

“今こそ復習！”主任者の基礎知識 —「もっと基礎を，ここが肝」編—

## 第6回 放射平衡

吉村 崇

平衡とは、釣り合いがとれていることを指す。化学の分野では一般的に平衡といえば、化学平衡のことを言う。式(1)に示す化学反応があった場合、



A → B の反応によって生成した B が、反対の反応 A ← B によって元に戻る。時間が経つと A が B に変化する量と B が A に変化する量が同じになり、見掛け上 A と B の比が変化しなくなる。このように、正反応と逆反応の釣り合いがとれて、系を構成する成分量の変化がなくなった状態が化学平衡と呼ばれる。放射壊変には逆反応はないので、放射平衡は化学平衡とは意味合いが異なる。今回は主任者試験の化学で頻出の放射平衡について、反応速度論の式を用いて説明する。

### 1次反応速度式

A から B に非可逆的に進行する反応 A → B は1次反応と呼ばれる。その反応は次の速度式に従う。

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (2)$$

放射壊変は正に A → B の反応なので、式(2)が適用される。化学反応の場合は、[A] は濃度を指すが、放射壊変では原子数を指す。t は時

間を指している。また、k[A] は放射能の強さを示す。式(2)を積分すると、

$$[A] = [A]_0 \exp(-kt) \quad (3)$$

式(3)を対数で表すと式(4)になる。

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \quad (4)$$

前記の式(3)及び式(4)は、A が時間とともに指数関数的に減少すること、ln[A] と t とのプロットは直線関係を持ち、その傾きは -k であることを示している。k は一般には反応速度定数、放射壊変では壊変定数と呼ばれ、1/s の単位を持つ。この値は、初めの A の量 (放射壊変では初めの原子数)、[A]<sub>0</sub> には無関係である。また、その逆数は単位が s となり平均寿命と呼ばれる。この1次反応速度式に従う反応では、[A]<sub>0</sub> には無関係に一定時間に決まった割合の反応が起こることを示している。この関係があるために、放射壊変でよく用いられる半減期 (T) を導くことができる。すなわち、[A] = [A]<sub>0</sub>/2 を式(4)に代入すると式(5)が得られ、T が導出できる。

$$T = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k} \quad (5)$$

また式(5)を用いれば、半減期から速度定数 (壊変定数) が導出できる。ちなみに1次反応

では、A は時間が経過しても完全にゼロになることはない。

### 連発 1 次反応

連続して起こる 1 次反応  $A \rightarrow B \rightarrow C$  は連続 1 次反応、又は逐次 1 次反応と呼ばれる。A  $\rightarrow$  B, B  $\rightarrow$  C の各過程の反応速度定数 (壊変定数) を  $k_1$  及び  $k_2$  とするとそれらの反応速度式は式(6)~(8)となる。

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \quad (6)$$

$$[A] = [A]_0 \exp(-k_1 t) \quad (7)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \quad (8)$$

式(7)を式(8)に代入し、両辺に  $\exp(k_2 t)$  を掛けると式(9)が得られる。

$$\begin{aligned} \exp(k_2 t) \frac{d[B]}{dt} + \exp(k_2 t) k_2 [B] \\ = k_1 [A]_0 \exp(k_2 - k_1) t \end{aligned} \quad (9)$$

ここで、 $t=0$  において  $[B]=0$  の条件で積分すると式(10)の関係が得られる。

$$[B] = [A]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \quad (10)$$

[B] は指数関数の差として表され、その時間変化量は、ある極大値を持つ形になる。[B] が極大値を与える時間 ( $t_{\max}$ ) は、式(10)において [B] を時間で微分してゼロとおけば良い。

$$\begin{aligned} \frac{d[B]}{dt} = [A]_0 \frac{-k_1}{k_2 - k_1} [k_1 \exp(-k_1 t) - k_2 \exp(-k_2 t)] \\ = 0 \end{aligned} \quad (11)$$

式(11)より

$$k_1 \exp(-k_1 t) - k_2 \exp(-k_2 t) = 0 \quad (12)$$

式変形して両辺対数を取り整理すると  $t_{\max}$  を与える式(13)が得られる。

$$t_{\max} = \frac{1}{k_1 - k_2} \ln \frac{k_1}{k_2} \quad (13)$$

### 放射平衡

#### (1) 過渡平衡

連発 1 次反応において A の半減期を  $T_1$ , B の半減期を  $T_2$  とすると  $k_2 > k_1$ ,  $T_1 > T_2$  の条件で、放射壊変では過渡平衡と呼ばれる状態になる。この状態では  $\exp(-k_1 t) > \exp(-k_2 t)$  となり、 $\exp(-k_2 t) \div 0$  とおける。そのため式(10)は式(14)のように簡単にできる。

$$[B] = [A]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} \exp(-k_1 t) = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A] \quad (14)$$

式(5)の  $T$  と  $k$  の関係より、式(15)の関係も得られる。

$$[B] = \frac{T_2}{T_1 - T_2} [A] \quad (15)$$

また、式(14)を式(8)に代入すると、式(16)が得られる。

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_1 [B] \quad (16)$$

前記の式より過渡平衡状態において以下の事柄が導き出される。

1) 原子数の比  $[B]/[A]$  は一定で、その比は  $k_1/(k_2 - k_1)$  及び  $T_2/(T_1 - T_2)$  となる。

2) 式(14)の両辺に  $k_2$  を掛けると B の放射能の強さ ( $k_2[B]$ ) と A の放射能の強さ ( $k_1[A]$ ) の関係式が導かれ、B の放射能の強さが A の放射能の強さの  $k_2/(k_2 - k_1)$  倍及び  $T_1/(T_1 - T_2)$

倍になる。

3) BはAの壊変定数 $k_1$ 、すなわち半減期 $T_1$ で壊変する。

4)  $t_{\max}$ では $d[B]/dt=0$ が成立するので式(8)より $k_1[A]=k_2[B]$ の関係が得られる。すなわち $t_{\max}$ においてAの放射能の強さとBの放射能の強さは同じになる。

半減期66hの $^{99}\text{Mo}$ 、半減期6hの $^{99\text{m}}\text{Tc}$ からなる過渡平衡 $^{99}\text{Mo} \rightarrow ^{99\text{m}}\text{Tc} \rightarrow ^{99}\text{Tc}$ の例を挙げる。図1に示すように、過渡平衡が成り立つまでに、全放射能は徐々に増加する。式(13)より $^{99\text{m}}\text{Tc}$ が最大となるまで時間( $t_{\max}$ )は23hと求められる。過渡平衡に達した後、 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ は $^{99}\text{Mo}$ の半減期と同一の半減期で減少する。この時、 $^{99\text{m}}\text{Tc}/^{99}\text{Mo}$ 原子数比は0.1となる。 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ はミルクキングにより $^{99}\text{Mo}$ から分離可能であり、23hごとにミルクキングすることで $^{99\text{m}}\text{Tc}$ を収率良く得ることができる。

(2) 永続平衡

連発1次反応において $k_2 \gg k_1, T_1 \gg T_2$ で、 $T_1$ が十分に長い場合の放射壊変では永続平衡と呼ばれる状態になる。この状態では $k_2 - k_1 \doteq k_2, \exp(-k_2 t) \doteq 0$ とおける。十分に時間が経つと式(10)は式(17)に近似できる。

$$[B] = [A]_0 \frac{k_1}{k_2} \exp(-k_1 t) \quad (17)$$

さらに式(17)に式(7)を代入すると、式(18)が導かれる。

$$[B] = \frac{k_1}{k_2} [A] \quad (18)$$

式(18)からA及びBの放射能の強さの比は1、つまりAとBの放射能の強さは同じになる。またAとBの原子数の比は $[B]/[A]=k_1/k_2$ となる。式(18)の関係を式(8)に代入すると $d[B]/dt$ は、式(19)に示すようにゼロになり、

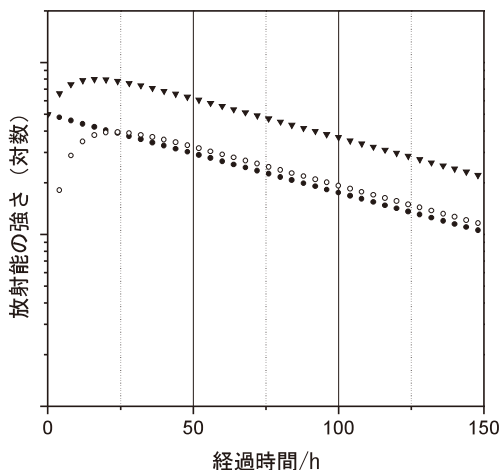


図1  $^{99}\text{Mo} \rightarrow ^{99\text{m}}\text{Tc} \rightarrow ^{99}\text{Tc}$ における $^{99}\text{Mo}$  (●),  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  (○), 及び $^{99}\text{Mo} + ^{99\text{m}}\text{Tc}$  (▼)の放射能の強さの時間変化

Bの生成速度がゼロに近似できることを示している。

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2 \frac{k_1}{k_2} [A] = 0 \quad (19)$$

このように連発1次反応 $A \rightarrow B \rightarrow C$ において永続平衡ではBの生成と壊変が釣り合った状態をとっている。

半減期28.8yの $^{90}\text{Sr}$ 、半減期64hの $^{90}\text{Y}$ からなる永続平衡 $^{90}\text{Sr} \rightarrow ^{90}\text{Y} \rightarrow ^{90}\text{Zr}$ の放射能の強さの時間変化を図2に示す。永続平衡が成り立つまでに、全放射能は徐々に増加する。 $^{90}\text{Sr}$ の壊変定数が極めて小さい、すなわち半減期が極めて長い場合、永続平衡に達した後は放射能の強さの時間変化が測定時間内には見られない。このため、式(18)で示すように $^{90}\text{Y}$ の放射能の強さの変化も見られない。

(3) 放射平衡が成立しない場合

$k_1 > k_2, T_2 > T_1$ の条件では $\exp(-k_2 t) > \exp(-k_1 t)$ となり、 $\exp(-k_1 t) \doteq 0$ とおける。そ

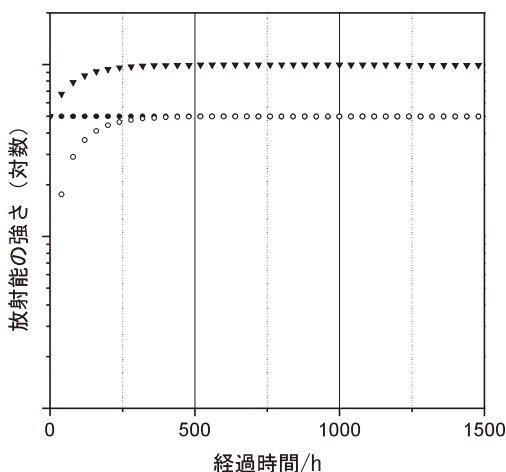


図2  $^{90}\text{Sr} \rightarrow ^{90}\text{Y} \rightarrow ^{90}\text{Zr}$  における  $^{90}\text{Sr}$  (●),  $^{90}\text{Y}$  (○), 及び  $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$  (▼) の放射能の強さの時間変化

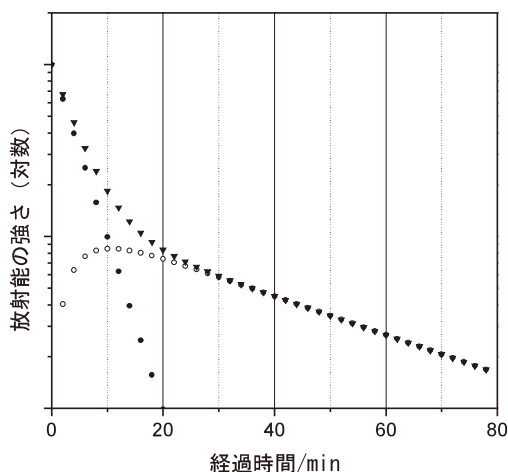


図3  $^{218}\text{Po} \rightarrow ^{214}\text{Pb} \rightarrow ^{214}\text{Bi}$  における  $^{218}\text{Po}$  (●),  $^{214}\text{Pb}$  (○), 及び  $^{218}\text{Po} + ^{214}\text{Pb}$  (▼) の放射能の強さの時間変化

のため式(10)は式(20)に近似できる。

$$[B] = [A]_0 \frac{k_1}{k_1 - k_2} \exp(-k_2 t) \quad (20)$$

この場合は、Aの半減期がBの半減期に比べて短いので、ある時間経ると実質的に全てBに変わってしまう。[B]は時間とともに極大に達した後、Bの半減期で減少する。半減期3 minの $^{218}\text{Po}$ 、半減期26.8 minの $^{214}\text{Pb}$ からなる壊変 $^{218}\text{Po} \rightarrow ^{214}\text{Pb} \rightarrow ^{214}\text{Bi}$ における放射能の

強さの時間変化を図3に示す。

#### 参考文献

- 1) J.H. エスペンソン, 化学反応の速度と機構, マグロウヒル(1984)
- 2) 村上悠紀雄, 佐野博敏, 鈴木康雄, 中原弘道, 基礎放射化学, 丸善(1981)
- 3) 海老原充, 現代放射化学, 化学同人(2005)
- 4) G.R. ショパン, J.-O. リルゼンツイン, J. リュードベリ, 放射化学, 丸善(2005)

(大阪大学ラジオアイソトープ総合センター)

【訂正】5月号掲載『“今こそ復習！”主任者の基礎知識—「もっと基礎を、ここが肝」編— 第6回 放射平衡』の記事の一部

本誌2014年5月号(No.721, 86~89頁), 『“今こそ復習！”主任者の基礎知識—「もっと基礎を、ここが肝」編— 第6回 放射平衡』の記事で, 「放射平衡 (1) 過渡平衡」の一部に誤りがありました。お詫びして次のように訂正いたします。

1. 87頁, 右段上から7~10行目

[誤]: 連発1次反応においてAの半減期を $T_1$ , Bの半減期を $T_2$ とすると $k_2 > k_1$ ,  $T_1 > T_2$ の条件で, 放射壊変では過渡平衡と呼ばれる状態になる。

[正]: 連発1次反応においてAの半減期を $T_1$ , Bの半減期を $T_2$ とすると $k_2 > k_1$ ,  $T_1 > T_2$ の条件で, 十分な時間が経過すると放射壊変では過渡平衡と呼ばれる状態になる。

2. 88頁, 左段上から5~7行目

[誤]: すなわち $t_{\max}$ においてAの放射能の強さとBの放射能の強さは同じになる。

[正]: AからBが生成する割合が100%の場合,  $t_{\max}$ においてAの放射能の強さとBの放射能の強さは同じになり, その後, 十分な時間が経つと過渡平衡状態になる。

3. 88頁, 左段上から10~11行目

[誤]: 図1に示すように, 過渡平衡が成り立つまでに, 全放射能は徐々に増加する。

[正]: 図1に示すように,  $^{99}\text{Mo} + ^{99\text{m}}\text{Tc}$ の放射能の強さは徐々に増加した後, 減少し, その後, 過渡平衡状態になる。

4. 88頁, 左段上から14~15行目

[誤]: この時,  $^{99\text{m}}\text{Tc}/^{99}\text{Mo}$ 原子数比は0.1となる。

[正]: この時,  $^{99}\text{Mo}$ から $^{99\text{m}}\text{Tc}$ が生成する割合(87.7%)を考慮に入れ,  $^{99\text{m}}\text{Tc}/^{99}\text{Mo}$ 原子数比は0.09となる。

5. 88頁, 右段上 図1

図を以下のように差し替えます。

