

医療用 Ac-225 製造に向けた海水中ラジウムの回収技術の研究

小栗 香里¹, 荒井 陽一¹, 渡部 創¹, 瀬古 典明², 保科 宏行²

¹ 日本原子力研究開発機構, ² 量子科学技術研究開発機構

概要

癌標的薬として注目されている医療用 RI トレーサーアクチニウム 225 (以下, ²²⁵Ac) ($T_{1/2} = 10$ d) の安定的国内生産を目指し, その原料となるラジウム 226 (以下, ²²⁶Ra) を海水から回収する技術開発を行う。

²²⁶Ra は地球上の海水中におよそ 1 万トン存在する。枯渇することのない海水から得る ²²⁶Ra は貴重なソースとなり得る。しかし, 海水中には数 ppb という希薄な濃度で存在するため, これまで経済的観点からあまり注目されてこなかった。この問題に対し, 放射線グラフト重合法により作製する吸着材に着目し, Ra を選択的に回収することで効率化できると考えた。

本研究では, 海水から極微量の ²²⁶Ra の効率的な回収・精製システムを構築するために, Ra の同族元素であり, 第一水合イオン半径が非常に類似している Ba を標的に実験を実施した。

海水から Ra を採取するための吸着材を開発するため, Ra と同族元素で化学挙動が非常に近い Ba を用いた吸着実績をもとに, Ra を吸着可能な吸着基を探索し, それらを構造の一部として有する高分子吸着材を合成した。ジグリコールアミド型 (DGA), イミノ二酢酸型 (IDA), グルカミン型 (NMDG), ジエチルアミン型 (DEA), リン酸型 (P) の吸着基を, ポリエチレン製不織布基材にそれぞれ固定化した吸着材を合成し, pH 2~8 に調整した 10 mg/L の Ba 溶液に浸漬・攪拌した結果, P 型吸着材が吸着量と溶離率ともに高い傾向を示した。また, 硝酸を用いた溶離が最も溶離率が高く, P 型吸着材については吸着したすべての Ba を溶離することができたことから, 硝酸が最適な溶離液であることが分かった。

吸着材に捕集された元素は, Ba 以外の Sr, Na, Ca, Al といったアルカリ金属・アルカリ土類金属が混入する。そのため, これら金属元素とりわけ Ra の同族元素である Sr との分離プロセスを開発するために, 抽出クロマトグラフィに適した抽出剤を選定した。その結果, 回収性能としては, DGA 抽出剤は K_d が大きく, Ba 回収率も 9 割ほどと大きい。一方で分離性能を見るとクラウンエーテル抽出剤は Sr をほぼ回収せず Ba のみを回収できた。

リン酸型 (P) の吸着基をグラフト重合した吸着材から硝酸系で溶離された Ra を含む溶離液について DGA 系抽出剤を用いて生成するか, 塩酸系に変更し, TEHDGA/SiO₂-P のカラムを通すことで ²²⁶Ra の精製が可能になると考えられる。

今後, ²²⁸Ra トレーサーや海水・天然水中の希薄な ²²⁶Ra を用いて Ra 精製手法の研究を進めることで, 海水中からの ²²⁶Ra の回収の効率化をはかることで ²²⁵Ac の自国生産・世界の臨床需要に貢献できるものと期待できる。

1. 研究目的

医療用 RI トレーサーとして注目されているアクチニウム 225 (以下, ²²⁵Ac) ($T_{1/2} = 10$ d) を製造するための原料であるラジウム 226 (以下, ²²⁶Ra) は希少であり, 世界的にも ²²⁶Ra の需要が増加傾向にある^{1, 2)}。²²⁶Ra への高速中性子照射によって, 効率的に ²²⁵Ac を得る見通しは立っているものの^{3, 4)}, 照射ターゲットである ²²⁶Ra の確保

が課題となっており, 早期の解決が求められている。²²⁶Ra は天然放射性核種であるウラン 238 (以下, ²³⁸U) の子孫核種であり, 特に古い地層中に存在するとされ, 地球上の海水中におよそ 1 万トン存在する⁵⁾。その保有量は世界中の転移性ガンで苦しむ患者を救うことが可能な量である。しかし, 海水中には数 ppb という希薄な

濃度で存在するため、これまで経済的観点からあまり注目されてこなかった。

そこで本研究では、**図 1** に示す海水からの回収精製プロセスを考案した。海水中に浮遊する Ra^{2+} は放射線グラフト重合法により作製する吸着材により選択的に回収することで効率化できると考えた。

放射線グラフト重合は、基材に放射線を照射した後、所望の機能性モノマーをグラフト重合し、末端に吸着官能基を導入することにより金属捕集材を作製することができる。この技術はこれまでに海洋中のウランやバナジウムといった希少金属を約 1 kg 採取することに成功しており、実用性の高い技術である⁶⁾。また、吸着した ^{226}Ra には他のアルカリ土類元素等の不純物が共存していることが想定されるため、ジグリコールアミド系抽出剤 (TEHDGA, TODGA) やクラウンエーテル等のラジウムに親和性を有する配位子を含浸させた吸着材を用いたクロマト分離を用いた技術を開発する。**図 2.a** に本試験で使用した DGA 及びクラウンエーテル抽出剤を示す。DGA は二つのアミド基を連結するアルキル基中にエーテル酸素を持ち、金属イオンと結合する際には二つの 5 員環を形成する 3 座配位性の化合物である⁷⁾。また、クラウンエーテルを抽出剤とする溶媒抽出においては、クラウンエーテルの環の口径に適したカチオンが、対イオンの存在下で選択的にクラウンエーテル環内に取り込まれて安定な錯体を形成することによって有機相中に抽出される。

日本原子力研究開発機構 (JAEA) では、2 族元素の選択的抽出に成功した実績がある。また、使用済燃料からのマイナーアクチノイド (Am, Cm) の吸着分離のために、ポリマーを被覆した多孔質シリカ⁸⁾ に配位子を含浸することで、硝酸溶液中から吸着溶離が達成できる固体吸着材の開発を進め、実際にマイナーアクチノイドを吸着溶離した実績を有する。これら技術を応用することで、数 ppb という希薄な濃度で存在する ^{226}Ra を海水中から国内年間 14500 人の転移がん患者に ^{225}Ac を提供するために必要な ^{226}Ra 量 4.8 g を効率よく回収・精製が可能であるか実験的に検証することとした。

ここで、 ^{226}Ra を用いた実験は娘核種であるラドン (以下、 ^{222}Rn) が希ガスの α 線放出核種であることで非常に実験的制約が大きい。そこで本研究では、Ra のアナログ元素の Ba^{9), 10)} を標的に実験を実施した。さらに、Ra の浸出挙動、および浸出液からの選択的回収と精製を同時に達成する技術を調査・開発するために、 ^{232}Th の娘核種であり、 ^{222}Rn などの α 線放出核種を生成しない同位体核種 ^{228}Ra を用いた試験を実施し、Ra の吸着挙動を調査した。

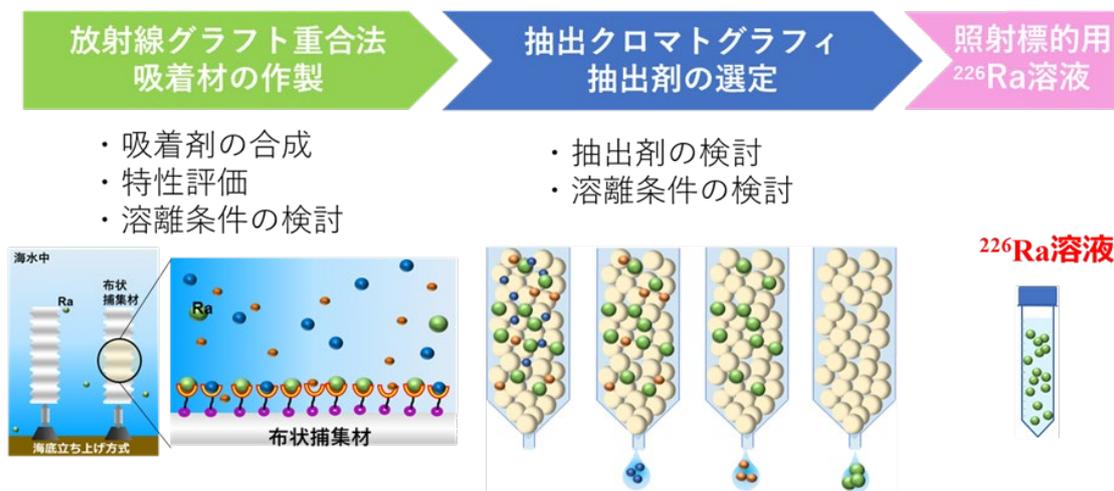


図 1. 本研究のプロセス概略図
海水中の ^{226}Ra の回収から精製工程を図示した。

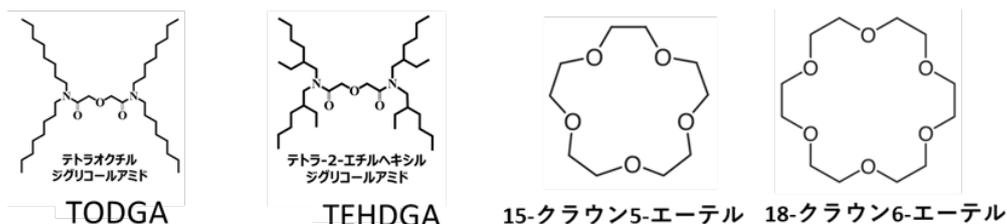


図 2.a. 本試験で使用した DGA 及びクラウンエーテル抽出剤

2. 実験

2.1 吸着材

2.1.1 吸着材の合成

Ra を効率的に捕集するためには、Ra に対して親和性が高い吸着基を選定し、これを海水中で効率よく機能するよう高分子基材に固体にすることが賢明である。そこで、既存の性質を保持したまま機能化が可能な放射線グラフト重合技術により、吸着基の候補として選定したジグリコールアミド(DGA)、イミノ二酢酸(IDA)、グルカミン(NMDG)、ジエチルアミン(DEA)、リン酸(P)をポリエチレン製不織布基材にそれぞれ固定化して吸着材を合成した。

2.1.2 吸着材の特性評価

Ra に対する吸着材の特性を早期に把握するため、実験的制約が大きい Ra に代わり、同族元素で化学的吸着挙動が類似する Ba を用いたコールド試験により評価を行った。合成した 5 種類の吸着材(図 2.b)を、pH 2~8 に調整した 10 mg/L の Ba 溶液に浸漬させ、2 時間攪拌後に浸漬前後の溶液中の Ba 濃度を ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)で定量することで Ba 吸着量を算出した。

2.2 吸着材からの Ba 溶離条件の検討

予め Ba を吸着させた吸着材を硝酸、クエン酸三アンモニウム水溶液、リンゴ酸水溶液に 18 時間浸漬させて Ba 溶離試験を行った。溶離液の濃度はいずれも 1 mol/L に統一して行い、溶離後の溶存 Ba 濃度を ICP-OES で定量することで Ba 溶離率を算出した。

2.3 Ra の回収・精製条件の検討

2.3.1 SiO₂-P 含浸 DGA 抽出剤

海水中から吸着材に捕集された元素は、Ba 以外の Sr, Na, Ca, Al といったアルカリ金属・アルカリ土類金属が混入する。そのため、これら金属元素とりわけ Ra の同族元素である Sr との分離プロセスを開発するために、MA 分離で実績がある抽出クロマトグラフィに適した抽出剤を選定した。

Ba および Sr 濃度をそれぞれ 100 ppm, ²²⁸Ra を 1 フラクション 5 - 6 cps に調整した 0.1 M HNO₃ の pH を 1.0 M NaOH で調整した。SiO₂-P に含浸させた TEHDGA, または TODGA 抽出剤を 10 mg 分取し、pH を調整した溶液に入れ、2 時間攪拌し Ba, Sr および ²²⁸Ra を吸着させた。SiO₂-P(固相側)への Ba 吸着量と分配係数(K_d)は、以下の式に従って算出した。

$$K_d = \frac{A_0 - A_{eq}}{A_{eq}} \cdot \frac{V}{m}$$

ここで、 A_0 と A_{eq} はそれぞれ初期溶液と平衡時の濃度を表し、 V は溶液の体積(cm³)、 m は吸着剤の質量(g)である。

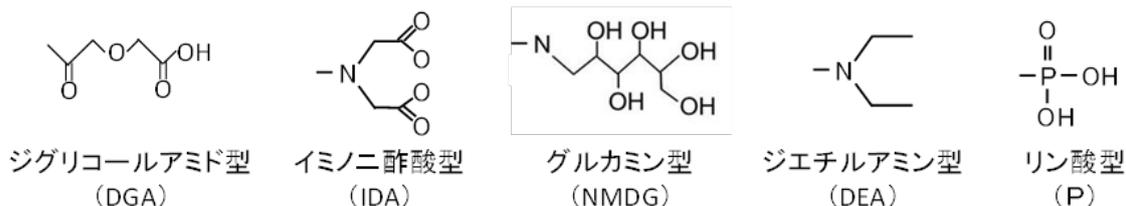


図 2.b. 本試験で吸着材に導入した吸着基

2. 3. 2 クラウンエーテル抽出剤の試験

Sr, Ba 濃度 100 ppm の 0.001~1 M で調製した硝酸または塩酸溶液 2 mL に 18-crown-6-ether (18C6), 15-crown-5-ether(15C5)を 100 mM 溶解したデカフルオロペンタンを 2 mL 加え溶媒抽出を実施した。抽出後、溶液中に残存した Sr, Ba 濃度を ICP 発光分光分析装置にて定量し、分配係数 K_d を算出した。

・Sr, Ba, ^{228}Ra の定量

^{228}Ra 濃度測定はゲルマニウム半導体検出器にて ^{228}Ra は γ 線を放出しないため、娘核種である ^{228}Ac の γ 線 911 keV を測定することで定量した。固相試料を Conc.HCl と 1 滴の HF をもって溶解し、液量を液相と揃え、固液抽出直後の放射能と ^{228}Ac 成長後の放射能から分配係数 K_d を算出した。Sr, Ba 濃度測定は、抽出後、水相中の Ba, Sr を Avio 220 Max ICP-OES (PerkinElmer) により定量した。

2. 4 模擬海水を用いた試験

模擬海水中の Ba の回収率について DGA 含浸 $\text{SiO}_2\text{-P}$ (TODGA, TEHDGA), クラウンエーテル抽出剤 (18C6, 15C5) を使用し、模擬海水のみ、硝酸添加、塩酸添加の 3 条件で抽出試験を実施した。各金属濃度は不綿布性吸着材から回収されることを想定して、海水濃度の 1/10 倍、Sr, Ba は 10 倍として調整したものを使用した。調整した模擬海水の各金属濃度を表 1 に示す。

表 1. 調整した模擬海水の各金属濃度

金属	濃度 (ppm)
Na	5274
Mg	634
Ca	200
K	200
Sr	50
Ba	50

3. 研究結果

3. 1. 1 吸着材の合成

吸着材の合成は、2 段階で行った。最初に吸着基を高分子素材に固定化(結合)させるための足場として、様々な機能性基の修飾が容易なメタクリル酸グリシジル(GMA)を放射線グラフト重合により基材に導入し、次いで GMA の構造内に有するエポキシ基への開環付加反応により、IDA, NMDG, DEA, P をそれぞれ結合させることで吸着材を得た。

また、DGA 吸着材については、GMA の開環付加反応によりエチレンジアミンを導入した後、更に縮合反応を行うことで吸着材を得た。DGA 型, IDA 型, NMDG 型, DEA 型, P 型吸着材の吸着基導入密度は、それぞれ 2.0, 1.7, 2.4, 3.4, 2.5 mmol/g 吸着材であった。

3. 1. 2 吸着材の特性評価

Ba 溶液を用いて吸着試験を行った結果を図 3 に示す。P 型吸着材が pH 4~8 の広い範囲において吸着材 1 g あたり 10 mg 以上の高い Ba 吸着量を示し、pH 6 において吸着量が最も高い 21.8 mg/g だった。また、IDA 型吸着材は pH 4~8 において 6 mg/g 以上の吸着量を示した。一方、DGA 型, NMDG 型, DEA 型吸着材については、いずれの pH においても Ba 吸着量は 1 mg/g 以下だった。以上の結果から、Ba 吸着における吸着基としてリン酸基と IDA 基を選定した。

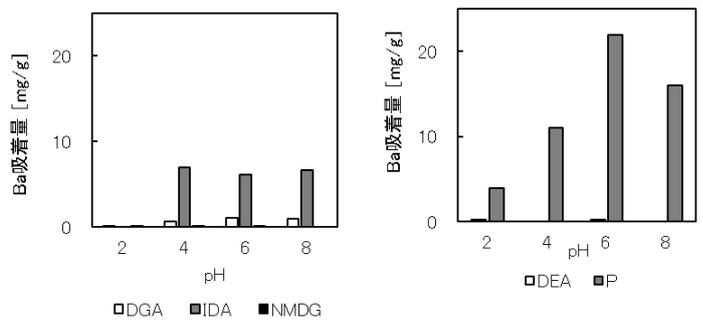


図 3. 種々の pH における吸着基ごとの Ba 吸着量

3. 2 Ba 溶離条件の検討

各溶離溶液に 18 時間浸漬させて吸着材から溶離された Ba の溶離率を示した結果を表 2 に示す。IDA 吸着材と比較して P 型吸着材の方が、溶離率が高い傾向を示した。また、硝酸を用いた溶離が最も溶離率が高く、P 型吸着材については吸着したすべての Ba を溶離することができたことから、硝酸が最適な溶離液であることが分かった。

表 2. 各溶離液に浸漬して溶離された Ba 溶離率

	溶離率 [%]		
	硝酸	クエン酸	リンゴ酸
P型	100	98.9	95.4
IDA型	92.4	80.9	89.7

3. 3 Ra の回収・精製条件の検討

3. 3. 1 DGA 含浸 SiO₂-P

TEHDGA/SiO₂-P と TODGA/SiO₂-P に対してバッチ試験を実施した。図 4 に TEHDGA を用いた種々の硝酸濃度における 2 族元素 (Sr, Ba, ²²⁸Ra) の分配係数 K_d と、図 5 に TODGA における 2 族元素 (Sr¹¹¹, Ba¹¹¹, ²²⁸Ra) の分配係数 K_d 、図 6 に ²²⁸Ra における TODGA と TEHDGA の分配係数 K_d の結果を示す。側鎖の構造で Ra の抽出挙動が異なり枝別れた形の TEHDGA は 1 M 硝酸で約 10 (K_d) と Ra を吸着することを確認した。また、合成した DGA は 2 族金属イオンで比較するとクロマトグラフィを利用すれば十分分離できる分配定数であることが示された。

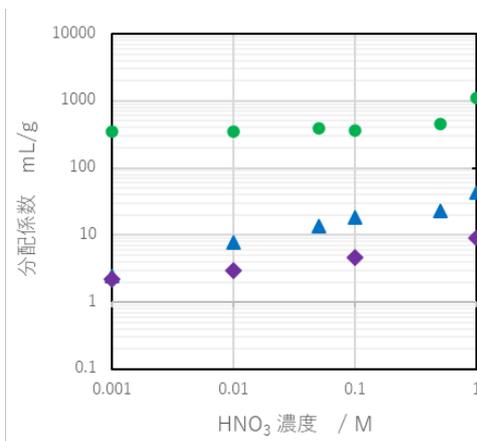


図 4. TEHDGA を用いた種々の硝酸濃度における 2 族元素 (Sr, Ba, ²²⁸Ra) の分配係数 K_d
●; Sr, ▲; Ba, ◆; ²²⁸Ra

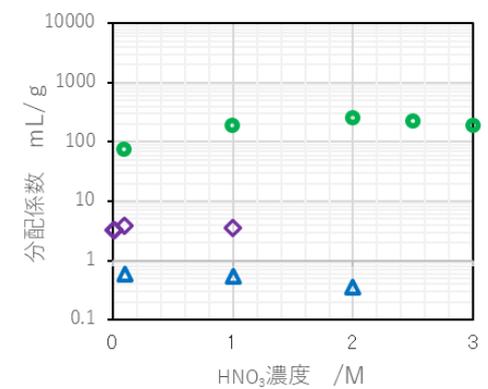


図 5. TODGA を用いた種々の硝酸濃度における 2 族元素 (Sr, Ba, ²²⁸Ra) の分配係数 K_d
○; Sr, △; Ba, ◇; ²²⁸Ra
○Sr, △Ba データ: Anyun Zhang, et al., Solvent Extraction and Ion Exchange, Volume 23, Issue 2, 231-247, (2005).

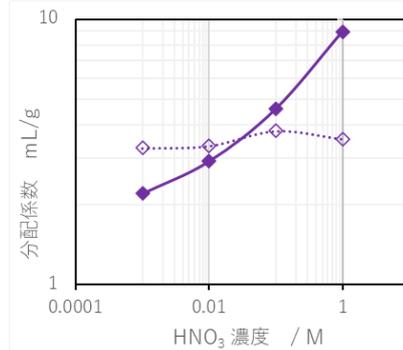


図 6. ²²⁸Ra における TODGA と TEHDGA の分配係数 K_d
◆; TEHDGA, ◇; TODGA

TEHDGA は中性分子であり、Ba²⁺, Ra²⁺ 比べて Sr²⁺ に強い親和性を示し、硝酸濃度とともに K_d も大きくなることが分かった。TODGA は TEHDGA と異なり、Ra と Ba の K_d が逆転している。また 1 M 以下の硝酸濃度領域では変化は見られなかった。TEHDGA 抽出剤における Sr²⁺ の抽出では 4 分子の硝酸が関与していることが報告されており¹¹⁾、そのうち 2 分子の硝酸イオンが Sr²⁺ の電荷中和に必要であると考えられる。そのため、本抽出挙動では硝酸イオンが抽出反応の対イオンとして働いている可能性があり、硝酸濃度が 1 M 以下と希薄な条件下ではその効果が非常に小さいと考えられる。

分離効果を示す尺度として分離係数 ($\beta_{Sr/Ra}$, $\beta_{Ra/Ba}$) を用いることにした。分離係数は Sr, Ba, Ra のそれぞれから得られた分配係数 K_d の比で算出する。ここで、金属 A の分配係数及び金属 B の分配係数がそれぞれ $K_{d,A}$, $K_{d,B}$ と与えられているとき、金属 A が 99% 以上抽出され、金属 B が 1% 以下しか抽出されない場合、

$$\beta = \frac{K_{d,A}}{K_{d,B}} = \frac{99}{1} \approx 10^2$$

$$\beta = \frac{K_{d,A}}{K_{d,B}} = \frac{99.9}{0.1} \approx 10^3$$

となり、 $K_{d,A}$ は $K_{d,B}$ の 100 倍で金属 A が 99%, 1000 倍で 99.9% となる。そのため、 β の値が 100 以上であれば向流多段抽出により容易に分離でき、 β の値が 10 以下であっても抽出段数を増やすことで分離が可能となる。

本実験結果では TEHDGA は分離係数 $\beta_{Sr/Ra}$ が 118 - 283 と大きく、クロマトグラフィを実施すれば十分な純度で Sr と Ra を分離することが可能である。その一方で、分離係数 $\beta_{Ra/Ba}$ は 3.4 - 8.6 と Sr との分離に比べて小さい。

しかしながら、カラム長を伸ばし理論段数を増やすなどすればクロマトグラフィのピークがきれいに分離できる係数である。TODGA の分離係数 $\beta_{Sr/Ra}$ は 19 – 53, 分離係数 $\beta_{Ra/Ba}$ は約 6 と Ba と Ra の分離に関して着目すると TEHDGA よりも分離係数は大きい。こちらの樹脂に対してもカラム長や充填率を考慮すれば十分に分離できると判断できる。

3. 3. 2 クラウンエーテル抽出剤の試験

同族元素の分離を考えるにあたり、イオン半径の差を利用した分離が可能なクラウンエーテル抽出剤による溶媒抽出試験を実施した。図 7 にクラウンエーテル抽出剤を用いた種々の硝酸濃度における K_d を示す。

また、それぞれの試験で得られた分離係数 $\beta_{Ba/Sr}$ を表 3, 4 に示す。分離係数 $\beta_{Ba/Sr}$ は Ba と Sr の K_d の比で求めた。

クラウンエーテル抽出剤では硝酸系よりも塩酸系の方が Ba と Sr の分離に適していることが分かった。

硝酸条件下における Sr の 15C5, 18C6 の抽出挙動は一定で硝酸濃度に依存しないことが分かった。対照的に Ba は硝酸濃度に依存し、1 M を頂点に K_d が変化している。

イオン半径を考えると Sr^{2+} , Ba^{2+} のイオン半径はそれぞれ 1.26 Å, 1.42 Å である。18C6 の環の直径は約 2.6~3.2 Å, 15C5 の環の直径は約 1.7~2.2 Å となっており^{12, 13)}、硝酸系における Sr, Ba の抽出挙動はイオン半径とクラウンエーテルの環の大きさから、Ba の大きさになる抽出挙動に立体障害等の影響が生じると考えられる。一方で塩酸系における抽出では硝酸系とは異なる挙動を示しており、塩化物イオンが Sr, Ba の抽出に影響を及ぼしている可能性がある。今後、溶液中の錯形成定数や構造解析を実施し、この挙動について調査する必要がある。

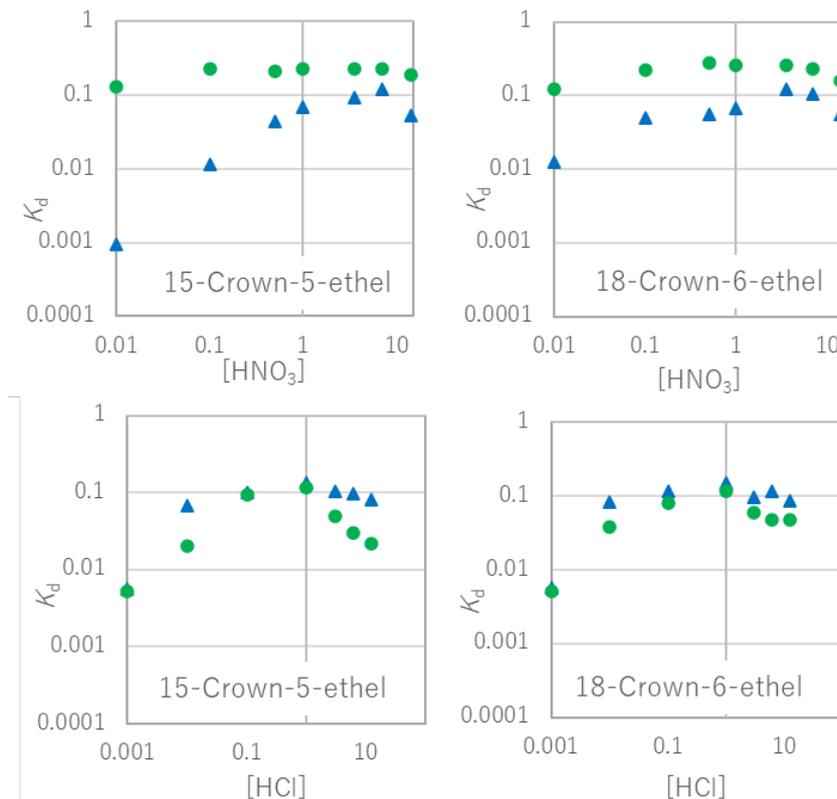


図 7. クラウンエーテル抽出剤における硝酸濃度依存性と塩酸濃度依存性

●; Sr, ▲; Ba

表 3. クラウンエーテル抽出剤における硝酸濃度ごとの分離係数 $\beta_{Ba/Sr}$

$\beta_{Ba/Sr}$	0.010	0.10	0.50	1.0
18C6/HNO ₃	0.10	0.22	0.20	0.27
15C5/HNO ₃	0.007	0.051	0.21	0.31

表 4. クラウンエーテル抽出剤における塩酸濃度ごとの分離係数 $\beta_{Ba/Sr}$

$\beta_{Ba/Sr}$	0.001	0.01	0.10	1.0
18C6/HCl	1.10	2.16	1.46	1.29
15C5/HCl	1.28	3.78	1.19	1.22

3. 4 模擬海水を用いた Ba の環境中挙動の解明

図 8 に DGA 含浸 SiO₂-P 抽出剤またはクラウンエーテル抽出剤による模擬海水中の Ba, Sr 抽出の分配係数 K_d を示す。また、溶液ごとに得られた分離係数 $\beta_{Ba/Sr}$ を表 5, 6 に示す。回収性能としては, DGA 抽出剤は K_d が大きく, Ba 回収率も 9 割ほどと大きい。一方で分離性能を見るとク

ラウンエーテル抽出剤は Sr をほぼ回収せず Ba のみを回収できる。

しかしながら, イオン半径が大きい Ba が Sr よりも回収される結果となっていることから, 海水に含まれる溶存化学種による影響等を考え, 今後この挙動についてより詳細に調査する必要がある。

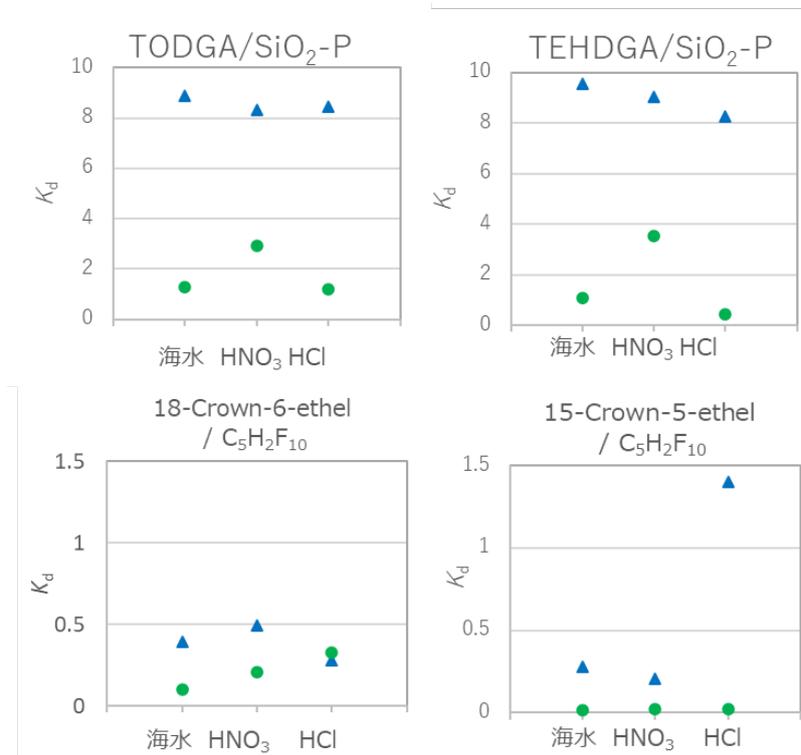


図 8. DGA 含浸 SiO₂-P 抽出剤またはクラウンエーテル抽出剤による模擬海水中の Ba, Sr 抽出の分配係数 K_d

●;Sr, ▲;Ba

表 5. クラウンエーテル抽出剤による模擬海水での分離係数

$\beta_{Ba/Sr}$	模擬海水のみ	1M HNO ₃	1M HCl
15C5	18.94	9.44	57.10
18C6	3.82	3.37	0.88

表 6. DGA 抽出剤による模擬海水での分離係数

$\beta_{Ba/Sr}$	模擬海水のみ	1M HNO ₃	1M HCl
TODGA	6.98	2.86	7.04
TEHDGA	8.70	2.57	19.43

4. まとめ

医療用 RI トレーサーとして注目されているアクチニウム ²²⁵Ac ($T_{1/2} = 10$ d) を製造するための原料であるラジウム ²²⁶Ra を海水中から回収するための基礎研究として、放射線グラフト重合法により、Ra に対して親和性が高い吸着基を選定・合成した。その結果、P 型吸着材の吸着量は pH 4~8 の広い範囲において吸着材 1 g あたり 10 mg 以上の高い Ba 吸着量を示し、硝酸による溶離が最も効率が良く、吸着したすべての Ba を溶離することができた。これにより、P 型吸着材および硝酸が各々最適な吸着材と溶離液であることがわかった。

海水中から吸着材に捕集された元素は、Ba 以外の Sr, Na, Ca, Al といったアルカリ金属・アルカリ土類金属が混入することを想定して実施した模擬海水による Ba の回収率は回収性能としては、DGA 系抽出剤は K_d が大きく、Ba 回収率も 9 割ほどと大きい。一方で分離性能を見るとクラウンエーテル抽出剤は Sr をほぼ回収せず Ba のみを回収できる。しかしながら、クラウンエーテル抽出剤の K_d が 15C5 / HCl 系で約 1.4 なのに対し、DGA 系抽出剤は K_d 値がすべての溶液系で 8 - 10 と大きい。このことから、吸着済のリン酸型 (P) のグラフト重合吸着材から硝酸により溶離した Ra を含む対象液を DGA 系抽出剤に通液することで精製するか、溶離液を塩酸に変更し、TEHDGA/SiO₂-P のカラムを通すことで ²²⁶Ra の精製が可能になると考えられる。

海水の pH はおよそ 8.1 である。ここで、Ba 濃度 10 ppm の溶液において 2 時間の攪拌でリン酸型吸着剤 1 g あたり約 15 mg/g の ²²⁶Ra が回収できたことを考慮す

ると、海水中 ²²⁶Ra 濃度 2~3 ppb では吸着剤との接触時間を約 4000 倍の約 333 日間海水中に設置することで、²²⁶Ra をリン酸型吸着剤 1 g あたり約 15 mg/g 回収できることが見込まれる。海底立ち上げ式で吸着剤を 1 kg 立ち上げた場合、²²⁶Ra を約 15 g、その後の TEHDGA/HCl 系の精製工程で約 13.5 g が 1 年ほどで回収できる可能性がある。この ²²⁶Ra 量は年間国内転移がん患者 14500 人に提供するために必要な 4.8 g のおよそ 3 倍の量となっている。回収効率の見立てについては、今後の研究で海流の流れや設置位置の ²²⁶Ra 濃度、Ba や Sr といった同族元素による阻害等調査する必要はあるが、本研究で海水中の ²²⁶Ra の効率的な回収・精製が可能である見通しを得た。

今後、²²⁸Ra トレーサーや海水・天然水中の希薄な ²²⁶Ra を用いて Ra 精製手法の研究を進めることで、²²⁶Ra 回収技術を確立することで、²²⁵Ac の自国生産・世界の臨床需要に貢献していく。

5. 謝辞

本研究の遂行にあたり、²²⁸Ra トレーサーの使用・実験設備の提供していただきました東北大学 白崎謙次室長に深く感謝致します。

6. 文献

- 1) K. Nagatsu, H. Suzuki, M. Fukada, T. Ito, J. Ichinose, Y. Honda, K. Minegishi, T. Higashi, M.R. Zhang, Cyclotron production of ²²⁵Ac from an electroplated ²²⁶Ra target, Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging, 49 (2021), pp. 279-289.

- 2) C. Kratochwil, F. Bruchertseifer, F.L. Giesel, M. Weis, F.A. Verburg, F. Mottaghy, K. Kopka, C. Apostolidis, U. Haberkorn, A. Morgenstern., ²²⁵Ac-PSMA-617 for PSMA-targeted α -radiation therapy of metastatic castration-resistant prostate cancer, *J. Nucl. Med.*, 57 (2016), pp. 1941-1944.
- 3) W.T. Diamond, C.K. Ross., Actinium-225 production with an electron accelerator, *J. Appl. Phys.*, 129 (2021)
- 4) T. Higashi, K. Nagatsu, A. B. Tsuji, M. R. Zhang., Research and Development for Cyclotron Production of ²²⁵Ac from ²²⁶Ra—The Challenges in a Country Lacking Natural Resources for Medical Applications, *Processes*, 10(6), (2022), 1215.
- 5) 桑本融, 海水の無機成分-溶存化学種を中心に, 「化学と生物」 Vol 22 (1984) No. 7, 439-445.
- 6) 瀬古典明, 玉田正男, 笠井昇, 吉井文男, 清水隆夫, 海水ウラン採取用のモール状捕集材の作製と評価, 海洋開発論文集, 第 20 巻, (2004), 611-616.
- 7) S. A. Ansari, P. N. Pathak, V. K. Manchanda, M. Husain, A. K. Prasad, V. S. Parmar, *Solvent Extr. Ion Exch.* 2005, 23, 463.
- 8) Y. Horiuchi, S. Watanabe, Y. Sano, M. Takeuchi, F. Kida, T. Arai., Development of MA separation process with TEHDGA/SiO₂-P for an advanced reprocessing, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 330, (2021), pp. 237–244.
- 9) R.D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides", *Acta Cryst.* A32 (1976) 751-767.
- 10) Vikas Kumar, Amar Kumar, S. Mondal, J.N. Sharma, R.C. Hubli, P.K. Wattal, A.K. Suri., Separation of strontium from the raffinate solution of TEHDGA-actinide partitioning process: Batch extraction and process development, *Separation and Purification Technology* 98 (2012) 118–122.
- 11) Anyun Zhang, et al., Solvent Extraction and Ion Exchange, Volume 23 (2005) - Issue 2, 231-247.
- 12) Kunio FURUSAWA, Takashi HAMADA, Hideo MATSUMURA, Tsunehiko KUWAMURA., Monolayer Properties and Ion- transportation Phenomena of Crown Ether Compounds Differing in Crown Size at the Oil/Water Interface, *Journal of Oleo Science*, Vol. 40 (11), (1991) 1016-1022.
- 13) 平岡道夫, 「クラウンエーテル」, *生物物理*, Vol. 17 (3) (1977) 36-45.

Development of Ra in the Sea Water Collection Technology for Production of Medical Tracer Ac-225

Kaori Oguri¹, Yoichi Arai¹, Sou Watanabe¹, Noriaki Seko², Hiroyuki Hoshina²

¹Japan Atomic Energy Agency, ²National Institutes for Quantum Science and Technology

Summary

Radium-226 (²²⁶Ra) has recently attracted attention as a source for the production of actinium-225 (²²⁵Ac), which can be used for the α -particle therapy of cancer. ²²⁶Ra is present in approximately 10,000 tons in the sea. The amount of ²²⁶Ra in seawater could help patients with metastatic cancer around the world. Therefore, we focused on the extraction of ²²⁶Ra from seawater and examined an effective process for refining ²²⁶Ra. Due to the low concentration of ²²⁶Ra in seawater, only a few ppb, it has not received much attention in terms of economic point. Therefore, we focused on adsorbents prepared by Radiation-Induced Graft Polymerization to selectively collect Ra. In this study, we performed adsorption studies with Barium (Ba), homologs element of Ra, which may coexist with Ra in seawater.

To develop adsorbent material for collecting Ra from seawater, we selected adsorbent groups such as diglycolamide (DGA), iminodiacetic acid (IDA), N-methyl-d-glucamine (NMDG), diethylamine (DEA), phosphoric acid (P) with high affinity to Ra and synthesized adsorbents by immobilizing each on a polyethylene nonwoven fabric substrate. As a result, a highest Ba adsorption rate was observed under pH range of 4-8 conditions for P-type adsorbent. It was shown the highest adsorption rate of 21.8 mg/g at pH 6. IDA-type adsorbent was more than that rate of 6 mg/g. On the other hand, DGA, NMDG and DEA-type adsorbents were less than that rate of 1mg/g under pH 4-8.

The elution rate of Ba eluted from adsorbents (IDA, P-type) after 18 hours of immersion in each elution solution such as HNO₃, citric acid and malic acid. P-type adsorbent had a larger elution rate than IDA adsorbent. Especially, HNO₃ had the highest elution rate. In addition, P-type adsorbent was able to elute all Ba.

It is expected to be contaminated in Alkali metals and alkaline earth metals such as Na, K, Ca, Sr and Al in seawater. Therefore, to develop the separation process for these elements, especially Sr, we selected an optimal extraction for separation of Ra. In the extraction using simulated seawater, the DGA extractant has a large K_d and a large Ba recovery rate of about 90%. On the other hand, separation performance was excellent for crown ether extractant. It only Ba was recovered.

To establish ²²⁶Ra recovery technology, we will continue to research Ra purification methods using ²²⁸Ra tracer and ²²⁶Ra in seawater and natural water. In the future, we will contribute to domestication and global clinical popularization for ²²⁵Ac.