

放射線照射下における短寿命化学種の測定

－高速走査分光光度計によるスペクトル測定－

---

1971年12月

---

日本原子力研究所

Japan Atomic Energy Research Institute

日本原子力研究所は、研究成果、調査結果などを JAERI レポートとして、つぎの 4 種に分けそれぞれの通し番号を付し、不定期に刊行しております。

- |         |                                |             |
|---------|--------------------------------|-------------|
| 1. 研究報告 | まとまった研究の成果あるいはその一部における重要な結果の報告 | JAERI 1001- |
| 2. 調査報告 | 総説・展望・調査の結果などをまとめたもの           | JAERI 4001- |
| 3. 年 報  | 研究・開発その他の活動状況などの報告             | JAERI 5001- |
| 4. 資 料  | 施設の概要や手引きなど                    | JAERI 6001- |

このうち既刊分については「JAERI レポート一覧」にタイトル・要旨をまとめて掲載し、また新刊レポートは「研究成果要旨集」(隔月刊)で逐次紹介しています。

これらのリスト・研究報告書の入手および複写・翻訳などのご要求は、日本原子力研究所技術情報部(茨城県那珂郡東海村)に申しこんでください。

---

Japan Atomic Energy Research Institute publishes the nonperiodical reports with the following classification numbers:

1. JAERI 1001- Research reports
2. JAERI 4001- Survey reports and reviews
3. JAERI 5001- Annual reports
4. JAERI 6001- Manuals etc.

Requests for the above publications, and reproduction and translation should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan

# 放射線照射下における短寿命化学種の測定

——高速走査分光光度計によるスペクトル測定——

日本原子力研究所 東海研究所

大野新一・作本彰久・高島洋平\*  
小池満・本島健次\*\*

1971年5月27日 受理

## 要　　旨

放射線照射下の物質中で生成される電子、イオン、ラジカルなどの反応性に富む化学種は、つぎつぎと消失してゆくために、測定に十分な濃度を得ることが困難なことが多い。このような照射下の短寿命化学種の測定法に関する一般的な特徴と従来の成果を検討し、これに基づいて、<sup>60</sup>Co (15 kCi) ガンマ線照射中の液体試料の光学吸収スペクトル測定装置の製作を試みた。測定器の放射線からの保護、試料の吸収する放射線線量率の向上、試料の光路長を増すことによる検出感度の増大などの工夫をこらした。この装置を市販の高速走査分光光度計（日立 RSP-2）に付置させることにより、 $10^5 \text{ Rh}^{-1}$  の線量率で照射中の試料の 300~700 nm にわたる吸収スペクトルが、0.15 秒で得られ、オシロスコープに記録できる。

この装置を空気溶存のメチレンブルー水溶液に適用した結果、照射下においてのみ存在する色素のリューコ体の寿命（半減期）0.3 秒が求められた。アルカリ水溶液、臭素酸塩水溶液への適用も試みた結果、本装置は、寿命 0.1 秒以上の化学種の測定に有効であることがわかった。さらに短寿命の化学種の測定のためには、検出感度をさらに高くしなければならない。このための装置の改良案に関する検討もおこなった。

\* 日立製作所那珂工場

\*\* 現所属 アイソトープ事業部

# Measurements of Short-lived Species under Irradiation

## — A Rapid Scan Spectrophotometer for Obtaining Optical Absorption Spectra —

Shin-ichi OHNO, Akihisa SAKUMOTO, Yōhei TAKASHIMA\*,  
Mitsuru KOIKE and Kenji MOTOJIMA\*\*

Japan Atomic Energy Research Institute,  
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

Received May 27, 1971

### Summary

Some problems and recent advances in the techniques of observing short-lived species during  $\gamma$ -ray irradiation are first discussed. On the basis of this discussion, an apparatus is constructed and is combined with a conventional rapid scan spectrophotometer (HITACHI RSP-2 with scanning speed 30 ms/100 nm). By using this system, it becomes possible to measure an optical absorption spectrum in the region of 300 to 700 nm of a liquid sample during a continuous irradiation with  $^{60}\text{Co}-\gamma$  rays at an exposure rate up to  $2 \times 10^5 \text{ Rh}^{-1}$ .

The experiments on aerated aqueous solutions of methylene blue and on other systems show that the method can be used for the investigation of short-lived species having a lifetime of 0.1 s or longer. The possibility of studying shorter-lived species with some alteration of the apparatus is also described.

---

\* Hitachi, Ltd., Naka Works DWG

\*\* Radioisotope Center, JAERI

## 目 次

1.	序 論.....	1
1.1	短寿命化学種測定の意義 .....	1
1.2	測定手段に望まれる条件 .....	1
1.3	従来の成果：測定例 .....	1
2.	測定装置の製作.....	4
2.1	測定系に対する放射線照射効果 .....	4
2.2	装置に要求される性能 .....	6
2.3	日立 RSP-2 型分光光度計の概要 .....	8
2.4	試料室部分の製作 .....	9
3.	応用例.....	10
3.1	酸素を含むメチレンブルー水溶液の $^{60}\text{Co}$ ガンマ線照射中の 光学吸収スペクトルの測定 .....	10
3.2	水和電子に基づく吸収の観測の試み .....	13
3.3	臭素酸塩水溶液 .....	14
4.	装置の改良案.....	15
4.1	ロックインアンプ .....	15
4.2	波長走査時間 .....	16
5.	結語.....	17
	文 献.....	17

## CONTENTS

1.	Introduction .....	1
1.1	Signification of the measurement of short-lived species .....	1
1.2	Requirements for the method .....	1
1.3	Recent experimental results .....	1
2.	Construction of the Apparatus .....	4
2.1	Radiation effects on the measuring system .....	4
2.2	Characteristics required for the apparatus .....	6
2.3	HITACHI RSP-2 spectrophotometer.....	8
2.4	Reaction vessel .....	9
3.	Experimental Results .....	10
3.1	Optical absorption spectra of aerated aqueous solutions of methylene blue during $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -ray irradiation .....	10
3.2	Attempt to observe the absorption due to hydrated electrons .....	13
3.3	Aqueous solutions of bromate.....	14
4.	Possible Refinements of the Apparatus .....	15
4.1	Lock-in amplifier.....	15
4.2	Wavelength scanning time .....	16
5.	Conclusions.....	17
	References .....	17

# 1. 序論

## 1.1 短寿命化学種測定の意義

放射線照射下におかれた物質は、さまざまの化学反応を起す。たとえば原子炉の冷却水は、放射線分解をうけて酸素と水素ガスを発生し、また冷却材として使用される炭酸ガスも、一酸化炭素や酸素に分解する。冷却材に接している原子炉容器（多くの場合、金属）もまた、放射線によって腐食が促進されることもある。放射線によってひき起されるこのような化学反応は、放射線による分子のイオン化と励起に引きつづく種々の素過程を仮定することによって説明される。素過程にあずかる短寿命化学種を検出し、その挙動を捉えることは、放射線化学反応の解明に重要な意義をもつものである。

一般的にみて、放射線照射下における短寿命化学種の測定は、次のような意義があると考えられる。

1. 短寿命化学種そのものに関心があり、それを検出し、その性質を調べる。たとえば異常原子価状態の金属イオンや金属錯体、有機のフリーラジカルなどの分光スペクトル、寿命、化学反応性を研究の対象とする場合である。
2. 強放射線照射下における測定技術の開発に資することができる。
3. 放射線化学反応の動的な追跡を可能とする。
4. 強放射線照射下における分離分析法（溶媒抽出、イオン交換、クロマトグラフィー）に関する有用な知見が期待できる。

## 1.2 測定手段に望まれる条件

放射線照射下であること、短寿命であること、などにより測定手段としては、次の要請をみたすものが選ばれる。

1. 短寿命化学種の存在量は少ないので、測定の感度が高いこと。
2. 放射線エネルギーの物質による無差別的吸収により、多種類の化学種が同時に生成される。そのため測定手段としては選択性の良いことが必要である。
3. 個々の化学種の生成減衰を追跡しうること、すなわち測定の応答時間が十分に短いこと。
4. 放射線エネルギー付与の不均一性にもとづく化学種の空間分布状態が知りうることも時には望まれる。
5. 測定者および測定器の放射線からの保護が容易であること。

したがって、測定の具体的な例で説明すれば、まず化学操作を含まない測定、すなわち光学的ないし電気的な物理量の測定が、応答速度や遠隔測定の面から考えてより適切であろう。選択性の点から言えば、ある波長における光学密度、導電率、電位という一次元的な量よりは、吸収スペクトル、電流電位曲線、EPRスペクトルなどの二次元的量の測定がより望ましい。しかし測定時間の速さの点では、一般的には、前者の方が後者よりも優れている。測定器保護の点からみれば、放射線束の幾何学的条件（空間のあらゆる方向に放射線が放出されているか、あるいは放射線が一方向のビームであるか）、線質（X線、γ線であるか、あるいはα線やβ線であるか）などにより、それぞれの場合に適した手段がとられなければならない。

## 1.3 従来の成果：測定例

実際には、上記の要請をみたす測定方法を見つけることは、不可能な場合が多い。そのため反応系を攪乱することは覚悟の上で、種々な工夫がこらされている。その原理的なことをまず述べる。たとえば、反応性に富むがために短寿命である場合は、周囲の環境を変えて寿命を長くする。注目する化学種と反応するような物質の濃度を希薄にすること、あるいは試料を固体にして化学種の拡散を抑えて反応を起こさせないなどである。第2の方法は、特殊な照射方法で化学種の高濃度な状態を一時的につくるもので、パルス照射法がその例である。反応系の攪乱の第3の場合は、いくつかの化学種が同時に存在して、しかも導電率、光学密度という選択性のない量を測定しているときに、特定の化学種の関係する部分を消すために捕捉剤と称する添加剤を用いる。これらはいずれも、反応が本来起るべき状態からかき乱された状態で、特定の化学種の測定を試みるものである。

実験的には、より短寿命のものをなるべく直接的に、無攪乱的に測定することに努力が払われている。

### 1.3.1 凍結法<sup>1)</sup>

液体窒素またはヘリウム温度の固体内で拡散が制限された場合、凍結された化学種のUV、IR、EPR等の分光測定が可能である。2つの方法があり、1つは、不活性気体、ガラス状に固化する有機溶媒、酸あるいはアルカリの濃厚水溶液に試料を溶かして低温で照射する方法であり、他は、気相で照射によりつくった活性種を低温固体上に凍結させるものである。イオン、分解断片、電子、異常原子価状態の金属イオンなどが観測されており、そ

TABLE 1 Some trapped species in frozen matrices studied by optical absorption

Species	Medium	Absorption maximum	Extinction coefficient
$e_t^-$	77°K, 10 N NaOH	585 nm	$20,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$e_t^-$	77°K, MTHF*	1,250	16,800
$C_6H_5\dot{C}H_2$	77°K, 3-MP**	320	12,000
$(C_6H_5)_2\dot{C}O^-$	77°K, benzene	545	12,000

\* Methyltetrahydrofuran

\*\* 3-Methylpentane

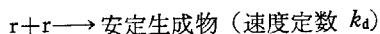
の代表例を TABLE 1 に示す。可視光照射や熱アニーリングの方法で捕捉種の挙動を調べることもできる。また EPR 鮫和現象などから不対電子の局所的濃度が推定できる場合には、これとスペクトル強度からえられる試料全体の平均濃度との比較により、ラジカル種の空間分布状態が研究される<sup>2)</sup>。

### 1.3.2 質量分析法<sup>3)</sup>

希薄な状態におかれたイオンが質量分析計の分析管中の飛行時間 ( $\sim 10^{-5}$  秒) 中安定であれば、そのイオンを検出し、定量することもできる。また低圧気体のマススペクトル、各断片イオンの出現電圧の測定値、イオン化室に気体を導入することによって得られるイオン・分子反応に関する知見は、放射線化学反応の素過程の考察に有用である。また他方、質量分析法は、活性な化学種自身をイオン化して検出することも可能で、たとえば電子線照射した水蒸気中の陽イオンを集め、中性分子種のみを質量分析計のイオン化室に導く方法により、 $H_3O^+$ なる化学種が検出されている<sup>4)</sup>。

### 1.3.3 照射同時測定

連続照射下で短寿命化学種は、生成と消失の速度がつり合うようある定常濃度 ( $r_s$ ) に保たれる。すなわち、いま放射線エネルギーの吸収速度をあらわす線量率が  $I$  のときの、短寿命化学種 ( $r$ ) の生成速度を  $k_p I$  とし、また  $r$  は 2 分子反応で消失するとしよう。



両過程のつり合う定常状態においては、

$$k_p I = 2 k_d r_s^2$$

すなわち、

$$r_s = \sqrt{(k_p I / 2 k_d)}$$

この式から次の 3 つのことが理解できる。

(i) 化学的方法（照射終了後に生成物を化学分析することを意味する）などで  $k_p$ 、すなわちいわゆる  $G$  値がわかっている場合には、化学種の定常濃度  $r_s$  を測定することにより、消失速度  $k_d$  したがって化学種の寿命がわかる。

(ii) 光化学における回転セクター法と類似の方法、すなわち種々の周期の断続照射下における化学種の平均濃度を測定すれば、寿命したがって  $k_d$  が求まり、実測の  $r_s$  値と組み合わせることにより、物理

的測定手段のみによって化学種の生成速度すなわち  $G$  値を知ることができる。

(iii)  $r_s$  の測定を可能とするには、大線源を用いて  $I$  を大にするか、ないしは感度の良好な測定器を使用することである。

研究例としては、15 kCi Co-60 線源と光路長 90 cm のセルによる照射水溶液中の水和電子 ( $\sim 10^{-8}$  M 濃度) による光吸収 (700 nm における吸光度変化 0.008)<sup>5)</sup> が、光吸収法によるものとしてはおそらく唯一の報告である。光学吸収法は、もしスペクトルがえられるならば、選択性は良好である。しかし、光学系の放射線損傷を避けなければならないため、光学系の作成に困難がともなう。

EPR スペクトルの測定例には、2.8 MeV 電子線照射下の液状炭化水素中のアルキル基 ( $\sim 10^{-7}$  M) のスペクトルを測定した FESSENDEN と SCHULER の功績<sup>6)</sup> は著名である。また照射下ではないが、試料溶液を Co-60 線源とケーブル外の測定器の間を循環させることによって、照射 0.3 秒後の比較的安定な芳香族ラジカルを測定した報告<sup>7)</sup> がある。EPR スペクトルの測定には、ふつう数分を要するが、m 秒程度にまで高速走査することが可能ということである<sup>8)</sup>。

検出手段として電気化学的方法による例は、かなり多い<sup>9)</sup>。これは遠隔測定が容易なためである。そのほか、着色試料や不透明試料にも適用でき、また応答時間の点においても優れているが、一般に電極反応の選択性が悪いこと、さらに放射線効果が電極の励起と溶液の化学変化の両方に同時にきくことにもなる本質的な問題点があることにより、今までのところ成果は期待したほどではない。注目すべき報告は、ガンマ線照射中の  $Cu^{2+}$  塩水溶液で定常濃度に達した  $Cu^{+}$  ( $\sim 10^{-5}$  M) のポーラログラフ拡散電流の測定<sup>10)</sup>、さらに無極性炭化水素の照射中の導電率の測定に関する多数の研究<sup>11)</sup>である。

また断続照射法による寿命測定の試みには、数 m 秒の寿命のエチル基の EPR による測定<sup>12)</sup>、および連続照射下で試料にパルス電圧をかけ、平均電流を測定することによりイオン種の寿命を測定する<sup>13)</sup> ことがなされている。

### 1.3.4 パルス放射線分解<sup>14, 15)</sup>

試料に強い電子線の単パルス ( $\sim \mu$  秒、最近は n 秒、さらにリニヤック電子線パルスの微細構造をなす p 秒<sup>16)</sup> のパルス幅のものが開発されている) を照射し、試料中に瞬時に高濃度の短寿命化学種をつくり、その吸収スペクトルを分光写真法や光電測定法を用いて得る。また一定波長における吸光度を光電管を用いてオシログラフに記録し、追跡することもできる。パルス幅以上の寿命を有してかつ可視紫外域に吸収を有する非常に多数の化学種が研究された。そのいくつかの例を TABLE 2 に示す。検出手段が、EPR、IR、電導度などに拡張されるのは今

TABLE 2 Transient species studied by pulse radiolysis techniques

Species	Medium	Absorption maximum	Extinction coefficient
$e_{aq}^-$	neutral	720 nm	$15,000 M^{-1} cm^{-1}$
$HO_2$	aq, acid	230	1,150
$C_6H_5OH$	aq	313	3,500
$Cl_2^-$	aq, acid	340	12,500
$Ni^{+2}$	aq	~313	2,100
$SeO_3^{2-}$	aq, aerated	435	1,340
$CO_2^-$	aq	250	2,400
$CO_3^{2-}$	aq	600	2,900
$Ag^0$	aq, neutral	310	23,000
$MB^{\bullet}$		420	10,400

\*<sup>a</sup> methylene blue semiquinone radical.

後のことである。

### 1.3.5 改良された測定器の採用

感度、選択性、応答速度などの性能のうち、いずれかを良くしようすると他の犠牲になり易い。反応過程の定性と定量を同時に行なうために高速走査型の分光器が

開発されている。UV<sup>17</sup>, IR<sup>18</sup>, EPR<sup>8</sup>でm秒程度、飛行時間型質量分析計で $10^{-5}$ 秒程度の走査が可能である。

測定すべき信号が雑音の中に埋れているときには、信号を周期的に送りこれと同期させた検出量を增幅する方式によれば、感度を数桁にわたって高くすることができます。また、速い減衰を追跡するために装置の時定数を短かくすると感度(S/N比)の低下が生じる。これを打開するため、一定の幅と間隔のパルスで照射して、短寿命化学種の生成と減衰を繰返えさせ、同期して信号を電算機で加算することによりS/Nを高くすることができる。サンプリング法ともあるいは平均化法とも呼ばれている。具体的には、半減期が数m秒のエチル基のEPRによる測定がある<sup>19</sup>。

### 1.3.6 化学的方法

高濃度の添加剤により特定化学種を反応により消失させてしまう方法は、反応機構に関連して短寿命種の種類と収量を間接的に知ることを可能にする。また上記の物理的測定法と併用して有効である。

## 2. 測定装置の製作

1. の序論において放射線照射下における短寿命化学種測定法の基本的な考え方が明確にされた。われわれの研究室の所有する放射線線源 (Co-60, 15 kCi), さらに研究テーマである水の放射線分解との関連を考慮して, 1.3.3 で述べた照射同時測定の方法による液体試料の照射下光学吸収スペクトルの測定を試みることにした。この方法は, 1.2 の測定手段に望まれる条件のうち, 選択性の良好, 応答時間の速いことの条件を満たすものである。感度の点では, 測定対象となる化学種の寿命によっては検討の必要があろう。また測定器の放射線からのしゃへいは考慮しなければならない。

さいわい高速走査分光光度計を用いることにより短時間にスペクトル測定を行なうことができる。測定系への放射線効果が無視できるような装置に改良すればよいわけである。本章は, このような測定系に対する照射効果を調べた結果とそれに基づいて行なわれた吸収スペクトル測定装置の製作経過を報告するものである。

### 2.1 測定系に対する放射線照射効果

ここで考えなければならないことは, まず, 光学系に対する放射線効果, 次に, 電気系に対する放射線効果である。後者には, 光電子増倍管作動時における放射線誘起の電流の有無, その大きさという重要な問題が含まれている。ここでは, 通常の分光光度計に使用されている光学系部品, すなわち石英ガラス, 鏡, 回折格子に対する Co-60 ガンマ線照射効果を調べるとともに, 光電子増倍管電流に対するガンマ線効果を測定, さらにトランジスタ方式による電流増幅器, 導線に使用される絶縁ケーブルの絶縁性に対する照射効果を調べた。

#### 2.1.1 石英ガラス, 鏡, 回折格子

分光光度計において, 石英ガラスは, 光源ランプ, レンズ, 試料セル, および受光部(光電子増倍管)に使用されている。放射線によって, 石英ガラスの透過性が減少することが問題となる。さらにその透過性の変化に波長依存性があるかどうかも重要である。

一般に, 石英ガラスの放射線による着色は, 石英の純度によって差違がある。高純度のものほど着色の程度は低い。ここでは, 実際に使用を予定している材質と同じである日立分光光度計用石英セル (1 cm) を空気中で Co-60 ガンマ線  $10^5$  レントゲンを照射し, その透過率を測定, 照射前の透過率と比較した。結果を Fig. 1 に示す。各波長に対して, 照射前の透過率を 100% としてある。 $10^5$  R の照射によって, 300 nm 付近の透過率は約

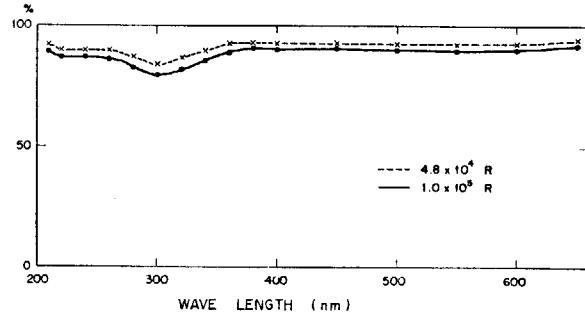


Fig. 1 Radiation-induced change in the transmittance of the quartz cell. The transmittance of the original cell (before irradiation) is normalized to 100%.

20% 低下するが, 360 以上 700 nm までは約 10% の低下であり, スペクトル構造をもたない。なお, この石英セルを 160°C で 2 時間加熱すると, 透過率は約 3% だけ回復したが, この温度で, さらに長時間加熱しても, これ以上の回復はみられなかった。

鏡および回折格子の表面は, アルミニウムからなり, さらにその表面がシリコーン油等でおおわれている。アルミニウム金属のガンマ線による損傷は考えられない。シリコーン油は,  $10^7$  R までの照射に対しては, その機能を失わないことが知られている。ここでは, 分光光度計に使用されているアルミニウム鏡を  $4.8 \times 10^4$ , および  $10^5$  R の照射をおこない, 反射率を測定した。照射による反射率の変化は, 全くみられなかった。

#### 2.1.2 光電子増倍管に対する照射効果

本質的には等しい 2 種類の測定をおこなった。すなわち, 第 1 は, 島津分光光度計 QR-50 において, 透過率読取り計器のガルバノメータの振れに対するガンマ線効果をみるとこと, 第 2 は, ガンマ線照射下の光電子増倍管に流れる陽極電流の測定である。

##### a) ガンマ線照射による見かけの透過率 (T%) 変化の測定

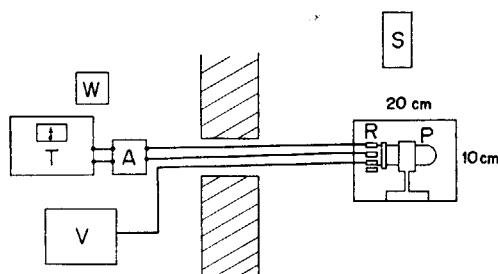
測定方法の概略を Fig. 2 に示す。光電子増倍管および各ダイノード間に電位差をもたせるための抵抗を金属製容器内に固定する。導線 (3 本のビニール銅線) は, さらにビニール管および一部ガラステープで包み, 放射線しゃへい壁を通してケーブル外側の測定器につながる。測定条件は次の通りである。

分光光度計: 島津 QR 50

光電子増倍管: R 106

光電子増倍管印加電圧: 650 V

感度: CHK 1 で, 透過率読取ダイヤルを 100% から 95% にまわしたとき, ガルバノメータの



P : Photomultiplier  
R : Resistors  
A : Pre-amplifier  
T : Shimazu QR-50 spectrophotometer  
V : High voltage D.C. supply  
S : Co-60 Gamma ray source

Fig. 2 Block diagram for measuring changes in "apparent transmittance" caused by gamma rays.

TABLE 3  $\Delta T(\%)$  values vs. radiation intensity

Dose rate	$\Delta T$	Photomultiplier current
2.4 Rh <sup>-1</sup>	1.7%	
3.6	3.1	
8.1	9.7	
14.6	16.7	
32	47.0	
130	—	$\sim 0.9 \mu\text{A}$
900	64.0	

TABLE 4  $\Delta T(\%)$  values vs. light wavelengths emitted from the tungsten lamp Slit width: 0.005 mm

Wavelength	$\Delta T$
400 nm	33.4%
450	93.3
500	>110
600	>110
650	27
700	5

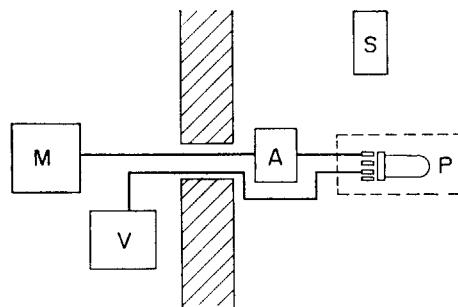
ふれが 0 から -5.0 になるような感度

測定値  $\Delta T$ : DARK (暗電流調節つまみ) を調節してガルバノメータのふれを 0 にしておく。次に Co-60 15 kCi 線源を所定の位置にもってくる。このとき線源と光電子増倍管間の距離に応じてガルバノメータがふれる。ガルバノメータのふれを 0 に戻すために動かした  $T\%$  を読みとる。

測定結果を TABLE 3 に示した。この表では、種々の線量率に対して、2~3回の測定値  $\Delta T(\%)$  の平均値を示してある。1点だけは、簡易電流計による光電子増倍管陽極電流値が記録されている。線量率は、線源と光電子増倍管の距離から求められる。ただし、この距離を 3 m 以下にした場合、指針のふり切れで測定不可能であったため、線源と光電子増倍管間に鉛 10 cm のしゃへいをもうけた。これによる補正是次式を用いた。

$$I/I_0 = B e^{-0.7x}$$

B はビルドアップ係数で 3 を用い、また x は鉛の厚さで



S : Radiation source  
P : Photomultiplier  
A : Pre-amplifier  
M : D.C. Output meter  
V : High voltage D.C. supply

Fig. 3 Block diagram for measuring photomultiplier anode currents induced by gamma rays. Photomultiplier and its pre-amplifier are simultaneously irradiated.

TABLE 5 Photomultiplier anode currents due to Co-60 gamma rays

Distance from the source	Radiation intensity	current
$\infty$	0	0.000 $\mu\text{A}$
4.33 m	$1.7 \times 10^2 \text{ Rh}^{-1}$	0.03
3.63	$2.3 \times 10^2$	0.04
2.63	$4.2 \times 10^2$	0.08
1.63	$1.1 \times 10^3$	0.22
0.63	$7.2 \times 10^3$	1.52
1.13	$2.2 \times 10^3$	0.48
1.63	$1.1 \times 10^3$	0.22
2.63	$4.2 \times 10^2$	0.085
4.33	$1.7 \times 10^2$	0.035
$\infty$	0	0.005

10 cm である。 $I/I_0$  の値は、0.0027 となる。

TABLE 3 の測定値  $\Delta T$  の値の大きさが比較できるように、TABLE 4 には、島津分光光度計で上記ガンマ線のかわりに分析光用タンクスチレンランプをその所定位置で点灯して同じ操作により求めた  $\Delta T(\%)$  の値を示してある。

b) ガンマ線照射による光電子増倍管陽極電流の測定  
測定器部分を除いては、Fig. 2 の方法と同じである。  
前置増幅器を通して直流電流計で読む。

光電子増倍管: R 136

線源: Co-60, 3 kCi

光電子増倍管印加電圧: 500 V

線源をいれないときの暗電流を 0.000  $\mu\text{A}$  として、線源を光電子増倍管に近づけ、各位置で陽極電流を前置増幅器を通して測定した。結果を TABLE 5 に示す。

次に、前置増幅器(半導体)のみを線量率  $1.4 \times 10^4 \text{ Rh}^{-1}$ までの放射線強度で照射して、照射中の増幅率の変化を調べたが、照射による変化は認められなかった。

次に、光電子増倍管および前置増幅器をケーブル内に入れ(Fig. 3)、同時に照射した場合の、光電子増倍管電流を測定した。結果を TABLE 6 に示す。第1回の測定に引

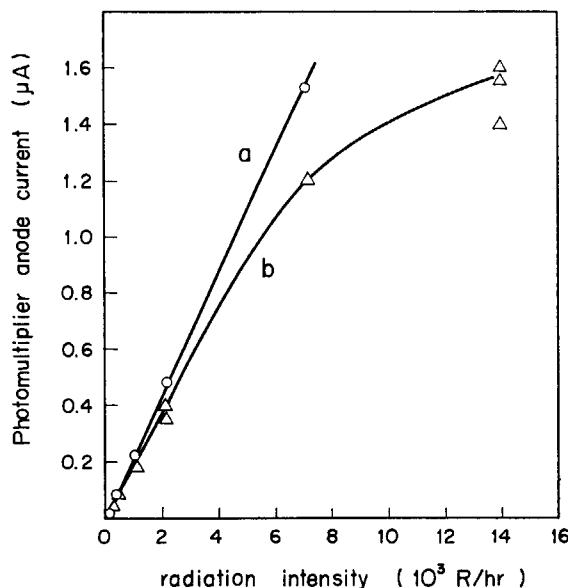


Fig. 4 Photomultiplier anode current as functions of radiation intensity.

a: photomultiplier only is irradiated;  
b: Photomultiplier and pre-amplifier are irradiated.

TABLE 6 Photomultiplier anode currents observed when both photomultiplier and pre-amplifier are subjected to irradiation

Dose rate	No. 1	No. 2
0	0.015 μA	0.012 μA
1.7 × 10 <sup>2</sup> Rh <sup>-1</sup>	0.035	0.032
2.3 × 10 <sup>2</sup>	0.045	0.045
4.2 × 10 <sup>2</sup>	0.080	0.077
1.1 × 10 <sup>3</sup>	0.190	0.190
2.2 × 10 <sup>3</sup>	0.345	0.405
7.2 × 10 <sup>3</sup>	1.2	1.2
1.4 × 10 <sup>4</sup>	1.55	1.4, 1.6
7.2 × 10 <sup>3</sup>	1.21	1.2
2.2 × 10 <sup>3</sup>	0.44	0.45
1.1 × 10 <sup>3</sup>	0.200	0.21
4.2 × 10 <sup>2</sup>	0.082	0.09
2.3 × 10 <sup>2</sup>	0.05	0.052
1.7 × 10 <sup>2</sup>	0.037	0.04
0	0.012	0.02

きつづいて第2回の測定を行なった。この場合は、暗電流の値が照射後に減少しているが、前の場合、すなわち光電子増倍管だけを照射した場合は、暗電流は逆に増加していたものである。

TABLE 4, 5 の結果は、Fig. 4 にまとめてある。

### c) 考 察

ここでは、ガンマ線照射下にある金属板の表面からとび出す電子が、ガンマ線による光電子増倍管電流の基となるという想定のもとで、測定される電流値のオーダーの推定を試みる。まず金属中で電離放射線（高速電子線）の作用で運動エネルギーを得る電子の収量は、100 eV の放射線エネルギー吸収あたり 10 個であり、そのエネルギーは約 10 eV としよう。したがって金属板 (1 cm<sup>2</sup>) の表面から 10 Å の厚さの層を考えて、ここで発

生した電子がすべてとび出すとしてもよいであろう。金属密度を 10 として、

$$10^4 \text{ Rh}^{-1} = 6 \times 10^{17} \text{ eV h}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

$$= 1.7 \times 10^{14} \text{ eV s}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

$$= 1.7 \times 10^{14} \times 10^{-6} \text{ eV s}^{-1} / \text{cm}^2 \text{ 表面}$$

G(イオン化)=10 であるから、電流値は、

$$10 \times 1.7 \times 10^{12} \times 1.6 \times 10^{-19} \times 10^{-6} \text{ クローン} \cdot \text{s}^{-1} / \text{cm}^2$$

表面

$$= 2.7 \times 10^{-12} \text{ A/cm}^2 \text{ 表面}$$

光電子増倍管增幅率を 10<sup>6</sup> とすれば、陽極電流としては、約 2.7 × 10<sup>-6</sup> A、すなわち (a), (b) で実測された電流値とオーダーは一致していることがわかる。

## 2.2 装置に要求される性能

放射線照射下において定常濃度に達した短寿命化学種の光学吸収スペクトルの測定を可能とするのは、その化学種の定常濃度が大きいこと、または測定器の感度が大きいことが必要である。化学種の定常濃度が高くなるのは、線量率が大きいか、または化学種の寿命が長いときである。以上の条件に加わえて、測定系が放射線によって攪乱されない条件が必要である。これには、前節の結果から理解されるように、

(a) 光電子増倍管部 <10 Rh<sup>-1</sup>

(b) 石英ガラス <10<sup>4</sup> R

(c) 回折格子 <10<sup>7</sup> R

の範囲内に照射線量率および線量をおさえることが要求される。

次に、測定しようとする化学種の寿命、線量率、装置の検出感度の間の関係を知るために、既存のデータを用いて、照射下の水中における水和電子 (e<sub>aq</sub><sup>-</sup>) およびヒドロペルオキシ遊離基 (HO<sub>2</sub>) の測定を試みる場合を考えてみよう。

線量率 I のときに e<sub>aq</sub><sup>-</sup> の生成速度が G=2.5 であり、また e<sub>aq</sub><sup>-</sup> は 2 分子反応によって k なる速度定数で消失するすれば、

$$\frac{d[e_{aq}^-]}{dt} = GI - k[e_{aq}^-]^2$$

定常状態において、

$$[e_{aq}^-]_s = \left( \frac{GI}{k} \right)^{1/2}$$

I=10<sup>6</sup> Rh<sup>-1</sup>, G=2.5, k=10<sup>10</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> を用いて、

$$[e_{aq}^-]_s = 0.8 \times 10^{-8} \text{ M}$$

また e<sub>aq</sub><sup>-</sup> が水と反応して 1 分子的に消失するときには、k=16 M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> を用いて、

$$[e_{aq}^-]_s = 10^{-9} \text{ M}$$

e<sub>aq</sub><sup>-</sup> の分子吸光係数 ε=15,000 (700 nm) であるから、吸光度変化 0.01 をもたらすためには試料セルの光路長は 70~700 cm でなければならないことになる。このような推定結果のいくつかを TABLE 7 に示した。なお、放

TABLE 7 Estimates for measuring absorption changes due to short-lived species present under irradiation ( $10^6 \text{ Rh}^{-1}$ ).

Species	Absorption maximum	Absorption coefficient	Concentration	Optical path-length*
$\text{e}_{\text{aq}}^-$	700 nm	$15,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$10^{-8} \sim 10^{-9} \text{ M}$	70 ~ 700 cm
$\text{HO}_2$	230	1,000	$6 \times 10^{-7}$	20
$\text{Ag}^0$	313	23,000	$10^{-8}$	50

\* Optical path-length required for detecting an optical density change of 0.01.

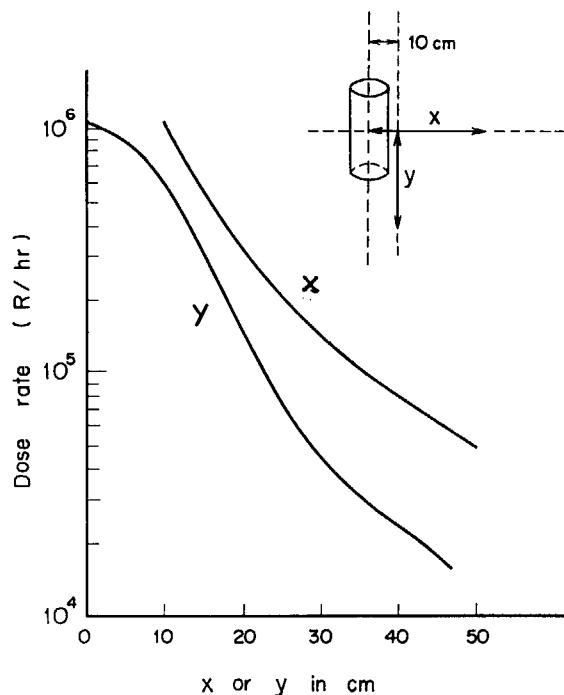


Fig. 5 Radiation intensity distribution as a function of horizontal ( $x$ ) and vertical ( $y$ ) distance from the cylindrical source used in the present experiment. Data from the operation group of the Co-60 irradiation facility.

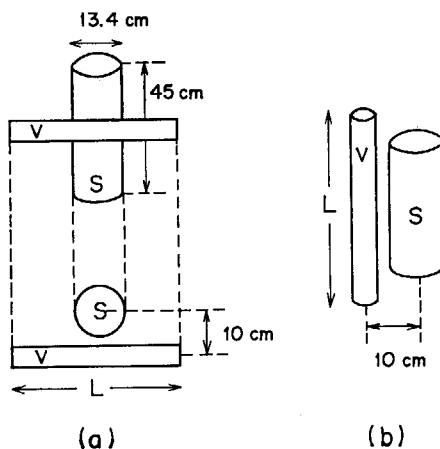


Fig. 6 Schematic drawings for the two possible set-ups of the irradiation vessel to the cylindrical source ( $S$ ).

射線によって生成され、その吸収スペクトルが知られている  $\text{I}_2^-$ ,  $\text{Cl}_2^-$ ,  $\text{Cd}^+$ ,  $\text{Zn}^+$ ,  $\text{Mn}^+$ ,  $\text{Co}^+$ ,  $\text{MnO}_4^{2-}$  などは、まだ寿命が測定されていないために観測に必要な試料セル光路長の推定ができない。

以上の考察から結論されることは、わわれの希望する装置は、(1)試料セルは 100 cm の光路長をもつこと、

TABLE 8 Total absorbed dose rate (relative value) in the irradiation vessel of length  $L$ . For the set-ups (a) and (b), refer to Fig. 6

$L(\text{cm})$	(a)	(b)
10	10	10
30	24	20
50	28	24
70	29.2	27
90	29.6	28.6

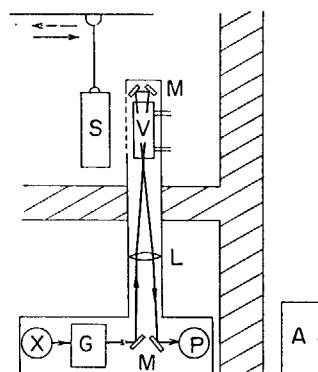
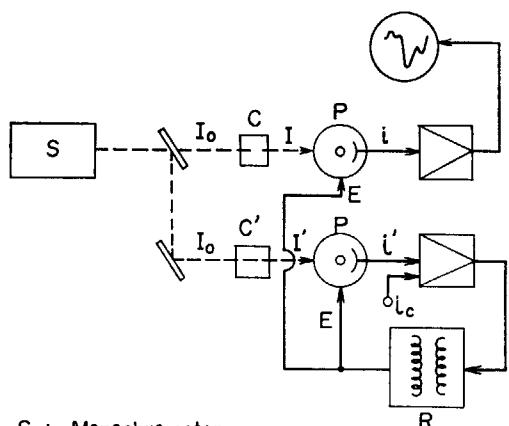


Fig. 7 Schematic drawing of optical arrangement:  $X$ : a 150 W Xe-lamp;  $G$ : monochromator (a grating which can rotate for wave-length scanning);  $L$ : lens;  $V$ : reaction vessel;  $M$ : mirrors;  $P$ : photomultiplier;  $A$ : oscilloscope;  $S$ : radiation source. The unit,  $X$ ,  $G$ , and  $P$ , makes a Hitachi rapid scanning spectrophotometer RSP-2.

(2)光電子増倍管部の放射線強度は  $10 \text{ Rh}^{-1}$  以内であること、(3)試料部分の線量率は  $10^5 \text{ Rh}^{-1}$  以上のこと、(4)試料セルに使用される石英セルのうける放射線量を  $10^4 \text{ R}$  におさえるため、1 試料あたりの実験時間を 5 分以内とする、の 4 点を満たすことであった。

この 4 点を満足する装置、とくに装置の線源に対する幾何学的配置を決定するにあたっては、線源のまわりにおける放射線強度分布が重要な因子になる。Fig. 5 にそれを示す、したがって試料セルを長くしても線源から遠い部分の試料は放射線を少ししか吸収しないので無意味なことになる。円筒状線源に対して試料セル（円筒形を考える）を垂直にした場合と水平にした場合につき (Fig. 6), セルの長さと試料の吸収する全線量率の相対値を TABLE 8 に示す。この表からわかるように、セルの長さは 30 cm 以上にしてもあまり有効ではない。また、Fig. 5 からわかることは、線源から 1 m の位置をみると、線源の垂直方向すなわち上下の方向が水平方向に比してかなり放射線強度が低いことである。また各試料とも照射中に数回にわたってスペクトルが測定できることが実際に必要である。こうして 0.15 秒の時間で紫外可視の



S : Monochrometer  
 C : Sample cell  
 C' : Reference cell  
 P : Photomultiplier  
 i : Reference signal generator  
 R : Booster rectifier

Fig. 8 Principle of RSP-2.

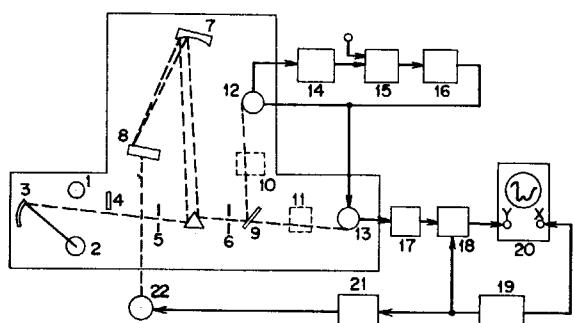


Fig. 9 Optical arrangement of RSP-2.

1. Xe-lamp ; 2. W-lamp ; 3. Mirror ; 4. Cut-filter ;
- 5, 6. Slits ; 7. Collimating mirror ; 8. Grating ;
9. Half-mirror ; 10. Reference cell ; 11. Sample cell ; 12, 13. Photomultiplier (R 136) ; 14. Pre-amplifier ; 15. Differential amplifier ; 16. Booster ;
17. Pre-amplifier ; 18. 100% line adjuster ; 19. Wave-length singnal generator ; 20. Synchroscope ;
21. Amplifier ; 22. Wave-length scanning unit.

吸収スペクトルを測定することのできる日立 RSP-2 型ラピドスキャン分光光度計を用いて、Fig. 7 の概略図に示すような測定方式が選定された。

### 2.3 日立 RSP-2 型分光光度計の概要<sup>19)</sup>

この分光光度計は、測定に要する時間を短くし、化学反応の追跡のような時間的変化をもつ試料の測定を目的として開発されたもので、測定時間が 0.15 秒、複光束であるということが特長である。測定波長域 220~700 nm、分解能 1 nm である。

Fig. 8 に測定原理を、Fig. 9 に光学系を示す。

キセノンまたはタングステンランプからの光を回折格子により分光する。波長走査は、この回折格子を回転させることによって行なわれる。回転駆動部は、ペン書き

シログラフ用のガルバノメータを用いてその往復振動を利用して分光された単色光はハーフミラーによって標準側、試料側の複光束に分けられ、それぞれのセルを通過後、光電子増倍管に検知される。図示されているように、試料セルおよび標準セルに入射される光量を  $I_0$ 、また試料セルおよび標準セルを透過した光量をそれぞれ  $I, I'$  と表わせば、

$$\text{試料透過率 } T = I/I'$$

したがって  $I'$  により標準セル側光電子増倍管に流れる電流  $i'$  を波長によらず一定であるようにすれば、試料セル側光電子増倍管電流  $i$  がそのまま  $T$  を与える。このため Fig. 9 で示すように、 $i'$  と一定の基準信号との差を增幅して、その出力で光電子増倍管の印加電圧を制御している。印加電圧によって光電子増倍管感度が変化し、結果的に  $i'$  が一定に保たれる。

なお、対数変換器（シリコーンツイントランジスタ）により、光電子増倍管からなる透過率リニアの信号は、吸光度表示にすることもできる。本分光光度計の仕様を次に示す。

光源: W ランプ (可視用 10 V 4 A)

Xe ランプ (紫外可視用 150 W)

分散子: 回折格子 600 本/mm, 300 nm ブレーズ

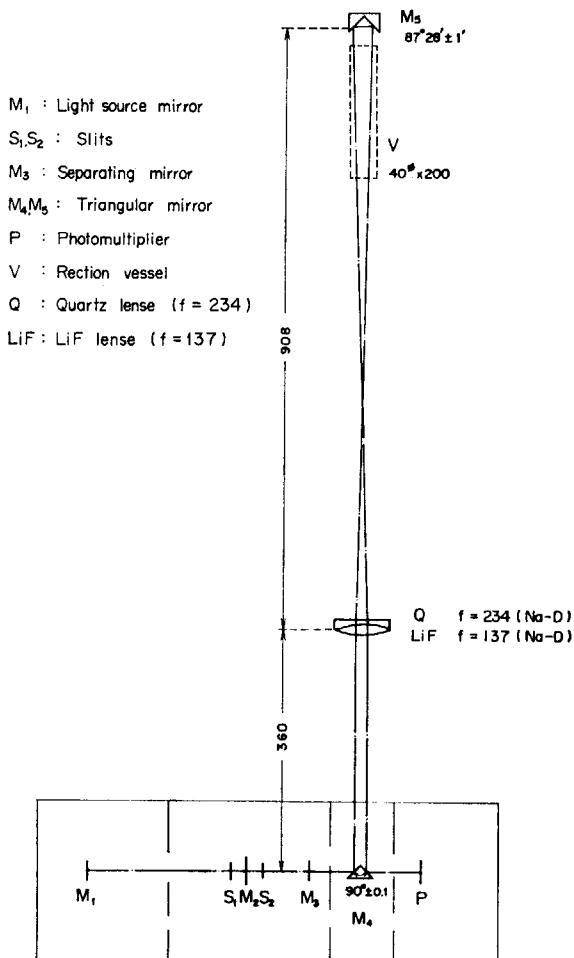


Fig. 10 Optical system of the apparatus for measuring absorption spectra under irradiation.

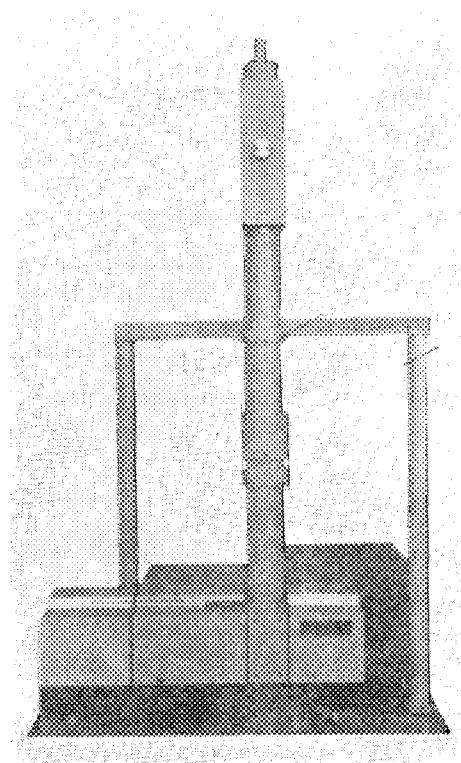


Fig. 11 View of the apparatus.

検知器：光電子増倍管 R 136 (2 個)  
 表示装置：日立 V-018 型メモリスコープ  
 測光方式：複光束 2 検知器、電気的比測光法  
 測定モード：透過率 0—100%，吸光度 0—1.0,  
     エネルギー  
 波長走査時間：0.15 秒 (繰返周波数 3 Hz)  
 測定波長域：220~700 nm  
 スリット幅：標準 0.07~0.7 mm  
 分解能：1 nm  
 波長精度：±5 nm  
 測光精度：±3%

#### 2.4 試料室部分の製作

製作は、日立製作所那珂工場に依頼した。その光学系

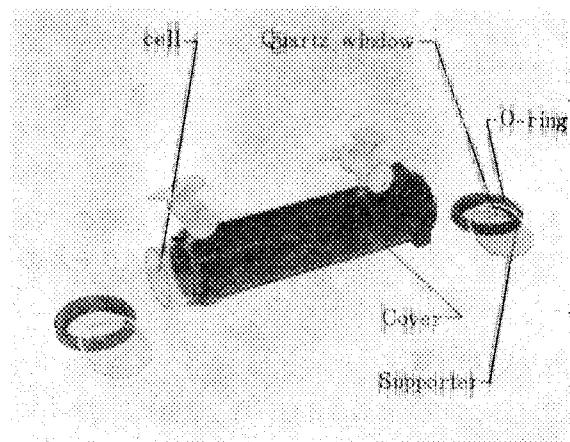


Fig. 12 Sample cell.

統を Fig. 10 に、また外観図は Fig. 11 に示されている。試料セルは、200 mm および 300 mm の長さの 2 種類であり、光路長は、それぞれ 40 および 60 cm である。その構成は Fig. 12 に示す。

この特殊試料室、および蒸留水を試料としたときの試料セルを使用した場合の分光光度計仕様は次のようにある。

波長範囲:	330~700 nm
減光量:	200 mm セル 55% 以下
	300 mm セル 65% 以下
100% 曲り:	200 mm セル 15% 以下
	300 mm セル 20% 以下
迷光:	5% 以下
雑音:	3% 以下

装置全体は台車上に配置され、移動に便利にしてある (Fig. 14)。また光電子増倍管のうける放射線強度を数 R 毎時以下にするために、鉛ブロックを必要に応じて積むことのできる 2 段の鉄製台を製作した (Fig. 14 参照)。

### 3. 応用例

#### 3.1 酸素を含むメチレンブルー水溶液の<sup>60</sup>Co ガンマ線照射中の光学吸収スペクトルの測定<sup>31)</sup>

##### 3.1.1 緒言

放射線化学反応における短寿命化学種は、多くの場合に電子線加速器を用いるパルス照射法によって研究され、大成功を収めてきた<sup>14,15)</sup>。一方、定常照射、たとえば Co-60 ガンマ線照射法を用いた短寿命種の測定の試みは少ない。その理由としては、(1) 使用している Co-60 線源の強度が十分でないため、短寿命種の測定可能な濃度を得ることができないことが多い、(2) 測定系に対する放射線の影響を除かなければならないが、これは、ガンマ線照射の場合が電子線照射の場合よりもはるかに難しい、などが考えられる。

前章で述べた特殊試料室を高速走査分光光度計（日立 RSP-2）と組み合わせると、 $10^5 \text{ Rh}^{-1}$  の放射線強度下にある液体試料の 300~700 nm にわたる吸収スペクトルを得ることができる。本章では、空気存在下のメチレンブルー水溶液を試料としたときの実験例を報告する。

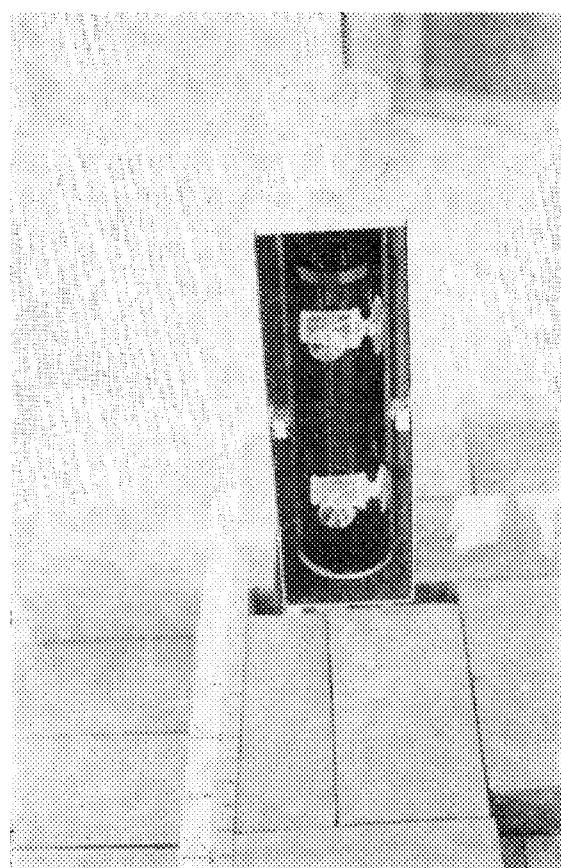


Fig. 13 Sample cell in the apparatus.

メチレンブルー水溶液の放射線化学については、次のことことがよく知られている<sup>20,21)</sup>。空気を含まないメチレンブルー水溶液（青色）をガンマ線照射すると、効率よく、退色する。照射終了後に退色試料に空気を作用させると、直ちに元の青色に戻る。したがって、空気をあらかじめ含んだままメチレンブルー水溶液を照射し、その色の変化をみると興味深い。

##### 3.1.2 実験方法

15 kCi Co-60 を含む円筒状線源（外径 13.4 cm、高さ 40.5 cm）を使用した。線源は、一定速度 ( $3.3 \text{ cm s}^{-1}$ ) でアイビーム上を移動するホイストから吊されている。

試料セルは、長さ 20 cm、内径 4 cm の円筒状セルであり、両端は石英ガラスである (Fig. 12)。中に気泡が残らないように、試料液でいっぱいに満たす。試料セルを試料室に配置したところを Fig. 13 に、また照射ケーブル内の装置を Fig. 14 に示す。ケーブル外に配置された測定器を Fig. 15 に示す。

試薬は、市販特級品をそのまま使用、また水は通常の

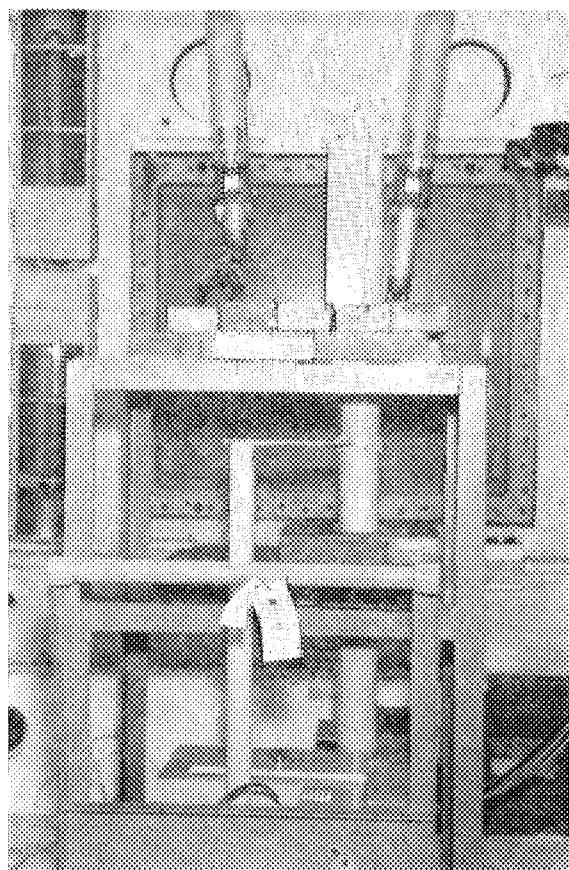


Fig. 14 Whole view of the apparatus in the irradiation cave.

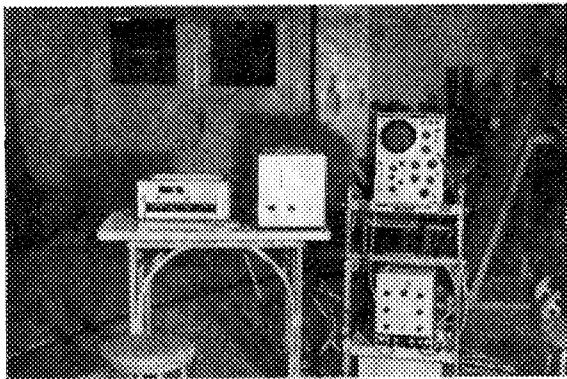


Fig. 15 Operating area.

蒸留水であった。

使用した Co-60 線源からの放射線強度は、線源中心からの距離を  $D$  cm としたとき、

$$I(\text{Rh}^{-1}) = \frac{9.2 \times 10^7}{D^2} \quad (1)$$

ただし、 $D \geq 20$  cm

なる式で表わされる<sup>22)</sup>。毎秒、グラムあたりの吸収エネルギー (eV) も計算できる。

試料の吸収スペクトル (330~700 nm) は、0.15 秒内で得られ、メモリースコープ (日立 V-018) に記録される。また一定波長における吸光度の時間変化も同様に記録できる。

メチレンブロード濃度は、報告されている分子吸光係数 ( $0.77 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , 波長 665 nm)<sup>23)</sup> から推定した。使用した試料セルの光路長は 40 cm である。

### 3.1.3 実験結果

#### a) メチレンブルー+エタノール

Fig. 16 a は、0.1M エタノールを含む空気飽和の  $3 \times 10^{-7} \text{ M}$  メチレンブルー水溶液の光学吸収スペクトルに対する照射効果を示す。放射線照射 ( $2.3 \times 10^5 \text{ Rh}^{-1}$ ) は、650 nm 付近の吸収を約 20–20% 減少させている。しかしながら、この照射中の退色は、ほぼ完全に回復性のものであることがわかった。すなわち、線源を照射位置からとり除くと、照射前と同じ強度の吸収スペクトルが得られた。この回復過程は Fig. 16 b に示されている。ここでは、照射位置から線源を移動させるさいの時間の関数として、650 nm における吸光度の変化がオシロスコープ上に描かれている。

エタノール濃度をもっと低く ( $10^{-2}$ ~ $10^{-3} \text{ M}$ ) した場合にも同様の結果がえられた。ただし  $10^{-3} \text{ M}$  エタノールの場合には、線源除去後の吸光度回復は完全ではなかった (約 90% 回復)。

#### b) メチレンブルー+D-グルコース

$3 \times 10^{-7} \text{ M}$  メチレンブルーと  $0.1 \text{ M}$  D-グルコースの空気飽和水溶液を各種の pH 値 (中性,  $0.1 \text{ N}$  硫酸, および  $0.01 \text{ N}$  NaOH) で調べた。いずれの場合も結果は類似している。Fig. 16 c に、照射前と照射中 ( $3.9 \times 10^{15}$

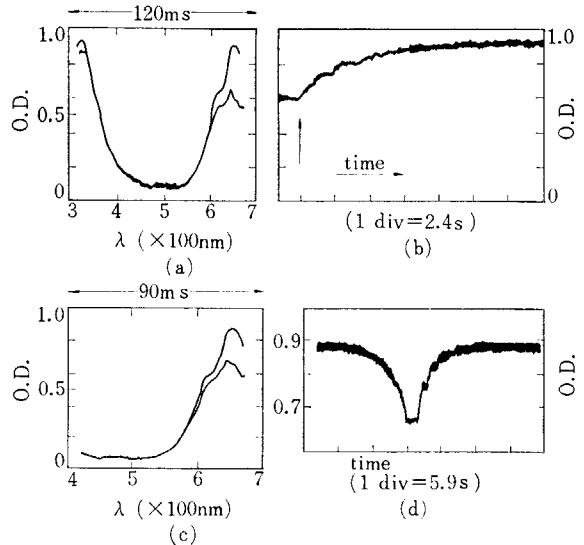


Fig. 16 Radiation effects on absorption spectra of aerated aqueous solutions of  $3 \times 10^{-7} \text{ M}$  MB<sup>+</sup>.

(a) 0.1 M ethanol present; Spectrum before irradiation (upper curve) and during the irradiation at dose rate of  $3.9 \times 10^{15} \text{ eV g}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (lower curve); (b) Recovery process at 650 nm; See text; (c) 0.1 M D-glucose present in 0.01 N NaOH; Spectrum before (upper) and during the irradiation ( $3.9 \times 10^{15} \text{ eV g}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ); (d) Fall in absorption and its recovery accompanying the transfer of the source (see text).

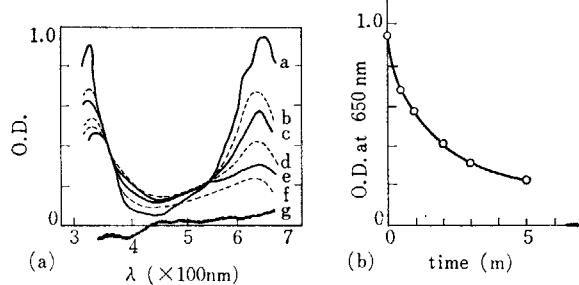


Fig. 17 Spectral change of an aerated solution of  $(3 \times 10^{-7} \text{ M}$  MB<sup>+</sup> +  $10^{-4} \text{ M}$  CH<sub>3</sub>OH) with irradiation time at dose rate of  $3.9 \times 10^{15} \text{ eV g}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

(a) Spectrum before irradiation (a), and after 0.5(b), 1(c), 2(d), 3(e), and 5(f) min irradiation; Reference solution (g); (b) Plot of optical density at 650 nm from the above results.

$\text{eV g}^{-1} \text{ s}^{-1}$  なるエネルギー吸収率) のメチレンブルー水溶液の可視部吸収スペクトルを示した。照射中の吸光度減少および引き続いて線源移動にともなって起る吸光度の回復の過程は数回くり返すことができる。線源を試料に一定速度 ( $3.3 \text{ cm s}^{-1}$ ) で近づけ (吸光度減少), 次に遠ざけた場合に得られる吸光度の時間変化は、 $0.01 \text{ N}$  NaOH 中で  $0.1 \text{ M}$  D-グルコースを含む場合について, Fig. 16 d に示されている。

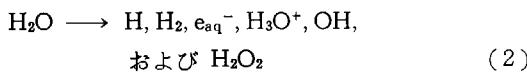
#### c) メチレンブルーの不可逆退色

メチレンブルーの非回復性の退色が、低濃度のメタノールを含む場合に観測された。これは空気を含む試料であっても、またアルゴンガスを長時間吹き込んで酸素を

除いた溶液であっても、同様に、線源を除去しても退色したままであった。線源を固定位置におき（線量率： $3.9 \times 10^{15} \text{ eV g}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ），時間とともに変化する吸収スペクトルをまとめて Fig. 17 a に示した。またそれから計算できるメチレンブルー消失も Fig. 17 b に示した。初期 G 値（消失分子数/100 eV 吸収エネルギー）は、約 0.05 である。

### 3.1.4 考 察

空気を含むメチレンブルー ( $\text{MB}^+$ ) 水溶液を高濃度の有機化合物存在下で放射線照射するときに起る化学反応は複雑である。放射線エネルギーはまず水に吸収され、水が次式のように分解する：



空気溶存水溶液（酸素濃度  $3.7 \times 10^{-4} \text{ M}^{24)}$ ）では、H 原子および  $\text{e}_{\text{aq}}^-$ （水和電子）は、酸素と反応して  $\text{HO}_2$ ,  $\text{O}_2^-$  となるであろう。また、もし  $\text{MB}^+$  濃度に比し、有機化合物濃度が高いときは、OH ラジカルはすべて



の反応で消失するであろう。ここで  $\text{RCH}_2\text{OH}$  は、エタノールや D-グルコース等を示す。生成した有機ラジカルは還元性である：



ここで MB は色素が 1 電子還元をうけたセミキノン体を表わす (Fig. 18 参照)。RCHOH や MB などのラジカルは、相互に反応（例：不均化反応、再結合反応）したり、あるいは  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^-$  ないしは  $\text{HO}_2$  などと反応することが考えられる。これらの反応はまだ研究されていないのが多いが、その反応は非常に速いものであ

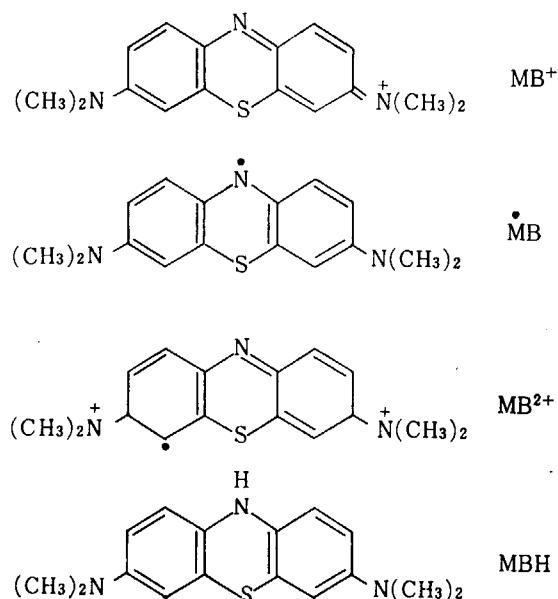


Fig. 18 MB<sup>+</sup> (methylene blue), MB (semiquinone-form), MB<sup>2+</sup> (half-oxidized form) and MBH (leuco-form).

TABLE 9 Some relevant rate constants

Reaction	$k(\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$
$\text{MB}^+ + \text{D-glucose radical}$	$2 \times 10^9$
$\text{MB}^+ + \text{e}_{\text{aq}}^-$	$2.5 \times 10^{10}$
$\dot{\text{M}}\text{B} + \dot{\text{M}}\text{B}$ (pH 7)	$3.0 \times 10^9$
$\text{MB}^+ + \text{OH}$	$1 \times 10^{10}$
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOH} + \text{O}_2$	$4.6 \times 10^9$
$\text{RCHOH} (\text{D-glucose}) + \text{O}_2$	$1.6 \times 10^9$

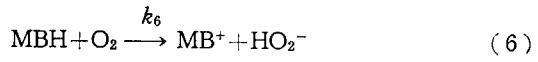
ると考えてよい。これまでに研究された関連した反応の速度定数の値を TABLE 9 に示してある。MB (メチレンブルーセミキノン) の吸収スペクトルはパルス照射法により測定された (吸収ピーク位置 420 nm,  $\epsilon = 10,400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )<sup>23)</sup>。Fig. 16 a, c の図には、MB に相当する吸収はみられない。このことは本実験の条件下では、MB の関与する反応の速度が大きく、そのため短寿命であり、測定できる定常濃度に達しないためと考えられる。したがって、本実験で観測された、650 nm の吸収減少 (可逆性) は、無色のリューコ体 (Fig. 18) 生成に基因すると結論してよいであろう。リューコ体が酸素によって急速に酸化されて MB<sup>+</sup> になることは、よく知られていることである。

#### 3.1.4 a リューコ体と酸素の反応速度定数

本実験で最終的にリューコメチレンブルー (MBH) を生成する放射線反応は複雑であり、多数の素反応の組み合わされたものであろう。しかしながら、これらの素反応は非常に短い時間内に終了するので、比較的ゆっくりとした逆反応すなわち MBH と  $\text{O}_2$  から MB<sup>+</sup> をつくる反応から区別して、まとめて一つの反応で表わせる。つまり MBH の生成反応は、



ここで  $G_5$  は MBH の “100 eV 収量”， $I$  は吸収される放射線エネルギーである。逆反応は、



定常状態における MBH の濃度 ( $[\text{MBH}]_s$  と表わす) は、

$$G_5 I = k_6 [\text{MBH}]_s [\text{O}_2] \quad (7)$$

から求められる。また、MB<sup>+</sup> の初濃度  $[\text{MB}^+]_0$  および照射下の MB<sup>+</sup> 濃度  $[\text{MB}^+]_s$  との間に次の関係が成立するので、

$$[\text{MB}^+]_0 = [\text{MB}^+]_s + [\text{MBH}]_s \quad (8)$$

実測値から  $[\text{MBH}]_s$  がわかる。 $[\text{O}_2]$  は 25°C において  $3.7 \times 10^{-4} \text{ M}$  である。 $G_5$  すなわち逆反応を含まないときの MBH 生成収量は他の報告例がいくつもあり、たとえば 3.3<sup>25)</sup>, 2.75<sup>26)</sup>, 2.9<sup>27)</sup> などである。以上の数値を用いると、(7)式から、

$$[\text{MBH}]_s = (0.81 \times 10^4 / k_6) \cdot I \quad (9)$$

Fig. 19 には、Fig. 16 b のデータから求められる  $[\text{MBH}]_s$  の値と  $I$  の関係をプロットしてある。プロットが一本の直線にのるのは、以上の機構を支持するものであり、ま

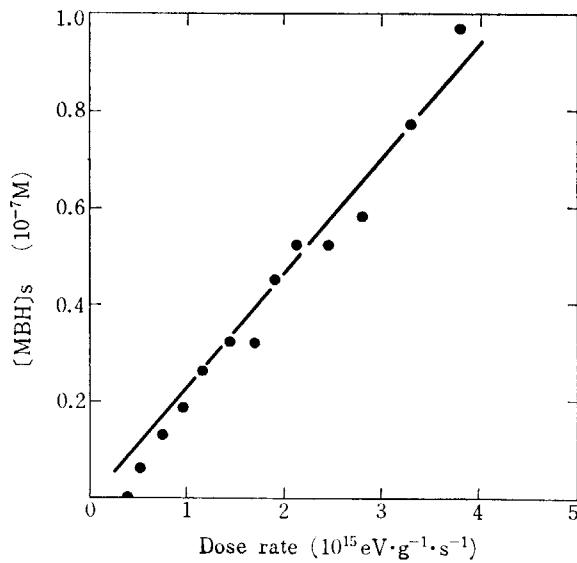


Fig. 19 Steady-state concentrations of leuco-form,  $[MBH]_{ss}$ , as a function of dose rate,  $I$ ; data from the results of Fig. 16 b.

た直線の傾斜から、

$$k_6 = 6 \pm 2 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1} \quad (\text{中性溶液})$$

が求められる。

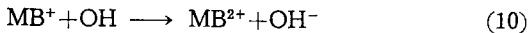
また MBH の半減寿命は、

$$\tau_{1/2} = \ln 2 / k_6 [O_2]$$

から計算することができる。すなわち約 0.3 秒。

### 3.1.4 b $MB^+$ の不可逆的退色

3 個の OH ラジカルの作用により 1 個の  $MB^+$  の不可逆的退色が起こることがこれまでの研究から知られている<sup>20)</sup>。



したがって (3) 式と (10) 式の反応が競争するような系 ( $3 \times 10^{-7} \text{ M } MB^+ + 10^{-4} \text{ M } CH_3OH$ ) における不可逆退色の放射線化学収量は、

$$G(-MB^+)_{\text{不可逆}} = \frac{G_{OH}}{3} \left( \frac{k_{10}[MB^+]}{k_{10}[MB^+] + k_3[CH_3OH]} \right) \quad (11)$$

のように表わされる。Fig. 17 b で得られた不可逆退色の  $G$  値 (=0.05), よく知られている水の放射線分解における OH ラジカルの収量 ( $G_{OH}=2.5$ ),  $k_3$  に対する値 ( $k_3=5 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$ <sup>28)</sup>) を用いることにより、

$$k_{10} = 1.1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$$

が求められた。

## 3.2 水和電子に基づく吸収の観測の試み

パルス照射法 (1.3.4) によってもっとも活発に研究され、そして著しい成功をおさめた例として、水和電子がある。水和電子のいくつかの性質を TABLE 10 に示す。われわれは、水和電子と反応する不純物濃度を可能な限り低くすることにより、照射水溶液中の水和電子の寿命

TABLE 10 Properties of the hydrated electron

$e_{aq}^-$ absorption band $\lambda_{max}$	720 nm (1.72 eV)
Molar extinction coefficient:	
at 720 nm	$15,800 \pm 10\% \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$
at 578 nm	$10,600 \pm 10\% \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$G(e_{aq}^-)$ pH 7	2.6 ions/100 eV
pK ( $e_{aq}^- + H_2O \rightleftharpoons H + OH^-$ )	9.6
$\tau_{1/2} (e_{aq}^- + H_2O \rightleftharpoons H + OH^-)$	780 $\mu$ s
$\tau_{1/2}$ pH 7.0	230 $\mu$ s
Charge on ion	-1
Diffusion constant	$4.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$
Mean radius	2.5–3.0 Å

を可能な限り長く、すなわち TABLE 10 でみられる 780  $\mu$ s の寿命に近づけた実験条件下において、本装置による Co-60 ガンマ線照射下の水和電子の吸収を測定することを試みた。その結果は失敗であったが、以下に実験条件、および測定に成功しなかった原因の考察を述べる。

### 3.2.1 実験条件

水和電子は、 $H_3O^+$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$  など、および水中に存在すると考えられる多くの不純物ときわめて速く反応し（速度定数： $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$ ），水とは比較的反応がおそい。またメタノール、メタノールラジカル ( $CH_3OH$ ),  $OH^-$  とは反応しない。蒸留水を用いて  $10^{-3} \text{ M}$  メタノールを含む 0.1N NaOH 溶液とし、アルゴンガスの通気を約 1 時間おこなった後、密栓をして Co-60 ガンマ線による前処理（約  $10^5 \text{ R}$ ）を実施した。NaOH は水中の  $H_3O^+$  濃度を低下させ、また照射によって生成する H 原子を水和電子に変換して水和電子の生成速度を大きくする。メタノールは、OH ラジカルの捕捉剤として使用、さらにメタノール存在下の照射により  $H_2O_2$  の生成を抑えるためにも利用している。他の  $O_2$ ,  $CO_2$  などの微量の不純物は前もって照射することにより除去される。この試料（脱酸素した  $10^{-3} \text{ M}$  メタノールを含む 0.1N NaOH 水溶液）を 30 cm セル（光路長：60 cm）に満たして、 $2 \times 10^5 \text{ Rh}^{-1}$  の線量率で照射することによる 400–700 nm 領域における吸光度増加は観測されなかった。すなわち光学密度の変化は 0.01 以下であった。

### 3.2.2 考察

ここで本装置の適用性を考察しよう。本装置は、透明試料の光学吸収スペクトルの照射による変化を検出するのに適用できるが、検出が可能であるためには光学密度変化が 0.01 以上であることが必要である。光学密度変化 0.01 は、今の場合（水和電子の 700 nm における分子吸光係数： $15,000 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 、光路長：60 cm）では、およそ  $10^{-8} \text{ M}$  以上の濃度変化が検出可能であることを意味する。線量率  $I$  で照射中の試料において、水和電子の定常濃度が  $10^{-8} \text{ M}$  に達する条件は次式で示される：

$$\begin{aligned} d[e_{aq}^-]/dt &= 0 \\ &= GI - k_1[e_{aq}^-] \end{aligned} \quad (12)$$

ここで、 $G$  は水和電子の 100 eV 吸収あたりの生成個

数、 $I$  はエネルギー吸収率、 $k_1$  は水和電子の 1 分子反応機構による消失速度定数であり、 $k_1$  の逆数が大略の寿命である。したがって、

$$GI \times \tau_{1/2} \approx [e_{aq}^-] \quad (13)$$

今の場合、 $G$  として  $G(e_{aq}^-) + G_H = 2.6 + 0.5 = 3.1$ 、また  $I$  として  $2 \times 10^5 \text{ Rh}^{-1}$ 、すなわち  $4 \times 10^{15} \text{ eV g}^{-1} \text{s}^{-1}$  のエネルギー吸収率、 $\tau_{1/2}$  として  $780 \mu\text{s}$  とおくと、

$$\begin{aligned} (3/100) \times 4 \times 10^{15} \times 780 \times 10^{-6} \\ = 9.4 \times 10^{13} \text{ イオン l}^{-1} \\ = 1.5 \times 10^{-10} \text{ M} \end{aligned}$$

すなわち検出限界濃度の  $10^{-8} \text{ M}$  よりも 2 衡低い値であることが推定される。したがって本節で試みたような水和電子の観測が成功するためには、(1) 線量率  $I$  が 2 衡大きくなるか、または(2) 検出感度が 2 衡上昇して  $10^{-10} \text{ M}$  となるかのいずれかが満足されなければならぬ。

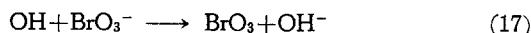
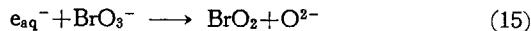
### 3.3 臭素酸塩水溶液

#### 3.3.1 緒言

酸素を含まない臭素酸塩水溶液が放射線照射をうけると、水の放射線分解：



にひき続いて以下の反応が起ることが知られている<sup>32)</sup>。



ここで生成する  $\text{BrO}_2$  や  $\text{BrO}_3$  などは、さらに相互に反応して安定な生成物（たとえば  $\text{Br}_2$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{BrO}_2^-$ ）を与えるが、その反応はまだ調べられていない。したがって  $\text{BrO}_2$  の水溶液中における寿命も推定できないのが現状である。しかし 1.3.1 で述べた低温マトリックス法を用

いて、その吸収スペクトルは知られている。すなわち吸収極大位置  $475 \text{ nm}$ 、分子吸光係数  $1,400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  である<sup>33)</sup>。もしわれわれの装置で、この  $\text{BrO}_2$  ラジカルが測定されるならば、それは水溶液における  $\text{BrO}_2$  の寿命に関する新しい知見を与えるものである。その目的でこの系を選定した。

#### 3.3.2 実験結果および考察

3.2 と同様の方法により、脱酸素した  $0.1 \text{ M NaBrO}_3$  水溶液を  $30 \text{ cm}$  セル（光路長： $60 \text{ cm}$ ）に満たし、 $I=2 \times 10^5 \text{ Rh}^{-1}$ 、すなわち  $4 \times 10^{15} \text{ eV g}^{-1} \text{s}^{-1}$  の放射線線量率で照射したが、 $400 \sim 700 \text{ nm}$  領域における吸光度変化は認めることができなかった（光学密度変化  $0.01$  以下）。式(13)と類似の式を用いて、

$$GI \times \tau_{1/2} \times 1,400 \times 60 < 0.01$$

$G=3/100 \text{ eV}$  とすれば、

$$\tau_{1/2} < 0.6 \text{ s}$$

すなわち  $\text{BrO}_2$  の測定に成功しなかった事実より、逆に水溶液中における  $\text{BrO}_2$  の寿命は  $0.6 \text{ s}$  よりも短いという知見が得られるのである。

3.2 および 3.3 から結論できるように、本装置の適用限界として分子吸光係数  $10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  をもつ短寿命化学種の場合について言いうことは、およそ  $0.1 \text{ 秒}$  の程度の寿命ないしはそれ以上の寿命をもつ化学種のみに限られるということである。もし分子吸光係数が  $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  であれば  $0.01 \text{ 秒}$ までの寿命のものが測定可能であるが、逆に分子吸光係数が小さくて  $10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{BrO}_2$  の場合がこの例) の程度であれば  $1 \text{ 秒}$ までの短寿命種に適用が限定されることになる。本装置の検出感度を高くすることができれば、さらに短寿命の化学種の研究に本装置を適用することも可能であろう。そのような装置の改良に関する考察を以下の章でおこなう。

## 4. 装置の改良案

照射下の短寿命化学種検出を目的とするわれわれの装置は、メチレンブルー水溶液をはじめとする数例の実験結果からわかるように、0.1秒の寿命をもつ化学種（分子吸光係数を $10^4 \text{ m}^{-1}\text{cm}^{-1}$ とする）の測定には有効である。しかしながら放射線反応において重要な役割を果すより短寿命の化学種の測定は成功していない。これは短寿命種の定常濃度があまりにも低い、すなわち装置の検出感度に足りないためである。1.3.3および3.2.2で説明したように、このような場合に測定を可能とする方法は2つ考えられる。1つは放射線強度を高くすること、他は装置の検出感度を高める方法である。現在使用中のCo-60線源(15 kCi)よりも強度が1桁大きい線源を採用することは容易ではない。原子炉内放射線を利用すれば、あるいは本実験で用いたものより2桁大きい線量率がえられるかも知れないが、検出器のしゃへいや試料セルの着色の問題はさらに困難になる。このようなわけで2つの方法のうちの1つだけが残された問題であろう。

さて測定器（いまの場合は吸収スペクトル測定装置）の検出感度をあげる方法を考えよう。まず光学吸収を測定するときの試料の光路長を大きくとることが考えられる。光路長を大きく、しかも試料の吸収する放射線量を大きく保つためには（2.2参照）、一定セル内を分析光が何回も往復する方式をとればよい。しかし光学系をさらに長くすることは、分解能を悪くし、また製作上の困難をともなう。2.4のわれわれの用いた試料室で、光学系距離は272cmである。試料の光路長を現在の40ないし60cmから1桁あげようとすれば、光学系距離は800cmの程度になり、光量損失は大きくなり、吸収スペクトル測定ができなくなろう（試料水の光散乱による光量損失も大きい）。

また分光光度計の光源の光強度を大にすることができるれば、光電子増倍管の供給電圧を下げることができるのでは、S/Nの改善が期待できる。市販のヨウ素ランプ(120W)を用いれば、本実験で使用した150Wキセノンランプの場合に比較して3倍程度の改善が見込まれる。ある特定波長における光学密度の測定を考えるときには、光源としてレーザーの使用が考えられ、S/N改善がなされよう。しかしこの場合、試料のスペクトルは得られない。

光電子増倍管を低温度（たとえば液体窒素温度）で作動させると暗電流を約3桁低くすることができ<sup>30)</sup>、著しい感度の向上が期待でき、有望である。

検出感度をあげるための他の方法は、より一般性のある方法、すなわち雑音(N)にかくれた信号(S)を拾い出すことである。S/Nをあげるためのロックインアンプ

について、さらに高速走査分光光度法の走査時間の短縮について以下に検討する。

### 4.1 ロックインアンプ

ロックインアンプは、ある基準信号と同じ周波数をもち、かつある定まった位相関係にある信号だけを位相検波器(PSD)を用いて検出し、雑音を除去する。すなわち入力信号は、信号と基準信号の周波数の和および差の周波数成分をもち、しかも振幅が入力信号に比例した電圧に変換される。このとき、基準信号と同一周波数の入力信号成分は直流となり、 $\Delta f$ だけ異なる周波数の信号成分は $\Delta f$ の交流となる。そして次段のローパスフィルタの帯域内のものだけが通過する。この平均値としての出力 $E_{out}$ は、

$$E_{out} = E_{in} \cos \phi$$

で表わされる。ただし、 $E_{in}$ は入力信号の大きさ、 $\phi$ は入力信号と基準信号のなす位相角である。この方法は、位相 $\phi=0$ の点で雑音帯域幅を基準周波数を中心に同調して完全にしぼり切れるだけでなく、信号の時間的変化に追従できる程度の長い時定数（低いカットオフ周波数）をローパスフィルタ（積分器）にもたせることにより、マイクロフォニックノイズやフリッカノイズなどをも平均化してとり除くことができる。

Fig. 20に分光光度計の分析用光源を回転セクターによって任意の周波数のチョッパーとしてとり出し、これを電気量に換えて基準信号としてロックインアンプに入れるさいの概念図を示す。またロックインアンプそのもののブロックダイヤグラムをFig. 21に示す。

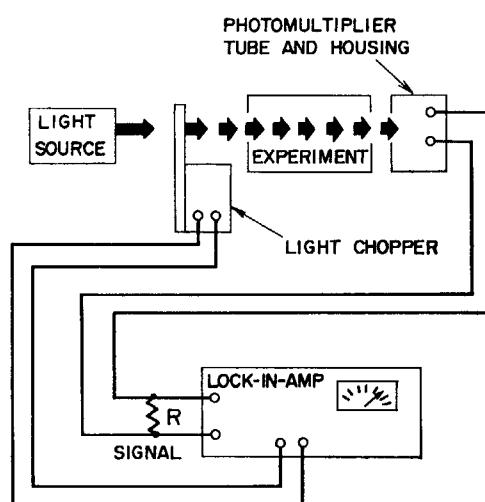
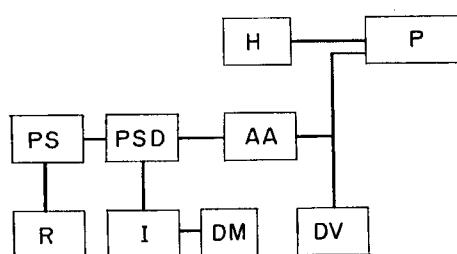


Fig. 20 Principle of a photometry employing a lock-in amplifier.



H : High Voltage D.C. Supply

P : Photomultiplier

DV : D.C. Voltmeter

AA : A.C. Amplifier

PSD : Phase Sensitive Detector

R : Reference Signal Generator

PS : Phase Shifter

I : Integrator

DM : D.C. Output meter

Fig. 21 Principle of a lock-in amplifier.

このような方式により照射下における低濃度の短寿命化学種を検出した実例をあげよう。DEVONSHIRE と WEISS は<sup>29)</sup>、ヨウ化物イオンの水溶液に紫外光を照射したさい

に生成する水和電子の吸収スペクトルを測定した。このときは照射光自体を 100 cps でモジュールし、50 cm の長吸収管セルを使用、装置の時定数 3 秒のときで、水和電子 (700 nm,  $\epsilon = 15,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) の検出可能最低濃度が  $5 \times 10^{-12} \text{ M}$  という結果を得ている。

#### 4.2 波長走査時間<sup>17)</sup>

検出器光電子増倍管の時定数は  $\mu$  秒の程度であることから、1 nm の波長変化で透過率が半分になる程度のスペクトル変化を忠実に追跡できるような分光光度計の走査時間は  $1 \mu$  秒  $\times 400 = 0.4$  m 秒 (300~700 nm の範囲) より長いことを必要とする。実用的には 1 m 秒と考えられる。1 走査あたり 1~0.1 秒ぐらいのときは、プリズムまたは回折格子を振動させてもよい。またリトロ一鏡を振動させる方法を用いれば、10 m 秒まで容易にできるという。これ以上にはやい走査法として、通常の分光写真器の乾板のくる位置にブラウン管面をおき、この面上を電子ビームのスポットを走らせ、そのさい発する光を分光器中を逆行させて、入射スリットの位置から単色光を出射させる方法がある。

## 5. 結 語

照射下の短寿命化学種検出を目的としたわれわれの装置は、メチレンブルー水溶液の実験から推定できるよう、0.1秒までの短寿命種（分子吸光係数  $10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ）については、その光学吸収スペクトルおよび消失速度を求めることが可能である。より短寿命の化学種の研究のためには、検出感度を高くしなければならない。その方法として、(1)レーザー光源の使用、(2)低温度における光電子増倍管の作動、(3)光度計の光源変調によるロックインアンプの付置の3つが有望であり、今後の問題として残された。これにより、従来の電子線加速器を使用するパルス放射線分解法でえられる知見と原理的に同

程度の知見が、コバルト-60などの線源を用いても得られるものと期待してよからう。

〔謝 辞〕 当研究室コバルト60照射室の河野稔、長山尚、浅野雅春の各氏には、線量率測定、照射実験の準備および実施にあたり多大な御協力を得た。また高崎研究所の杉浦俊男、田村直幸、鷲野正光、栗原寛人の各氏からは、原稿の不備、誤り等を指摘して頂いた。ここに記して深く感謝の意を表する。

## 文 献

- 1) 志田忠正：“無機反応機構” 化学増刊 **32**, 193 (1967)
- 2) ERSOV B. G.: in *Actions Chimiques et Biologiques des Radiations*, M. Haissinsky 編, **14**, 191 (1970)
- 3) 杉浦俊男：“放射線化学” 化学増刊 **24**, 51 (1966)
- 4) MELTON C. E. and JOY H. W.: *J. Chem. Phys.*, **46**, 4275 (1967)
- 5) GORDON S. and HART E. J.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 5343 (1964)
- 6) FESSENDEN R. W. and SCHULER R. H.: *J. Chem. Phys.*, **39**, 2147 (1963)
- 7) KALKWARF D. R. and DIEBEL R. N.: BNWLSA-712 (1966)
- 8) OGASAWARA M., OHNO K., HAYASHI K. and SOHMA J.: *J. Phys. Chem.*, **74**, 3221 (1970)
- 9) Proc. 2nd All-Union Conf. on Radiation Chemistry, Moscow (1964) (AEC-TR 6228)
- 10) MICIC O. and DRAGANIC I.: *J. Phys. Chem.*, **70**, 2212 (1966)
- 11) 林香苗：“放射線化学” **7**, 3 (1969)
- 12) FESSENDEN R. W.: *J. Phys. Chem.*, **68**, 1508 (1964)
- 13) 寺尾光身：“放射線化学” **2**, 117 (1967)
- 14) “Pulse radiolysis” EBERT M. 編 (1965) Academic Press (London)
- 15) 荒井重義：“放射線化学” 化学増刊 **24**, 85 (1966)
- 16) BRONSKILL M. J., WOLFF R. K. and HUNT J. W.: *J. Chem. Phys.*, **53**, 4201 (1970)
- 17) 馬場宏明：“化学と工業”, **17**, 1013 (1964)
- 18) 倉谷健治：“実験化学講座” **3**, 154 (丸善)
- 19) 赤松、高島、青木：“日立評論” **49**, 839 (1967)
- 20) GROSSWEINER L. I.: *Radiation Res. Rev.*, **2**, 345 (1970)
- 21) SWALLOW A. J.: “Radiation Chemistry of Organic Compounds”, Pergamon Press, London (1960)
- 22) Measurements made by the  $^{60}\text{Co}$ -source operating group of Chemistry Division, JAERI.
- 23) KEEN J. P., LAND E. J. and SWALLOW A. J.: “Pulse radiolysis” EBERT M. 編 (1965), Academic Press (London), p. 227.
- 24) HOTTA H., TERAKAWA A. and OHNO S.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 442 (1960)
- 25) HAYON E., SCHOLES G. and WEISS J.: *J. Chem. Soc.*, 301 (1957)
- 26) cited in Ref. 20.
- 27) DAY M. J. and STEIN G.: *Radiation Res.*, **6**, 666 (1957)
- 28) ANBAR M. and NETA P.: *Int. J. Appl. Rad. Isotopes*, **18**, 493 (1967)
- 29) DEVONSHIRE R. and WEISS J. J.: *J. Phys. Chem.*, **72**, 3815 (1968)
- 30) 小沢国夫, 私信
- 31) OHNO S., SAKUMOTO A., SASAKI T., KAWATSURA K. and FURUKAWA K.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 印刷中
- 32) AMICHAI O. and TREININ A.: *J. Phys. Chem.*, **74**, 3670 (1970)
- 33) DUXTON G. V. and DAITON F. S.: *Proc. Roy. Soc. A*, **304**, 427 (1968); SASAKI T. and OHNO S.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 2626 (1971)