

特 別 講 演
および
招 待 講 演



Figure 1. Microscopic images showing the morphology of the cells under study.

特別講演 1

野 崎 正

特別講演 2
(PLENARY LECTURE 2)

B. F. MYASOEDOV

招待講演 1

藤 井 勲

招待講演 2
(INVITED LECTURE 2)

T. BRAUN

1. はじめに

現在市販されている RI の多くは原子炉の熱中性子照射で生産される中性子過剰核種で β^- 崩壊する。加速器を用いる荷電粒子照射では、中性子不足 RI を無担体に生産することができる。これらの RI の多くは β^+ 崩壊し、とくに核医学において重要な核種を多く含む。また、加速器により最大質量数の安定同位体より 2 だけ質量数の大きな RI も生産される。しかし一般に、加速器生産は原子炉生産に較べて、高度の技術が要求され、生産性は低く、したがって高価であり購入可能な核種も限定されている。表 1 に加速器生産 RI の例を示す。

核医学や放射性薬品学においては、数年前までは加速器による RI 生産はスポットライトを浴びてきた部門である。しかし、すでにこの分野で有用な RI の生産技術は一応確立され、購入可能な RI も増加してきた。この講演では、放射化学者や RI 利用に関心のある科学者を対象として、(1) RI 製造における諸条件、とくに核反応の選定、(2) RI の自家生産、(3) 加速器 RI の新しい利用の可能性、に主眼を置いて述べることにする。

2. 加速器 RI の生産

2-1. 生産過程

生産過程は、(1) ターゲット作成、(2) 照射、(3) 生成 RI のプロセッシング、からなる。生産にさいしてはつぎの諸選択を適切におこなねばならぬ：(1) 核反応、照射条件、(2) ターゲット — 天然組成か濃縮核種か、化学的物理的状态、大きさと厚さ、(3) ターゲットの冷却法と取出し法、(4) 照射後の化学処理法、一般にこれら各項目の選択は互いに関連し合うので、総合的に判断したうえでの最適条件を選ばねばならぬ。

2-2. 核反応の選定と収率

一つの RI の生産に複数の核反応が利用できる場合が多い。 ^{18}F は、(1) $^{16}\text{O}(^3\text{He}, p)^{18}\text{F}$ 、(2) $^{16}\text{O}(\alpha, pn)^{18}\text{F}$ 、(3) $^{16}\text{O}(t, n)^{18}\text{F}$ 、(4) $^{20}\text{Ne}(d, \alpha)^{18}\text{F}$ 、(5) $^{18}\text{O}(p, n)^{18}\text{F}$ の諸反応で生産できる。収率 (Thick Target Yield for 1 μA Saturation) からいえば、 $5 > 3 > 4 > 1 > 2$ の順であるが、5 では ^{18}O の回収が必要で、3 にはトリトンを加速せねばならぬ。そこで 4 がもっとも広く用いられ、1 や 2 も使用されている。

RI 生産に使用できる荷電粒子反応では一般に、おざっぱにいうと、収率は反応断面積の極大値に比例し、そのエネルギーにおける入射粒子のエネルギー損失 ($\text{MeV}/\text{atoms} \cdot \text{cm}^{-2}$) に反比例する。このエネルギー損失の差違により、p や d 反応が ^3He や α 反応より大変有利となる。もし同一核種が生成する p 反応と α 反応が全く同じ励起関数を有するなら、p 反応の収率は α 反応の 20 ~ 25 倍となる。p 反応はさらにつぎの 2 点でも有利である：発熱が深さ方向に大きく分散され、ターゲットの耐熱性にたいする要求が緩和される；副生成物の混入を抑制するために入射粒子の一定のエネルギー領域だけで照射すると

のぞきただし

き、適切な厚みのターゲットの作製が実行上楽になる。

一方、偶奇による核種の安定性を念頭に置きながら核種表を眺めていくとよく理解できるが、 α や ^3He 反応なら天然組成ターゲットから大きな断面積で生成する RI で、p 反応なら濃縮ターゲットを用いる必要があるものが多い。核医学で有用な ^{67}Ga や ^{111}In は、はじめは α 反応でつくられたが、現在は濃縮同位体を用いる p 反応により 1 Ci 程度までが商業ベースでバッチ生産されている。その他の市販加速器 RI もほとんど p 反応で生産され、ターゲットの回収再利用を含め、操作はルーティン化されている。図 1 にセレンの陽子反応による ^{77}Br , ^{76}Br , ^{82}Br の生成の励起関数を示す。(^{76}Se , 9.0; ^{77}Se , 7.6; ^{78}Se , 23.5; ^{80}Se , 49.8 %)。

入射粒子エネルギーが大きくなるにつれ、(p, n), (p, 2n), (p, 3n), (p, 4n) というように、最大断面積を有する反応は一粒子放出から多粒子放出反応へ移行する。入射粒子のエネルギー損失はエネルギーとともに減少する。そこで、最高収率が得られるのは一粒子放出反応ではない。しかし、あまり高エネルギーでは陽子放出を含む多くの反応がおこって目的反応の最高断面積は低下し、また、大型の加速器を用いねばならなくなる。実用上は (p, 2n) や (p, 3n) 反応が優れている。励起関数や収率の推定には、“Landolt-Börnstein Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik, Neue Serie I/5b, I/5c” が参考になる。

軽元素 RI の場合は今までの議論はあてはまらないで、生成しやすい核 (奇々核で ^{18}F , ^{22}Na , ^{24}Na 等) と、大変有用だがどんな反応でも低収率の核 (偶々核で、 ^{14}O , ^{28}Mg , ^{32}Si , ^{48}Cr , ^{52}Fe) が各々の核の個性として現れてくる。表 2 に、RI 生産に使用するサイクロトロン分類と適した反応を示す。

3. RI の自家生産

3-1. 病院内超小型サイクロトロンの利用

^{11}C , ^{13}N , ^{15}O , ^{18}F 製造用超小型サイクロトロン約 10 台がわが国の病院に設置された。その多くは 15 MeV 程度の p と 8 MeV 程度の d をともに 50 μA も加速できる。ターゲットの交換を含め、運転はコンピューターにより高度に自動化されてきた。また、オンラインで核医学診断に用いるガス状 RI や、標識化合物合成の前駆体の製造用自動化装置も市販されるようになった。ターゲットは全て流体を用いている。表 3 に上記のガス等の製造法を示す。その他に下の化合物が自動合成可能である： $^{11}\text{CH}_3\text{I}$, ^{11}CN , グリニヤ法による ^{11}C 脂肪酸, ^{11}C 光合成グルコース, $^{11}\text{CH}_3\text{OH}$, H_2^{15}O , ^{18}F デオキシフルオログルコース, CH_3^{18}F , ^{11}C メチオニン。短寿命陽電子放出体を用いる核医学は、体内における動態を追跡することのできるほとんど唯一の方法で、自動合成製品によるルーティンの診断の他、脳機能の研究等では全く新しい知見を提供しつつある。この分野の将来は、放射性薬品のデザインと迅速合成法に大きく依存している。

3-2. 自らの研究のための自家生産

この場合は一般に天然組成ターゲットを自ら作成して、使用できるサイクロトロンで照射し、適当な化学処理法を考え出して実行せねばならない。ターゲットの耐熱性と冷却法、副生物の種類と量、等にかいたる推測と配慮がとくに必要である。また、目的核種の使用時の状態や要求される純度により適した製造法が異なる場合も多い。

4. 加速器生産 RI の利用, 将来の可能性

核医学における RI の体内分布とその時間変化の測定は, 動植物学, 農学の研究にも同様に有効である。しかも, これらの分野で使用する場合, RI の性質, 純度等にたいする制限が人体投与のときよりはるかに緩くてよい。RI の寿命に関しては, 農学利用ではむしろ長寿命なものが必要なこともある。これらの分野の推進が望まれる。

加速器照射で無担体 RI を試料中に注入することができる。とくに, 大型サイクロトロンにより RI 原子が加速されると, これを生体試料にも注入でき, そのさいの放射性損傷は大変少ない。これらの試料を用いて, 生体内や固体内に導入された元素の挙動に関するユニークな知見を得ることができよう。

私見ではあるが, 放射化学の将来の夢は, 系内とくに生体内の化学変化の非破壊連続測定にある。種々の核物性手法が利用されようが, EC の X 線における化学的影響の測定も可能性はある。これらの線源 RI の製造も将来盛んになるとよい。

講演ではつぎの諸項目にも言及する。ターゲットの冷却法, 生成 RI の化学分離, 親娘系列の利用, 核医学利用の諸具体例, 荷電粒子反応における反跳効果の利用, トリトン反応の有用性

表 1. Cyclotron RI の例

核種	半減期	壊変型	製造反応	Ci/g*	市販品
^{11}C	20m	β^+	$^{14}\text{N}(p, \alpha)^{11}\text{C}$	8.5×10^6	無
^{13}N	10m	β^+	$^{16}\text{O}(p, \alpha)^{13}\text{N}; ^{13}\text{N}(d, n)^{13}\text{N}$	1.7×10^6	無
^{15}O	122s	β^+	$^{14}\text{N}(d, n)^{15}\text{O}$	6.2×10^6	無
^{18}F	110m	β^+	$\left\{ \begin{array}{l} ^{20}\text{Ne}(d, \alpha)^{18}\text{F}; ^{18}\text{O}(p, n)^{18}\text{F}; \\ ^{16}\text{O}(^3\text{He}, p)^{18}\text{F} \end{array} \right.$	9.5×10^7	無
^{67}Ga	78h	EC	$^{68}\text{Zn}(p, 2n)^{67}\text{Ga}$	6.0×10^5	有
^{68}Ga	68m	β^+	$^{68}\text{Ga}(p, 2n)^{68}\text{Ge} \xrightarrow{280\text{d}} ^{68}\text{Ga}$	4.1×10^7	^{68}Ge 有
^{75}Br	98m	β^+, EC	$^{75}\text{As}(^3\text{He}, 3n)^{75}\text{Br}$	2.6×10^7	無
^{77}Br	56h	EC	$\left\{ \begin{array}{l} ^{75}\text{As}(\alpha, 2n)^{77}\text{Br}; ^{78}\text{Se}(p, 2n)^{77}\text{Br}; \\ ^{79}\text{Br}(p, 3n)^{77}\text{Kr} \xrightarrow{1.2\text{h}} ^{77}\text{Br} \end{array} \right.$	7.3×10^6	希有
$^{81\text{m}}\text{Kr}$	13s	IT	$^{82}\text{Kr}(p, 2n)^{81}\text{Rb} \xrightarrow{4.6\text{h}} ^{81\text{m}}\text{Kr}$	1.1×10^{10}	^{81}Rb 有
^{111}In	2.8d	EC	$^{112}\text{Cd}(p, 2n)^{111}\text{In}$	4.2×10^6	有
^{123}I	13h	EC	$\left\{ \begin{array}{l} ^{124}\text{Te}(p, 2n)^{123}\text{I} \\ ^{127}\text{I}(p, 5n)^{123}\text{Xe} \xrightarrow{2.1\text{h}} ^{123}\text{I} \end{array} \right.$	2.0×10^6	有
^{201}Tl	73h	EC	$^{203}\text{Tl}(p, 3n)^{201}\text{Pb} \xrightarrow{52\text{h}} ^{201}\text{Tl}$	2.1×10^6	有

* 無担体状態の比放射能

表 2. CYCLOTRON SIZE VS. SUITABLE PRODUCTION REACTIONS

大きさ	適した反応例	生産 RI
超小型 $E_p \leq 15 \text{ MeV}$	軽元素の (p, n), (p, α), (d, n), (d, α) (^3He , p)	^{11}C , ^{13}N , ^{15}O , ^{18}F
コンパクト $E_p \leq 30 \text{ MeV}$	(p, 2n), (α , n), (d, 2n), (d, α) (^3He , 2n), (^3He , 3n), (p, 3n) 濃縮ターゲットの活用が有効	^{67}Ga , ^{68}Ge , ^{111}In , ^{123}I , ^{201}Tl
中・大型 $E_p \leq 60 \text{ MeV}$	(p, 2n), (p, 3n), (p, 4n), (^3He , 3n), (^3He , 4n), (α , 2n), (α , 3n), (p, 2p)	^{52}Fe , ^{73}Se , ^{75}Br , ^{77}Br , ^{77}Kr
超大型	(p, xn), 破碎反応 $x > 4$	$^{123}\text{Xe} \rightarrow ^{123}\text{I}$

表 3. IN-HOUSE PRODUCTION OF ^{11}C , ^{13}N , ^{15}O and ^{18}F

ターゲット	照射	処 理	目的物
N_2	p	{ CuO カラム Zn カラム	$^{11}\text{CO}_2$ ^{11}CO
$\text{N}_2 + \text{H}_2$	p		$^{11}\text{CH}_4$
H_2O			$^{15}\text{NH}_3$
$\text{N}_2 + \text{O}_2$	d	Cu	$^{15}\text{O}_2$
$\text{N}_2 + \text{CO}_2$	d	活性炭カラム	C^{15}O_2
H_2O	^3He		$^{18}\text{F}^-$
$\text{Ne} + \text{F}_2$	d		$^{18}\text{F}_2$
$\text{H}_2 \text{ } ^{18}\text{O}$	p		$^{18}\text{F}^-$

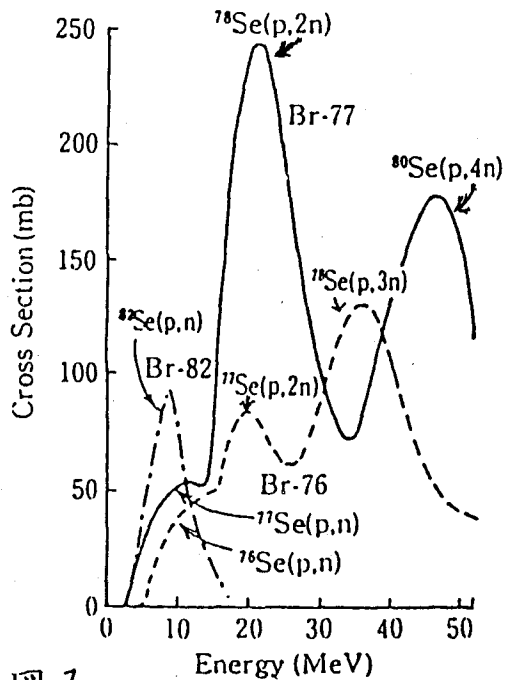


図 1.

Excitation Functions for Se + p
→ Radio-bromine Reactions

29 th Radiochemistry Symposium, Oct. 1-3 1985

"Extraction and Sorption Methods for Separation of Transplutonium Elements Using Their Unusual States"

by **B.F. Myasoedov**, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, 117975 Moscow, USSR.

ABSTRACT

Modern methods for isolation and separation of the transplutonium elements (TPE) are commonly based on small differences in the properties of these elements in their most stable oxidation state +3. However the best separation can be attained by using different oxidation states of TPE. Presented in the paper is a review of the recently obtained data on the behavior of tetra, penta, and hexavalent americium, tetravalent berkelium in their extraction from acid and alkaline solutions by various extractants, and in separation processes by extraction chromatography and by sorption on inorganic and organic sorbents. Therewith conditions for generation and stabilization of these elements in the above-mentioned oxidation states, the optimal conditions for their isolation by extraction and sorption together with their stability in the organic and sorbent phases are observed. Data are given on their separation factors from other elements. The advantages of these methods are shown. In conclusion the high-precise coulometric methods of uranium and americium analysis and highsensitive luminescent methods of neptunium analysis are considered.

“天然原子炉”

藤井 興

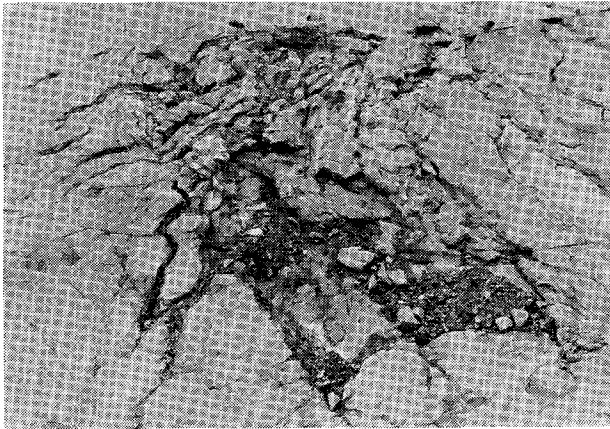
ウランから核エネルギーを取り出す装置である原子炉が初めて作られたのは、1942年のことであった。米国の有名な原爆開発のための「マンハッタン計画」の一翼を担ったエンリコ・フェルミらは、この年、シカゴ大学の一隅で、人類史上最初の核分裂連鎖反応を持続させる実験に成功した。しかし、この時まで、この地球上に原子炉が無かった訳ではない。1972年に、フランス原子力庁は今から十数億年前の先史時代に、アフリカのガボン共和国の南東、フランスビルの近くにあるオクロ・ウラン鉱床中に“天然原子炉”が作動していた証拠が発見された。」と公表した。つまり、フェルミらの成功した原子炉は“人工原子炉”の最初のものであったが、“天然原子炉”は、その十数億年前（この数字は現在では20億年前に改められている）から存在していた訳である。しかも、この様な“天然原子炉”の存在を予言していたのは、日本人化学者の黒田和夫⁽¹⁾であったことを強調しておきたい。われわれ人間が非常に苦勞した上で、始めて完成させることができた原子炉が何故、天然に存在し得たか？ここで想起して戴きたいのは、現在、原子力発電に利用されている軽水型原子炉では、天然ウラン中に0.720%しか含まれていない²³⁵Uを、約3%に濃度を高めた“濃縮ウラン”が燃料として用いられていること、また、天然ウランを構成している²³⁸Uと²³⁵Uの半減期は、それぞれ45億年と7億年であり、過去に遡るほど²³⁵Uの濃度が高くなるという事実である。計算してみると21億年前には²³⁵Uの濃度は4%に達する。つまり、その当時のウランは、今に言う“濃縮ウラン”であった。そこで、数立方メートル以上の容積を持つウラン濃度の高い古い鉱床では、中性子をよく吸収する核種を含む化学元素が存在せず、適量の水が共存すれば、²³⁵Uの核分裂連鎖反応の持続する可能性は有り得ると、黒田は考えたのであった。この考え方の正しいことは、18年後にフランスの科学者達の天然原子炉発見によって実証された。

“天然原子炉”発見の発端は、フランスのウラン濃縮工場のピエールラットで、天然ウランでありながら²³⁵Uの濃度が標準の0.720%を下回るウランの発見（1972年6月）であった。よく調べてみると、この様な天然ウランが数百トンもあることが判明した。そして、このウランは全てアフリカのガボン共和国のオクロ地区にあるウラン鉱床から供給されたものであることが判った。この様な多量のウランの同位体劣化の原因としては、天然自然の同位体劣化を結果するような物理化学的プロセスか、あるいは、天然自然に発生した原子炉を想定するしかないであろう。前者は、ともかくとして若し、過去に核分裂連鎖反応を経験したウランであるならば、この鉱床中に核分裂生成物が存在する筈である。そして、幸いなことに、核分裂起源の、ある化学元素の同位体組成は、天然に存在している地球上の、その化学元素の同位体組成とは顕著に異なるのが普通である。そこで、オクロの試料から核分裂生成物の主要成分の一つであるネオジウム(Nd)が抽出され、その同位体組成が調べられた。その結果は、核分裂生成物中のネオジウムの同位体組成と一致した。⁽²⁾このようにして“天然原子炉”の存在が確認された。

現在までに発見されている12ヶの“天然原子炉”は、オクロ地区とこれに隣接するオケロポンド地区に集中して存在している。発見の順序に従って番号付がなされているが、No.1 からNo.9 までは、No.2 の保存部分を除いて、既に採掘されており実在しない。写真は、No.9 附近の砂岩上に残された原子炉の跡である。研究の結果によると、No.2 の原子炉では、数十万年間、核分裂連鎖反応が持続し、現在の 100万Kw級原発の原子炉 1.5基が1年間、全出力運転を行ったときに発生するエネルギーに等しい熱を放出していたと考えられている。このときに発生した核分裂生成物の中のクリプトン、キセノンのような希ガス、セシウム、ルビジウムのようなアルカリ金属、バリウム、ストロンチウムのようなアルカリ土類金属、またヨウ素、モリブデン、カドミウムなどは、その大部分が予想されたように系外に失われているが、これ以外の希土類元素、超ウラン元素などは、これらの親であるウランの位置からほとんど動いていないことが判明している。この“天然原子炉”のように天然自然に核分裂連鎖反応が発生し、持続する現象を“オクロ現象”といい、この原子炉を Pre-Fermi炉などと呼ぶこともある。この現象は、自然科学を学ぶものにとって、まことに興味深いものであるが、それと同時に核燃料サイクルから発生する高レベル放射性廃棄物の地層処分について有用な情報を提供する。何故なら、今日みられるオクロ天然原子炉の“化石”は、原子炉の炉心を20億年間、天然自然にまかせて放置してみた驚くべき実験結果であるからである。

(参考文献)

- (1) 黒田 和夫： 米国地球物理学会 (1954), Kuroda, P. K: J. Chem. Phys., 25, 781 (1956),
ibid., 25, 1295 (1956)
- (2) Neully, H. et al: Compt. Rend., Acad. Sci. Paris, t 275, serie D-1847 (23, Oct. 1972)
- (3) 藤井 勲： 「天然原子炉」 東京大学出版会 (1985)
- (4) 藤井 勲： 原子力誌, 27 304-324(1985), 解説記事



写真説明：

砂岩上に刻まれた天然原子炉の跡。

(1984・4 筆者撮影) 幅は約 3m.

原子炉によって高温となった熱水によって、砂岩中のケイ酸分が除去された跡と考えられている。

INVITED LECTURE 2

29 th Radiochemistry Symposium, Oct. 1-3 1985

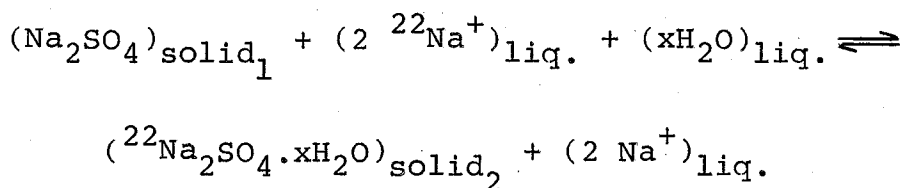
"Selective Radiochemical Separation of Sodium-24
by a New Type of Isotopic Exchange Reaction"

by Tibor Braun, Institute of Inorganic and Analytical
Chemistry, L. Eötvös University, 1443 Budapest,
P.O.Box 123, Hungary

ABSTRACT

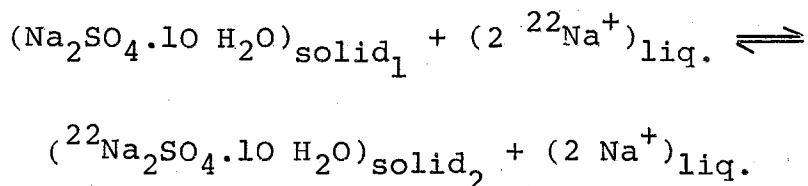
It is known¹ that "for many solid-liquid heterogeneous isotopic exchange reactions there is an initial relatively rapid exchange between the reactant on the surface of the solid and the reactant in the liquid. This initial reaction is then followed by the relatively slow process of incorporation of surface material into the body of the lattice by self-diffusion and/or recrystallization. The extent of the initial rapid exchange is, of course, dependent on the amount of solid surface exposed and has been used in the estimation of the specific surface of solids. The rate of progress of the later phase of the exchange reaction is dependent on the solid particle size, the perfection of the crystal lattice, the temperature, the solubility of the

solid in the liquid, and other factors that influence the rate of recrystallization of the solid and the mobility of the components of the solid". Contrary to the abovementioned, our measurements showed that the concomitant hydration of anhydrous sodium sulphate in acetone-sodium sulphate saturated aqueous solution enhances the rate of the



isotopic exchange reaction.

In order to prove that the enhancement arise from the concomitant hydration of the anhydrous solid phase, the behaviour of sodium sulphate decahydrate in the isotopic exchange reaction:



under exactly the same experimental conditions has been studied. The rate curves of the isotopic exchange reaction are similar to those of

independently decaying radioactivities, indicating the multi-faceted nature of the exchange reaction. In order to analyse the curve corresponding to the exchange with non-hydrated sodium sulphate the final linear portion was extrapolated back to $t = 0$, and on subtracting the extrapolated line from the original curve, another straight line is obtained which represents the rate of the initial (enhanced) reaction. The overall exchange is thus seen to consist of a fast (enhanced) process followed by a relatively slower process which completes the $\text{Na}_2\text{SO}_4 - {}^{22}\text{Na}^+$ exchange. It is, however, possible that there may be other contributing steps which are not resolved by this analysis. In the case of the exchange reaction with sodium sulphate decahydrate, the rate curve shows that the fast (enhanced) step is absent (or extremely short) and the exchange practically follows an one-step slow mechanism.

The experimental evidence indicates that the $\text{solid}_1\text{-solid}_2$ type reorganisation (recrystallization) accompanying the crystal hydration of anhydrous sodium sulphate enhances the surface exchange and bulk diffusion processes during the isotopic exchange of sodium in the acetone-salt saturated water system. The enhancing effect seems not to be

restricted to this system. Preliminary experiments indicated that the reactivity enhancement by hydration is of a pretty general nature applying to isotopic exchange reactions involving many crystal hydrates for which hydration-dehydration is reversible.

Although many implications of our findings and underlying mechanisms have yet to be assessed and understood it seems probable that the hydration cluster surrounding the Na^+ ions in solution acts as an ion implanting vehicle for the ions to be exchanged during the hydration of the anhydrous salt, enhancing the overall rate of the isotopic exchange process. It is known that "if there is a big difference in solvating power, then one solvent only may be found in the primary solvation shell, as in aqueous acetone"². At least one evidence for the inverse effect already exists, namely Lieser³ reported that in the isotopic exchange reaction between solid SrSO_4 and $^{90}\text{Sr}^{2+}$ in a water-methanol system the $^{90}\text{Sr}^{2+}$ ions penetrating the surface of the crystals must at least partially strip off their hydration shell. In case of our hydration enhanced exchange mechanism the contrary happens, i.e. the cluster of hydrating water molecules carry and implant into the crystal the exchangeable radioactive ions

from within the hydration shell. Investigations are in progress for using the phenomenon of hydration enhanced isotopic exchange and anhydrous sodium sulphate as a solid sorbent for simple and selective sodium-24 removal in the activation analysis of trace metals in biological matrices⁴.

References

1. A.C. Wahl, N.A. Bonner, Radioactivity Applied to Chemistry, J. Wiley and Sons, New York, 1951, p. 37
2. J. Burgess, Metal Ions in Solution, Ellis Harwood Ltd., Chichester, 1978, p. 160.
3. K.H. Lieser, Ph. Götlich, I. Rosenbaum, Radiochim. Acta, 5, 38-42 (1966)
4. R.S. Shreedhara Murthy, D.E. Ryan, Anal. Chim. Acta, 144, 107-114 (1982)