



Title	固態化学線量計の基礎的研究（アゾ色素－クロロホルムに関する光学的研究）
Author(s)	川西, 末雄
Citation	日本医学放射線学会雑誌. 1965, 25(9), p. 1035-1054
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/20414
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

特 別 掲 載

固態化学線量計の基礎的研究 (アゾ色素-クロロホルム系に関する光学的研究)

北海道大学医学部放射線医学教室 (主任 若林勝教授)

川 西 末 雄

(昭和40年8月10日受付)

Fundamental Studies on Solid Chemical Dosimetry
(Optical Studies on Azo dye-Chloroform System)

By

Sueo Kawanishi

Department of Radiology, Faculty of Medicine Hokkaido University, Sapporo.

(Director: Prof. M. Wakabayashi)

Paraffin base halogenated hydrocarbon chemical dosimeter was devised by M.S.Potsaid and G. Irie, and it was further improved like to be most suitable to observe with the naked eye, and named for Mix. -1 by M. WAKABAYASHI, et al.

Attempts have been made to calculate G-Value on Mix. -1 by optical method, but have not been realized, because the prescription of Mix. -1 is complicated.

In this fundamental experiments, Dye-Chloroform System and Dye-Chloroform-Liquid Paraffin System instead of Mix. -1 were used to perform the above purpose, because the color change of Mix. -1 irradiated with γ -rays is due to the interaction between dye and acid produced from chloroform by radiation.

It seems to be sure that the new molecular compounds were formed by irradiation.

The results of these experiments were summerized as following.

1) Optical measurement at the wave length $540\text{ m}\mu$ is most suitable in order to calculate G-Value on Dye-Chloroform System.

a) The optical density of Methylyellow-Chloroform System irradiated with γ -rays was directly proportional to the exposure dose up to 2000 R.

b) Parahydroxyazobenzene added to Methylyellow-Chloroform System did not affect on optical measurement.

2) These optical density corresponding to the same exposure dose increases at higher concentration of methylyellow. ($4.4 \times 10^{-6} \sim 4.4 \times 10^{-7}$ mol/l)

3) Parahydroxyazobenzene added to Methylyellow-Chloroform System prevents color changes by irradiation with Ultra Violet and the fading of color produced with γ -rays.

4) The most suitable amount of parahydroxyazobenzene added to Methylyellow-Chloroform System is 4~5 times as much as methylyellow.

5) Liquid paraffin added to Methylyellow-Chloroform System prevents chemical change by irradiation with γ -rays and Ultra Violet.

6) A method to obtain G-Value was accomplished on Dye-Chloroform System.

a) First, it was shown that the optical density at the wave length 540 $m\mu$ of the molecular compound composed of methylyellow and hydrogen chloride in chloroform was directly proportional to methylyellow concentration in chloroform saturated with hydrogen chloride.

b) Next, the molecular extinction coefficient of the molecular compound at the wave length 540 $m\mu$ was calculated by using the linear relationship noted above.

c) Then, G-Value on Methylyellow-Chloroform-Solution can be obtained easily by measuring the optical density at the wave length 540 $m\mu$ of Methylyellow-Chloroform-Solution after irradiation.

7) It is expected that the method to obtain G-Value on Methylyellow-Chloroform System could be applied to Mix. -1.

目 次

第一章 緒 言

第二章 実験目的

第三章 実験方法

第一節 実験試料

第二節 照射及測定装置

第三節 照射方法

第四節 光学測定の方法

第四章 実験結果

第一節 予備実験の結果

第二節 可視部吸収スペクトルの観測

第三節 波長 540 $m\mu$ に於ける吸光度測定

第五章 総 括

第一節 可視部吸収スペクトル

第二節 波長 540 $m\mu$ に於ける吸光度

第三節 G値の求め方

第六章 考 按

第七章 結 論

文 献

第1章 緒 言

放射線の線量測定には、気体の電離を利用する物理的方法と、物質の化学変化を利用する化学的方法とがある。

物理的方法是照射線量の絶対値測定法として不可欠であり、化学的方法是吸収線量の測定法として重要である。

化学的線量測定^{1) 2) 3) 4) 5)}に用いられる化学反応系を一般に化学線量計と呼称している。

化学線量計としては、鉄線量計が最も詳細に研究され、広く実用化されている。その他セリウム

線量計、ベンゼン水線量計、色素を用いた線量計、高分子の崩壊、又は高分子膜の着色を利用した線量計等が知られているが、これらは補助的に用いられているに過ぎない。一般に色素を用いた線量計は感度が高く、小線量の測定に適したものである。

化学線量計による線量測定の要領は、原理的には被照射反応系の中に生じた化学変化量を種々の方法で測定し、阻止能とW値から此の反応系に吸収された放射線エネルギー、即ち吸収線量を求めるのである。

実際的には使用する放射線について、予め阻止能とW値から算出、検定しておいた反応系のG値を利用して吸収線量を求めている。

放射線は気体、液体、固体のいずれに対しても、二次過程として化学変化を惹起するが、気体中に生起する化学変化の分析は技術的に難しく、固体は一般に放射線感受性が低く余り適当ではない。

これに反し、液体の場合には反応生成物を直接的には色調変化から、間接的には化学分析によって比較的容易に測定する事が出来る。又液体では生体組織の密度、吸収係数等と等価な物質を撰択出来る点も有利である。

西川、宮原等⁶⁾は化学線量計として利用される反応系は、次の様な諸条件を充すものが理想的であると述べている。

1) 単位線量により生ずる化学変化量は反応原

系, 生成系の濃度には無関係である事,

2) 放射線照射による溶液のpH, 溶存気体量の変化が化学変化に影響を及ぼさない事,

3) 化学変化量は線量率に無関係である事,

4) 放射線の種類, エネルギースペクトルに無関係である事

5) 放射線以外の影響, 例へば光とか熱によつて同様な変化が起らない事

6) 化学変化は再現性の良いものである事

7) 化学変化量の測定が簡単である事,

実際には, 上記の諸条件をすべて充す化学線量計は現在得られていない。

G.L. Clark, P.E. Bierstedt Jr. 等は Chloroform の放射線分解に着目し, Methyl yellow, Dithizone 等の色素—クロロホルム溶液を化学反応系として, 軟X線を照射し, 反応系の色調変化から色素のG値を算出報告している。

M.S. Potsaid, G. Irie^{7), 8)} は色調変化による直接的液体系化学線量計と Paraffine-Phantom とを一つの反応系にまとめて, 双方の利点を同時に活用出来る Paraffine base halogenated hydrocarbon chemical dosimeter を試作した。此の化学反応系の特徴は, 放射線のエネルギー吸収に応じて変化する色調によつて, 空間的線量分布を立体的に観測出来る点にある。

若林等⁹⁾ は此の化学反応系に注目し, 初め視覚的観測に適する組成を持った化学反応系を作製して固態化学線量計 Mix.-1 と名付けた。

Table A Prescription of Mix.-1

Paraffine	(m.p. 62~64°C)	100 g
Paraffine	(m.p. 58~60°C)	10 g
Waseline	(m.p. 30~60°C)	8 g
M.Y.	(methyl yellow)	40mg
PHAB	(parahydroxyazobenzene)	200mg
CHCl ₃	(chloroform)	10cc

次いで吸収エネルギーに対応して三段階の色調変化を示す固態化学線量計 Mix.-2 を試作した。引き続き増感効果及び光, 熱等に対する安定効果を指標に, 固態化学線量計を構成する基材, 色素, ハロゲン化合物等を多角的に検討し, 現在までに Mix.-3, Mix.-4 を試作発表して来た。

黄色の固有色調を持つ固態化学線量計 Mix.-1 に

放射線を照射すると, 照射線量に応じて色調が赤変する。

被照射 Mix.-1 の色々な角度の断面を観察すれば, 各断面の色調変化の度合から空間的線量分布を視覚的に知る事が出来る。

山田¹⁰⁾ は照射線量とこれに対応する酸産生量との関係を固態化学線量計 Mix.-1 について研究し, 0~5000R の範囲で両者間に比例関係を認め, Mix.-1 による吸収線量測定法を確立した。特に此の方法に従えば容積線量の算出が容易である。然しながら此の測定法の化学的操作が比較的面倒である為, 簡便な測定法の確立が望まれて来た。

著者は濾紙泳動用光電光度計を活用して, 照射線量に対応した Mix.-1 の色調変化を, 波長 540 mμ に於ける吸光度変化として観測し, 照射線量と Mix.-1 の色調変化との間には, 0~5000R (200kVp, HVL: 1.7mmCu, FSD30cm) の範囲に於て比例関係を認め, 固態化学線量計 Mix.-1 による線量測定の可能性を示したが, Table A に見られる様に Mix.-1 の組成がかなり複雑である為, 吸収線量の算出法を確立する迄に至らなかった。

第2章 実験目的

本研究に於ては, 固態化学線量計 Mix.-1 の色調変化が特に Dyes-Chloroform 系の化学変化に依存している点に注目し, 化学反応系として Dyes-Chloroform 系, Dyes-Chloroform-Liquid Paraffine 系を撰択して, 光学的方法による色素のG値検定を目標に実験を行つた。

第3章 実験方法

第一節, 試料

色素 (Dye);

Methyl yellow (M.Y.) 和光純薬製品

Parahydroxyazobenzene (PHAB) 東京化成工業製品

Chloroform (CHCl₃); 市販品

流動パラフィン, Liquid Paraffine (Liq. Pa.); 局方, (比重: 0.85)

5 mg/cc の Methyl yellow-Chloroform-溶液 (M.Y.-CHCl₃-Soln.), 5 mg/cc の Parahydroxyazobenzene-Chloroform 溶液 (PHAB-CHCl₃-Soln.) を

それぞれ原液として、実験試料は原液を CHCl_3 で稀釈し、実験の都度 5 cc を共栓付き Pyrex 試験管 (容積 50 cc 用) に作製した。

色素-Chloroform-Liquid Paraffine-混合液 (Dyes- CHCl_3 -Liq. Pa.-Mixture) は、Dye- CHCl_3 -Soln. と同様、原液を CHCl_3 で稀釈し、此れに一定の容積比で Liq. Pa. を加えて作製した。

試料の濃度は実験結果の章に於て、各項目毎に記述する。

濃度単位として mol/l を用いたが、実験時には便宜上 mg/cc を使用し、後から mol/l に換算した。又色素量の単位も同様に実験時には mg を使用し、後から mol に換算した。

換算の際に破数を生ずるが、数値はすべて上 3 桁目を四捨五入し、上 2 桁目までを有効数字とした。(整数倍の関係を明示する場合には、上 3 桁目までを有効数字とした。)

HCl-saturated M.Y.- CHCl_3 -Soln. は次の様に作製した。先ず乾燥 NaCl を軽度に加熱しながら此れに濃硫酸を滴下させ、生成する塩化水素を CHCl_3 内に導入し、容器にコルク栓をした上、室温暗所に放置する。約 3 日位経過すれば、HCl を溶解した CHCl_3 の pH が略一定の値を示すようになるから (pH; 約 2.5 前後)、此れを一応 HCl-saturated CHCl_3 と見做し、上記の M.Y.- CHCl_3 -Soln. と同様の方法にて各種濃度の HCl-saturated M.Y.- CHCl_3 -Soln. を作製した。

第二節、照射装置、測定装置

照射装置;

東芝回転型 Cobalt-60 治療装置 (RI-107 型)

紫外線用蛍光ランプ (市販品)

線量計;

Victoreen 社製 Radocon 線量計

光学測定器;

自記型分光光度計 (島津製)

回折格子型分光光度計 (島津製)

第三節、照射方法

第一項、Cobalt-60 γ -線照射方法

線源-試料中心 (b) 間距離 36 cm の位置に、試料試験管数本を同時に直立させ、Fig. A の様に試料試験管底から垂直上方向に、絞り全開の状態

で照射した。

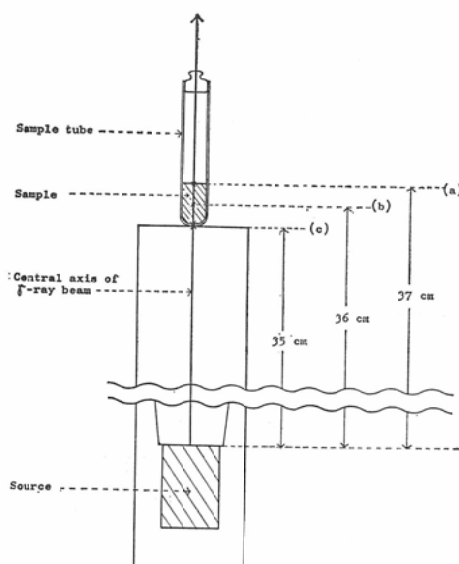
照射線量には試料の中心位置 (b) に於ける空中線量を用いた。

- 1) (a) 位置に於ける試料透過線量; 97 R/min.
- 2) (b) 位置に於ける空中線量; 110 R/min.
- 3) (c) 位置に於ける空中線量; 122 R/min.

(b) 位置に於ける空中線量を照射線量として採用した場合の誤差範囲は、 $\pm 12\%$ である。

((b) 位置に於ける照射線量は、(c) 位置に於ける空中線量より小さく、(a) 位置に於ける試料透過線量より大きく、此の両者が限界である。)

Fig. A Schematic illustration of irradiation method



第二項 紫外線照射法

直径約 6 cm のシャーレに液深が約 0.5 cm になる様に試料を作製し、紫外線用蛍光ランプ試料液面間距離約 1 cm で照射した。

第四節、光学測定の方法

可視部吸収スペクトルの観測には自記型分光光度計を用い、波長 $540\text{m}\mu$ に於ける吸光度の測定には回折格子型分光光度計を用いた。

第 4 章 実験結果

同一の実験はすべて 5 回行い、此の 5 個の測定値の平均を実験値とし、此の実験値を基にして、

真の値を推定した。

或る集団より大きさ n のサンプルを取り出して、それらの計測結果をもとにして集団の真の平均を推定するには、 $t = \frac{\bar{x} - \mu}{\sqrt{\frac{V}{n}}}$ が自由度 $(n-1)$ の t 分布をなす事を用いる。

$$\mu = \bar{x} \pm t(n-1, 0.01) \sqrt{\frac{V}{n}}$$

μ ; 真の値

$\bar{x}$; サンプル平均値

$\sqrt{\frac{V}{n}}$; 標準誤差

$t(n-1, 0.01)$; 自由度 $(n-1)$, 危険率 0.01 の t 値

(t に対する 99% の信頼区間は次式によって示めされる。

$$-t(\phi, 0.01) < t < t(\phi, 0.01), \phi; \text{自由度}$$

第一節 予備実験 (温度, 線量率の影響)

純粋な CHCl_3 は, 光, 温度の影響を受け易く, 通常 Ethylalcohol 等の安定剤が用いられている。Hine, G.T., G.L. Brownell 等は Dye- CHCl_3 -Soln. 系について, Table B に示す様な安定剤とその最適濃度 (重量パーセント) とを報告している。

市販の CHCl_3 には 0.5~2.0% の Ethyl alco

Table B Optimum concentration of stabilizing agents in CHCl_3

Resorcinol	0.2~0.5%
Ethyl alcohol	2.0~5.0%
Hexyl alcohol	0.2~5.0%
Decyl alcohol	0.5~5.0%

Table C Effect of temperature on M.Y.- CHCl_3 -Solution (2.2×10^{-4} mol/l) irradiated with Cobalt-60 γ -rays by 1000R.

Temperature	15°C	20°C	25°C
Optical Density	0.45 ± 0.03	0.45 ± 0.03	0.44 ± 0.03

Table D Effect of dose rate on M.Y.- CHCl_3 -Solution (2.2×10^{-4} mol/l) irradiated with Cobalt-60 γ -rays by 1000 R.

Dose Rate	110 R/min.	86 R/min.	57 R/min.
Optical Density	0.45 ± 0.03	0.47 ± 0.03	0.48 ± 0.03

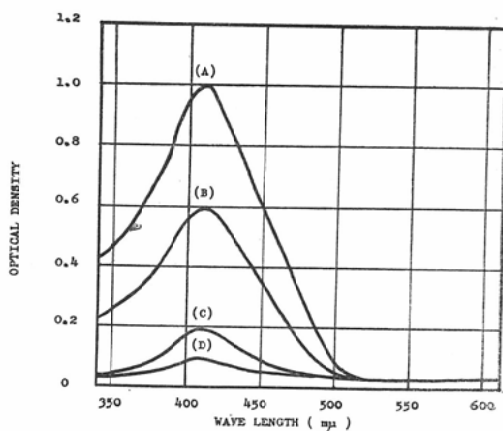
hol が添加されていて, 主として CHCl_3 の光分解を防止している。予備実験として市販の CHCl_3 が照射中の室温や線量率の影響をどの程度に受けるかを検討し, Table C, Table D を得た。

第二節 可視部吸収スペクトル

第一項 試料濃度と吸収スペクトル

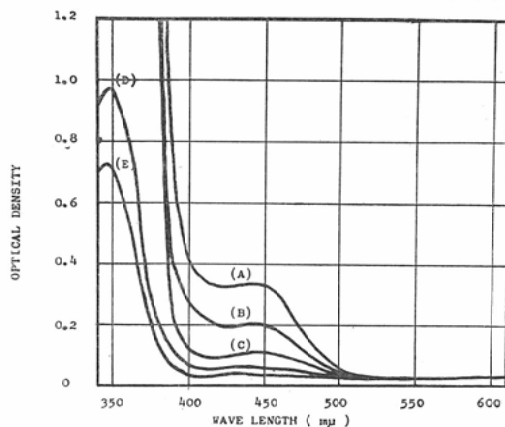
イ) M.Y.- CHCl_3 -Soln. (Fig. 1)

Fig. 1. Absorption spectra of M.Y.- CHCl_3 -Solution. M.Y.-Concentration; 3.5×10^{-5} mol/l (A), 2.2×10^{-5} mol/l (B), 8.8×10^{-6} mol/l (C), 4.4×10^{-6} mol/l (D),



ロ) PHAB- CHCl_3 -Soln. (Fig. 2)

Fig. 2 Absorption spectra of PHAB- CHCl_3 -Solutions. PHAB-Concentration; 3.3×10^{-4} mol/l (A), 2.0×10^{-4} mol/l (B), 1.0×10^{-4} mol/l (C), 5.0×10^{-5} mol/l (D), 2.5×10^{-5} mol/l (E).



ハ) (M.Y. + PHAB)- CHCl_3 -Soln. (Fig. 3)

ニ) Dyes- CHCl_3 -Liq. Pa.-Mixture

Fig. 3 Absorption spectra of Mixtures which contain 3.5×10^{-7} mol of M.Y. and different amount of PHAB in 10cc CHCl_3 . PHAB-Concentration; 0 (A), 2.0×10^{-7} mol (B), 4.0×10^{-7} mol (C), 8.0×10^{-7} mol (D), 1.2×10^{-6} mol (E), 1.6×10^{-6} mol (F), 2.0×10^{-6} mol (G) in 10cc CHCl_3 .

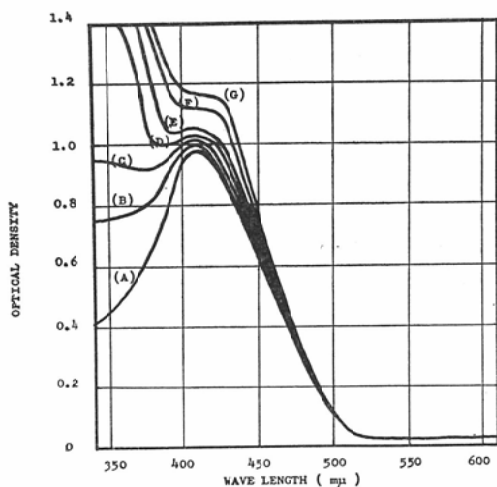
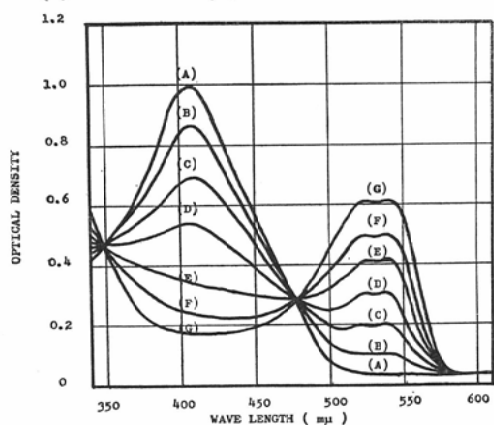


Fig. 4 Absorption spectra of M.Y.- CHCl_3 -Solution (3.5×10^{-5} mol/l) before (A), and after irradiation with Cobalt-60 γ -rays by 500 R (B), 1000 R (C), 1500 R (D), 2000 R (E), 2500 R (F) and 3000 R (G).



CHCl_3 と Liq. Pa. との等容混合液を溶媒にした Dyes- CHCl_3 -Liq. Pa.-Mixture の可視部吸収スペクトルは、Fig-1, Fig-2, Fig-3 に見られる Dyes- CHCl_3 -Soln. の吸収スペクトルの形に全く等しい。

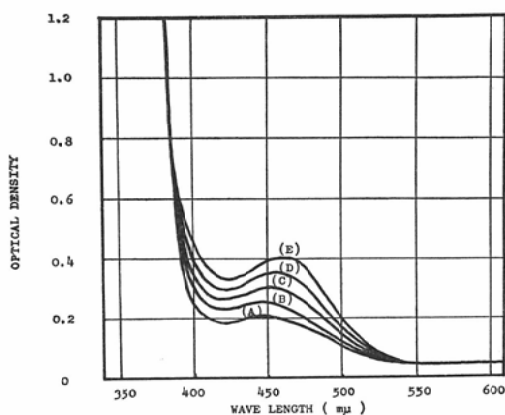
第二項、 γ -線照射による吸収スペクトルの変化

イ) M.Y.- CHCl_3 -Soln. (Fig. 4)

各種濃度の M.Y.- CHCl_3 -Soln. について、 γ -線照射による吸収スペクトルの変化を見ると、その度強が異なるだけで、照射線量に応じて Fig. 4 と同傾向の変化を示す。本実験では吸収スペクトルの変化を概観するのに比較的適した濃度 3.5×10^{-5} mol/l を撰んで描記した。

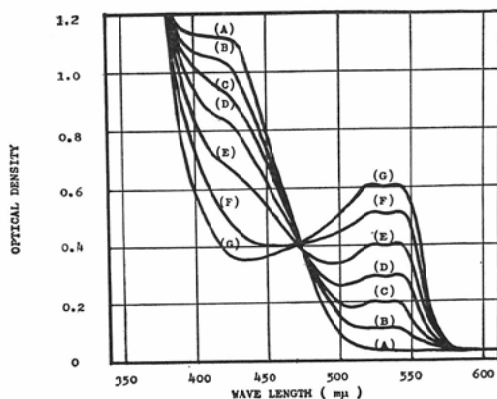
ロ) PHAB- CHCl_3 -Soln. (Fig. 5)

Fig. 5 Absorption spectra of PHAB- CHCl_3 -Solution (2.0×10^{-4} mol/l) before (A) and after irradiation with Cobalt-60 γ -rays by 500 R (B), 1000 R (C), 2000 R (D), and 2500 R (E).



ハ) (M.Y. + PHAB)- CHCl_3 -Soln. (Fig. 6)

Fig. 6. Absorption spectra of Mixtures of 3.5×10^{-7} mol M.Y. and 2.0×10^{-6} mol PHAB in 10 cc CHCl_3 , before (A) and after irradiation with Cobalt-60 γ -rays by 500 R (B), 1000 R (C), 1500 R (D), 2000 R (E), 2500 R (F), and 3000 R (G).



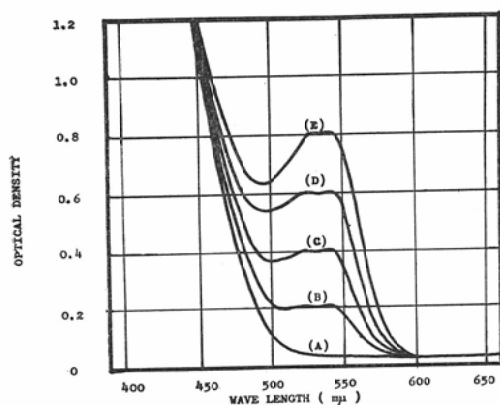
ニ) Dyes- CHCl_3 -Liq. Pa.-Mixture

可視部吸収スペクトルの形及びその変化の傾向は Dyes-CHCl₃-Soln. の場合と同じであるが, M. Y. 2.2×10^{-7} mol, PHAB, 10^{-6} mol, CHCl₃ 5 cc Liq. Pa. 5 cc より成る (M.Y.+PHAB)-CHCl₃-Liq. Pa.-Mixture では (M.Y.+PHAB)-CHCl₃-Soln. の約 2 倍半の照射線量が必要である。

第三項 紫外線照射による吸収スペクトルの変化

イ) M.Y.-CHCl₃-Soln. (Fig. 7)

Fig. 7. Absorption spectra of M.Y.-CHCl₃-Solution (2.2×10^{-4} mol/l) irradiated by Ultra Violet. Exposure time; 0 (A), 15 min. (B), 30 min. (C), 45 min. (D), 60 min. (E).



ロ) PHAB-CHCl₃-Soln., (M.Y.+PHAB)-CHCl₃-Soln. M.Y.-CHCl₃-Liq. Pa.-Mixture.

各種濃度の PHAB-CHCl₃-Soln. 並びに M.Y.-CHCl₃-Soln. (2.2×10^{-6} mol M.Y. in 10 cc CHCl₃) に PHAB 10^{-5} mol を添加した (M.Y.+PHAB)-CHCl₃-Soln., 同様に Liq. Pa. 10cc を添加した M.Y.-CHCl₃-Liq. pa.-Mixture の各々に関する紫外線照射の吸収スペクトル変化を観測したが, すべてその変化を確認出来なかつた。

第四項, 塩化水素飽和時の吸収スペクトル

イ) HCl-saturated M.Y.-CHCl₃-Soln. (Fig. 8)

ロ) HCl-saturated (M.Y.+PHAB)-CHCl₃-Soln. (Fig. 9)

ハ) HCl-saturated Dyes-CHCl₃-Liq. Pa.-Mixture.

Liq. Pa. を添加しても, HCl-saturated Dyes-CHCl₃-Soln. の吸収スペクトルの形は変らない。

Fig. 8. Absorption spectra of HCl-saturated M. Y.-CHCl₃-Solutions. M.Y.-Concentration; 2.2×10^{-5} mol/l (A), 1.32×10^{-6} mol/l (B), 4.4×10^{-6} mol/l (C),

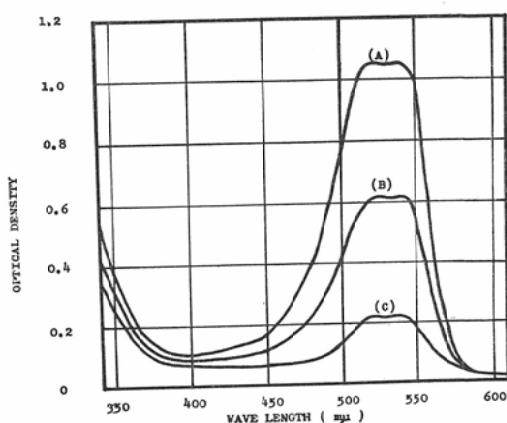
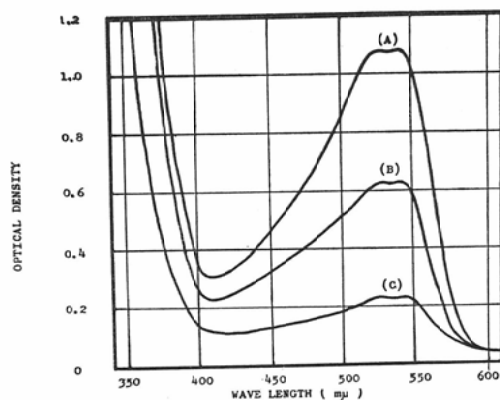


Fig. 9. Absorption spectra of HCl-saturated (M. Y.+PHAB)-CHCl₃-Solutions. Dye-Concentration; 2.2×10^{-7} mol M.Y. and 1.0×10^{-6} mol PHAB in 10cc CHCl₃ (A), 1.32×10^{-7} mol M. Y. and 6.0×10^{-7} mol PHAB in 10cc CHCl₃ (B), 4.4×10^{-8} mol M.Y. and 2.0×10^{-7} mol PHAB in 10cc CHCl₃ (C).



第三節 吸光度の測定

M.Y.-CHCl₃-Soln., (M.Y.+PHAB)-CHCl₃-Soln. の γ -線照射による可視部吸収スペクトルの変化に於て (Fig. 4, Fig. 6), 特に 520~545 mμ の波長範囲に現われる吸収帯に注目し, 先ず照射線量と此の吸収帯の強度 (吸光度) との関係調べた。

吸光度の測定には, 波長 540 mμ を用いた。

第一項, γ -線照射時の吸光度

Table I Optical densities of M.Y.-CHCl₃-Solutions irradiated with Cobalt-60 γ -rays at four different dose levels.

M.Y.-Concentration (mol/l)	Exposure Dose (R)			
	500	1000	1500	2000
2.2×10^{-3}	0.35 ± 0.03	0.68 ± 0.03	1.02 ± 0.05	1.35 ± 0.05
4.4×10^{-4}	0.27 ± 0.03	0.53 ± 0.03	0.8 ± 0.05	1.07 ± 0.05
2.2×10^{-4}	0.22 ± 0.025	0.45 ± 0.025	0.68 ± 0.03	0.91 ± 0.035
4.4×10^{-5}	0.16 ± 0.025	0.33 ± 0.025	0.5 ± 0.03	0.67 ± 0.035

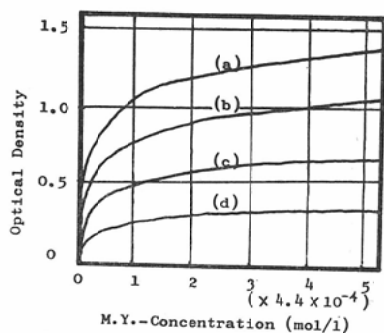


Fig. I-(A)

Relation between M.Y.-concentration and optical density of M.Y.-CHCl₃-Solutions.

Exposure Dose : (a) 2000 R,
(b) 1500 R,
(c) 1000 R,
(d) 500 R.

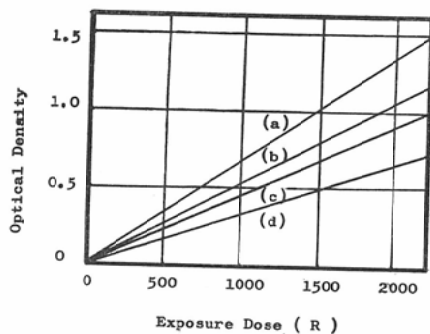


Fig. I-(B)

Relation between exposure dose and optical density of M.Y.-CHCl₃-Solutions.

M.Y.-Concentration : (a) 2.2×10^{-3} mol/l,
(b) 4.4×10^{-4} mol/l,
(c) 2.2×10^{-4} mol/l,
(d) 4.4×10^{-5} mol/l.

Table II Optical densities of (M.Y.+PHAB)-CHCl₃-Solutions irradiated with Cobalt-60 γ -rays at four different dose levels.

(M.Y.+PHAB)-CHCl ₃ -Solutions (in 10cc CHCl ₃)		Exposure Dose (R)			
M.Y. (mol),	PHAB (mol)	500	1000	1500	2000
4.4×10^{-6}	0	0.27 ± 0.03	0.53 ± 0.03	0.79 ± 0.035	1.06 ± 0.15
4.4×10^{-6}	5.0×10^{-4}	0.26 ± 0.03	0.52 ± 0.03	0.79 ± 0.035	1.05 ± 0.15
4.4×10^{-6}	1.0×10^{-3}	0.27 ± 0.03	0.525 ± 0.03	0.8 ± 0.035	1.07 ± 0.15
4.4×10^{-6}	1.5×10^{-3}	0.275 ± 0.03	0.53 ± 0.03	0.81 ± 0.035	1.07 ± 0.15
4.4×10^{-6}	2.0×10^{-3}	0.28 ± 0.03	0.54 ± 0.03	0.81 ± 0.035	1.08 ± 0.15
4.4×10^{-6}	2.5×10^{-3}	0.29 ± 0.03	0.55 ± 0.03	0.82 ± 0.035	1.08 ± 0.15
4.4×10^{-6}	3.0×10^{-3}	0.29 ± 0.03	0.55 ± 0.03	0.82 ± 0.035	1.08 ± 0.15

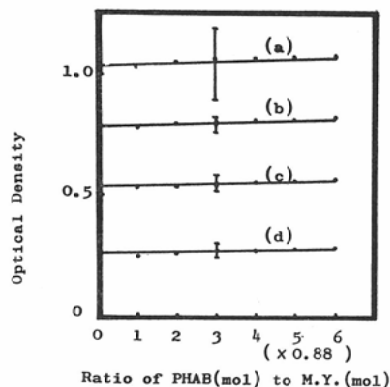


Fig. II-(A)

Relation between ratio of PHAB(mol) to M.Y.(mol) and optical density of (M.Y.+PHAB)-CHCl₃-Solutions.

Exposure Dose ; (a) 2000 R,
(b) 1500 R,
(c) 1000 R,
(d) 500 R.

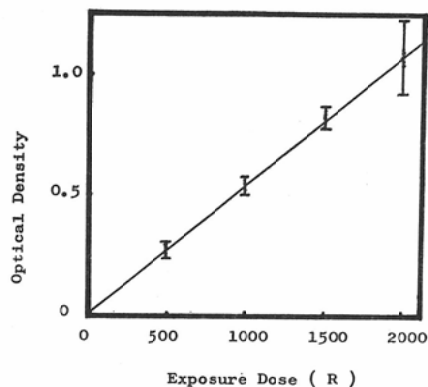


Fig. II-(B)

Relation between exposure dose and optical density of (M.Y.+PHAB)-CHCl₃-Solutions.

Table III Optical densities of M.Y.-CHCl₃-Liq. Pa.-Mixtures irradiated with Cobalt-60 γ -rays at four different dose levels.

M.Y.-CHCl ₃ -Liq. Pa.-Mixtures			Exposure Dose (R)			
M.Y. (mol),	CHCl ₃ (cc),	Liq. Pa. (cc)	500	1000	1500	2000
4.4×10^{-6}	10.0	0	0.27 $\pm$ 0.03	0.53 $\pm$ 0.03	0.79 $\pm$ 0.035	1.06 $\pm$ 0.15
4.4×10^{-6}	5.0	5.0	0.13 $\pm$ 0.035	0.24 $\pm$ 0.035	0.36 $\pm$ 0.035	0.47 $\pm$ 0.05
4.4×10^{-6}	3.4	6.6	0.095 $\pm$ 0.035	0.17 $\pm$ 0.04	0.26 $\pm$ 0.04	0.3 $\pm$ 0.05
4.4×10^{-6}	2.5	7.5	0.075 $\pm$ 0.035	0.14 $\pm$ 0.04	0.19 $\pm$ 0.04	0.23 $\pm$ 0.05
4.4×10^{-6}	2.0	8.0	0.055 $\pm$ 0.04	0.1 $\pm$ 0.04	0.15 $\pm$ 0.04	0.19 $\pm$ 0.05

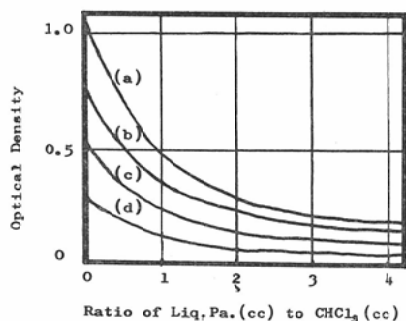


Fig. III-(A)

Relation between ratio of Liq. Pa.(cc) to CHCl₃(cc) and optical density of M.Y.-CHCl₃-Liq. Pa.-Mixtures.

Exposure Dose ; (a) 2000 R,
(b) 1500 R,
(c) 1000 R,
(d) 500 R.

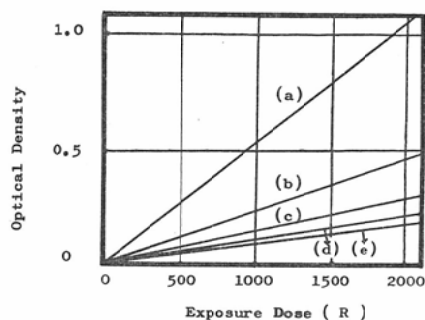


Fig. III-(B)

Relation between exposure dose and optical density of M.Y.-CHCl₃-Liq. Pa.-Mixtures.

Ratio of Liq. Pa.(cc) to CHCl₃(cc) ;
(a) 0,
(b) 1,
(c) 2,
(d) 3,
(e) 4.

Table IV Optical densities of HCl-saturated M.Y.-CHCl₃-Solutions (A), HCl-saturated (M.Y.+PHAB)-CHCl₃-Solutions (B) and HCl-saturated M.Y.-CHCl₃-Liq. Pa.-Mixtures (C).

HCl-saturated (A) M.Y.-CHCl ₃ -Solutions		HCl-saturated (B) (M.Y.+PHAB)-CHCl ₃ -Solutions (in 10cc CHCl ₃)		HCl-saturated (C) M.Y.-CHCl ₃ -Liq. Pa.-Mixtures			
M.Y. (mol/l),	Op. De.	M.Y. (mol), PHAB(mol),	Op. De.	M.Y. (mol),	CHCl ₃ (cc),	Liq. Pa. (cc),	Op. De.
4.4×10^{-6}	0.23 ± 0.02	1.32×10^{-7}	0	1.32×10^{-7}	10.0	0	0.61 ± 0.03
8.8×10^{-6}	0.41 ± 0.02	1.32×10^{-7}	1.5×10^{-7}	1.32×10^{-7}	5.0	5.0	0.605 ± 0.03
1.32×10^{-5}	0.61 ± 0.02	1.32×10^{-7}	3.0×10^{-7}	1.32×10^{-7}	3.4	6.6	0.61 ± 0.03
1.76×10^{-5}	0.82 ± 0.035	1.32×10^{-7}	4.5×10^{-7}	1.32×10^{-7}	2.5	7.5	0.615 ± 0.03
2.2×10^{-5}	1.05 ± 0.1	1.32×10^{-7}	6.0×10^{-7}	1.32×10^{-7}	2.0	8.0	0.615 ± 0.03
		1.32×10^{-7}	7.5×10^{-7}				
			0.62 ± 0.02				

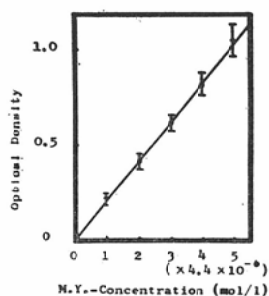


Fig. IV-(A)
Relation between M.Y.-concentration and optical density of HCl-saturated M.Y.-CHCl₃-Solution.

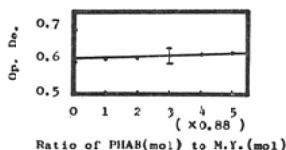


Fig. IV-(B)
Relation between ratio of PHAB (mol) to M.Y.(mol) and optical density of HCl-saturated (M.Y.+PHAB)-CHCl₃-Solution.

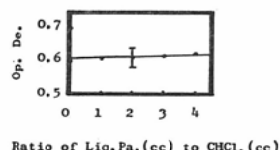


Fig. IV-(C)
Relation between ratio of Liq. Pa.(cc) to CHCl₃(cc) and optical density of HCl-saturated M.Y.-CHCl₃-Liq. Pa.-Mixture.

イ) M.Y. 濃度と吸光度の関係 (Table I, Fig. I)

ロ) PHAB 添加の影響 (Table II, Fig. II)

ハ) Liq. Pa. 添加の影響 (Table III, Fig. III)

第二項 塩化水素飽和時の吸光度 (Table IV, Fig. IV)

第三項 紫外線照射時の吸光度 (Table V, Fig. V)

第四項 吸光度の経時的変化

イ) M.Y. 濃度の影響 (Fig. 10)

ロ) PHAB 添加の影響 (Fig. 11)

ハ) 照射直後値と24時間値の比較 (Table VI)

第5章 総括

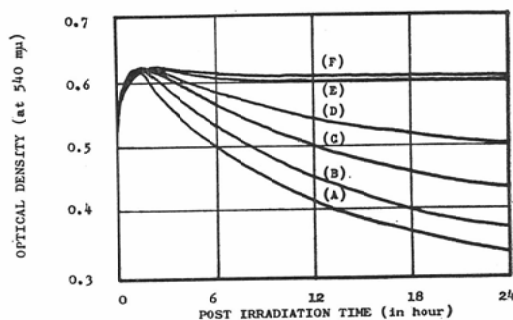
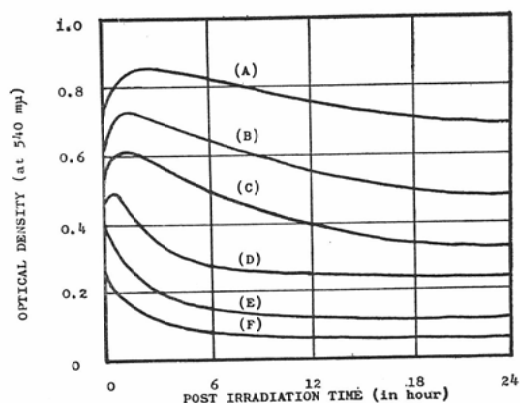
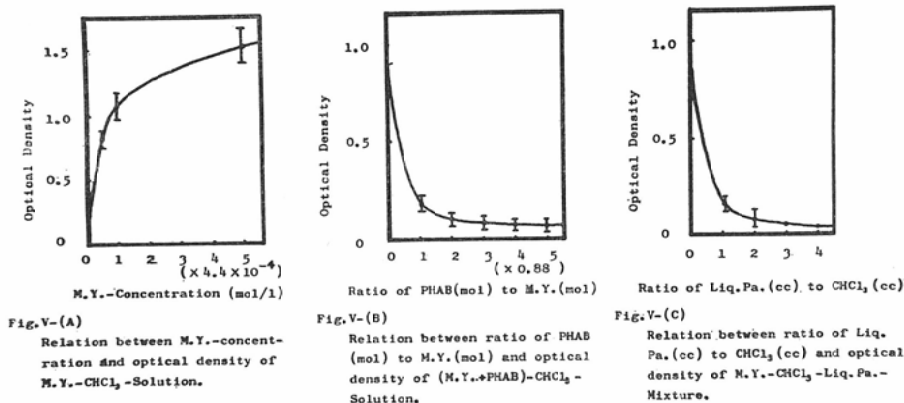
第一節 可視部吸収スペクトル

第一項 固有の吸収帯

M.Y.-CHCl₃-Soln. の可視部吸収スペクトルは 410mμ に (Fig. 1), PHAB-CHCl₃-Soln. では 445

Table V Optical densities of M.Y.-CHCl₃-Solutions (A), (M.Y.+PHAB)-CHCl₃-Solutions (B) and M.Y.-CHCl₃-Liq. Pa.-Mixtures (C) irradiated with Ultra Violet lamp by 15 min..

(A) M.Y.-CHCl ₃ -Solutions		(B) (M.Y.+PHAB)-CHCl ₃ -Solution (in 10cc CHCl ₃)		(C) M.Y.-CHCl ₃ -Liq. Pa.-Mixtures			
M.Y. (mol/l),	Op. De.	M.Y. (mol), PHAB (mol),	Op. De.	M.Y. (mol),	CHCl ₃ (cc),	Liq. Pa. (cc),	Op. De.
2.2×10^{-3}	1.50 ± 0.15	2.2×10^{-6}	0	2.2×10^{-6}	10.0	0	0.85 ± 0.02
4.4×10^{-4}	1.10 ± 0.1	2.2×10^{-6}	2.5×10^{-6}	2.2×10^{-6}	5.0	5.0	0.15 ± 0.015
2.2×10^{-4}	0.85 ± 0.05	2.2×10^{-6}	5.0×10^{-6}	2.2×10^{-6}	3.4	6.6	0.085 ± 0.01
4.4×10^{-5}	0.13 ± 0.03	2.2×10^{-6}	7.5×10^{-6}	2.2×10^{-6}	2.5	7.5	0.06 ± 0.01
2.2×10^{-5}	0	2.2×10^{-6}	1.0×10^{-5}	2.2×10^{-6}	2.0	8.0	0.03 ± 0.01
		2.2×10^{-6}	1.25×10^{-5}				
			0.07 ± 0.02				



mμ に (Fig. 2), それぞれ固有の吸収を示し,
(M.Y.+PHAB)-CHCl₃-Soln. の吸収スペクトルは

M.Y.-CHCl₃-Soln., PHAB-CHCl₃-Soln. 二種の吸収
スペクトルの単純な和として描記される (Fig. 3).
Dye-CHCl₃-Liq. Pa.-Mixture の吸収スペクトル

Table VI Optical densities of (M.Y.+PHAB)-CHCl₃-Solutions (A) and M.Y.-CHCl₃-Liq. Pa.-Mixture (B) in 24 hours after irradiation with Cobalt - 60 γ-rays by 1000 R.

(A) (M.Y.+PHAB)-CHCl ₃ -Solutions				(B) M.Y.-CHCl ₃ -Liq. Pa.-Mixtures				
(in 10cc CHCl ₃) M.Y. (mol). PHAB (mol).		Optical Density (0 hour), (24 hours)		M.Y. (mol),	CHCl ₃ (cc),	Liq. Pa. (cc),	Optical (0 hour),	Density (24 hours)
4.4×10 ⁻⁶	0	0.52±0.03	0.33±0.03	4.4×10 ⁻⁶	10.0	0	0.53±0.03	0.33±0.03
4.4×10 ⁻⁶	5.0×10 ⁻⁶	0.525±0.03	0.38±0.03	4.4×10 ⁻⁶	5.0	5.0	0.24±0.35	0.2±0.04
4.4×10 ⁻⁶	1.0×10 ⁻⁵	0.525±0.03	0.435±0.03	4.4×10 ⁻⁶	3.4	6.6	0.17±0.04	0.15±0.05
4.4×10 ⁻⁶	1.5×10 ⁻⁵	0.53±0.03	0.5±0.03	4.4×10 ⁻⁶	2.5	7.5	0.14±0.04	0.11±0.05
4.4×10 ⁻⁶	2.0×10 ⁻⁵	0.53±0.03	0.605±0.03	4.4×10 ⁻⁶	2.0	8.0	0.1±0.04	0.05±0.05
4.4×10 ⁻⁶	2.5×10 ⁻⁵	0.53±0.03	0.61±0.03					

ルは、Dye-CHCl₃-Soln. と同じ吸収スペクトルの形を示すが、その吸収帯の強度は CHCl₃ と Liq. Pa. の混合比には関係なく、両者の混合全容積に対する色素量にのみ依存する。即ち Dye-CHCl₃-Soln. に Liq. Pa. を添加した Dye-CHCl₃-Liq. Pa.-Mixture の吸収スペクトルは Dye-CHCl₃-Soln. のそれと大差がない。

第二項 γ -線照射時の吸収スペクトル変化

γ -線照射の前後で最も特徴的な吸収スペクトル変化を示すのは M.Y.-CHCl₃-Soln. である。即ち 350m μ と 480m μ に等吸収点を持ち、照射線量に応じて、固有の吸収波長 410m μ に於ける吸収強度が減少し、逆に 520～545m μ の波長範囲に比較的巾広い吸収帯が出現し、その吸収強度が増大する (Fig. 4)。

PHAB-CHCl₃-Soln. の吸収スペクトルは γ -線照射の前後で著明な変化を示さぬが、PHABの濃度が 10⁻⁷mol 以上の試料について此の過程を観測すれば、波長 445m μ に於ける固有の吸収帯が照射線量に応じて軽度ながら長波長側に移動し (470m μ 附近まで)、吸収強度も僅かながら増大する (Fig. 5) が、その変化の度合は M.Y.-CHCl₃-Soln. のそれと比較にならない程低い。

(M.Y. + PHAB)-CHCl₃-Soln. の γ -線照射前後に於ける吸収スペクトル変化は、PHAB添加の影響が軽度に見られる程度で、M.Y.-CHCl₃-Soln. の吸収スペクトルと殆んど同傾向の変化を示す (Fig. 6)。

又 M.Y.-CHCl₃-Liq. Pa.-Mixture, (M.Y. + PHAB)-CHCl₃-Liq. Pa.-Mixture の γ -線照射前後に於ける吸収スペクトル変化は前述の様に、Dyes-CHCl₃-Soln. の場合の吸収スペクトル変化と同様である。

当然の事ながら Dyes-CHCl₃-Soln. の γ -線照射前後に於ける吸収スペクトルの変化は、Dyes-CHCl₃-Soln. の視覚的な色調変化に対応し、此れを光学的に観測した結果に他ならない。

第三項 紫外線照射による吸収スペクトルの変化

紫外線照射の前後に於ける M.Y.-CHCl₃-Soln. の吸収スペクトルを観測した場合、M.Y. 濃度が

1.32×10⁻⁴ mol/l 以上であれば、M.Y.-CHCl₃-Soln. の γ -線照射による吸収スペクトル変化と同様の变化を認める事が出来る。(但し高濃度の為に観測可能な波長範囲は 450～600m μ に限られる。)

低濃度の M.Y.-CHCl₃-Soln. 並びに (M.Y. + PHAB)-CHCl₃-Soln., M.Y.-CHCl₃-Liq. Pa.-Mixture 等について、その各々に紫外線照射を行い、照射の前後に於ける吸収スペクトル変化を観測したが、いずれもその変化を確認出来なかつた。

第四項 塩化水素飽和時の吸収スペクトル

M.Y.-CHCl₃-Soln. に塩化水素を飽和した HCl-saturated M.Y.-CHCl₃-Soln. の吸収スペクトル (Fig. 8) は、M.Y.-CHCl₃-Soln. の γ -線照射により M.Y. が完全に赤変した時の吸収スペクトル (Fig. 4 (G)) に一致する。

同様に HCl-saturated M.Y.-CHCl₃-Soln. に PHAB や Liq. Pa. を添加した HCl-saturated (M.Y. + PHAB)-CHCl₃-Soln., HCl-saturated Dyes-CHCl₃-Liq. Pa.-Mixture の吸収スペクトルは、 γ -線照射により M.Y. が完全に赤変した時の (M.Y. + PHAB)-CHCl₃-Soln., Dyes-CHCl₃-Liq. Pa.-Mixture の吸収スペクトルにそれぞれ一致する。

以上、可視部の吸収スペクトル観測によつて、M.Y.-CHCl₃-Soln. の γ -線照射前後に見られる色調の変化は、Chloroform の放射線分解で産生された塩化水素と M.Y. 分子とが反応した結果である事が確認された。

可視部吸収スペクトルに関する実験結果を総括する。

- 1) (M.Y. + PHAB)-CHCl₃-Soln. 系の γ -線照射前後における色調変化の主役は M.Y.-CHCl₃-Soln. である。
- 2) M.Y.-CHCl₃-Soln. の吸収スペクトル変化で注目すべき点は、波長範囲 520～545m μ に於ける吸収帯の出現であり、此の吸収帯の吸収強度は照射線量に応じて増大する。
- 3) PHAB を添加した (M.Y. + PHAB)-CHCl₃-Soln. の吸収のスペクトル変化も、M.Y.-CHCl₃-Soln. のそれと全く同様の傾向を示す。
- 4) M.Y.-CHCl₃-Liq. Pa.-Mixture の吸収スペクトル、並びにその変化の様相は、M.Y.-CHCl₃-

Soln. のそれ等に一致する.

5) M.Y. の濃度が 1.32×10^{-4} mol/l 以上の M.Y.-CHCl₃-Soln. に紫外線を照射して観測される吸収スペクトル変化は、 γ -線照射によつて得られた吸収スペクトル変化と同様である.

第二節 波長 540m μ に於ける吸光度

回帰直線の回帰係数とその誤差の算出法は次の通りである.

x_i の各水準に対応して y_i の値が各実験毎に定まり、しかも原点を通る事が予め判つている場合の回帰直線を $y_i = \beta x_i$ とすれば、回帰係数 β は最小二乗法の原理から次の様に求める事が出来る.

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i}{\sum_{i=1}^n x_i^2}$$

$$V(b) = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - bx_i)^2}{(n-1) \sum_{i=1}^n x_i^2}$$

b ; β の実現値

$\sqrt{V(b)}$; 標準誤差

回帰係数は次の様に表わされる.

$$\beta = b \pm t(n-1, 0.01) \sqrt{V(b)}$$

第一項 γ -線照射時の吸光度

イ) M.Y. の濃度と吸光度との関係

四種の異つた濃度の M.Y.-CHCl₃-Soln. について、照射線量と吸光度との関係を求め Table 1 を得た. 此の関係を、横軸に照射線量、縦軸に吸光度を取つて図示すれば、Fig. I-(B) が得られる.

Table 1 から此の両者間の比例関係を示す回帰直線を求める. 此の回帰直線は原点を通る事が明らかであるから、回帰係数を求める事に帰す. 濃度 2.2×10^{-3} , 4.4×10^{-4} , 2.2×10^{-4} , 4.4×10^{-5} mol/l の M.Y.-CHCl₃-Soln. に関する回帰直線の回帰係数 β_1 β_2 β_3 β_4 は次の様に算出された.

$$\begin{aligned}\beta_1 &= 6.78 \times 10^{-4} \pm 0.2 \times 10^{-4} \\ \beta_2 &= 5.34 \times 10^{-4} \pm 0.2 \times 10^{-4} \\ \beta_3 &= 4.53 \times 10^{-4} \pm 0.2 \times 10^{-4} \\ \beta_4 &= 3.35 \times 10^{-4} \pm 0.2 \times 10^{-4}\end{aligned}$$

ロ) PHAB 添加の影響

Table 2 に於て M.Y.-CHCl₃-Soln. 並びに PH

A B 量の異つた六種の (M.Y.+PHAB)-CHCl₃-Soln. に関する回帰係数 β_0 β_1 β_2 β_3 β_4 β_5 β_6 は次の様に算出された.

$$\begin{aligned}\beta_0 &= 5.29 \times 10^{-4} \pm 0.2 \times 10^{-4} \\ \beta_1 &= 5.25 \times 10^{-4} \pm 0.2 \times 10^{-4} \\ \beta_2 &= 5.33 \times 10^{-4} \pm 0.2 \times 10^{-4} \\ \beta_3 &= 5.37 \times 10^{-4} \pm 0.2 \times 10^{-4} \\ \beta_4 &= 5.4 \times 10^{-4} \pm 0.2 \times 10^{-4} \\ \beta_5 &= 5.45 \times 10^{-4} \pm 0.2 \times 10^{-4} \\ \beta_6 &= 5.46 \times 10^{-4} \pm 0.2 \times 10^{-4}\end{aligned}$$

M.Y.-CHCl₃-Soln. に関する回帰係数 β_0 と六種類の (M.Y.+PHAB)-CHCl₃-Soln. に関する回帰係数 $\beta_1 \sim \beta_6$ との間には、すべて有意差が認められなかつた.

ハ) Liq. Pa. 添加の影響

Table 3 に於て M.Y.-CHCl₃-Soln. 並びに CHCl₃ と Liq. Pa. との混合比を異にした四種の M.Y.-CHCl₃-Liq. Pa.-Mixture に関する回帰係数 β_0 β_1 β_2 β_3 β_4 は次の様に算出された.

$$\begin{aligned}\beta_0 &= 5.29 \times 10^{-4} \pm 0.2 \times 10^{-4} \\ \beta_1 &= 2.36 \times 10^{-4} \pm 0.2 \times 10^{-4} \\ \beta_2 &= 1.66 \times 10^{-4} \pm 0.2 \times 10^{-4} \\ \beta_3 &= 1.36 \times 10^{-4} \pm 0.2 \times 10^{-4} \\ \beta_4 &= 0.97 \times 10^{-4} \pm 0.2 \times 10^{-4}\end{aligned}$$

回帰係数 β_0 β_1 β_2 β_3 β_4 の間には、互に危険率 1% の水準で、有意差が認められた.

第二項 塩化水素飽和時の吸光度

イ) M.Y. 濃度と吸光度の関係

M.Y. 濃度の異つた五種の HCl-saturated M.Y.-CHCl₃-Soln. について、吸光度を測定し Table 4 (A) を得た.

M.Y. 濃度を横軸に、吸光度を縦軸に取つて Table 4 (A) の関係を図示すると Fig. IV-(A) が得られる.

M.Y. 濃度と此れに対応する吸光度の間には比例関係が見られるので、Table 4 (A) から此の関係を示す回帰直線を求めた. 回帰係数 β は次の様に算出された.

$$\beta = 0.207 \pm 0.01$$

$$y = 0.207 x$$

ロ) PHAB 添加の影響

M.Y. 濃度が 1.32×10^{-5} mol/l の HCl-saturated M.Y.-CHCl₃-Soln. 及び此れに M.Y. (mol) の 0.88, 0.88×2 , 0.88×3 , 0.88×4 , 0.88×5 , 倍量の PHAB (mol) をそれぞれ添加した HCl-saturated (M.Y.+PHAB)-CHCl₃-Soln. について吸光度を測定し, Table 4 (B), Fig. IV-(B) を得た. 検定の結果, 此れらの吸光度間に有意差は認められなかつた.

ハ) Liq. Pa. 添加の影響

M.Y. 濃度が 1.32×10^{-5} mol/l の HCl-saturated M.Y.-CHCl₃-Soln. 及び此の溶液と同量の M.Y. (1.32×10^{-7} mol in 10cc (CHCl₃+Liq. Pa.)), を含有し, CHCl₃ と Liq. Pa. との混合比が色々異つた HCl-saturated M.Y.-CHCl₃-Liq. Pa.-Mixture について, 吸光度を測定し Table 4 (C), Fig. IV-(C) を得た. 検定の結果, 此れらの吸光度間には有意差が認められなかつた.

第三項 紫外線照射時の吸光度

イ) M.Y. 濃度と吸光度

濃度の高い五種類の M.Y.-CHCl₃-Soln. について, 紫外線照射時の吸光度を測定し Table 5 (A), Fig. V-(A) を得た. 此れらの吸光度間には危険率 1% の水準で有意差が認められた.

ロ) PHAB 添加の影響

M.Y. 濃度が 2.2×10^{-4} mol/l の M.Y.-CHCl₃-Soln. 及び此の溶液に M.Y. (mol) の 0.88, 0.88×2 , 0.88×3 , 0.88×4 , 0.88×5 , 倍量の PHAB (mol) を添加した (M.Y.+PHAB)-CHCl₃-Soln. の各々に紫外線を照射し, 吸光度を測定した結果, Table 5 (B), Fig. V-(B) を得た. 各種量の PHAB を添加した (M.Y.+PHAB)-CHCl₃-Soln. の吸光度間には有意差は認められないが, M.Y.-CHCl₃-Soln. と此れら (M.Y.+PHAB)-CHCl₃-Soln. との間には明らかに有意差を認めた.

ハ) Liq. Pa. 添加の影響

M.Y. 濃度 2.2×10^{-4} mol/l の M.Y.-CHCl₃-Soln. 及び此の溶液と同量の M.Y. (2.2×10^{-3} mol in 10cc (CHCl₃+Liq. Pa.)) を含有し, CHCl₃ と Liq. Pa. との混合比が異つた四種の M.Y.-CHCl₃-Liq. Pa.-Mixture について, 紫外線照射時の吸光度を測定し, Table 5 (c), Fig. V-(c) を得た. 検定

の結果, 此れらの吸光度間には危険率 1% の水準で有意差を認めた.

第四項 吸光度の経時的变化

イ) M.Y. 濃度の影響

濃度の異つた六種の M.Y.-CHCl₃-Soln. について γ -線照射後の退色変化を波長 $540\text{m}\mu$ に於ける吸光度の経時的な減少変化として観測し Fig. 10 を得た.

一般に退色変化は指数函数的減少曲線を以て表示されるが, M.Y.-CHCl₃-Soln. 系に於ては, 濃度が 1.32×10^{-4} mol/l 以上になると, すべて after effect を観測出来た. 即ち照射終了後尚 2~3 時間にわたつて吸光度の増大を認めた.

ロ) PHAB 添加の影響

M.Y. 濃度 4.4×10^{-4} mol/l の M.Y.-CHCl₃-Soln. 及び此の溶液に M.Y. (mol) の 0.88, 0.88×2 , 0.88×3 , 0.88×4 , 0.88×5 , 倍量の PHAB (mol) をそれぞれ添加した五種の (M.Y.+PHAB)-CHCl₃-Soln. について, γ -線照射後の吸光度変化を経時的に観測し, Fig. 11 を得た.

此の経時的变化の過程で γ -線照射の直後, 並びに 24 時間後に於ける吸光度を撰択し Table 6 (A) に表示した. 此の表に於て, 照射直後の吸光度間に有意差は認められなかつたが, 照射後 24 時間では, M.Y.-CHCl₃-Soln. の吸光度と (M.Y.+PHAB)-CHCl₃-Soln. の各吸光度との間に危険率 1% の水準で有意差を認めた.

ハ) Liq. Pa. 添加の影響

M.Y. 濃度 4.4×10^{-4} mol/l の M.Y.-CHCl₃-Soln. 及び此の溶液と同量の M.Y. (4.4×10^{-6} mol in 10cc (CHCl₃+Liq. Pa.)) を含有し, CHCl₃ と Liq. Pa. の混合比が異つた四種の M.Y.-CHCl₃-Liq. Pa.-Mixture について, 上記ロ) の場合と同様に γ -線照射直後と 24 時間後に於ける吸光度を測定し, Table 6 (B) を得た. 此の表に於て, 照射直後の吸光度と 24 時間後のそれとを比較すると, 対照溶液の M.Y.-CHCl₃-Soln. の場合には前記の様に有意差を認めるが, Liq. Pa. を添加した各種の M.Y.-CHCl₃-Liq. Pa.-Mixture の場合には, 有意差を認める事が出来なかつた. 即ち Liq. Pa. 添加によつて退色変化が抑制される.

M.Y.-CHCl₃-Soln. 系の波長 540m μ に於ける吸光度測定に関する実験結果を総括する。

- 1) 照射線量とこれに対応する吸光度との間には比例関係が認められた。
- 2) PHABの添加は、 γ -線照射時の吸光度に影響を与えないが、紫外線照射時の吸光度、並びにその経時的な減少変化に対して抑制的に働く。即ち此れらの変化に対して安定効果を示す。
- 3) Liq. Pa. の添加は、 γ -線照射時の吸光度を低下させる。即ち感度が低下する。此の傾向は紫外線照射の場合に一層著明になる。又退色変化に対して安定効果を示す。
- 4) M.Y. 濃度が 1.32×10^{-4} mol/l 以上の場合には、after effect が観測される。此の現象は PHAB を添加しても抑制されないが、添加量が増すに従い軽度ながら after effect の出現が緩慢になる。
- 5) HCl-saturated M.Y.-CHCl₃-Soln. の吸光度は M.Y. 濃度に比例する。此の場合、PHAB 或いは Liq. Pa. を添加しても、その吸光度には殆んど影響がない。

第三節、G-値の求め方

放射線化学反応を研究する場合、任意の放射線量に対する化学反応系の変化量を表わす数値として通常収量と呼ばれる G-値が使われる。此れは化学反応系に吸収される放射線エネルギー100 eV 当りに変化(分解或いは生成)する原子又は分子数で示される。

G-値の算出に必要な因子²⁾は次の通りである。

- 1) W-値；空気中の一対のイオン対を生ずるに要するエネルギー (34 eV)
- 2) 1.61×10^{12} pair; 空気 1 gr. 中に 1 R 当り発生するイオンの数
- 3) 6.02×10^{23} ; モル分子数
- 4) ρ , ρ_0 ; 溶液及び空気の密度
- 5) μ , μ_0 ; 任意の放射線に対する溶液及び空気の線吸収係数

今 1 R 当り 1 l 中に生成或いは分解された分子数を A (μ mol/l/R) とする。此の A を 1 cc 中に 1 R 当り生成或いは分解する分子数に換算すれ

ば、 $6.02 \times 10^{23} \times 10^{-9} \times A$ 個となる。次に 1 R 当り溶液 1 cc 中に吸収されるエネルギーは、 $34 \times 1.61 \times 10^{12} \times \rho_0 \times \frac{\mu}{\mu_0}$ eV となる。

以上から G 値は次の様に求める事が出来る。

$$G = \frac{6.02 \times 10^{23} \times 10^{-9} \times A}{34 \times 1.61 \times 10^{12} \times \rho_0 \times \frac{\mu}{\mu_0}} \times 100 = \frac{1100 \times A}{\rho_0 \times \frac{\mu}{\mu_0}}$$

溶液 1 gr の吸収エネルギーが空気 1 gr のそれに等しいならば、 $\mu/\rho = \mu_0/\rho_0$ となる。此の假定はコンプトン吸収のみが吸収過程の全部を占める 0.1~3 MeV の放射線の場合に成立する。

$$G = \frac{1100 \times A}{\rho} \text{ (molecules/100 eV)} \dots\dots\dots(1)$$

又、吸光度(光学密度)は次の様に定義される。

$$\begin{aligned} \text{吸光度 (D)} &= (\text{分子吸光係数}) \times (\text{濃度}) \\ \text{分子吸光係数; } \epsilon & \text{ (l} \cdot \text{cm/mol)} \\ \text{濃度; C} & \text{ (mol/l)} \end{aligned}$$

セルの透過光路を 1 cm とすれば、分子吸光係数は次式から求める事が出来る。

$$\epsilon = D/C \text{ (l} \cdot \text{cm/mol)} \dots\dots\dots(2)$$

次に五種の M.Y. 濃度に対応した HCl-saturated M.Y.-CHCl₃-Soln. の吸光度を測定して得た Table 4 (A) について回帰分析を行い、波長 540 m μ に於ける反応生成物の分子吸光係数を求めた。

回帰直線を $y = \beta x \dots\dots\dots(3)$ とすれば、回帰係数 β は次の様に算出された。

$$\beta = 4.704 \times 10^4 \pm 0.23 \times 10^4$$

4.4×10^{-6} mol/l の M.Y. 濃度に対応する吸光度 D_1 は、(3) 式から次の様に求まる。

$$D_1 = (4.704 \times 10^4 \pm 0.23 \times 10^4) \times 4.4 \times 10^{-6}$$

(2) 式の関係に C と D_1 を代入して ϵ を求める。

$$\epsilon = 4.704 \times 10^4 \pm 0.23 \times 10^4$$

(1) 式に於ける A は 1 R 当り 1 l 中に生成或いは分解された分子数 (μ mol/l/R) であるから、M.Y.-CHCl₃-Soln. の場合には 1 R 当り 1 l 中で変化した M.Y. 分子の濃度と解される。

今 1 R 当りの吸光度変化を ΔD で表わせば、A は (2) 式から次の様に求まる。

$$A = \Delta D / \epsilon \text{ (}\mu \text{ mol/l/R)} \dots\dots\dots(4)$$

Table VII G-values of M.Y.-CHCl₃-solutions of four different concentrations (A) and M.Y.-CHCl₃-Liq. Pa.-Mixtures of five different concentrations (B) on irradiation with Cobalt-60 γ -rays.

(A) M.Y.-CHCl ₃ -Solutions		(B) M.Y.-CHCl ₃ -Liq. Pa.-Mixtures			
Concentration (mol/l),	G-Value (molecules/100eV)	M.Y. (mol),	CHCl ₃ (cc),	Liq. Pa. (cc),	G-Value (molecules/100eV)
2.2×10^{-3}	10.6 ± 0.5	4.4×10^{-6}	10.0	0	8.3 ± 0.5
4.4×10^{-4}	8.3 ± 0.5	4.4×10^{-6}	5.0	5.0	4.8 ± 0.7
2.2×10^{-4}	7.0 ± 0.4	4.4×10^{-6}	3.4	6.6	3.7 ± 0.9
4.4×10^{-5}	5.1 ± 0.4	4.4×10^{-6}	2.5	7.5	3.2 ± 0.9
		4.4×10^{-6}	2.0	8.0	2.4 ± 0.95

(4)式によれば, M.Y.-CHCl₃-Soln. の γ -線照射による吸光度変化から, 赤変した M.Y. 分子の濃度を知り得る.

(1) 式のAに (4) を代入すれば, M.Y.-CHCl₃-Soln. に於ける G-値は, 次式から求める事が出来る.

$$G = \frac{1100 \times \Delta D}{1.5 \times 4.7 \times 10^4} \times 10^6 = 1.56 \times 10^4 \times \Delta D \dots (5)$$

Table 1, Table 3 の吸光度変化を (5) 式に代入して, M.Y.-CHCl₃-Soln. 並びに M.Y.-CHCl₃-Liq. Pa.-Mixture に対する γ -線照射時の収量を算出し Table 7 を得た.

第6章 考 按

放射線によって反応系内に引き起こされる放射線効果は, その反応系に吸収された放射線エネルギーによる物理, 化学的反應の結果である. 放射線エネルギーが反応系に吸収される場合, その大部分は数 eV ~ 30eV の小さなエネルギー片に細分され, 電離及び励起エネルギーとして, その飛跡に沿って短時間内に分配される.

此らのエネルギー片は更に細分されて, 熱の形で散逸するが一部は化学反応の活性化エネルギーとして働き, 最終的な各種の放射線効果に導く.

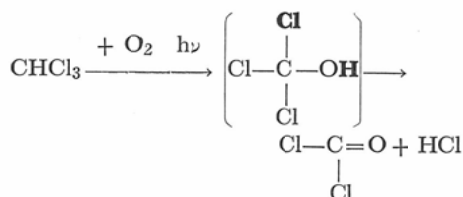
電離, 励起を引き起す一次過程に続く二次過程は, イオン, 励起分子等の解離反応によってラジカルを生じ, 此のラジカルが反応して, 中間生成物或いは最終生成物を作る化学反応過程である.

此の様な放射線化学反応に対して, 光化学反応では分子の励起, 此れに続いて起るラジカルへの

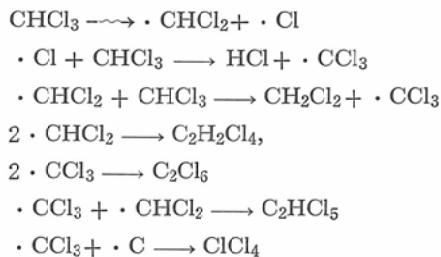
解離から反応が出發する. 又反応系分子による光エネルギーの吸収は選択的であり, 反応系内部での吸収による減弱を除けば, 全反応系にわたつて分子の活性化が均一に起る.

先ず光化学, 放射線化学, 双方の立場から CHCl₃ 分解の反応過程を考察する.

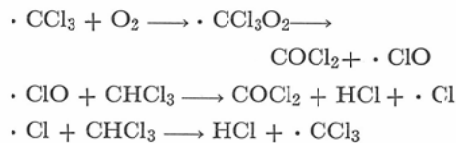
Chloroform の光分解は一般に次の様に理解されている.



又 Chloroform の放射線分解は次の様な連鎖反応過程で説明される.



此の過程に酸素が共存すると, 次の様に HCl の生成量が増加する.



Chloroform の光分解反応も上記の放射線分解反応と同じ様に連鎖反応過程で理解する事が出来る.

られる。

著者と山田は、前述の $(\text{CHCl}_3)-(\text{H}_2\text{O})$ 、二層系について行った塩基度測定と同様の方法で $(\text{M.Y.}-\text{CHCl}_3\text{-Soln.})-(\text{H}_2\text{O})$ 、二層系の γ -線照射により $\text{M.Y.}-\text{CHCl}_3\text{-Soln.}$ 系内に産出される塩化水素を水層に振り出して、その塩基度を測定し、此れと色調の関係を調べた。その結果、両者の間に比例関係は確認出来なかつたが、 M.Y. 濃度が高くなるに従い、系内に於ける塩化水素の産生量は下記の様に減じ、波長 $540\text{m}\mu$ に於ける吸光度は Fig. I-(A) の様に増大する事が判つた。

$$G_1 (\text{HCl}) = 13.7 \pm 1.5 \quad (4.4 \times 10^{-5} \text{ mol/l,}$$

$\text{M.Y.}-\text{CHCl}_3\text{-Soln. in presence O}_2)$

$$G_2 (\text{HCl}) = 5.4 \pm 0.6 \quad (4.4 \times 10^{-4} \text{ mol/l,}$$

$\text{M.Y.}-\text{CHCl}_3\text{-Soln. in presence O}_2)$

$$G_3 (\text{HCl}) = 2.4 \pm 0.3 \quad (4.4 \times 10^{-3} \text{ mol/l,}$$

$\text{M.Y.}-\text{CHCl}_3\text{-Soln. in presence O}_2)$

$(\text{M.Y.}-\text{CHCl}_3\text{-Soln.})-(\text{H}_2\text{O})$ 、二層系の実験に於て、 γ -線照射により赤変した $\text{M.Y.}-\text{CHCl}_3\text{-Soln.}$ を水と共によく振盪すれば、忽ち照射前の色調に逆戻りする。此れは系内の遊離の塩化水素のみならず、 M.Y. 分子と結合している塩化水素も解離して水層に移行する事を示している。

此の酸産生の傾向から、系内の M.Y. 分子は CHCl_3 の放射線分解により産生されるラジカルの scavenger として作用し、連鎖反応を抑制するのではないかと考えられる。

その理由は、Fig. IV-(A) の HCl -saturated $\text{M.Y.}-\text{CHCl}_3\text{-Soln.}$ に於て、 M.Y. 濃度とそれに対応する吸光度とは比例関係にありながら、Fig. I-(A) では M.Y. 濃度が増すに従い波長 $540\text{m}\mu$ に於ける吸光度の増大率は減少している。即ち M.Y. 分子が CHCl_3 の放射線分解に於ける連鎖反応を抑制する為に、 M.Y. 濃度が増すと相対的に色素の変化率が減ずるものと解される。

又 $\text{M.Y.}-\text{CHCl}_3\text{-Soln.}$ に於ては、Fig. 10 に見られる様に after effect が発現する。此の原因として、一応塩化水素と M.Y. 分子の反応確率や、溶存酸素量等が考えられるが、反応機構の詳細は尚不明の点が多い。

次に $(\text{M.Y.}+\text{PHAB})-\text{CHCl}_3\text{-Soln.}$ に於ける P

HAB の作用や、 $\text{M.Y.}-\text{CHCl}_3\text{-Liq. Pa.-Mixture}$ に於ける Liq. Pa. の影響について考察する。

$(\text{M.Y.}+\text{PHAB})-\text{CHCl}_3\text{-Soln.}$ に於ける PHAB は $\text{M.Y.}-\text{CHCl}_3\text{-Soln.}$ に対する紫外線的作用を抑制する様に働く。即ち保護効果を示す。此れは M.Y. 分子と塩化水素の反応確率を低下させる為であろう (Table 5 (B))。

γ -線照射の場合に此の保護効果が認められないのは放射線化学反応と光化学反応の相違、例へば一次生成物の相違、飛跡効果の相違、撰択的エネルギー吸収等が関係するのではないかと推測される。

又 PHAB は退色に対しても、此れを抑制する様に働く (Fig. 11), (Table 6 (A))。即ち保護効果を示す。一般に退色変化は、色素が吸収したエネルギー量にのみ比例した速度で進行し、更に溶存酸素量に影響されると云われているから、PHAB は恐らく溶存酸素の影響を抑制するのではないかと考えられる。

Liq. Pa. は炭素数が 15 前後の直鎖状分子であるから、此れを添加した $\text{M.Y.}-\text{CHCl}_3\text{-Liq. Pa.-Mixture}$ の粘度が増大する。そこで Liq. Pa. は $\text{M.Y.}-\text{CHCl}_3\text{-Liq. Pa.-Mixture}$ の放射線化学反応過程に於て、反応系内に産生されるラジカルの拡散を抑制したり、ラジカルの scavenger として働き、連鎖反応を抑制する可能性が考えられる。

以上、基本の反応系として $\text{M.Y.}-\text{CHCl}_3\text{-Soln.}$ を中心に考察したが、結論として $\text{M.Y.}-\text{CHCl}_3\text{-Soln.}$ の γ -線照射による色調変化の機構は、光学的には一応 Brönstedt の意味の酸、塩基の理論によつて、 M.Y. 分子が塩基型から酸型へ移行する現象であると理解される。

前述の G.L. Clark 等⁶⁾ は $\text{M.Y.}-\text{CHCl}_3\text{-Soln.}$ に関する M.Y. の G-値を 40 kVp の軟 X 線照射によつて次の様に求めている。尚吸光度の測定には $\text{M.Y.}-\text{CHCl}_3\text{-Soln.}$ の波長 $410 \text{ m}\mu$ に於ける固有の吸収を用いている。

M.Y. 濃度 (mol/l) 4×10^{-4} , 1×10^{-4} , 5×10^{-5}
G-値 (molecules/ 100eV)

21.3 13.5 8.4

此の結果と著者の求めた G-値との比較から、

M.Y.-CHCl₃-Soln. はかなり強い線質依存性を有している事が判る。

又、波長 410m μ と 540m μ に於ける吸光度変化の割合を比較すると、後者の方が前者より大きな値を示す事から、反応系の変化量を測定する為には波長 540m μ を選択した方が有利であると云える。

最後に固態系に於ける G-値算出の可能性について述べる。

Mix.-1 の薄板を使用して、 γ -線照射による吸収スペクトル変化を観測した結果、M.Y.-CHCl₃-Soln., M.Y.-CHCl₃-Liq. Pa.-Mixture のそれらと同様傾向の変化を示す事が確認された。

此の吸収スペクトル変化の類似性から、M.Y.-CHCl₃-Soln. について考案した M.Y. の G-値算出法を Mix.-1 にも応用する事が出来ると考えられる。(但し固態の場合には、厳密に Beer-Lambert の法則が成立しないので、此の方法の応用に際しては、溶液の吸光度に相当する概念を検討する必要がある。)

第7章 結 論

固態化学線量計 Mix.-1 の特徴が液体系化学線量計と Paraffine Phantom の立体構造とを組合せた点にある事は前述の通りである。

Mix.-1 の液体系化学線量計の部分、即ち M.Y.-CHCl₃-Soln. 系を選択し、M.Y. の G 値算出を目標に、系の色調変化を光学的な面から観測、検討した結果、次の様な結論を得た。

- 1) M.Y.-CHCl₃-Soln. 系の可視部吸収スペクトルから判断して、M.Y. の G-値算出の為には、波長 540m μ を測定波長として選択利用するのが適当である。
- 2) M.Y.-CHCl₃-Soln. 系に於て、同一照射線量に対応する吸光度は、濃度が高い程大きい事が判った。即ち濃度が高くなる程感度が増す。

($4.4 \times 10^{-6} \sim 4.4 \times 10^{-3}$ mol/l M.Y.-CH-Cl₃-Soln.)

(但し M.Y. 濃度が高くなれば、塩化水素の産生が抑制されるので、増感の度合は減ずる。)

- 3) M.Y.-CHCl₃-Soln. に PHAB を添加した (M.Y.+PHAB)-CHCl₃-Soln. の γ -線照射によ

る色調変化は、吸収スペクトルの上で、M.Y.-CH-Cl₃-Soln. のそれと同様の傾向を示すが、赤変した M.Y. の退色変化、並びに M.Y.-CHCl₃-Soln. の紫外線照射による色調変化等は PHAB の添加によつて抑制される。即ち PHAB の保護効果が認められる。

- 4) PHAB の添加量 (mg) は反応系に於ける M.Y. の 4~5 倍 (3.5~4.5 倍分子容) が適当である。6 倍 (5.3 倍分子容) 以上では固有の色調が赤味を帯び、照射の前後で色調のコントラストが低下し不適當である。
- 5) M.Y.-CHCl₃-Soln. に Liq. Pa. を添加すると M.Y. の変化量は減少する。
- 6) M.Y.-CHCl₃-Soln. 系に於ける M.Y. の G-値算出法を考案し、更に此の方法を応用して M.Y.-CHCl₃-Liq. Pa.-Mixture の G-値を算出した。

稿を終るにあたり御指導御校閲を賜った恩師若林勝教授に深く感謝致します。又入江五郎助教授を始めとする教員各位の御援助御協力に厚く感謝致します。

(本論文の要旨は昭和39年5月盛岡市に於ける第23回日本医学放射線学会総会に発表しました。)

文 献

- 1) George V. Taplin, Radiation Dosimetry. Chapter 8 Chemical and colorimeter indicators. 357—410 (1956), Academic Press.
- 2) 松沢秀夫：放射線医学，第4章，V，線量測定，化学的測定法，89—106 (1959)，医学書院。
- 3) 西川，宮原：放射線化学入門 (上)，第3章線量と線量測定，92—129 (1962)，丸善。
- 4) A. Charlesby, 放射線と高分子，第6章，線量測定，86—100 (1962)，岡野咄文他共訳朝倉書店
- 5) 志田正二：放射線化学，第2章，化学線量計，26—55 (1960)，日刊工業新聞社。
- 6) G.L. Clark, P.E. Bierstedt, Jr., X-ray dosimetry by radiolysis or some organic solution, Rad. Res. 2: 199—218 (1955).
- 7) M.S. Potsaid, G. Irie, Paraffine base halogenated hydrocarbon chemical dosimeters. Radiology, 77: 61—65 (1961).
- 8) M.S. Potsaid, G. Irie, An in-Phantom radiation detector. The New England Journal of Medicine. 265: 1152—1153 (1961).
- 9) M. Wakabayashi, et al. Studies on Radiation Dosimetry by a solid color changing. J. of Rad. Res., 4, 2—3—4, 68—79 (1963).
- 10) F.S. Dainton, Proceedings of the second International Conference on the peaceful uses

- of atomic energy. Geneva, 29 : 188 (1958).
- 11) Henglein, Mohrhauer, Die Zersetzung des Chloroforms durch Gamma-Strahlen und durch Ultraschallwellen. Z. physik. chem. (Frankfurt) [N.F.] 18, 43—55 (1958).
- 12) 武者宗一郎：微量光分析法，第1章，吸光度分析法，1—76 (1961)，共立出版社。
- 13) 小泉正夫：光化学概論，第6章，光吸収と化学平衡，125—153 (1964)，朝倉書店。
- 14) M.J.S. Dewar, 有機化学の電子説，第6章，酸と塩基，123—146 (1963)，小方芳郎訳，解説，南江堂。
-