

放射性同位元素の取扱い

—化学—

放射化学の基礎事項

核種, 放射壊変, 壊変系列, 天然放射性核種, 核反応, 照射効果

理学研究科化学専攻

大浦 泰嗣

1																	18
H	2											13	14	15	16	17	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

安定元素
 天然放射性同位体がある元素
 天然放射性元素
 人工放射性元素

113番, 115番, 117番, 118番元の命名 (2016年):
Nh (ニホニウム) Mc (モスコビウム) Ts (テネシン) Og (オガネソン)
理研で113番元素発見 (2004年, 2012年) **113番元素の命名権が理研に(2015年)**
²⁰⁹Biは放射性 [(1.9±0.2)×10¹⁹年] (2003年)

元素記号

核種

nuclide

質量数 = $Z + N$

A

E

原子番号 = 陽子数

Z

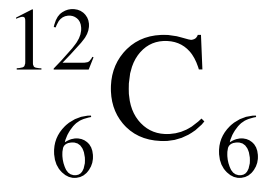
N

中性子数

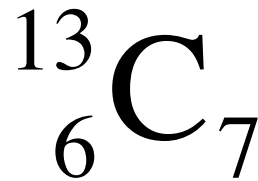
Z: 同位体 *isotope*

N: 同中性子体 *isotone*

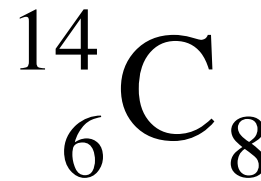
A: 同重体 *isobar*



安定



安定



放射性

不安定核種

= 放射性核種

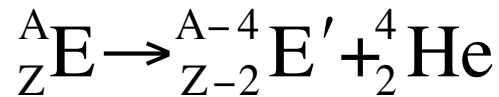


安定核種

放射壊変により他の核種へ自発的に変換する

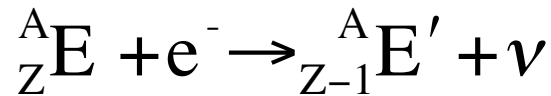
エネルギーを放出してより安定な状態へ

α 壊変



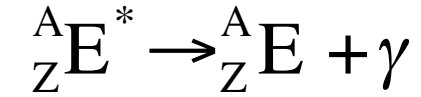
α 線

β 壊変



β 線, γ 線

γ 遷移



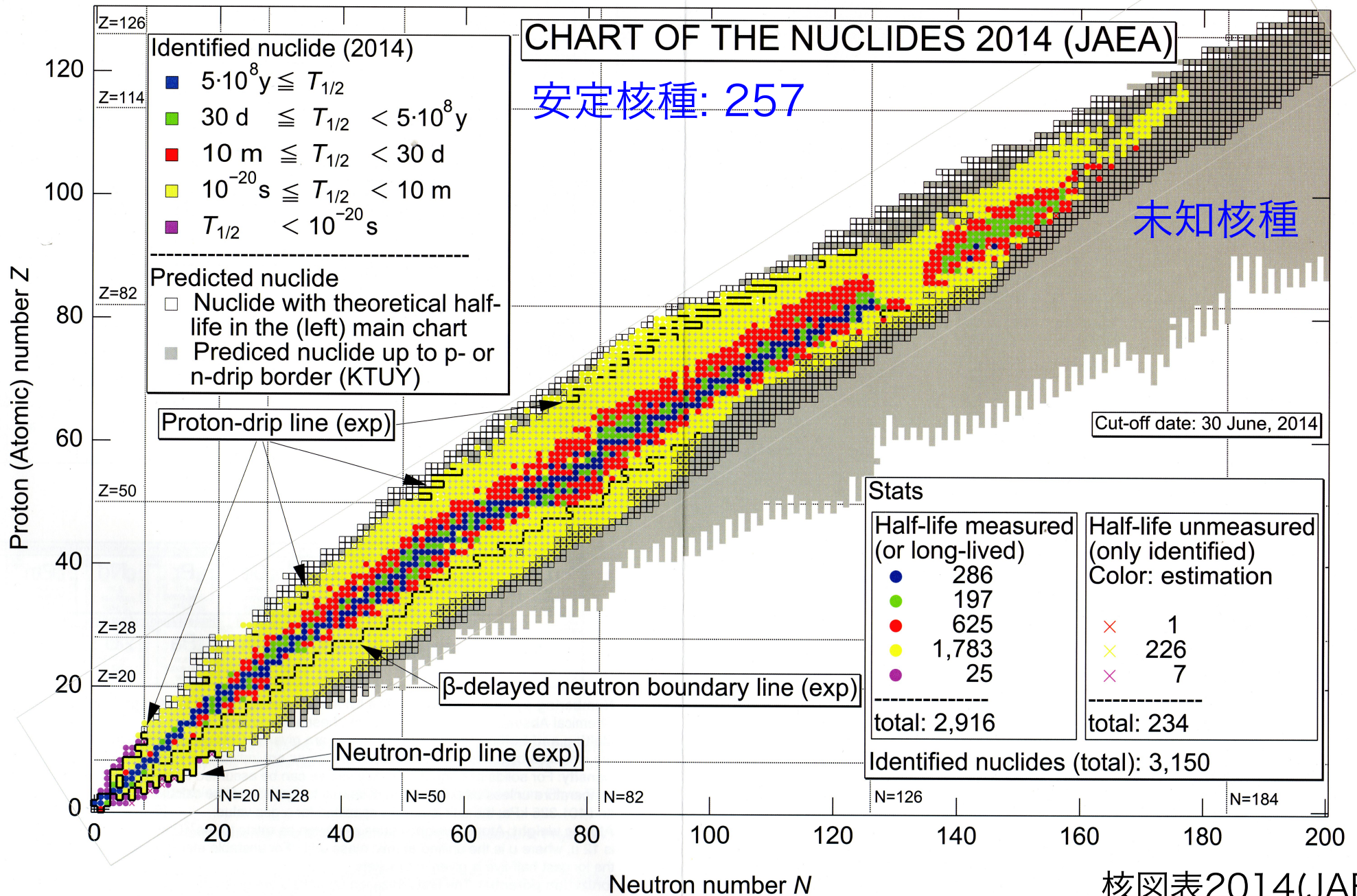
核異性体転移

γ 線, 転換電子

自発核分裂

中性子線

核図表



放射壊変

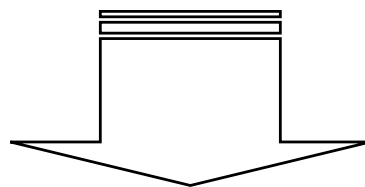
確率的現象

壊変速度：

単位時間に壊変する数

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N$$

N : 放射性核種の数, λ : 壊変定数, t : 時間



$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

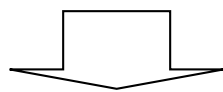
N_0 : $t = 0$ のときの N

半減期

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

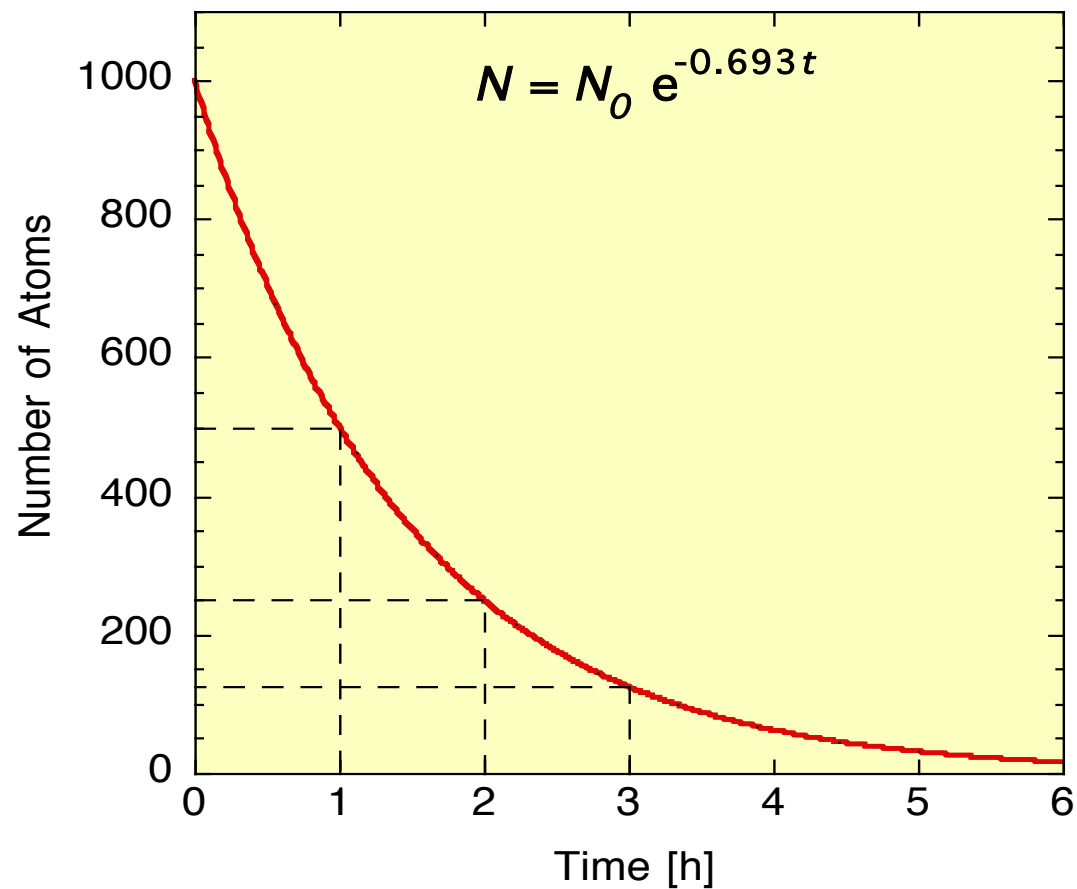
N_0 が $N_0/2$ になるまでの時間： $T_{1/2}$

$$\frac{1}{2} N_0 = N_0 e^{-\lambda T_{1/2}}$$



$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}$$

$$N = N_0 \left(\frac{1}{2} \right)^{t/T_{1/2}}$$



放射能

放射線を出す能力

単位時間に壊変する核種の数

単位: ベクレル(Bq), 1秒間あたりに壊変する核種の数

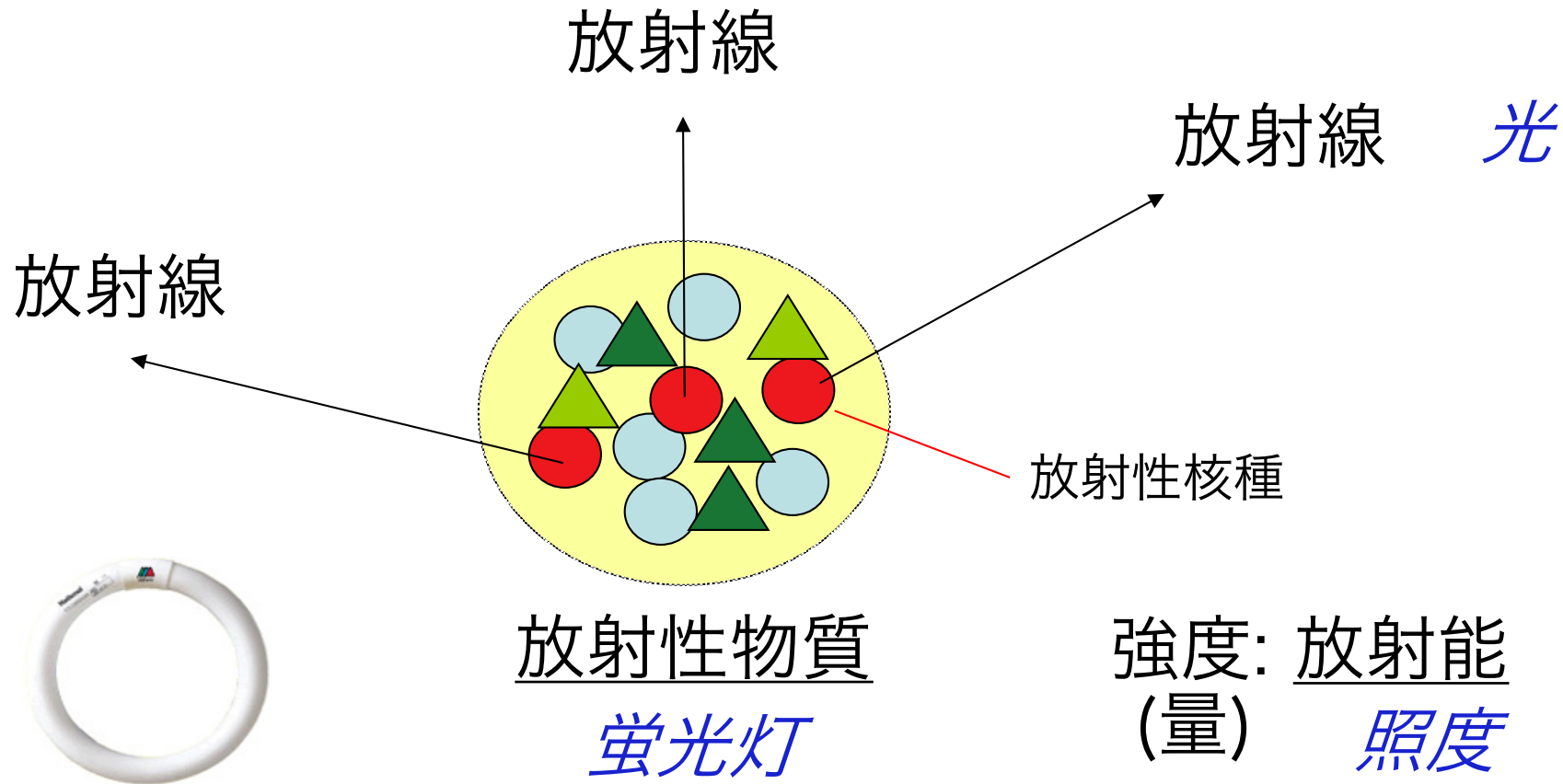
$$\left(\begin{array}{l} \text{キュリー(Ci): } ^{226}\text{Ra } 1\text{g と同じ壊変数} \\ 1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{ Bq} \end{array} \right)$$

$$A = \lambda N = -dN / dt$$

A:放射能 [Bq], λ :壊変定数[s⁻¹], N:核種数

$$A = A_0 e^{-\lambda t}$$

- ・ 放射性物質 (放射性核種, 放射性核種を含む物)
- ・ 放射線
- ・ 放射能 (放射線を出す能力, 放射性核種の量, 物質を示す用語ではない)



(例) カリウムの放射能

$$A = \lambda N$$

^{39}K : 93.3 %, ^{40}K : 0.012 %, ^{41}K : 6.7 %

半減期 : 1.28×10^9 年

K 1g中には. . .

$$\left(\frac{0.693}{1.28 \times 10^9 \times 365 \times 24 \times 3600} \right) \times \left(\frac{1}{39.1} \times 6.02 \times 10^{23} \times 0.012 \times 10^{-2} \right)$$

$$= 32 \text{ Bq}$$

人体中のK濃度 = 0.35 %

体重が60 kgだと, 6.7 kBq

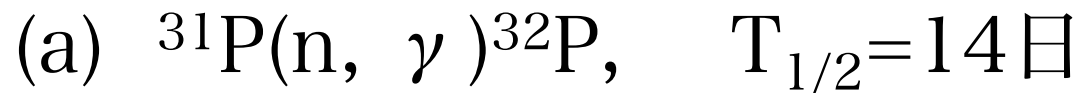
<p>32 Bq/g 比放射能</p>

比放射能

[Bq / g]

放射性核種を含む元素の単位質量あたりの放射能

^{32}P :



1 mg照射すると60 MBq生成 $\rightarrow 6 \times 10^4$ MBq/g



$$60 \text{ MBq} = 1.0 \times 10^{14} \text{ atoms} = 5.2 \times 10^{-9} \text{ g}$$

$$\rightarrow 1.2 \times 10^{10} \text{ MBq/g}$$

$$A_s = \frac{A}{W} = \frac{A}{(A/\lambda)/N_A \times M} = \frac{\lambda \times N_A}{M} \quad \text{時間によらず一定}$$

比放射能

[Bq / g]

放射性核種を含む**元素**の単位質量あたりの放射能

放射能濃度

[Bq / g, Bq / mL]

放射性核種を含む**物質(試料)**の単位質量あたりの放射能

人体中の ^{40}K

食品中の ^{137}Cs

純 度

$$\text{化学的純度} = \frac{\text{着目する放射性化学種の量}}{\text{全体の量}}$$

$$\text{放射性核種純度} = \frac{\text{着目する放射性化学種の放射能}}{\text{全放射能}}$$

(放射純度)

^{32}P , ^{33}P

$$\text{放射化学的純度} = \frac{\text{特定の化学形に見いだされる放射能}}{\text{その核種の全放射能}}$$

PO_4^{3-}

純 度

$$\text{化学的純度} = \frac{\text{着目する放射性化学種の量}}{\text{全体の量}}$$



目的元素以外の元素の混入率
放射能は無関係

例 Cu以外にNi、Znを含む試料1.00 g中のCuの重量が0.99gとすると化学純度は99%となる。

$$\text{放射性核種純度 (放射純度)} = \frac{\text{着目する放射性化学種の放射能}}{\text{全放射能}}$$

^{32}P , ^{33}P

$$\text{放射化学的純度} = \frac{\text{特定の化学形に見いだされる放射能}}{\text{その核種の全放射能}}$$

PO_4^{3-}

純度

化学的純度 = $\frac{\text{着目する放射性化学種の量}}{\text{全体の量}}$

放射性核種純度 (放射純度) = $\frac{\text{着目する放射性化学種の放射能}}{\text{全放射能}}$

^{32}P , ^{33}P

放射化学的純度 = $\frac{\text{特定核種の放射能}}{\text{その核種の全放射能}}$

例 ^{60}Co : 100 Bq ^{137}Cs : 10 Bq ^{131}I : 90 Bq <hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 200 Bq	}	^{60}Co の核種純度 50%
--	---	-------------------------------

PO_4^{3-}

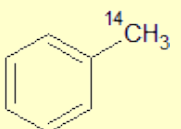
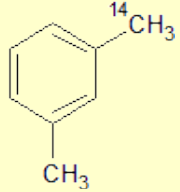
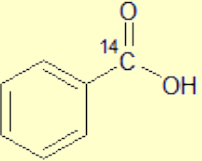
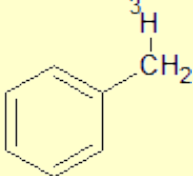
純度

$$\text{化学的純度} = \frac{\text{着目する放射性化学種の量}}{\text{全体の量}}$$



目的元素以外の元素の混入率
放射能は無関係

例

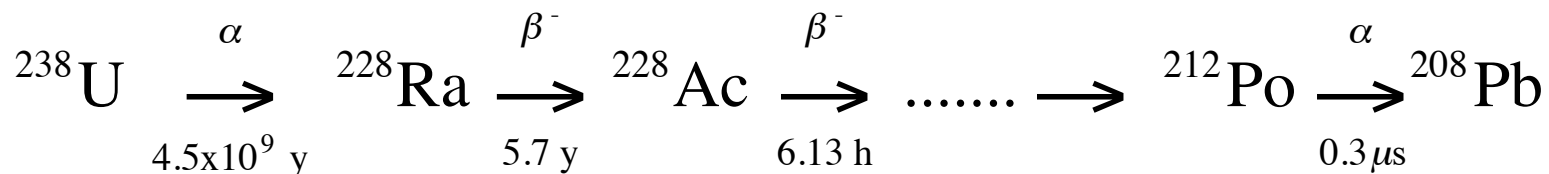
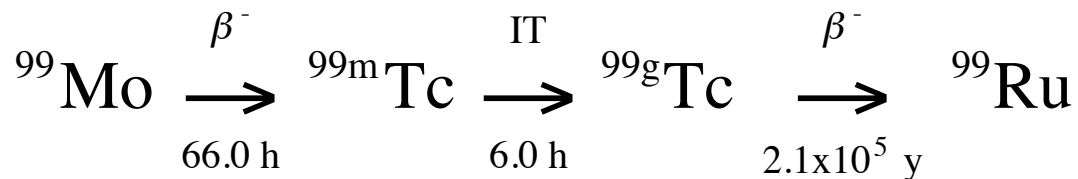
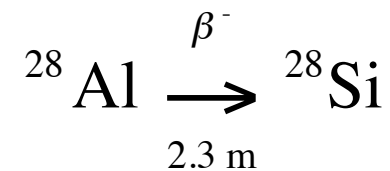
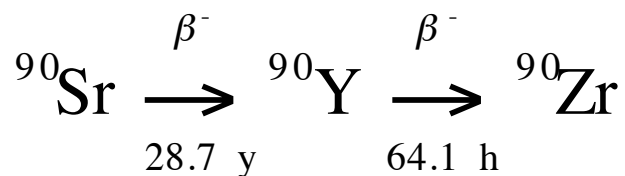
				安息香酸[¹⁴ C]の 放射化学純度 $\frac{100}{(40 + 10 + 100)} \times 100$ $= 66.67\%$
トルエン[¹⁴ C] 40 Bq	キシレン[¹⁴ C] 10 Bq	安息香酸[¹⁴ C] 100 Bq	トルエン[³ H] 50 Bq	

$$\text{放射化学的純度} = \frac{\text{特定の化学形に見いだされる放射能}}{\text{その核種の全放射能}}$$

PO₄³⁻

壊変系列

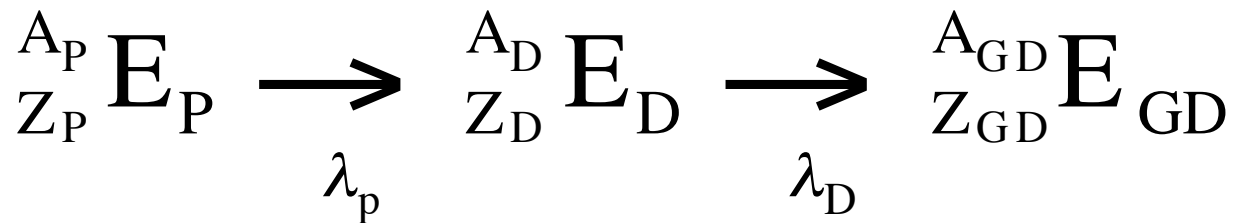
壊変生成物が放射性核種であるとき，壊変が連続的に生じる．この一連の壊変を起こす核種のつながりを**壊変系列**という．



親 娘 孫

放射平衡

壊変系列核種の壊変率



$$t = 0; \quad N_P^0 \qquad N_D^0 \qquad N_{GD}^0$$

$$t; \quad N_P \qquad N_D \qquad N_{GD}$$

$$\frac{dN_P}{dt} = -\lambda_P N_P$$

$$\frac{dN_D}{dt} = -\lambda_D N_D + \lambda_P N_P$$

放射平衡

$$\frac{dN_P}{dt} = -\lambda_P N_P$$

$$\frac{dN_D}{dt} = \lambda_P N_P - \lambda_D N_D$$

$$\left\{ \begin{array}{l} N_P = N_P^0 e^{-\lambda_P t} \\ N_D = \frac{\lambda_P}{\lambda_D - \lambda_P} N_P^0 (e^{-\lambda_P t} - e^{-\lambda_D t}) + N_D^0 e^{-\lambda_D t} \end{array} \right.$$

両辺に λ_P または λ_D をかける

$$\left\{ \begin{array}{l} A_P = A_P^0 e^{-\lambda_P t} \\ A_D = \frac{\lambda_D}{\lambda_D - \lambda_P} A_P^0 (e^{-\lambda_P t} - e^{-\lambda_D t}) + A_D^0 e^{-\lambda_D t} \end{array} \right.$$

放射平衡

$$\begin{cases} A_P = A_P^0 e^{-\lambda_P t} \\ A_D = \frac{\lambda_D}{\lambda_D - \lambda_P} A_P^0 (e^{-\lambda_P t} - e^{-\lambda_D t}) + A_D^0 e^{-\lambda_D t} \end{cases}$$

$$1) \lambda_P < \lambda_D \quad [T_{1/2}^P > T_{1/2}^D]$$

$$2) \lambda_P \ll \lambda_D \quad [T_{1/2}^P \gg T_{1/2}^D]$$

$$3) \lambda_P > \lambda_D \quad [T_{1/2}^P < T_{1/2}^D]$$

ここでは $A_D^0 = 0$ とする

$$1) \lambda_P < \lambda_D \quad [T_{1/2}^P > T_{1/2}^D] \quad \left\{ \begin{array}{l} A_P = A_P^0 e^{-\lambda_P t} \\ A_D = \frac{\lambda_D}{\lambda_D - \lambda_P} A_P^0 (e^{-\lambda_P t} - e^{-\lambda_D t}) \end{array} \right.$$

(概ね $T^P/T^D = 10$ 倍～数10倍くらいまで)

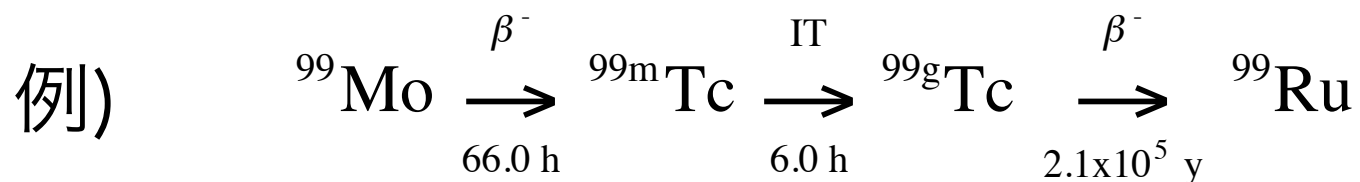
充分時間が経過すると, $e^{-\lambda_P t} \gg e^{-\lambda_D t}$

$$A_D \approx \frac{\lambda_D}{\lambda_D - \lambda_P} A_P^0 e^{-\lambda_P t} = \frac{\lambda_D}{\lambda_D - \lambda_P} A_P$$

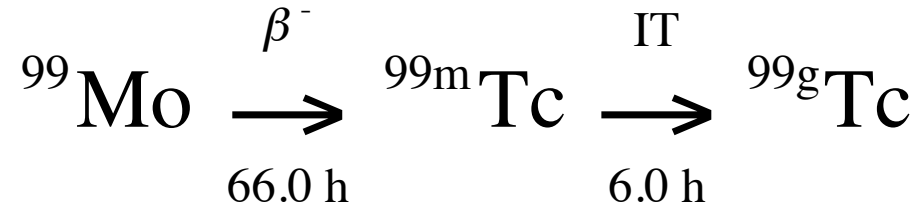
$$\frac{A_D}{A_P} = \frac{\lambda_D}{\lambda_D - \lambda_P}$$

親核種と娘核種の放射能比が等しい

||
過渡平衡



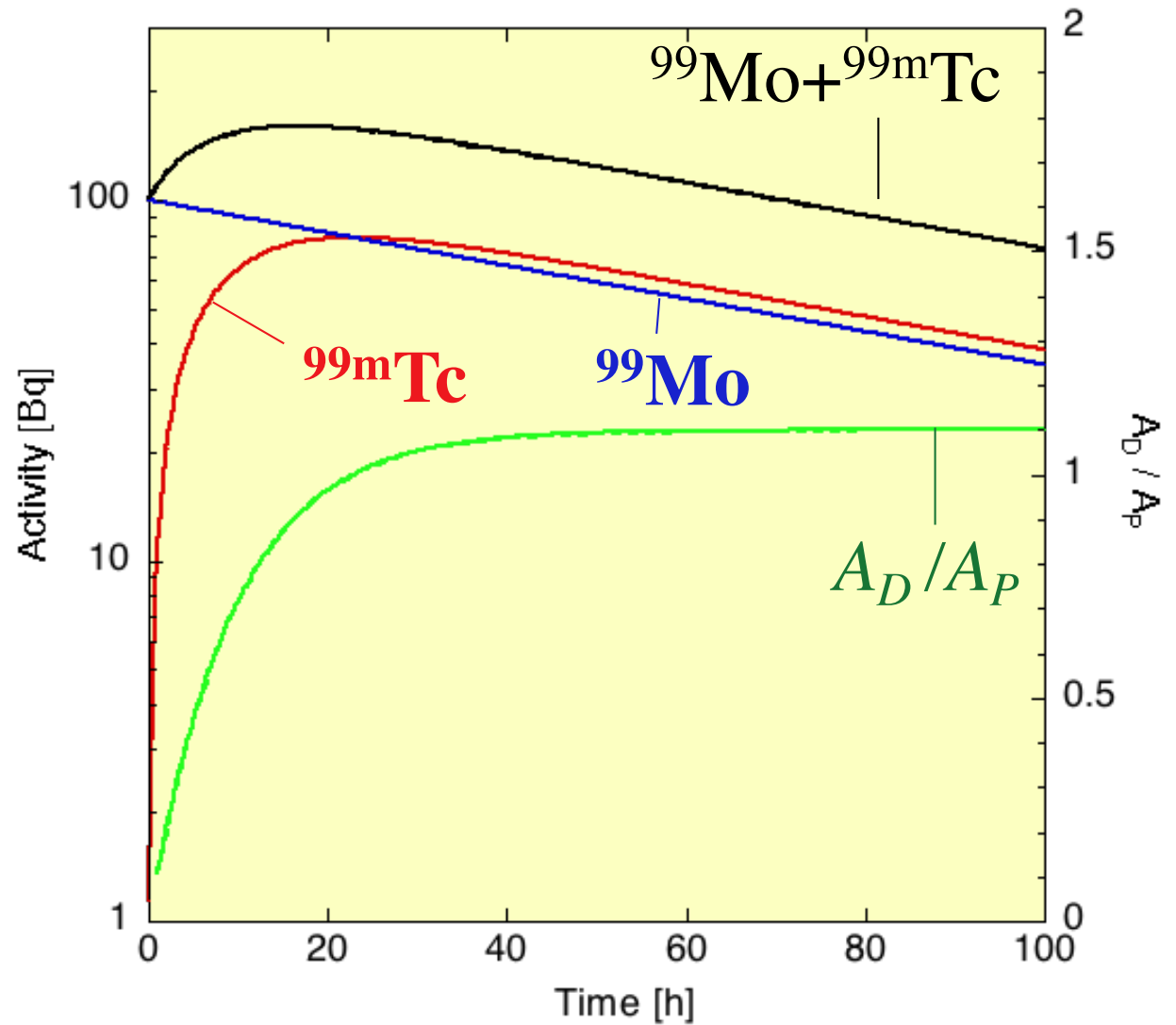
過渡平衡



$$\frac{A_D}{A_P} = \frac{\lambda_D}{\lambda_D - \lambda_P}$$

${}^{99}\text{Mo} \rightarrow {}^{99\text{m}}\text{Tc}$ の場合

$$A_D/A_P = 1.1$$



$$2) \lambda_P \ll \lambda_D \quad [T_{1/2}^P \gg T_{1/2}^D] \quad \left\{ \begin{array}{l} A_P = A_P^0 e^{-\lambda_P t} \\ A_D = \frac{\lambda_D}{\lambda_D - \lambda_P} A_P^0 (e^{-\lambda_P t} - e^{-\lambda_D t}) \end{array} \right.$$

(概ね $T_1/T_2 =$ 数100倍以上)

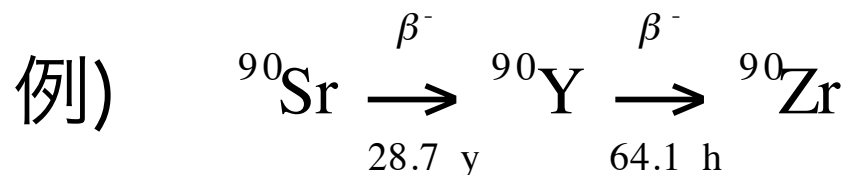
充分時間が経過すると, $e^{-\lambda_P t} \gg e^{-\lambda_D t}$. また, $\lambda_D - \lambda_P \approx \lambda_D$

$$A_D \approx \frac{\lambda_D}{\lambda_D - \lambda_P} A_P^0 e^{-\lambda_P t} = \frac{\lambda_D}{\lambda_D - \lambda_P} A_P \approx \frac{\lambda_D}{\lambda_D} A_P$$

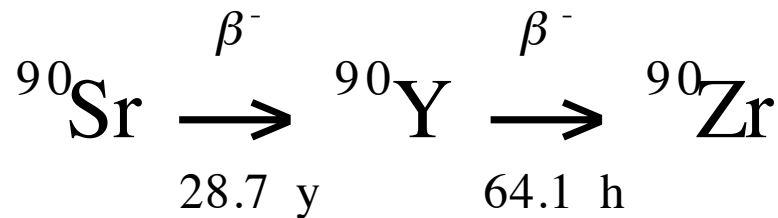
$$A_D = A_P$$

親核種と娘核種の放射能が等しい

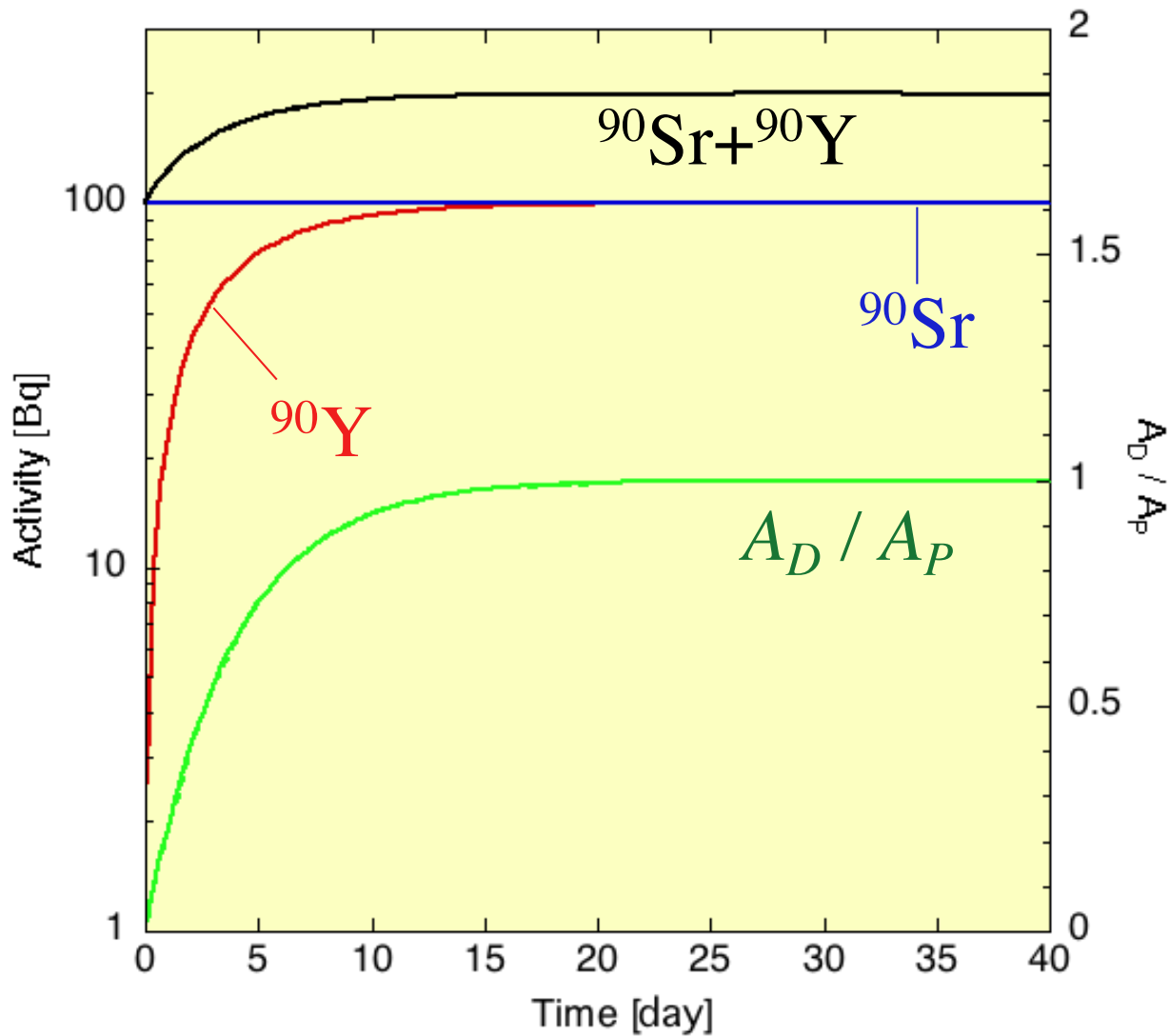
∥
永続平衡



永続平衡



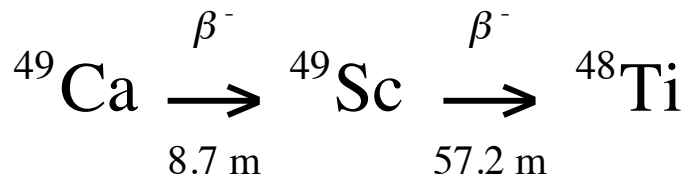
$$A_D = A_P$$



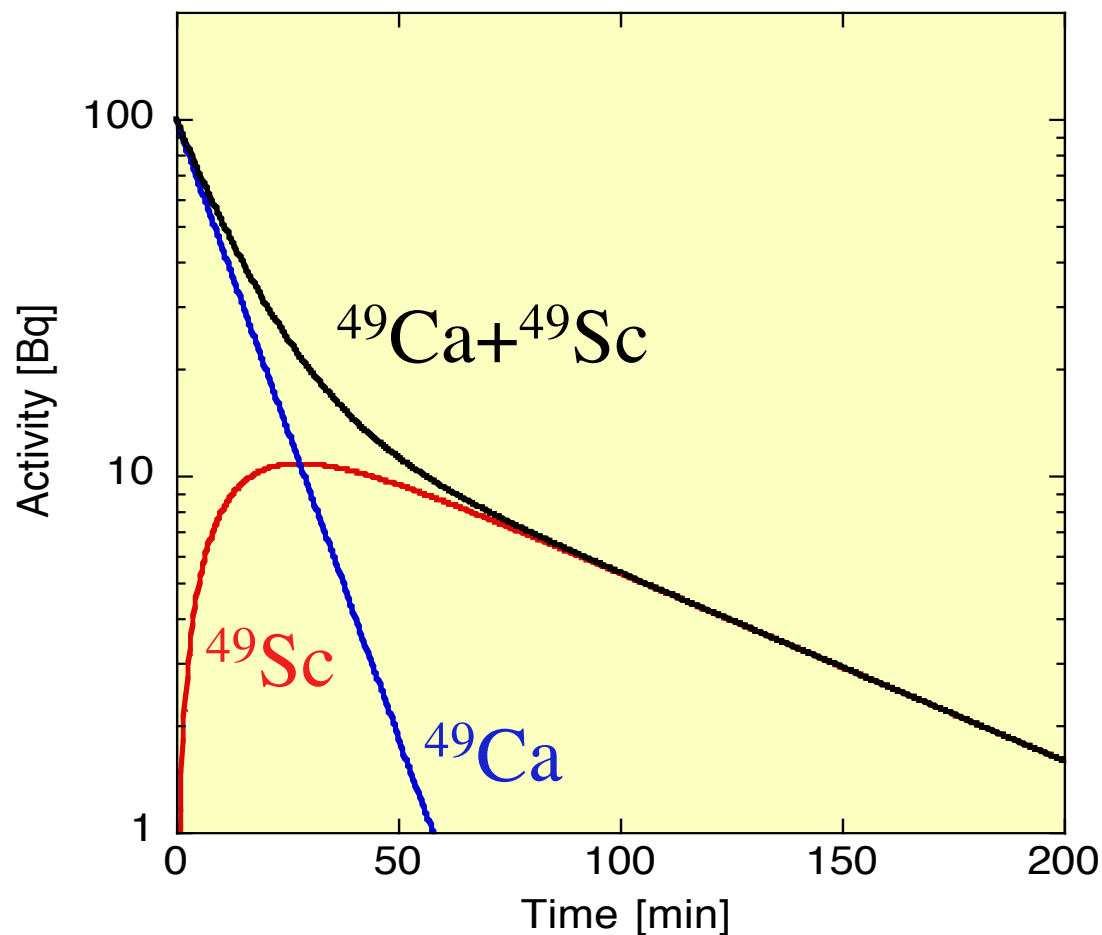
3) $\lambda_P > \lambda_D$

$$[T_{1/2}^P < T_{1/2}^D]$$

$$\left\{ \begin{aligned} A_P &= A_P^0 e^{-\lambda_P t} \\ A_D &= \frac{\lambda_D}{\lambda_D - \lambda_P} A_P^0 (e^{-\lambda_P t} - e^{-\lambda_D t}) \end{aligned} \right.$$

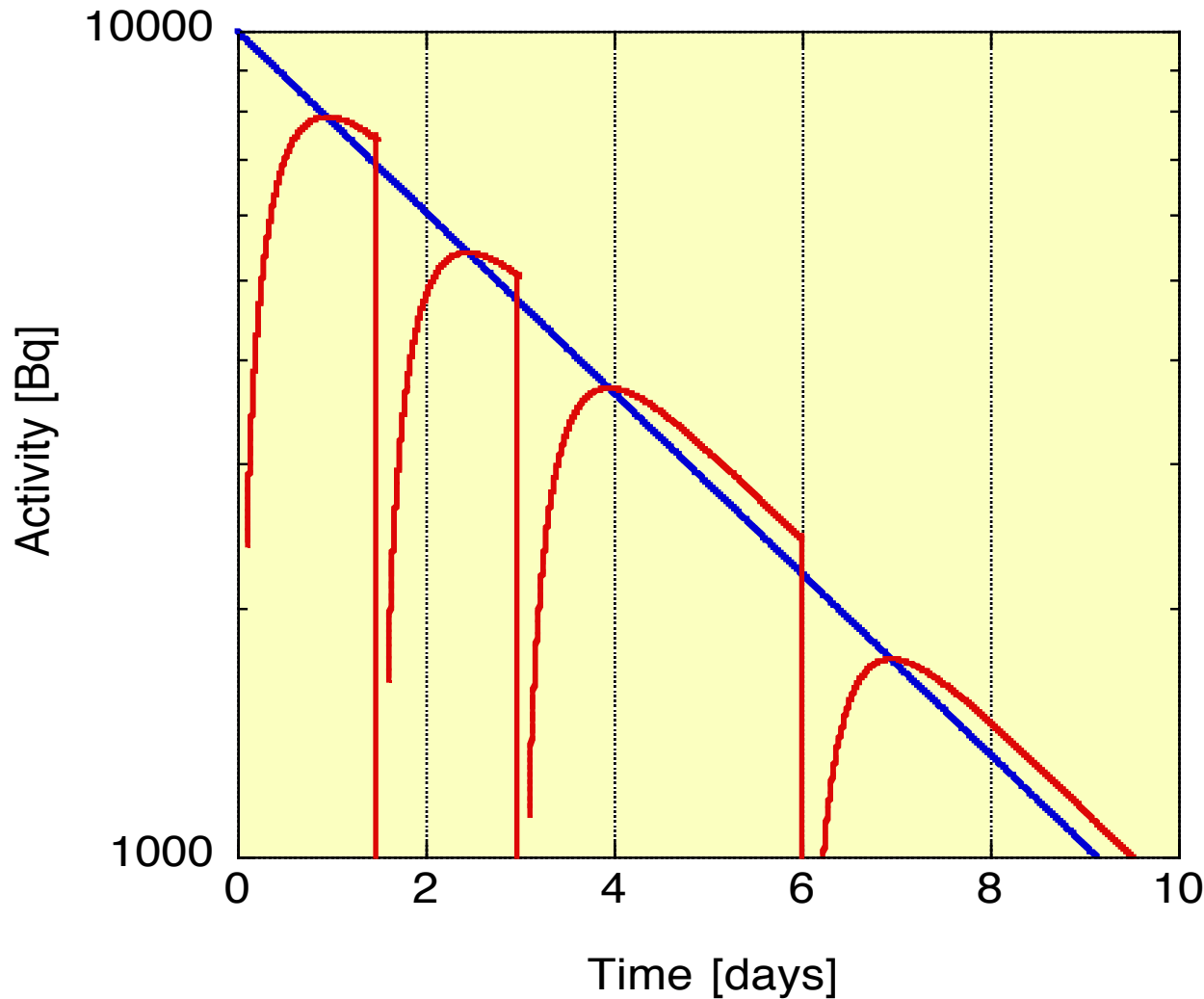
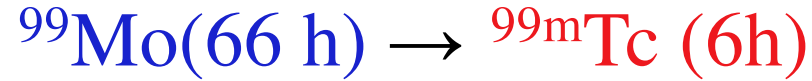


放射平衡が成立しない



ミルキング

放射平衡の性質を利用して親核種から生成する娘核種を繰り返し抽出すること



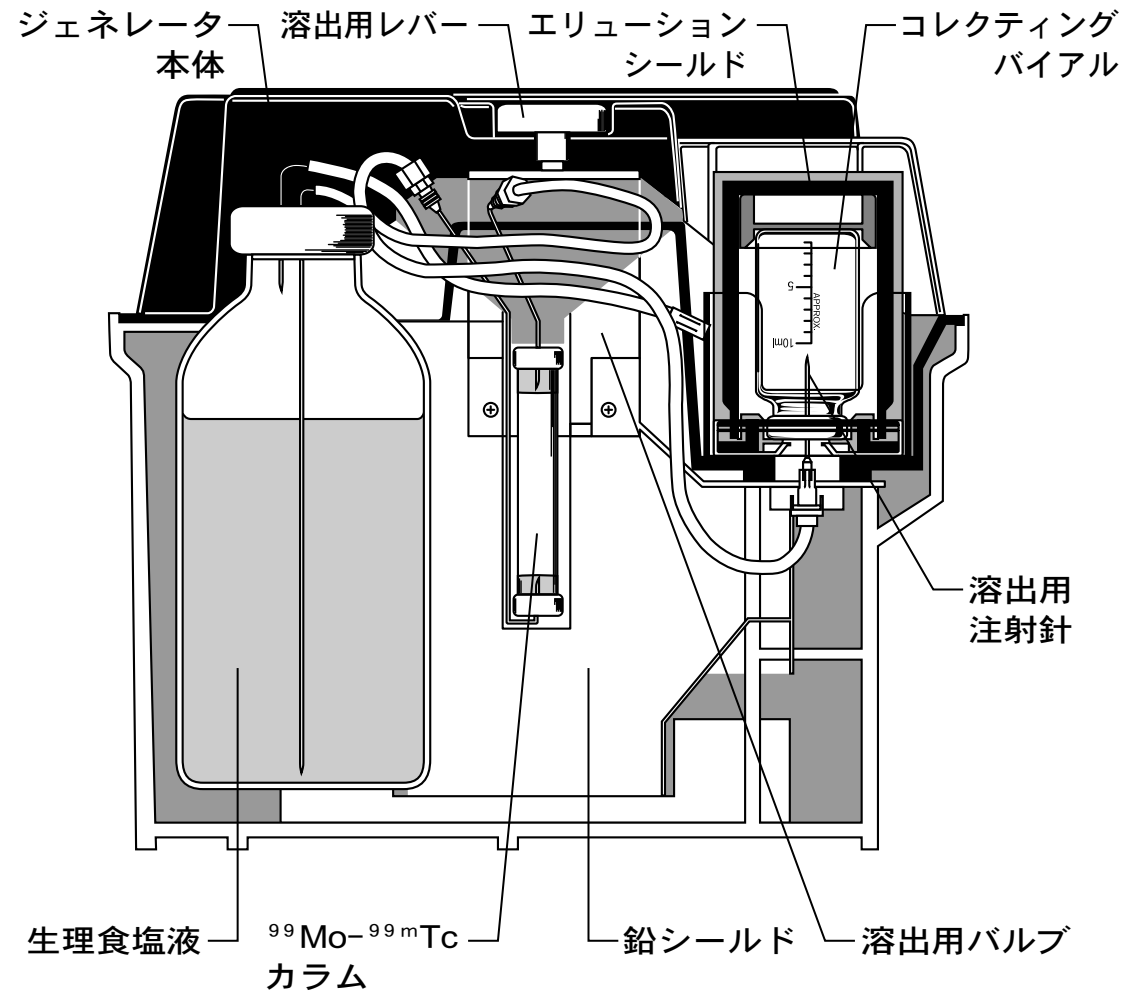
Tcジェネレータ
核医学で重要

Tcジェネレータ



<http://fri.fujifilm.co.jp/med/products/diagnosis/brain/utk/>

〈溶出経路〉



http://fri.fujifilm.co.jp/med/products/diagnosis/brain/utk/pack/pdf/fri_med_utk_attach.pdf

天然放射性核種

- 一次放射性核種
- 二次放射性核種
- 誘導放射性核種

1																	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

安定元素
 天然放射性同位体がある元素
 天然放射性元素
 人工放射性元素

一次放射性核種

太陽系ができた時に既に存在し，長半減期のため壊変しつくさずに現在も存在する核種

・壊変系列をつくる

^{238}U (4.5×10^9 年), ^{235}U (7.0×10^8 年), ^{232}Th (1.4×10^{10} 年)

・壊変系列をつくらない

^{40}K (1.3×10^9 年)

^{50}V (1.4×10^{17} 年)

^{87}Rb (4.8×10^{10} 年)

^{115}In (4.4×10^{14} 年)

^{123}Te (1.2×10^{13} 年)

^{138}La (1.1×10^{11} 年)

^{142}Ce ($>5 \times 10^{15}$ 年)

^{144}Nd (2.3×10^{15} 年)

^{147}Sm (1.1×10^{11} 年)

^{148}Sm (7×10^{15} 年)

^{152}Gd (1.1×10^{14} 年)

^{176}Lu (3.8×10^{10} 年)

^{174}Hf (2.0×10^{15} 年)

^{187}Re (5×10^{10} 年),

^{186}Os (2.0×10^{15} 年)

^{190}Pt (6.5×10^{11} 年)

同位体存在度 $> 10\%$

二次放射性核種

- ・一次放射性核種の壊変系列に属する短寿命核種
- ・自発核分裂により生成した核種

ウラン系列: $^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$, 質量数 $4n+2$

トリウム系列: $^{232}\text{Th} \rightarrow ^{208}\text{Pb}$, 質量数 $4n$

アクチニウム系列: $^{235}\text{U} \rightarrow ^{207}\text{Pb}$, 質量数 $4n+3$

誘導放射性核種

天然において主に宇宙線との核反応により常に大気中で生成している核種

NやOの核破砕反応

^3H (12.3 y), ^7Be (53.3 d), ^{10}Be (1.5×10^6 y),
 ^{14}C (5.7×10^3 y)

Arの核破砕反応

^{22}Na (2.6 y), ^{32}Si (172 y), ^{32}P (14.3 d),
 ^{35}S (87.5 d), ^{36}Cl (3.0×10^5 y)

誘導放射性核種

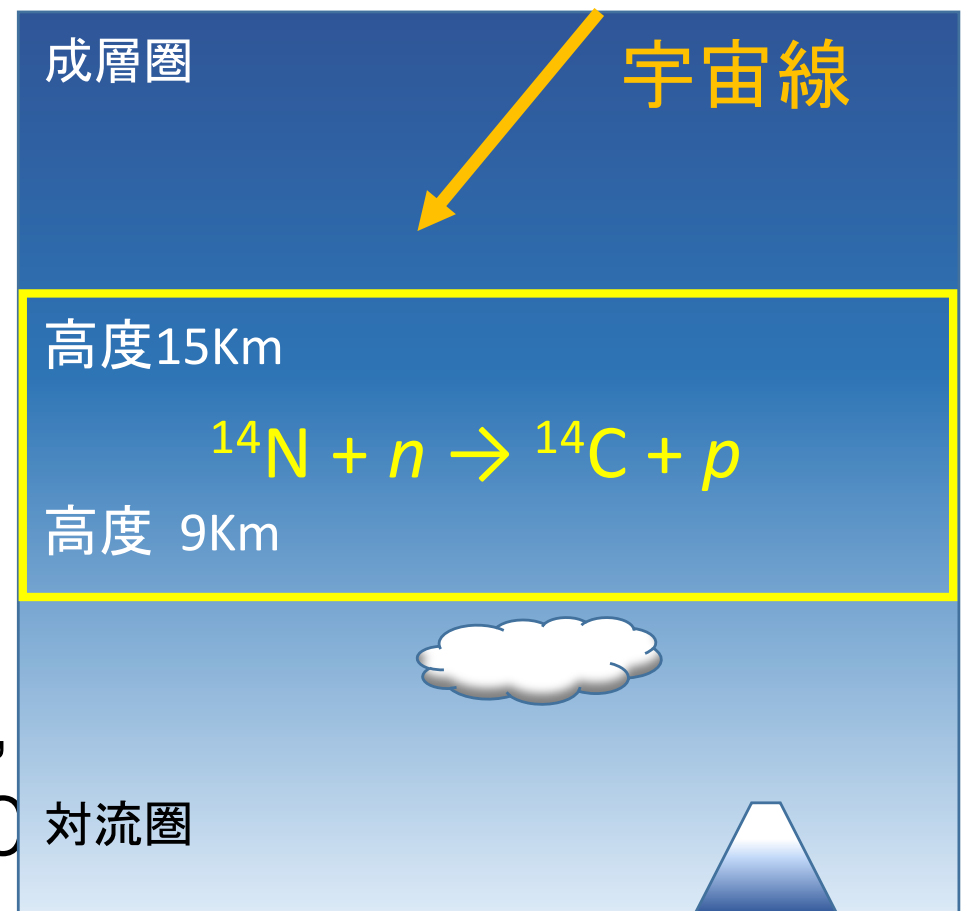
天然において主に宇宙線との核反応により常に大気中で生成している核種

NやOの核破砕反応

${}^3\text{H}$ (12.3 y), ${}^7\text{Be}$ (53.3 d),
 ${}^{14}\text{C}$ (5.7×10^3 y)

Arの核破砕反応

${}^{22}\text{Na}$ (2.6 y), ${}^{32}\text{Si}$ (172 y),
 ${}^{35}\text{S}$ (87.5 d), ${}^{36}\text{Cl}$ (3.0×10^5 y)



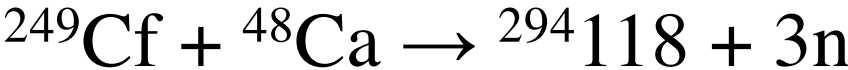
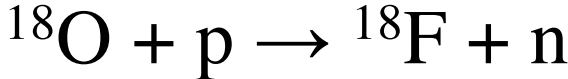
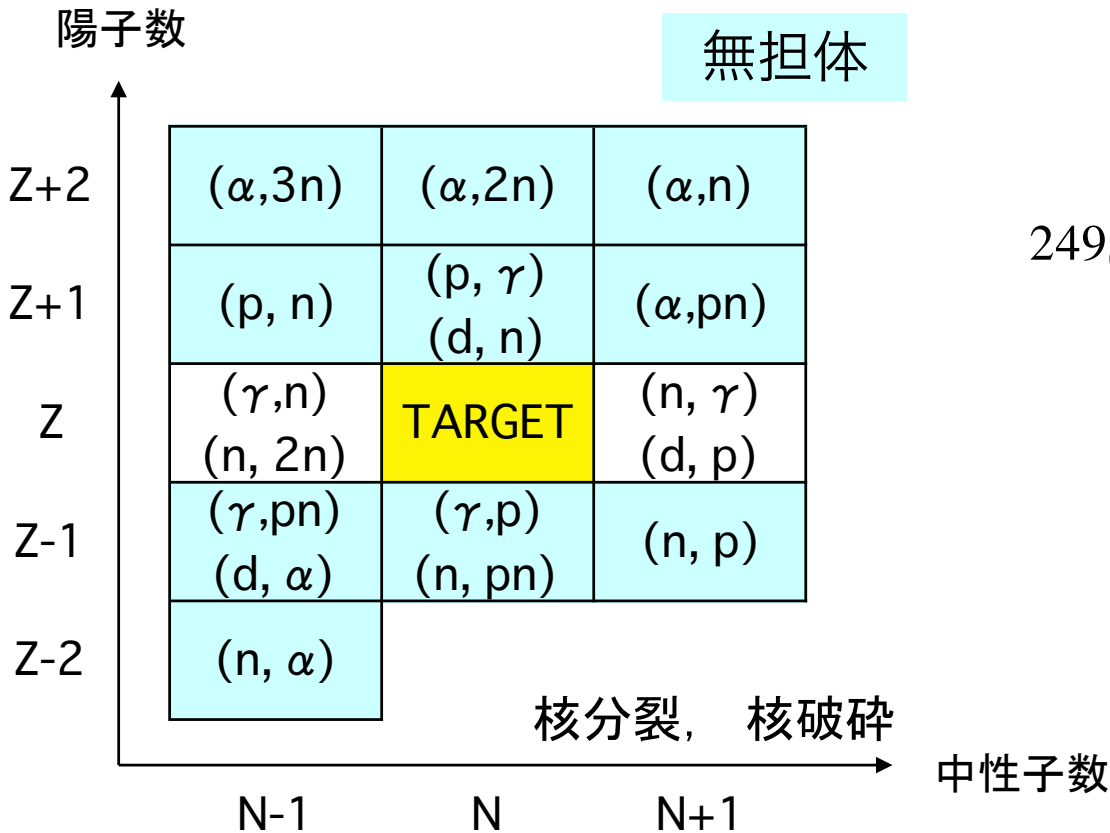
人工放射性核種

原子核反応により製造

研究用原子炉
(中性子)

加速器
(陽イオン, 電子)

市販RI
放射性医薬品



エネルギーが重要
収量
副生成物

核反応による生成量

$$N = n\phi\sigma t \quad N/n = \phi\sigma t$$

$$A = n\phi\sigma \underbrace{(1 - e^{-\lambda t})}_{\text{飽和係数}}$$

N : 核反応の数

A : 誘導放射能

n : 標的核種の数

ϕ : 粒子束

σ : 核反応断面積

λ : 壊変定数

t : 照射時間

(例) $^{31}\text{P}(n,\gamma)^{32}\text{P}$, $T_{1/2}=14$ 日

$$\phi : 10^{13} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$$

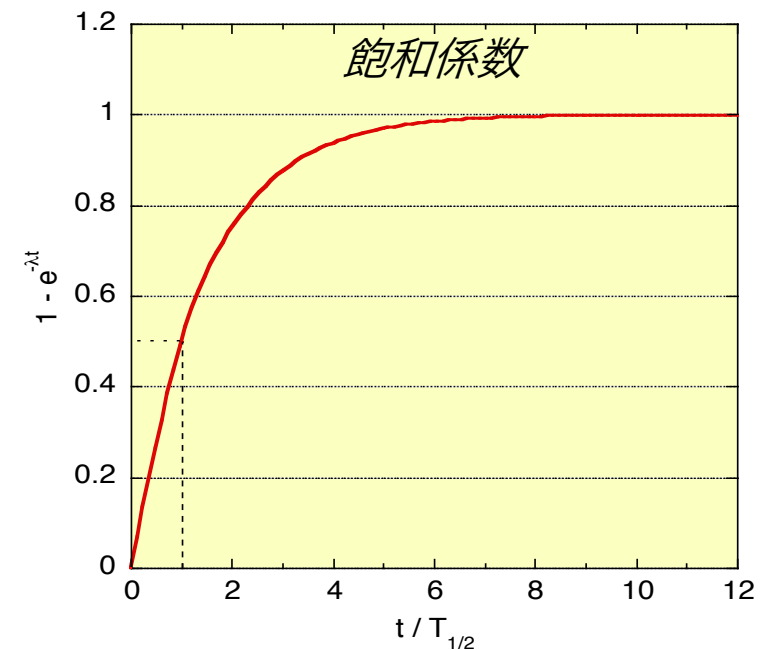
$$\sigma : 0.17 \text{ b} = 0.17 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$$

$$\lambda : 0.049 \text{ d}^{-1} = 5.7 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

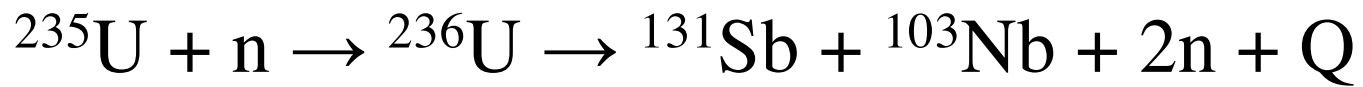
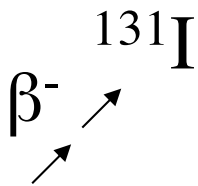
$$t : 14 \text{ d} = 1.2 \times 10^6 \text{ s}$$

$$A = 1.6 \times 10^{10} \text{ Bq/g}$$

$$N/n = 2.0 \times 10^{-6}$$



原子核分裂



m_i

m_f

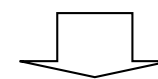
$m_i > m_f$

$$Q = (m_i - m_f) \times c^2$$

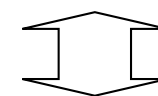
$\sim 200 \text{ MeV}$

$1 \text{ MeV} = 3.8 \times 10^{-17} \text{ kcal}$

$$^{235}\text{U} \text{ 1g} = 2.5 \times 10^{21} \text{ 個}$$



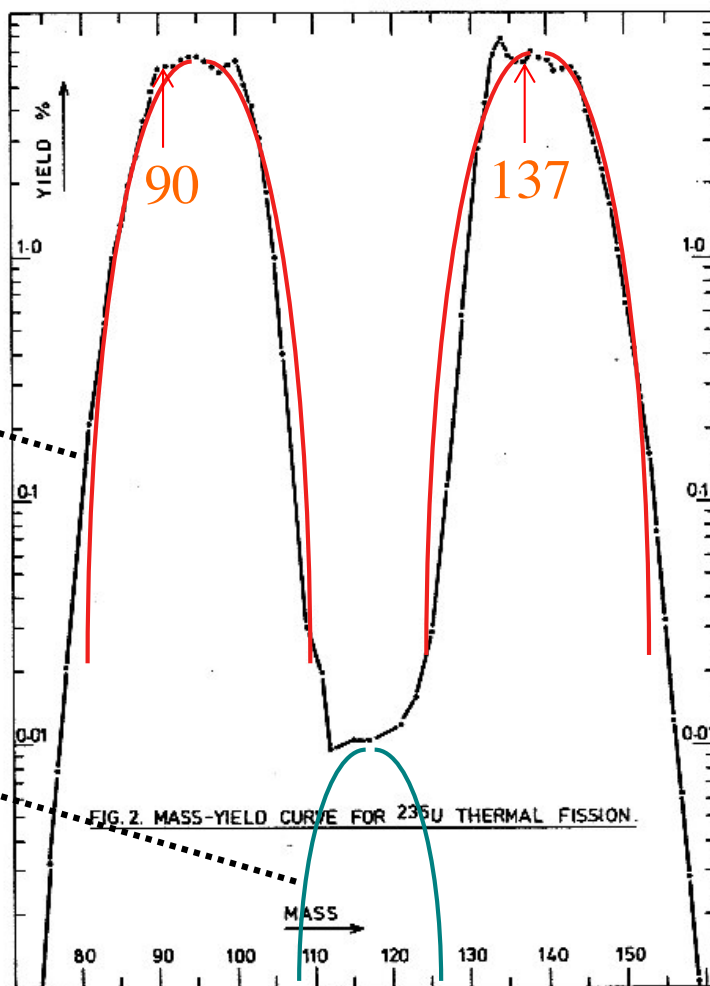
$$1.9 \times 10^7 \text{ kcal}$$



$$\text{石炭 1 g} = 8.1 \text{ kcal}$$

非对称核分裂

对称核分裂

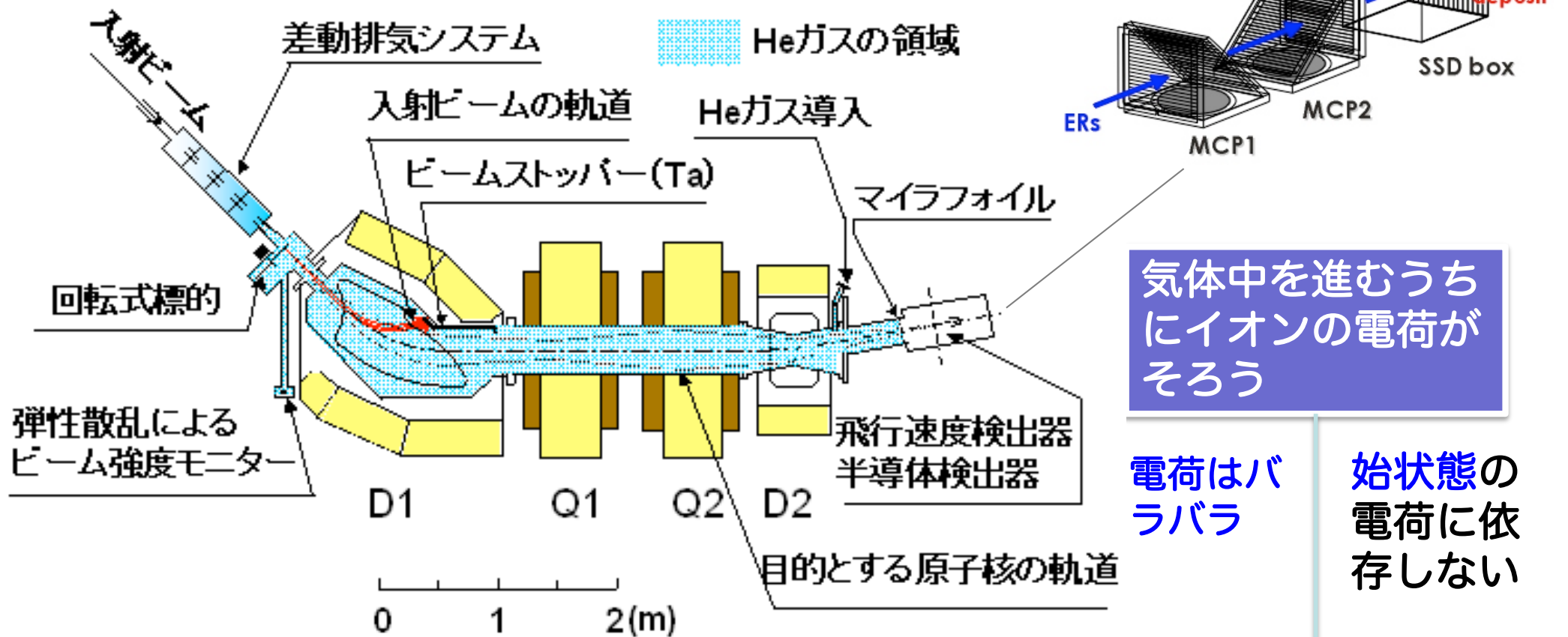


Crouch (1977)

113番元素



気体充填型反跳核分離装置 (GARIS)



気体中を進むうちにイオンの電荷がそろろう

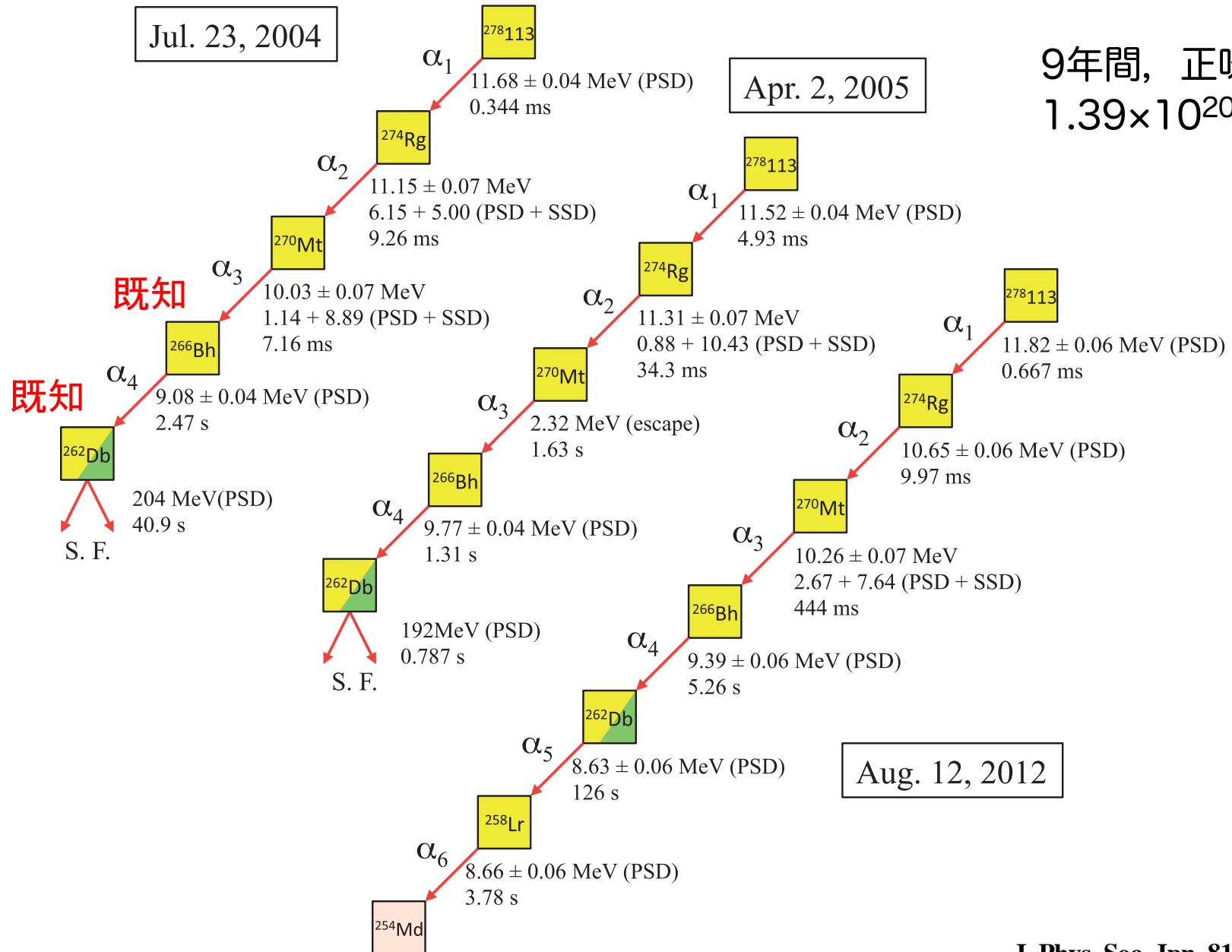
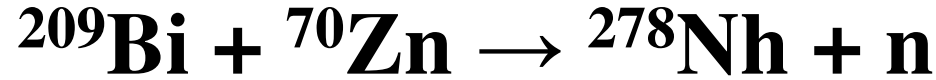
電荷はバラバラ

始状態の電荷に依存しない

磁場中の軌道: $B\rho = 0.0227 \times \underline{A} \times (v/v_0) / q$

軌道半径 質量数 電荷

113番元素

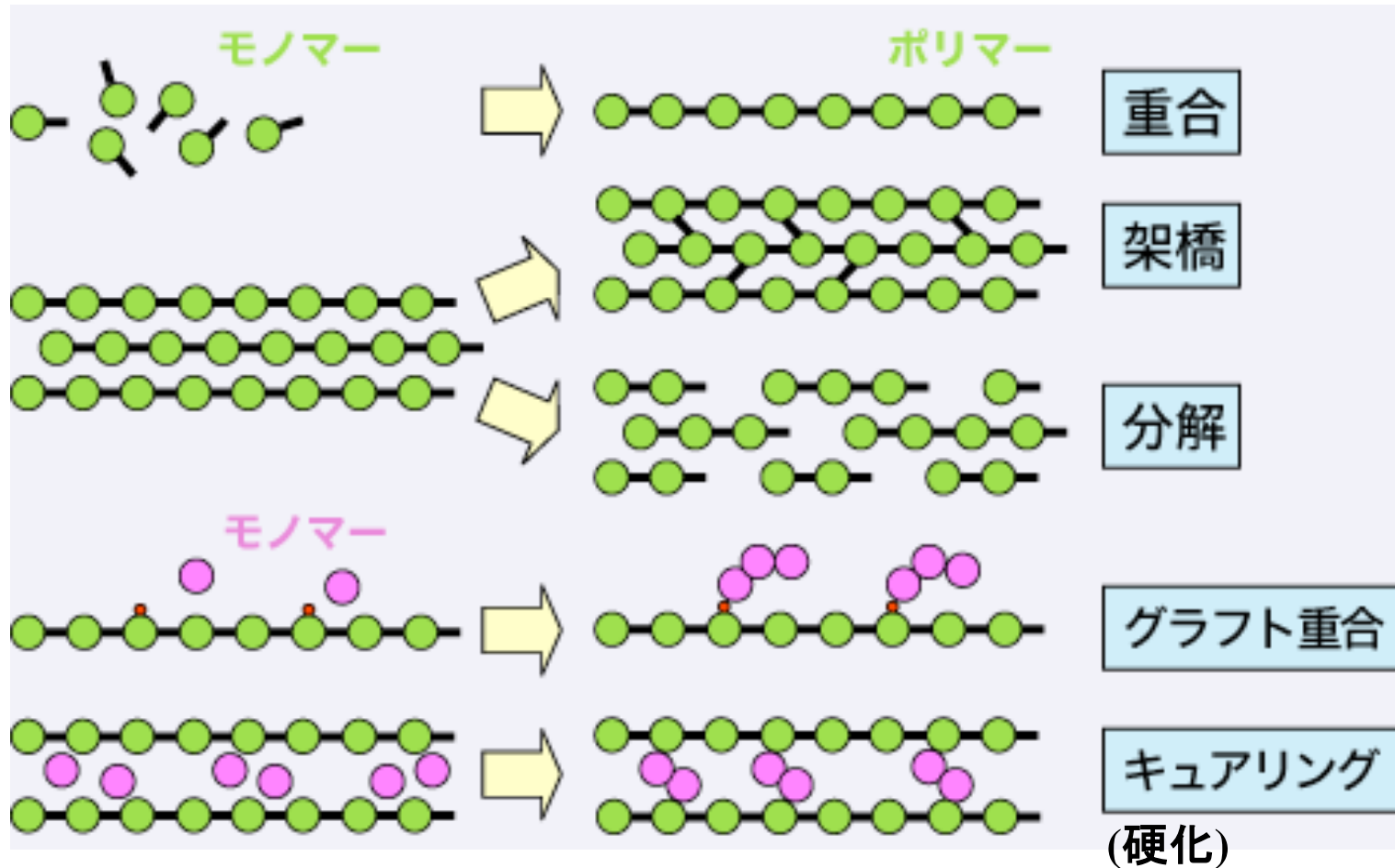


放射線の照射効果と産業利用

- (1) 原子のたたき出し → 放射線損傷
格子欠陥 (金属, 半導体)
- (2) イオン化, 励起, ラジカル生成
化学結合の解裂/形成 → 分解/合成
酸化還元, 架橋, 重合
- (3) 生物の殺傷, 不妊化
殺菌, 滅菌, 害虫根絶, 食品照射, 放射線治療
- (4) 突然変異
穀類 → (例) レイメイ [稲]
果物 → (例) ゴールド20世紀 [梨]
花 → (例) きらり [カーネーション]



放射線による改質・加工



フッ素樹脂(PTFE)の粒子化 [放射線分解]

ラジアルタイヤ, 耐熱性電線, 発泡プラスチック [放射線架橋]

セメント瓦の塗装, ラミネート鋼板, 粘着ラベルの剥離紙 [放射線硬化]

