



目次

- お客様各位 …………… 1 ページ
- TK-TcScint レジン …………… 1~2 ページ
- ニュース …………… 3 ページ
- TK202 レジン …………… 3~6 ページ
- 出展・参加予定 …………… 6 ページ

● お客様各位

皆様におかれましては、ますますご健勝のこととお慶び申し上げます。出張やバーチャル会議のため、残念ながら直接お会いすることができませんが、電話やメール、ビデオ通話でいつでもご質問をお待ちしております。

このニュースレターでは、2 つの新しいレジンを紹介したいと思います。

TK202 レジンは水性二相系で、主なアプリケーションは、溶解した Mo ターゲットや分解した廃炉サンプルのようなアルカリ性サンプルからの Tc の分離です。

TK-TcScint レジンは、バルセロナ大学と共同開発したプラスチックシンチレーションマイクロファイアをベースにした新しいレジンのシリーズ第一弾です。この新レジンは、溶出やシンチレーションカクテル剤を添加することなく、カートリッジに保持された Tc-99 を直接測定することができます。これは、安全性を高めるとともに、手間や作業時間、コストの削減を可能にします。

製品の詳細につきましては、Triskem 社のテクニカルサポートにお問い合わせください。

2020 年、NPL 主催のバーチャル CARM カンファレンス期間中に、Triskem 社バーチャルユーザーグループミーティングを開催致しました。このバーチャルミーティングの成功により、NPL CARM カンファレンスの一環として、このバーチャルミーティングを再び開催することに致しました。この機会に是非ご参加ください！

Michaela Langer, president

● TK-TcScint レジン

TK-TcScint レジンは、バルセロナ大学の García 氏、Tarancón 氏、Bagán 氏が開発した“含侵プラスチックシンチレーションマイクロファイア”をベースにした最初のレジンです。^[1-5]

この新製品のラインは、バルセロナ大学のグループによって供給されるプラスチックシンチレーションマイクロファイア(PSm)によってできており、選択的抽出剤を含侵しています。TK-TcScint という製品名が示しているように、Tc-99 の定量に特化しています。抽出剤には Aliquat336 を使用しており、微量の長鎖アルコールを含んでいます。従って、選択性は一般的に TEVA レジンと似ています。

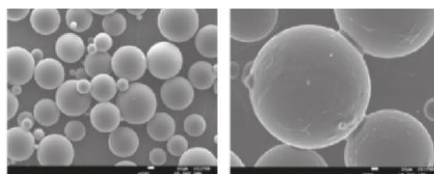


図 1(a および b) は含侵 PSm でないものと、含侵しているもの (TK-TcScint) を走査電子顕微鏡で見た写真です。

図 1 (a および b)

左: PSm に含侵していないもの

右: PSm に含侵しているもの (TK-TcScint)。[4]より

TK-TcScint は充填済み 2mL カートリッジとして真空吸引システムやポンプシステムベースの自動分離装置と共に使用されます^[1, 5]。

TK-TcScint に使用されている PSm 支持体がシンチレーション媒体として機能することで、カートリッジに保持された Tc-99 の直接測定を可能にし、溶出および液体シンチレーションカクテル剤と溶出液を混ぜ合わせる必要がありません。

これにはいくつかの利点があります:

- 緊急時における時間の確保
- 放射性液体廃棄物を混ぜる工程が不要
- 高濃度硝酸での Tc 溶出が不要、溶出液の蒸発、分注の工程が不要
- レジンを LSC バイアルに押し込むためのカラムやカートリッジの切断が不要

特に後者 2 つのポイントが高エネルギーサンプルを分析する際の放射線防護の点で重要です。

理想的には、化学収率は、内部標準として Re を使用する ICP-MS または ICP-OES を介して決定されます。

図 2 は、TK-TcScint のような含侵 PSm レジンをベースにした新しい

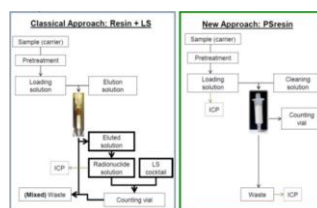


図 2: 従来の放射線分析メソッドと PS レジンアプローチの概要。[5]より

アプローチを、従来のメソッドと比較したものです。LSC カウンターの取り扱いを容易にし、汚染を回避するために、カートリッジは測定のために標準の 20mL LSC バイアルに入れる必要があります。分析したサンプルには尿と様々な水サンプルが含まれます。地表水サンプルの場合、2mL のカートリッジで 200mL を超えるブレイクスルーボリュームを得ることができます。

つまり緊急時や廃炉措置におけるスクリーニングツールとしてだけでなく、ルーチンの生物医学または環境モニタリングにも使用できます。水サンプルの場合、化学収率は 98.8%を超えます。TK-TcScint によって得られる Tc-99 に対する検出効率は 89.5(0.6)%と非常に高く、標準の 2mL カートリッジのバックグラウンドは~1.09CPM (Quantulus™ 検出器の高エネルギーと低同時計数設定で取得)と低めです。

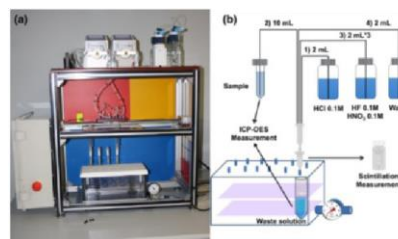


図 4 : OPENVIEW-AMSS システムと水サンプルの代表的な分離の図式。[1]より

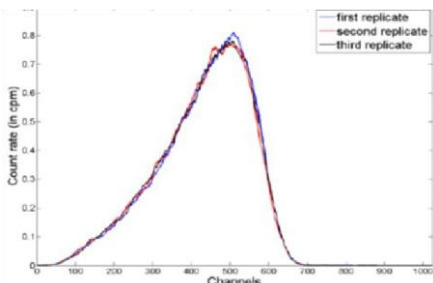


図 3: TK-TcScint に選択された Tc-99 の液体シンチレーションスペクトル。[5]より

さらに、TK-TcScint カートリッジは平均 SQP (E) が 787 (7) と低クエンチを再現しています。図 3 は代表的な Tc-99 スペクトルであり、3 度の繰り返し測定で得られるスペクトルは一致しています。

TK-TcScint カートリッジを使用した川や海水（一般的に 50mL）等の水サンプルの分析は簡単です。[1, 5]

必要に応じて過した後、数 mL の 30%過酸化水素を添加してサンプルを 90℃で 60 分間加熱し、過テクネチウム酸として、Tc が存在することを確認します。

溶液は濃塩酸を使用して 0.1M 塩酸になるように調整します。サンプルが室温になったら、分離の準備は完了です。サンプルをロードした後、カートリッジを 0.1M 塩酸、0.1M 硝酸/0.1M フッ化水素 (Th が存在していると推定される場合のみ) で続けて洗浄し、最終的には水で洗浄します。これらの洗浄は、Tc (および内部標準 Re) がカートリッジに留まる間に起こりうる干渉を排除するために行います。ロードしたフラクションと洗浄したフラクションを合わせて Re 含有量を分析し、分離の化学収率を算出します。TK-TcScint カートリッジは直接 LSC カウンターで測定します。

著者は 2 つのスパイクした MAPEP サンプル^[1]と同様に、スパイクした水サンプルの予測放射エネルギーと実際の測定放射エネルギーの一致を確認しました。

50mL のサンプルを 180 分測定し、0.15Bq・L⁻¹ の検出下限を得ました。

このメソッドは簡単に自動化できます。著者は、モジュラーと真空吸引システムを基にした OPENVIEW-AMSS という名称の分離装置を独自で開発しました。

マニュアルメソッドと自動化した分離メソッドはどちらも高い化学収率と検出効率を得た上、並行してサンプル分析した際にも大きな違いはありませんでした。しかし、作業時間と放射線防護の点では、この自動化したメソッドは優れていると言えます。

TK-TcScint カートリッジは、著者が開発した装置だけではなく、Hidex Q-ARE 100^[4]のような装置とも互換性があります。

また、水サンプルに加えて尿サンプルを分析することも可能です。^[5]サンプルの量が多いこのようなサンプルには、徹底したサンプルの前処理が必要となります。ここで記したメソッドでは 100mL の尿サンプルをまず高濃度の硝酸を用いて湿式灰化した後、550℃のマッフル炉内でさらに灰化します。

得られた灰は 3mL の高濃度の硝酸で溶解し、脱イオン水を用いて 100mL まで希釈します。

Tc が過テクネチウム酸塩として存在することを確認するため、過酸化水素を数 mL 添加し、溶液を 90℃まで 60 分間加熱します。前述したように、Re は内部標準として用いられます。スパイクした尿サンプルの分析を通して、著者は含侵 PSm を用いたアプローチで正確な結果が得られることを示しました。100mL のサンプルを 24 時間測定し、0.036 Bq/L⁻¹ の最少検出可能活性 (MDA) を報告しました。

Tc-99 の分析に加えて、Bagán 氏^[6]らは Aliquat 336 含侵レジンが石油貯留層ダイナミクスの研究のための放射性トレーサーとして使用される^{[14C]SCN⁻}の分析に応用できることを示しました。

TEVA レジン^[7]に選択性を与える化合物、アリコート抽出剤の選択性を考えると、TK-TcScint カートリッジを Pu または Po-²¹⁰ などの他放射性元素のスクリーニングに用いることも可能と思われる。

参考文献

- [1] Coma et al. "Automated separation of 99Tc using plastic scintillation resin PSresin and openview automated modular separation system (OPEN-VIEW-AMSS)", Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry (2019) 321:1057–1065. <https://doi.org/10.1007/s10967-019-06659-7>
- [2] Barrera et al. "A new plastic scintillation resin for single-step separation, concentration and measurement of technetium-99" Analytica Chimica Acta 936 (2016) 259-266. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.07.008>
- [3] Tarancon et al. "A new plastic scintillation resin for single-step separation, concentration and measurement of 99Tc", presented at the NRC9 (29/08/16 – 2/09/16, Helsinki, Finland)
- [4] Hidex eBook "Liquid Scintillation Measuring Procedures: New Developments" <https://hidex.com/ebooks/liquid-scintillation-measuring-procedures/measuring-procedures/radionuclides-from-nuclear-fission-activities/2-3-14-tcby-rad-disk-and-psresins/>
- [5] J. Garcia & A. Tarancon, "Radionuclide determinations with PS Resin MASS WaterRadd", presented at the European Users Group Meeting in Cambridge (UK) - 21/09/2018, https://www.triskem-international.com/scripts/files/5bae2550c30ed4.50583030/11_j-garcia_a-tarancon_radionuclide-determinations-with-ps-resin_mass_waterradd.pdf
- [6] H. Bagán et al. "Determination of oil reservoir radiotracer (S¹⁴CN⁻) in a single step using a plastic scintillator extractive resin", Analytica Chimica Acta, 736, 2012, 30-35, <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.05.045>
- [7] TEVA Resin product sheet, https://www.triskem-international.com/scripts/files/5f463452902878.84967331/PS_TEV-A-Resin_EN_160927.pdf accessed on 06/09/2021

● ニュース

昨年、NPLのご好意により開催された Triskem 社バーチャルユーザーズグループミーティングの好評を受けて、今年も NPL のご協力のもと、CARM カンファレンス（2021 年 11 月 22 日～11 月 26 日）の一部としてバーチャルユーザーズグループミーティング（2021 年 11 月 24 日）を開催することにしました。

このミーティングへの皆さまのご参加を心よりお待ちしております（参加は無料です）。また、プレゼンテーションの発表にご協力いただければ幸いです。shappel@triskem.fr まで遠慮なくご連絡ください。会議に関する詳細を間もなくお知らせします。

バーチャルユーザーズグループミーティングについての最新情報は以下よりご確認くださいませ。

<https://www.triskem-international.com/users-group-meetings.php>

● TK202 レジン

TK202 レジンは、高分子量のポリエチレングリコール（PEG、図 1）グループをベースにしており、ポリマー支持体に共有結合しています。TK202 レジンは、共有結合した PEG が固定相分離支持体として機能する水性二相系（ABS）抽出

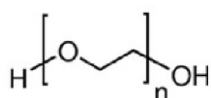


図 1 ポリエチレングリコール (PEG)

メカニズムをベースにしています。イオン強度が高く、 MoO_4^{2-} 、 WO_4^{2-} (1) 同様、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 OH^- といった水を構成する（コスモトロピック/ kosmotropic）アニオンの含有量が多い水溶液では、特に TcO_4^- と ReO_4^- のようなカオトロピックイオンは抽出され、他の元素（non-chaotropic）は保持されません。モリブデンが良い例になります。

したがって、Tc（および Re）の保持は、これらのアニオンの濃度が高くなるにつれ向上します。

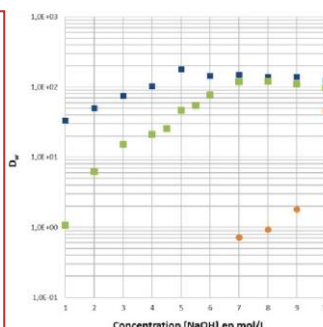


図 2 は、OH 濃度を高めた時の TK202 レジンの Tc, Re, Mo の Dw 値を示しています。理想的には水酸化ナトリウム濃度は、充填および洗浄の間は 5～7M である必要があります。これは、Tc（および Re）の保持が最も高く、Mo の保持が非常に低くなるためです。

図 2 : 様々な濃度の水酸化ナトリウムでの TK202 レジンの Tc, Re, Mo の Dw 値 (Tc データ提供 : Cieszykowska 氏⁽²⁾)

前述したように、 MoO_4^{2-} 自体はコスモトロピックアニオンです。したがって、その濃度を上げると、図 3 に示すように、TK202 レジンのような ABS システムにおいて Tc（および Re）のより高い保持につながります。Mo の量が増えると、Tc の保持が明らかに増加します。

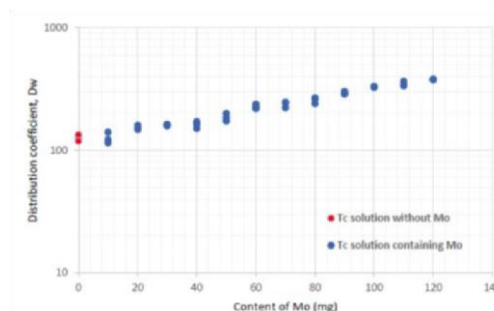


図 3 : Mo の量を増やした場合の TK202 レジン 40mg を使用した水酸化ナトリウム (5M) における Tc の Dw 値 (データ提供 : Cieszykowska 氏⁽²⁾)

多量の Mo（例えば被放射 Mo ターゲット）から Tc を分離する場合に特に関係があります。

Cieszykowska 氏⁽²⁾は、カラム研究から、TK202 レジン 1g あたり 6～8g の Mo において、Tc に対して高い収率 (> 90%) を得ることができると推測しました。さらに、レジン量を 12g Mo/g に増やすと、実験での Tc 収率が 82% 以下に減少しました。

このような条件下では、コスモトロピックアニオン濃度が低いことにより ABS システムが機能しないため、保持された Tc と Re は水と共に溶出されます。

TK202 レジンの潜在的なアプリケーションの 1 つとして、被放射 Mo ターゲットからの Tc-99m 分離があります。Mo よりも Tc に対する高い選択性、および溶液中に Mo が多い場合も Tc の保持率が上昇するという事実から、TK202 レジンがこの種のアプリケーションに特に適していると言えます。

実際、U-235 の核分裂を利用した Mo-99/Tc-99m ジェネレーターによる Mo-99 の製造に加えて、Mo-99⁽³⁾そして Tc-99m を製造する方法は他にもいくつかあります。これらの方法のうち 3 つは、Mo ターゲットの照射に基づきます。

- (n,γ) 反応 (Mo-98 (n,γ) Mo-99) を介した Mo-98 の中性子の活性化。できれば高中性子束炉で実施。
- 電子ビームのような重ターゲット (コンバーター) で得られた光子 (γ) を利用した Mo-100 (Mo-100 (γ,n) Mo-99) の光子誘導 (γ,n) 反応。
- Mo-98 ターゲット (Mo-98 (p, 2n) Tc-99m)⁽⁴⁾ を利用したサイクロトロンでの Tc-99m 直接製造。後者の方法は、Tc-99m の短い半減期に関して、特定のロジスティック上の課題を示しており、一般に製造施設の近くのユーザーに供給することを可能にします。この方法では、ターゲット物質から製造された Tc-99m をクリーンかつ非常に迅速に分離する必要があります。

記述した前者 2 つの方法は、特に U の核分裂から得られた Mo-99 と比較すると、Mo が特定のアクティビティに制限される傾向があります。したがって、例えばジェネレータシステムをベースにしたアルミナカラムにおいてそれらを使用すると、一般的にカラムの Mo 回収量が制限されるため、かなり低いアクティビティでしか Mo-99/Tc-99m が製造されません。

このような場合、Mo を通過させながら Mo-99 崩壊に由来する Tc-99m の抽出 (Inverted generator) ができる TK202 レジンのようなレジンを使用することが好ましくなります。

3 つのケースすべてにおいて、濃縮された Mo の回収とリサイクルは、価格とターゲット物質の入手の点で、非常に重要です。

上記で述べた製造方法はすべて、多量の Mo よりも Tc に対して高い選択性を持つレジンを使用する必要があります。Mo ターゲットは高濃度の水酸化ナトリウム溶液に非常によく溶解するため、レジンはこのような条件下でこの選択性を発揮する必要があります。

TK202 レジンの場合で言うと、Tc は水を使用して回収できますが、最終製品の pH と Na⁺濃度を調整するにはさらに分離ステップが必要になります。

Tc の代わりに Re を使用した最初の溶出試験では、Mo よりも Re (および別の試験で確認できたように Tc もまた) に対する高い選択性が確認されました。

図 4 は微量の Mo と Re を用いた溶出試験です。下の通り、両方の元素がきれいに分離されています。Mo は充填中およびその後の洗浄中に除去され (どちらも 5~7M の水酸化ナトリウムで実行可能)、Re は少量の水で溶出します。

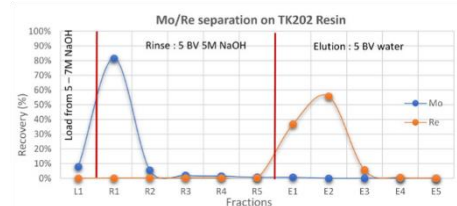


図 4 : 溶出試験 : TK202 レジン 2mL カートリッジにおける微量の Mo および Re (1 BV/分での充填と洗浄、0.25 BV/分での溶出)

一般的な選択性を確認できたため、より多量の Mo を使用して追加試験を実施しました。

図 5 は、2g の Mo から微量の Re を分離した例です。(例 : サイクロトロンでの Mo-98 照射から Tc-99m を製造する場合に通常必要)⁽⁴⁾

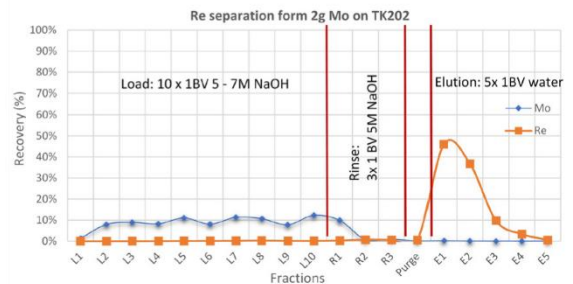


図 5 : 溶出試験 : TK202 レジン 2mL カートリッジでの微量の Re と Mo2g の分離 (1 BV/分での充填と洗浄、0.25 BV/分での溶出)

カートリッジやカラムから水酸化ナトリウムを除去するために、洗浄後水で溶出する前に、空気などでレジン进行パージすることは、最終的な Tc/Re フラクションの Na⁺および OH⁻のロードを減らすために非常に重要です。さらに、TK202 レジンの溶出中の流量が少ないと、溶出ピークが狭くなり、溶出量が少なくなることがわかっています。

前述のように、TK202 レジンは、アルカリ性溶液中に存在する Mo-99 崩壊から Tc-99m を抽出するためにも使用されるかもしれませんが、その場合、はるかに多量の Mo ターゲットが一般的に照射されます。

これに関して、100g の Mo から微量の Re を分離する試験を実施しました。図 6 に示したように、ここでも Mo と Re のきれいな分離が得られましたが、存在する非常に大量の Mo に関しては、得られた Tc の追加精製が必要になります。大量の Mo（例：200g 以上）から Tc を分離するメソッドに関する試験が現在行われています。

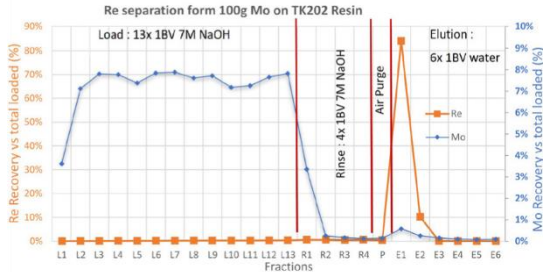


図 6：溶出試験：TK202 レジン 75mL カートリッジでの微量の Re と Mo 100g の分離 (0.5 BV/分での充填、1 BV/分での洗浄、0.2 BV/分での溶出)

例えば、Bénard 氏ら⁽⁴⁾が示したように、追加の Tc 精製のための便利なオプションのひとつは、陽イオン交換レジン (Na⁺の除去および pH7 以下への pH 調整用) とそれに続くアルミナカートリッジ (Re/Tc の濃縮およびさらなる Mo の除去用) の使用です。

特に陽イオン交換カートリッジは、サンプルに以前存在していた Mo の量に合わせて、カートリッジのサイズを調節することが重要でした。つまり、使用する TK202 レジンのカートリッジサイズの調節が必要となります。

アルミナカートリッジのサイズは、残留する Mo の量が決定的なパラメーターとなります。

図 7 は、図 5 で示した Mo 2g の分離試験の続きを示しています。

得られた Re フラクション (E1~E4) を 1 つにまとめ、C8 陽イオン交換レジンカートリッジに充填し、水で洗浄しました。ロードしたフラクションと最初の洗浄には Re (または Tc) のすべてが含まれるので、回収、分析し、分離の最終ステップのためにまとめました。

前述したように、この段階では、Re フラクションは pH 7 (通常は 3~5) 未満であり、Na⁺の陽イオンがほとんど含まれていない必要があります。

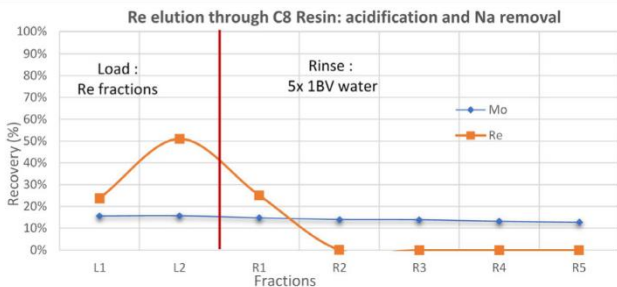


図 7：Mo 2g からの Re 分離の続き (図 5 参照)。(C8 レジン 2mL カートリッジでの Re フラクションの Na⁺の除去と pH 調整、2 BV/分での充填と洗浄)

このような条件下で、酸性アルミナは Re/Tc (および Mo) を保持することができます。次に、0.9%塩化ナトリウム溶液により、Mo が非常に強く保持されたまま Re/Tc を少量 (2~3 BV) で溶出できるため、回収された Re/Tc の純度がさらに向上します。AlOxA レジン (酸性アルミナ) の場合、指示されたエアパージの必要はありません。

さらに、Mo-99/Tc-99m ジェネレーターから供給されるのと同じマトリクス (0.9%塩化ナトリウム) で Tc を得ることができるという利点もあります。

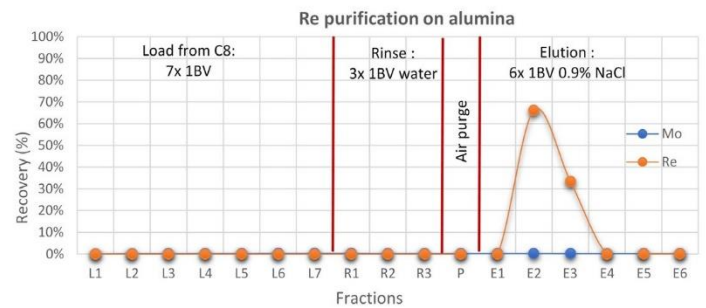


図 8：Re の濃縮、精製、2 BV/分での AlOxA 1mL レジンでの 0.9% 塩化ナトリウム溶液への置換

全体として、コールドテストでは、90%を超えるほどの Re 収率が得られました。

提案された分離メソッドの概要を図 9 に示します。この方法は、様々なサイズの Mo ターゲットから Tc を分離するために適用でき、それに応じてカートリッジ/カラムの容量を調節する必要があります。

TK202 レジンはもちろん、Triskem 社では C8 レジン、AlOxA レジンも製造しています。

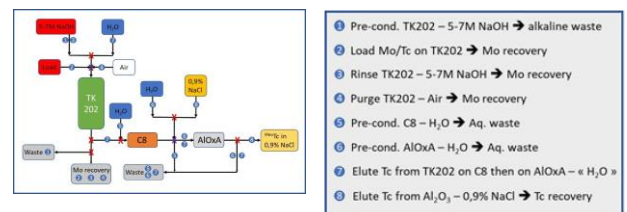


図 9：Mo からの Tc 分離の概略図

各レジンは、様々なサイズの様々なカラムおよび/またはカートリッジで入手できます (Mo ターゲットのサイズによって異なります)。

TK202 レジンは記載の放射性医薬品分野の用途に加えて、放射性分析アプリケーション、特にアルカリ融解によって可溶化されたサンプル中の Tc-99 分析にもご使用になれます。

このような場合、可溶化サンプル（例：廃炉作業中のコンクリートサンプル）は、不溶性物質を除去した後、水酸化ナトリウムを5～7Mに調製し、TK202 レジンに通過させて Tc を分離することができます。

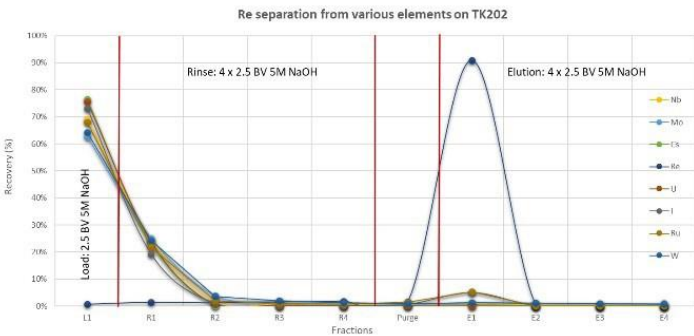


図 10：TK202 レジン 2mL カートリッジに選択された元素からの Re 分離（1 BV/分での充填および洗浄、0.25 BV/分での溶出）

得られた Tc フラクシオンの純度をさらに高めるために、上のように C8 レジン、場合によっては AlOx レジンに通すことができます。

参考文献

- [1] S.K. Spear et al. “Radiopharmaceutical and Hydrometallurgical Separations of Perrhenate Using Aqueous Biphasic Systems and the Analogous Aqueous Biphasic Extraction Chromatographic Resins”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, 39, 3173 – 3180, <https://doi.org/10.1021/ie990583p>
- [2] Cieszykowska et al. : “Separation of ^{99m}Tc from low specific activity ^{99}Mo ”, poster ID 195 presented at the ISTR 2019, October 28 – November 1, Vienna, Austria
- [3] IAEA Nuclear Energy Series, No. NF-T-5.4 : “Non-HEU Production Technologies for Molybdenum-99 and Technetium-99m”, INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna, 2013
- [4] F. Bénard et al.: “Cross-Linked Polyethylene Glycol Beads to Separate ^{99m}Tc -Pertechnetate from Low-Specific-Activity Molybdenum”, *Journal of Nuclear Medicine*, 2014, <https://doi.org/10.2967/jnumed.114.143834>

● 出展・参加予定

今年、Triskem 社が参加する予定のカンファレンスは以下の通りです。

出席する予定だったカンファレンスの大半は、安全上の理由により延期されました。Triskem社は、これらの対策を理解し、支持します。

新しいカンファレンスの日程（現在判明しているもの）の最新リストは、以下 Triskem 社ウェブサイトからご覧いただけます。<https://www.triskem-international.com/ma/events>

- EANM 2021（欧州核医学会）バーチャルカンファレンス、2021年10月20日～10月23日、
<https://eanm.org/>
イベント中にビデオ会議やチャットをご希望の場合は、Dr.Steffen Happel（shappel@triskem.fr）または、Calendly（https://calendly.com/shappel_tki/eanm）までお気軽にご連絡くださいませ。
- World Nuclear Exhibition（世界原子力展示会）、フランスパビリオン、2021年11月30日～12月2日、パリ-ビルパント（フランス）、
<https://www.world-nuclear-exhibition.com/en-gb.html>
- Triskem 社バーチャルユーザーズグループミーティング（NPL 主催の CARM カンファレンスの一環として）、2021年11月22日～11月26日、
<https://www.triskem-international.com/users-group-meetings.php>



TRISKEM INTERNATIONAL
3, rue des Champs Géons – 35170
Bruz – FRANCE
Tel +33 (0)2.99.05.00.09
Fax +33 (0)2.23.45.93.19
www.triskem.com