タングステン酸ジルコニウムによる ^{113m}In 発生器

河 島 達 郎

名古屋工業技術試験所

名古屋市区平手町 1

1971年 8 月23日受理

^{113}Sn - ^{113m}In 平衡系より ^{113m}In を繰り返しミルキングするために、タングステン酸ジルコニウムを用いた ^{113m}In 発生器を作製した。

タングステン酸ジルコニウムはX線的には非晶質であるが、硬い半透明のガラス質ないしはホウロウ質で得られ、カラム性状のよい無機イオン交換体であった。

7 mm×45 mmの小カラムを用いて数 ml の 0.04N 塩酸により0.8~2.0 ml/minの流速で ^{113m}In を溶離すると、収率は数十%であり、 ^{113m}In の放射化学的純度は 10^6 以上であった。

吸着体の構成成分であるジルコニウムおよびタングステンの流出液中への溶出をイオン交換樹脂点滴法により測定した結果、それぞれ 0~0.3 $\mu\text{g Zr/ml}$ および 0~4.0 $\mu\text{g W/ml}$ であり、以上の結果からタングステン酸ジルコニウムが ^{113m}In 発生器の吸着体として利用できることをあきらかにした。

1. まえがき

無機イオン交換体は一般に熱および放射線に対する安定性がよく、また特定イオンに対する選択性にもすぐれたものが多いなどの理由から、原子力の分野でしだいに注目されるようになった。このような特性はアイソトープ発生器にも好つごうであるために、市販のものについても、 ^{99m}Tc 、 ^{113m}In および ^{137m}Ba 発生器にはそれぞれアルミナ、水和酸化ジルコニウムおよびフェロシアン化物などの無機イオン交換体が使用されている。

99.8分の半減期をもつ ^{113m}In は、 ^{113}Sn の娘核種で純 γ 線 (393 keV) を放出し、医学用に有用な診断剤で、親核種の半減期が長い (115日) ために、アイソトープ発生器として長期にわたって簡便に利用できる利点がある。 ^{113m}In 発生器としては水和酸化ジルコニウム¹⁾、キレート形イオン交換樹脂²⁾、硫化スズ³⁾、酸化ジルコニウム⁴⁾ などを利用したものが報告されている。なお、市販発生器の純度、収率などの試験結果が二、三報告されている^{5)~7)}。

タングステン酸ジルコニウム (以下 Zr-W と記す) は、Kraus ら⁸⁾ によるアルカリ金属イオンの分離が報告されて有名となったが、それ以後はとくに注目すべき分離は報告されていない。なお、Maeck ら⁹⁾ は Zr-W による数十元素のイオン交換挙動を硝酸溶液について測定している。Zr-W はガラス質ないしはホウロウ質でえられ、耐薬品性もあり、カラム性状のよい無機イオン交換体である。これを ^{113m}In 発生器に利用したところ、純度、収率など一応満足できることがわか

ったので報告する。

2. 実 験

2.1 実験材料および装置

2.1.1 Zr-W の調製

$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (新日本金属製) および $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬製) をそれぞれ蒸留水に溶解して 0.1 M 程度の溶液としたのち、80°C に加温して Zr: W = 2:1, 1:1 および 1:2 のモル比で混合した。白色膠状沈殿を生じたのち2時間後に放冷し、一夜後ろ過、水洗した。80°C で乾燥したものは硬い半透明のガラス質ないしはホウロウ質で、これを適当に粉碎して細粒を除いたものを使用した。

2.1.2 ^{113}Sn 溶液の調製

^{113}Sn は New England Nuclear Corp. (米) 製で $^{113}\text{Sn}(\text{II})$ -4N 塩酸溶液になっており、400チャンネル波高分析装置による γ 線スペクトル測定から、 ^{113}Sn および ^{113m}In 以外の放射性核種は認められなかった。ただし、購入22か月後の測定においては599 keV にピークをもつ長寿命核種の存在を認めた。これは ^{125}Sb (2.71y)- ^{125m}Te (58 d) によるものと考えられる。

$^{113}\text{Sn}(\text{II})$ 溶液をマイクロビーカーに移し、さらに3 N塩酸でペニシリンびんを洗浄した溶液を加えたのち、30%過酸化水素水2~3滴を加えて湯浴上で2~3分間加温して、 $^{113}\text{Sn}(\text{IV})$ に酸化したものを希釈することなく使用した。

2.1.3 試薬

すべて市販特級品を使用した。

2.1.4 装置

シングルチャンネル波高分析装置(富士通 AN-10),
400チャンネル波高分析装置(富士通 AN-400),
井戸型 NaI シンチレーター(富士通 SG-78Wおよび SG-88W),

自記記録式X線回折装置(理学電機 D-2F),
自動記録式示差熱天秤(アグネ技術センター TGD-C 2)。

2.2 発生器からの ^{113m}In の溶離と放射能測定

調製した Zr-W 粉末を内径 7 mm のカラムに 45 mm の高さに入れ, 0.05N 塩酸で洗浄したのち, 0.005N 塩酸と平衡させた。これに調製した ^{113}Sn 溶液1滴を加えてカラムに吸着させたのち, 種々濃度の塩酸を流して ^{113m}In を溶離した。流出液をポリスチロール製の棒びんに採り, 井戸型 NaI 検出器とシングルチャンネルスペクトロメーターで ^{113m}In の 393 keV 光電子領域の放射能を測定した。

2.3 流出液中へのジルコニウムおよびタングステンの漏れの測定

吸着体の成分元素であるジルコニウムおよびタングステンが, 流出液中にどの程度溶出したかを測定するために, イオン交換樹脂点滴法により分析した。

2.3.1 ジルコニウムの検出

タングステンの存在により妨害を受けないものとして, アルセナゾⅢを発色試薬に選び, 陰イオン交換樹脂 Dowex 1-X 1 (Cl形, 50-100メッシュ)をアルセナゾⅢ溶液に浸漬して吸着平衡させたのち水洗した。

滴板上に含アルセナゾⅢ樹脂数粒を入れ, ミクロピペットにより一定量の試料溶液を加え, さらに 1N 硫酸1滴を加えて, 1時間後に樹脂粒の発色をべつに調製した標準樹脂の色と比較した。

2.3.2 タングステンの検出

ジルコニウムの存在により妨害を受けないものとして, フェロシアン化カリウムを発色試薬として選び, ジルコニウムと同じ方法で試験した。

3. 結果および考察

3.1 吸着体のX線回折および熱分析

調製した Zr-W の代表的なものとして Zr : W = 1 : 1 のものを 0.05N 塩酸, 蒸留水で洗浄して乾燥し, 微粉末とした試料の X 線回折スペクトル, 加熱減量曲線および示差熱曲線を測定した。

加熱減量曲線は Fig. 1 に示すように, 脱水は連続的であり, 70°C 付近から始まり 500°C 付近で終了し, 重

Condition: 10°C/min in air

Fig. 1 Thermal analysis of Zr-W(1:1).

Condition: CuKα-Ni filter, 30kV-10mA, 1°/min-4 sec

Fig. 2 X-Ray diffraction patterns (powder method).

量減は14%であった。示差熱曲線は加熱減量曲線と対応し, 減量の大きい 180°C 付近に脱水による吸熱ピークが認められた。重量変化のほとんどない 720°C 付近に小さい吸熱ピークが, また 735°C および 810°C 付近に

はかなり大きい発熱ピークが観察された。

Zr-Wの80°C乾燥物および示差熱曲線における各ピーク前後の500°C、690°C、775°Cおよび1050°C加熱急冷物のX線回折をおこなった結果、Fig. 2に示すような図形が得られた。80°C乾燥物および500°C加熱物はいずれも明瞭な回折図形を示さず、Zr-Wが非晶質であることを示しているが、690°C加熱物は結晶の発達が認められる。しかし、この図形はWO₃およびZrO₂のX線図とはことなる。775°C加熱物はさらに結晶の発達が進み、かつWO₃のX線図が認められる。さらに、これまで白色であった試料が緑色を帯び、一部分解してWO₃を生成したものと考えられる。1050°C焼成物の回折図形はWO₃とZrO₂のX線図と一致しており、Zr-WがZrO₂とWO₃に酸化分解したことを示している。

3.2 ^{113m}In の収率

Zr-Wの混合モル比をそれぞれ異にしたカラムについて、種々濃度の塩酸溶液10mlを溶離液としたときの^{113m}Inの収率をFig. 3に示す。Zr:W=1:2のものは^{113m}Inの溶離に実用的と考えられる0.04~0.05N付近の塩酸濃度において、他の混合比のZr-Wよりも低い収率を示した。混合比がZr:W=2および1のものは低濃度塩酸領域では前者が若干高い収率を示したが、0.05N塩酸以上ではともに70%に達し、以後一定であった。したがって、Fig. 3から0.04-0.05N塩酸で溶離すればよいことがわかる。なお、¹¹³Sn-^{113m}In平衡溶液を滴下して第1回目の溶離をしたときには90%以

Column: 7 mm × 45 mm; ○— Zr-W(2:1); —●— Zr-W(1:1); —◐— Zr-W(1:2). Volume of eluate: 10 ml, Flow rate: about 1 ml/min

Fig. 3 Yield of ^{113m}In from generator in different hydrochloric acid concentrations.

Column: Zr-W(1:1), 7 × 45 mm, Eluant: 0.04N HCl, Flow rate: 1 ml/min

Fig. 4 ^{113m}In activity distribution of serial 1-ml aliquots of eluate.

上の収率を示したが、放射平衡の成立後に0.05N塩酸を流しても収率はしだいに低下し、数回の溶離によって70%程度になり、以後変化なかった。この現象は水和酸化ジルコニウムを使用した Subramanian ら¹⁾の結果と類似している。

3.3 流出液の放射能分布

^{113m}In発生器からの流出液の放射能分布を知るために、流出液各1mlの放射能値を測定した。結果をFig. 4に示す。カラム容積に相当する最初の1ml中にはほとんど放射能が認められず、以後急激に増大して^{113m}Inの溶出ピークは3mlのところにあり、ここを過ぎると激減し若干のテイリングを示した。Fig. 4において10mlまでの全放射能を100%とするときは、6mlまでで92%、5mlまででは88%、4mlまででは82%であった。したがって、0.04N塩酸で溶離するときは、数ml程度を用いるのが効率のよいミルキングであることがわかる。

3.4 流出液の放射化学的純度

一連のミルキングによって流出した溶液中の^{113m}Inの放射化学的純度をTable 1に示す。^{113m}Inの放射化学的純度は、^{113m}Inの主ピークである393 keV領域の放射能を時間を追って測定し、補外法によって流出

Table 1 The radiochemical purity of ^{113m}In solution from generator
Column: Zr-W(1:1), 7 mm $\times$ 45 mm, Eluant: 0.02-0.04N HCl,
Flow rate: 0.8-2.0 ml/min

Conc. of HCl(N)	Volume of eluant(ml)	Mean value of $^{113}\text{Sn}/^{113m}\text{In}$	Number of elution
0.02	10	2.22×10^{-6}	4
0.03	10	1.57×10^{-6}	5
0.04	10	1.22×10^{-6}	11
0.04	6	7.21×10^{-7}	13
0.04	4	4.13×10^{-7}	11

終了時における放射能値を求め、さらに ^{113m}In が崩壊したのちの ^{113}Sn にもとづく放射能値とから計算した。Table 1の結果は1日に1~2回ミルクキングしたもので、流速は0.8~2.0 ml/minでおこなったが、大部分は1 ml/minであった。しかし、この程度の流速の変化ではとくに放射化学的純度に影響した結果を示さなかった。したがって流速の調整に気をくばる必要はない。

Table 1において塩酸濃度の高いときに良い結果が得られたのは、Fig. 3が示すように低濃度の塩酸では ^{113m}In の収率が低いからであろう。また、0.04N塩酸では溶離液を4 mlとしたときに最良の結果を示したのは、Fig. 4からわかるように0.04N塩酸における ^{113m}In の回収効率がよいからであろう。以上の結果から数mlの0.04N塩酸により ^{113m}In をミルクキングするときには、 ^{113}Sn の漏れは 10^{-6} 以下となり実用的には満足な値であった。

3.5 発生器からのジルコニウムおよびタングステンの漏れ

3.5.1 ジルコニウムの漏れ

イオン交換樹脂点滴法において樹脂の色は空試験ではred violet(牡丹いろ)*であるが、ジルコニウム濃度に応じてbrown violet(葡萄いろ), dull red violet(錆赤紫いろ), dull blue violet(錆枯梗いろ), light violet blue(そらいろ)に変化した。すなわち、はじめは赤色を帯びており青色はまったくないが、しだいに赤色がうすれてくるからこの変色を観察すればよい。この方法で検出できるジルコニウムは0.3 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 程度であった。結果をTable 2に示した。

3.5.2 タングステンの漏れ

樹脂の色は空試験ではcobalt green(青磁いろ)であるが、タングステン濃度に応じてlight yellow green(ひわもえぎいろ), olive yellow(菜種油い

Table 2 Breakthrough of zirconium and tungsten from generator

HCl(N)	Zr($\mu\text{g}/\text{ml}$)	W($\mu\text{g}/\text{ml}$)
0.04	0-0.3	0-4.0
0.16	"	"
0.20	0.3	"
0.50	3.4	4.7

ろ), ochre(金茶いろ), red brown(赤茶いろ)に変色した。すなわち、はじめは緑色系統で赤味はまったくないが、しだいに緑色がうすれて茶色系統に変色した。この方法で検出できるタングステンは4 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 程度であった。結果をTable 2に示した。

Table 2の結果は0.04N塩酸で溶離した溶液は実際に ^{113m}In 発生器からの流出液についておこなったものであるが、0.16~0.5N塩酸で溶離したものについては、べつに調製した ^{113}Sn を含まないカラムについておこなったものである。実用塩酸濃度(0.04N)では、流出液中へのジルコニウムおよびタングステンの漏れは、ほとんど無視できる程度である。

3.6 その他の結果

^{113m}In 発生器として用いたZr-Wは主としてZr:W=1:1のものについて実験したが、これは他のモル比で調製したものよりすぐれているからではなく特別な意図をもっているものではない。またZr:W=3:1および1:3のものも調製した(いずれもガラス質)が、これらはいずれも混合溶液が白濁状で口過、洗浄に非常な手間を要した。主として使用したZr:W=1:1のものがもっとも収率よく、かつ口過、洗浄ともに容易であった。

硝酸溶液を使用するミルクキングは、Maackら⁹⁾のデータから推定できるように、収率、純度ともに不十分であった。

タングステンとモリブデンは同族元素であり、化学的性質も類似の点が多い。したがって、モリブデン酸ジルコニウムもZr-Wと同様に ^{113m}In 発生器の吸着体として利用できることが期待され、実際にも類似の結果が得られたが、これについてはべつの機会に報告する。

4. 結 び

無機質のイオン交換体は有機質の合成イオン交換体

* 日本色彩研究所監修“色名帖”, 新寿堂, 東京(1949)によった。

よりも熱および放射線に対する安定性が大きいから、放射性核種の分離にはつごうがよい。したがって、カラム性状のよい交換体が容易に製造でき、耐薬品性があり、さらに特定元素に対する選択性がすぐれており、かつ高い吸着容量のものが得られれば、その利用はさらに拡大されるであろう。一方、ミルキングによる分離とくにアイソトープ発生器として使用するとき具備すべき条件を列挙すると、簡単な操作(装置の作成、溶離剤の調整、流出液の後処理を含めて)、迅速な分離、高い純度(連続ミルキングにおいても)、高い収率、流出液の小容量、吸着体の溶出の少ないことなどであろう。

これらの点に関して Zr-W を使用する ^{113m}In 発生器について検討してみよう。Zr-W は簡単な沈殿反応によって容易に得られ、その乾燥製品は硬い半透明のガラス質またはホウロウ質で、カラム性状のよい無機イオン交換体である。また ^{113}Sn を選択的に吸着するからカラムから流出する ^{113m}In の放射化学的純度も高く、低い塩酸濃度で溶離でき、イオン交換体を構成するジルコニウムおよびタングステンの溶出も少なく、さらに比較的小さいカラムで流出液の容量も少なく、迅速に何回も高純度にミルキングできるなど、 ^{113m}In 発生器として利用しうるすぐれた機能をもっているが、 ^{113m}In の収率が最高で70%程度にしか達しない点

が若干気にかかる問題点として残るであろう。

本研究を実施するにあたり、吸着体のX線回折および熱分析をされた名古屋工業技術試験所尾崎俊郎技官に深謝いたします。

文 献

- 1) Subramanian, G. and McAfee, J.G.: *Intern. J. Appl. Rad. Isotopes*, **18**, 215 (1967)
- 2) Denni, R. and Adloff, J.P.: *J. inorg. nucl. Chem.*, **30**, 1112 (1968)
- 3) 河島達郎, 川村久人: *Radioisotopes*, **17**, 569 (1968)
- 4) 杉井篤, 小川尚武, 河村正一: 分析化学, **20**, 200 (1971)
- 5) Castronovo, F.P., Stern, H.S. and Goodwin, D.A.: *Nucleonics*, **25**, (2) 64 (1967)
- 6) Colombetti, L.G., Barrall, R.C. and Finston, R.A.: *Intern. J. Appl. Rad. Isotopes*, **20**, 717 (1969)
- 7) 丹野慶紀: *Radioisotopes*, **19**, 322 (1970)
- 8) Kraus, K.A., Carlson, T.A. and Johnson, J. S.: *Nature*, **177**, 1128 (1956)
- 9) Maeck, W.J., Kussy, M.E. and Rein, J.E.: *Anal. Chem.*, **35**, 2086 (1963)

Abstract

An ^{113m}In Generator Using Zirconium Tungstate

Tatsuro KAWASHIMA

Government Industrial Research Institute, Nagoya

Hirate-machi, Kita-ku, Nagoya

An ^{113m}In generator using zirconium tungstate was prepared. On mixing aqueous solutions of zirconium oxychloride and sodium tungstate a white precipitate was formed which on drying gave a semi-transparent granules. Zirconium tungstate was hard and glassy inorganic ionexchanger suitable for column operation. X-Ray diffraction pattern of zirconium tungstate was amorphous.

The long-lived ^{113}Sn was loaded on the column and the short-lived daughter ^{113m}In was eluted out rapidly with 0.04N HCl. In each milking sequence with 4-6ml of 0.04N HCl, the leakage of ^{113}Sn was found to be less than 10^{-6} times the original activity and the yield of ^{113m}In was about 50 percent of the ^{113m}In on the generator.

The breakthrough of zirconium and tungsten into eluates from the generator, measured by the microchemical spot tests using the ion-exchange resin, was 0-0.3 μg Zr/ml and 0-4.0 μg W/ml, respectively.

(Received August 23, 1971)