

据, 可用这两种函数予以拟合。

表2 R(t)的参数

项数N0	注入剂量的百分数	生物半衰期, 天
1	13.0	0.0173
2	19.8	0.0693
3	39.1	0.478
4	21.0	3.5
5	4.2	35.2
6	3.9	797
7	1.6	7702

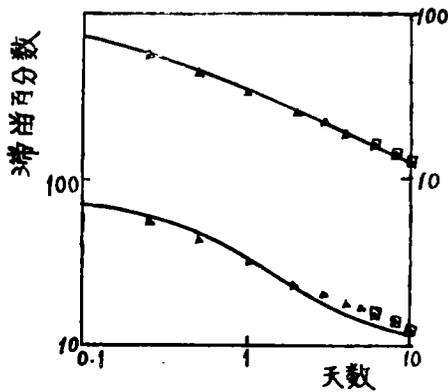


图1 注入后头十天中的全身滞留

当注入5天, 1年到无穷大天后, 内照射值在表3中给出。在考虑到放射性衰变的情况下, 积分表2中

的滞留函数, 可估算出全身照射值。

表3 注入5、365和无穷大天后的内照射值(以微居里天表示)

同位素(半衰期)	时间	血液	全身
^{131}Ba (11.7天)	5天	0.00680	1.278
	1年*	0.00726	2.542
^{133}Ba (7.2年)	5天	0.00707	1.427
	1年	0.00821	20.450
	∞	0.00840	81.464
$^{133\text{m}}\text{Ba}$ (1.62天)	5天	0.00564	0.743
	1年*	0.00567	0.783
$^{135\text{m}}\text{Ba}$ (28.7小时)	5天	0.00532	0.629
	1年*	0.00532	0.644
^{139}Ba (83.2分)	5天*	0.00197	0.062
	1年*	0.00197	0.062
^{140}Ba (12.8天)	5天	0.00683	1.290
	1年*	0.00732	2.681

*相当于无穷大时间的内照射值。

当全部血浆体积为3.6升, 并考虑到放射性衰变, 则可从S(t)估算出血液照射值。

应当注意的是, 除了 ^{133}Ba 以外, 由所摄入的钡的同位素引起的全部或大部分辐射剂量, 是在头五天就被吸收的。

(杨子文 张海英译 李彦义 赵兴成校)

在稀盐酸中制取 ^{68}Ga 的新型 $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ 发生器系统

Schuhmacher J, et al: Int J Appl Radiat Isot 32(1):31~36, 1981(英文)

前言

医院里(尤其是未配备回旋加速器的医院)如果有一台能取得离子态 ^{68}Ga 的简便可靠的 $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ 发生器, 那就为应用发射正电子标记的放射性药物提供了方便。

为此, 有人对目前仅有的一种市售的由Greene和Tucker作过首次报导的 ^{68}Ga 发生器作过多种改进的尝试(市售品用 Al_2O_3 作为 ^{68}Ge 的吸附剂, 用

0.005M EDTA溶液作为洗脱剂)。

另外, Gleason和Ehrhardt等人研究过用两种不同溶剂提取的 ^{68}Ga 发生器系统, Neirinckx和Arino等人提出过几种无机交换树脂作为 ^{68}Ge 的吸附剂。但这些发生器都存在这样一些问题, 操作麻烦、淋洗 ^{68}Ga 时要用螯合剂、在 ^{68}Ga 的洗脱液中 ^{68}Ge 的污染超过容许水平。为解决这些问题, 我们研究了一种新的有机交换树脂[由甲醛, 1,2,3-三羟基苯即焦棓酚(焦性没食子酸)聚合而成], 适用于

把⁶⁸Ga从它的母体⁶⁸Ge中分离出来。所以选用焦栲酚,是因为多羟基苯是鞣酸的主要成分,而鞣酸能高度选择性地使锆从稀盐酸中沉淀。

实 验

焦栲酚离子交换树脂的合成

取焦栲酚50克(0.4克分子)溶于80毫升水中,加入甲醛48毫升(37%溶液=0.44克分子)。用2毫升1.0N NaOH调pH值到6.5。在强烈搅拌下把此溶液缓缓注入到700毫升的85~90℃的高粘度石蜡中。将此乳浊液搅拌1.5小时,温度维持在90℃。然后立即将所得的软质树脂小珠用Ultraturrax超声仪处理使其混合均匀。并且使石蜡中的树脂悬浮液在115~120℃下固化20小时。

抽滤除去热的石蜡,所得的树脂先用氯仿洗两遍,再用甲醇洗到石蜡除净为止。将经气体干燥后的树脂过筛。典型的产率是:粒度大于50目(U.S.)的树脂为27.5克,50~100目的为27.5克,100~200目的为5克。最后的纯化方法是在水和稀盐酸中进行

几次浮选,在电磁搅拌下,用倾析法除去微粒。使用前,在2.0NHCl中至少要浸泡48小时,使交换基团完全质子化。

树脂特性的检定

水份回收的检定:把在2.0NHCl中浸泡了几个星期的50~100目粒度的树脂取出吹干、称量。在115℃下加热24小时后失重为45%。这样干燥后的树脂再用2.0NHCl平衡48小时后,持水量是每克树脂0.8克H₂O。说明平衡状态下的树脂,可逆结合水含量为45%。

与锆结合容量的测定:可从两种不同粒度的同批产品平衡中测定。取树脂200毫克,在3毫升(每毫升中含3.3毫克的含有⁶⁸Ge标记的锆)2.0NHCl中振荡20小时,收率为:100~200目的树脂每克含锆38.4毫克,50~100目树脂每克含锆35.2毫克。

离子交换选择性的测定:用12种不同的放射性示踪剂溶于2毫升2.0NHCl中,通过一根小交换柱(直径为5毫米,内装50~100目树脂1克),然后用2.0NHCl10毫升淋洗交换柱。所得结果见表1。

表1 在焦栲酚/甲醛离子交换树脂上2.0NHCl中一些元素的吸附量

放射性示踪剂	⁵¹ Cr ^I	⁵⁴ Mn ^I	⁵⁷ Co ^I	⁶⁵ Ni ^I	⁶⁴ Cu ^I	⁶⁵ Zn ^I	⁶⁸ Ge ^I	⁶⁸ Ge ^{IV}	⁷⁶ As ^I	⁷⁵ Se ^{IV}
化学量(微克)	10	*	*	300	10	*	*	*	2	10
吸附量(%)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	100	62.9	6.5

* 无载体

表2 无载体⁶⁸Ge在焦栲酚离子交换树脂和HCl之间的分配系数

HCl当量数(毫升)	树脂量(毫克)	颗粒大小(U.S.目)	浸泡时间(小时)	⁶⁸ Ge放射性量*(微居)	+K _D	测量号
0.5N, 2.0	260	50~100	4.7	10	958	4
0.5N, 2.0	250	100~200	4.7	10	1768	2
0.5N, 2.0	1100	100~200	24.0	3780	14390	1
0.5N, 2.0	250	50~100	2.6	10	360	3
1.0N, 2.0	265	50~100	4.7	10	820	2
1.0N, 1.0	476	100~200	20.0	70	8660	1
1.0N, 2.0	281	50~100	4.7	10	860	2
2.0N, 2.0	269	50~100	4.7	10	846	2
2.0N, 2.0	273	100~200	4.7	20	1980	2
2.0N, 2.0	361	100~200	4.7	1066	3020	1
2.0N, 2.0	279	100~200	26.0	10	4182	1
3.0N, 2.0	266	50~100	4.7	10	840	2

* 1微居无载体⁶⁸Ge=1.13毫微克锆。

+ K_D=树脂结合的放射性量/上清液放射性量。

^{68}Ge 的分配系数(K_D 值)的测定,用无载体 ^{68}Ge 与不同浓度的HCl配成不同的溶液,加入不同数量和粒度的树脂后振荡不同的时间,所得结果如表2。

由表可看出, ^{68}Ge 的 K_D 值主要取决于浸泡时间、树脂数量和粒度,而盐酸浓度的影响则较小。无载体 ^{68}Ga 的 K_D 值则取决于盐酸的浓度,在大于1.0N的各种浓度中, K_D 值小于0.05,当浓度为0.5N时, ^{68}Ga 的 K_D 值是0.18。

$^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ 发生器的淋洗特性和寿命

为了解 ^{68}Ge 在交换柱中的漏穿情况,我们制备了一台试验用的小型发生器。取交换树脂250毫克,在含有10~70微居里无载体 ^{68}Ge 的2.0毫升HCl中浸泡4.7小时。将 ^{68}Ge 活性不足0.1%的上清液倾析移去。然后把已吸附 ^{68}Ge 的树脂移入一直径5毫米、长100毫米的交换柱中(柱下端已装有750毫克该树脂作为滞留层),再以恒定的流速连续淋洗该柱子。淋洗曲线见图1。

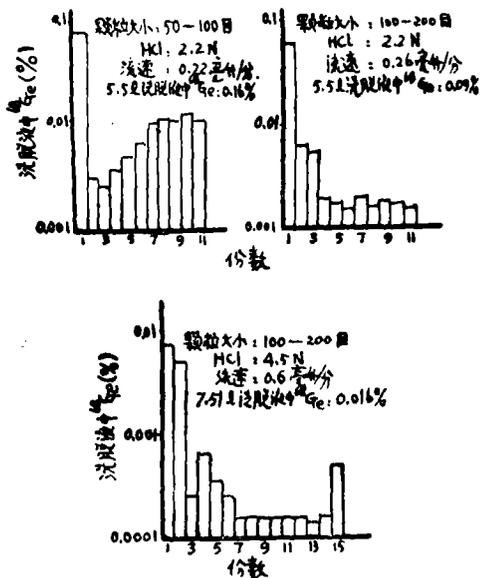


图1 小型试验用发生器连续淋洗时,淋洗剂HCl浓度和焦倍酚树脂颗粒大小对洗脱液中 ^{68}Ge 浓度的影响。每份取样体积为0.5升。洗脱液中 ^{68}Ge 的放射性以百分数表示(以发生器内吸附的 ^{68}Ge 为100)。

当洗脱剂用量达5.5升以后,测量从浸泡吸附过的树脂上转移到滞留层上部的 ^{68}Ge 的量,即可估计出 ^{68}Ge 漏穿的高峰最早出现在洗脱剂量达12升以后。

用同样的小型发生器可测出盐酸浓度和树脂粒度对 ^{68}Ga 收率的影响。试验结果见图2及图3。

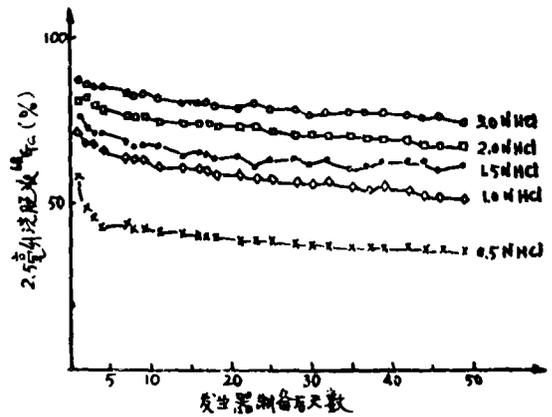


图2 淋洗剂HCl浓度对洗脱液中 ^{68}Ga 的回收率的影响(颗粒大小为50~100目的小型试验用发生器)。在50天内淋洗了26次,每次25毫升。洗脱液中 ^{68}Ga 放射性以百分数表示,(以与发生器内吸附的 ^{68}Ge 相平衡的 ^{68}Ga 的放射性为100)。

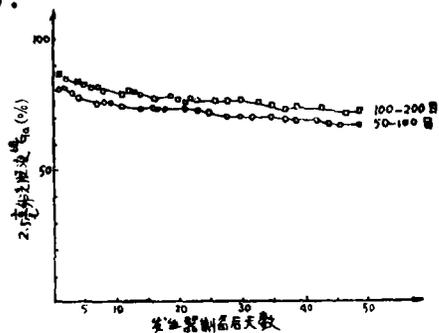


图3 颗粒大小对洗脱液中 ^{68}Ga 回收率的影响(小型试验用发生器)。在50天内,淋洗了26次,每次用2.5毫升2.0N HCl。洗脱液中 ^{68}Ga 放射性以百分数表示,(以与发生器内吸附的 ^{68}Ge 相互平衡的 ^{68}Ga 放射性为100)。

供医院常规使用的发生器,应当在一个相当长的时间内保持10毫居里或更多的 ^{68}Ge 。因此,上述小型试验用发生器所获得的有关 ^{68}Ga 的收率和洗脱液中 ^{68}Ge 的污染问题,必须用大型发生器来验证。如图4所示,即是大型发生器上测试所得的淋洗特性。

该发生器是以1.1克焦倍酚树脂(100~200目)吸附3.8毫居里 ^{68}Ge ,然后移入装有2.3克该树脂作为滞留层的交换柱内。估计在 ^{68}Ge 的放射性强度增至20毫居里时,用这样多量的该树脂也已足够了。 ^{68}Ge 在2.1毫升0.5N HCl中经过24小时的浸泡后被吸附到树脂上。交换柱的直径为11毫米,长度为12厘米,柱下端用烧结的多孔玻璃砂作为垫片,树脂层的高度为5.2厘米。

在200天内,变动洗脱剂的盐酸浓度和用量, ^{68}Ga 的回收率维持在75~80%。至少用10毫升4.5N HCl的洗脱剂。常压下的流速为每分钟1.5毫升。在所得的10毫升洗脱液中, ^{68}Ga 的分配如图5所示。



图4 适于载装量高达20毫居里⁶⁸Ge的⁶⁸Ge/⁶⁸Ga发生器的淋洗特性。在200天内，淋洗了大约150次，仅用于检测⁶⁸Ge的污染，而不用作放射性药物制备。洗脱液中⁶⁸Ga放射性以百分数表示（以与发生器内吸附的⁶⁸Ge相互平衡的⁶⁸Ga放射性为100），洗脱液中⁶⁸Ga放射性以百分数表示（以其中的⁶⁸Ga的放射性为100）。

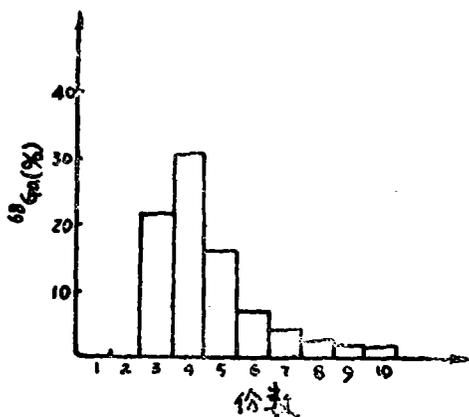


图6 在3.8毫居里⁶⁸Ge发生器内，以2.0N HCl所得的10毫升洗脱液中⁶⁸Ga放射性的分配情况。该实验是在发生器制备20天后进行的。每次取样为1毫升。

从图2和图4可见，洗脱剂的HCl浓度如低于4.5N，则由于HCl的浓度降低以及发生器使用期的影响而使⁶⁸Ga的回收率略有下降。

上述洗脱液尚不宜用来制成放射性药物，因此试验了两种减少洗脱液体积和降低HCl浓度的办法。

(1) 将洗脱液在小石英皿内使之缓慢加热蒸发至干，空气的流量要小，以避免飞溅。这一操作，每10毫升溶液需耗时10~20分钟。用很少量的0.3NHCl或0.3N NaOH便能很容易地将附着在石英皿上的⁶⁸Ga溶解下来。在蒸发过程中，⁶⁸Ga并无损失，而⁶⁸Ge却因⁶⁸GeCl₄具有挥发性而使当量换算值(factor)减少6~8。此种蒸发法的缺点是，⁶⁸Ga的放射性由于衰变而损失约10%，在⁶⁸Ga的洗脱液中还有少量的从树脂上洗下来的由于辐射分解造成的有机物污染（每次淋洗≤0.1毫克）。

(2) Kraus和Nelson曾报导，阴离子交换树脂能从浓度大于2.0N HCl中吸附三价锗。据此，我们试验了第二种方法。用一根直径6毫米的小交换柱，内装Bio AG1×8（100~200目）阴离子交换树脂3厘米（高）。试验结果是，该柱子从10毫升4.5NHCl中吸附了99.5±0.2%的⁶⁸Ga（n=12）。然后用4.0毫升H₂O把吸附在阴离子交换树脂上的⁶⁸Ga洗下94.3±0.5%（n=12）。这样所得到的4.0毫升洗脱液的HCl浓度为0.5N，⁶⁸Ge放射性仅为焦格酚发生器洗脱液中⁶⁸Ge放射性的四分之一，没有有机物。把焦格酚发生器与阴离子交换柱串联应用时，⁶⁸Ga因衰变而造成的损失只有3%。这一损失是阴离子交换柱在进行水洗的时间所造成的。

作为最后测试，我们制备了一台10毫居里的⁶⁸Ge/⁶⁸Ga发生器系统，即将两根小交换柱串联在一起，一根装有4克焦格酚树脂（100~200目），一根装有1.0克BioRad阴离子交换树脂（100~200目），柱的直径分别为10毫米和6毫米。用一台小的蠕动泵控制阴离子交换柱的流速。在五个星期的操作期内，⁶⁸Ga的回收率是78±3%（n=12）（洗脱液体积为4.0毫升，酸浓度为0.5NHCl）。⁶⁸Ge的污染低于0.5×10⁻⁴%，没有测到焦格酚有机物的污染。淋洗阴离子树脂的水的酸化作用是由焦格酚发生器的死体积（dead Volume）（2毫升，见图5）造成的。这种阴离子交换树脂大约可淋洗一百次。

试剂和放射性的测定

上述所用全部试剂均是分析纯的〔默克公司（西德）〕。溶于0.5NHCl中的大放射性量的⁶⁸Ge购自美国N.E.N公司，较小量的、100微居里以下的放射性制剂，用我们核医学研究所的小型回旋加速器，以20MeV质子轰击Ga₂(SO₄)₃而获得的。⁶⁸Ga（p, 2n）⁶⁸Ge，⁵⁴Mn，⁵⁷Co，⁶⁵Zn均为无载体，由西德的Amersham Buchler制备的。其它的放射性示踪剂，是在我们核医学研究所的Triga Mark I反应堆中用中子通量为2.5×10¹²中子/秒·厘米²辐照适量的各该元素而获得的。

放射性的测定，使用了一台电离室（CII Capintec Incorp., Montvale N.J.），一台40厘米³Ge（Li）平面型探测器和一台100厘米³Ge（Li）井型探测器。后两台仪器校准到可作绝对测量，并配用一台附有电子计算机的多道分析仪。洗脱液中⁶⁸Ga放射性的计算，以未接触焦格酚的⁶⁸Ge/⁶⁸Ga溶液为标准。每次淋洗结束，要对⁶⁸Ga作一次时间校正。洗脱液中⁶⁸Ge的放射性，是通过测量淋洗后48小时的⁶⁸Ga

的放射性来完成的, 因此时的 ^{68}Ge 与 ^{68}Ga 已达到平衡状态。

结 论

用焦梧桐和甲醛制备的这种有机离子交换树脂, 对盐酸溶液中的无载体 ^{68}Ge 是一种特异性强、效率高的吸附剂, 因而使 ^{68}Ga 很容易洗脱下来。这一特性使它可用作 $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ 发生器的吸附剂。而且这种树脂含有大量羧基团, 对辐射分解损伤有很大的耐受性, 因而使用寿命长。串联小型阴离子交换柱的优点有:

(1) 使发生器洗脱液的体积可缩小到4毫升0.5N HCl,

(2) ^{68}Ge 的污染小于1ppm, 辐射分解产物可减少到测不出的水平,

(3) 当平均收率约为75%时, 刚洗脱的 ^{68}Ga 的放射性损失只有8%。用它来制备大多数放射性药物, 尤其用于螯合剂标记时, 其洗脱液可以直接使用, 不必另加化学处理。

(邵鹤生译 谈连元 蒲瑞章审校)

用切伦柯夫计数和液体闪烁计数测定

生物样品中的 ^{32}P 和 ^{45}Ca

Bem EM, Bem H and Reimchussel W

Int J Appl Radiat Isot 31(6): 371~374, 1980(英文)

本文叙述了各种生物样品中 ^{32}P 和 ^{45}Ca 测定的实际程序。用70%的 HClO_4 和30%的 H_2O_2 湿法灰化样品。 ^{32}P 的活性用切伦柯夫计数测定, 两种核素的总活性在放入水溶液(Aquasol)——可溶性凝胶闪烁体后用液体闪烁法测定。切伦柯夫计数和液体闪烁法中的淬灭校正, 分别采用样品道比法和自动外标准道比法来完成。从各种不同的生物样品中获得的这二种核素的回收率(^{32}P 为99.5%, ^{45}Ca 为96.0%)表明, 这一方法适用于这些核素的同时测定。

引 言

用含P和Ca的食物饲养动物是值得引起重视的, 为了扩大这些元素的应用, 各种磷酸钙制剂可作为食物的补充剂使用。使用 ^{32}P 和 ^{45}Ca 双标记的化合物, 可以同时监视动物体内磷和钙的代谢。由于这二个核素发射的 β 射线的最大能量显著不同(分别为1.70和0.258MeV), 因此, 原则上, 应用液体闪烁技术能同时测定它们。以前, 我们论证了使用道比法(SCR), 在同一台闪烁计数器的两个不同道中可以校正 ^{45}Ca 和 ^{32}P 的效率。只有当样品的 ^{32}P 活性足够高、能准确测定道比值时, 这种淬灭校正才能给出令人满意的结果。

象 ^{32}P 那样发射硬 β 射线的核素, 可以用效率较高的切伦柯夫辐射来测量。二种核素(或二种以上核素)混在一起的混合物中每一种核素的活性, 对该样品测量两次就可测定, 首先用切伦柯夫技术测量, 然

后用液体闪烁技术测量。用这种方法已经测量了 ^{32}P 和 ^{33}P , ^{80}Br , $^{80\text{m}}\text{Br}$ 和 ^{82}Br , ^{89}Sr 和 ^{90}Sr , 以及 ^{88}Sr , ^{90}Sr 和 ^{90}Y 的活性。

本研究试图说明, 对含有 ^{32}P 和 ^{45}Ca 两种核素的样品, 切伦柯夫计数和液体闪烁计数相结合是一种有用的技术。因为 ^{45}Ca 的最大 β 衰变能量低于在水中产生切伦柯夫辐射所必需的阈电子能(0.263MeV), 所以在湿法灰化得到的样品溶液中, 用切伦柯夫法只能测到 ^{32}P 的活性。然后, 加入闪烁剂的混合物, 用液体闪烁技术测量 ^{32}P 和 ^{45}Ca 的总活性。

实 验

材料

HClO_4 , 70% 溶液, H_2O_2 , 30%, Na_2HPO_4 , CaCl_2 和水溶胶(Aquasol)均为试剂级, 经过纯化的4-MU, 即4-甲基伞形酮, 7-氨基-1,3萘二磺酸(ANDA)在甲醇-苯混合物中经过三次重结晶提纯。Diphenylechtrot 3 BL($\lambda_{\text{max}} = 545\text{nm}$)用作红色染色剂, Diphenylreingelb 5G($\lambda_{\text{max}} = 385\text{nm}$)作为黄色染色剂。标准的 $\text{Na}_2\text{H}^{32}\text{PO}_4$ 和 $^{45}\text{CaCl}_2$ 溶液。

研究的生物样品有, 大鼠的软组织、血液、尿和骨、鸡蛋的蛋壳、蛋白、蛋黄以及牛奶。

样品制备

样品湿法灰化使用Mahin和Lofberg的方法, 因为这一方法的技术简单, 且生成的过氯酸钙的溶解度