

[20011]

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*, 片岡直輝, 澤江友助, 畠澤健, 飯嶋亮樹, 藤田智哉
Tatsuya Tachikawa*, Naoki Kataoka, Yusuke Sawae, Takeshi Hatazawa, Katsuki Iijima,
and Tomoya Fujita

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

Abstract

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 color developing properties of the hydrogel-dye dosimeters containing the phenothiazine color formers by carbon beam irradiation. And the gamma ray irradiation to the aqueous solutions of nile-blue-type and arylamine trimer type color-formers, and organogel dosimeters of spiropyran type color formers.

Keyword: color former, dye dosimeter, hydrogel, organogel, phenothiazine, nile-blue, arylamine-trimer, spiropyran

1. はじめに

1.1 研究背景

我々の研究室では粒子線や陽子線による癌治療の医療現場に役立つ3D色素ゲル線量計の開発を目指し、放射線照射により発色する有機色素カラーフォーマーの合成と機能評価を行っている^[1]。フェノキサジンやフェナジン系色素を還元し、保護基を導入したカラーフォーマー類^[2]が、放射線照射により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することで保護基が脱離することにより生成された色素の還元体が、酸化されることにより発色する。保護基の種類や色素部位の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、色素ゲル線量計としてフェノチアジン系カラーフォーマーと重粒子線照射を行った。また、新たな水溶性フェノキサジン系カラーフォーマー開発と有機溶媒系ではカラーフォーマーの開発を行ったので報告する。の元となる水溶性カラーフォーマーの新たな改良と改良された水溶性カラーフォーマーと低分子ヒドロゲル化剤による色素ゲル線量計の機能評価、及び、有機溶媒系における新しい材料探索として我々が開発した脂溶性のカラーフォーマー

に見合った新しいオルガノゲル化剤の合成と作成した色素ゲル線量計の機能評価を行った。

本研究は研究室の修士課程の学生6名、卒研生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年生の研究成果から、新しい水溶性フェノキサジン系カラーフォーマーであるナイルブルー型のカラーフォーマー、及び、アリールアミントリマー系カラーフォーマー水溶液の γ 線照射後の発色挙動、スピロピラン類似カラーフォーマーを用いたオルガノゲル色素ゲル線量計の γ 線による発色挙動について報告する。さらには、 γ 線に対してよい発色を示すフェノチアジン系カラーフォーマーを用いたヒドロゲル色素線量計への炭素線照射後の発色挙動について報告する。

2. 水溶性フェノキサジン系カラーフォーマーの合成と機能評価

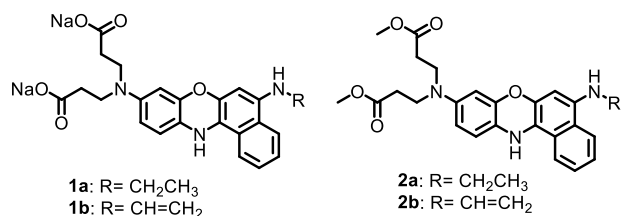
2.1 背景

本研究では、 γ 線を目視によって検出することを目的とし、 γ 線の照射により発色するフェノチアジン系・フェノキサジン系・フェナジン系カラーフォーマー(CF)の開発を行ってきた。各カラーフォーマーの経時安定性と発色感度は負の相関があり、経時安定性はフェノチアジンCF>フェノキサジン系CF>フェナジン系CFの順に優れており、発色感度はフェナジン系CF>フェノキサジン系CF>フェノチアジン系CFの順に優れている。経時安定性と発色感度の両立が可能なフェノキサジン系CFにおいても、環境負荷が小さい水を溶媒として用いることができる水溶性カラーフォーマーの創製が期待できる。そこで本研究では水溶性フェノキサジン系カラーフォーマーの合成と発色挙動の調査を行うこととし、色素末端にカルボキシル基を有するフェノキサジン系カラーフォーマーの合成を目指したが、それらの中でナイルブルー骨格に着目した新規カラーフォーマー**1a, b**を設計、合成し、 γ 線照射に対す

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

[20011]

る発色挙動を評価しようとした所、**1a, b** はソルバトクロミズムを示すことが明らかとなった。**1a, b** の前駆体であるエステル化体 **2a, b** のアセトニトリル中での発色挙動を評価できた。



2.2 ナイルブルー型カラーフォーマーの合成

m-アミノフェノールに水中でアクリル酸を作用させ、さらに亜硝酸ナトリウムを作用させることでニトロソ化体とした後、1-ナフチルアミン、続けて塩化チオニルを作用させることでナイルブルー型色素体を合成した。得られた色素体を水と塩化メチレンの二層系において、塩基性条件下、亜二チオン酸ナトリウムで還元し、種々の酸塩化物を作用させることで側鎖部位が保護されたカラーフォーマー**2a, b** が得られた。**2a, b** を THF 中で 10% 水酸化ナトリウム水溶液を用いてけん化することで、末端エステル部位にカルボン酸のナトリウム塩部位をもつ水溶性カラーフォーマー**1a, b** が得られた。

2.3 ナイルブルー型カラーフォーマーの発色挙動

カラーフォーマー**1a, b** を用いて γ 線照射実験を行うため蒸留水に溶解させたところ、溶液色が青色に変化した。水に溶解しただけで青色に発色した原因を調べたところ、水・エタノールの混合溶媒 (エタノール : 水 = 1 : 1) に溶解させた場合には、液色は赤紫色だったことから、**1a, b** は水中で保護基が外れて色素体に変化した訳ではなく、カラーフォーマーが正のソルバトクロミズムを示して青色となったと考えられた。そのため、**1a, b** を γ 線照射実験に用いることはできなかった。

カラーフォーマー**1a, b** のメチルエステル前駆体である **2a, b** をアセトニトリルに溶かし (0.25 mM)、有機溶媒系での γ 線照射実験を行った。添加剤として四塩化炭素を 100 当量添加したアセトニトリル溶液も調製し、⁶⁰Co を線源として 10 Gy, 40 Gy, 70 Gy の γ 線を照射し、溶液の色変化を確認し、また、 γ 線照射後の吸光度を測定した。

2a, b の純粋なアセトニトリル溶液では γ 線の照射により発色は見られなかったが、添加剤として四塩化炭素を 100 当量添加したアセトニトリル溶液では保護基の脱離反応が進行し、発色を確認することができた。吸光度の測定により、**2a** で 40 Gy、**2b** で 10 Gy から 520 nm 付近での吸光度の減少、650 nm 付近の吸光度の増加が確認でき (図 1)、赤紫色から青色への変化を目視により検出することができた。

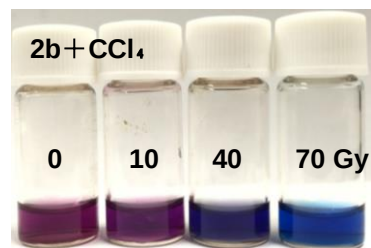


Fig. 1. Images of CH₃CN solution of **2b** after γ irradiation ($[2b]_0 = 0.25 \text{ mM}/\text{CCl}_4 = 100 \text{ eq.}$).

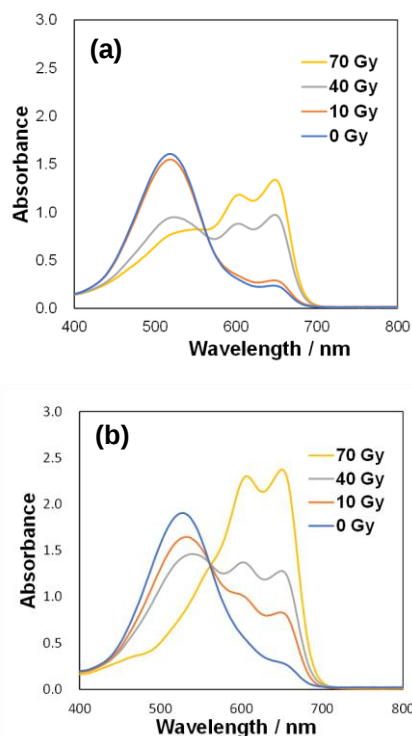


Fig. 2. Spectra change of CH₃CN solution of (a) **2a** and (b) **2b** after γ irradiation ($[2a, b]_0 = 0.25 \text{ mM}/\text{CCl}_4 = 100 \text{ eq.}$).

2.4 ナイルブルー型カラーフォーマーのまとめ

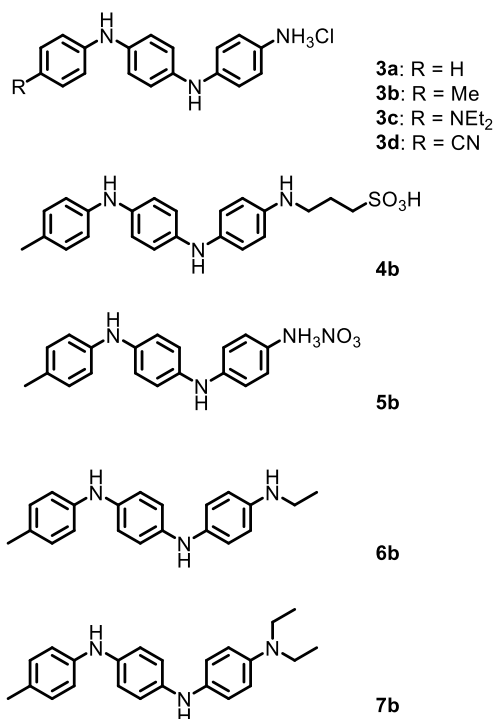
フェノキサジン系色素の一つであるナイルブルー型色素を合成、還元し、保護基を導入したところ、保護基はフェノキサジン窒素には導入されず、側鎖のアミノ基に保護基が導入されたカラーフォーマー**2a, b** が得られた。**2a, b** のアセトニトリル溶液に添加剤として四塩化炭素を 100 当量添加することで**2a** では 10 Gy から、**2b** では 40 Gy から γ 線を目視で検出することができた。末端をけん化することにより水に溶解するカラーフォーマー**1a, b** が得られたが、それらは正のソルバトクロミズムを示し、水溶液は青色を示した。

[20011]

3. アリールアミントリマー系カラーフォーマーの合成と機能評価

2.1 研究背景

当研究室では水に γ 線を照射すると酸化力を有する過酸化水素が生じることに着目し、酸化反応を利用した目視による γ 線検出材料についても開発研究を行っている。それらの中でアリールアミントリマー系新規 γ 線検出材料の創製を目指した。本研究では、アリールアミントリマー系カラーフォーマーとして分子末端の置換基の異なる **3a-d** と分子末端にメチル基を有する **3b** とその反対側の水溶性置換基が異なる **4b, 5b**、**3b** のアミノ基側にアルキル基が置換した **6a, b** を合成し、その水溶液系での γ 線照射による発色の評価を行った。



3.2 アリールアミントリマーの合成

置換基の異なるアニリン類と *p*-フルオロニトロベンゼンを塩基性条件下で縮合させることによってジフェニルアミン類を得た。次にパラジウム活性炭素を用いて水素雰囲気下で接触還元を行い、ニトロ基をアミノ基に還元し、再び *p*-フルオロニトロベンゼンと縮合させることによって末端がニトロ基のアリールアミントリマー類を得た。次にパラジウム活性炭素を用いて水素雰囲気下でニトロ基をアミノ基に還元し、塩酸で処理することで **3a-c** を得た。末端にシアノ基をもつ **3d** は、*p*-シアノアニリンと *p*-フルオロニトロベンゼンを塩基性条件下で縮合させた後、塩化スズ二水和物を用いて還元し、以下、**3a-c** と同様の操作で合成した。**3b** の末端アミノ基に 1,3-プロパンスルホン基を作用させることで **4b** を、硝酸を作用させることで **5b** を得た。また、プロモエタンを作用

させることで **6b, 7b** を塩酸塩として得た。

3.3 アリールアミントリマーの発色挙動

0.13 mM になるように調整した **3a-d** 水溶液に添加剤として POD(ペルオキシダーゼ)を 0.40 μ M になるように加えた溶液に対して γ 線照射実験を行った。その結果、**3a** では 40 Gy から、**3b** では 10 Gy から目視で γ 線を検出することができた。発色体の吸収極大での吸光度の変化を図 3 に示す。末端に電子供与性の大きいジエチルアミノ基を有する **3c** では未照射時から発色がみられ、吸収極大での吸光度が 0.6 Abs.U.を超えていた。また、電子求引基であるシアノ基を有する **3d** では発色がみられず、吸光度変化も小さかった。このことから置換基の電子供与効果が高いほど発色感度が向上することが分かった。**3c** はジエチルアミノ基の電子供与効果が非常に高いため、酸化反応が進行しやすくなり、未照射の状態でも空気酸化によって酸化体が生成されたと考えられる。また、**3d** はシアノ基の電子求引効果により、酸化反応が抑制されたことで γ 線による発色がみられなかったと考えられる。

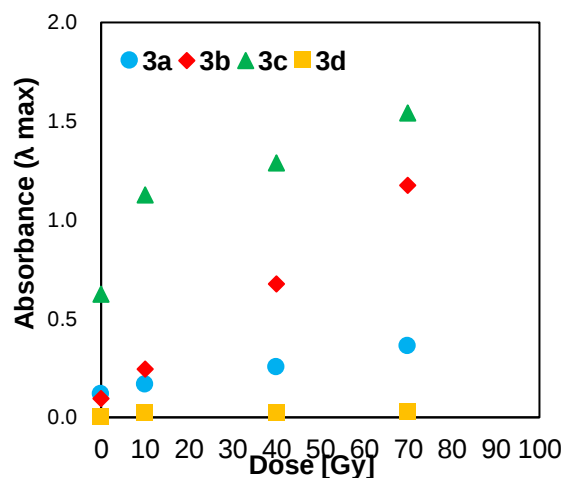


Fig. 3 Absorbance changes at $\lambda_{\max}$ of color formers **3a-d** ($[3a-d]_0 = 0.13$ mM, $[POD]_0 = 0.40$ μ M).

0.13 mM のスルホン酸基をもつ **4b**、硝酸塩である **5b** 水溶液に添加剤として POD を加えた溶液に対して γ 線照射実験を行ったところ、どちらも発色がみられなかった。発色体の吸収極大での吸光度変化を **3b** と共に図 4 に示す。これは塩酸塩である **3b** と比較して、**4b** ではアミンが二級であり、スルホン酸部位と分子内塩の構造を取るため、水素の引き抜きが起こりにくくなったためであると考えられる。また、**5b** の硝酸塩では、塩酸塩よりも平衡状態が塩側に強く傾くため、水素の引き抜きが起こりにくくなり、発色感度が低下したと考えられる。以上の結果から、アリールアミントリマー系骨格での末端アミノ部位

[20011]

は塩酸塩の構造が最適であると考えられる。

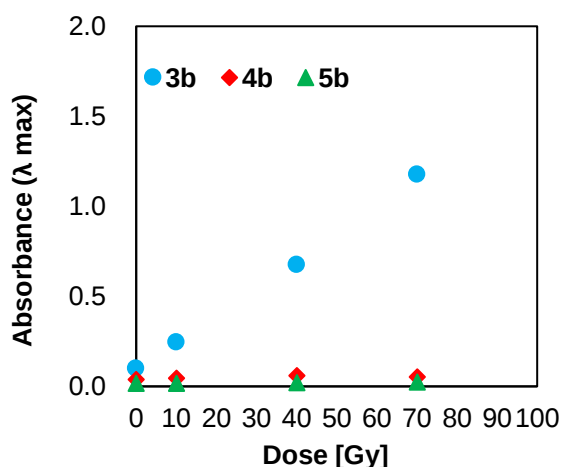
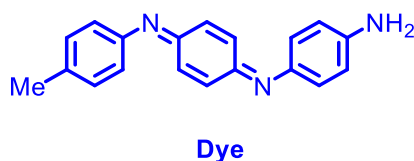


Fig. 4 Absorbance changes at $\lambda_{\max}$ of color formers **3-5b** ($[3-5b]_0 = 0.13 \text{ mM}$, $[POD]_0 = 0.40 \text{ }\mu\text{M}$).

γ 線照射実験で優れた検出能を示した **3b**、及びに **3b** の末端アミン部位の水素をアルキル基で置換した **6b**, **7b** の塩酸塩を用い、発色機構の調査を行った。**6b**, **7b** 塩酸塩の濃度 0.13 mM 水溶液に添加剤として POD を加えた溶液に対して γ 線照射実験を行った結果、これらにおいても γ 線照射による発色はみられなかった。この結果より、構造中の末端アミン部位が 1 級アミンでなければアリアルアミントリマー骨格は発色をしないことが分かる。このことから、水素の引き抜きは末端アミン部位から起こり、発色体は以下のような構造をとっていると考えられる。

この構造をとっていることは吸収スペクトルの波長変化からも裏付けられる。



3.4 アリアルアミントリマーのまとめ

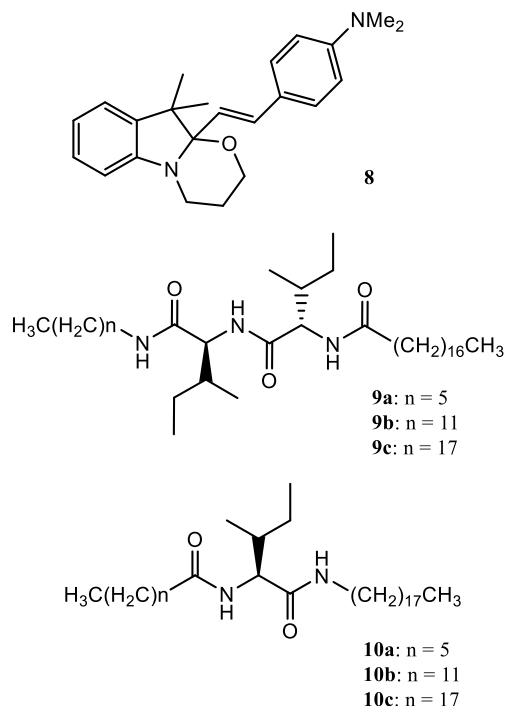
合成されたアリアルアミントリマー系カラーフォーマーは末端の置換基によって発色感度が変わることが明らかとなった。一方、他方の末端アミン部位は一級アミンの塩酸塩が最適であると分かった。 γ 線照射結果を受け、アリアルアミントリマー系カラーフォーマーの発色機構を明らかにすることができた。

4. スピロピラン類似カラーフォーマーを用いたオルガノゲル色素線量計

4.1 研究背景

スピロピラン類似カラーフォーマーは酸によって

色調変化を示す化合物であり、ハロゲン系溶媒に γ 線を照射することで発生する塩化水素により発色する。六員環構造を有するカラーフォーマー **8** は五員環構造を有するカラーフォーマーと比較して感度及び安定性に優れており、五員環構造を有するカラーフォーマーでは溶液中で安定な化学種であるためにニトロ基の導入が必要であったのに対し、六員環構造ではニトロ基を導入する必要がなく、合成が容易であることから色素ゲル線量計への応用が期待される。また、オルガノゲル化剤 **9b** はハロゲン系溶媒をゲル化する良好なゲル化剤である。そこで本研究では、**9b** を基本骨格に用い、炭素鎖長を変化させることでよりゲル化能が高いゲル化剤を合成し、カラーフォーマー **8** と組み合わせた色素ゲル線量計を作製し、機能評価を行うことを目的とした。また、昨年度に合成された L-イソロイシン部位を 1 つ有するオルガノゲル化剤 **10a-c** を用いた色素ゲル線量計をも作製し、その γ 線に対する発色能評価を行った。



4.2 スピロピラン類似カラーフォーマー **8** とオルガノゲル化剤 **9a-c** の合成

カラーフォーマー **8** は、カラーフォーマー前駆体と *p*-ジメチルアミノベンズアルデヒドを *p*-トルエンスルホン酸を用いて縮合させ、続いて水酸化カリウムで処理することにより得られた。

L-イソロイシン部位を 2 つ有する **9a-c** の合成は以下のように行った。ステアリン酸をアルゴン雰囲気下で塩化チオニルと反応させてステアロイルクロリドを得た。次に合成したステアロイルクロリドを塩基性条件下で L-イソロイシンと反応させ、続いて EDC および HOBt を用いて L-イソロイシンメチルエ

[20011]

Table 1. Minimum gel concentration (MGC, gL⁻¹) of **9a-c**, **6a-c** in organic solvent (OG : Opaque gel, PG : partial gel, S : Solution, I : Insoluble).

Compound	Solvent / MGC [g / L]						
	Hexane	Toluene	CCl ₄	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	AcOEt	CH ₃ CN
9a	I	G (8)	G (7)	G (25)	OG (3)	PG	I
9b	I	G (8)	G (10)	G (25)	OG (8)	OG (20)	I
9c	I	G (8)	OG (17)	OG (14)	OG (8)	I	I
10a	OG (4)	G (6)	G (5)	PG	OG (30)	OG (5)	I
10b	OG (8)	G (11)	G (15)	G (35)	OG (10)	OG (5)	I
10c	OG (8)	OG (15)	G (20)	G (25)	OG (10)	OG (5)	I

ステル体と縮合させた。次に縮合体のメチルエステル部位を、水酸化ナトリウムを用いて加水分解することで、カルボン酸誘導体とした後に、更に EDC および HOBt を用いて各種アミン (a: ヘキシルアミン, b: ドデシルアミン, c: ステアリルアミン) と縮合させることによりアルキル鎖長の異なるオルガノゲル化剤 **9a-c** を得た。

4.3 ゲル化能の調査

合成したオルガノゲル化剤 **9a-c** のゲル化能を試験管倒置法により評価した。前年度に合成された **10a-c** の結果とともに Table 1 に示す。括弧内の数字は溶媒をゲル化させるために必要な最小のゲル化剤の量 (g / L) を表している。

ゲル化剤 **9a-c** は様々なハロゲン系溶媒をゲル化し、クロロホルムでは炭素鎖長の増加に伴い最小ゲル化濃度は小さくなるのに対し、四塩化炭素や塩化メチレンでは炭素鎖長の増加に伴い最小ゲル化濃度は大きくなる傾向を示した。その理由として、ゲル化剤の溶解性が大きいクロロホルムでは、炭素鎖長の増加によるファンデルワールス力の増加の影響が大きいため、最小ゲル化濃度が小さくなるのに対し、クロロホルムより溶解性が小さい四塩化炭素や塩化メチレンではゲル化剤の溶解性が小さいため、溶媒との相互作用が小さく、炭素鎖長の増加は溶解度の低下を引き起こし、最小ゲル化濃度は大きくなると考えられる。

4.4 オルガノゲル色素線量計への γ 線照射実験

カラーフォーマー**8**、オルガノゲル化剤 **9a-c** を用いた塩化メチレンゲルについて、カラーフォーマー**8** の濃度が 0.13 mM となるように、**9a** (8.4 mM)、**9b** (15 mM)、**9c** (26 mM) のそれぞれのゲル化剤を用いた塩化メチレンゲルを作成した。そして得られ

たゲル線量計に対して γ 線照射実験を行った。

各照射線量における生成される色素体の吸収極大である 561 nm での吸光度変化を図 5 に示す。すべての色素ゲル線量計において照射線量に伴って吸光度が大きくなったが、**8** を用いたゲルでは γ 線未照射時の発色が大きく、目視による検出は **9a, 9b** において 40 Gy から、**9c** を用いたゲルでは目視によって γ 線を検出することができなかった。溶液系と比較しても γ 線未照射時の発色が大きく、溶媒にゲル化剤が加わることで紫外線などの外部刺激によって発生した微量の塩素ラジカルが、溶媒だけでなくゲル化剤からも水素を引き抜くことで塩化水素が発生し、カラーフォーマーに作用することによって考えられる。

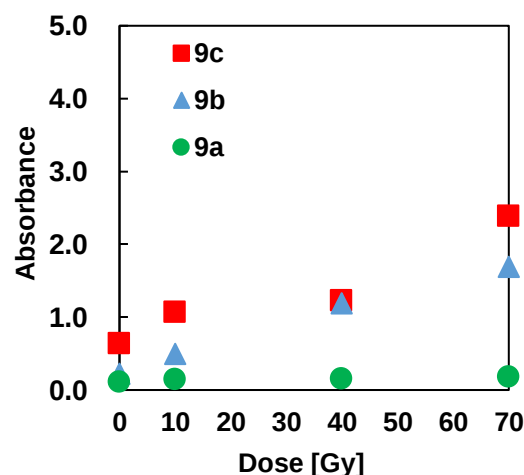


Fig. 5. Absorbance changes at $\lambda_{\max}$ (=561 nm) of **8-H⁺** given from **8** after γ irradiation of **9a-c** dry dichloromethane gel ($[8]_0 = 0.13$ mM, $[9a]_0 = 8.4$ mM, $[9b]_0 = 15$ mM, $[9c]_0 = 26$ mM).

一方、ゲル化剤の炭素鎖長の発色感度への影響を比較すると、炭素鎖長が長いゲル化剤ほど発色感度が高くなった。これは、炭素鎖長の増加に伴いゲル

[20011]

化に必要なゲル化剤の量が増えることで、塩素ラジカルが引き抜くことができるアルキル水素が多くなったためだと考えられる。また、 γ 線照射後の発色が大きく、未照射時の発色が比較的小さかったゲル化剤 **9b** を用いた色素ゲル線量計について、カラーフォーマー **8** の濃度を下げることで γ 線照射による色変化が見やすくなると考え、カラーフォーマー濃度を 0.13 mM, 0.063 mM, 0.025 mM と変化させ、オルガノゲル化剤 **9b** の濃度を 15 mM に固定した塩化メチレンゲルを作成し、 γ 線照射実験を行った。各照射線量における 561 nm での吸光度変化を図 6 に示す。すべての色素ゲル線量計において照射線量に伴い吸光度の増加がみられ、カラーフォーマー濃度の小さい 0.063 mM および 0.025 mM の線量計においては 10 Gy から目視により γ 線を検出することができ、0.063 mM の濃度では 40 Gy まで線形性を保った吸光度の増加がみられた。

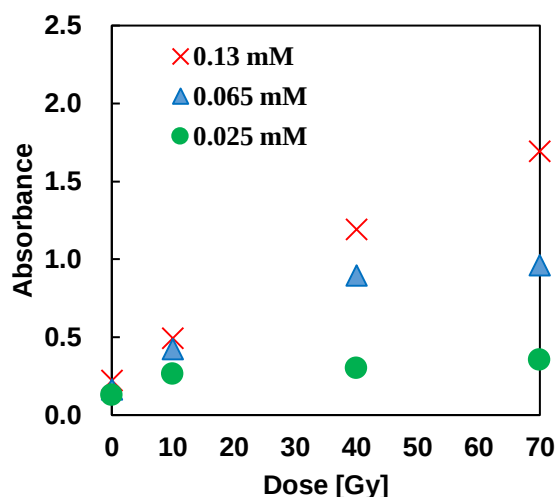


Fig. 6. Absorbance changes at $\lambda_{\max}$ (561 nm) of **8-H⁺** given from **8** after γ irradiation of **9b** dry dichloromethane gel ($[8]_0 = 0.13$ mM or 0.063 mM or 0.025 mM, $[9b]_0 = 15$ mM).

昨年度検討したオルガノゲル化剤 **6a-c** にカラーフォーマーとして **8** を用いた塩化メチレンゲル ($[8] = 0.13$ mM, $[6a] = 65$ mM, $[6b] = 18$ mM, $[6c] = 18$ mM) を作成し、 γ 線照射実験を行った。各照射線量における 561 nm での吸光度変化を図 7 に示す。**6b,c** では照射線量に伴い吸光度が増加し、10 Gy から目視によって γ 線を検出することができたが、**6a** ではほとんど吸光度変化せず、前年度と類似の傾向がみられた。これは、**6a** ではゲル化剤分子同士の相互作用が小さく、繊維状の組織が形成できず、ゲル形成に多くのゲル化剤が必要になったことから、**6a** 分子間にカラーフォーマーが取り込まれ、発色が阻害されるが、一方、**6b,c** では **6a** と比べゲル化剤分子同士の相互作用が大きく、繊維状の組織が形成されることでゲル形成に必要なゲル化剤の量が少なく済み、発色が阻害されなかったと考えられる。また、**9a-c** と比較して **10a-c** では同じカラーフォーマー濃度におい

て γ 線未照射時の発色が小さくなった。これは、**10a-c** は **9a-c** より分子量が小さいため、外部刺激によって発生した微量の塩素ラジカルが引き抜くことができるアルキル水素が相対的に少ないためだと考えられる。

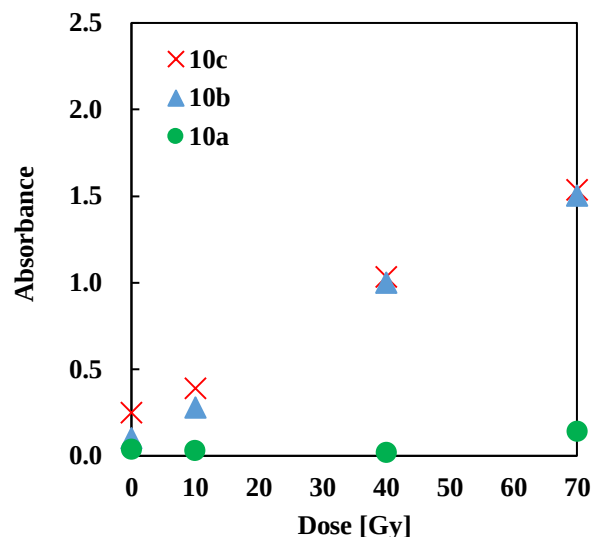


Fig. 7. Absorbance changes at $\lambda_{\max}$ (=561 nm) of **8-H⁺** after γ irradiation of **6a-c** dry dichloromethane gel ($[8]_0 = 0.13$ mM, $[10a]_0 = 65$ mM, $[10b]_0 = 18$ mM, $[10c]_0 = 18$ mM).

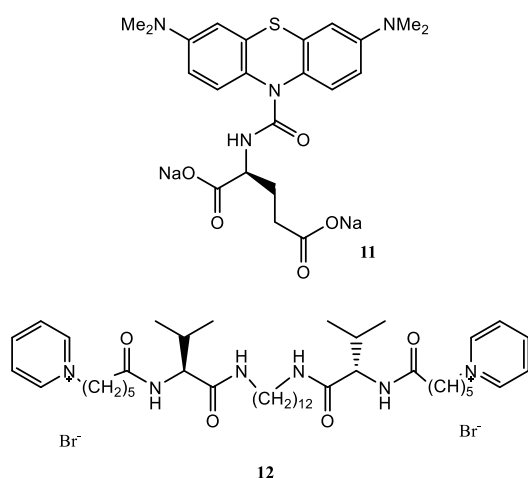
4.5 オルガノゲル色素線量計のまとめ

六員環構造をもつスピロピラン類似カラーフォーマー **8** 及び、ジペプチド構造をもつオルガノゲル化剤 **9a-c** を用いた色素ゲル線量計の γ 線に対する発色挙動を評価した。カラーフォーマー **8** を用いた塩化メチレンゲル線量計は未照射時の発色がみられたものの γ 線照射によって発色し、**9b** ($[B]_0 = 0.063$ mM, 0.025 mM) を用いたゲル線量計では 10 Gy から目視によって γ 線を検出することができた。また、ゲル化剤の炭素鎖長は γ 線未照射時の発色に影響し、ゲル化剤濃度が発色感度に大きく影響を及ぼすことを明らかにした。

[20011]

5. カラーフォーマーヒドロゲル線量計への重粒子線照射

フェノチアジン系カラーフォーマー**11** 低分子ヒドロゲル化剤 **12** を用いて色素ゲル線量計を作成し、重粒子線 (C^{5+} 線、220MeV、4nA、) 照射をアッテネータを用いて照射線量を 1000 分の 1 に減じて 30 秒と 60 秒、アッテネータを外して 30 秒間の照射を行った。照射後の試料写真を図 8 に示す。左から非照射、アッテネータをかませて 30 秒、60 秒、右端がアッテネータ無しで 30 秒の照射後の試料を表している。



色素ゲル線量計は重粒子線の照射により発色がみられた。特に高濃度の試料 (c)、(d) では硫酸鉄七水和物の有無にかかわらず、右端の試料が明瞭に発色していた。炭素線は試料の上 (図 8 では容器をひっくり返しているの下側) から深さ 2 mm 程度までしかゲルに没入せず、発色部分と未発色部分が境界をもって得られるはずだが、照射後一晩置くうちにゲル中に生成した発色体がゲル中に拡散したためか色素ゲルは均一に発色していた。色素体の拡散が無ければ、もっと濃く明瞭に発色が得られたと考えられる。また、フェノチアジン系カラーフォーマー**11** はそれだけを溶解した水溶液への γ 線照射ではほとんど発色しないのに対し、添加剤として硫酸鉄七水和物を加えることで発色の効率が格段に増加することが我々の研究で明らかになっている[4]。10 Gy の照射でも発色がみられるようになるのだが、今回の炭素線照射において、硫酸鉄七水和物の添加の有無による発色の違いは見られなかった。

従来の溶液系ではヒドロキシラジカルがカラーフォーマーに作用して発色すると考えられているが、ヒドロキシラジカルは短寿命であるため、生成した過酸化水素からヒドロキシラジカルを生成させるフェントン反応を利用しようと考え、硫酸鉄七水和物を水溶液系に加えたところ、格段に発色効率が向上するという結果が得られたが、今回の炭素線照射では、ヒドロキシラジカルの発色への関与がない可能

性がある。

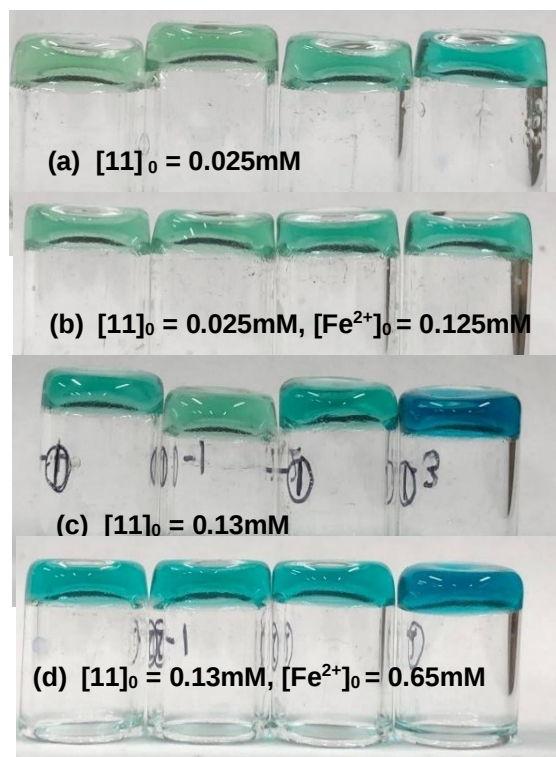


Fig. 8. Images of color former hydrogel after carbon beam irradiation ($[11]_0 = 0.025$ or 0.13 mM , $[Fe^{2+}]_0 = 0.125$ or 0.65 mM , $[12]_0 = 50 \text{ gL}^{-1}$).

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.
- [4] "Development and Application of Water Soluble Phenothiazine Type Color Former for Gamma Rays Detection System with Naked Eyes" T. Tachikawa, and S. Ishibashi, p.76, QST Takasaki Annual Report 2019, 2020.