

放射化学基礎 4

22年国家試験

解答 3、5

$^{99}\text{Mo} - ^{99\text{m}}\text{Tc}$ ジェネレータで正しいのはどれか。2つ選べ。

1. 溶出に蒸留水を使用する。
2. $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^+$ の形で溶出される。
3. ^{99}Mo の半減期は $^{99\text{m}}\text{Tc}$ の半減期よりも長い。
4. ミルキング後 13 時間で再び放射平衡に達する。
5. ^{99}Mo と $^{99\text{m}}\text{Tc}$ との間に過渡平衡が成立している。

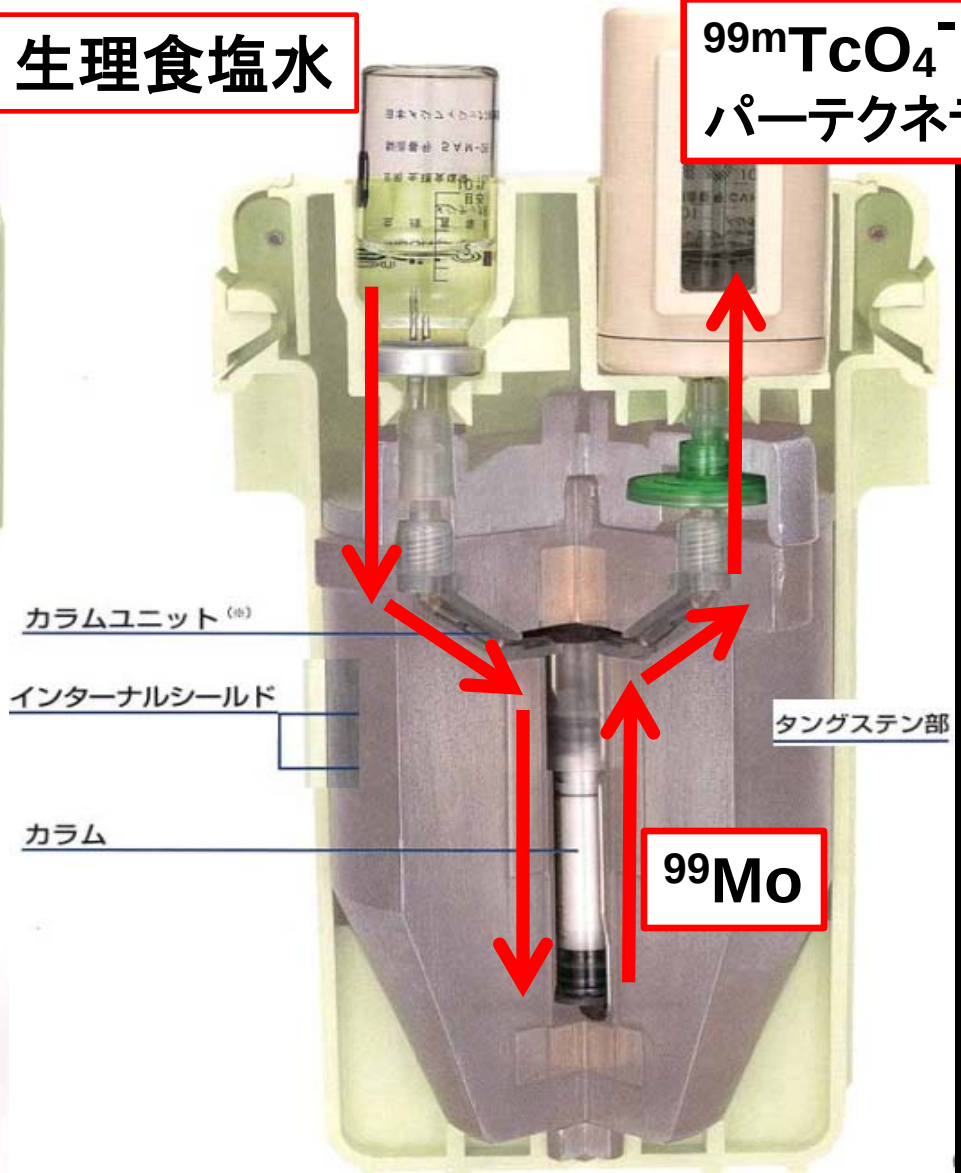
^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ミルキング ジェネレータ

$^{99\text{m}}\text{Tc}$ は +7 価であり、溶出時は $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$

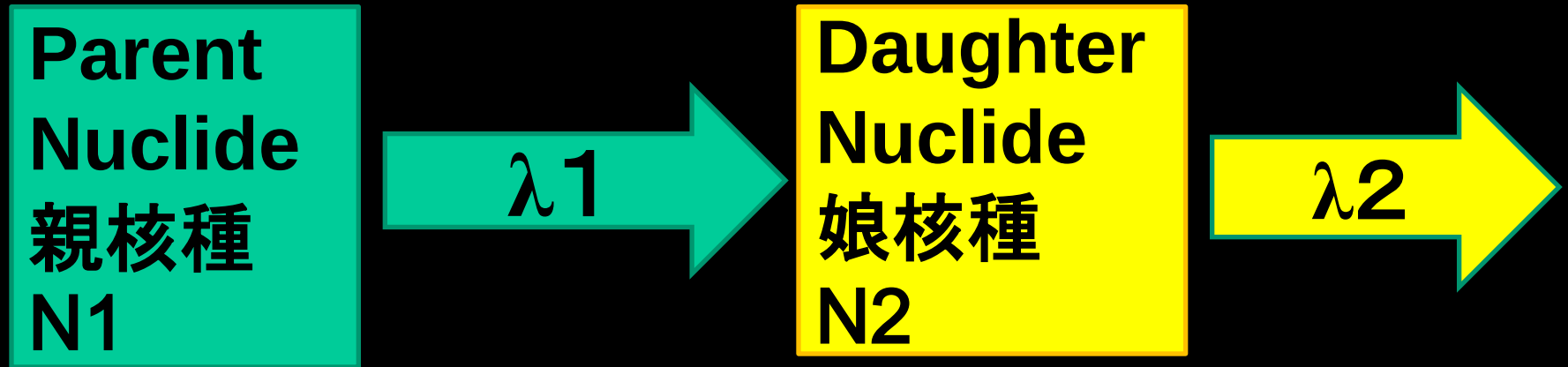


生理食塩水

$^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$
パーテクネレート



放射平衡 Radiative Equilibrium



$$N1 = N0 e^{-\lambda 1 t}$$

$$d N1 / dt = - \lambda 1 N1$$

$$d N2 / dt = \lambda 1 N1 - \lambda 2 N2$$

$$d N2 / dt + \lambda 2 N2 = \lambda 1 N0 e^{-\lambda 1 t}$$

過渡平衡 Transient Equilibrium

親核種の λ_1 が娘核種の λ_2 より小さい場合。
＝親核種の T_1 が娘核種の T_2 より長い場合。

$e^{-\lambda_2 t}$ は $e^{-\lambda_1 t}$ より十分小さくなるので

$$\begin{aligned} N_2 &= \lambda_1 N_0 / (\lambda_2 - \lambda_1) (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) \\ &= \lambda_1 N_0 / (\lambda_2 - \lambda_1) (e^{-\lambda_1 t}) \\ &= \lambda_1 / (\lambda_2 - \lambda_1) (N_0 e^{-\lambda_1 t}) \end{aligned}$$

$$N_2 = \lambda_1 / (\lambda_2 - \lambda_1) N_1$$

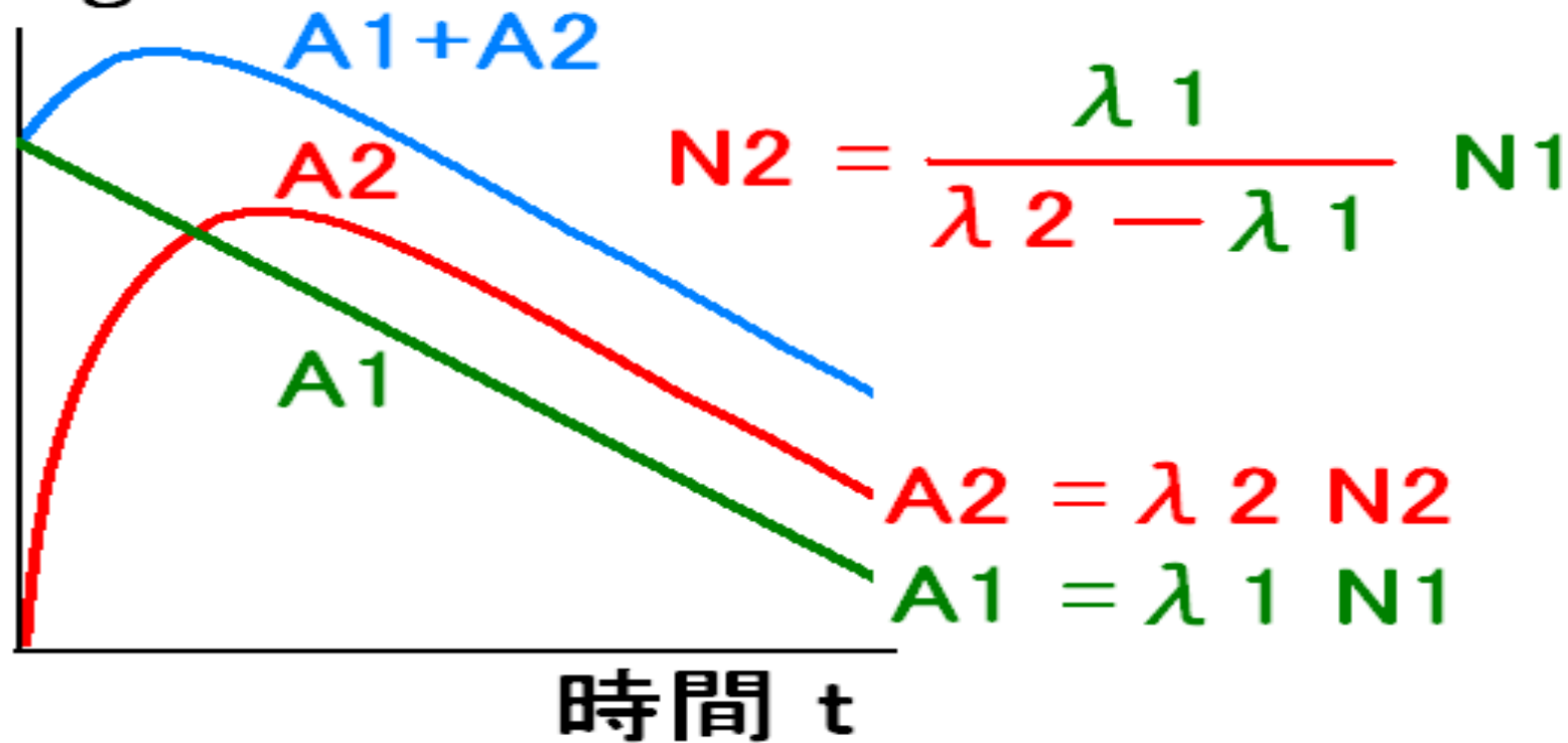
過渡平衡の例 $^{99}\text{Mo} - ^{99\text{m}}\text{Tc} - ^{99}\text{Tc}$

^{99}Mo (モリブデン) の半減期は 66時間。

$^{99\text{m}}\text{Tc}$ (テクネチウム) の半減期は 6時間。

放射能 A (対数目盛)

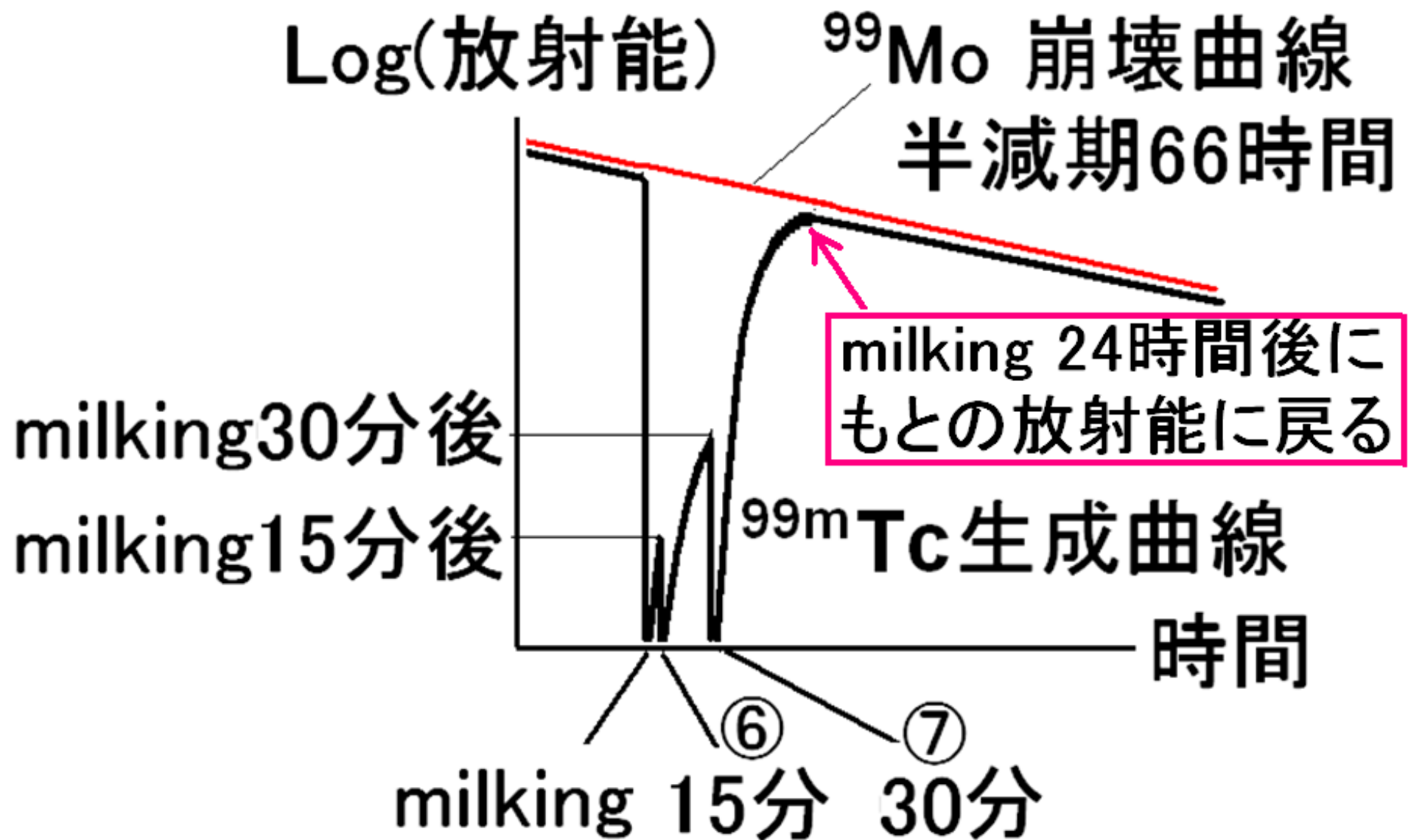
$\log A$



空バイアルを挿入するとミルクキングが始まる。
バイアルの目盛り3mLまで水が満たされたら
バイアルをシールドごと抜く。



6回目と7回目のミルクキングから得たTc放射能を測定し、下図に示す ^{99m}Tc 生成曲線を理解する。



放射性ヨウ素の蛋白質への標識

RIA (Radio Immuno Assay)

放射免疫分析法 ^{125}I が RIA検査に適する。

ホルモン、抗原などの血液中微量タンパク質の量を測定する方法。

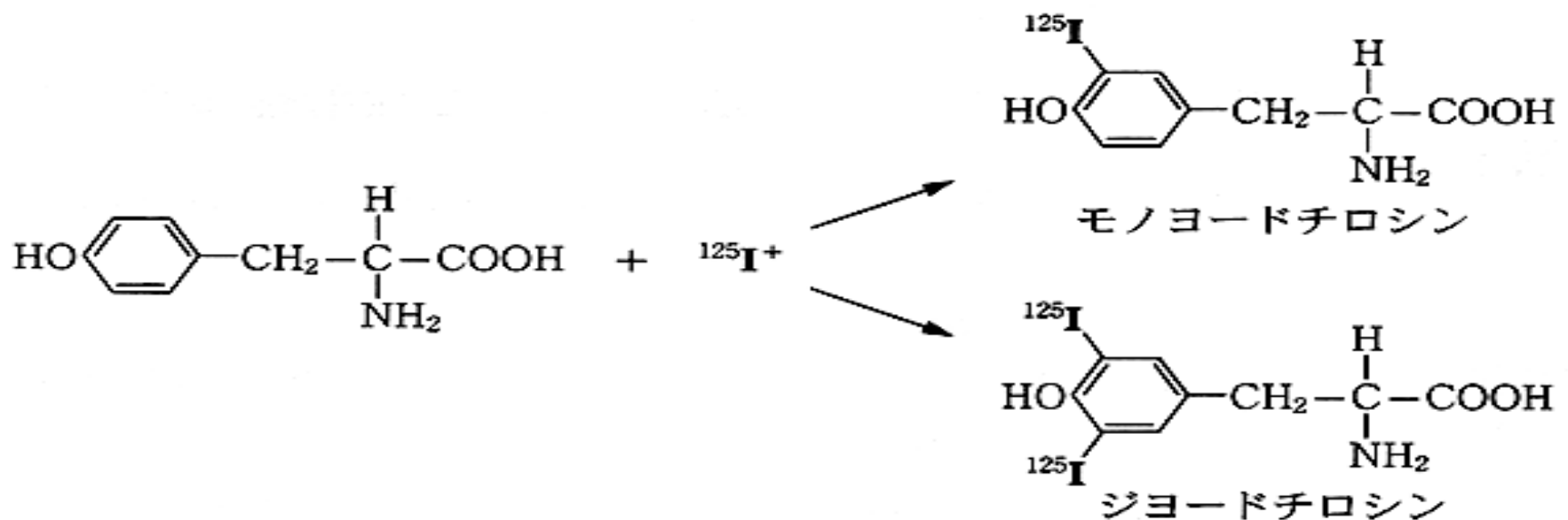
測定するタンパク質と同一の物質に ^{125}I で(クロラミン-T法やボルトンハンター法などで)標識した物と、

測定するタンパク質と結合する抗体を、それぞれ一定量用意する。

その中に患者血液を入れて、目的とするタンパク質を定量する方法。

クロラミン-T 法 chloramine-T (直接的 ^{125}I 標識法)

N-クロロ-p-トルエンスルホンアミドナトリウムの商品名。
白色結晶粉末で、殺菌消毒剤や、分析用試薬に使用。
アミノ酸の1種であるチロシンを直接的に ^{125}I 標識する。
チロシンは甲状腺ホルモン(チロキシン)やドーパミン等の重要なホルモンの原料、前駆体となる。
効率よくチロシンに放射性ヨウ素を導入できるが、酸化力の強さや、反応持続時間が短いことが欠点。

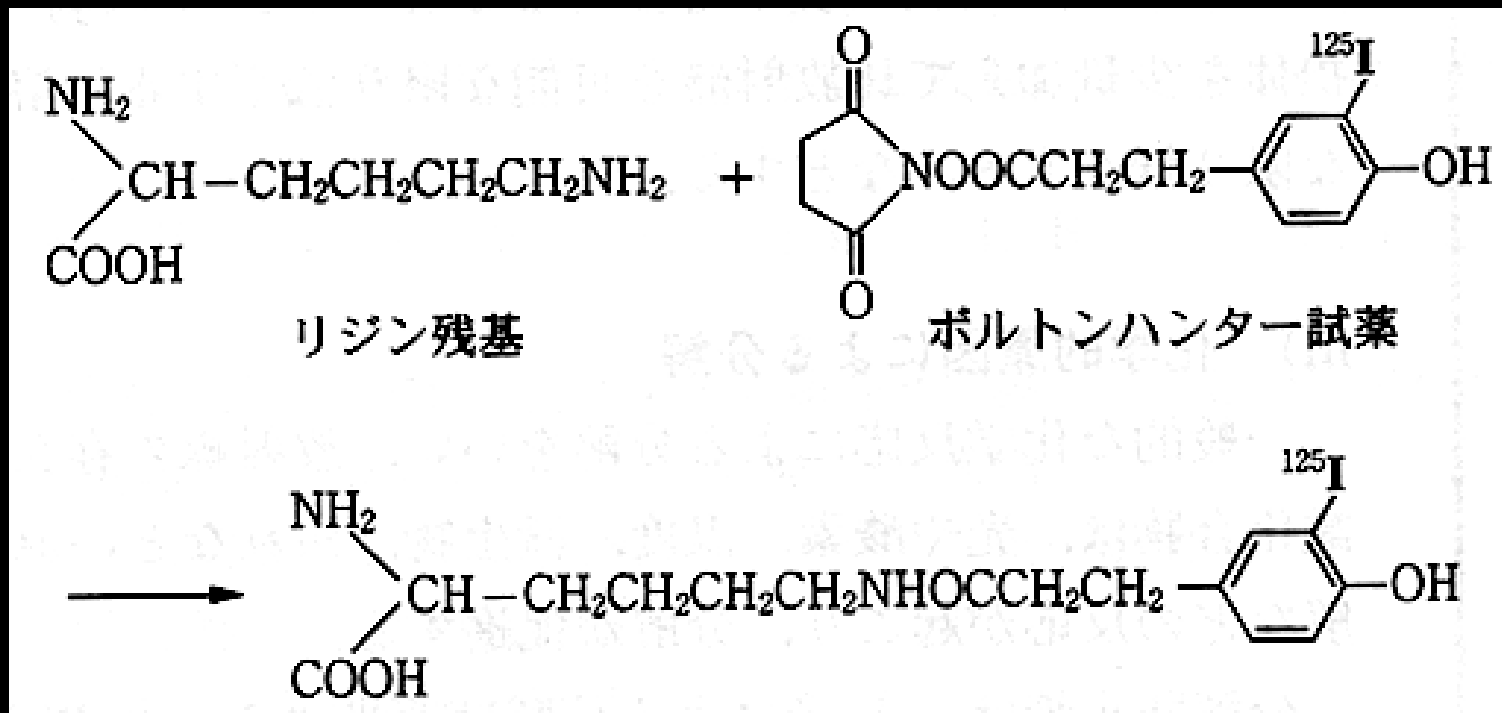


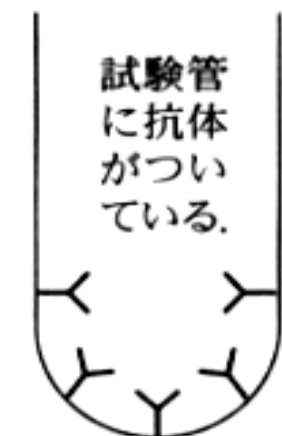
ボルトンハンター 法 Bolton-Hunter (間接的¹²⁵I 標識法)

¹²⁵I標識されたボルトンハンター試薬を使って、

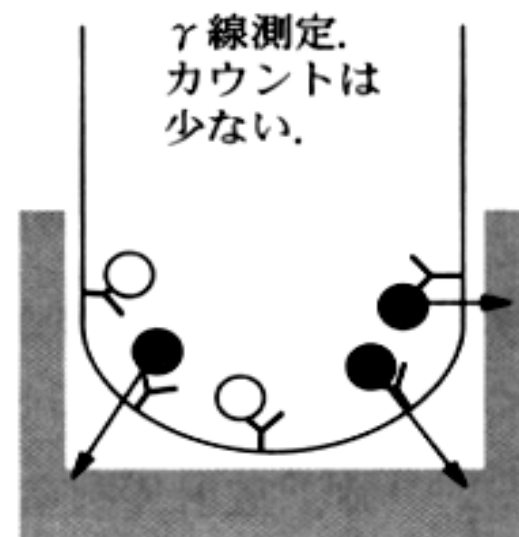
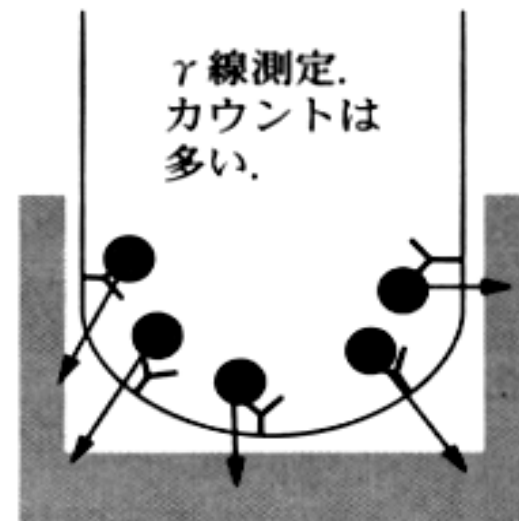
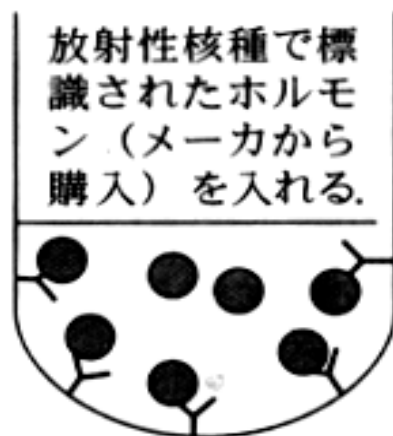
間接的に蛋白質に¹²⁵I 標識を行う手法。

クロラミン-T 法はチロシン基を含む化合物しか¹²⁵I 標識を行えないが、ボルトンハンター試薬は、**リジン残基** (多くの蛋白質が持つ必須アミノ酸)に¹²⁵I 標識出来る。反応時間が遅い、標識率が低い欠点がある。





試験管固相法の場合



結合するとき、被検者のホルモンと競合するので、本来結合するはずだった標識ホルモンは、試験管につくことなく取り除かれてしまう。

競合法 RIA

図 6・17 RIA 法の原理その 1

非競合法 RIA (サンドイッチ法)(IRMA)

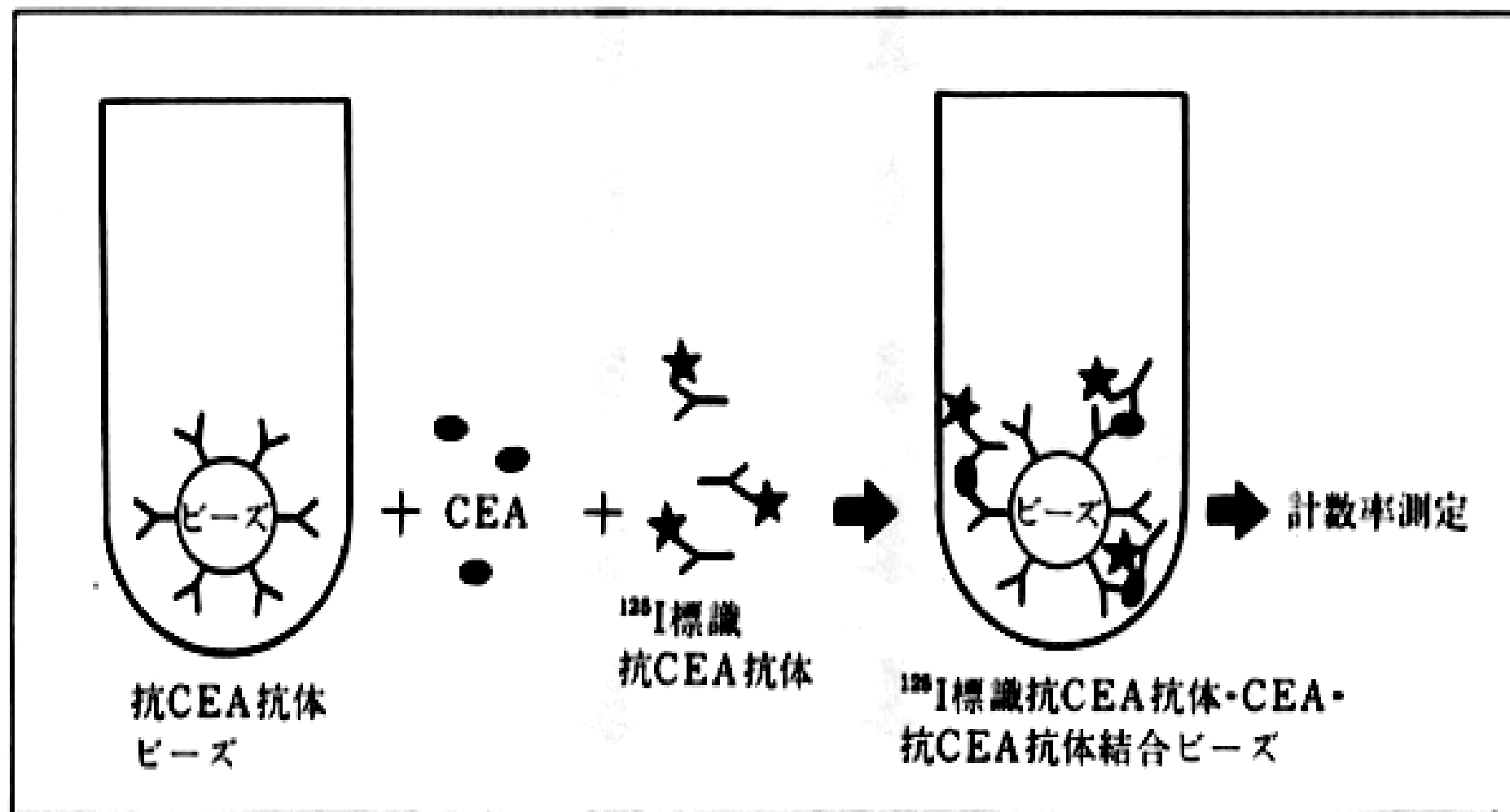


図 2-25 one-step 法 IRMA——CEA の測定原理

★
Y — : ^{125}I 標識抗体

RIA (Radio Immuno Assay)

放射免疫分析法

ホルモンや腫瘍マーカーなどの血中微量タンパク質の量を、 ^{125}I を用いて測定する方法。

測定するタンパク質(抗原)と結合する物質(抗体)と、測定するタンパク質と同一物質に ^{125}I が標識された物(標識抗原)を用意する。

患者から採取した血清(検体)に、既知量の抗体と ^{125}I 標識抗原を入れて抗原抗体反応を起こす。

抗体と結合していない ^{125}I の放射エネルギーを測定して微量タンパク質(抗原)の量を推定する。

生物的半減期を T_b 、物理的半減期を T_p とすると有効半減期を表すのはどれか。

1. $\frac{(T_b + T_p)}{2}$

4. $\frac{T_b T_p}{(T_b + T_p)}$

2. $\sqrt{T_b^2 + T_p^2}$

5. $\frac{1}{(T_b + T_p)}$

3. $\frac{1}{T_b} + \frac{1}{T_p}$

物理的半減期 T_p physical half life

核種の放射能が物理的に半減する時間。

生物的半減期 T_b biological half life

生物が摂取した核種が、代謝されて半分量が排泄される時間。

有効(実効)半減期 T_{eff} effective half life

生物が摂取した核種の放射性が半減する時間。

$$1 / T_{eff} = 1 / T_p + 1 / T_b$$

半減期 $T_{1/2}$ と 崩壊定数 λ は反比例する

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

崩壊定数 λ

1秒間に原子核が崩壊する割合

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

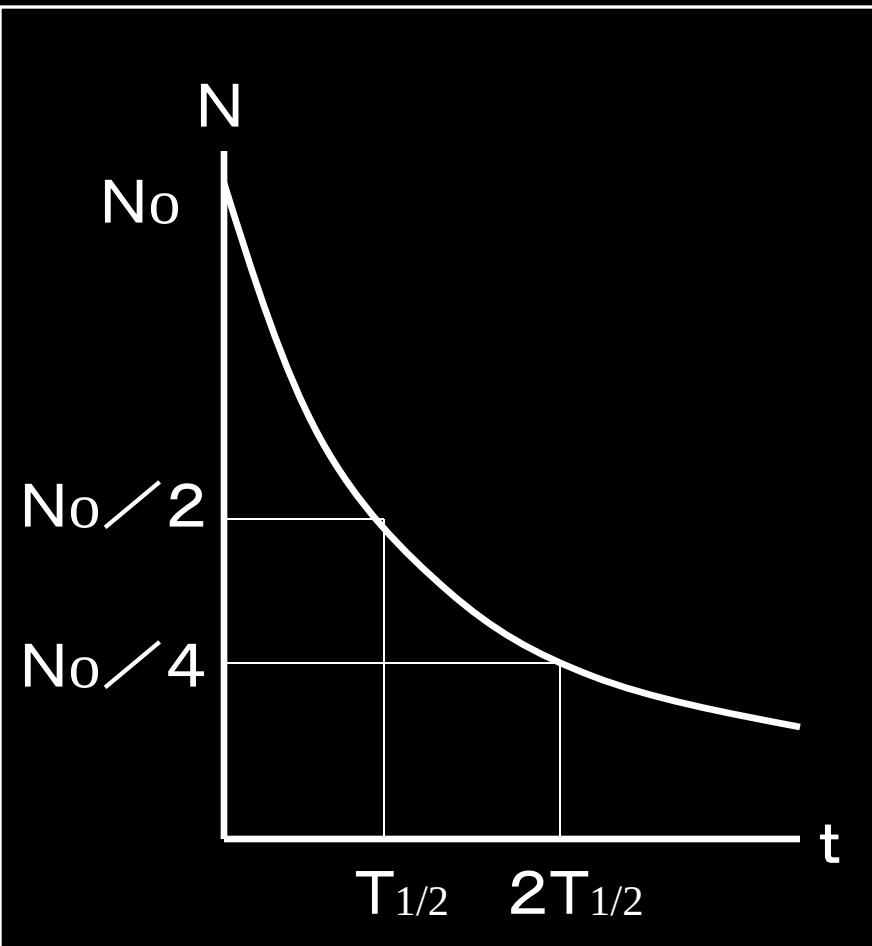
$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

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

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

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

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



物理的崩壊定数 λ_p physical decay constant

核種が1秒間で物理的に崩壊する割合。

生物的崩壊定数 λ_b biological decay constant

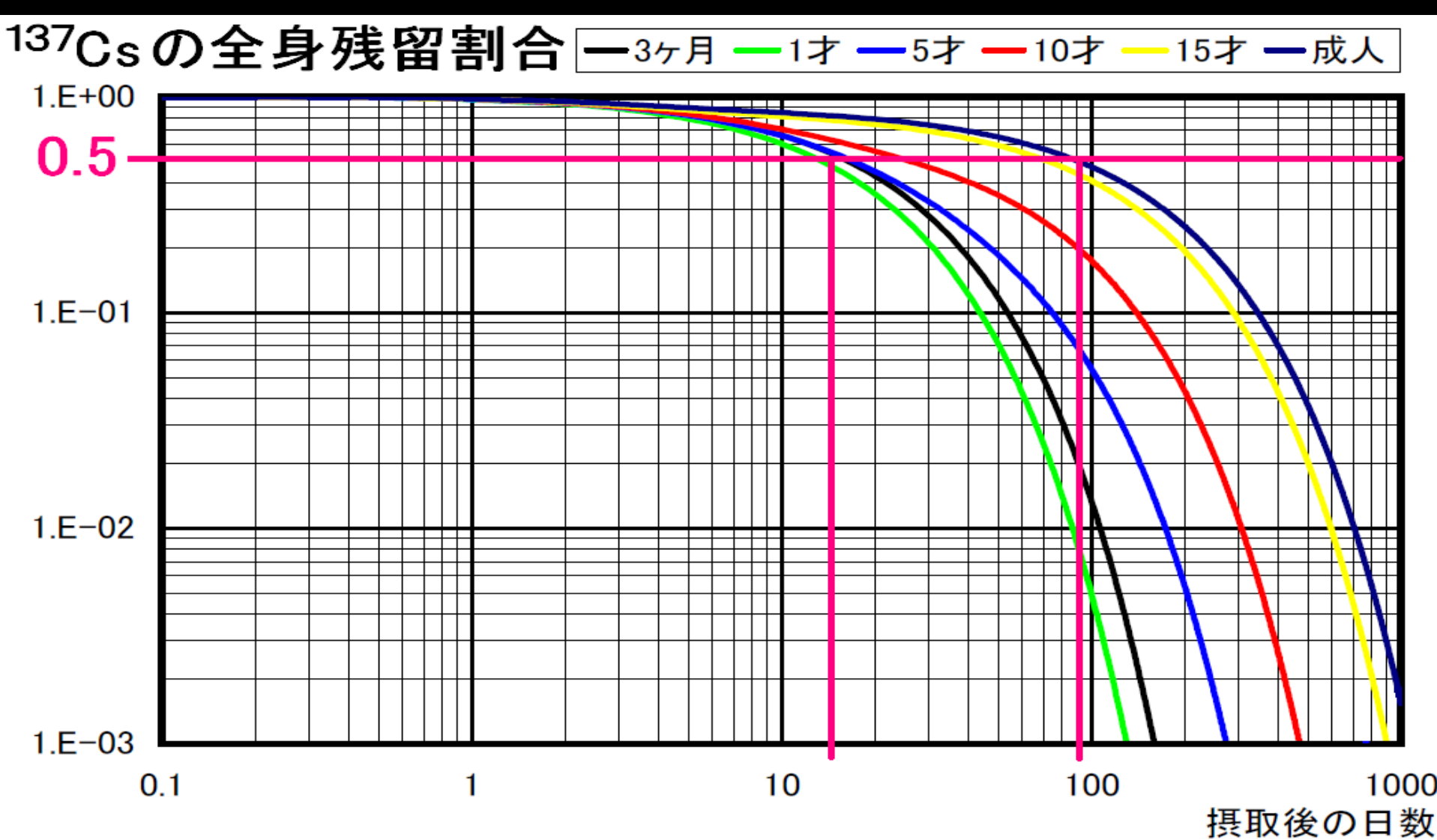
生物が摂取した核種が1秒間で排泄される割合。

有効崩壊定数 λ_{eff} effective decay constant

生物が摂取した核種が1秒間で減衰する割合。

$$\lambda_{eff} = \lambda_p + \lambda_b$$

生物学的半減期は核種や、生物の種類、年齢で大きく異なる。
例：セシウム137の生物学的半減期は、
子供では約3週間、成人では約3カ月。



子供では約3カ月、成人では約2年、セシウム137の汚染区域に近寄らなければ、(再度セシウム137を吸入しなければ)体内からのセシウム137はほとんど消失する。

汚染区域に頻回に立ち寄ると、セシウム137を頻回に吸入する。セシウム137の物理的半減期は30年と長く、生物学的効果の大きいエネルギーの高いベータ線(510keV電子)を放出する。

さらにカリウムと同じ体内分布(細胞内液にとどまる)をするので、20～30年後の潜伏期の後に発癌等の放射線による晩発効果発現の危険がある。

反対に、生物学的半減期が長いことを利用した放射性核種による**核医学治療**がある。

ヨード131 (^{131}I) 医薬品 1万～数万円

物理的半減期は**8日**だが、甲状腺組織内の生物学的半減期は**120日**と長く、360keVの高いエネルギーのベータ線を放出するので、バセドウ病や、甲状腺癌転移病変の消滅に利用される。甲状腺組織以外の内臓には、ほとんど集積しないので、他臓器への影響はない。

ストロンチウム89 (^{89}Sr) 医薬品 32万円

(薬品名メタストロン)

末期癌の骨転移痛を緩和する放射性薬剤。
静脈注射で投与する。骨転移部位に吸着し、
強いベータ線(1.49MeV)を出す。ガンマ線は
出ないので周囲(家族、介護者)は被曝しない。
(ただし、便や尿からは強いベータ線を出す。)
骨に長く吸着し、**生物学的半減期は50年**。
物理的半減期は50日なので、癌の骨転移の
疼痛を緩和する効果を維持するために、
3か月おきに静脈注射する。

過渡平衡が成立する親核種の壊変定数(λ_1)と娘核種の壊変定数(λ_2)との関係はどれか。

1. $\lambda_1 \ll \lambda_2$

4. $\lambda_1 > \lambda_2$

2. $\lambda_1 < \lambda_2$

5. $\lambda_1 \gg \lambda_2$

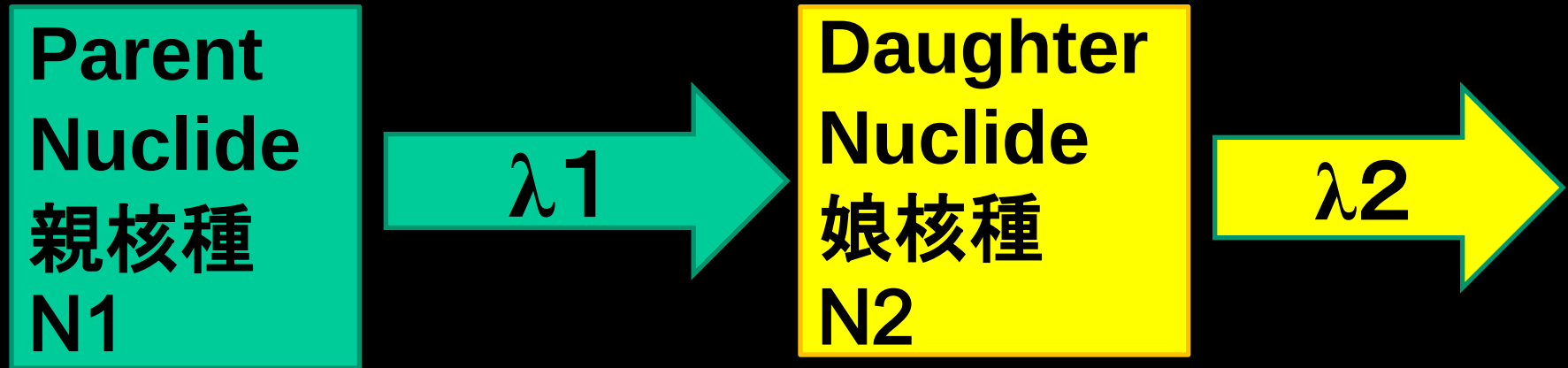
3. $\lambda_1 = \lambda_2$

放射平衡

過渡平衡 $\lambda_1 < \lambda_2$

永続平衡 $\lambda_1 \ll \lambda_2$

放射平衡 Radiative Equilibrium



$$N1 = N0 e^{-\lambda 1 t}$$

$$d N1 / dt = - \lambda 1 N1$$

$$d N2 / dt = \lambda 1 N1 - \lambda 2 N2$$

$$d N2 / dt + \lambda 2 N2 = \lambda 1 N0 e^{-\lambda 1 t}$$

過渡平衡 Transient Equilibrium

親核種の λ_1 が娘核種の λ_2 より小さい場合。
＝親核種の T_1 が娘核種の T_2 より長い場合。

$e^{-\lambda_2 t}$ は $e^{-\lambda_1 t}$ より十分小さくなるので

$$N_2 = \lambda_1 N_0 / (\lambda_2 - \lambda_1) (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t})$$

$$= \lambda_1 N_0 / (\lambda_2 - \lambda_1) (e^{-\lambda_1 t})$$

$$= \lambda_1 / (\lambda_2 - \lambda_1) (N_0 e^{-\lambda_1 t})$$

$$N_2 = \lambda_1 / (\lambda_2 - \lambda_1) N_1$$

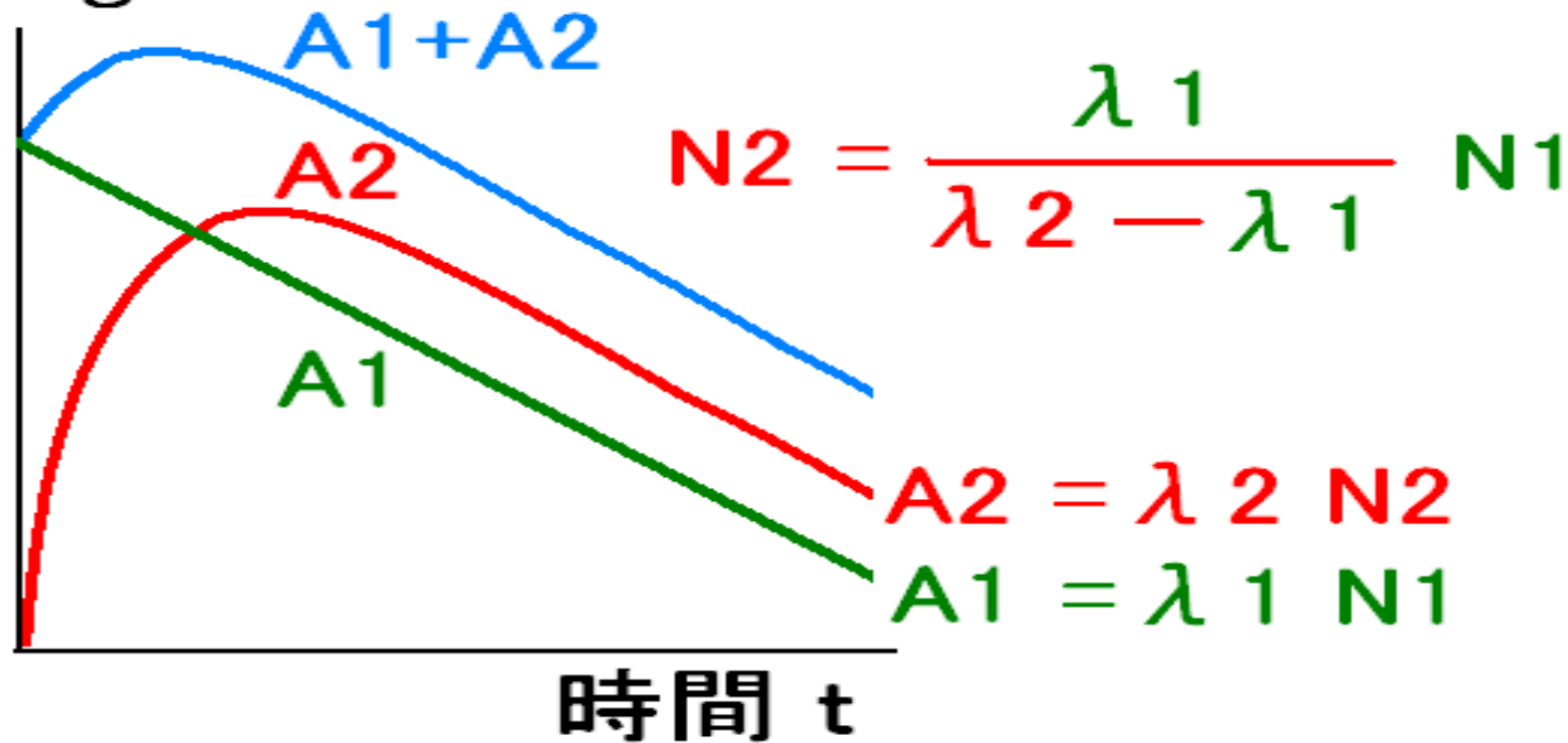
過渡平衡の例 $^{99}\text{Mo} - ^{99\text{m}}\text{Tc} - ^{99}\text{Tc}$

^{99}Mo (モリブデン) の半減期は 66時間。

$^{99\text{m}}\text{Tc}$ (テクネチウム) の半減期は 6時間。

放射能 A (対数目盛)

$\log A$



永続(永年)平衡 Secular Equilibrium

親核種の λ_1 が娘核種の λ_2 より極めて小さい場合。
＝親核種の T_1 が娘核種の T_2 より極めて長い場合。

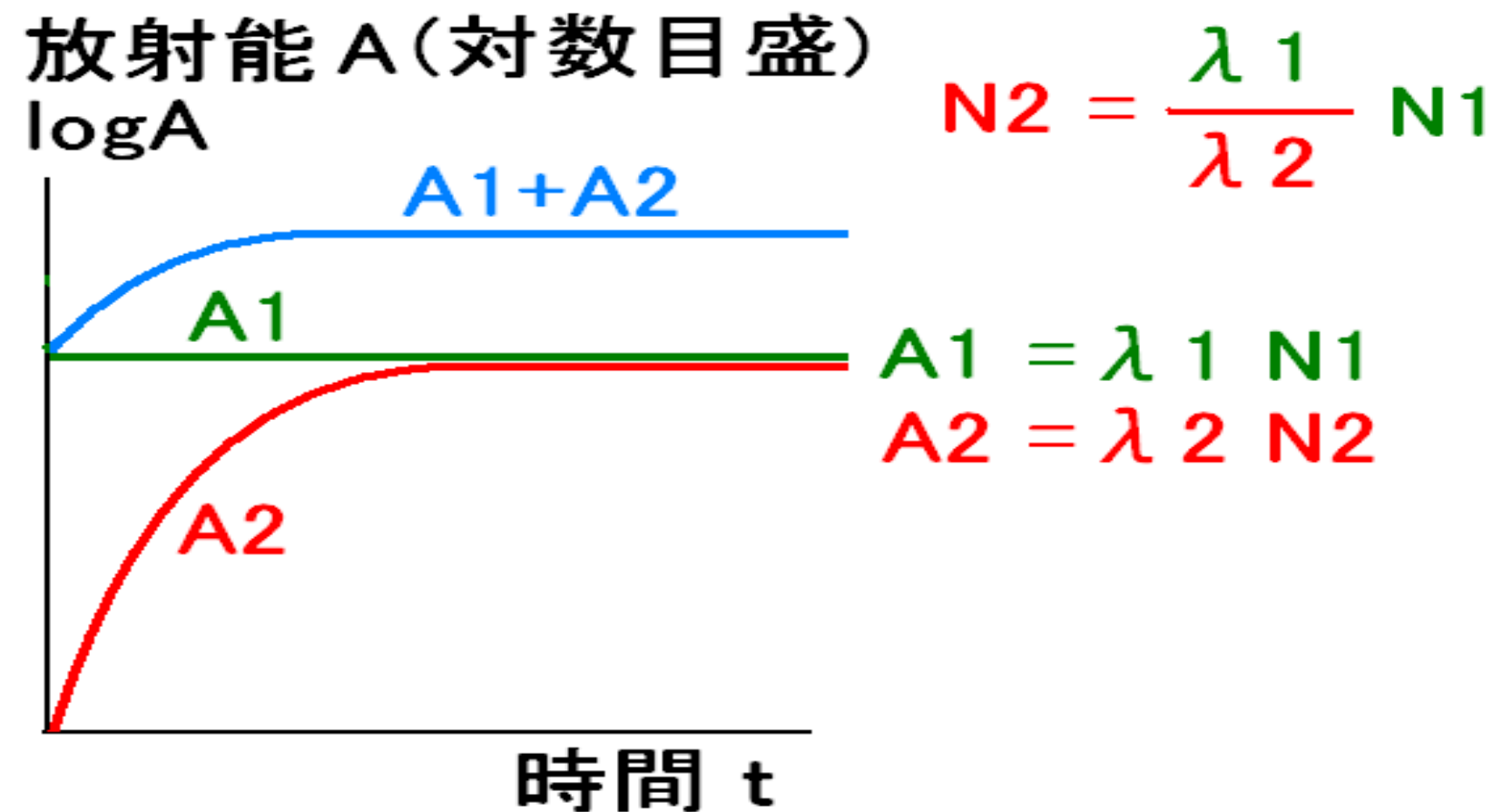
$$N_2 = \lambda_1 / (\lambda_2 - \lambda_1) N_1 \quad (\lambda_1 \ll \lambda_2)$$

$$N_2 \doteq (\lambda_1 / \lambda_2) N_1$$

永続平衡の例 $^{226}\text{Ra} - ^{222}\text{Rn} - ^{218}\text{Po}$

^{226}Ra (ラジウム) の半減期は 1600年。

^{222}Rn (ラドン) の半減期は 3.8日。



25年国家試験

解答 3、4

原子炉生成核種はどれか。2つ選べ。

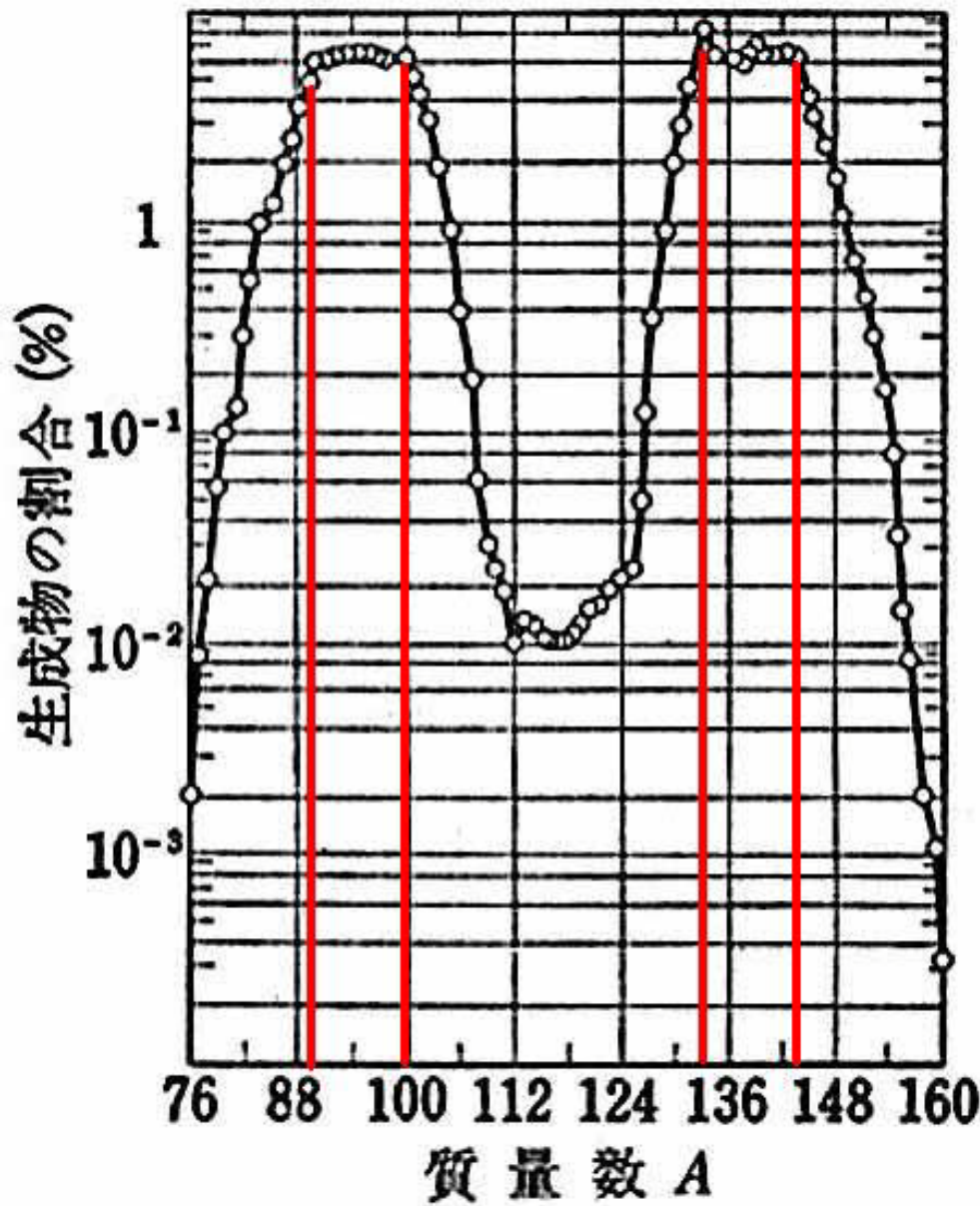


28年国家試験

解答 2、4

原子炉で製造される核種はどれか。2つ選べ。





^{235}U の分裂生成物の分布

原子炉内で
 ^{235}U に熱中性子
(エネルギーの小さい
中性子)をあてると、
質量数が
90~100 と
130~140 の
元素に核分裂しやすく、
約200MeVの
エネルギーを放出する。

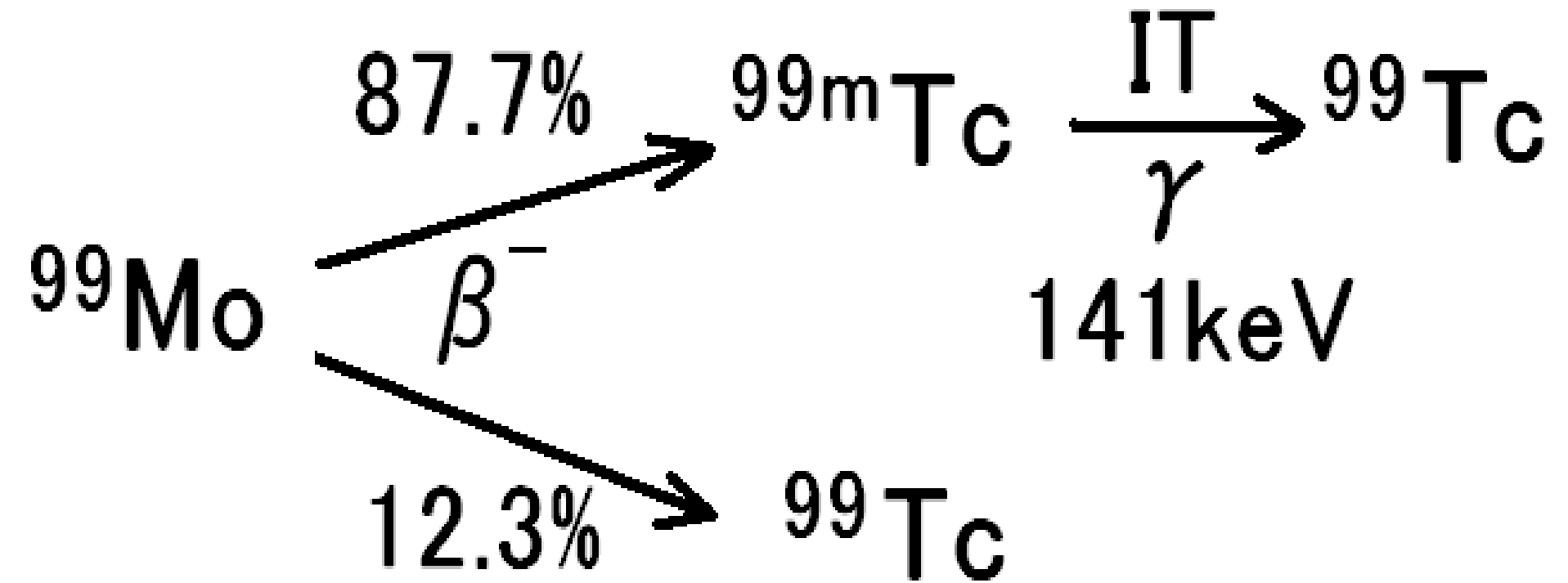
^{99}Mo の放射能が 100 MBq、 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ の放射能が 0 のとき、
48 時間後の $^{99\text{m}}\text{Tc}$ の放射能 [MBq] に最も近いのはどれか。
ただし、 ^{99}Mo の物理的半減期は 66 時間、 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ は 6 時間とし、
 ^{99}Mo から $^{99\text{m}}\text{Tc}$ への分岐比は 0.877 とする。
また、指数関数については、次の近似が成立するものとする。

$$e^{-x} = 1 - x + \frac{x^2}{2}$$

$$\text{テーラーの定理 } \exp(x) = \sum \frac{x^n}{n!}$$

- | | | | | |
|--------|-------|-------|-------|-------|
| 1. 100 | 2. 80 | 3. 60 | 4. 40 | 5. 20 |
|--------|-------|-------|-------|-------|

^{99}Mo の **分岐比** : 87.7% が $^{99\text{m}}\text{Tc}$ に β -崩壊し、
残りは直接 ^{99}Tc に β -崩壊する。



2. β -崩壊 原子核が電子(陰電子electron)を放出して崩壊

$$\begin{matrix} A \\ Z \end{matrix} X \rightarrow \begin{matrix} A \\ Z+1 \end{matrix} Y + \beta + \nu$$

ニュートリノ(中性微子)

核内の変化は、 $n \rightarrow p + \beta + \nu$



半減期5730年

その他の β 線放出核種 ${}^3\text{H}$ ${}^{32}\text{P}$ ${}^{40}\text{K}$ ${}^{131}\text{I}$

各々の核種が出す β 線のエネルギーは一定ではない。

(最大エネルギーは一定。)(連続スペクトルを示す。)

${}^{131}\text{I}$ は 甲状腺癌の治療に利用されている。

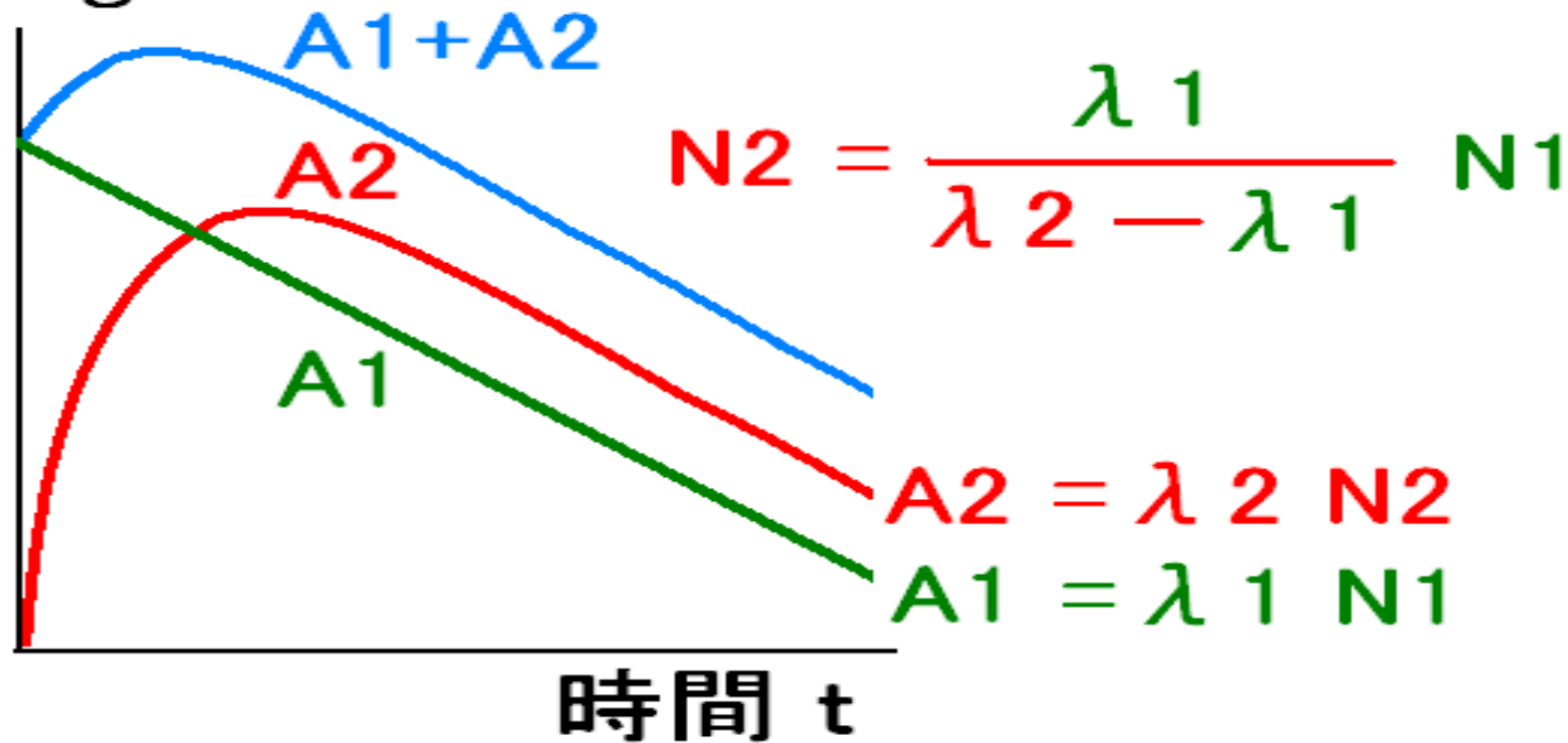
過渡平衡 $^{99}\text{Mo} - ^{99\text{m}}\text{Tc} - ^{99}\text{Tc}$

^{99}Mo (モリブデン) の半減期は 66時間。

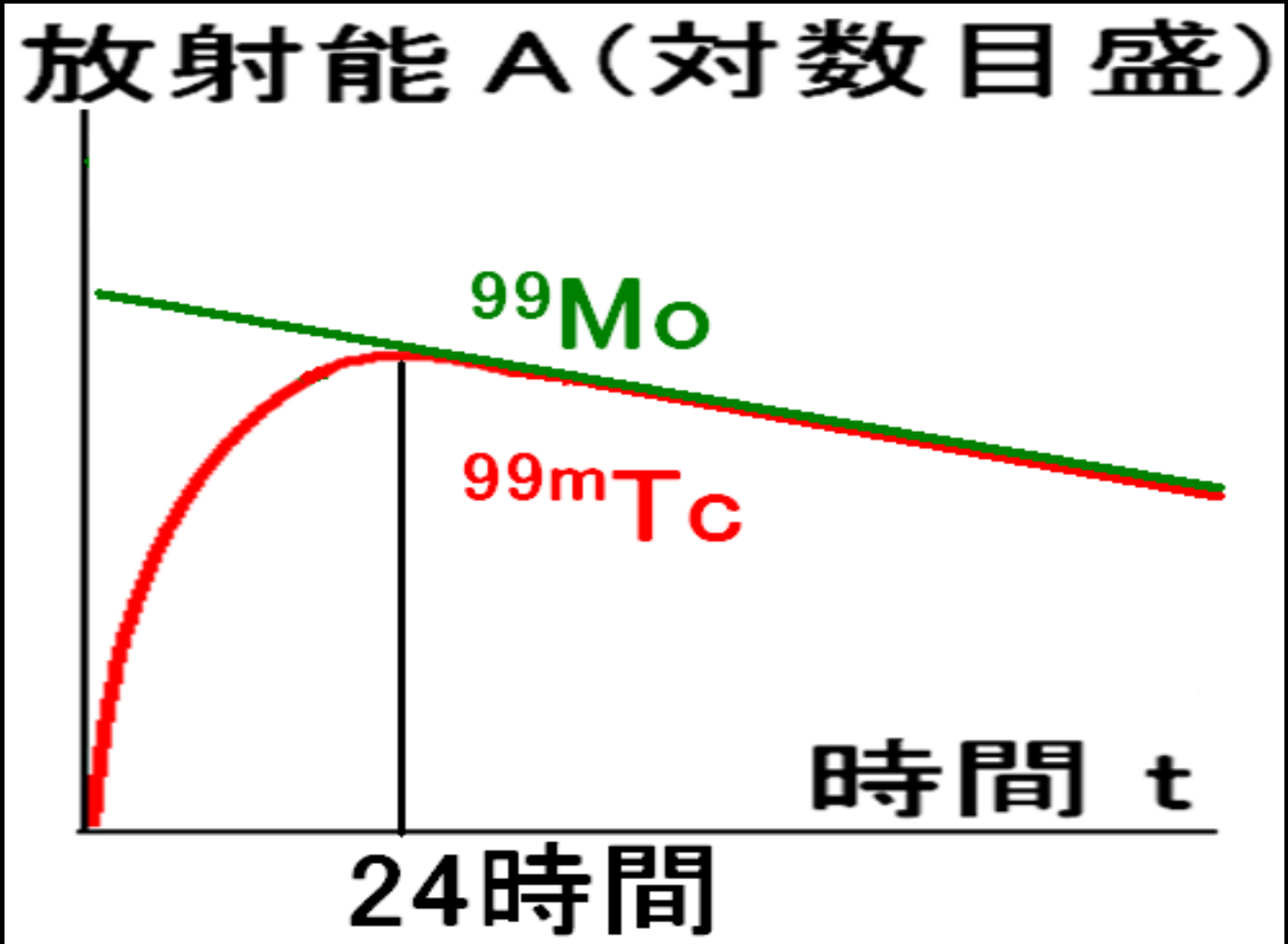
$^{99\text{m}}\text{Tc}$ (テクネチウム) の半減期は 6時間。

放射能 A (対数目盛)

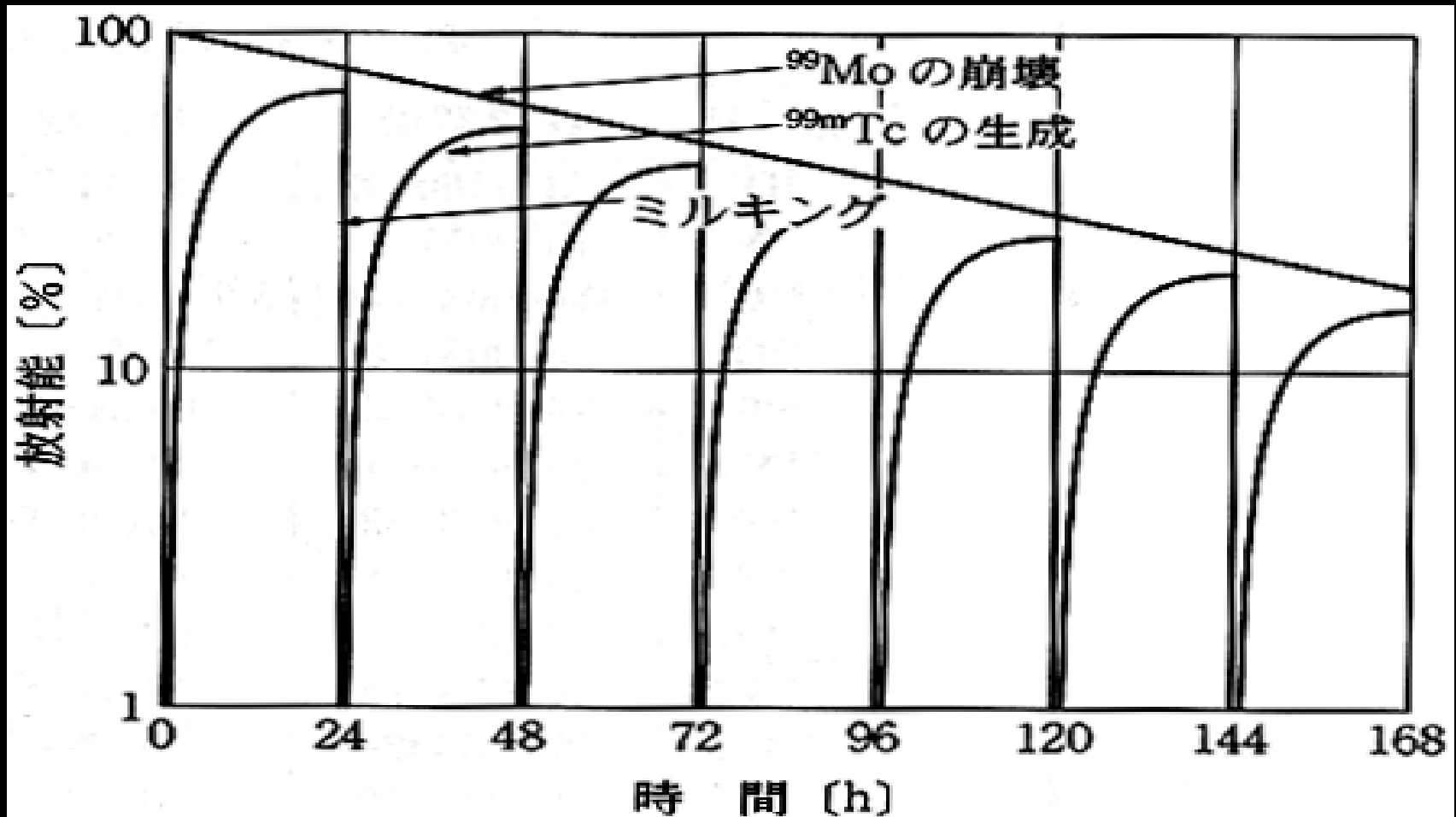
$\log A$



^{99}Mo から $^{99\text{m}}\text{Tc}$ に β 崩壊する割合 (分岐比) を考慮すると、実際には $^{99\text{m}}\text{Tc}$ の放射能は、理論式の 87.7% に下がり、 ^{99}Mo の放射能を超えない。



^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 過渡平衡状態のカラムは、
24時間後に $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 放射能が最大になるので
毎日(24時間おきに) $^{99\text{m}}\text{Tc}$ を抽出できる。
これを乳牛の搾乳に例えて **ミルキング** という。



ミルキングを行わなければ、48時間後の ^{99m}Tc の
放射能 $\lambda_2 N_2 (=A_2)$ は、 $N_2 = \lambda_1 / (\lambda_2 - \lambda_1) N_1$
の公式から $A_2 = \lambda_2 N_2 = \lambda_2 / (\lambda_2 - \lambda_1) \lambda_1 N_1$
 $\lambda_1 = \log 2 / 66$ 、 $\lambda_2 = \log 2 / 6$ から $\lambda_2 N_2 = 1.1 \lambda_1 N_1$

^{99}Mo の放射能 $A_1 = 0.877 \lambda_1 N_1$
 $= 0.877 \times 100 \exp(-\lambda_1 \times 48) = 87.7 \exp(-0.504) =$
54.6

^{99m}Tc の放射能 $\lambda_2 N_2 (=A_2)$ は、
 $A_2 = 1.1 \times 54.6 = 60 \text{ (MBq)}$

$^{99}\text{Mo} - ^{99\text{m}}\text{Tc}$ ジェネレータで正しいのはどれか。2つ選べ。

1. 永続平衡が成立する。
2. ミルキングによって ^{99}Mo が溶出する。
3. 吸着剤として陽イオン交換樹脂を用いる。
4. ジェネレータ内で娘核種の放射能は極大値を示す。
5. 放射平衡に達すると親核種と娘核種の放射能比は一定となる。

4. γ 線の放出

原子核が崩壊した際、まだ不安定な状態
(**励起状態、準安定状態**)になっている場合、
原子核内部から電磁波(エネルギー)を放出して
安定状態(**基底状態**)になる。

原子核内部から出る電磁波を、 γ 線という。
(原子核外から出る電磁波を、X線という。)

γ 線のエネルギーは核種によって一定。 線スペクトル。
特性X線以外のX線エネルギーは一定ではない。 連続スペクトル。

例 $^{99m}\text{Tc} \rightarrow ^{99}\text{Tc} + \gamma$ テクネシウム 半減期6時間

核異性体 (isomer)

質量数、原子番号が同じで、状態が異なる核種

核異性体転移 (IT : isomeric transition)

核異性体から γ 線が出る現象。

準安定状態の核種には、質量数に m を付けて表示する。

例 ^{99m}Tc (6時間) ^{81m}Kr (13秒)

meta-stable

核医学検査に利用されている。

特に ^{99m}Tc は 最も多く利用されている。

放射化学的分離法で正しいのはどれか。2つ選べ。

1. 溶媒抽出法はトレーサの分離には適さない。
2. 電気化学的分離はイオン化傾向の差を利用する。
3. 吸着法ではラジオコロイドの性質を利用しない。
4. 沈殿法では目的核種と異なる元素を担体に用いる。
5. 溶媒抽出法による分離はイオン交換分離より迅速である。

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. 分配係数が高い。(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。

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。

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(イットリウム)、Zr(ジルコニウム)、
Nb、Po、Bi、Th、Pu、Ba、La、Ce Ca、Ag

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。