

放射化学基礎 2

23年 国家試験

解答 4

核種 A (半減期：3 時間) と核種 B (半減期：4 時間) の放射能が等しいとき、A の放射能が B の放射能の 0.5 倍になるのは何時間後か。

ただし A と B に親核種、娘核種の関係はないものとする。

1. 1 2. 2 3. 8 4. 12 5. 16

半減期 Half life $T_{1/2}$

$$N = N_0 \times (1/2)^{(t / T_{1/2})}$$

崩壊定数 λ

1秒間に原子核が崩壊する割合

$$dN/dt = -\lambda N$$

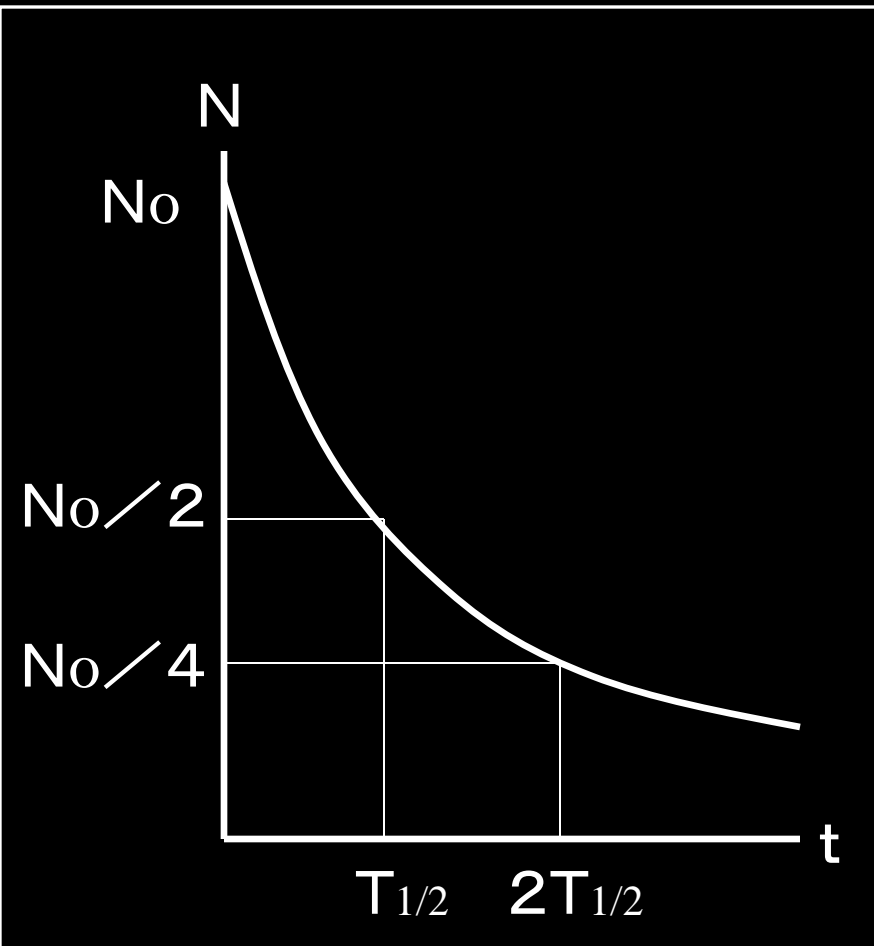
$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

$$N_0/2 = N_0 e^{-\lambda T_{1/2}}$$

$$1/2 = e^{-\lambda T_{1/2}}$$

$$\text{Log}(1/2) = \text{Log}(e^{-\lambda T_{1/2}})$$

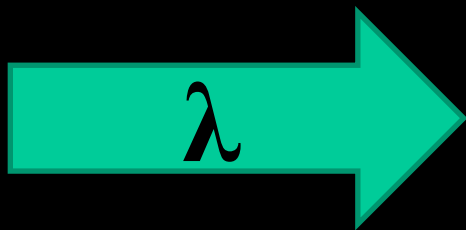
$$\text{Log}2 = 0.693 = \lambda T_{1/2}$$



放射能 Radio-activity

Radio-
Isotope
N

λ : Decay or Disintegration Constant
崩壊定数 (1秒間に崩壊する原子核の割合)



$$dN / dt = -\lambda N$$

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (N_0 : \text{最初の原子核の個数})$$

$$\text{放射能 } A = \lambda N = -dN / dt$$

(1秒間に崩壊する原子核の個数)

(単位は Bq または dps : decay per second)

核種Aの放射能 $\lambda_A N_A = \lambda_A N_{0A} (1/2)^{(t/3)}$

核種Bの放射能 $\lambda_B N_B = \lambda_B N_{0B} (1/2)^{(t/4)}$

t = 0 のとき、 $\lambda_A N_A = \lambda_B N_B$ ならば

$$\lambda_A N_{0A} = \lambda_B N_{0B}$$

t 時間後に $\lambda_A N_A = \lambda_B N_B / 2$ になるので、

$$\lambda_A N_{0A} (1/2)^{(t/3)} = \lambda_B N_{0B} (1/2)^{(t/4) + 1}$$

$$t / 3 = t / 4 + 1$$

$$4 t = 3 t + 12$$

$$t = 12$$

放射性核種分離精製法で正しいのはどれか。

1. 蒸留法ではコロイド的性質を利用する。
2. 溶媒抽出法では溶媒に成分物質を抽出する。
3. イオン交換クロマトグラフィでは担体を用いる。
4. 共沈法では遠心分離器を用いて放射性核種を沈殿させる。
5. 電気泳動法では電荷を持った高分子の重量差を利用する。

放射化学分離法についての組合せで正しいのはどれか。

1. 共沈法 ————— 溶解度積
2. 電気泳動法 ————— 担 体
3. 溶媒抽出法 ————— アンモニア
4. 昇華・蒸留法 ————— Rf 値
5. 薄層クロマトグラフィ ————— ガスキャリア

放射性核種分離法

生成した放射性核種は不純物を含む。

放射性核種分離、精製の方法は数種類あり、それぞれの特徴を理解する。

1. 共沈法

2. 溶媒抽出法

3. イオン交換法

4. クロマトグラフィ

5. 昇華・蒸留法

6. 電気化学的分離法

7. ラジオコロイド

8. 無担体分離

1. 共沈法（沈殿法）

サイクロトロン等で生成した放射能を含む試料から微量の放射性同位元素 (RI) の抽出は困難。

そこで、分離抽出したい RI と化学的挙動が同じ元素または化合物 (**担体**、**carrier**) を試料に加え、沈殿などの化学分離反応を容易にする。

照射試料液体中に複数の RI が存在する場合、

1. 分離したい RI を沈殿抽出するための担体を **捕集剤(共沈剤、collector)** という。
2. 分離したい RI を試料液体中に保持するための担体を **保持担体(hold back carrier)** という。
3. 分離したい RI **以外**を沈殿抽出するための担体を **スカベンジャー(scavenger)** という。

scavenger【名】

- 1 腐肉を食べる動物, 清掃動物
- 2 市街清掃員, ごみ集め人 (cleaner, sweeper).
- 3 [化]不純物除去剤.

2. 溶媒抽出法 solvent extraction

[分配の法則]

混じり合わない2種類の液体、液層に1つの溶質が溶ける場合、各液層中での溶質濃度 C_1 、 C_2 の比率は、溶質の分量に関係なく一定であり、その比を、分配係数 K という。

$$K = C_1/C_2$$

照射後のターゲット試料を塩酸などで水溶液化し、**溶媒抽出法**では、主に**有機溶媒**を加える。

加える**溶媒の条件**は、

1. 試料中の溶質、溶液とは化学反応しないもの。
2. 分配係数が大きい。(効率よく抽出できる)
3. 溶媒を加えて分離した2層の液体を振り混ぜた場合(乳化、エマルジョン)、その後また2層に戻るもの。

RI分離作業の例

$^{140}\text{Ba} - ^{140}\text{La}$ 希塩酸溶液

保持担体 Ba^{2+} の添加

捕集剤 Fe^{3+} と NH_3 の添加

^{140}Ba が保持担体 Ba^{2+} と共に水溶液中に残存

^{140}La が $\text{Fe}(\text{OH})_3$ と共沈

Fe^{3+} がイソプロピルエーテルと共に溶媒中に残存

強塩酸 (8N HCl) で溶解し、
イソプロピルエーテルで抽出

^{140}La が HCl 溶液中に残存

$^{140}\text{Ba} - ^{140}\text{La}$ 放射平衡 を含む放射化試料を塩酸で水溶液化。
捕集剤 Fe^{3+} を添加して共沈法にて ^{140}La が $\text{Fe}(\text{OH})_3$ と沈殿。
その沈殿を溶媒抽出法にてイソプロピルエーテルで抽出。

1 H Hydrogen 1.01				
3 Li Lithium 6.94	4 Be Beryllium 9.01			
11 Na Sodium 22.99	12 Mg Magnesium 24.31			
19 K Potassium 39.10	20 Ca Calcium 40.08	21 Sc Scandium 44.96	22 Ti Titanium 47.87	23 V Vanadium 50.94
37 Rb Rubidium 85.47	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.91	40 Zr Zirconium 91.22	41 Nb Niobium 92.91
55 Cs Cesium 132.91	56 Ba Barium 137.33	57 La Lanthanum 138.91	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.95
87 Fr Francium (223)	88 Ra Radium (226)	89 Ac Actinium (227)	104 Rf Rutherfordium (265)	105 Db Dubnium (268)

Lanthanoid

Actinoid

58
Ce
Cerium
140.12

90
Th
Thorium
232.04

$^{140}\text{Ba} - ^{140}\text{La}$ 放射平衡

^{140}Ba 半減期 12.8 日

^{140}La 半減期 1.7 日

^{140}Ba は、原子炉内で

^{235}U に熱中性子をあてると

核分裂元素として生じるRI。

3. イオン交換法 ion exchange process

イオン交換樹脂を用いて RIを分離精製する方法。

[イオン交換]

イオン交換樹脂に分離したい溶質を含む溶液を接触させ、樹脂中と溶液中の同符号のイオンが交換され平衡状態に至る現象をイオン交換という。

イオン交換を行う樹脂中の固体をイオン交換体という。

陽イオン交換樹脂

H⁺ を交換基とした陽イオン交換体 R-H⁺ と、
交換したい陽イオンB⁺を含む溶液との交換反応



溶液と樹脂の交換平衡定数 K は、

$$K = ([B^+]_R [H^+]_S) / ([B^+]_S [H^+]_R)$$

Rは、樹脂 (Resin) でのイオン濃度

Sは、溶液 (Solution) でのイオン濃度

イオン交換する B^+ の量が微量で、
交換樹脂のイオン量 H^+ が大きい場合、
溶液と樹脂の交換平衡定数 K は、

$$K = ([B^+]_R [H^+]_S) / ([B^+]_S [H^+]_R)$$

$$\doteq K_d (\text{分布係数}) = [B^+]_R / [B^+]_S$$

$$([H^+]_S \doteq [H^+]_R)$$

K , K_d が大きいほど、イオンの樹脂に対する選択性
が大きく、分離効果が高い。

陰イオン交換樹脂

OH⁻ を交換基とした陰イオン交換体 R-OH⁻と、
交換したい陰イオンB⁻ を含む溶液との交換反応



溶液と樹脂の交換平衡定数 K は、

$$K = ([B^{-}]_R [OH^{-}]_s) / ([B^{-}]_s [OH^{-}]_R)$$

$$\doteq K_d (\text{分布係数}) = [B^{-}]_R / [B^{-}]_s$$

$$([OH^{-}]_s \doteq [OH^{-}]_R)$$

よく使用される 酸性 陽イオン交換基

スルフォ基 $-\text{SO}_3^-$ ($-\text{SO}_3\text{H}$)

カルボキシル基 $-\text{COO}^-$ ($-\text{COOH}$)

よく使用される 塩基性 陰イオン交換基

第四級アンモニウム基 $-(\text{NR}_3)$ (強塩基性)

アミノ基 $-(\text{NH}_2\text{R})$ (弱塩基性)

イミノ基 $-(\text{NHR}_2)$ (弱塩基性)

4. クロマトグラフィ chromatography

物質を分離・精製する技法。

物質の**大きさ・吸着力・電荷・質量・疎水性**などの違いを利用して、物質を成分ごとに分離する。

クロマトグラフィは、**固定相**または担体と

呼ばれる物質の表面あるいは内部を、

移動相と呼ばれる物質が通過する過程で

物質が分離されていく。

固定相には**固体**または**液体**が用いられ、
液体のものは LC (Liquid Chromatography)、
固体のものは SC (Solid Chromatography) という。

移動相には**気体**または**液体**が用いられ、それぞれ
ガスクロマトグラフィ、**液体クロマトグラフィ** という。

ペーパー(ろ紙)クロマトグラフィ

薄層クロマトグラフィ

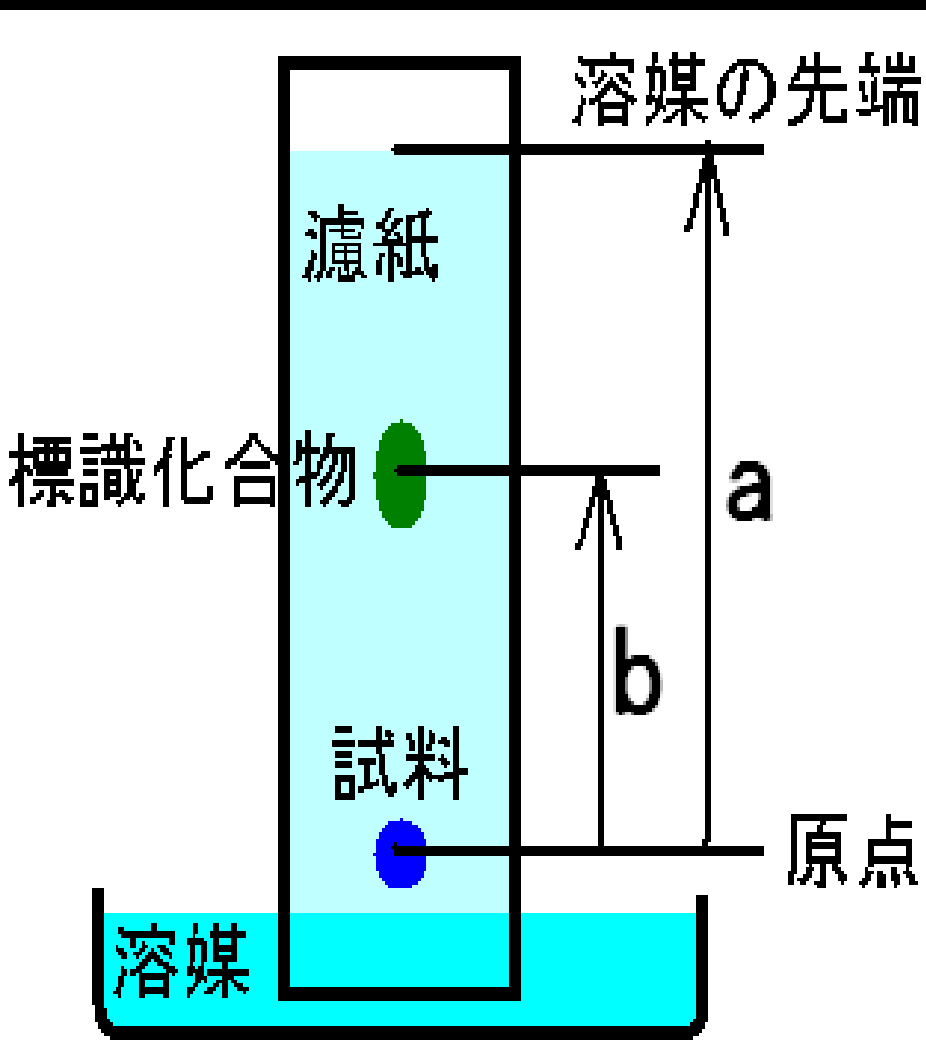
高速液体クロマトグラフィ

ガスクロマトグラフィ

イオン交換クロマトグラフィ

ペーパー(濾紙)クロマトグラフィ

固定相は固体(濾紙)、移動相は液体(溶媒、展開剤)が
用いられる。



Rf (Rate of flow) 移動率

濾紙に試料溶液を付けた原
点から、溶媒の浸透先端まで
の距離 **a**

原点の試料から標識化合物
が移動した距離 **b**

$$Rf = b/a$$

物質により決まった値

(一定の濾紙、展開剤にて)

薄層クロマトグラフィ

固定相は**薄層固体**（シリカゲルやセルロースなどをガラスやプラスチック等に薄く塗布して乾燥させたもの）、

移動相は**液体**（**溶媒、展開剤**）が用いられる。

原理は濾紙クロマトグラフィと同じだが、より多量の試料を迅速かつ精度よく展開、分離が可能。

放射性薬剤を院内製造する
北大のPET検査室には
サイクロトロンと
高速液体クロマトグラフィを
装備した品質管理室が
設置されている。

品質管理室

放射性同位元素
使用室



放射性薬剤合成室

サイクロトロン制御と 薬剤の院内製造



高速液体クロマトグラフィー 放射化学的純度の確認

HPLC ; High performance liquid chromatography



高速液体クロマトグラフィ HPLC

高速液体クロマトグラフィ（High performance liquid chromatography、略して**HPLC**という）はカラムクロマトグラフィの一種であり、機械的に高圧をかけた液体によって分析物をカラムに通し、これにより各物質が固定相に留まる時間を短くして分離・検出能力を高くすることを特長とする。

現在では分析物の注入から検出・定量までを一体化して自動的に行えるようにした装置を用いて、再現性の高い分析が比較的簡便に行える。分析化学や生化学で頻繁に用いられ、俗に「液クロ」といえばこれを指すことが多い。

高速液体クロマトグラフィ HPLC

分析物の検出・定量結果

分析物をカラムに通す



ガスクロマトグラフィ

固定相は吸着剤(活性炭やシリカゲルなど)、

移動相は不活性ガス(窒素、ヘリウム、アルゴンなどのガスキャリア)が用いられる。

試料を気化させて不活性ガスとともに吸着剤を封入した筒状の容器内(カラム)を通過させる。

微量物質の定量に適する。

イオン交換クロマトグラフィ

ion-exchange chromatography IEC

固定相は直径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の微細球状のイオン交換樹脂をカラムに詰め込んだもの。

移動相は、いろいろなpH、塩濃度の溶離剤が用いられる。

溶離剤のpHなどに応じて試料中のイオンが中性化してカラム内のイオン交換樹脂から離れ、分離される。

よく使用される 酸性 陽イオン交換基
スルフォ基 $-SO_3H$ に対する金属イオンの選択性



よく使用される塩基性 陰イオン交換基
第四級アンモニウム基 $-(NR_3)$ に対する
陰イオンの選択性



陽イオン交換基 R に対する金属イオン M1、M2
の選択性（選択係数、吸着性）

R に陽イオン M1 が吸着したものの R-M1 に、
別の陽イオン M2 の塩化物 M2 Cl を加えて
平衡状態に達した時、



$$\begin{aligned} \text{選択係数} &= [M2]_r [M1]_w / [M1]_r [M2]_w \\ &= K M2 / M1 \end{aligned}$$

（[]_r は樹脂中の濃度、[]_w は溶液中の濃度）

選択係数 > 1 ならば、M2 の選択性は M1 より大

5. 昇華法・蒸留法

昇華法

昇華：固体が気体になること

昇華しやすい RI を、白金板などに薄く塗布して加熱して、昇華し分離させる。水素気流中では還元状態、空気中では酸化状態で昇華する。

蒸留法

蒸留、揮発：液体が気体になること

液体試料中から揮発性の RI を蒸発させ、不揮発性物質から分離する。不活性気体や炭酸ガス、窒素などを液体試料中に流すと揮発性RI の捕集効率が良くなる。

真空または減圧状態も捕集効率を向上させる。

6. 電気化学的方法

electro-chemical method

金属のイオン化傾向を利用して電気化学的にRI の分離を行う方法。

電気化学的分離法

金属 RI を含む液体試料に、イオン化傾向の大きい金属板を入れると、その表面に液体中の金属 RI が析出し分離される。

主な元素のイオン化傾向

**K > Ra > Ba > Sr > Ca > Na > Mg
> Al > Mn > Zn > Cr > Fe > Cd >
In > Tl > Co > Ni > Sn(IV) > Pb >
H > Sn(II) > Sb > As > Cu > Hg(I) >
Ag > Hg(II) > Pt > Au**

内部電解法

電気化学的分離法と原理は同じだが、溶液中の金属RIの析出によって、金属板がRIに覆われ、金属板からのイオン溶出が妨げられる。

それを防ぐために金属板を素焼板などの隔壁で囲い、金属RIの捕集効率を上げるなどの工夫を施した電気化学的分離法。

外部電解法

イオン化傾向の異なる金属電極間に一定の電位差を与える電圧を負荷し、**(定電位電解法)**短時間で目的とする金属RIの析出を行う方法。

電極電位を適切に調節することにより不純物の析出の混入を防ぐ利点もある。

7. ラジオコロイド radiocolloid

通常の物質は溶解度より低い濃度ではコロイドを形成しないが、微量 ($10^{-10} \sim 10^{-18}$ g) のRI は、溶液中で安定なコロイド粒子 ($1 \sim 100 \mu\text{m}\phi$) を形成する。これを ラジオコロイド という。

ラジオコロイドになりやすい元素

P、Y、Zr、Nb、Po、Bi、Th、Pu、Ba、La、
Ce Ca、Ag

ラジオコロイドになった RI は、通常の非放射性同位元素と物理化学的挙動が異なることに要注意。

重力や遠心分離で容易に沈殿する。

コロイドになるとイオンとしての挙動は示さなくなる。

特に、コロイドは、容器壁面やイオン交換樹脂に吸着しやすい性質を持つ。

吸着のしやすさは溶液のpHで変化する。

ラジオコロイドを利用した RI分離法

非放射性同位元素と物理化学的挙動が異なることに要注意。

重力や遠心分離で容易に沈殿する。

コロイドになるとイオンとしての挙動は示さなくなる。

特に、コロイドは、容器壁面やイオン交換樹脂に吸着しやすい性質を持つ。

ラジオコロイドを利用したRI分離作業の例

$^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$ 塩酸溶液

アンモニア水 (pH9) で濾過

^{90}Sr が濾過される

^{90}Y が濾紙に吸着

濾紙を希塩酸で洗浄

^{90}Y が濾紙から溶離
(無担体分離)

^{90}Y はラジオコロイドになりやすく、pHで吸着程度が変化。

^{90}Sr はラジオコロイドになりにくい。

この性質の差で、濾過法で簡単に分離できる。

8. 無担体分離 carrier free

RI を分離する作業で、担体(抽出したい RI と 化学的挙動が同じもの。安定同位体など)を加えて RI を分離抽出する場合、抽出された RI の **比放射能(抽出された RI 1g あたりの Bq 数)**は、大きいほど良好な抽出である。

同位体担体を加えずに高い比放射能で目的とする RI を抽出する作業を、無担体分離という。

サイクロトロンでの無担体 RI 産生法

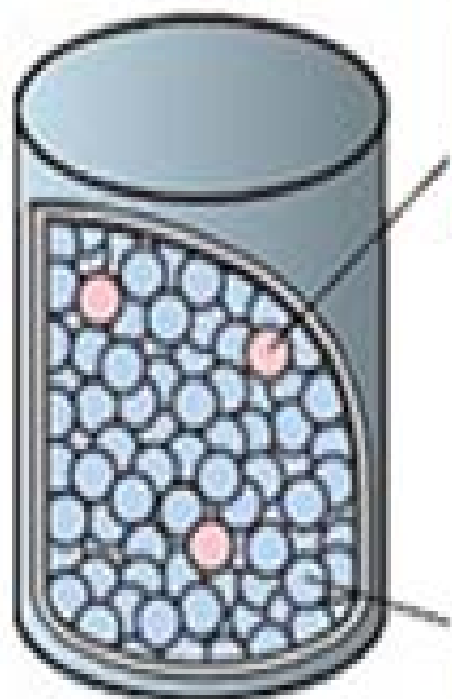
原子炉内でターゲット試料に中性子(n)を照射すると、試料と原子番号が同じ RI が生成される。

この反応は、安定同位体が混入した RI を生成するので、抽出された RI の比放射能は小さいと思われるが、実際は無担体の大きい比放射能の RI が抽出される。

原子炉内部は、遅い中性子(熱中性子)が多数飛んでいる。

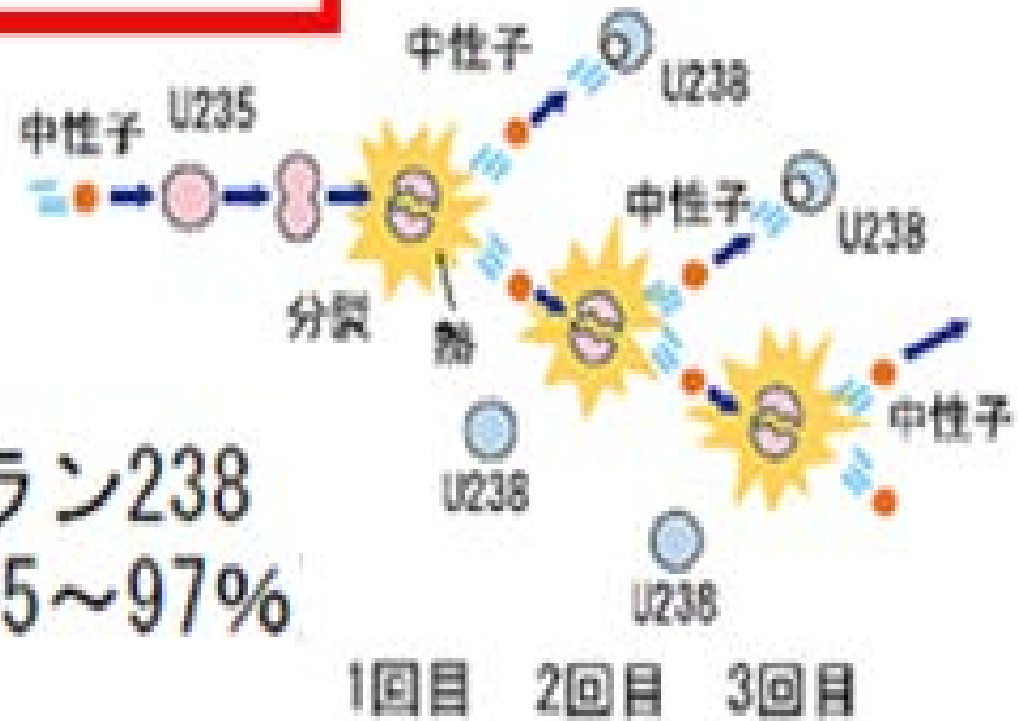
ウラン235の割合が低く、中性子がウラン238に吸収される等の理由により核分裂が一定の規模で継続する。

原子力発電



ウラン235
(3~5%)

ウラン238
(95~97%)



ターゲット試料に中性子(n)を照射すると、試料と原子番号が同じ RI が生成されると同時に RI からガンマ線が生じる。

例：脂溶性のヨウ化メチル C_2H_5I に熱中性子線を照射すると $^{127}I (n, \gamma) ^{128}I$ 発生した γ 線の運動量で ^{128}I は反跳原子 (ホットアトム) となり、分子内の C-I 結合から切れて、 ^{128}I は水溶液中に溶けるので、 ^{127}I から分離して、無担体の大きい比放射能の ^{128}I が抽出される。

(ジラード・チャルマーズ法)

ジラード・チャルマーズ法

Szilard - Chalmers' method

(n 、 γ)反応の他にも、サイクロトロンでの
(d 、 p)反応、 γ 線照射での(γ 、 n)反応
も、ターゲット試料と原子番号が同じ RI が
生成されるが、同時に RI から発生する
ガンマ線、陽子線、中性子線で**反跳原子**
(ホットアトム)となった RI が、ターゲット分
子内の化学的結合から切れて、無担体の
大きい比放射能の RI が抽出される方法。

^{18}F 110 min

$^{18}\text{O}(p,n)^{18}\text{F}$

^{15}O 2.04 min

$^{14}\text{N}(d,n)^{15}\text{O}$, $^{15}\text{N}(p,n)^{15}\text{O}$

^{11}C 20.4 min

$^{14}\text{N}(p,\alpha)^{11}\text{C}$

^{13}N 9.97 min

$^{12}\text{C}(d,n)^{13}\text{N}$, $^{16}\text{O}(p,\alpha)^{13}\text{N}$



北大病院内の
サイクロロン

巨大な電磁石

水素または重水素
原子核を加速して
元素に衝突させ、

陽電子を出す
RI を作っている。

サイクロトロン

水素または重水素原子核（proton、deuteron）を加速して、ターゲットに置いた物質に当てて陽電子放出核種を発生させる。

