

放射化学基礎 5

23年国家試験

解答 4

放射性核種の分離法で誤っているのはどれか。

1. 共沈法は担体を加え沈殿反応を利用する。
2. 電気泳動法は目的物質の電荷を利用する。
3. 溶媒抽出法は液相の分配係数の違いを利用する。
4. イオン交換クロマトグラフィは昇華性を利用する。
5. ラジオコロイド法はろ紙などへの吸着性を利用する。

放射化学分離で正しいのはどれか。

1. ラジオコロイドはイオン交換樹脂に吸着する。
2. 保持担体は目的以外の放射性核種を溶液から除く役割をする。
3. スカベンジヤは共存する放射性核種を溶液に残す役割をする。
4. 比放射能は元素または化合物の単位容積当たりの放射能である。
5. 共沈法では目的放射性核種に類似する化学的性質の非同位体担体を用いる。

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** を沈殿させるための担体を **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。

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。

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。

6. 電気化学的方法

electro-chemical method

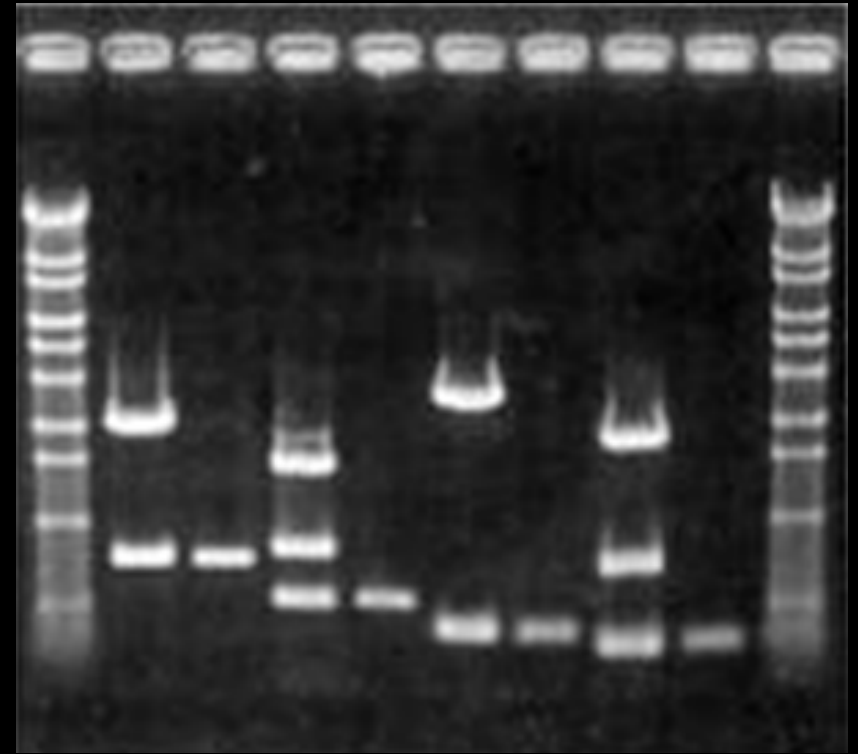
金属のイオン化傾向を利用して電気化学的にRI の分離を行う方法。

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。

電気泳動法 electro-phoresis

電気化学的分離法の一つ。電荷量の異なる分子やイオンを分離する方法。電解質溶液に浸した濾紙に試料を置き、濾紙に電圧を加えて移動速度の差を利用して分離する。



7. ラジオコロイド radiocolloid

通常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。

標識化合物について正しいのはどれか。

1. 標識率は放射性核種純度と同義である。
2. 標識化合物の純度検定では化学的純度と放射化学的純度を調べる。
3. 一度検定された標識化合物は安定なので放射化学的不純物を含むことはない。
4. 放射性核種純度は指定の化学形で存在する放射性核種がその物質の全放射能に占める割合である。
5. 放射化学的純度は化学形と無関係に着目する放射性核種の放射能がその物質の全放射能に占める割合である。

標識化合物の **放射化学的純度 = 標識率**
(radiochemical purity)

$$\text{目的の標識化合物の放射能} \\ = \frac{\text{目的の標識化合物の放射能}}{\text{全体の放射能}} \times 100(\%)$$

高速液体クロマトグラフィ(HPLC)などで放射化学的純度(標識率)が測定される。基準を満たしていない院内製造の放射性薬剤(¹⁸F-FDG など)は検査に使用しない。

標識化合物の **放射性核種純度**

= 目的とする放射性核種以外の
放射性核種の混入率

それぞれの核種から放出される特有のエネルギーを、エネルギー分析器で測定し、目的とする放射性核種が放出する放射能の割合を求める。

標識化合物の 化学的純度

= 目的とする元素や化合物以外の混入率。
放射能とは無関係な指標。

例： ^{99}Mo から抽出した $^{99\text{m}}\text{Tc}$ に、
 ^{99}Mo カラム構成物質のアルミニウム
が微量に混入することがある。

標識化合物の **純度検定**は、
放射化学的純度（標識率）と、
化学的純度の、両方の指標を検定する。

検定をパスしない放射性薬剤は
核医学検査に使用できない。

標識化合物の放射化学的純度検定に用いられるのはどれか。2つ選べ。

1. PIXE 法
2. 逆希釈法
3. 電気泳動法
4. 反跳合成法
5. 電子線回折法

PIXE(ピクシー)分析 放射化分析の一種 (Particle Induced X-Ray Emission)

水素原子核(陽子 p)に超高電圧をかけて加速して試料に照射すると高エネルギー水素イオンと衝突した元素から特性X線が発生する。

これを半導体検出器で検出しコンピュータに取り込み構成元素を解析する分析法。一度に試料に含まれる複数個の元素の定量分析ができる。

PIXE元素定量分析書

試料名:北海道 Mの水

元素名	記号	単位ppm	元素名	記号	単位ppm	元素名	記号	単位ppm
ナトリウム	Na	6.816	ニオブ	Nb	--	ルテチウム	Lu	--
マグネシウム	Mg	--	モリブデン	Mo	--	ハーフニウム	Hf	--
アルミニウム	Al	--	テクネチウム	Tc	--	タンタル	Ta	--
ケイ素	Si	1.876	ルテニウム	Ru	--	タンダステン	W	--
リン	P	5.598	ロジウム	Rh	--	レニウム	Re	--
イオウ	S	1.128	パラジウム	Pd	--	オスミウム	Os	--
塩素	Cl	9.749	銀	Ag	5.000	イリジウム	Ir	--
アルゴン	Ar	--	カドミウム	Cd	--	白金	Pt	--
カリウム	K	118.285	インジウム	In	--	金	Au	--
カルシウム	Ca	44.550	スズ	Sn	--	水銀	Hg	--
スカンジウム	Sc	--	アンチモン	Sb	--	タリウム	Tl	--
チタン	Ti	--	テルル	Te	--	鉛	Pb	--
バナジウム	V	--	ヨウ素	I	--	ビスマス	Bi	--
クロム	Cr	--	キセノン	Xe	--	ポロニウム	Po	--
マンガン	Mn	7.377	セシウム	Cs	--	アスタチン	At	--
鉄	Fe	--	バリウム	Ba	--	ラドン	Rn	--
コバルト	Co	--	ランタン	La	--	フランシウム	Fr	--
ニッケル	Ni	--	セリウム	Ce	--	ラジウム	Ra	--
銅	Cu	--	プラセオジウム	Pr	--	アクチニウム	Ac	--
亜鉛	Zn	1.161	ネオジウム	Nd	--	トリウム	Th	--

同位体希釈法 isotope dilution method

化学的性質がよく似た物質の混合物中の特定物質を定量したいときに用いる。

- (1) 直接希釈法 非放射性化合物を定量
- (2) 逆希釈法 放射性化合物を定量
- (3) 二重希釈法 放射性化合物を定量
- (4) アイソトープ(同位体)誘導体法
非放射性化合物を定量

(1) 直接希釈法 direct isotope dilution method

試料中に含まれる**非放射性の化合物Aを定量したい**(重量 W を測定したい)場合の定量法。

試料の一定量を溶解し、これに定量したい元素または化合物A(重量 W 、放射能は0)と**化学的に同一な放射能標識化合物 A^*** を一定量(重量 W_0 、比放射能 S_0 、放射能 $S_0 W_0$)加えて混合する。

この混合液(重量 $W+W_0$ 、放射能 $S(W+W_0)$)の一部を取り出し、放射能 $S(W+W_0)$ と重量($W+W_0$)を測定し、比放射能(S)を算出する。

	重量	比放射能	放射能
目的化合物	W	0	0
添加RI	W_0	S_0	$S_0 W_0$
<hr/>			
混合物	$W+W_0$	S	$S (W+W_0)$

比放射能 = 放射能 / 重量

混合前後での放射能は等しいので

$$S_0 W_0 = S (W + W_0)$$

$$\text{式を変形して } W = W_0 \left(\frac{S_0}{S} - 1 \right)$$

(2) 逆希釈法 reverse isotope dilution method

試料中に含まれる**放射性の化合物 A^*** を定量したい(重量 W を測定したい)場合の定量法。

試料の一定量を溶解し、定量したい放射性物質 A^* (重量 W 、比放射能 S_0 、放射能 $S_0 W$)と**化学的に同一な非放射性物質 A** の一定量(重量 W_0 、放射能は 0)を加えて混合する。

この混合液(重量 $W+W_0$ 、放射能 $S(W+W_0)$)の一部を取り出し、放射能 $S(W+W_0)$ と重量($W+W_0$)を測定し、比放射能(S)を算出する。

	重量	比放射能	放射能
目的RI	W	S_0	S_0W
添加化合物	W_0	0	0
<hr/>			
混合物	$W+W_0$	S	$S(W+W_0)$

比放射能 = 放射能 / 重量

混合前後での放射能は等しいので

$$S_0 W = S (W+W_0)$$

式を変形して $W = W_0 / ((S_0/S) - 1)$

(3) 二重希釈法 double isotope dilution method

試料中に含まれる放射性の化合物 A^* を定量したい(重量 W を測定したい)が、比放射能が測定できない場合の定量法。

試料から等しい重量 W_x (比放射能 S_0 、放射能 $S_0 W_x$)の試料片を2つ取り出し溶解する。

それぞれに異なる量の非放射性物質 B_1 (重量 W_1 、放射能は0) および B_2 (重量 W_2 、放射能は0)を加えて、それぞれの比放射能 S_1 、 S_2 を測定する。

重量

比放射能

放射能

目的RI A	W_x	S_o	$S_o W_x$
化合物 B1	W_1	0	0
化合物 B2	W_2	0	0

混合物 (A+B1) W_x+W_1 S_1 $S_1(W_x+W_1)$

混合物 (A+B2) W_x+W_2 S_2 $S_2(W_x+W_2)$

混合前後での放射能は等しいので

$$S_o W_x = S_1(W_x+W_1), \quad S_o W_x = S_2(W_x+W_2)$$

式を変形して

$$W_x = (S_2 W_2 - S_1 W_1) / (S_1 - S_1)$$

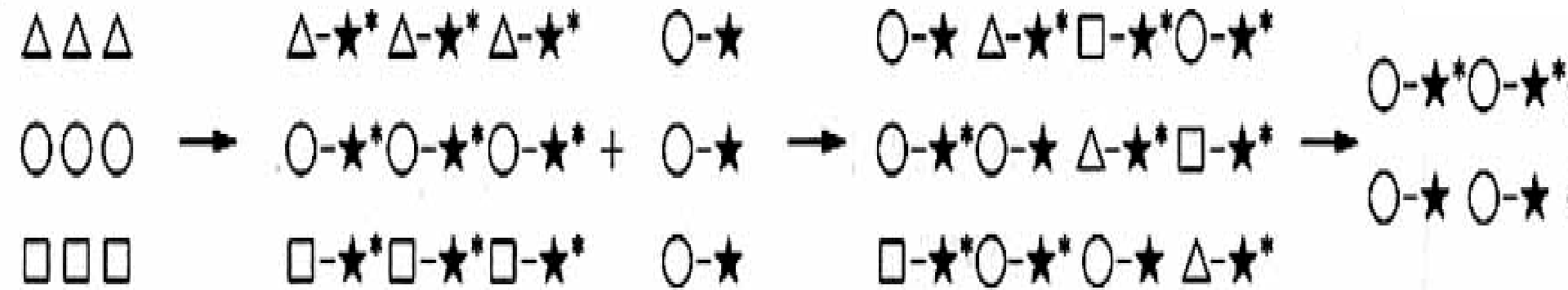
(4) アイソトープ誘導体法 isotope derivative method (同位体誘導体法)

化学的性質が類似した**非放射性化合物**が混在する試料の中から、目的とする化合物を**定量**する方法。

混在する類似化合物A,B,Cが試料中に存在し、Aの重量を定量したい場合、A,B,Cの全てに結合できるアイソトープ X^* を入れて、放射性化合物 $A X^*$, $B X^*$, $C X^*$ が混在した試料を作る。

$A X^*$, $B X^*$, $C X^*$ が混在した試料に、非放射性の化合物 $A X$ を入れる。(逆希釈法の利用)

$A X^* + A X$ を分離抽出し、重量と放射能を測定して $A X^*$ および A の重量を計算できる。



目的物質 O の重量 $W(g)$ を知りたいが O の放射性物質が入手できない。

O , Δ , \square と結合する放射性物質 \star^* を結合させる。

非放射性同位体 $O-\star$ の $W_0(g)$ を添加する。

$O-\star^*$ に対して $O-\star$ を用いて逆希釈分析法によって定量する。

反跳合成法（ホットアトム法、直接標識法）

原子炉やサイクロトロンで、安定同位体に中性子や陽子などを照射して生成する原子は反跳エネルギー（recoil energy；大きな運動エネルギーや高い電荷など）を伴う。このように反応性の高い原子を反跳原子（hot atom）という。

recoil【名】あとずさり, ひるむ, 反動ではね返る.

生成原子の反跳エネルギーで標識する方法を反跳合成法という。

^{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
サイクロトン

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。



反跳合成法 の例

クロムの4価の安定同位体 ^{50}Cr を含む
クロム酸カリウム結晶を原子炉に入れて
熱中性子 n を照射すると、 $^{50}\text{Cr} (n, \gamma) ^{51}\text{Cr}$
にて ^{51}Cr が生成され、反跳エネルギーで
結晶から分離する。

また ^{51}Cr は3価に還元されるので化学的にも
 $^{51}\text{Cr} (\text{OH})_3$ として共沈分離できる。

^{51}Cr は、臨床でも核医学検査でよく使う RI。
赤血球や血小板の放射能標識に用いる。

原子炉での無担体 RI 産生法

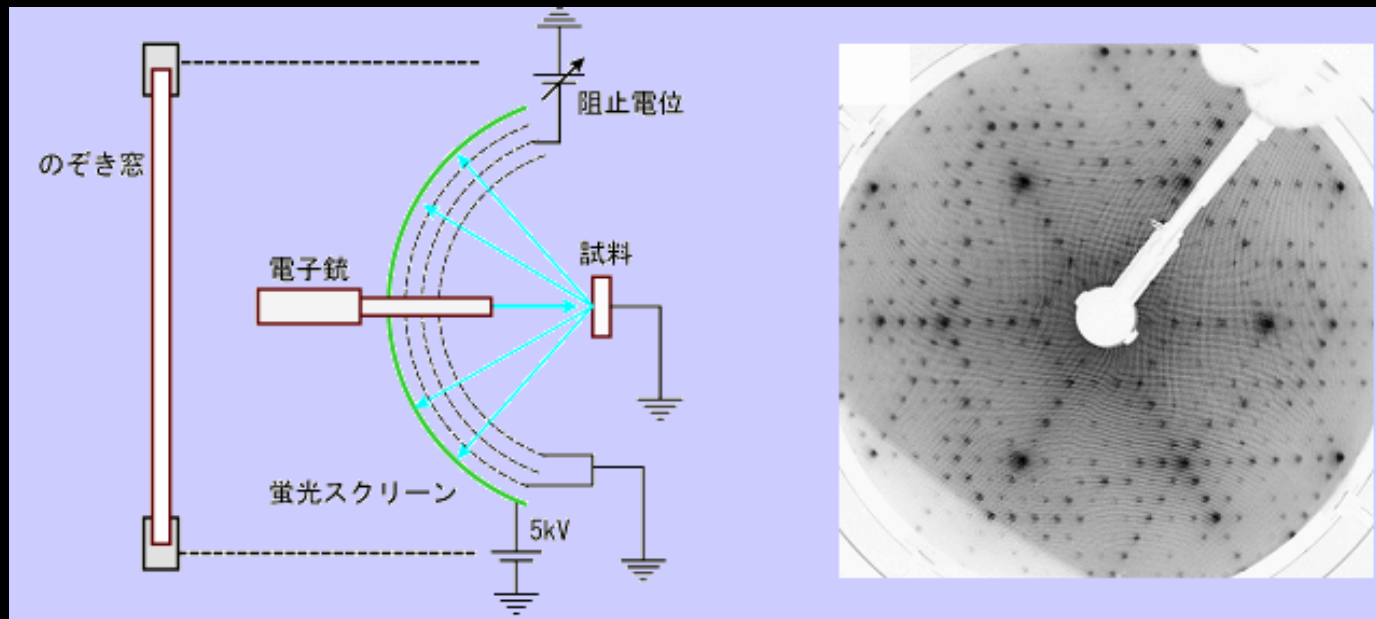
原子炉内でターゲット試料に中性子(n)を照射すると、試料と原子番号が同じ RI が生成される。

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。

電子線回折 electron diffraction

結晶の構造を解析する方法。

真空中で電場により加速され、一定方向に進む電子ビームが結晶にあたると、電子のもつ波動性(ド・ブロイ波)によってX線回折と同様な回折現象を引き起こす。結晶表面の原子が周期的に配列していることを反映して、散乱された電子は、結晶表面の電子分布を反映した回折パターンを生成する。この現象を電子線回折、または電子回折と呼ぶ。



正しいのはどれか。2つ選べ。

1. 比放射能は無担体状態で最高となる。
2. 同位体は2つの核種間で質量数が等しい。
3. スカベンジャは目的の放射性同位体を沈殿させる。
4. 放射性同位体の自己吸収は同位体担体を添加すると減少する。
5. $^{140}\text{Ba} - ^{140}\text{La}$ の ^{140}La 分離には保持担体として Ba^{2+} を添加する。

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。

担体を加えると、自己吸収（放射性物質自体の重量で放射能が減衰すること）の増加、比放射能の低下（放射能/重量）が生じる。

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。

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。

原子炉での無担体 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。

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。