

<概要>

ラジオアイソトープ（RI）の化学的作用としては、**放射能**の特性を利用して放射性元素を研究、応用する放射化学（radiochemistry）の分野がある。放射平衡、反跳化学、**同位体効果**、**同位体交換反応**、メスバウアー効果、**放射線**による酸化、還元作用により天然存在RIの分布状態、人工RIの生成研究やRIの分離精製さらに、分離した**核種**の化学的諸性質を研究する。その応用として医療用ジェネレーターシステムや化学線量計がある。**核化学**（nuclear chemistry）として**核反応**や放射性崩壊のさいの化学的变化やその挙動の追跡を目的とした分野も盛んで新しいアイソトープの発見に寄与している。一方、RIを**トレーサー**（追跡子）あるいは**放射線源**として利用する応用放射化学（applied radiochemistry）の分野があるが化学的作用の応用ではないのでここでは触れない。

<更新年月>

2005年04月 （本データは原則として更新対象外とします。）

<本文>

1. 放射平衡とジェネレーターシステム

放射化学の応用分野として、放射性核種Aが崩壊して放射性核種Bとなり、さらに核種Cへと崩壊していく場合、核種Aの**半減期**が核種Bより長く、経過時間がある程度大きくなると、見かけ上A、Bの原子数はいずれもAの半減期に従って減少することになる。この場合、AとBは過渡平衡の状態にあるという。放射平衡にある親核種の長寿命RIから短寿命の**娘核種**を必要に応じて化学分離する操作はカウ（雌牛）・ミルクシステムまたはジェネレーターシステムとよばれる。代表的なジェネレーターとして、 ^{42}Ar [半減期:T(1/2)=32.9y] / ^{42}K [12.36h]、 ^{81}Rb [4.576h] / $^{81\text{m}}\text{Kr}$ [13.1s]、 ^{90}Sr [28.74y] / ^{90}Y [64.10h]、 ^{99}Mo [65.94h] / $^{99\text{m}}\text{Tc}$ [6.01h]、 ^{132}Te [3.204d] / ^{132}I [2.295h]、 ^{188}W [69.4d] / ^{188}Re [17.005h]、 ^{226}Ra [1600y] / ^{222}Rn [3.82d] 等が医学および学術研究用として利用されている。原理的には、アルミナなどの吸着体に親核種を吸着しておき、生理食塩水などによる溶離で娘核種を**ミルク**する。無担体（キャリアフリー）のRIが得られることから、放射性医薬品に標識し、診断・治療に有用である。**図1**に核医学診断に現在最も多く使用されている（ ^{99}Mo として142GBq、2003年現在） $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ ジェネレーターシステムを示す。

アジア原子力協力フォーラム（FNCA）では、テクネシウム99m（ $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ）ジェネレータプロジェクトとして、アジア諸国で核医学診断で最も多く利用されているテクネシウム99mを生産する新しいジェネレータを日本の指導で開発・普及を行っている計画である。

2. 反跳化学

核反応または**核壊変**に際し、原子が運動量およびエネルギー保存の法則を満たすようにはじかれることを反跳とよび、反跳エネルギーは化学結合エネルギーを超えることが多く、化学結合を切り離すなど化学的に大きな影響を及ぼす。これを反跳効果と呼び、残留核には運動エネルギーが与えられた状態であり、その原子を反跳原子（recoil atom）という。 α 壊変の際の反跳は早くから天然放射性元素の研究に用いられ、RaAからのRaBやRaC、ThCからのRaC'、ThC'の分離に利用されていた。化学的效果として最初に認められたのは、1934年ヨウ化メチルに中性子を**照射**し、安定な ^{127}I から水相中に放射性 ^{128}I が反跳エネルギーによりC-I化学結合を切り、濃縮分離できることがわかったことである。この発見者にちなみ化学変化を伴う反跳効果をジラルド・チャルマー（Szilard-Chalmers）反応とよぶ。この方法の特色は、同位体の分離が比較的簡単に可能

なことである。気相、液相、固相での分離法の研究が行われ広く適応されている。

特に、固相での反応には原子核反応後のターゲットがさらに熱や放射線を与えられたときに反跳原子の化学形分布が変化する現象があり、この現象はアニーリングと呼ばれている。これらホットアトム化学の利用は、有機化合物のトリチウム標識法や**アクチノイド核種**の製造と補集の他に高比放射能のRI製造に実用化されている。日本原子力研究所（現日本原子力研究開発機構）ではフタロシアニン銅やクロム酸カリウムをターゲットとして原子炉内で照射し、反跳効果でターゲットから飛び出した⁶⁴Cuや⁵¹Crを化学分離して、普通の（n，γ）反応で得られる製品より桁外れの高比放射能（2～4TBq/g・Cu，5～11TBq/g・Cr）のRIを国産で製造・頒布した。

高比放射能の⁶⁴Cuは、銅の代謝異常による遺伝病であるウィルソン病の肝機能検査に重要な核種である。

3. 同位体効果

RIをトレーサーとして用いるとき、それと同じ元素では同一の化学的挙動をするとの前提に立っている。しかし、厳密には質量数が異なることから正しくないことがある。水素や炭素など軽い元素ほどその影響は大きく、この現象を同位体効果（Isotope effect）といい、平衡定数や反応速度は異なっている。水素の同位体であるトリチウムはかなり大きな同位体効果を有することからその製造工程において物理・化学的性質を利用し水素、ヘリウムなどから分離精製される。

4. 同位体交換反応

分子間あるいは同じ分子の一方から他方へ、同じ元素の原子の移動を同位体交換反応といい、平衡関係が成立する。この事実は1920年Hevesyにより、ThB（²¹²Pb）を使い、*Pb（NO₃）₂を調製し、PbCl₂との間で交換がおこることをRIを使うことで初めて示した。この原理の応用では、原子炉内で照射した硝酸水銀溶液から金属水銀に¹⁹⁷Hgを標識する方法としても利用され、それまでソーダ工業界では食塩電解槽の陰極に水銀を使用する方式が最も多く用いられていたが、環境汚染が社会問題化するなかで、水銀の系外への漏出を抑えられる計量管理が求められるようになった。そこで、同位体希釈分析法により国内の可性ソーダ工業界での食塩電解槽の水銀インベントリー（在庫量評価）が1986年まで15年以上の間、現場で行われた。

5. メスバウアー効果

1958年 Rudolf L Moessbauer は、金属イリジウム中の¹⁹¹Irの**線源**から放射される129keVの**γ線**を金属イリジウムに照射すると、その中の¹⁹¹Irによってγ線が共鳴吸収される現象を発見し、1961年にノーベル物理学賞を受けている。この現象はメスバウアー効果といわれ、現在ではイリジウムのほか鉄、ニッケルなど約40種の元素について、その同位体にこの効果があることが知られている。その原理を**図2**に示す。線スペクトルであるγ線のエネルギーをドップラー効果で変化させてメスバウアースペクトルを測定することにより、分子内の結合状態、分子間の総合作用、イオン半径など、核外の多くの情報が得られる。例えば、鉄や鉄化合物内部磁界の様子などの研究に利用されている。メスバウアー線源として使用される親核種（メスバウアー核種）には⁵⁷Co（⁵⁷Fe）、⁶¹Cu（⁶¹Ni）、^{119m}Sn（¹¹⁹Sn）、^{129m}Te（¹²⁹I）、¹⁹³Os（¹⁹³Ir）、¹⁹⁷Pt（¹⁹⁷Au）など多くのRI線源が使用されている。

6. 化学線量計

放射線が物質に当たると、物質を構成している原子・分子は電離や**励起**を受け、イオンや励起分子を生じるので、それが種になって化学反応が起こる。そのため、物質は化学的変化を受ける。その化学反応を定量的に調べるには、放射線の**吸収線量**を求める必要がある。気体、液体、固体を問わず、吸収線量を簡易にしかも精度よく求めるためには化学線量計を用いるのが便利である。化学反応が吸収線量計として使えるためには次の条件を満たすことが望ましい。（1）照射による化学反応量が**吸収線量率**によらず吸収線量のみにも比例する。（2）試料とほぼ同じ原子組成、比重をもつ。（3）放射線の種類、エネルギーにあまり関係せず、100eVの放射線エネルギーによってイオンや原子、分子が何個生成したかを表す**G値**が一定なこと。（4）再現性がよく、取り扱いやすい。現在最も広く用いられているのは硫酸第一鉄線量計であり、フリッケ（Robert Fricke）によって提案されフリッケ線量計とも呼ばれている。その組成は1mM FeSO₄・7H₂O またはFe（NH₄）₂（SO₄）₂・6H₂O（モール塩）、0.8N H₂SO₄、1mM NaClの水溶液である。**X線**、γ線及び電子線をこの化学線量計に照射するとG=15.5でFe+2がFe+3に酸化される。生成したFe+3は304mμ吸収極大における吸光度を分光光度計で測定する。Fe+3の生成のため酸素が消費されるので、空気飽和溶液で最大5.0×10²Gyまでが正確に測定できる範囲である。その他、特に高線量の測定に硫酸第二セリウム水溶液におけるCe+4の還元を利用する化学線量計（硫酸セリウム線量計）等がある。

7. 核化学

核化学（nuclear chemistry）は、原子核に関する化学である。放射化学が放射性アイソトープ（RI）の元素としての振る舞いを問題とするのに対し、原子核の性質を研究する分野として位置

づけられる。最近では、タンデムやサイクロトロン加速器にオンライン同位体分離装置（ISOL）を接続し、軽イオン、重イオンビームによる核反応により生成する未知核種の探索や核構造の研究が行われている。プラセオジウム125、127など新アイソトープの発見に用いられた装置を図3に示す。酸化物イオン源、レーザーイオン源などの開発、ガスジェット方式による短時間搬送装置、迅速な化学分離装置（抽出、イオン交換など）の接続で、より短寿命RIの核構造の詳細がわかれば、宇宙空間における元素生成過程の謎の解明にも役立つ分野である。

8. 無担体RIの化学的作用の留意点

RIのトレーサー利用は最も頻繁に利用されているが、無担体RIは極めて低濃度であり、その化学的挙動はしばしばマクロ量で得られる知識と異なっているものがある。低濃度のRIを再現性よく扱うには、ガラスなどの容器への吸着、ラジオコロイド、加水分解、揮発性、微生物の作用、微量不純物の分析においては十分な注意が必要である。

<関連タイトル>

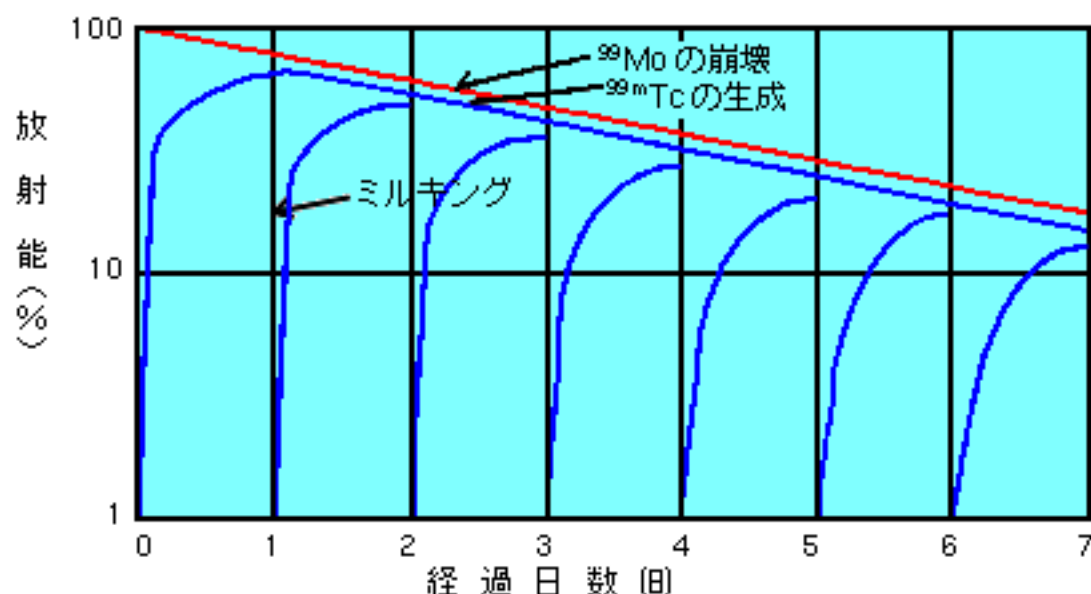
[医療分野での放射線利用 \(08-02-01-03\)](#)

[バイオドジメトリ（生物学的線量測定） \(08-04-01-09\)](#)

[放射性トレーサ法の原理と応用 \(08-04-03-01\)](#)

<参考文献>

- (1) 日本アイソトープ協会（編）：放射線・アイソトープ、講義と実習、丸善（2000）
- (2) 四方英治、井口明：「核医学におけるモリブデン99の利用とその製造」、日本原子力学会誌 26, 662（1984）
- (3) 日本原子力研究所：「たゆまざる探究の軌跡」研究活動と成果（1995）
- (4) 日本原子力研究所アイソトープ部：アイソトープ製造35年誌（1995）
- (5) 工藤博司：反跳化学を用いたRIの製造, Radioisotopes, 32, 64（1983）
- (6) 海老原寛："Production of copper-64 in high specific activity by the Szilard-Chalmers process with copper phthalocyanine" Radiochim. Acta, 6, 120（1960）
- (7) 柴田長夫、吉原賢二："Preparation of Chromium-51 of a High Specific Activity by the Szilard-Chalmers Process" Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 422（1959）
- (8) 上沖寛：S.Mirzadeh, R.M.Lambrecht, R.Knapp, Radiochimica Acta, 65, 39-46（1994）
- (9) 山林尚道、小野間克行ほか： ^{197}Hg , 203の製造（3）, JAERI-M 5320（1973）
- (10) H.Fricke, E.J.Hart：Radiation Dosimetry, Vol. 2, Academic Press, New York, p.167（1956）
- (11) E.M.Fielden, E.J.Hart, Radiat.Res., 32, 564（1967）
- (12) 関根俊明、ほか：新しいアイソトープ ^{127}Pr , ^{125}Pr の確認、Isotope News, No.3, 10（1995）
- (13) 日本アイソトープ協会（編）：アイソトープ手帳、第10版、（2001）
- (14) 文部科学省科学技術・学術政策局（監修）：放射線利用統計 2004年、日本アイソトープ協会（2004年12月）
- (15) アジア原子力協力フォーラム（FNCA）：



^{99}Mo の崩壊に伴う $^{99\text{m}}\text{Tc}$ の生成曲線

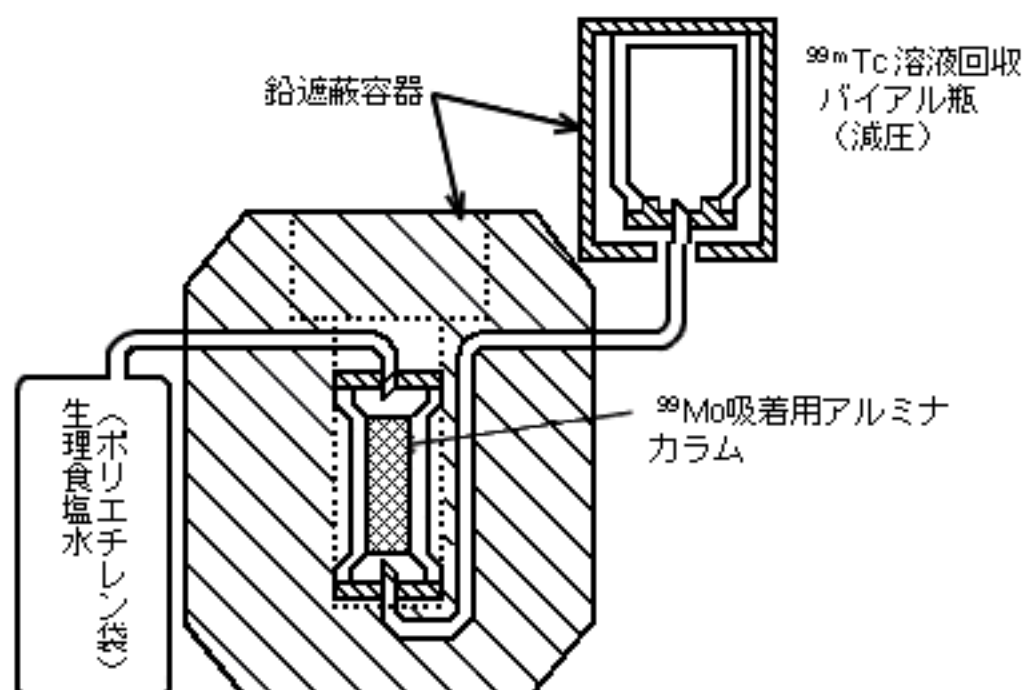


図1 $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ ジェネレーターシステム

[出典] 日本アイソトープ協会 (編) : インビボ放射性医薬品添付文書集 (1995)

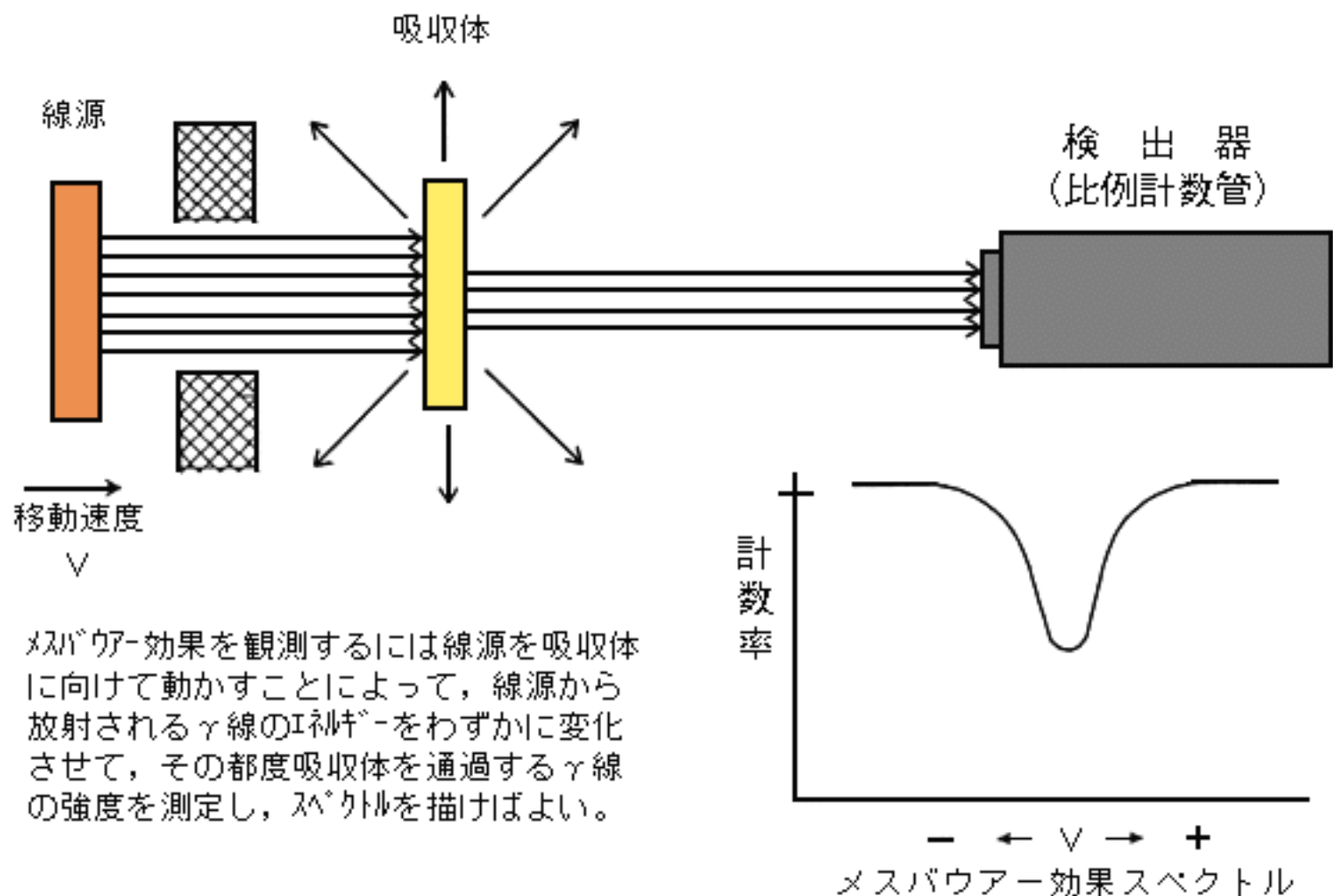


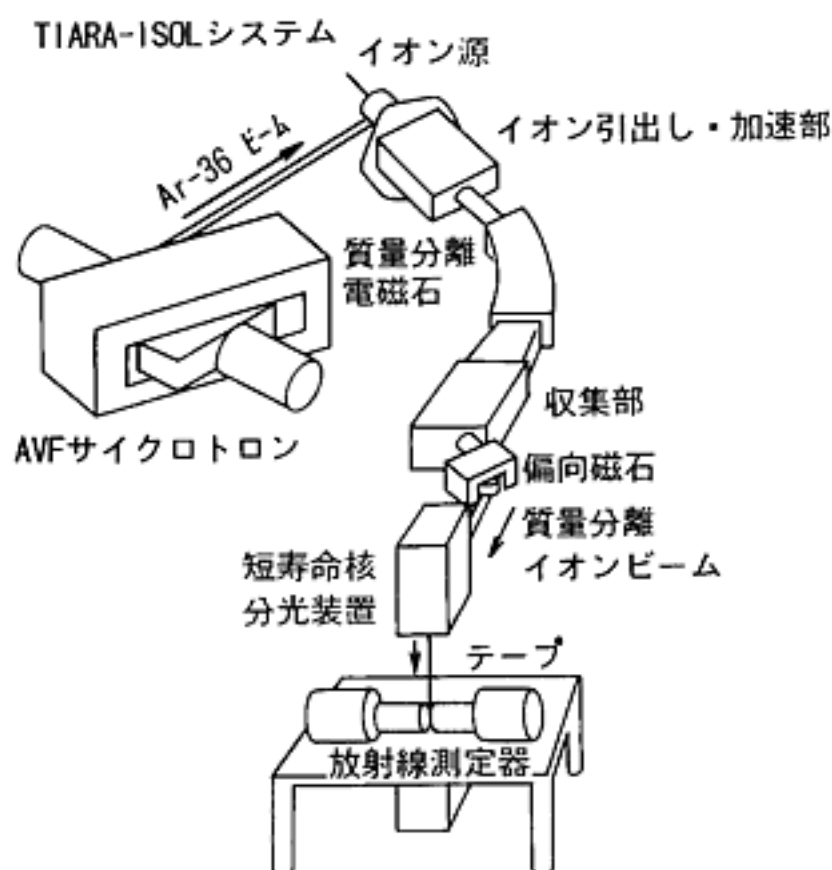
図2 メスバウアー効果の原理

[出典] 日本化学会(編):新実験化学講座3、基礎技術2磁気(1976)

原子番号
(陽子数)

						Pr125		Pr127			
陽子ドリップライン											
60							Nd127 1.9秒		Nd129 4.9秒	Nd130 28秒	Nd
59	Pr121 1.4秒			Pr124 1.2秒			Pr126 3.2秒		Pr128 3.2秒	Pr129 24秒	Pr
58				Ce123 3.8秒	Ce124 6秒	Ce125 9.0秒	Ce126 50秒	Ce127 32秒	Ce128 5.5分		Ce
57		La120 2.8秒	La121 5.3秒	La122 8.7秒	La123 17秒	La124 29秒	La125 1.3分	La126 1.0分	La127 3.8分		La
56	Ba117 1.9秒		Ba119 5.4秒	Ba120 32秒	Ba121 30秒	Ba122 2.0分	Ba123 2.7分	Ba124 10.5分	Ba125 8分	Ba126 1.67h	Ba
55	Cs116 3.5秒	Cs117 8.4秒	Cs118 17秒	Cs119 38秒	Cs120 64秒	Cs121 2.6分	Cs122 4.2分	Cs123 5.9分	Cs124 31秒	Cs125 45分	Cs
	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	
	中性子数										

同位元素中のプラセオジム125, 127の位置



新アイソトープ発見に用いた装置

図3 オンライン同位体分離装置 (ISOL)

[出典] 日本原子力研究所(編):たゆまざる探究の軌跡(1995年版)