

放射化学基礎 7

21年国家試験

解答 3

^{235}U の熱中性子照射で核分裂
収率の高いのはどれか。

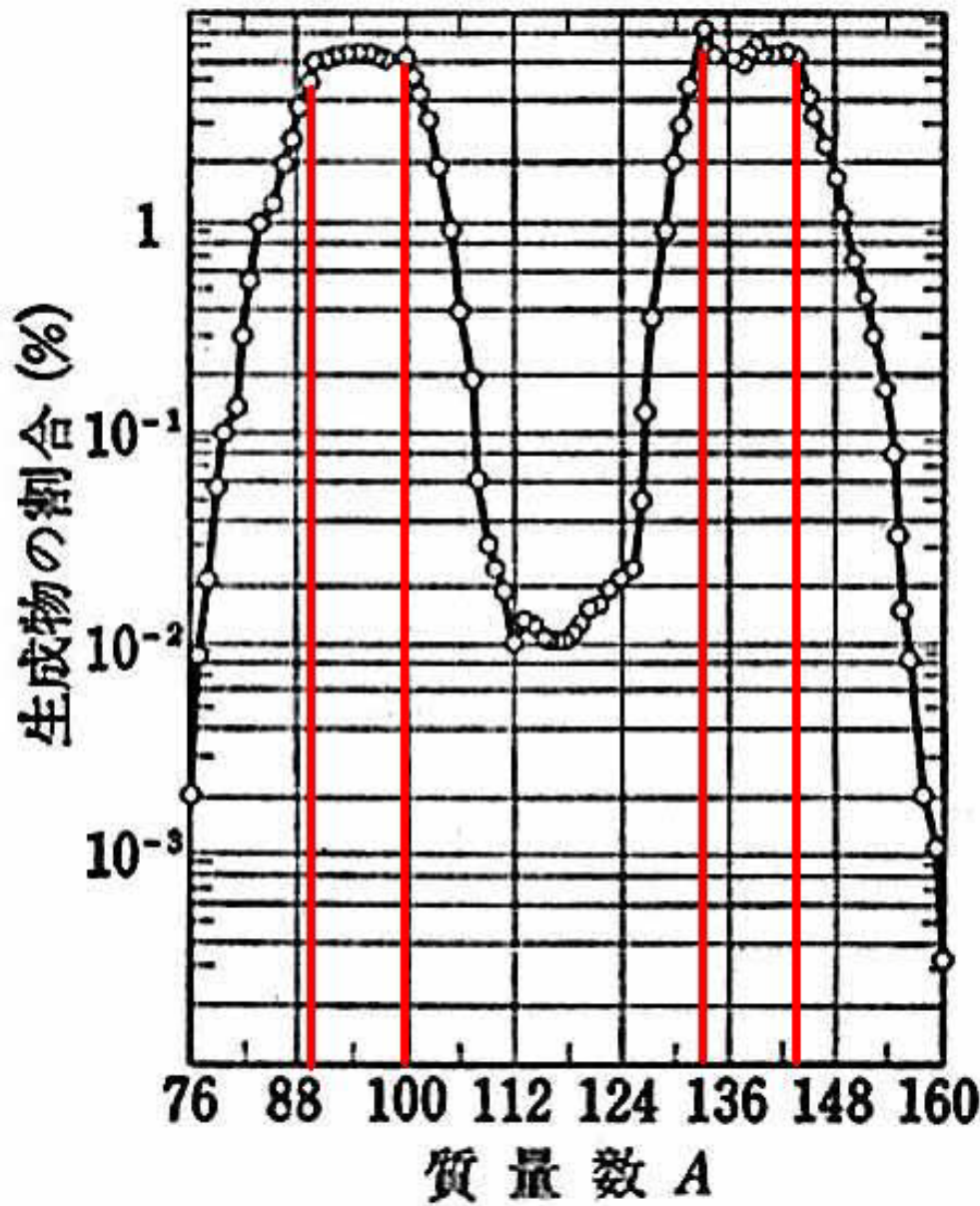
1. ^{65}Zn

4. ^{192}Ir

2. ^{106}Ru

5. ^{210}Pb

3. ^{144}Ce



^{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。

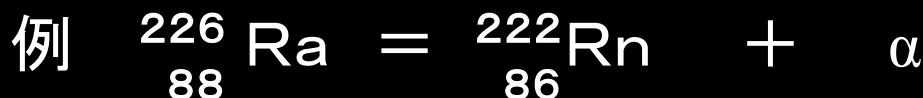
質量数が変化するのはいずれか。

1. α 壊変
2. β^- 壊変
3. β^+ 壊変
4. 軌道電子捕獲
5. 核異性体転移

原子核の崩壊 放射性同位元素が安定元素に壊変する現象

1. α 崩壊 原子核が α 線(ヘリウム原子核 ${}^4_2\text{He}$)を放出して崩壊

$$\boxed{{}_Z^AX = {}_{Z-2}^{A-4}Y + {}_2^4\alpha}$$



ラジウム ラドン

半減期1600年

その他の α 線放出核種 ${}_{92}^{235}\text{U}$ ${}_{92}^{238}\text{U}$ (ウラン)

各々の核種が出す α 線のエネルギーは一定。

(単一スペクトル、**線スペクトル**を示す。)

2. β^- 崩壊 原子核が電子(陰電子electron)を放出して崩壊

$$\boxed{{}_Z^A X = {}_{Z+1}^A Y + \beta + \nu}$$

ニュートリノ(中性微子)

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

例 ${}_{6}^{14}\text{C} = {}_{7}^{14}\text{N} + \beta + \nu$

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。

2+. β^+ 崩壊 原子核が陽電子(positron)を放出して崩壊

$$\boxed{{}_Z^A X = {}_{Z-1}^A Y + \beta^+ + \nu}$$

ニュートリノ(中性微子)

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

例 ${}_{6}^{11}\text{C} = {}_{5}^{11}\text{B} + \beta^+ + \nu$ (半減期20分)

その他の陽電子放出核種

${}^{13}\text{N}$ (半減期10分) ${}^{15}\text{O}$ (2分) ${}^{18}\text{F}$ (110分)

各々の核種が出す β^+ 線のエネルギーも一定ではない。

陽電子放出各種の半減期は短い。

ポジトロンCT(PET)に利用されている。

3. 軌道電子捕獲 EC (electron capture)

原子核がK殻(原子核に最も近い電子軌道)の電子を取り込んで崩壊。



核内の変化は、 $p + e \rightarrow n + \nu$

空いたK殻に外側(L殻)の電子が落ちる。K殻電子の方がエネルギーが低いので、L殻電子が移動の際にX線(特性X線、K-X線)を放出する。エネルギーが一定の特殊なX線である。

例 ${}^{125}\text{I} = {}^{125}\text{Te} + \nu + \text{KX}$ (半減期60日)

その他のEC核種

${}^{123}\text{I}$ (半減期13時間) ${}^{67}\text{Ga}$ (3.2日) ${}^{51}\text{Cr}$ (28日)

核医学検査、RIAに利用されている。

4. γ 線放出

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)を放出し安定状態(基底状態)になる。

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 : isometric 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) m : meta-stable

核医学検査に利用されている。

5. 内部転換 (IC : internal conversion)

励起状態の原子核が準安定状態、基底状態に移行する際にエネルギーを γ 線として放出せず、K殻の軌道電子に与え、原子外へ電子を放出する(β 線を出す)こと。

放出された電子(β 線)を内部転換電子という。

一般の β 線は連続スペクトルを持つが、

内部転換電子のエネルギーは一定。(線スペクトルを持つ。)

K殻の軌道が空くので、電子捕獲(EC)と類似のL殻電子の移動と、特性X線(KX線)の放出を伴う。

この特性X線が、さらに他の軌道電子を原子外に放出することがある。(オージェ電子 Auger)

娘核種が β^+ 線を放出するミルキングはどれか。

親核種

娘核種



^{68}Ge – ^{68}Ga ジェネレータ（旧式のPETで使用されていた）
 ^{68}Ge – ^{68}Ga は、放射平衡状態のPET用核種。
 ^{68}Ga は陽電子放出核種。PETのトランスミッション用線源の ^{68}Ga を院内で合成するジェネレータ装置。
旧式のPETでは、 ^{68}Ge から ^{68}Ga をミルクキングして用意。

	親核	崩壊/半減期	娘核	崩壊/半減期
1)	^{68}Ge	EC/288d	^{68}Ga	β^+ /68m
2)	^{81}Rb	β^+ /4.6h	$^{81\text{m}}\text{Kr}$	IT/13S
3)	^{90}Sr	β^- /28Y	^{90}Y	β^- /64h
4)	^{99}Mo	β^- /66h	$^{99\text{m}}\text{Tc}$	IT/6h
5)	^{113}Sn	EC/115d	$^{113\text{m}}\text{In}$	IT/1.6h

放射性核種の分離で正しいのはどれか。2つ選べ。

1. 電気化学的分離法は酸化還元反応を利用する。
2. クロラミンT法は反跳効果を利用する分離法である。
3. イオン交換クロマトグラフィーは短時間処理が可能である。
4. 目的の放射性核種の沈殿を防ぐためにスカベンジャを加える。
5. 溶媒抽出法はトレーサ量からマクロ量までの利用が可能である。

電気化学的分離法

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。

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。

異なる金属の間で電子の交換が行われる
＝ **酸化還元反応**が行われている。

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。

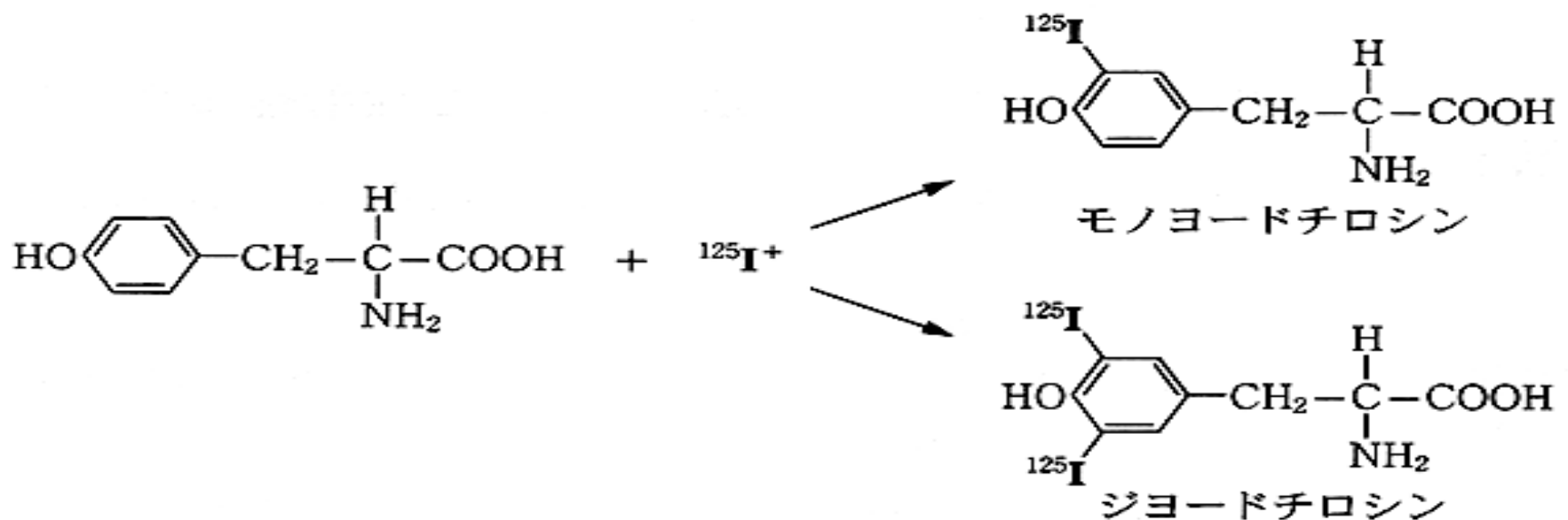
測定するタンパク質と同一の物質に ^{125}I で(クロラミン-T法 や ボルトンハンター法などで)標識した物と、

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 (直接的に¹²⁵I 標識)

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 ¹²⁵I 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。

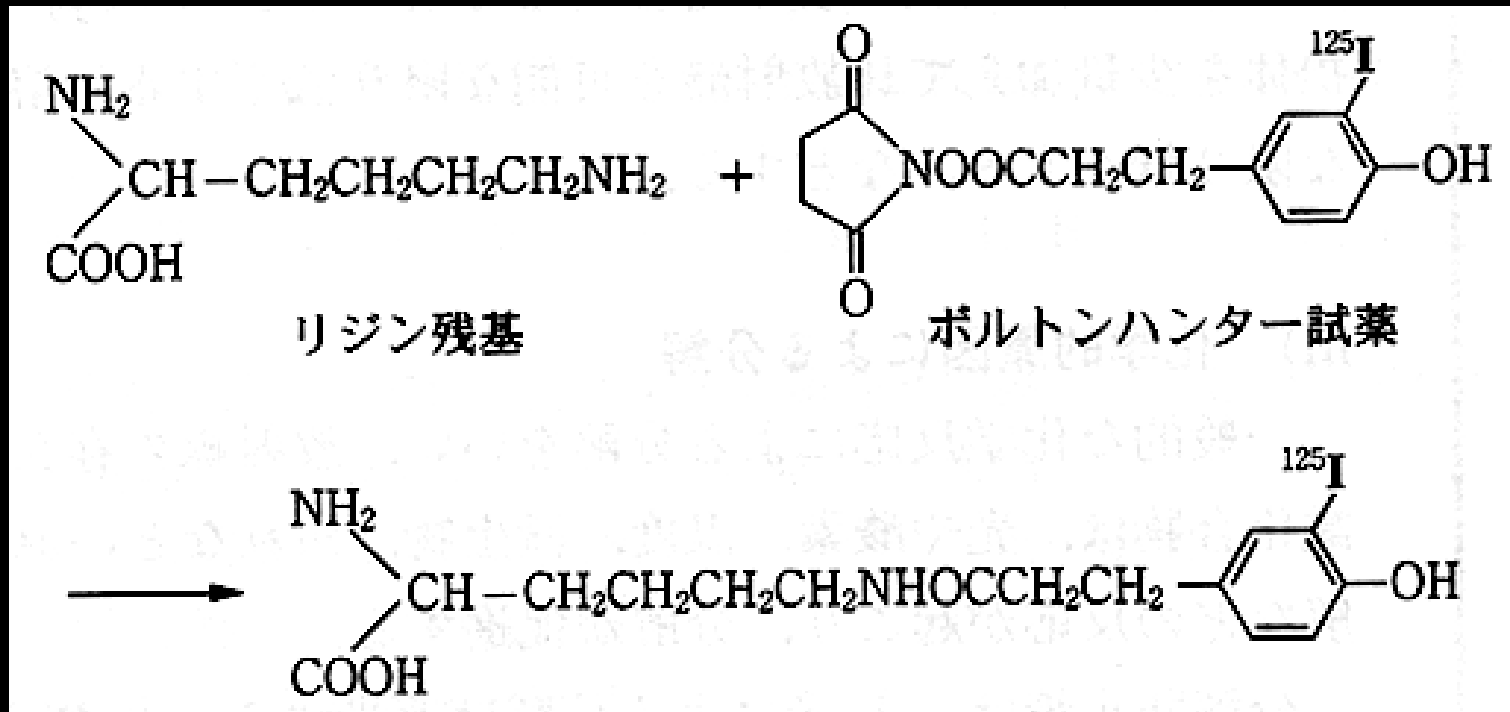


ボルトンハンター 法 Bolton-Hunter (間接的¹²⁵I 標識)

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。



生成原子の反跳エネルギーでRIを生成する方法を反跳合成法(ホットアトム法、直接標識法)という。

原子炉やサイクロトロンで、安定同位体にな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.

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。

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

混じり合わない2種類の液体、液層の一方に溶解している放射性物質を、他方の液層に抽出する方法。

この抽出法の利点は、微量(トレーサ量)でも抽出が可能なことである。

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。 $K = C_1/C_2$

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。

この方法の**利点**は、**大量のRI抽出**が可能なこと。

欠点は、**長時間を必要**とすること。

蛋白質の放射性ヨウ素標識法はどれか。2つ選べ。

1. アマルガム交換法
2. ラジオコロイド法
3. ウイルツバッハ法
4. ボルトンハンター法
5. ラクトパーオキシダーゼ法

アマルガム【amalgam】

水銀と貴金属との合金。柔らかい合金になる。歯科治療に用いられる。金歯など。水銀は蒸発しやすい。

アマルガム交換法は、金などの貴金属が混じった水銀を蒸発させて貴金属を抽出する方法。放射化学とは無関係。

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。

標識化合物の合成法の種類

1. 化学(的)合成法 (^{14}C 、 ^3H 標識化合物)

^{14}C は グリニヤール反応

2. 生合成法 (天然有機化合物のRI標識)

3. 同位体交換法 (^3H 、放射性ヨウ素交換)

^3H ガス接触法は ウイルツバッハ法

4. 反跳合成法 (ホットアトム法)

5. その他 ($^{99\text{m}}\text{Tc}$ 、放射性ヨウ素の標識)

^{125}I の直接的標識法は クロラミンT法、

間接的標識法は ボルトンハンター法

3. 同位体交換法

トリチウムガス($^3\text{H}_2$)接触法

＝ ウィルツバッハ法 (Wilzbach)

有機化合物と $^3\text{H}_2$ を密封して3～10日間放置するだけで、
化合物中の H と ^3H が交換して ^3H 標識化合物ができる。

利点は、簡単であらゆる化合物に応用できる。

欠点は、分子内の ^3H 標識位置が不定。

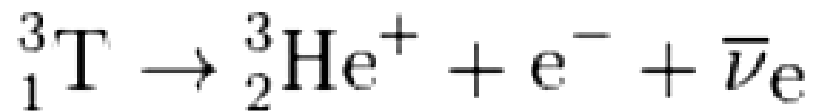
ウィルツバッハ法 (Wilzbach) の欠点

^3H の標識位置が不定で、**均一標識化合物(U)**が出来にくい。

^3H の標識が外れやすく、**比放射能が低い**。

目的としない化合物(不純物)が生じる場合がある(**放射化学的純度が低い**)。

^3H の崩壊で出すベータ線またはHeで化合物が分解する場合がある。



18.6 keV

5.7 keV

放射性ヨウ素 (^{125}I) を蛋白質に標識する方法
は、4種類ある。

クロラミン-T 法 chloramine - T

ボルトンハンター 法 Bolton - Hunter

ラクトパーオキシダーゼ 法 lactoper - oxidase

ヨードゲン 法 iodogen

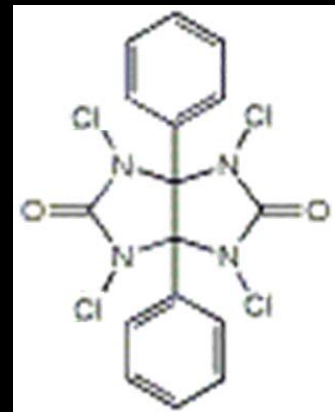
(ウィルツバッハ法は、 ^3H を標識する方法。)

ラクトパーオキシダーゼ 法 lactoper - oxidase

過酸化水素水とラクトパーオキシダーゼで Na^{125}I を酸化して、 ^{125}I を蛋白質に結合させる。

ヨードゲン 法 iodogen ($\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_2$)

ヨードゲンの弱い酸化作用で Na^{125}I を酸化して、 ^{125}I を蛋白質に結合させる。



ともに、**標識率が低い** (比放射能が低い) 欠点があるが、酸化作用が穏やかなので、**標識する蛋白質 (抗体など) の変性が生じにくい利点**がある。

放射化分析で正しいのはどれか。2つ選べ。

1. 検出感度が高い。
2. 成分定量の精度が高い。
3. 自己遮へいの影響がない。
4. 使用する装置が安価である。
5. 多元素同時分析が可能である。

放射化分析法

サイクロトロンで陽子p (proton)または重水素原子核d (deuteron)を非放射性元素(ターゲット核種)に照射し、放射性元素を生成する。

その放射能のエネルギーや半減期などを調べ、核種の種類や重量を分析する方法。

放射化分析法

非放射性の試料に γ 線や粒子線を照射して、放射性核種を生成し、その定量を行う分析法。

放射化分析法の長所

1. 分析感度が高い。

短半減期核種でも分析可能。

2. 放射化試料の化学的取扱が容易。

照射前後で試料の化学的操作を行わないので、化学物質の混入や周囲の放射能汚染などは生じない。

3. 放射化の核反応は化学的性質と無関係。

化学的に類似した物質が混在する場合でも目的物質を放射化すれば正確に分離分析できる。

4. 非破壊検査が可能。

粒子線照射のみで放射化分析は可能で、短半減期核種の放射化であれば、短時間で検査前の元の試料に戻るなので、貴重資料や考古学的試料の分析測定に適する。

放射化分析法の短所

1. 精度が低い。

核反応の統計誤差(粒子束の不均一性や副反応の発生などによる)のため分析誤差は10%近くある。

2. 化学的情報は分析できない。

測定する核種の物理的特性(半減期やエネルギーなど)は判るが、核種が試料化合物のどこに結合しているか等の化学的情報は得られない。

放射化分析法の短所

3. 試料自身による自己遮蔽の影響を受ける。

試料内部から放出される γ 線などは、試料自身の質量に伴うコンプトン散乱などの影響のため分析誤差を伴う。

4. 装置が大掛かりで高価。

放射化分析はサイクロトロン施設が必要で、高価な測定装置となる。

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	—

ある元素 M (原子量 m) は同位体 ^{60}M 8 % と ^{64}M 92 % から構成されている。この元素 (質量数 w [g]) を原子炉 (中性子フルエンス率 f [$\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]) で生成核の半減期の 2 倍時間照射した。

(n, γ) 反応で生成する ^{61}M の照射終了時における放射能 [Bq] はどれか。ただし、 $^{60}\text{M}(n, \gamma)^{61}\text{M}$ の核反応断面積は σ [cm^2]、アボガドロ数を N_A とする。

1.
$$\frac{m \times N_A \times \sigma}{50 \times w \times f}$$

4.
$$\frac{w \times N_A \times f \times \sigma}{m}$$

2.
$$\frac{3 \times m \times N_A \times f}{50 \times w \times \sigma}$$

5.
$$\frac{3 \times w \times N_A \times f \times \sigma}{50 \times m}$$

3.
$$\frac{w \times N_A \times f \times \sigma}{50 \times m}$$

生成放射能

サイクロトロンで陽子p (proton)または重水素原子核d (deuteron)を非放射性元素(ターゲット核種)に照射し、放射性元素を生成する。

病院内サイクロトロンでPET用の陽電子放出RI生成など。

例 : $^{12}\text{C} (d, n) ^{13}\text{N}$

炭素12 に deuteron を照射して
半減期10分の放射性窒素13 を生成。

生成放射能の算出法

N_0 : ターゲット核種の原子数

N : 生成放射性核種の原子数

ϕ : 照射粒子の数 (フルエンス数)

σ : 放射化断面積 (反応の起こりやすさ)

λ : 生成核種の崩壊定数

1秒間に生成する放射性核種の数 $= N_0 \phi \sigma$

1秒間に崩壊する放射性核種の数 $= \lambda N$

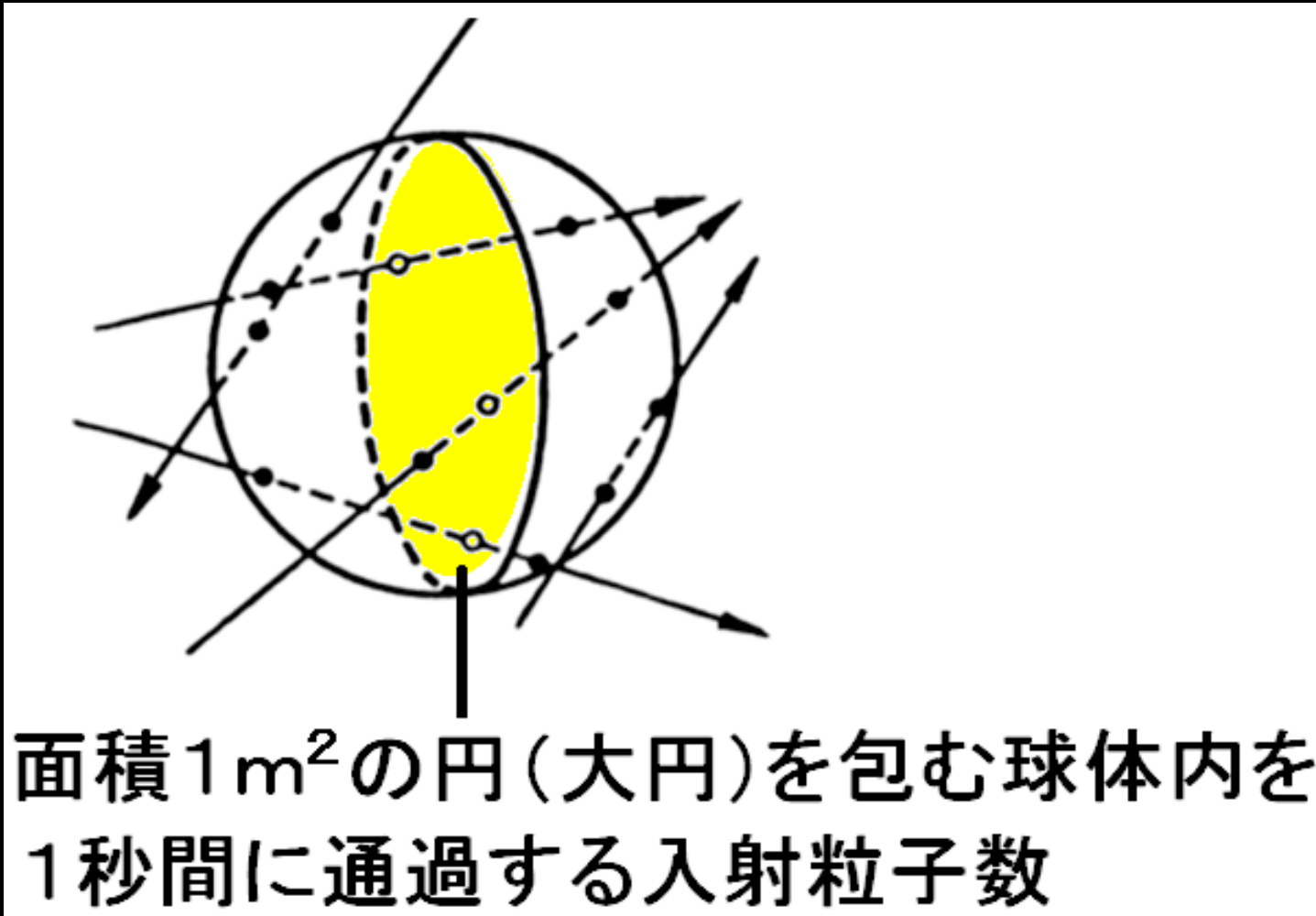
1秒間に増加する放射性核種の数

$$= dN / dt = N_0 \phi \sigma - \lambda N$$

ϕ : 照射粒子の数、流束量（フルエンス数）

大円の面積 da の球に入射する粒子数を dN とすると、

$$\phi = dN / da$$



$$dN / dt = N_0 \phi \sigma - \lambda N$$

の式を積分すると ($t = 0$ のとき $N = 0$ とする)

$$N = N_0 \phi \sigma / \lambda (1 - e^{-\lambda t})$$

定数係数1階線形微分方程式の公式を使う。

$dy / dx + a y = F(x)$ の解は、

$$y = e^{-ax} (\int e^{ax} F(x) dx + C)$$

y に N 、 x に t 、 a に λ を代入し、

$F(x)$ を $N_0 \phi \sigma$ とすると、

$dy/dx + a y = F(x)$ は、

$$dN/dt + \lambda N = N_0 \phi \sigma$$

$y = e^{-at} \left(\int e^{at} F(x) dt + C \right)$ は、

$$N = e^{-\lambda t} \int e^{\lambda t} N_0 \phi \sigma dt$$

$$= e^{-\lambda t} N_0 \phi \sigma \int e^{\lambda t} dt$$

$$= e^{-\lambda t} N_0 \phi \sigma \left[e^{\lambda t} / \lambda \right]_0^t$$

$$= e^{-\lambda t} N_0 \phi \sigma / \lambda (e^{\lambda t} - e^0)$$

$$N = N_0 \phi \sigma / \lambda (1 - e^{-\lambda t})$$

この問題では、 $\phi = f$ さらに
ターゲット核種 (^{60}M) の原子数 N_0 は、

$$N_0 = N_A \times (0.08 \times w / m)$$

(原子数 = アボガドロ数 N_A $\times$ モル数)

(ターゲット核種のモル数は $0.08 \times w / m$)

$$\text{生成放射能 } A = N_0 \phi \sigma (1 - e^{-\lambda t})$$

$$= N_A (0.08 \times w / m) f \sigma (1 - e^{-\lambda t})$$

($1 - e^{-\lambda t}$) を飽和係数 S とすると、

$$\text{生成放射能 } A = N_A (0.08 \times w / m) f \sigma S$$

S に $\lambda T = \log 2$ の式を代入すると、
照射時間 t が 2半減期 $2T$ の場合、

$$S = 1 - e^{-2\lambda T} = 1 - e^{-2\log 2} = 1 - 1/4 = 3/4$$

したがって生成放射能 A は、

$$A = N_A (0.08 \times w/m) f \sigma \times 3/4$$

$$= (8/100) \times (3/4) \times w N_A f \sigma /m$$

$$= (3/50) \times w N_A f \sigma /m$$