き、かつ、試料中におけるウランの分布を知り得る長所を有するので、鉱物、岩石、土壌、生体試料などのなかのウランの定量、さらに鉱物、ガラス状物質などの年代測定に利用された（金沢大、理研、京大、東教大ほか）。また天然水中の $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比を利用する年代

測定法が開発された（金沢大）。 ^{14}C による年代測定は、わが国においては、学習院大と理研で開発され、現在は学習院大とアイソトープ協会がわが国における二大測定センターとなっている。

3・2 ラジオアイソトープと標識化合物の製造†

阿 部 俊 彦

日本原子力研究所アイソトープ事業部

319-11 茨城県那珂郡東海村白方字白根2-4

3・2・1 原子炉による RI の製造

1956年に原研が設立されるに当たって、原子炉による RI の国産化が重点目標の一つとされた。RI の製造についての原研の基本方針はつぎの3項目であった。

- (1) とくに需要の多い ^{32}P , ^{35}S , ^{131}I , ^{198}Au などと、輸入の困難な ^{24}Na , ^{42}K , ^{82}Br などの製造を優先する。
- (2) 品質は輸入されている外国製品と同等、またはそれ以上のものとする。
- (3) できるだけわが国の実情に即した独自の技術を開発する。

1957年12月、原研で JRR-1 による ^{24}Na , ^{42}K , ^{56}Mn , ^{65}Cu , ^{76}As , ^{82}Br , ^{198}Au などの製造実験が開始された。1961年には RI 試験製造工場が完成し、1962年には ^{24}Na , ^{32}P , ^{42}K , ^{64}Cu , ^{82}Br , ^{198}Au など612 mCi を初めて頒布した。1966年には平屋建 2,900m² の RI 製造棟の内装工事が完成した。また原子炉の整備も進んで、1964年 JRR-2, 1966年 JRR-3, 1968年 JRR-4, 1970年 JMTR とそれぞれ RI の製造に利用できるようになった。

1967年には ^{32}P , ^{35}S , ^{131}I , ^{198}Au など需要の大きい核種の量産体制が整備された。 ^{32}P は単体硫黄を円筒燃料要素内で高速中性子によって照射し、 $^{32}\text{S}(n, p)^{32}\text{P}$

反応で製造する。融点、沸点ともに低い硫黄を安全に照射する技術の開発が重要であった。 ^{35}S は塩化カリウムを照射して $^{35}\text{Cl}(n, p)^{35}\text{S}$ 反応により無担体硫酸の形で製造する。 ^{32}P , ^{36}Cl , ^{38}Cl , ^{42}K など副生核種の除去が問題であった。 ^{131}I は無水テルル酸を照射して $^{130}\text{Te}(n, \gamma)^{131}\text{Te} \xrightarrow{\beta^-} ^{131}\text{I}$ 反応により製造する。 ^{131}I の環境への放出を防止して、安全に製造を行うことが重要な課題であった。 ^{198}Au は $^{197}\text{Au}(n, \gamma)^{198}\text{Au}$ 反応で製造するが、 ^{198}Au からの ^{199}Au の生成を抑制する照射条件の選択が必要であった。このことから二重中性子捕獲反応の研究が進められ、 ^{27}Mg , ^{65}Ni , ^{94}Nb , $^{165\text{m}}, ^{9}\text{Dy}$ などの中性子捕獲断面積の値が明らかにされた。

反跳効果を利用して比放射能の大きい RI を製造するため、 ^{32}P , ^{35}S , ^{47}Ca , ^{51}Cr , ^{64}Cu などを対象として、反跳効果の機構に関する基礎研究から出発して、製造技術の開発を進めた。フタロシアニン銅からの ^{64}Cu とクロム酸カリウムからの ^{51}Cr では通常の (n, γ) 反応の200～1,000倍の比放射能が、またリン酸一カリウムからの ^{32}P では $^{32}\text{S}(n, p)^{32}\text{P}$ 反応によるよりも、著しく高い放射性核種純度と (n, γ) 反応の10,000倍の比放射能が得られ、1966年ごろから現在まで定期的に製造が行われている。

1970年ごろから使用量の急増した $^{99\text{m}}\text{Tc}$ の原料である ^{99}Mo については、 ^{235}U の核分裂生成物から無担体の ^{99}Mo を抽出する方法について、1972年から技術開発に着手した。I, Kr, Xe などの揮発性の RI を含む大量の核分裂生成物を安全に処理するための技術開発に長期間を要し、1977年に週 20 Ci の ^{99}Mo を製造できるようになった。

† Production of Radioisotopes and Labelled Compounds, Toshihiko ABE: Radioisotope Center, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki Pref. 319-11.

しかし、 ^{90}Mo の需要がその後さらに急速に増加したため、改めて大量製造について検討して、JRR-2 の円筒燃料要素内で三酸化モリブデンを照射し、 (n, γ) 反応で $1 \text{ Ci} \cdot \text{g}^{-1}$ 程度の比放射能の製品が得られる見通しを得たので、1979年から技術開発に着手し、1981年中には週300 Ci の製造を行う予定である。

食塩電解槽中の水銀量を同位体希釈法で求めるための ^{197}Hg 金属水銀の製造を1972年から開始した。電解槽での希釈倍率に合わせた標準試料と組み合わせて供給することによって、測定を迅速に精度よく行えるよう工夫した。

^{14}C については、窒化アルミニウムを JMTR で約12サイクル照射することによって、1975年から比放射能 $40 \text{ mCi} \cdot \text{m mol}^{-1}$ 以上の $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ として製造している。1980年からは $\text{NaH}^{14}\text{CO}_3$ としても製造できるようになった。

核融合の研究開発の進展に伴って、1975年からトリチウムの製造技術の開発に着手した。 $^6\text{Li}-\text{Al}$ 合金を JRR-2 または JMTR で照射したのち、約 800°C に加熱してトリチウムを分離し、ウランに吸着させて精製する。現在、数十 Ci の規模で製造試験を進めている。 $^6\text{Li}-\text{Al}$ 以外のターゲット物質についても検討を行っている。

核燃料再処理で発生する高レベル放射性廃液には、 ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{147}Pm , ^{241}Am などの有用な RI が含まれている。これらの RI を高レベル廃液から分離する研究として、1973年に原研再処理試験廃液からイオン交換法によって ^{90}Sr , ^{137}Cs などを分離し、引き続いて動燃（事業団）再処理工場の高レベル廃液を取り扱うための技術開発を進めた。最近では放射性廃棄物処理処分の重要性から、高レベル廃液中の RI をその危険性に応じて群分離し、最終の処理処分を容易に行うことを目的として研究を続けている。1981年秋には動燃（事業団）の高レベル廃液1,000 Ci を用いた分離試験を行う計画で準備を進めている。

原研での線源 RI の製造は、やや遅れて1966年に ^{60}Co の針状小線源と非破壊検査用の10 Ci ^{192}Ir 線源の供給を開始した。1972年には日本航空機と共同で開発した航空機ジェットエンジン検査用の100 Ci ^{192}Ir 線源の製造を行うようになった。照射用の ^{60}Co 大線源については、JRR-3、ついで JMTR による製造試験を経て、1976年には JMTR での10サイクル以上の照射で $60 \text{ Ci} \cdot \text{g}^{-1}$ 程度の製品を得ることができたが、製造施設の建設に多額の投資を必要とすることなどから、大量製造は実現しなかった。

1975年からはラドンシードに代わる医療用線源として5 mCi の ^{198}Au グレインの製造を開始し、年間45週以上の供給を行っている。最近では、医学界との協力のもとに、 ^{192}Ir のヘアピン、シングルピン、シードなど各種の形状の線源の開発を進め、1980年秋から定常製造を開始した。現在もさらに新しい医療用線源の開発を進めている。

このほか、半導体検出器の γ 線エネルギーおよび計数効率の校正に用いる ^{152}Eu 線源と、東大との協力研究による液体シンチレーション計数用の ^3H および ^{14}C 標識トリフェニルメタン標準線源を開発し、実用化した。

3.2.2 加速器による RI の製造

戦前、理研に建設された26インチサイクロトロンによって、1937年から1943年まで、 ^{11}C , ^{13}N , ^{24}Na , ^{32}P などが製造され、化学や生物学の研究にトレーサとして利用された。戦後は1952年に再建された科研サイクロトロンによって、1959年まで ^{24}Na , ^{42}K , ^{64}Cu などが合計数百 mCi 製造された。また東大核研、阪大のサイクロトロンによっても各種の RI が製造された。さらに東北大のペータロンでは (γ, n) 反応および (γ, p) 反応によって多くの新しい RI が発見された。

戦後、1960年代までは、原子炉の豊富な中性子を利用して製造される多種多様、かつ大量の RI が主として利用されていたが、最近になって、加速器とくにサイクロトロンで製造される RI が、中性子欠損核種で EC または β^+ 壊変をするので、被曝線量を軽減できること、半減期が短く、また測定に便利なエネルギーの γ 線を放出する核種が多いことなどから、その医学利用が注目されてきた。1966年に設置された現在の理研サイクロトロンによって、わが国のサイクロトロンによる RI の製造と利用の発展の基礎となる多くの研究が行われ、 ^{18}F , ^{67}Ga などの試験的な製造、供給も実施された。その後、東大医科研（1973）、放医研（1974）、東北大（1977）、国立中野病院（1978）に相ついで RI の生産の可能なサイクロトロンが設置されるに至った。また輸入したサイクロトロン RI を原料とする放射性医薬品の使用量も1970年代から急速に増加した。

このような情勢を背景に、1974年に日本メジフィジックス（株）がわが国で初めてサイクロトロン RI の商業生産を開始し、 ^{18}F , ^{67}Ga , ^{81}Rb , ^{111}In , ^{123}I , ^{201}Tl などの放射性医薬品を供給することになった。それ以来、わが国のこれらサイクロトロン核種の医学利用は急激な

発展を示し、増加した需要に応ずるため、1981年には同社の第2号サイクロトロンが稼働を開始した。放医研、中野病院では、 ^{14}C 、 ^{15}N 、 ^{18}O など、分単位の半減期をもつ生体構成元素の陽電子放出同位体の製造とそれを用いた迅速標識化など、いわゆる病院内サイクロトロン利用のための研究開発が進められている。

原研ではリアックを用いた $^{133}\text{Cs}(\gamma, n)^{132}\text{Cs}$ 反応による ^{132}Cs の製造を行い、数回にわたって輸出したほか、理研サイクロトロンによる $^{238}\text{U}(^3\text{He}, 4n)$ 反応で ^{237}Pu を製造した。

3・2・3 標識化合物の製造

RI 標識化合物の合成研究は1951年ごろから東大を中心に進められ、有機化学反応機構の研究に利用された。初期の業績としてクロトン酸エチルとメチルマロン酸エチルとのマイクル異状付加反応の機構の研究

(東大)がある。

1955年には第一化学薬品(株)によって ^{14}C 、 ^{35}S 、 ^{131}I など輸入 RI を原料とした標識化合物の商業生産が開始され、1961年には117種の製品が市販されるようになった。また(株)ダイナボット RI 研究所、シンロイヒ(株)なども標識化合物の製造を行った。原研では1962年から ^{14}C で標識したメタノール、酢酸、ベンゼン、シアニ化カリウムなどの基幹物質の製造を開始した。

しかし、標識化合物は価格面で輸入品に対抗することが困難なため、カタログによる規格製品の供給は行われなくなり、輸入できない特殊な標識化合物の受注生産が主体となっている。新しく開発された医薬品を市販するためには、標識化合物を用いた実験で生体内での代謝挙動を明らかにすることが必要となっており、最近では必要な標識化合物の合成を自社で行う会社が多くなってきた。

3・3 放射能利用分析†

木 村 幹

青山学院大学理工学部

157 東京都世田谷区千歳台6-16-1

RI の分析化学領域での利用は、重量分析法に用いられる沈殿の溶解度(静岡大ほか)や溶媒抽出・イオン交換法の分配比(原研ほか)など、分離分析の基礎となる物理化学的な定数を求めるさいに、きわめて広い範囲にわたって重要な位置を占めてきた。また分析に利用できる反応の研究や、分離法そのものの直接的な検討に至っては、その利用はまさに枚挙にいとまがない。しかし、この節では狭義の放射性核種の利用分析、すなわち放射化分析と放射分析・同位体希釈分析に範囲を限ることとする。

放射化分析では、第二次世界大戦後は、Ra-Be 中性子源を用いるフェロマンガ鋼中のマンガ、有機化合物中の塩素など、特定の試料中で放射化断面積の大きい、放射化後の測定が容易な元素の定量(甲南大は

か)と、1952年再建された科研サイクロトロン利用(文化財研)、それに外国の原子炉を利用した研究で幕が開く。

1957年 JRR-1 の定常運転(中性子束密度 $3 \times 10^{14} \text{n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, 1日5時間, 1週3日)が始まると、原研を中心に中性子放射化分析は急速な展開をみる。ちょうど NaI(Tl) 検出器を用いる400チャンネルクラスの多重波高分析器の導入期であり、多くの元素の (n, γ) 反応生成核種の γ 線スペクトルが測定、集積され、放射化分析における核種、ひいては元素の同定などに利用された。この時期は、また、半導体材料中の不純物の定量などの要請もあり、非破壊、放射化後分離の両法により、多種の対象について分析が行われた。

1960年代に入ると、原子炉のほか、中性子発生装置からの14 MeV の中性子による放射化分析が登場し、迅速照射・測定系の開発とあいまって、酸素、窒素など比較的軽い元素の定量が可能となり(東芝、甲南大、名大ほか)、フッ素、アルミニウム、ケイ素、リン、臭

† Radioanalytical Chemistry. Kan KIMURA: College of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University, 6-16-1, Chitosedai, Setagaya-ku, Tokyo 157.