

[18009]

目視による放射線検出のためのカラーフォーマーの開発研究

Development of Color Formers for Radiation Detection on Naked Eye

太刀川達也*, 飯原美幸, 伊藤滉大, 川緑一葵, 齋藤裕次郎

Tatsuya Tachikawa*, Miyuki Ihara, Kodai Ito, Kazuki Kawamidori, Yujiro Saito

Faculty of Engineering, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University

Abstract

Since the nuclear power plant accident at Fukushima caused by the Great East Japan Earthquake, radioactive contamination has become familiar to us, and the development of dye dosimeters that visualize invisible radiation is increasing in demand. Color formers have been developed for visual detection of radiation that are harmful to the human body but unable to be detected by the human sense. This paper presents the dosimetric properties of the aqueous solutions of the phenoxazine, the phenolphthalein, the *o*-tolidine, the spiropyran, and the styrene-type color formers.

Keyword: color former, dye dosimeter, phenoxazine, phenolphthalein, *o*-tolidine, spiropyran, styrene

1. はじめに

1.1 研究背景

東日本大震災による福島での原発事故以来、放射能汚染は我々の身近なものとなり、目に見えない放射線を目視で検出する色素線量計の開発は、その需要が高まってきている^[1]。

我々が開発してきたフェノキサジンやフェナジン系色素を還元したカラーフォーマー類^[2]は、放射線の照射により保護基部位が外れて発色するもので、放射線照射による媒体中に生じたラジカルなどの反応活性種がカラーフォーマーに作用して発色する。そのため、溶液中と PMMA や PVC などのポリマー媒体中、ゲル^[3]でカラーフォーマーの発色挙動が異なるばかりか、クロロホルム中、アセトニトリル中、水中など溶媒の種類によってカラーフォーマーの発色能は異なっている。水中で安定に存在し、尚且つ高感度に発色する系は未だに実現できていない。近年、陽子線や重粒子線が悪性腫瘍の放射線治療に用いられ、絶大な効果を得ている。本研究では、癌治療に用いられる重粒子線の放射線量が 15 Gy 程度であることに着目し、癌治療に用いられる放射線量の分布を一度に簡便に観測するための 3D 色素ゲル線量計の開発を目的とし、新しい水溶性カラーフォーマーや低分子ヒドロゲル化剤の開発に取り組む。

1.2 本年度の取り組み

本年度は、フェノキサジン系カラーフォーマーの他に水溶性のカラーフォーマーとして数々のカラーフォーマーの合成と機能評価を行った。本研究は研究室の修士課程 7 名、卒研究生 4 名との共同研究であるが、本報告書では、この 3 月に課程を修了した修士 2 年生 4 名の研究成果から、フェノキサジン系、フェノールフタレイン系、*o*-トリジン系、スピロピラン類似系のカラーフォーマーにおける γ 線による発色挙動について報告する。

2. フェノキサジン系カラーフォーマー

2.1 はじめに

フェノキサジン系カラーフォーマーは前年度に検討されたフェノチアジン系カラーフォーマーより安定性は劣るが発色感度が高い。水溶性フェノキサジン系カラーフォーマーの合成とその水溶液の γ 線による発色能とフェントン反応によりカラーフォーマーに作用する活性種を生成する硫酸鉄の添加効果を検討した。

また、界面活性剤により水溶性の低いカラーフォーマーをミセルとして水に分散させることで新しい水溶液系発色材料開発を検討した。すなわち、水に溶解しないフェノキサジン系カラーフォーマー **1b** を合成し、界面活性剤の作用で **1b** を水溶液中に取り込ませ、水溶液系での γ 線照射による発色の検討を行った。

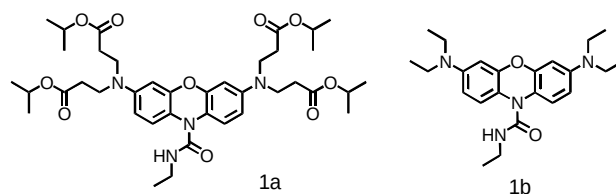


Figure 1. Phenoxazine-type colorformers **1a**, **b**.

2.2 結果と考察

末端にカルボン酸基を有する水溶性フェノキサジン系カラーフォーマーの合成を試みたが、保護基 (CONHR 基) の導入が難しく、その前駆体である末端にエステル基を有する親水性の高いカラーフォーマー **1a** において、体積比でエタノールを 5 % 含有する水溶液 (**1a** = 0.25 mM) を用いて、 γ 線の照射実験を行った。

フェノチアジン系カラーフォーマーでは硫酸鉄 (II) などの添加なしでは吸光度変化が見られなかつ

*tachikaw@apc.saitama-u.ac.jp

[18009]

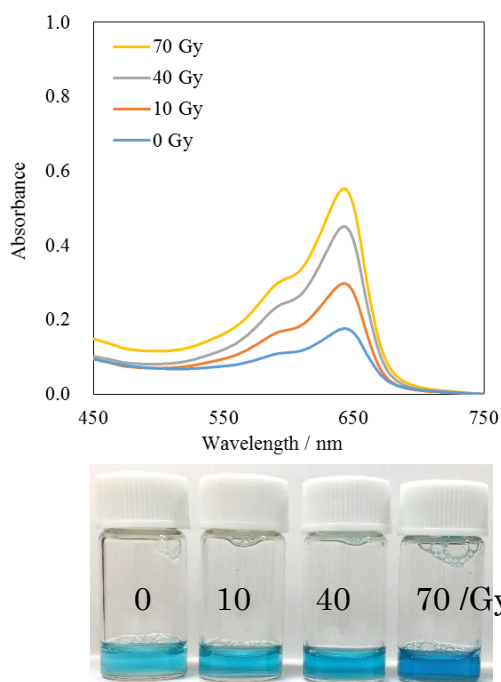


Figure 2. Absorption spectral changes (top) and sample images (Bottom) of aqueous solution of **1a** after γ irradiation.

たのに対し、カラーフォーマー**1a**は添加剤なしでも色素体の最長吸収極大波長に相当する 650 nm の吸光度が増大し(図 2)、10 Gy の照射線量から目視で青色の発色を確認することができた。10 当量の硫酸鉄(II) ($[\text{Fe}^{2+}] = 2.5 \text{ mM}$)の添加において、130 %の吸光度の増加が確認できた。また、硫酸鉄(II)を添加していないカラーフォーマー**1a**溶液を冷暗所で保存したところ、調製してから 1 週間後も発色せず、溶液の経時安定性が高いことがわかった。

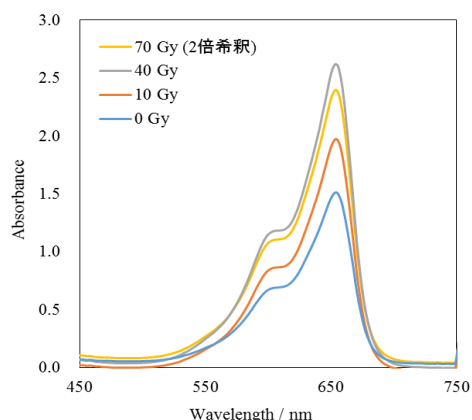


Figure 3. Absorption spectral changes of aqueous solution of **1b** and CTAB after γ irradiation.

一方、界面活性剤として、臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム (CTAB) を用いることで、末端にエチル基を有し、水への溶解性が低いフェノキシジン系カラーフォーマー**1b**を水に取り込ませた。カラーフォーマー**1b**と CTAB を蒸留水に溶かし ($[\text{1b}] = 0.25 \text{ mM}$, $[\text{CTAB}] = 1.1 \text{ mM}$)、 γ 線照射実験を行った。その結果を図 3 に示す。このカラーフォーマーミセル溶液は経時安定性が低く、 γ 線照射前に発色が見られたが、カラーフォーマー**1a**溶液における 70 Gy 照射後に相当する約 0.5 absorbance unit の吸光度の上昇が、10 Gy で見られ、この系での γ 線検出の可能性が見いだされた(図 3)。

3. フェノールフタレイン系カラーフォーマー

3.1 はじめに

水に γ 線を照射することで過酸化水素が発生することが知られている。我々は、ボロン酸エステルが過酸化水素により酸化的加水分解を受けヒドロキシ基に変化することに着目し、ボロン酸エステル部位が水酸基に置き換わることで発色する水溶性カラーフォーマーの開発研究を行っている。しかしながら、過去に開発されたカラーフォーマーは、安定性や γ 線の検出感度が低いという欠点があった。このため、今まで検討されていないフタレイン骨格にボロン酸エステル部位を導入した新しいカラーフォーマー**2**(図 4)を合成し、 γ 線検出能の評価を行うこととした。

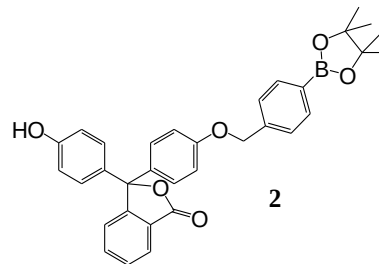


Figure 4. Phenolphthalein-type colorformer **2**.

3.3 結果と考察

カラーフォーマー**2**は水への溶解性が低く、溶解させるには 30%のエタノールを水に添加する必要があった。また、ボロン酸エステル部位が外れることで生成する色素体であるフェノールフタレインは、弱アルカリ性領域で発色することが知られている。よって、カラーフォーマー**2**を溶解させる媒体として、30%のエタノールを添加したホウ酸緩衝液(pH9.8)を用いることとした($[\text{2}] = 0.25 \text{ mM}$)。

γ 線照射後の溶液の吸光度変化を図 5 に示す。 γ 線の照射により、フェノールフタレインの極大吸収波長に相当する 550 nm 付近の吸光度が増加し、液色はピンク色に変化した。また、目視では、40 Gy のガンマ線照射を確認することができた。

[18009]

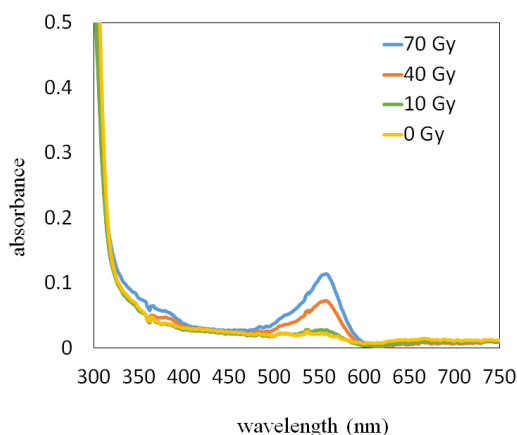


Figure 5. Absorption spectral changes of aqueous solution of **2** after γ irradiation.

4. ベンジジン系カラーフォーマー

2.1 はじめに

アニリン系化合物の水溶液に過酸化水素を添加することで黄色に発色することが、我々の予備的な研究により見出され、その溶液に γ 線を照射したところ、溶液の発色は見られなかった。そこで我々はアニリン 2 分子を *p*-位で結合したベンジジン系カラーフォーマーに着目し、*o*-トリジンに水溶性を高めるためのスルホン酸部位を導入した新規カラーフォーマー **3a** (図 6) を合成し、 γ 線に対する発色能を評価することとした。

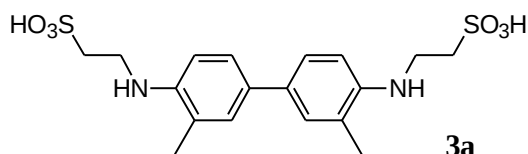


Figure 6. *o*-Tolidine-type colorformer **3a**.

2.2 結果と考察

合成したカラーフォーマー **3a** の濃度 0.38 mM 水溶液に添加剤として過酸化水素による酸化を触媒する酵素であるペルオキシダーゼ(POD)を 0.4 μ M 加え、 γ 線照射実験を行った。照射後の吸光度変化を図 7 に示す。 γ 線照射により 662 nm の吸収極大が増大し、10 Gy から目視で γ 線を検出することができた。

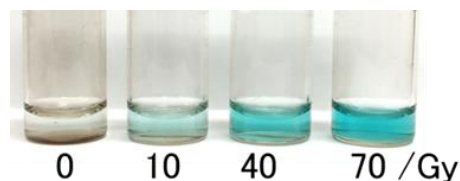
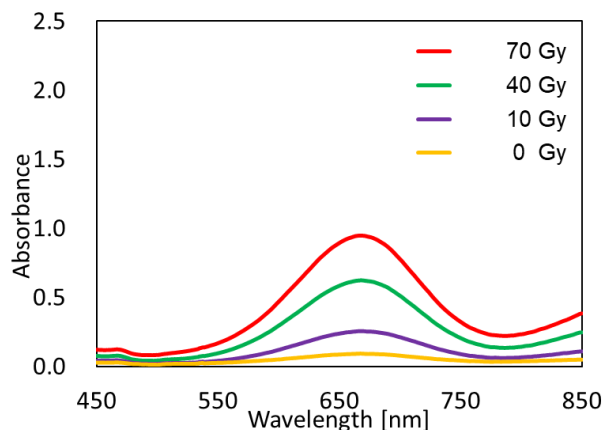


Figure 7. Absorption spectral changes (top) and sample images (bottom) of aqueous solution of **3a** after γ irradiation.

γ 線照射実験で優れた γ 線検出能を示したカラーフォーマー **3a** の窒素上の水素をアルキル基で置換した **3b**, **3c** (図 8) を用い、発色機構の調査を行った。合成した **3b**, **3c** の濃度 0.38 mM 水溶液に添加剤として POD を加えたサンプルに対して γ 線照射実験を行った結果、**3b**, **3c** は γ 線照射による発色は得られなかった。各化合物の違いは、**3b**, **3c** の構造中の窒素が 3 級である点である。この結果より、構造中の片方の窒素でも 3 級アミンであるとベンジジン骨格は発色しないことが分かる。このことから、ベンジジン骨格の発色には γ 線により生成したラジカル種の窒素上の水素の引き抜きが必要であり、一方の窒素が 3 級アミンであると、一方の窒素上の水素が引き抜かれても引き抜く 2 つ目の水素がないために発色しないと考えられる。POD の代わりに塩化メチレンを加えることで、同様に発色を示したことからラジカル種が発色に関与していることがわかる。

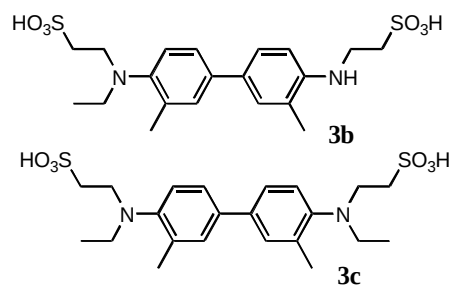


Figure 8. *o*-Tolidine-type colorformers **3b** and **3c**.

[18009]

5. スピロピラン系カラーフォーマー

5.1 はじめに

我々は、酸により発色するカラーフォーマーを放射線検出に利用している。その一つにスピロピラン類似カラーフォーマーがある。カラーフォーマー**4a**や**4b**にスピロ構造はないが、酸により開環して発色するという発色機構がスピロピランと類似しているため、我々は**4a**のようなカラーフォーマーをスピロピラン類似カラーフォーマーと呼んでいる。過去の化合物はカラーフォーマー溶液中に四塩化炭素などの光酸発生剤を共存させておき、放射線の照射により溶液中で生成した酸によりカラーフォーマーが発色体へと変化するものであった。

今回合成されたスピロピラン類似カラーフォーマーは、分子内にボロン酸エステル部位を有し、水溶液中で生成した過酸化水素によりボロン酸エステル部位が水酸基へと変換することで、電子求引性の置換基が電子供与性へと変換することでカラーフォーマーの開環が引き起こされ、発色するというものである。ボロン酸エステル部位の置換位置が異なる**4a** ($R = \text{NHCOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$)、**4b** ($R = \text{COOH}$)が合成された (図 9)。

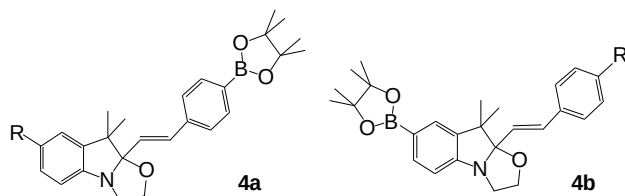


Figure 9. Spiropyran-type colorformers **4a**, **4b**.

5.2 結果と考察

合成したカラーフォーマー**4a**, **4b**を濃度 0.13 mM になるように pH 8.0 ホウ酸緩衝溶液に溶解させることで照射試料を調製した。

γ 線照射後の**4a**, **4b**溶液の吸光度変化を、それぞれ図 10、図 11 に示す。図 11 に見られる 400 nm 付近の吸収極大は**4b**の開環体の吸収極大であり、調整直後の**4a**溶液でも見られるが、**4a**では、しばらく放置することで閉環体となり、400 nm の吸収極大は減少する。 γ 線照射によりボロン酸エステル部位は水酸基に変換し、オキサゾリジン環が開環して開環体へと変換し、550 nm の吸収極大が大きくなると考えられる。溶液は赤色に発色し、10 Gy から目視で確認できた。一方で、オキサゾリジン環にボロン酸エステル部位が置換した**4b**は、水溶液中で既に開環体として存在しており、 γ 線照射による吸光度変化も小さい。**4b**のボロン酸エステル部位は**4a**より過酸化水素と反応しにくいことが考えられる。溶液は黄色に発色したが目視による確認はできなかった。

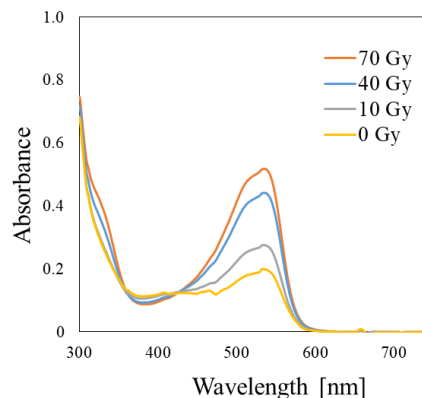


Figure 10. Absorption spectral changes (top) and sample images (bottom) of aqueous solution of **4a** after γ irradiation.

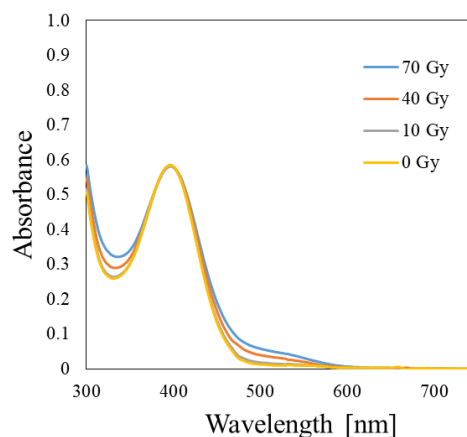


Figure 11. Absorption spectral changes (top) and sample images (bottom) of aqueous solution of **4b** after γ irradiation.

[18009]

6. スチリル系カラーフォーマー

6.1 はじめに

前節のスピロピラン類似型カラーフォーマーはボロン酸エステル部位の開裂と色素部位のオキサゾリジン環の開環が発色機構に絡んでおり、 γ 線照射によるエステル基の開裂の他に 5 員環の開環を考えなければならなかった。そこで、初めから 5 員環部位が開環しているカラーフォーマー**5**を設計した(図 12)。カラーフォーマー**5**は開環体であるため、元々 410 nm に吸収極大があり、黄色に発色しているが、 γ 線の照射によりボロン酸エステル部位が外れることで色調が変化することが期待できる。

そこで、ボロン酸エステル部位をもつスチリル系カラーフォーマー**5**を合成し、 γ 線照射による機能評価を行うこととした。

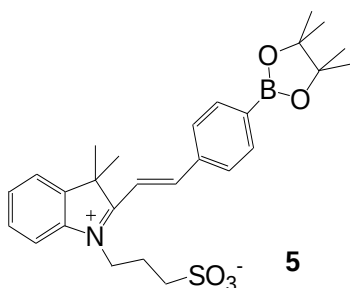


Figure 12. Styrene-type colorformer **5**.

3.3 結果と考察

カラーフォーマー**5**は双性イオン構造をとり、良い水溶性を示した。ボロン酸エステル部位が外れて生成するフェノール部位は塩基性で発色構造であるフェノートイオン構造がとりやすくなるため、pH 8.0 のリン酸緩衝液を溶媒として用いた。カラーフォーマー濃度は 1.3 mM になるように調製した。溶液は若干黄色みを帯びていた。

この溶液に γ 線が照射されると、元からあった 410 nm の吸収は減少し、531 nm の吸収が徐々に増加した。溶液のオレンジ色への色調の変化は、10 Gy の照

射から目視で観測することができた (図 13)。

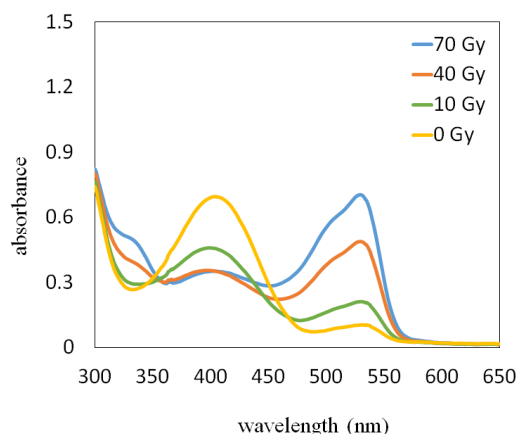


Figure 13. Absorption spectral changes (top) and sample images (bottom) of aqueous solution of **5** after γ irradiation.

参考文献

- [1] 太刀川達也, 「放射線を視覚で検知するための機能性色素材料」・放射線物質対策技術-除去、モニタリング・装置・システム開発-, 株式会社エヌ・ディー・エス, pp. 249-257, 2015, 太刀川達也 「放射線量を色で把握」・Isotope News, 731(3), PP.7-11, 2015.
- [2] Tachikawa T., Sato Y. and Tokita S., Synthesis and Radiation Sensitivity of Phenoxazine Type Color Formers Including Thiol Ester Protective Group, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 431, pp. 461-466 (2005). 太刀川達也,
- [3] 太刀川達也, 「放射線検出のためのカラーフォーマーゲル化剤」, ゲルの安定化と機能性付与・次世代への応用開発, 技術情報協会, pp. 111-116, 2013., H. Itoi, Y. Sekine, M. Sekiguchi, and T. Tachikawa, "A Novel Color Former Organogel for Radiation Detection Systems", Chem. Lett., 38, 1002-1003, 2009.