

化学に関する実験例

ジェネレータの作製と娘核種を用いた実験

1) $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ ジェネレータの作製と ^{68}Ga ミルキングの実施

[目的]

放射平衡にある親核種と娘核種から、娘核種のみを繰り返し分離する目的で作成されたセットはアイソトープジェネレータ（またはジェネレータ）と呼ばれ、放射性同位元素を用いた診断・治療や化学実験に応用されている。ジェネレータの主要部分は、多くの場合、親核種を固定したまま共存する娘核種だけを取り出すためのクロマトグラフィカラムである。このカラムに親核種を吸着させておき、溶離液を流して娘核種だけを溶出させる。カラムの充填剤としてはイオン交換樹脂、無機酸化物イオン交換体などが多く用いられる。カラムを小型化することで、法的に放射性同位元素の規制を受けない下限数量以下の利用も可能になり、また、大型ジェネレータのようにセットの内部に放射線遮へい体を設ける必要もなくなる。

$^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ ジェネレータは PET（ポジトロン断層撮像法）診断において、被験者に投与する放射性薬剤、ならびに計測装置の検査線源として市販されている。これは 0.37～1.11 GBq（10～30 mCi）の大線源で大変高価である。市販のジェネレータのカラムの充填物には、 $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ や $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 等の含水無機酸化物が用いられる。実習で用いるジェネレータ¹⁻⁵⁾は含水酸化スズ(IV)をカラムに充填して作製した小型ジェネレータ（放射平衡中の娘核種を含めて 100 kBq 未満）は遮へい体を有しない以外は、原理や構造は既存のものと同じである。

本実習では、小型 $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ ジェネレータを用いて、ミルキングにより溶出される ^{68}Ga の放射能と溶出後にカラム内に生成する ^{68}Ga の放射能の時間増加を実際に測定することで、放射平衡やジェネレータの原理・構造を理解する。自作ジェネレータから自らミルキングして得た短寿命の娘核種（ここでは ^{68}Ga ）を用いて行う壊変の測定やトレーサー実験は、市販の放射性同位元素で行う場合に比べてはるかに印象的で、実習や理科実験の面白さを強く実感させる。実習を通じて、無機酸化物カラムによるイオンの分離関係などに興味を感じたなら、さらに吸着剤（カラム充填剤）を製造して、 $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ ジェネレータを作製することを勧める。

[原理]

^{68}Ge は半減期が約 9 ヶ月で EC 壊変して ^{68}Ga となり、 ^{68}Ga もまた放射性であり、半減期は 1 時間余りで主として β^+ 壊変して ^{68}Zn となり安定化する (図 1 および表 1)。この場合 ^{68}Ge を親 (または親核種、Parent)、 ^{68}Ga を娘 (または娘核種、Daughter) と呼び、化学的性質の相違を用いて両者を分離することができる。短寿命の娘核種を取り除いた長寿命の親核種からは、時々刻々に娘核種が生成してきて、やがて平衡状態 (放射平衡) に達する。放射平衡にある親核種と娘核種から、娘核種のみを繰り返し分離する目的で作成されたセットがアイソトープジェネレータ (またはジェネレータ) である。毎日の乳搾りになぞらえて、ジェネレータの親核種を Cow、娘核種を取り出す操作をミルクングという。原子炉やサイクロトロンなどの放射性同位元素の生産装置がないところでも、ジェネレータからミルクングにより短寿命の娘核種を任意の時に、簡単に、純度よく、安定同位体を含まない状態 (Carrier-free、無担体) に得ることができる。本実習では、プラスチック製使い捨て注射器にゲル化した水酸化スズ(IV) をカラムに充填してジェネレータを製作する。実習では、あらかじめ製作した小型 $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ ジェネレータを用いて、ミルクングにより溶出される ^{68}Ga の放射能と溶出後にカラム内に生成する ^{68}Ga の放射能の時間増加 (成長) を調べる。実習の前に放射平衡やジェネレータの原理・構造について予習しておく必要がある。

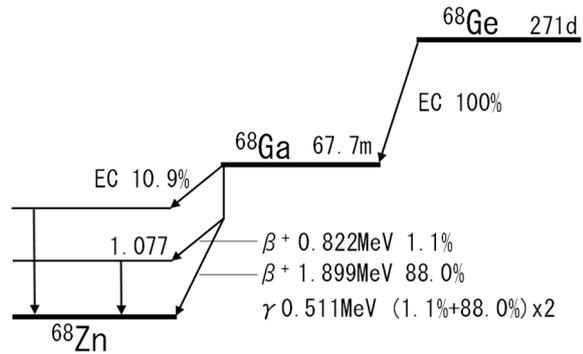


図1. $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ の崩壊図

表 1 $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ の壊変と性質

核種	半減期	壊変形式	主な β 線のエネルギーと放出割合	主な光子のエネルギーと放出割合
^{68}Ge	271 日	EC	100%	no γ
^{68}Ga	67.7 分	EC β^+	10.9% 0.822 MeV 1.1% 1.899 MeV 88.0%	1.077 MeV 3.0% 0.511 MeV, β^+

アイソトープ手帳 (日本アイソトープ協会) より引用

[準備]

使用機器 : NaI (Tl) シンチレーション測定装置

使用器具 : カラム (1mL のプラスチック製使い捨て注射器)、小型ゴム栓、注射針付き注射器 (1mL のプラスチック製使い捨て注射器)、プラスチックチューブ、スタンド

放射性同位元素 : $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ 無担体 0.5mol/L 塩酸 (5-10 kBq)

充填剤 : 含水酸化スズ(IV) : $\text{SnCl}_4 + 4 \text{NaOH} = \text{Sn}(\text{OH})_4 + 4 \text{NaCl}$

溶離液 : 1mol/L 塩酸

下限数量 (^{68}Ge) : 放射平衡中の娘核種 (^{68}Ga) を含め 100 kBq

[操作]

[A] ^{68}Ga のミルキングとカラム内で成長する ^{68}Ga の放射能の測定

- (1) NaI(Tl)ウエル型シンチレーション測定装置の主電源スイッチを入れた後、0.511MeVの消滅放射線を計測するためのエネルギーウインドウと印加電圧を設定する。
- (2) 自然計数を10分間測定する。
- (3) 0.5M塩酸中の $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ 無担体(5-10 kBq)を吸着したカラム(充填剤0.3 mL)をスタンドに垂直に固定する(図2)。
- (4) 使い捨て注射器を使い0.3 mLの1M塩酸溶液を取る。これをカラムの上部からゆっくり滴下して、 ^{68}Ga を含む溶離液をカラム直下のプラスチックチューブに回収する。溶離液の入ったプラスチックチューブに栓をして、カラムの放射能測定の合間に放射能を1分間計測して、測定開始時刻ともに記録する。通常、カラム充填剤0.3 mLでは、溶離液0.3 mL中に60-70%(充填剤0.1 mLでは溶離液0.1 mL中に60%)の ^{68}Ga の溶離収率が得られる。
- (5) 速やかにカラムを取り外す。プラスチックチューブに収納した後、NaI(Tl)ウエル型シンチレーション測定装置にセットする。
- (6) ^{68}Ga の溶出後、0分、20分、40分、60分、90分、120分、180分まで各1分間放射能を測定し、測定開始時刻とともに記録する。



[データ処理]

- (1) 得られた測定値は自然計数を補正して、 ^{68}Ga の放射能(縦軸)と ^{68}Ga 溶出後の経過時間(横軸)関係を方眼用紙上にプロットする(図3)。

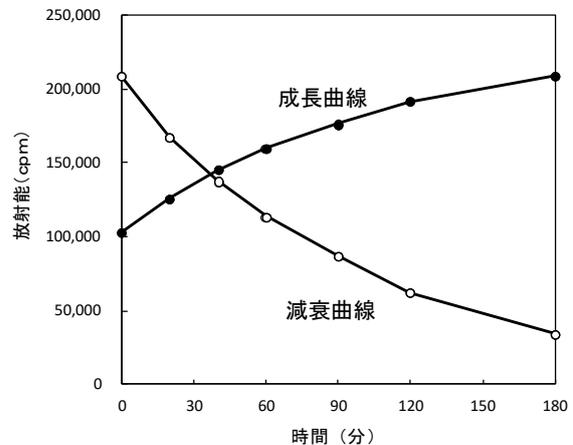


図3. ^{68}Ga の減衰曲線と成長曲線

[考察への手引き]

- (1) [A] (7) で得られた ^{68}Ga の放射能と ^{68}Ga 溶出後の経過時間の関係を放射平衡の式から得られた ^{68}Ga の放射能の成長曲線と比較して考察せよ。
- (2) ^{68}Ge と ^{68}Ga の関係のように放射平衡にある核種の組合せには他にどのようなものがあるか。特に核医学における診断や治療への応用について調べよ。
- (3) 放射能は壊変に伴って減少する。 ^{68}Ge の放射能は減少しているにもかかわらず、カラム中の放射能は増加(成長)した。なぜか考察せよ。

[B] ^{68}Ga の半減期の測定

- (1) NaI(Tl) ウェル型シンチレーション測定装置の主電源スイッチを入れた後、0.511MeV の消滅放射線を計測するためのエネルギーウインドウと印加電圧を設定する。
- (2) 自然計数を 10 分間測定する。
- (3) 0.5M 塩酸中の $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ 無担体 (5-10 kBq) を吸着したカラム (充填剤 0.3 mL) をスタンドに垂直に固定する (図 2)。
- (4) 使い捨て注射器を使い 0.3 mL の 1 M 塩酸溶液を取る。これをカラムの上部からゆっくり滴下して、 ^{68}Ge を含む溶離液をカラム直下のプラスチックチューブに回収する。
- (5) 溶離液の入ったプラスチックチューブに栓をして、NaI(Tl) ウェル型シンチレーション測定装置にセットする。
- (6) ^{68}Ga の溶出直後 0 分、20 分、40 分、60 分、90 分、120 分、180 分まで各 1 分間放射能を測定し、測定開始時刻とともに記録する。

[データ処理]

- (1) 得られた測定値は自然計数を補正して、 ^{68}Ga の放射能 (縦軸) と ^{68}Ga 溶出後の経過時間 (横軸) 関係を、方眼用紙 (図 3) と縦軸が対数で横軸がリニアの片対数方眼用紙上にプロットする。
- (2) 溶離前のカラム中の ^{68}Ga の放射能と溶離液中の ^{68}Ga の放射能から溶離収率を算出する。

[考察への手引き]

- (1) [データ処理] (1) で得られた放射能と経過時間の関係から、 ^{68}Ga の半減期を求めよ。
- (2) ジェネレータに用いられる充填剤は親核種と娘核種に対してどのような性質を持つことが求められるか。 ^{68}Ge と ^{68}Ga の充填剤への結合性を例に説明せよ。

[引用文献]

- (1) 野崎正, 佐々木徹, 小川幸次, $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ ジェネレーター の教育利用, 第 53 回 アイソトープ・放射線 研究発表会, 東京, 2016 年 7 月 6-8 日
- (2) 野崎正, 小川幸次, $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ Generator の超小型化とカラム内で生じた ^{68}Ga の挙動, 第 51 回アイソトープ・放射線研究発表会, 2014 年 7 月 7-9 日
- (3) 鷺山幸信, 天野良平, 野崎正, 小川幸次, 永津弘太郎, 阪間稔, 井戸達雄, 放射化学教育のための $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ ジェネレータープロジェクトと RI 実習への応用, 第 70 回日本放射線技術学会総会学術大会, 神奈川県横浜市, 2014 年 4 月 10-13 日
- (4) Nozaki T., Ogawa K., Use of Small $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ Generators in Experiments for the Education of Radioisotope-related Fields as well as of Natural and Social Sciences in General, The 5th Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry'13 (APSORC13), Kanazawa, Japan, 289, 2013.
- (5) Sasaki T., Aoki K., Yamashita R., Hori K., Kato T., Saito M., Niisawa K., Nagatsu K., Nozaki T., Development of an externally controllable sealed isotope generator. Appl. Radiat. Isot., 133:51-56, 2018.

2) $^{137}\text{Cs}/^{137\text{m}}\text{Ba}$ ジェネレータの作製と $^{137\text{m}}\text{Ba}$ ミルキングの実施

[目的]

放射平衡にある親核種と娘核種から、娘核種のみを繰り返し分離する目的で作成されたセットはアイソトープジェネレータ（またはジェネレータ）と呼ばれ、放射性同位元素を用いた診断・治療や化学実験に応用されている。ジェネレータの主要部分は、多くの場合、親核種を固定したまま共存する娘核種だけを取り出すためのクロマトグラフィカラムである。このカラムに親核種を吸着させておき、溶離液を流して娘核種だけを溶出させる。カラムの充填剤としてはイオン交換樹脂、無機酸化物イオン交換体などが多く用いられる。

現在、 $^{137}\text{Cs}/^{137\text{m}}\text{Ba}$ 小型ジェネレータが市販されており、放射線教育用に汎用されている。しかし、いずれのジェネレータも放射エネルギーが下限数量 ($1 \times 10^4 \text{Bq}$) を超えており、放射線取扱施設外では取り扱うことはできない。また、親核種 (^{137}Cs) から放出されるベータ線を遮へいする目的と考えられるが、ジェネレータは厚い遮へいが施されていて、カラム内で成長する $^{137\text{m}}\text{Ba}$ の放射能の測定は困難である。カラムを小型化することで、放射線取扱施設外での取り扱いが可能な、また、ジェネレータに厚い遮へい体を設ける必要もなく、カラム内で成長する $^{137\text{m}}\text{Ba}$ の放射能の測定も行うことができるジェネレータを開発した。

本実習では、 $^{137}\text{Cs}/^{137\text{m}}\text{Ba}$ 小型ジェネレータを用いて、ミルキングにより溶出される $^{137\text{m}}\text{Ba}$ の放射能と溶出後にカラム内に生成する $^{137\text{m}}\text{Ba}$ の放射能の時間増加を実際に測定することで、放射平衡やジェネレータの原理・構造を理解する。

[原理]

親核種 ^{137}Cs (半減期 30.04 年, β 壊変) と娘核種 $^{137\text{m}}\text{Ba}$ (2.552min, IT) の間には放射平衡が成り立つ。 $^{137\text{m}}\text{Ba}$ は半減期が 2.552 分で IT 壊変して ^{137}Ba となり安定化する (図 1 および表 1)。この場合 ^{137}Cs を親 (または親核種、Parent)、 $^{137\text{m}}\text{Ba}$ を娘 (または娘核種、Daughter) と呼び、化学的性質の相違を用いて両者を分離することができる。短寿命の娘核種を取り除いた長寿命の親核種からは、時々刻々に娘核種が生成してきて、やがて平衡状態 (放射平衡) に達する。放射平衡にある親核種と娘核種から、娘核種のみを繰り返

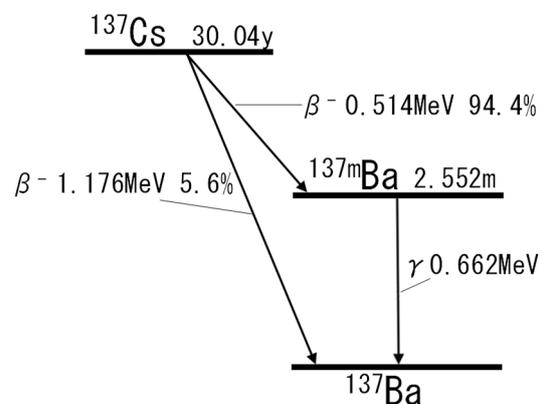


図1. $^{137}\text{Cs}/^{137\text{m}}\text{Ba}$ の崩壊図

し分離する目的で作成されたセットがアイソトープジェネレータ（またはジェネレータ）である。毎日の乳搾りになぞらえて、ジェネレータの親核種を Cow、娘核種を取り出す操作をミルキングという。原子炉やサイクロトロンなどの放射性同位元素の生産装置がないところでも、ジェネレータからミルキングにより短寿命の娘核種を任意の時に、簡単に、純度よく、安定同位体を含まない状態 (Carrier-free、無担体) に得ることができる。本実習では、プラスチック製使い捨て注射器にイオン交換樹脂を充填してジェネレータカラム (イオン交換カラムクロマトグラフィ) を製作する¹⁾。実習では、あらかじめ製作した小型

$^{137}\text{Cs}/^{137\text{m}}\text{Ba}$ ジェネレータを用いて、ミルクキングにより溶出される $^{137\text{m}}\text{Ba}$ の放射能と溶出後にカラム内に生成する $^{137\text{m}}\text{Ba}$ の放射能の時間増加（成長）を調べる。実習の前に放射平衡やジェネレータの原理・構造について予習しておく必要がある。

表 1 $^{137}\text{Cs}/^{137\text{m}}\text{Ba}$ の壊変と性質

核種	半減期	壊変形式	主な β 線のエネルギーと放出割合	主な光子のエネルギーと放出割合
^{137}Cs	30.04 年	β^-	0.514 MeV 94.4% 1.176 MeV 5.6%	
$^{137\text{m}}\text{Ba}$	2.552 分	IT		0.662 MeV 90.1% 0.0322 MeV, 5.9% Ba- K_α 0.0364 MeV, 1.4% Ba- K_β

アイソトープ手帳（日本アイソトープ協会）より引用

【準備】

使用機器：NaI(Tl)シンチレーション測定装置

使用器具：カラム（1mL のプラスチック製使い捨て注射器）、小型ゴム栓、注射針付き注射器（1mL のプラスチック製使い捨て注射器）、プラスチックチューブ、スタンド

放射性同位元素： $^{137}\text{Cs}/^{137\text{m}}\text{Ba}$ 無担体 0.1mol/L 塩酸（3.4 kBq 程度）

充填剤：ニッケル-フェロシアン化陰イオン交換樹脂（Amberlite IRA-904 CL（東京科研）+ 塩化ニッケル(II)六水和物 + ヘキサシアノ鉄(II)酸カリウム三水和物）^{2,3)}

溶離液：純水

下限数量（ ^{137}Cs ）：放射平衡中の娘核種（ $^{137\text{m}}\text{Ba}$ ）を含め 10 kBq

【操作】

【A】 $^{137\text{m}}\text{Ba}$ のミルクキングとカラム内で成長する $^{137\text{m}}\text{Ba}$ の放射能の測定

- (1) NaI(Tl)ウエル型シンチレーション測定装置の主電源スイッチを入れた後、0.662MeV の消滅放射線を計測するためのエネルギーウィンドウと印加電圧を設定する。
- (2) 自然計数を 10 分間測定する。
- (3) 0.1M 塩酸中の $^{137}\text{Cs}/^{137\text{m}}\text{Ba}$ 無担体（3.4 kBq）を吸着したカラム（充填剤 0.2 mL）（図 2）をスタンドに垂直に固定する。
- (4) 使い捨て注射器を使い 1 mL の純水を取る。これをカラムの上部からゆっくり滴下して、 $^{137\text{m}}\text{Ba}$ を含む溶離液をカラム直下のプラスチックチューブに回収する。
- (5) 速やかにカラムを取り外す。プラスチックチューブに収納した後、NaI(Tl)ウエル型シンチレーション測定装置にセットする。

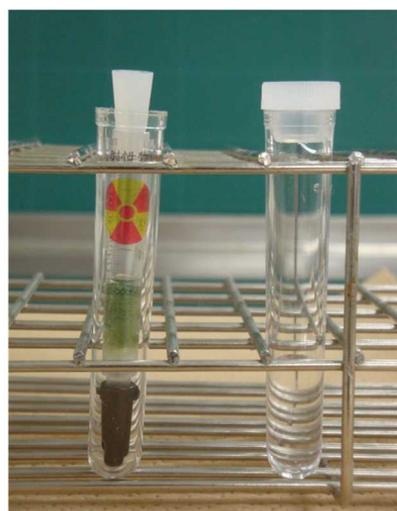


図2. $^{137}\text{Cs}/^{137\text{m}}\text{Ba}$ ジェネレータと溶離液

- (6) ^{137m}Ba の溶出後、0分、1分、2分、3分、4分、5分、6分、7分、8分、9分、10分、11分、12分、13分、14分、15分まで各1分間放射能を測定し、測定開始時刻とともに記録する。

[データ処理]

- (1) 得られた測定値は自然計数を補正して、 ^{137m}Ba の放射能（縦軸）と ^{137m}Ba 溶出後の経過時間（横軸）関係を方眼用紙上にプロットする（図3）。

[考察への手引き]

- (2) [A] (6) で得られた ^{137m}Ba の放射能と ^{137m}Ba 溶出後の経過時間の関係を放射平衡の式から得られた ^{137m}Ba の放射能の成長曲線と比較して考察せよ。
- (2) ^{137}Cs と ^{137m}Ba の関係のように放射平衡にある核種の組合せには他にどのようなものがあるか。特に核医学における診断や治療への応用について調べよ。
- (3) 放射能は壊変に伴って減少する。カラム中の ^{137m}Ba の放射能が増加（成長）する理由を考察せよ。

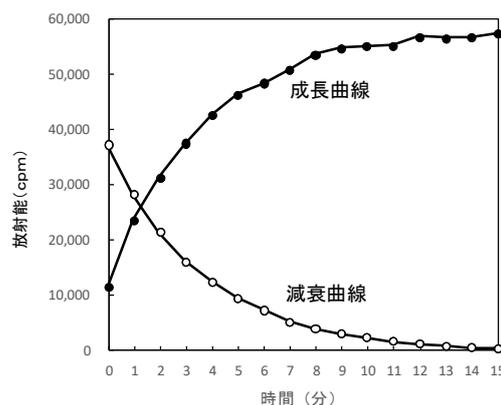


図3. ^{137m}Ba の減衰曲線と成長曲線

[B] ^{137m}Ba の半減期の測定

- (1) NaI(Tl)ウエル型シンチレーション測定装置の主電源スイッチを入れた後、0.511MeVの消滅放射線を計測するためのエネルギーウインドウと印加電圧を設定する。
- (2) 自然計数を10分間測定する。
- (3) 0.1M塩酸中の $^{137}\text{Cs}/^{137m}\text{Ba}$ 無担体(3.4 kBq)を吸着したカラム(充填剤 0.2 mL)(図2)をスタンドに垂直に固定する。
- (4) 使い捨て注射器を使い1 mLの純水を取る。これをカラムの上部からゆっくり滴下して、 ^{137m}Ba を含む溶離液をカラム直下のプラスチックチューブに回収する。
- (5) 溶離液の入ったプラスチックチューブに栓をして、NaI(Tl)ウエル型シンチレーション測定装置にセットする。
- (6) ^{137m}Ba の溶出直後0分、1分、2分、3分、4分、5分、6分、7分、8分、9分、10分、11分、12分、13分、14分、15分まで各1分間放射能を測定し、測定開始時刻とともに記録する。通常、カラム充填剤 0.2mLでは、溶離液 1 mL中に70-80%の ^{137m}Ba の溶離収率が得られる。

[データ処理]

- (1) 得られた測定値は自然計数を補正して、 ^{137m}Ba の放射能（縦軸）と ^{137m}Ba 溶出後の経過時間（横軸）関係を、方眼用紙（図3）と縦軸が対数で横軸がリニアの片対数方眼用紙上にプロットする。

- (2) 溶離前のカラム中の $^{137\text{m}}\text{Ba}$ の放射能と溶離液中の $^{137\text{m}}\text{Ba}$ の放射能から溶離収率を算出する。

[考察への手引き]

- (1) [データ処理] (1) で得られた放射能と経過時間の関係から、 $^{137\text{m}}\text{Ba}$ の半減期を求めよ。
- (2) ジェネレータに用いられる充填剤は親核種と娘核種に対してどのような性質を持つことが求められるか。 ^{137}Cs と $^{137\text{m}}\text{Ba}$ の充填剤への結合性を例に説明せよ。

[引用文献]

- (1) Sasaki T., Aoki K., Yamashita R., Hori K., Kato T., Saito M., Niisawa K., Nagatsu K., Nozaki T., Development of an externally controllable sealed isotope generator. *Appl. Radiat. Isot.*, 133:51-56, 2018.
- (2) Nagai T., Watari K., An improved $^{137\text{m}}\text{Ba}$ generator. *J. Nucl. Med.*,9(12):608-609, 1968.
- (3) Watarai K., Imai K., Izawa M., Isolation of ^{137}Cs with copper ferrocyanide-anion exchange resin. *J. Nucl. Sci. Tech.*, 4(4):190-194,1967.