

令和 4 年 6 月 28 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01221

研究課題名(和文)原子核半減期の揺らぎを利用した超微量形態分析法の開発

研究課題名(英文)Development of chemical analysis method for trace substances using perturbation of nuclear half-life

研究代表者

菊永 英寿(KIKUNAGA, Hidetoshi)

東北大学・電子光理学研究センター・准教授

研究者番号：00435645

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：トレーサー量物質の化学状態を知るために、原子核半減期の変化を利用した新しい分析法の開発を目指した。そのために、テクネチウム、クロム、マンガンの放射性トレーサー製造法の開発から半減期の精密測定まで一連の研究を行った。クロム、マンガンの放射性トレーサーについては担体無添加の分離法を開発することができた。また、マンガンについては励起関数の測定も行った。テクネチウム、クロムについては化学状態の変化を原子核半減期の変化により検出することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

一般に吸収や回折などを用いた通常の分光学的方法を用いて構造情報を得ることはできないトレーサー量物質の化学状態の変化を、原子核半減期の変化を用いて検知できることを実証した。また、一連の研究の中でこれまで文献値のばらつきが大きかった、マンガン同位体の励起関数(核反応による生成確率)を精度良く測定した。さらに核医学やライフサイエンス研究で需要があるマンガンやクロム同位体の担体無添加分離法について開発することができた。

研究成果の概要(英文)：In order to obtain information on the chemical state of tracer mass materials, we aimed to develop a new analytical method using the variation of nuclear half-life. For this purpose, a series of studies were conducted from the development of production methods for technetium, chromium, and manganese radioactive tracers to the precise measurement of their half-lives. For chromium and manganese radioactive tracers, we were able to develop separation methods without the addition of carriers. Excitation functions of manganese were also measured. For technetium and chromium, variation of their chemical states could be detected by changes in their nuclear half-lives.

研究分野：核化学

キーワード：半減期 原子核 化学状態

1. 研究開始当初の背景

天然には約 90 の元素が存在しており、これらが結合することにより様々な物質を形作っている。これらの存在量や存在状態を調べることは機能や構造を理解するための根幹であり、今日までに様々な分析手法が考案されている。例えば定量分析法として発光分光分析法(AES)や質量分析法(MS)などがあり、化学状態を知る方法(化学形態分析)として紫外・可視・赤外分光分析、核磁気共鳴法、X線結晶構造解析、放射光施設を用いたX線吸収微細構造分析(XAFS)などがある。マクロ量の試料があれば多くの分析法が適用可能だが、ppb, ppt レベル以下の極微量(トレーサー量, 10^{10} - 10^{14} 原子/g 以下)になると化学形態分析は格段に難しくなる。極微量の例としては体内のクロムなどがある。クロムは人体にとって必須微量元素であり重要な働きをしているが、体内に 18 mg 以下しか存在しておらず濃度では 30 ppb 以下である。定量分析法では誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)など ppt レベルまで測定できる方法が比較的広く普及しているが、化学形態分析では高輝度放射光施設を用いた XAFS でさえ ppm レベルの試料が必要である。一般にトレーサー量の試料に対しては、吸収や回折などを用いた通常の分光学的方法を用いて構造情報を得ることはできない。

放射性同位元素(RI)は個々の原子核から高エネルギー信号(放射線)を放出するため、検出感度が極めて高く、トレーサー量でも検出可能である。RIを用いた化学形態分析法としてはメスbauer効果(1961年ノーベル物理学賞)を基にしたメスbauer分光法(特に感度が良くトレーサー量でも測定可能な発光メスbauer法)や、超微細相互作用による核スピンの歳差運動を基にした γ 線摂動角相関法などがある。これらの現象は元々原子核物理の分野で利用されてきたが、得られた情報を解析することでプローブ核周辺の状態を知ることができるため、現在では物性研究や化学、生物学など多くの分野で利用されている。

しかしながら、(発光)メスbauer分光法も γ 線摂動角相関法も全ての試料に対して適用できるわけではない。一般にメスbauer分光法は γ 線共鳴吸収を起こす条件として固体で測定する必要があり、 γ 線摂動角相関法も緩和効果のため固体以外では利用法が限定される。また、どちらの分析法も適当な中間状態(原子核励起準位)が必要なため、適用可能な核種(元素)が限定される。これらの制限は測定原理由来であり、避けることができない。

2. 研究の目的

電子捕獲(EC)過程や内部転換(IC)過程による原子核の壊変確率(半減期)が原子核近傍の電子密度に依存することを利用した、新たな極微量化学形態分析法を提案する。本手法は反跳や歳差運動のような力学的効果に依存しないため、物質の三態による影響を受けない。また、利用可能な核種も既存の分析法とは異なるため、固体においても相補的なデータが取得できる。今回は期待できる半減期変化量やトレーサーとしての有用性などを考慮し、IC核種のTc-99m($T_{1/2}$ ~6 h)およびEC核種のCr-48($T_{1/2}$ ~22 h), Mn-52g($T_{1/2}$ ~5.6 d)の3核種を選択した。これらに対して、確かな化学形で精度の良い半減期測定を行い、半減期変化の基礎データを蓄積することを目的とした。

3. 研究の方法

それぞれのトレーサーの製造法から半減期測定まで一連の研究を行った。行った研究は以下の通りである。

(1) RI トレーサーの入手と励起関数測定

Tc-99mは日本アイソトープ協会から購入することができるが、Cr-48およびMn-52gは市販されていないため核反応で製造する必要がある。Cr-48は $^{nat}\text{Ti}(\alpha, X)^{48}\text{Cr}$ 反応および $^{50}\text{Cr}(\gamma, X)^{48}\text{Cr}$ 反応、Mn-52gは $^{nat}\text{V}(\alpha, X)^{52g}\text{Mn}$ 反応で製造した。 α 照射は東北大学サイクロトロン・ラジオアイソトープセンターのAVFサイクロトロンで、 γ 照射(制動放射線照射)は東北大学電子光物理学センターの大強度電子線形加速器で行った。この中で、 $^{nat}\text{V}(\alpha, X)^{52g}\text{Mn}$ 反応の励起関数の文献値のばらつきが大きかったために、励起関数の測定を行った。

励起関数測定はスタックフォイル法で行った。厚さ10 μm 、純度99.5%のバナジウム箔と、フラックスモニター用の厚さ5-20 μm 、純度99.9%の銅箔を重ねて照射ターゲットとした。約50 MeVに加速した α 粒子を照射ターゲットに50-100 pAで30分程度照射した後、各フォイルに対して高純度Ge半導体検出器を用いた γ スペクトロメトリーを行った。 α ビーム量やエネルギーは $^{nat}\text{Cu}(\alpha, X)^{66,67}\text{Ga}$ モニター反応を用いて補正して、V箔の測定結果から励起関数を求めた。

(2) 半減期測定と文献値との比較

半減期の測定は高純度Ge半導体検出器を用いた半減期測定装置により行った。使用した測定装置を図1に示す。オートサンプルチェンジャーにより2つの試料を交互に測定する方式は文献[1]と同じである。それに加え、Ge半導体検出器の近くに ^{137}Cs 線源を設置して、パイルアップ効果等の補正を行っている。また、データ収集系では高計数率に対応するため、フラッシュADC-MCAを用いた。データはリストモードで記録して、その時間情報はルビジウム周波数標準

を用いて作り出している。

これまでの研究で、上記装置を用いて $^{99m}\text{TcO}_4^-$ の半減期を測定すると、文献値と非常に良い一致を示すことが分かっている。そこで今回は対象核種の中で最も半減期が長い Mn-52g の半減期を測定して文献値と一致することを確認した。 Mn-52g の製造は $^{nat}\text{V}(\alpha, X)^{52g}\text{Mn}$ 反応で行い、照射後のバナジウムを陽イオン交換カラム法および陰イオン交換カラム法を用いて、担体無添加分離した。この溶液をガラス板上に乾固して、半減期測定を行った。

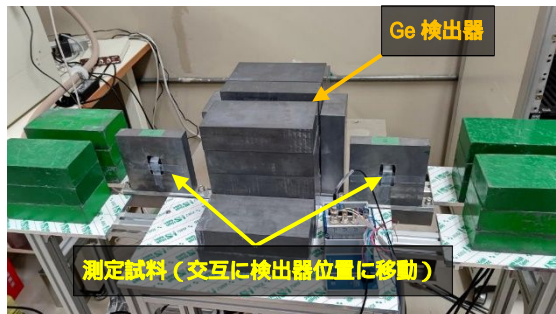


図 1. 本研究で使用した半減期測定装置

(3) 化学状態ごとの半減期測定

化学状態による半減期変化については、 Tc-99m については塩酸溶液中およびフッ化水素酸溶液中、 Cr-48 については過クロム酸溶液および塩酸溶液中、 Mn-52g については過ヨウ素酸溶液を用いて酸化数を変えた状態で半減期を測定した。 Tc-99m は市販のものをアルミナカラム等で更に精製して用いた。 Cr-48 および Mn-52g については核反応で製造した後、陽イオン交換カラム法および陰イオン交換カラム法を用いて精製したものをを用いた。測定は異なる化学系を対にして、30 分毎に交互に測定を行いその変化量を求めた。それぞれ 5 半減期以上測定を行った。

4. 研究成果

(1) RI トレーサーの入手と励起関数測定

得られた $^{nat}\text{V}(\alpha, X)^{52g}\text{Mn}$ 反応の励起関数を図 2 に示す。この励起関数は文献値のばらつきが大きく、文献値間で数十%の差がある。我々の測定では V. N. Levkovski (1991) らの結果と近く、文献値の中では最も大きな値と一致している。 ^{52}Mn には、半減期 21 分の核異性体 ^{52m}Mn も存在するため、こちらについても励起関数の確認を行った。測定した結果を図 3 に示す。こちらについては文献値が 1 例しかなかったが、それとはよく一致していることが分かった。 $^{nat}\text{V}(\alpha, X)^{52g}\text{Mn}$ および $^{nat}\text{V}(\alpha, X)^{52m}\text{Mn}$ 反応のどちらも、断面積計算コードを元にした TENDL データベースの値とは乖離が大きく、実測が重要なことが分かる。

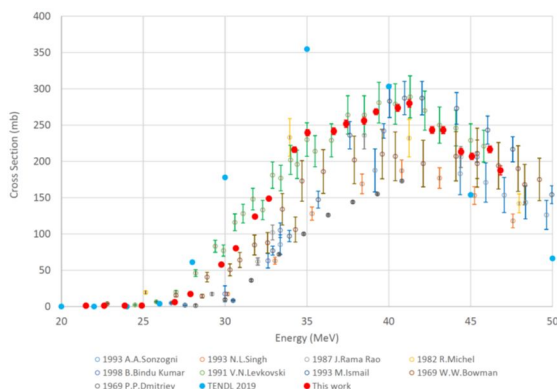


図 2. $^{nat}\text{V}(\alpha, X)^{52g}\text{Mn}$ 反応の励起関数

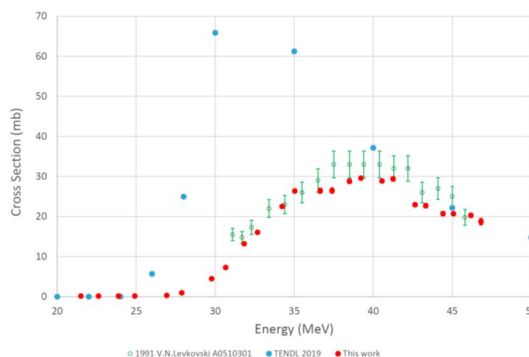


図 3. $^{nat}\text{V}(\alpha, X)^{52m}\text{Mn}$ 反応の励起関数

(2) 半減期測定と文献値との比較

Mn-52g の半減期測定の際に得られた壊変曲線の例を図 4 に示す。上部に示された曲線は Cs-137 線源で高計数率由来のパイルアップ効果や数え落としを補正した Mn-52g の壊変曲線であり、下部はフィッティングで求めた壊変曲線と実測値の残さである。壊変曲線は全時間領域に渡って指数関数的に減少しており、測定の妨害となる副反応生成物等がないことを示している。得られた半減期は 5.593 ± 0.003 日と文献値 (5.591 ± 0.003 日^[2]) と非常に良く一致している。本研究で用いる半減期測定法は半減期 6 時間の Tc-99m から半減期 5.6 日の Mn-52g まで問題無く測定できることを確かめることができた。

(3) 化学状態ごとの半減期測定

Tc-99m についてはマトリックスの塩酸濃度を変えて半減期データを取得したところ、6-8 mol/L 辺りで半減期が大きく変化した。これは 7 価の過テクネチウム酸と 4-5 価のテクネチウム塩化物錯体との化学状態の変化が起こる領域と考えられるため、その挙動を反映しているものと思わ

れる。フッ化物錯体のデータでも異なる半減期が得られているため、配位子の違いによる半減期変化も測定できていると考えられる。Cr-48については塩酸溶液中(主に+3価の塩化物錯体)とクロム酸との間で0.1%以下ではあるが、有意な半減期変化が観測されている。Cr-48の主な壊変様式であるEC壊変では原子核位置の電子密度が壊変定数に寄与する。そこで量子化学計算コードを用いて原子核位置の電子密度を計算したところ、この2つの化学状態で、0.04-0.09%の差が見積もられた。計算手法により結果に差があり、定量的な議論が難しいが実験値とおおよその傾向は一致している。Mn-52gでも同様な傾向が得られることを期待したが、残念ながら実験回数が少なく、十分な結果が得られていない。一連の研究により、半減期の変化により、トレーサー量物質の化学状態の変化を検知することができることは分かった。今後はより明確な議論ができるように統計精度を向上させるための測定手法の改善を行なう予定である。

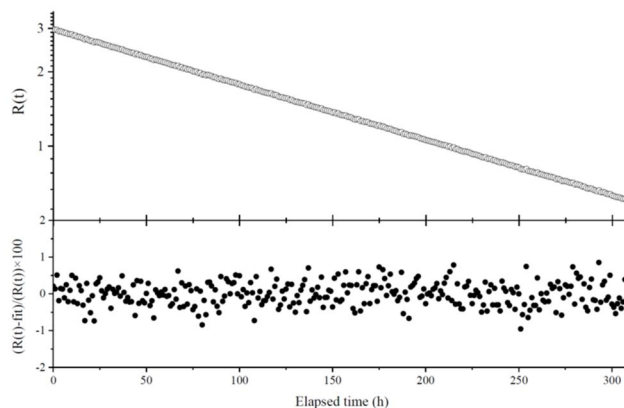


図 4. Mn-52g の壊変曲線とその実験値との残さ

<参考文献>

- [1] T. Ohtsuki et al., Phys. Rev. Lett. 93, 112501 (2004)
- [2] NuDat 3, National Nuclear Data Center (NNDC)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 菊永英寿、白崎謙次、池田隼人
2. 発表標題 Mn-52の製造と半減期測定
3. 学会等名 日本放射化学会第65 回討論会（2021）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------