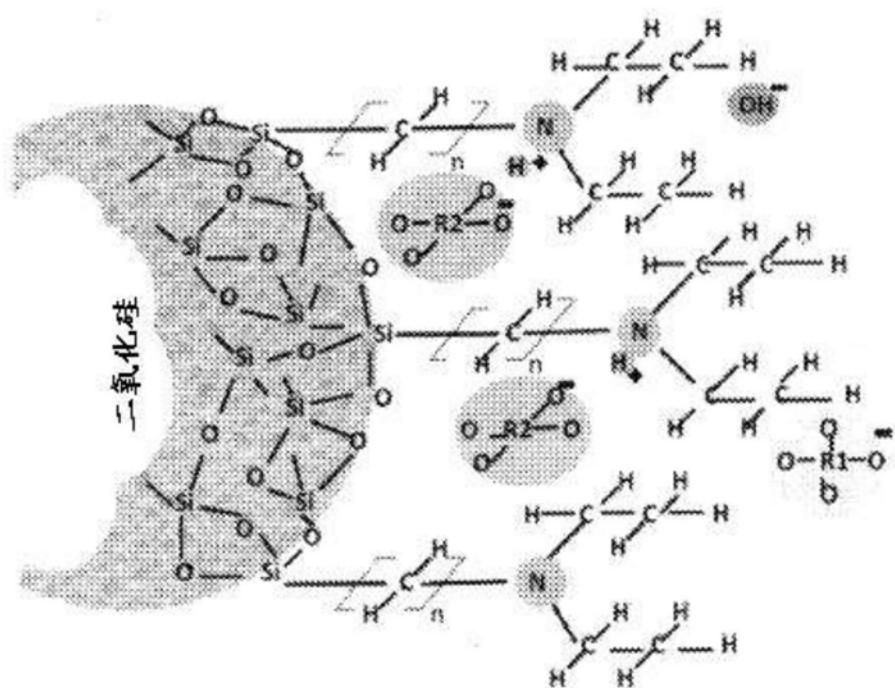


图8



(a)

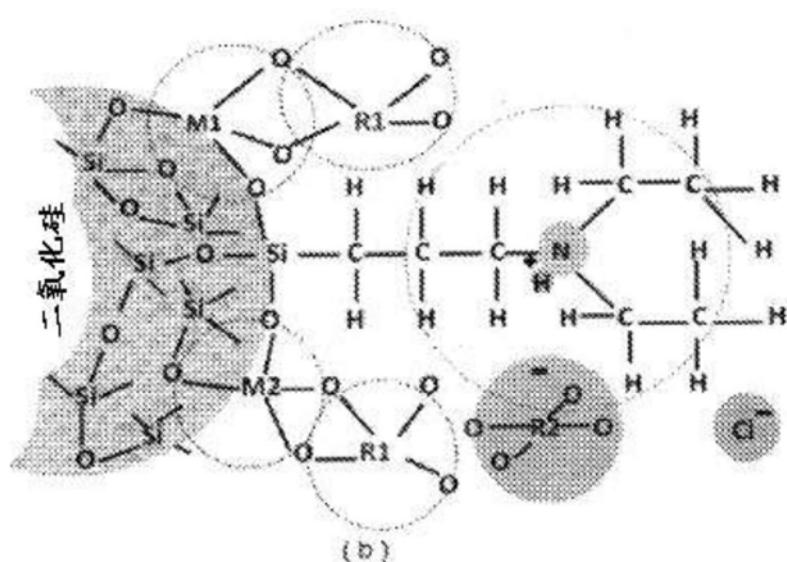


图9

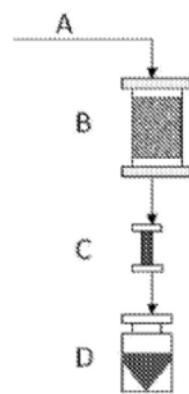


图10

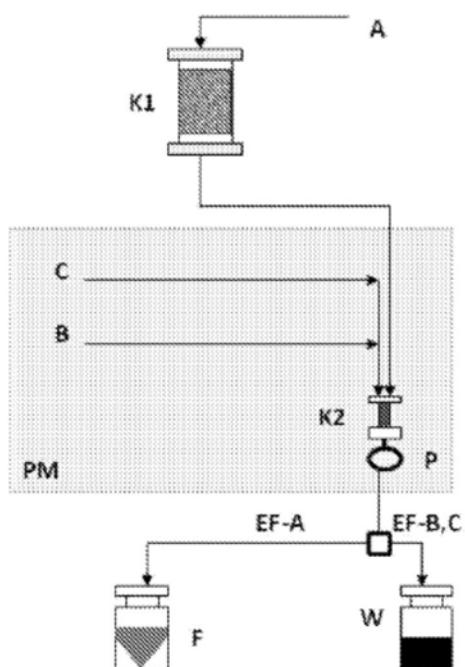


图11

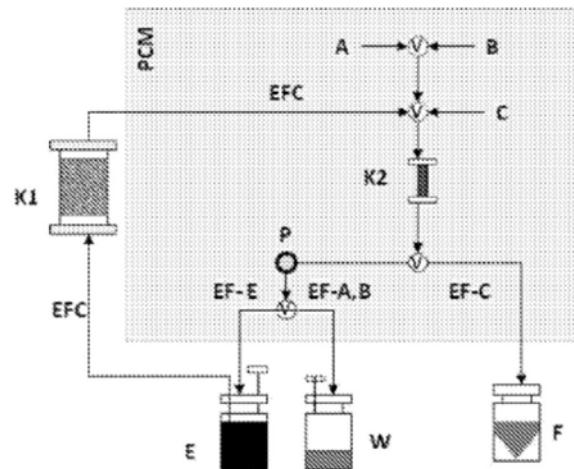


图12

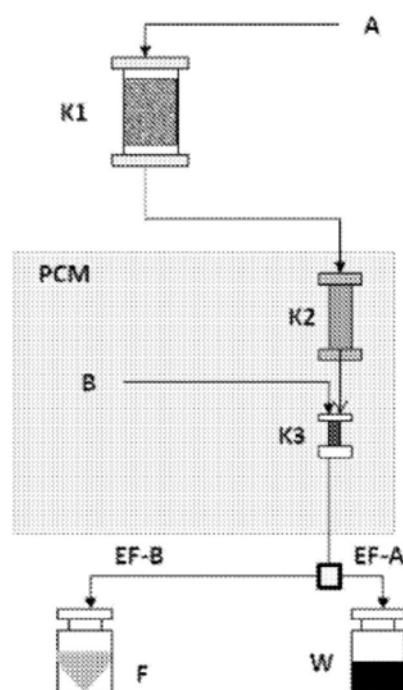


图13

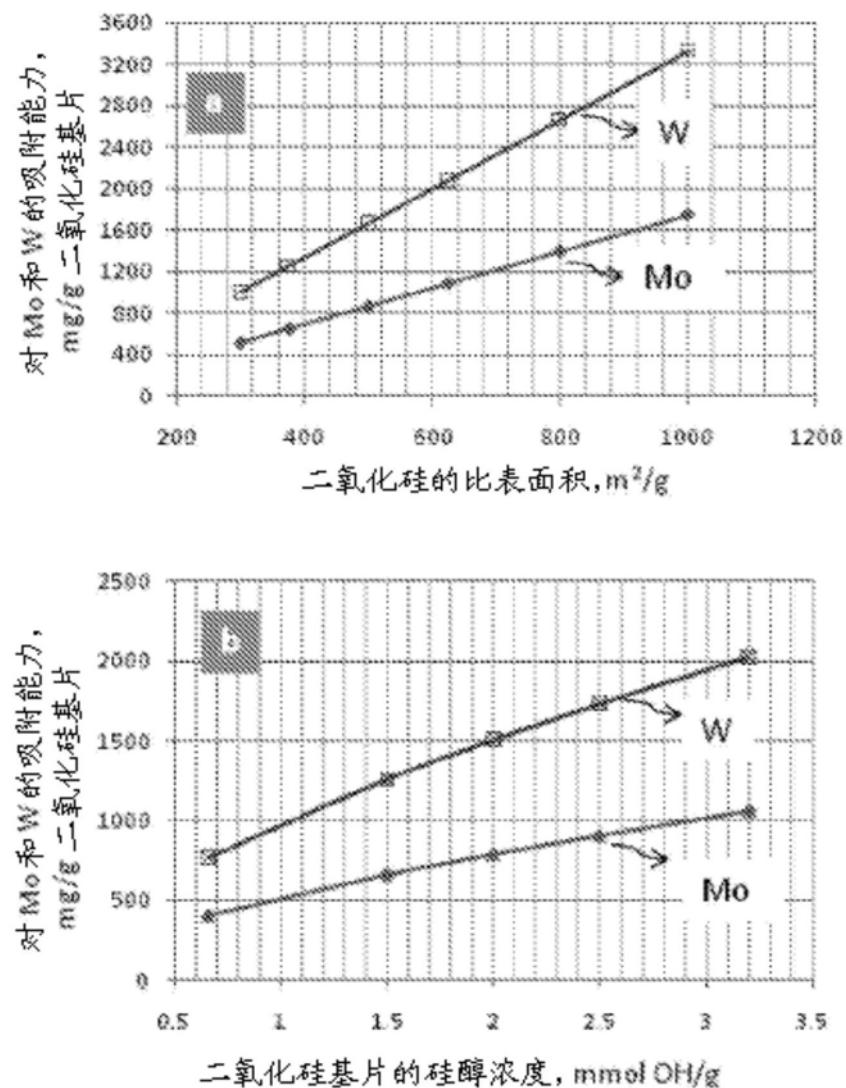


图14

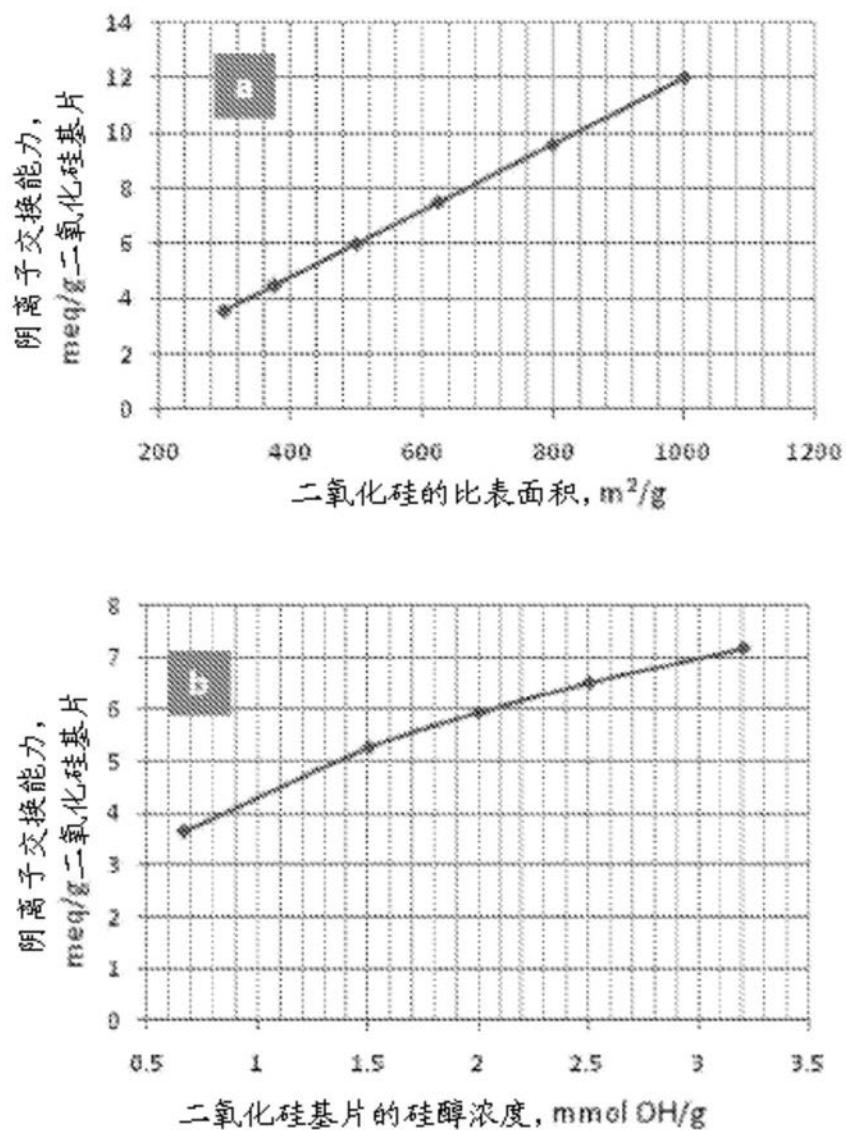
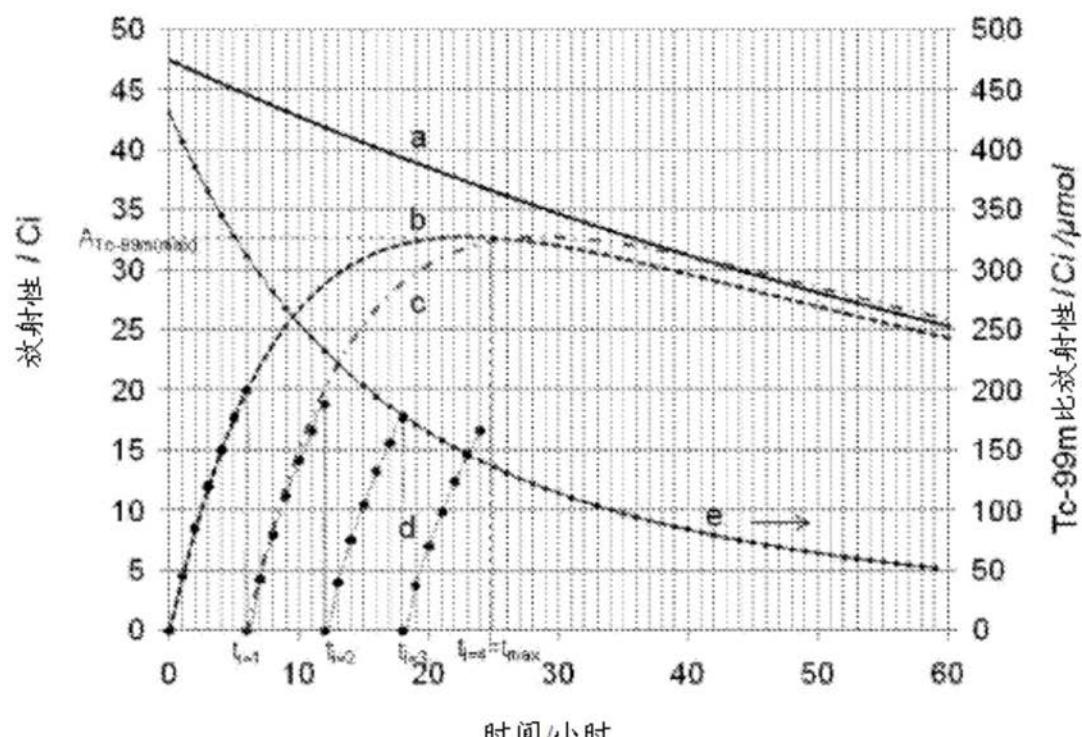
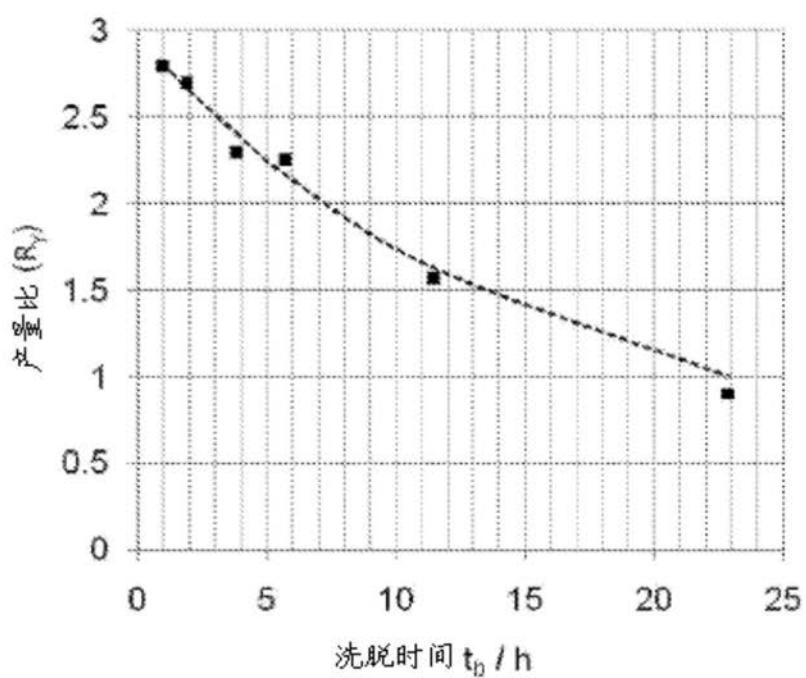


图15



(a)



(b)

图16

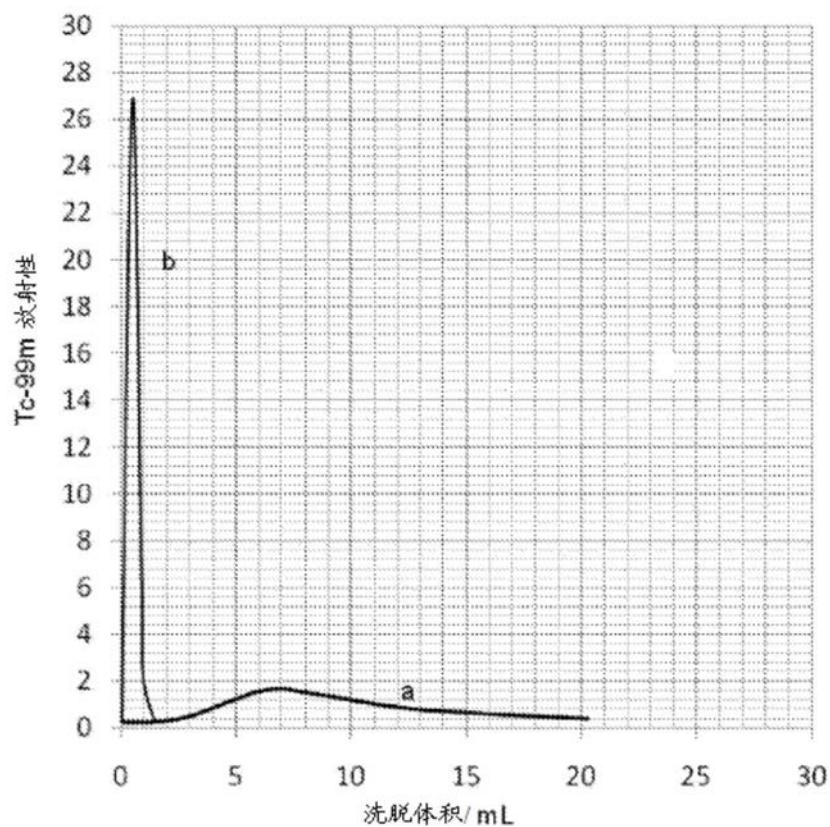


图17

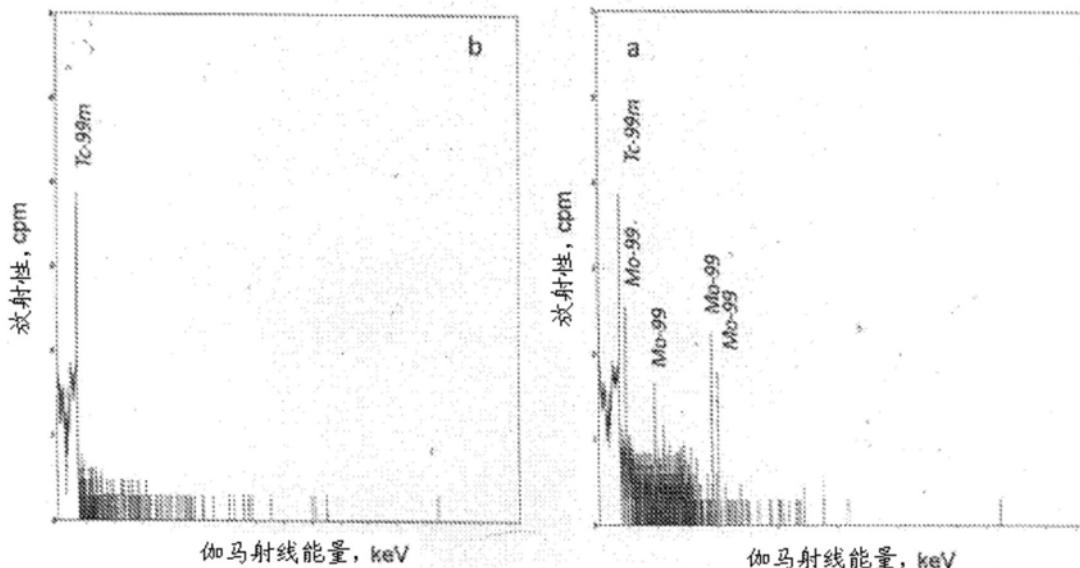


图18

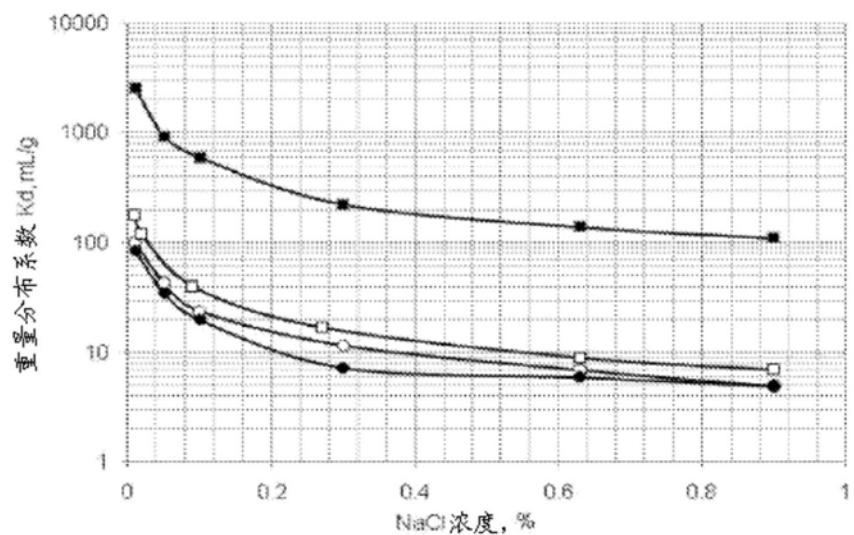


图19

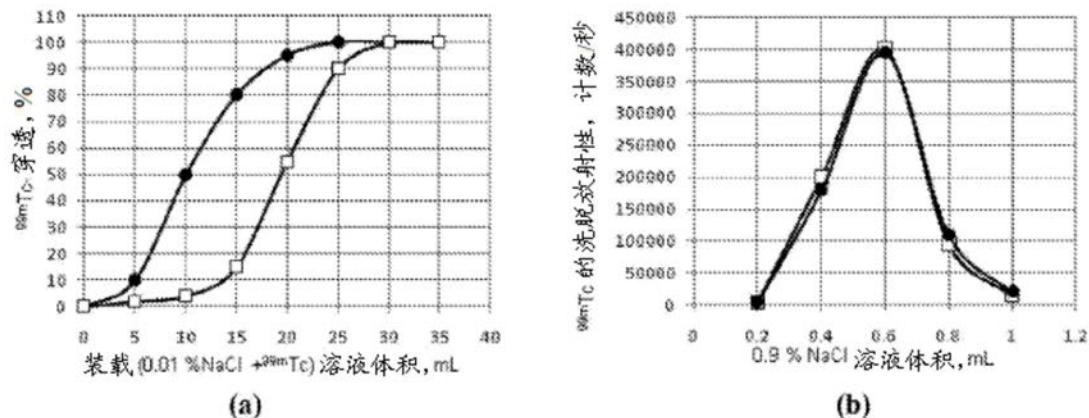


图20 (a) (b)

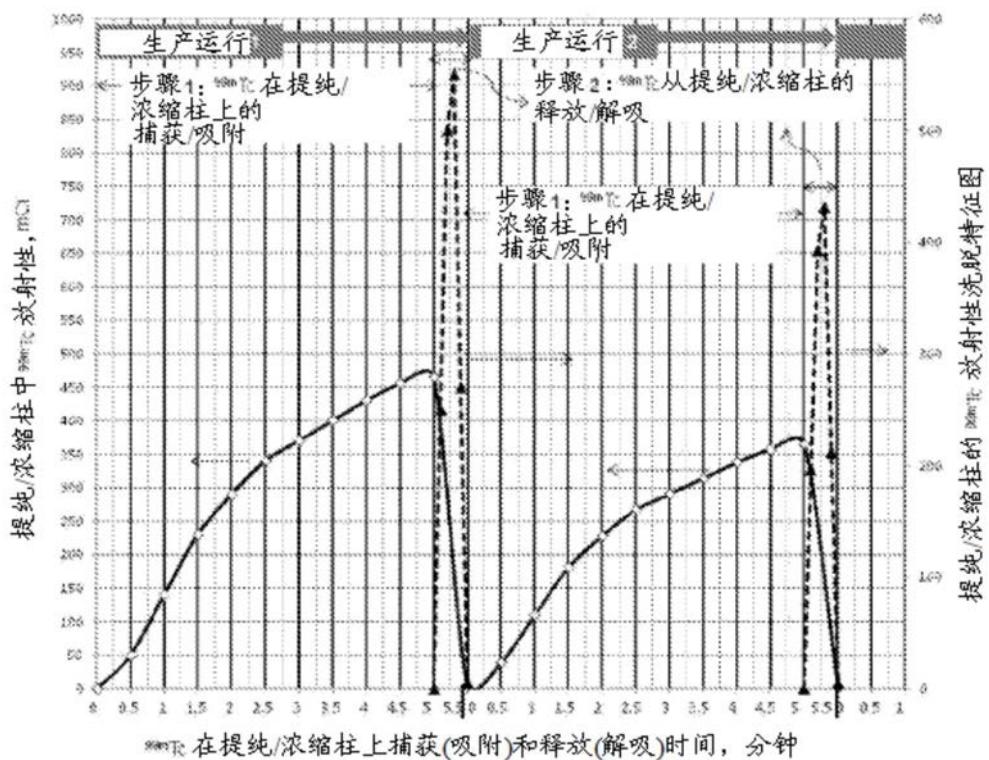


图20 (c)

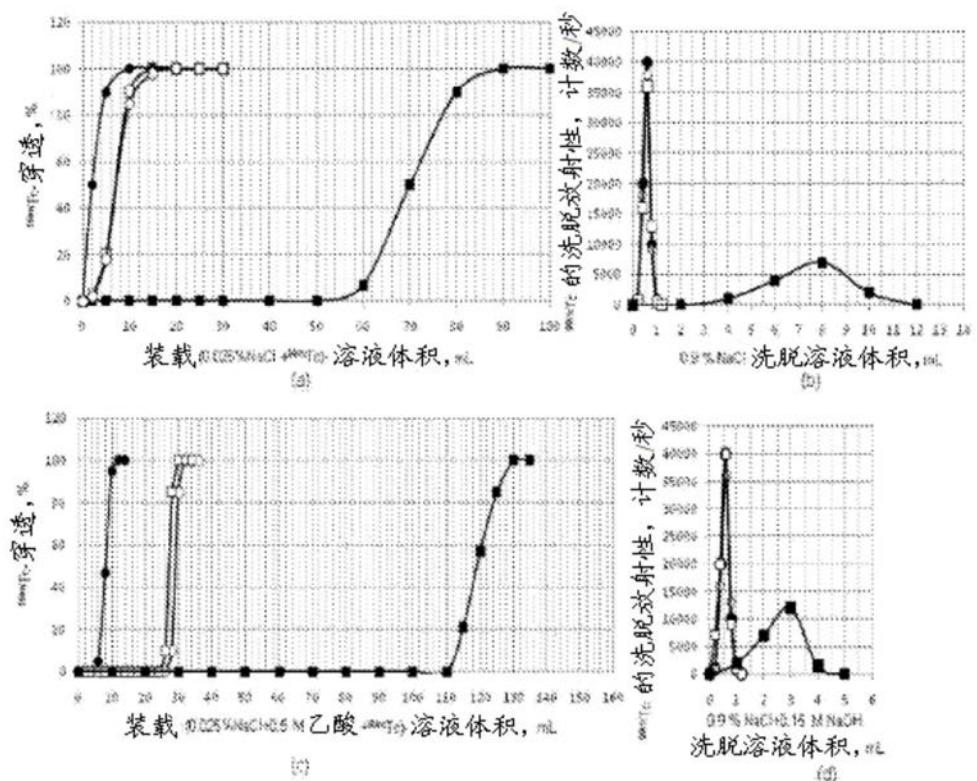


图21