

## 塩素フリー無機高分子系 Mo 吸着剤の開発

日本原子力研究開発機構 大洗研究開発センター  
照射試験炉センター

木村 明博、谷本 政隆、石田 卓也、土谷 邦彦  
長谷川 良雄\*、菱沼 行男\*、鈴木 将\*

(2011 年 3 月 1 日受理)

照射試験炉センターでは、材料試験炉 (JMTR) を用いた医療用ラジオアイソトープである  $^{99m}\text{Tc}$  の原料となる  $^{99}\text{Mo}$  の (n,  $\gamma$ ) 法による製造に関する技術開発を行っている。(n,  $\gamma$ ) 法は少ない放射性廃棄物及び簡便な製造工程である反面、得られる  $^{99}\text{Mo}$  の比放射能は低く、その結果  $^{99m}\text{Tc}$  の放射能濃度も低下する欠点がある。そのため、 $^{99}\text{Mo}$  を効率良く吸着できる吸着剤として高分子ジルコニウム化合物 (Polyzirconium Compound: PZC) が開発された。しかしながら、PZC には、例えば「腐食性ガスを発生する」のような欠点があることが確認されており、これらの欠点を改善するため、新たな無機高分子系吸着剤の開発を開始し、チタンをベースとした高分子チタニウム化合物 (Polytitanium Compound: PTC) を試作した。そこで今回、試作した PTC の性能を確認するため、 $^{99}\text{Mo}$  吸着及び  $^{99m}\text{Tc}$  溶離試験を行った。その結果、吸着性能については、PZC に劣るものの、溶離率及び溶離特性については PZC を上回る性能を持つことが確認できた。

## Development of New Molybdenum Adsorbent

Akihiro KIMURA, Masataka TANIMOTO, Takuya ISHIDA, Kunihiko TSUCHIYA,  
Yoshio HASEGAWA\*, Yukio HISHINUMA\* and Masashi SUZUKI\*

Neutron Irradiation and Testing Reactor Center  
Oarai Research and Development Center  
Japan Atomic Energy Agency  
Oarai-machi, Higashiibaraki-gun, Ibaraki-ken

(Received March 1,2011)

Neutron Irradiation and Testing Reactor Center has developed for production of medical isotope of  $^{99}\text{Mo}$ , the parent nuclide of  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  by the  $(n, \gamma)$  method use JMTR. The  $(n, \gamma)$  method has an advantage of easy manufacturing process and low radioactive wastes generation. However, the low radioactivity concentration of  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  is remaining as an issue.

Therefore, PZC was developed as adsorbent of molybdenum. However, PZC has some faults. So, new adsorbent based on titanium (PTC), was developed for getting rid of faults. This time,  $^{99}\text{Mo}$  adsorption and  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  elution tests with PZC and PTC were carried out. As a result, the  $^{99}\text{Mo}$  adsorption performance of the PTC was lower than PZC, on the other hand,  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  elution performance of the PTC was higher than PZC.

Keywords: Adsorbent, Elution,  $^{99}\text{Mo}$ ,  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ , JMTR, PZC, PTC

---

\* : ART KAGAKU Co., Ltd.

目 次

1. 序 論	1
2. PTC の開発	1
2.1 背景	1
2.2 $^{99}\text{Mo}$ 吸着及び $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 溶離の原理	2
2.3 PTC の試作	2
3. 試験方法	3
3.1 PTC を用いた $^{99}\text{Mo}$ 吸着/ $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 溶離試験	3
3.2 PZC を用いた $^{99}\text{Mo}$ 吸着/ $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 溶離試験	4
4. 結果及び考察	5
5. 結 論	6
謝 辞	6
参考文献	7

Contents

1. Introduction	1
2. Development of PTC	1
2.1 Background	1
2.2 Principle of $^{99}\text{Mo}$ adsorption and $^{99\text{m}}\text{Tc}$ elution	2
2.3 Trial manufacture of PTC	2
3. Experiment method	3
3.1 PTC experiment	3
3.2 PZC experiment	4
4. Results and discussion	5
5. Conclusion	6
Acknowledgment	6
References	7

## 1. 序 論

テクネチウム-99m ( $^{99m}\text{Tc}$ : 半減期 6.01 時間) は放射性診断薬として用いられるラジオアイソトープ (RI) の一つである。 $^{99m}\text{Tc}$  の唯一の原料として親核種であるモリブデン-99 ( $^{99}\text{Mo}$ : 半減期 65.9 時間) がある。日本では  $^{99}\text{Mo}$  をすべて輸入に依存しているため、国内生産による安定的な供給が望まれている<sup>1, 2)</sup>。独立行政法人日本原子力研究開発機構 (JAEA) 大洗研究開発センター 照射試験炉センターでは、材料試験炉 (JMTR) の再稼働後の産業利用拡大の一環として、 $^{99}\text{Mo}$  の製造に関する技術開発を行っている<sup>3, 4)</sup>。原子炉を用いた  $^{99}\text{Mo}$  の製造方法として、ウラン-235 ( $^{235}\text{U}$ : 半減期  $7.04 \times 10^8$  年) の核分裂を利用した (n, f) 法及び  $^{98}\text{Mo}$  の中性子捕獲反応を利用した (n,  $\gamma$ ) 法がある。照射試験炉センターでは、少ない放射性廃棄物及び簡便な製造工程の観点から (n,  $\gamma$ ) 法による製造を提案している。しかし、(n,  $\gamma$ ) 法では、得られる  $^{99}\text{Mo}$  の比放射能が低く、その結果  $^{99m}\text{Tc}$  の放射能濃度も低下する欠点がある。そのため、 $^{99}\text{Mo}$  を効率良く吸着できる吸着剤が必要となる。そこで、高分子ジルコニウム化合物 (Polyzirconium Compound: PZC)<sup>5)</sup> と呼ばれる吸着剤が開発され、性能確認試験が行われてきた<sup>6, 7, 8, 9)</sup>。その結果、PZC は塩素を含有しているため腐食性ガスを発生すること、Mo 吸着反応時粉化しやすいこと及び pH の急激な変化によって Mo がゲル化すること等の欠点を確認された。さらに、使用済 PZC を再生し、再利用することが困難である。そこで、これらの欠点を改善するため、新たな無機高分子系吸着剤の開発を開始し、PZC とは異なる、チタン (Ti) をベースとした塩素を含有していない吸着剤 (Polytitanium Compound: PTC)<sup>9)</sup> を試作した。そこで今回、試作した PTC の性能を確認するため、 $^{99}\text{Mo}$  吸着及び  $^{99m}\text{Tc}$  溶離試験を行った。

## 2. PTC の開発

PZC に代わる  $^{99}\text{Mo}$ - $^{99m}\text{Tc}$  ジェネレータ用の Mo 吸着剤として、Ti を主成分とし塩素を含有していない無機高分子体である PTC の開発を行った。

### 2.1 背景

PZC は、 $^{99}\text{Mo}$ - $^{99m}\text{Tc}$  ジェネレータ用 Mo 吸着材として開発された高分子化合物である。PZC の化学構造を Fig. 1 に示す。従来の  $^{99}\text{Mo}$ - $^{99m}\text{Tc}$  ジェネレータ用 Mo 吸着剤ではアルミナが使用されている。アルミナ 1g 当たりの Mo 吸着量は 2mg 程度<sup>11)</sup> と非常に少ない量となっている。一方、PZC では 1g 当たりの Mo 吸着量は 200~250 mg となっており、アルミナの 100 倍以上の Mo 吸着性能を有しており、(n,  $\gamma$ ) 法で製造した  $^{99}\text{Mo}$  のジェネレータに利用できる点が最大の特徴である。しかしながら、この PZC は塩素を含有しているため腐食性ガスを発生する、粉化しやすい及び pH の急激な変化によって Mo がゲル化する欠点を確認された。さらに、Zr-Cl として構造中に含有される Cl が Mo 吸着サイトであることから、Mo を吸着した PZC を再び Zr-Cl 結合に再生することが困難である。この結果、PZC の再利用ができないことから、(n,  $\gamma$ ) 法を用いた  $^{99}\text{Mo}$  の製造において、放射性物質を含んだ PZC 廃棄物が増大する可能性があること及び PZC に残存吸着した Mo 資源の再利用が困難であること等が懸念されている。

そこで、塩素を含まず、再生可能な吸着剤の開発を行うこととした。まずは、再生利用可能な Mo 吸着剤の検討の一環として、PZC に代わる塩素を含有しない Mo 吸着能を有する PTC を試作した。

Ti 系を選択した理由は、Zr 及び Ti 等の金属を用いた吸着剤製造に関する予備検討から、Mo 吸着剤として Ti が優れていることが判明したためである。

## 2.2 $^{99}\text{Mo}$ 吸着及び $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 溶離の原理

PTC は、Ti を主成分とする無機高分子体である。推定される PTC の化学構造を Fig. 2 に示す。Ti 原子上の置換基 (OR) は、有機配位子、アルコキシ基又は水酸基であり、その割合は合成過程で制御される。

Mo の吸着方法は、単純で、pH4 程度の Mo 溶液に PTC を直接添加し 90°C 程度で保温することで吸着反応が起こる。塩素を含有していないため、反応時に腐食性のガスを発生することも無い。 $^{99}\text{Mo}$  吸着及び  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  溶離の推定機構を Fig. 3 に示す。PTC の  $^{99}\text{Mo}$  吸着メカニズムは、PZC の場合と同様に水に難溶又は不溶の金属のモリブデン酸塩を生成する反応と同じであると推定される。PTC の場合には、まず、分子中に含まれるアルコキシ基や有機配位子が加水分解され、Ti 原子上には水酸基が生成する。この水酸基は化学的に不安定であると推定され、その近傍に  $^{99}\text{MoO}_4^{2-}$  イオンが存在すると直ちに化学反応により、Ti-O-Mo 結合を生成すると推定される。吸着した  $^{99}\text{Mo}$  は、Fig. 3 に示すように  $\beta$  崩壊して  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  となる。 $^{99\text{m}}\text{Tc}$  溶離反応は、化学的に結合した  $^{99}\text{Mo}$  が  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  に転換すると、 $^{99\text{m}}\text{Tc}$  は一価の過テクネチウム酸イオン ( $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ ) になり易い構造となるため、結合が弱くなり、生理食塩水で容易に溶離されると推定される。このとき、結合の周囲にイオン半径の小さい  $\text{Cl}^-$  イオンが存在すると、まず、 $\text{Cl}^-$  イオンとの交換反応が起こり、その後直ちに Ti-OH 結合へと変換されると推定される。PZC の場合には、溶離液を 0.9%NaCl 溶液から 0.3%NaCl 溶液又は純水に代えると溶離率が悪くなる傾向があることから、PTC に関しても、このような溶離のメカニズムが推論される。

## 2.3 PTC の試作

PTC は、Ti のアルコキシド (アルコールのヒドロキシ基の水素をチタンで置換した化合物) を出発原料としてこれを部分加水分解又は全加水分解することで合成される。以下に詳細な合成方法を示す。

PTC の合成方法の概念を Fig. 4 に示す。Ti のアルコキシドとしてチタンテトライソプロポキシドを用いた場合、Ti 原子上のイソプロポキシ基は、アルコール又は有機配位子のいずれかと反応し加水分解速度の異なる置換基が導入される (Fig. 4 では、有機配位子として 3-オキソブタン酸エチルを導入した場合を示してある)。次に、所定量の水を加え部分的に加水分解縮合させ (この段階の Mo 吸着剤を Mo 吸着剤前駆体とする)、減圧下で加熱しながら未反応又は脱離したアルコール、有機配位子及び水を除去する。この結果、水に不溶な固体となり、PTC が合成される。

PZC では Zr-Cl 結合部分が吸着サイトと考えられているが、PTC では、Ti-有機基が吸着サイトと推定される。Mo 吸着量は用いる有機物の性質に依存し、また、Ti-有機基の量に比例して質量当りの吸着部位が増加すると予想される。そこで、分子構造の異なる 5 種類の有機基を分子内に有する吸着剤を合成した。

合成条件を Table 1 に示す。まず、原料のチタンテトライソプロポキシドの加水分解を制御するために、イソプロポキシ基の少なくとも一つを 3-オキソブタン酸エチルの配位又は 1-ヘキソキシ基、1-ブトキシ基及びエトキシ基で置換した。次に、残ったイソプロポキシ基又はエトキシ基など易加水分解性有機基を優先的に加水分解縮合させて無機高分子を合成した。この際、急激な加水分解を防ぐ為に、水は 2-プロパノールで 10 倍以上に希釈して加えた。更に、0.1mol の塩酸を加えることで、加水分解速度を遅くした。最後に、縮合を促進させながら溶媒及び生成したアルコール等並びに未反応の水等をエバポレーターにより減圧下で 30°C~90°C の間で加熱しながら除去した。その後、篩い分けして Mo 吸着剤とした。

合成した PTC を用いて予備試験を行った。PTC 0.5g に Mo 溶液 (pH4, Mo 溶液濃度 15mg/cm<sup>3</sup>) を 10cm<sup>3</sup> 加え 90°C で 3 時間保温し、Mo を PTC に吸着させた。予備試験結果を Table 2 に示す。合成した PTC のうちブタノール系及びヘキサノール系で Mo 吸着量が 200mg/g-吸着剤の性能を有していた。この結果から、ブタノール系 PTC を用いてホット試験を行うこととした。

### 3. 試験方法

試作した PTC の性能を調査するため、PZC との比較試験を行った。吸着剤に対する <sup>99</sup>Mo (Mo) の吸着量、<sup>99m</sup>Tc の溶離率及び <sup>99m</sup>Tc 溶出液中の放射性不純物量を測定し比較した。試験手順を Fig. 5 に示す。まず、JRR-3M (原子力科学研究所内) の気送照射設備で三酸化モリブデン (MoO<sub>3</sub>) 粉末 1.5g を 10 分間中性子照射した。113 時間程度冷却した照射済み MoO<sub>3</sub> 粉末を 6mol/L の水酸化ナトリウム 3.47 cm<sup>3</sup> で溶解した。そこへ純水を加え 50cm<sup>3</sup> に定容し <sup>99</sup>Mo (Mo) 溶液を調製した。溶液の Mo 濃度は 19.4mg/g 及び放射能濃度は 1.05×10<sup>5</sup> Bq/g であった。放射能濃度は Ge 半導体検出器 (CAMBERA 製 GX1519-7500SL 及び GX1518-7500SL) を用いてガンマ線エネルギースペクトルを測定し算出した。放射能測定試料は、次の通り作製した。ろ紙を 20mm×20mm に切断し 4 つに折った後、ポリエチレン袋に入れた。袋に入れたろ紙の寸法は 10mm×10mm 程度となった。そのろ紙中に試料溶液を 50mm<sup>3</sup> 滴下後、ポリエチレン袋の開封口をシーラで封入した。今後、放射能測定試料の作製は、この方法で行う。

この調製した <sup>99</sup>Mo (Mo) 溶液を用いて以下に示す試験を行った。

#### 3.1 PTC を用いた <sup>99</sup>Mo 吸着/<sup>99m</sup>Tc 溶離試験

PTC を用いた <sup>99</sup>Mo (Mo) 吸着・<sup>99m</sup>Tc 溶離試験の試験マトリクスを Table 3 に示す。まず、<sup>99</sup>Mo (Mo) 吸着試験として PTC へ <sup>99</sup>Mo (Mo) を吸着させた。調製した <sup>99</sup>Mo (Mo) 溶液 15cm<sup>3</sup> 及び 13% 塩酸 1cm<sup>3</sup> をガラス製三角フラスコへ分取し、その中へ PTC 1g を添加し攪拌した。その後、ホットプレート (IKA 製 C-MAG-HP4) 上にシリコンオイルが入ったビーカーを載せ、その中に三角フラスコを入れ、シリコンオイルの温度が 90°C になるように設定温度を 185°C とし、3 時間保温した。その際、<sup>99</sup>Mo (Mo) 溶液と PTC がなじむように時折攪拌した。3 時間後、シリコンオイルから三角フラスコを取出し、30 分間放冷した。室温まで放冷後、PTC 表面から未吸着の <sup>99</sup>Mo (Mo) を洗浄するために、デカンテーションを行い、上澄み液を除去した。さらに、純水を 10cm<sup>3</sup> 程度加え、上澄み液をデカンテーションにより除去した。この操作を 4 回繰返し行った。上澄み液及び洗浄液

を含めた全溶液の液量及び放射能濃度を測定した。これらの測定は、PTC に吸着した  $^{99}\text{Mo}$  (Mo) 吸着量を算出するために必要となる。

洗浄後、 $^{99}\text{Mo}$  (Mo) を吸着させた PTC は、純水を使用して、ポリプロピレン製カラムに充填した (以降、PTC 充填カラムと呼ぶ)。 $^{99\text{m}}\text{Tc}$  の溶離試験の前準備として、カラムに溶離液と同じ 0.9% 生理食塩水  $10\text{cm}^3$  を通液した。これは、カラム充填までに生成した  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  及び未吸着の  $^{99}\text{Mo}$  (Mo) を除去しコンディションを整えるための操作である。カラム充填液及びコンディショニング液を含めた全溶液の液量及び放射能濃度を測定した。これらの測定は PTC に吸着した  $^{99}\text{Mo}$  (Mo) 吸着量を算出するために必要となる。カラム作製から 23 時間以上経過した後、 $^{99\text{m}}\text{Tc}$  溶離試験を行った。

PTC 充填カラムの溶離操作方法を Fig. 6 に示す。溶離操作は、PTC 充填カラムに対して、溶離液を  $1.5\text{cm}^3 \times 10$  回通液・サンプリングし、生成した  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  を溶離した。この溶離操作を 2 回、23 時間毎に行った。サンプリングした  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  溶出液の液量及び放射能濃度を測定した。

### 3.2 PZC を用いた $^{99}\text{Mo}$ 吸着/ $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 溶離試験

PZC を用いた  $^{99}\text{Mo}$  (Mo) 吸着・ $^{99\text{m}}\text{Tc}$  溶離試験の試験マトリクスを Table 4 に示す。まず、 $^{99}\text{Mo}$  (Mo) 吸着試験として PZC へ  $^{99}\text{Mo}$  (Mo) を吸着させた。調製した  $^{99}\text{Mo}$  (Mo) 溶液  $15\text{cm}^3$  及び希塩酸  $1\text{cm}^3$  をガラス製三角フラスコへ分取し、その中へ PZC  $1\text{g}$  を添加し攪拌した。その後、PTC 試験同様ホットプレート上で 3 時間、 $90^\circ\text{C}$  (設定温度： $185^\circ\text{C}$ ) で保温した。その際、 $^{99}\text{Mo}$  (Mo) 溶液と PZC がなじむように時折攪拌した。3 時間後、シリコンオイルから三角フラスコを取出し、室温まで放冷した。室温まで放冷後、PZC 表面から未吸着の  $^{99}\text{Mo}$  (Mo) を洗浄するために、デカンテーションを行い、上澄み液を除去した。さらに、純水を  $10\text{cm}^3$  程度加え、上澄み液をデカンテーションにより除去した。この操作を 4 回繰返し行った。上澄み液及び洗浄液を含めた全溶液の液量及び放射能濃度を測定した。これらの測定は PZC に吸着した  $^{99}\text{Mo}$  (Mo) 吸着量を算出するために必要となる。

洗浄後、 $^{99}\text{Mo}$  (Mo) を吸着させた PZC は、純水を使用して、ポリプロピレン製カラムに充填した (以降、PZC 充填カラムと呼ぶ)。 $^{99\text{m}}\text{Tc}$  の溶離試験の前準備として、カラムに溶離液と同じ 0.9% 生理食塩水  $10\text{cm}^3$  を通液した。これは、カラム充填までに生成した  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  及び未吸着の  $^{99}\text{Mo}$  (Mo) を除去しコンディションを整えるための操作となる。カラム充填液及びコンディショニング液を含めた全溶液の液量及び放射能濃度を測定した。これらの測定は PZC に吸着した  $^{99}\text{Mo}$  (Mo) 吸着量を算出するために必要である。カラム作製から 23 時間以上経過した後、 $^{99\text{m}}\text{Tc}$  溶離試験を行った。

溶離操作は、PTC 充填カラムに対して、溶離液を  $1.5\text{cm}^3 \times 10$  回通液・サンプリングし、生成した  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  を溶離した。この溶離操作を 2 回、23 時間毎に行った。サンプリングした  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  溶出液の液量及び放射能濃度を測定した。

#### 4. 結果及び考察

PTC を用いた  $^{99}\text{Mo}$  (Mo) 吸着試験結果を Table 5 に示す。 $^{99}\text{Mo}$  (Mo) 溶液中の  $^{99}\text{Mo}$  (Mo) 量が 304.0mg で放射能は 1.64MBq であり、洗浄液及び充填液の放射能が 550kBq 及び 43.1kBq であったことから、 $^{99}\text{Mo}$  (Mo) 吸着は 193.0mg/g-PTC であった。事前に行ったコールド試験では、Mo 吸着量が 218.7mg/g-PTC であったので、本試験での吸着操作に問題は無かったと判断する。

PTC を用いた  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  溶離試験結果を Table 6 に、PTC を用いた  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  溶離曲線を Fig. 7 に示す。本試験において溶離率が 82 及び 107% と高い値を示した。100% を超えたのは Ge 半導体検出器のキャリブレーションによる測定誤差によるものと考えられる。溶離特性としては、溶離曲線から分かるように第二フラクションで生成したほとんどの  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  が溶離した。これは、PTC の粒径が PZC に比べ小さく、溶離液との接触面積が大きいため、溶離しやすいことによるものと推測される。第一フラクションのガンマ線スペクトルを Fig. 8 に示す。この結果、PTC の溶離性能は良好であったが、第一フラクションには放射性不純物である  $^{99}\text{Mo}$  の混入が見られた。混入量は  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  の放射能に対し 0.6~1.4% となった。放射性医薬品基準<sup>12)</sup>では 0.015% 未満となっている。この結果から、PTC をジェネレータとしての使用を考えた場合、アルミナカラムを装着し Mo の混入を防止する必要がある。

PZC を用いた  $^{99}\text{Mo}$  (Mo) 吸着試験結果を Table 7 に示す。 $^{99}\text{Mo}$  (Mo) 溶液の  $^{99}\text{Mo}$  (Mo) 量が 306.7mg で放射能が 1.65MBq であり、洗浄液及び充填液の放射能が 190kBq 及び 48.5kBq であったことから、 $^{99}\text{Mo}$  (Mo) 吸着が 260.8mg/g-PZC であった。事前に行ったコールド試験では、Mo 吸着量が 221.0mg/g-PZC であったので、本試験における Mo 吸着量は非常に高いものとなった。再確認のため、ホット試験後にもコールド試験を行った。その結果、Mo 吸着量が 213.7 mg/g-PZC となり、コールド試験での Mo 吸着量は 215mg/g-PZC 前後となった。ホット試験における  $^{99}\text{Mo}$  (Mo) 吸着量増加の原因として以下のことが考えられる。PZC は Mo 吸着反応時において、一部微粉化する。PZC の洗浄工程においてこの微粉末は上澄み液と共に除去される。PZC への  $^{99}\text{Mo}$  (Mo) 吸着量を評価するために、この洗浄液の放射能を測定するが、測定試料をサンプリングする際、この微粉末が溶液中に均一に混合していなかったと考えられる。微粉末には  $^{99}\text{Mo}$  (Mo) が吸着しているため、サンプリングした試料中の微粉末の増減により放射能に誤差が生じる。今回の試料では、微粉末の混入量が少なく、測定した洗浄液中に含まれる  $^{99}\text{Mo}$  放射能が小さくなり、その結果、PZC カラム中の  $^{99}\text{Mo}$  放射能が大きくなった。これは、洗浄液の攪拌が十分でなかったことが原因だと考えられる。

PZC を用いた  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  溶離試験結果を Table 8 に PZC を用いた  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  溶離曲線を Fig. 9 に示す。本試験において溶離率が 53 及び 56% と低い値を示した。この理由は上記の原因により、PZC カラム中の見かけの  $^{99}\text{Mo}$  (Mo) 吸着量が増加し、 $^{99}\text{Mo}$  放射能が大きくなった。そのため、 $^{99}\text{Mo}$  から生成される見かけの  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  量が増加するため、溶離率が低下したと考えられる。溶離特性としては、溶離曲線がシャープではなくテーリングが続いている。第一フラクションのガンマ線スペクトルを Fig. 10 に示す。得られた  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  溶出液中には放射性不純物が検出されなかった。PZC と Mo の吸着が強固であるためと考えられる。



## 5. 結論

PTC 試験と PZC 試験結果の比較を Table 9 に示す。Mo の吸着量に関しては PZC の方が 50mg 以上高い値となった。サンプリング誤差があったと仮定しても、PZC は通常 200mg/g-PZC 以上の吸着量を示すため、PTC は PZC よりも低い Mo 吸着能であるといえる。また試作段階であり、今後の研究及び開発により PZC の吸着能と同等以上のものが製造出来ると考えられる。<sup>99m</sup>Tc の溶離率に関しては PTC が高い値となった。PTC の溶離曲線は PZC に比べシャープであり、少ない溶離液量で<sup>99m</sup>Tc を溶離でき、放射能濃度の高い<sup>99m</sup>Tc 溶液を得ることが可能である。

以上のことから、現時点では Mo 吸着性能については、PTC は PZC よりも劣っている。しかし、PTC の Mo 吸着性能が製造技術の改良によって PZC と同程度になれば、優れた Mo 吸着性能を發揮し、良好な Mo 吸着剤となる可能性があることを見出すことができた。さらに、再利用可能な Mo 吸着剤を開発するための基礎データを取得することができた。

## 謝 辞

本共同実験の実施にあたり、大洗研究開発センター 河村 弘 副所長、原子炉施設管理部 新見素二部長及び照射試験炉センター 石原正博 副センター長に有意義なご指導及びご助言を頂きました。また、本報告書をまとめる上で照射試験炉センター 計画調整課 出雲寛互課長代理のご助言を頂きました。さらに、JRR-3M を用いた照射試験においては、原子力科学研究所 研究炉加速器管理部 研究炉利用課諸氏には多大なご協力を頂きましたことを深く感謝いたします。

## 参考文献

- 1) 提言「我が国における放射性同位元素の安定供給体制について」日本学術会議 基礎医学委員会・総合工学委員会合同 放射線・放射能の利用に伴う課題検討分科会 (2008).
- 2) 会議報告 第2回シンポジウム「RI 国内製造に向けての開発研究」日本原子力学会誌 アトモス Vol.52、No.12、P.61
- 3) N. Hori, H. Izumo, M. Kanno, et al., “RI-Production Plan Using JMTR,” JAEA-Conf 2008-010/KAERI-GP-279-2008, (2008). PP.127-131
- 4) 照射試験炉センター、「照射試験炉センターの活動報告 (2007 年度)」JAEA-Review 2008-081. (2009)
- 5) 長谷川 良雄、西野 瑞香、石川 幸治；他、「 $^{99}\text{Mo}$ - $^{99\text{m}}\text{Tc}$  ジェネレータ用 Mo 吸着剤およびその製造方法」、特許第 2857394 号
- 6) M. Tanase, et al., “A  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  Generator using a New Inorganic Polymer Adsorbent for  $(n, \gamma)$   $^{99}\text{Mo}$ ,” Appl. Radiat. Isot., 48 (1997) PP.607-611.
- 7) 木村 明博、出雲寛互、土谷 邦彦；他、「 $(n, \gamma)$ 法用モリブデン吸着材の  $^{99}\text{Mo}$  吸着及び  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  溶離特性」JAEA-Technology 2009-075. (2010)
- 8) 木村 明博、出雲寛互、土谷 邦彦；他、「 $(n, \gamma)$ 法用モリブデン吸着材の  $^{99}\text{Mo}$  吸着及び  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  溶離特性の再確認試験」JAEA-Testing 2010-002. (2010)
- 9) FNCA : FNCA 2006 研究炉利用ワークショップ、(オンライン)  
<[http://www.fnca.mext.go.jp/rru/ws\\_2006.html](http://www.fnca.mext.go.jp/rru/ws_2006.html)>
- 10) 長谷川 良雄、木村 明博、谷本 政隆；他、「無機高分子系モリブデン吸着剤及びその製造方法」、特願 2010-263801
- 11) A. Arino, H. H. Kramer, “Fission product  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  generator,” Int. J. Appl. Radiat. Isot., 26, 301 (1975)
- 12) 社団法人 日本アイソトープ協会 “放射性医薬品基準ハンドブック” PP.49-50 (1997)

Table 1 PTCの合成条件

Mo Adsorbent	Organic substituent	Organic group/Ti (Mole-Mole Ratios)	Synthesis temperature (°C)
PTCβ : Pr	Isopropoxide	-	45
PTCβ : Et	Ethoxy group	1.8	45
PTCβ : Bu5	Buthoxy group	1.8	90
PTCβ : Hex	Hexoxy group	1.0	53
PTCβ : L1	Ligand of 3-Oxo-butyric acid ethyl	0.4	90
PTCβ : L+Bu	Ligand of 3-Oxo-butyric acid ethyl + Buthoxy group	0.8+1.0	90

Table 2 予備 Mo 吸着試験結果

Mo Adsorbent	Adsorption weight (mg/g-Adsorbent)
PTCβ : Pr	178.2
PTCβ : Et	181.4
PTCβ : Bu5	218.7
PTCβ : Hex	220.1
PTCβ : L1	135.2
PTCβ : L+Bu	187.3

Table 3 PTC を用いた  $^{99}\text{Mo}$  (Mo) 吸着・ $^{99\text{m}}\text{Tc}$  溶離試験の試験マトリクス

Adsorption Experiment	Volume of $^{99}\text{Mo}$ (Mo) solution	15 cm <sup>3</sup>
	Adsorbent	PTC
	Weight of adsorbent	1 g
	$^{99}\text{Mo}$ activity concentration in $^{99}\text{Mo}$ (Mo) solution	1.5 MBq
	Mo concentration in $^{99}\text{Mo}$ (Mo) solution	20 mg/cm <sup>3</sup>
Elution Experiment	Eluate	Saline
	Fraction of eluate	1.5 cm <sup>3</sup> ×10
	Milking frequency	2 times

Table 4 PZC を用いた  $^{99}\text{Mo}$  (Mo) 吸着・ $^{99\text{m}}\text{Tc}$  溶離試験の試験マトリクス

Adsorption Experiment	Volume of $^{99}\text{Mo}$ (Mo) solution	15 cm <sup>3</sup>
	Adsorbent	PZC
	Weight of adsorbent	1 g
	$^{99}\text{Mo}$ activity concentration in $^{99}\text{Mo}$ (Mo) solution	1.5 MBq
	Mo concentration in $^{99}\text{Mo}$ (Mo) solution	20 mg/cm <sup>3</sup>
Elution Experiment	Eluate	Saline
	Fraction of eluate	1.5 cm <sup>3</sup> ×10
	Milking frequency	2 times

Table 5  $^{99}\text{Mo}$  (Mo) 吸着試験結果 (PTC 試験)

$^{99}\text{Mo}$ (Mo) solution	Radioactivity	$1.6 \times 10^6$ Bq
	Mo weight	304.0 mg
Washing solution	Radioactivity	$5.5 \times 10^5$ Bq
	Mo weight	101.6 mg
Packing solution	Radioactivity	$4.31 \times 10^4$ Bq
	Mo weight	8.0 mg
Column	Radioactivity	$1.0 \times 10^6$ Bq
	Mo weight	194.4 mg
	PTC weight	1007.4 mg

Table 6  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  溶離試験結果 (PTC 試験)

	$^{99\text{m}}\text{Tc}$		$^{99}\text{Mo}$ ※	
	Radioactivity (Bq)	Yield (%)	Radioactivity (Bq)	Bq/Bq- $^{99\text{m}}\text{Tc}$ (%)
1 <sup>st</sup> Milking	$7.4 \times 10^5$	107.7	$9.4 \times 10^3$	1.43
2 <sup>nd</sup> Milking	$4.4 \times 10^5$	82.0	$2.43 \times 10^3$	0.64

※ 第一フラクション中の  $^{99}\text{Mo}$   
第二フラクション以降は N. D

Table 7  $^{99}\text{Mo}$  (Mo) 吸着試験結果 (PZC 試験)

$^{99}\text{Mo}$ (Mo) solution	Radioactivity	$1.7 \times 10^6$ Bq
	Mo weight	306.8 mg
Washing solution	Radioactivity	$1.9 \times 10^5$ Bq
	Mo weight	35.6 mg
Packing solution	Radioactivity	$4.9 \times 10^4$ Bq
	Mo weight	9.0 mg
Column	Radioactivity	$1.4 \times 10^6$ Bq
	Mo weight	262.1 mg
	PZC weight	1005.1 mg

Table 8  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  溶離試験結果 (PZC 試験)

	$^{99\text{m}}\text{Tc}$		$^{99}\text{Mo}$	
	Radioactivity (Bq)	Yield (%)	Radioactivity (Bq)	Bq /Bq- $^{99\text{m}}\text{Tc}$ (%)
1 <sup>st</sup> Milking	$5.0 \times 10^5$ Bq	53.4	N.D	-
2 <sup>nd</sup> Milking	$4.2 \times 10^5$ Bq	56.6	N.D	-

Table 9 PTC 試験と PZC 試験結果の比較

	PTC	PZC
Adsorbed Mo (mg/g-Adsorbent)	193.0	260.8
<sup>99m</sup> Tc yield (%)	82.0 - 107.7	53.4 - 56.4
<sup>99</sup> Mo in <sup>99m</sup> Tc solution (%)	0.64 - 1.43 ※	-

※ 第一フラクション中の <sup>99</sup>Mo  
第二フラクション以降は N. D

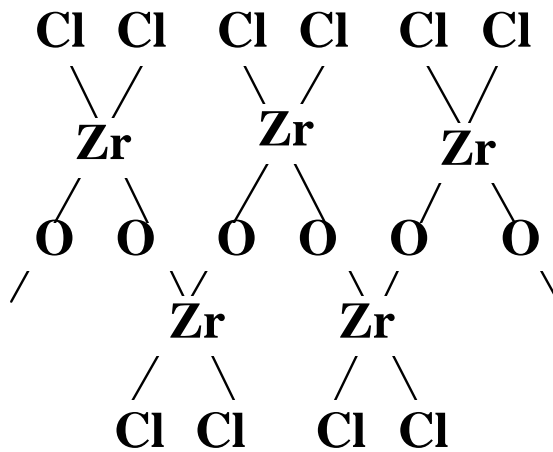


Fig.1 PZCの化学構造

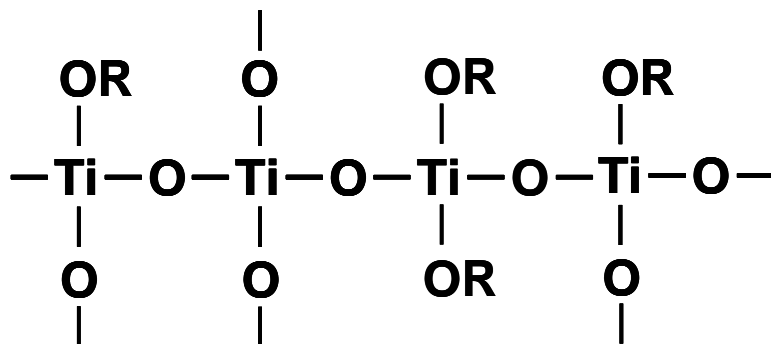


Fig.2 PTCの化学構造 (ORは有機配位子、アルコキシ基又はOH基)



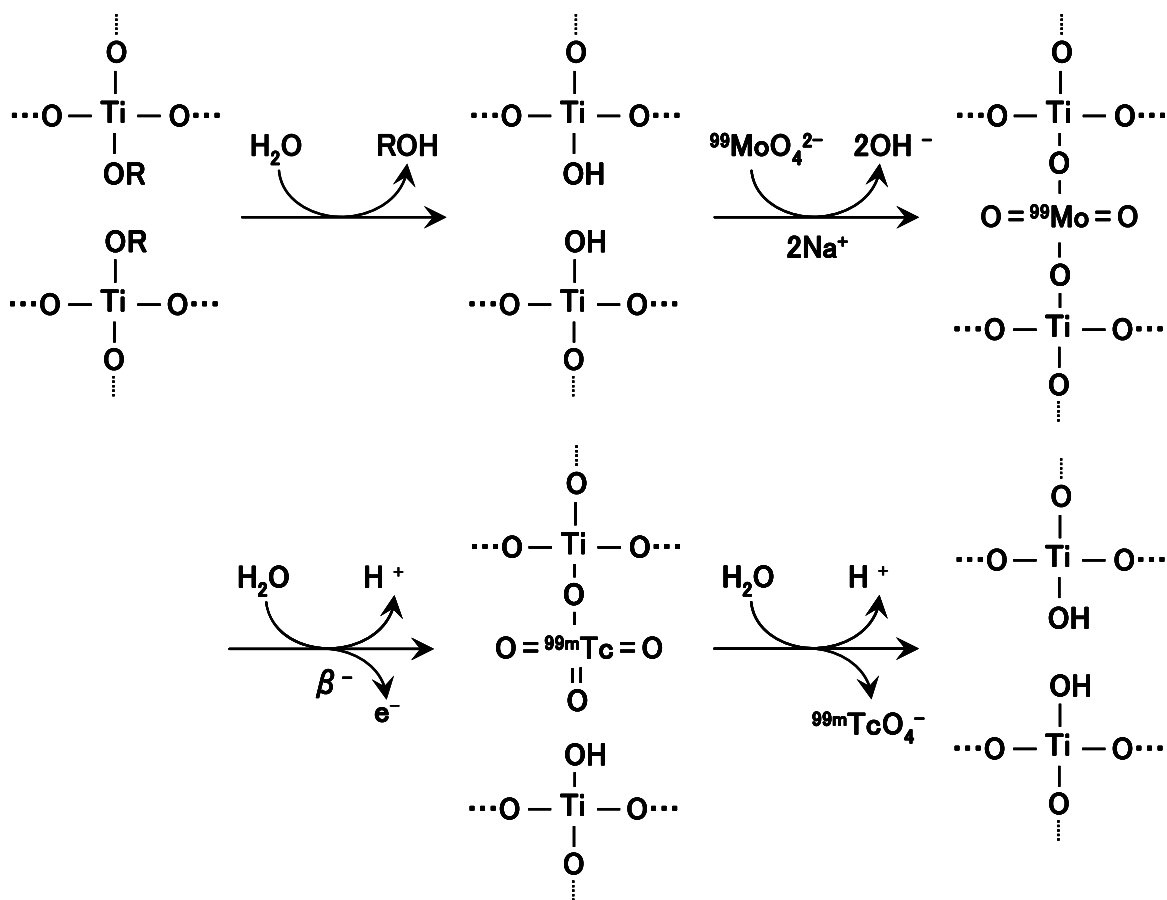


Fig. 3 PTCによる<sup>99</sup>Mo吸着及び<sup>99m</sup>Tc溶離の推定機構

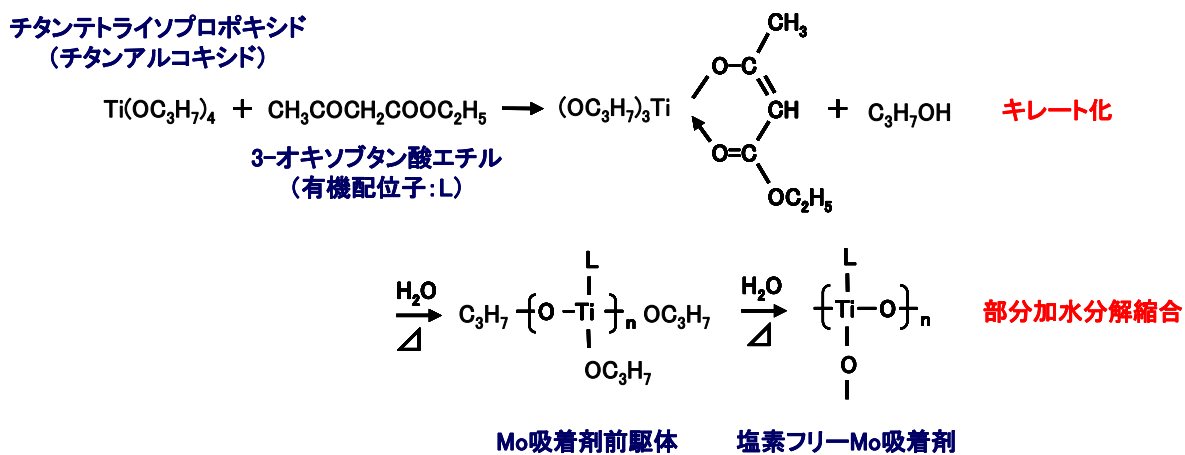


Fig. 4 PTCの合成方法の概念

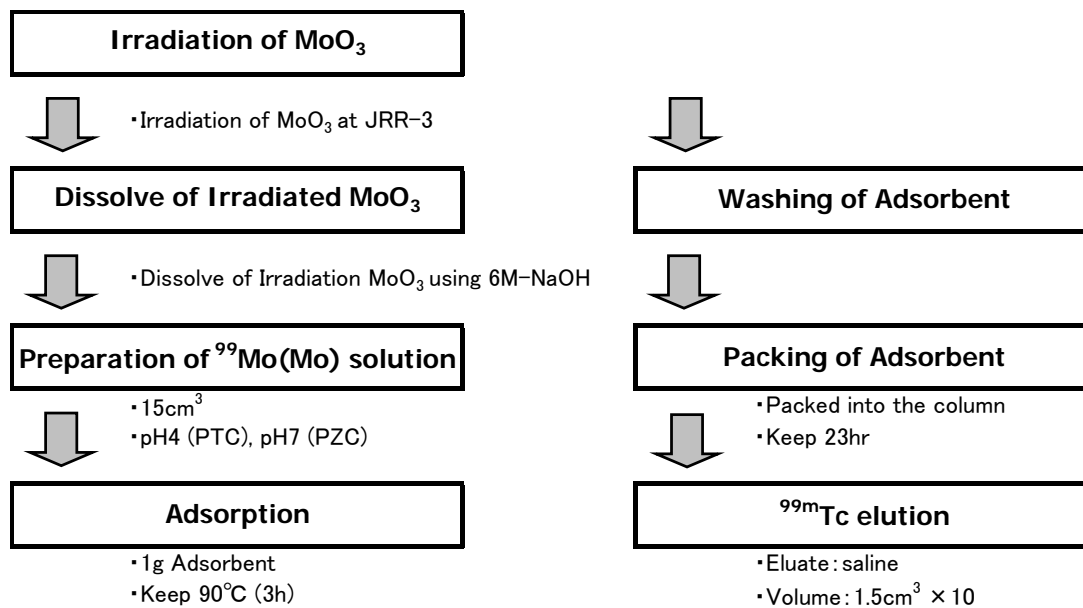


Fig. 5 試験フロー

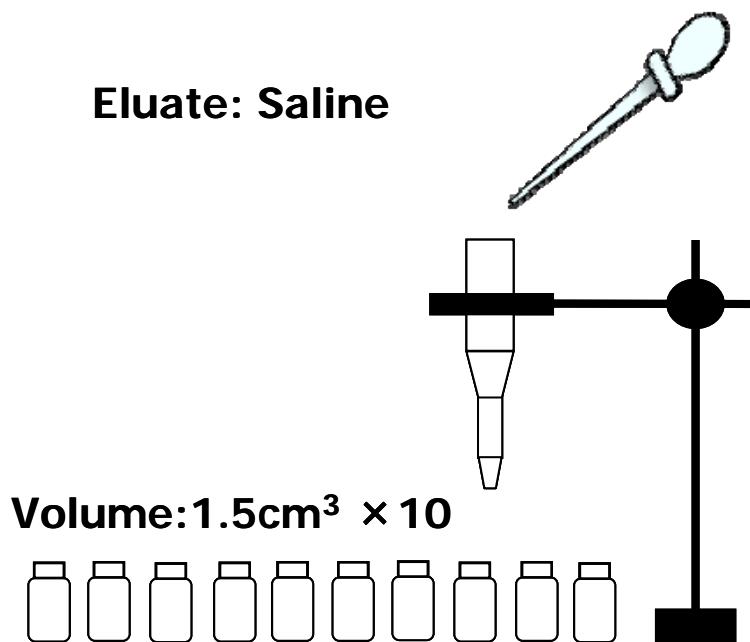


Fig. 6 溶離操作方法

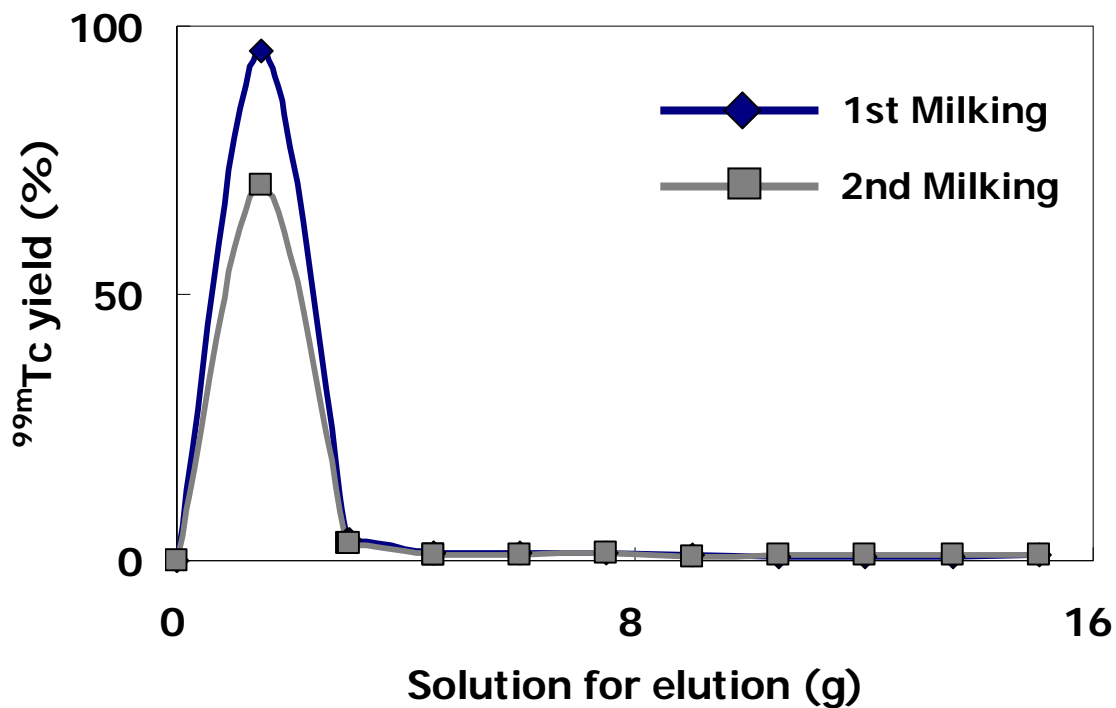


Fig. 7 溶離曲線 (PTC 試験)

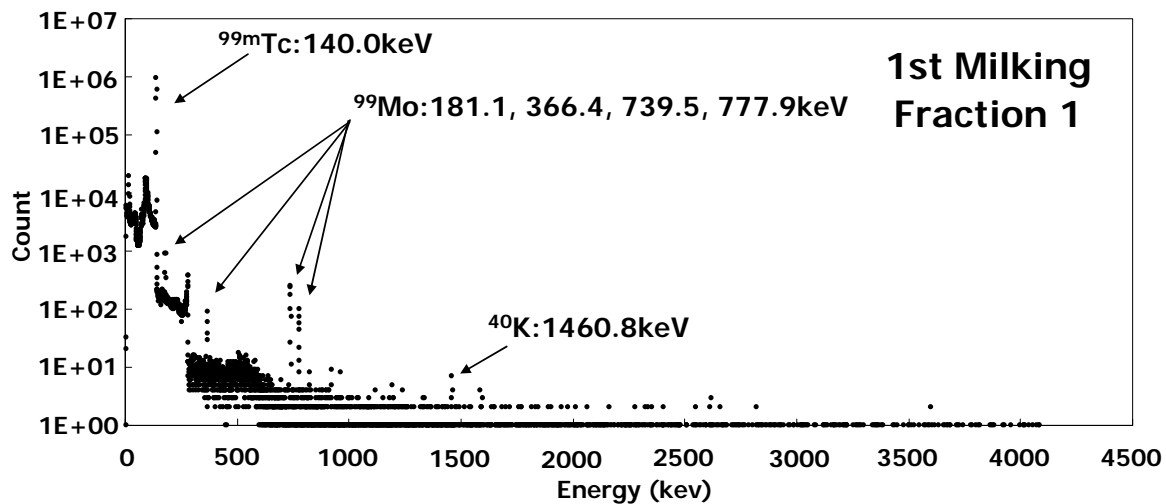


Fig. 8 ガンマ線スペクトル (PTC 試験)

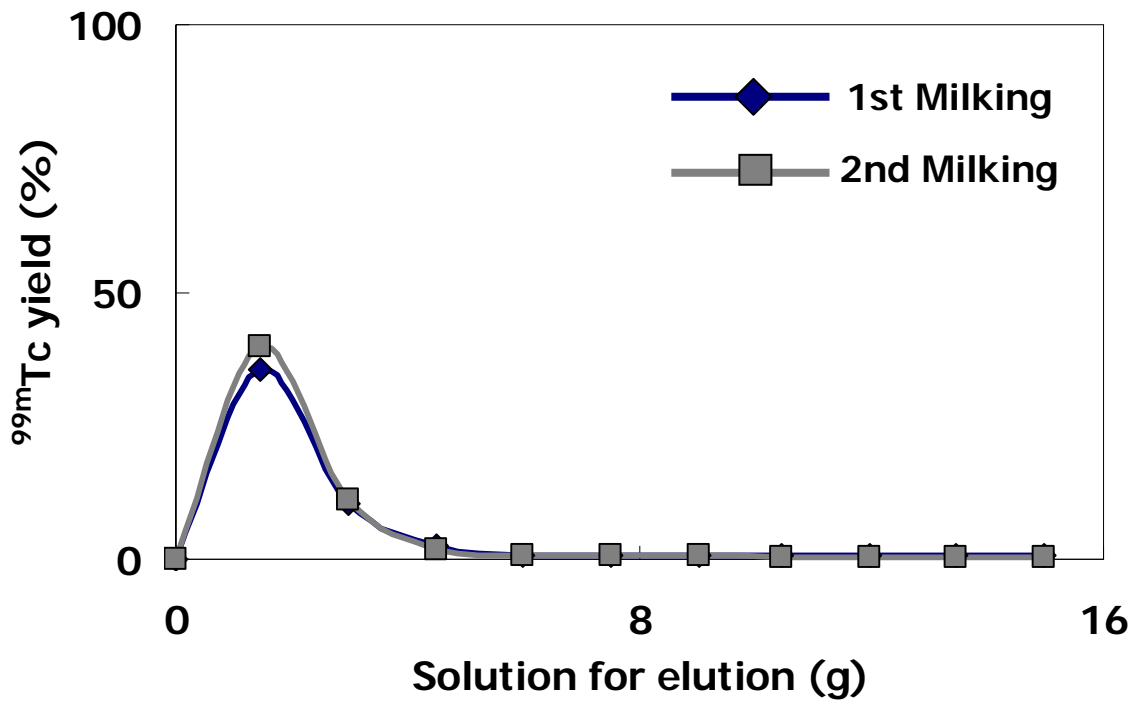


Fig. 9 溶離曲線 (PZC 試験)

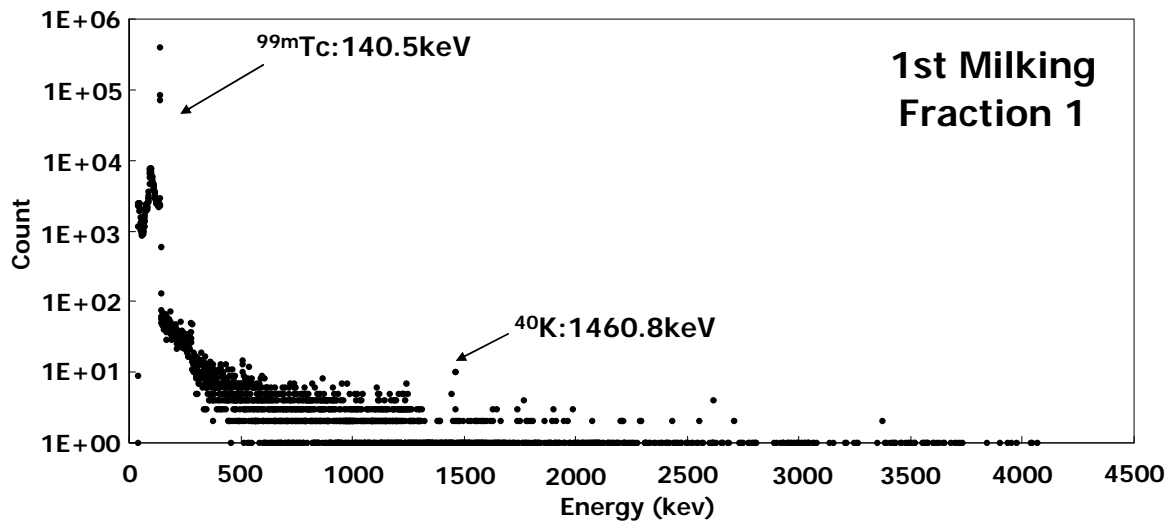


Fig. 10 ガンマ線スペクトル (PZC 試験)