

JAERI-M

8 4 7 1

C T A フィルム線量計の着色機構

1979年10月

松田 光司・永井 士郎

日本原子力研究所  
Japan Atomic Energy Research Institute

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問合せは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

CTA フィルム線量計の着色機構

日本原子力研究所 大阪研究所

松田 光司・永井 土郎

(1979年9月7日受理)

CTA フィルム線量計の照射による 280 nm の光学密度変化  $\Delta OD(280)$  を与える species について検討した結果を述べる。空気中・室温で照射した CTA フィルム線量計の  $\Delta OD(280)$  の後効果特性から、線量計の着色は照射中 (in situ coloration) のみならず照射後 (post coloration) においても進行し、照射中の着色は不安定成分と安定成分から成ることが示される。In situ coloration の不安定成分を与える species は、 $\Delta OD(280)$  の照射直後における減衰挙動と ESR による観測結果との比較により、CTA から生成するラジカルによることが明らかになった。一方、in situ coloration の安定成分は、CTA および線量計に含まれるトリフェニルホスフェート (TPP) の放射線分解生成物に起因するものである。

Post coloration は、TPP を含まない CTA フィルムを空気中で照射した場合にも観測され、一方、CTA フィルム線量計を  $N_2$  中、 $O_2$  中、あるいは真空中で照射した場合には進行しない。これらの事実から、post coloration は空気の照射によって生成する  $NO_2$  と CTA および TPP との反応生成物によるものであろうと考えられる。この推測は、CTA フィルム線量計に対する  $NO_2$  の吸着実験の結果からも支持される。

Coloration Mechanism of the CTA Film Dosimeter

Koji MATSUDA and Siro NAGAI

Osaka Laboratory for Radiation Chemistry, JAERI

(Received September 7, 1979)

It has been studied what species are responsible for the optical density change ( $\Delta OD$ ) at 280 nm before and after irradiation of the CTA film dosimeter. The  $\Delta OD(280)$  vs. storage time after irradiation curve, when irradiated in air at room temperature, indicates that the coloration occurs not only during irradiation (in situ coloration) but also after irradiation (post coloration), the former consisting of unstable and stable components. The species responsible for the unstable component of the in situ coloration are ascribed to the CTA radicals on the basis of decay characteristics of the UV and ESR spectra. The stable component, on the other hand, is due to the radiolysis products from both CTA and triphenyl phosphate (TPP) contained in the dosimeter.

The post coloration, observed in the dosimeter irradiated in air, does not occur when the dosimeter is irradiated in  $O_2$ ,  $N_2$ , or vacuo, whereas it proceeds in additive-free CTA film irradiated in air. Therefore, the post coloration may arise from the reaction of  $NO_2$  produced by irradiation of air with CTA and TPP. Evidence for this view is provided by an adsorption experiment of  $NO_2$  on the CTA film dosimeter.

**Keywords;** CTA Film Dosimeter, Coloration Mechanism, Optical Density, Ultra-Violet Spectra, Electron Spin Resonance Spectra, Product Analysis, Nitrogen Dioxide

## 目 次

1.はじめに .....	1
2. CTA フィルム線量計の測定波長について .....	2
2.1 試料および実験法 .....	2
2.2 実験結果と考察 .....	3
3. CTA フィルム線量計の光学密度変化 .....	9
3.1 CTA フィルム線量計の後効果特性 .....	9
3.1.1 照射および測定の雰囲気の影響 .....	9
3.1.2 吸収線量の影響 .....	11
3.1.3 線量率の影響 .....	11
3.1.4 照射温度の影響 .....	12
3.1.5 湿度の影響 .....	12
3.2 pure CTA フィルムの後効果特性 .....	12
3.2.1 試料および実験法 .....	13
3.2.2 実験結果と考察 .....	13
3.3 Cellulose フィルムの後効果特性 .....	14
3.3.1 試料および実験法 .....	14
3.3.2 実験結果と考察 .....	14
3.4 CTA フィルム線量計の光学密度変化に対する CTA および TPP の 寄与について .....	15
4. CTA フィルム線量計の着色を与える species .....	26
4.1 in situ coloration を与える species .....	26
4.1.1 不安定成分について - CTA フィルム線量計から生成するラジカル .....	26
4.1.2 安定成分について .....	27
4.2 Post coloration を与える species .....	29
5. CTA フィルム線量計の着色機構に関するまとめと問題点 .....	39
謝 辞 .....	40

## Contents

1.	Introduction .....	1
2.	Survey of Wavelength Suitable for Optical Density Measurement Used for the CTA Film Dosimeter .....	2
2.1	Samples and Experimental Methods .....	2
2.2	Results and Discussion .....	3
3.	Optical Density Change for the CTA Film Dosimeter .....	9
3.1	Post-Irradiation Characteristics of the CTA Film Dosimeter .....	9
3.1.1	Effect of Atmospheres during and after Irradiation .....	9
3.1.2	Effect of Absorbed Dose .....	11
3.1.3	Effect of Absorbed Dose Rate .....	11
3.1.4	Effect of Irradiation Temperature .....	12
3.1.5	Effect of Humidity .....	12
3.2	Post-Irradiation Characteristics of Additive-Free CTA Films .....	12
3.2.1	Samples and Experimental Methods .....	13
3.2.2	Results and Discussion .....	13
3.3	Post-Irradiation Characteristics of Cellulose Films .....	14
3.3.1	Samples and Experimental Methods .....	14
3.3.2	Results and Discussion .....	14
3.4	Contribution of CTA and TPP to the Optical Density Change for the CTA Film Dosimeter .....	15

4.	Species Responsible for the Coloration of the CTA Film Dosimeter .....	26
4.1	In situ Coloration .....	26
4.1.1	Unstable Component — Radicals Produced in the CTA Film Dosimeter .....	26
4.1.2	Stable Component .....	27
4.2	Post Coloration .....	29
5.	Summary of the Coloration Mechanism of the CTA Film Dosimeter and Problems in Future .....	39
	Acknowledgement .....	40

## 1. はじめに

CTA (cellulose triacetate) フィルム線量計は、放射線照射による着色量（光学密度変化量）が照射線量と直線関係にあることをを利用して放射線の二次線量計としてフランスの CEA<sup>1)</sup> で開発されたものである。この線量計の利用開発は、日仏研究協力の一環として1972年から主に高崎研究所において進められている。<sup>2)3)</sup> 高崎研究所ではさらに、数年前にこの線量計の製造元である Numelec Co. が製造を中止したことから、富士写真フィルム（株）の協力のもとに国産化の準備が進められており、近く実現の見通しである。

CTA フィルム線量計を用いる線量測定は、照射前後における光学密度変化量 ( $\Delta OD$ ) の測定によって行われるが、この照射による  $\Delta OD$  がどのような放射線照射効果に基くものであるかはまだ分っていないのが現状である。着色現象を解明することは、CTA フィルム線量計の利用開発を図る目的に対して重要であるばかりでなく、将来において新しい線量計を開発する目的に対しても重要な知見を提供すると考えられる。この観点から我々は、まず、 $\Delta OD$  の測定波長として従来の 280 nm が適切であることを確めた後、主として富士写真フィルム（株）で試作された 16 % の TPP をふくむ CTA フィルムを用いて、 $\Delta OD$  (280) の後効果特性に及ぼす種々の影響を検討した。TPP をふくまない CTA フィルムおよび cellulose フィルムについても照射による OD (280) の変化を測定し、CTA フィルム線量計の結果と比較した。これら後効果特性の検討結果から、 $\Delta OD$  (280) に関与する species をある程度推測することが可能であり、UV 吸収スペクトルのほか、ESR によるラジカルの測定、およびガスクロマトグラフによる安定生成物の分析の結果をもとにして、CTA フィルム線量計の着色を与える species の同定を行った。

- 1) Commissariat à l'Energie Atomique.
- 2) J. Laizier et al., private communication.
- 3) R. Tanaka et al., private communication.

## 2. C T A フィルム線量計の測定波長について

現在、実用に供されている CTA フィルム線量計は、フィルムの寸法安定剤としてトリフェニルホスフェート (TPP) を 1.6 % 含んでいた。その測定波長としては 280 nm が推奨されているが、これはこの波長における光学密度変化量 ( $\Delta O D$ ) が吸収線量に対して感度、直線性等の点ですぐれた特性を有しているからである。またこの波長は、フィルムの製造販売元であるフランスの Numelec 社の推奨する波長であり、未照射の光学密度が低く、光学密度変化量の範囲を大きくとれるため好都合である。しかしながら、この波長選択の根拠が明確でなく、またこの附近のスペクトルは波長に対してかなり急激な変化を示すので波長のずれに対する誤差を生じやすいという欠点がある。TPP の含有量については、その量が多ければ多いほど照射による着色感度を大きく増加させ得ることが知られているが<sup>1)</sup>、CTA との親和性やフィルムにしたときの透明度、Flexibility 等の物理的性質を考慮すると TPP 含有量は 1.6 wt % 程度が最適と考えられてきた。

上に述べたように、CTA フィルム線量計の従来の測定波長 280 nm については重大な欠点があり、この線量計を用いてより正しい線量測定を行うためには、測定波長の再検討を行う価値があると考えられる。この観点から、より適切な測定波長の選択が可能かどうかを検討することを目的として、フィルム中に含まれる TPP の量をパラメータにして種々の波長における照射による  $\Delta O D$  の測定を行った。

### 2.1 試料および実験法

CTA (酢化度 60.7 %, 密度 1.330 g/cm<sup>3</sup>) は富士写真フィルム (株) から提供されたものである。トリフェニルホスフェート (TPP) は半井化学 (株) 製をゾーンメルト法により再結晶させたものを用いた。試料膜の作製はキャスティング法 (溶剤揮発法) により行った。まず、CTA 粉末と一定量の TPP (1 ~ 20 %) を混合し、二塩化メチレン (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 85 %, メタノール (CH<sub>3</sub>OH) 15 % 混合液に溶かして溶液とした。溶液濃度は 5 wt % とした。この溶液を Fig. 1 に示すような製膜器に投入し、一昼夜かけて溶剤を蒸発させた。この製膜器は水平に保持したガラス板上にガラスリングをのせ、その上にろ紙を置いてガラス板でおさえるようにしたものである。このろ紙の枚数によって溶剤の蒸発速度を調整した。作成したフィルムの厚さは 40 ~ 120  $\mu m$  であった。

電子線照射はバンデグラーフ加速器からの電子線を用いた。照射条件は加速電圧 1.5 MeV, 電子電流 50  $\mu A$ , スキャニング巾 30 cm, ビーム取出窓からの距離 10 cm である。この条件下における線量率は  $7.5 \times 10^4$  rad/sec であった。照射線量は照射時間により加減した。照射による試料の温度上昇を抑えるために Fig. 2 に示すように水冷したアクリル板の上に CTA フィルムをはりつけて照射を行った。CTA フィルムと同じ厚さをもったサーモラベルによる温度測定を行った結果、この方法により水温 (20 °C) + 5 °C 以下の温度に保つことができる事が分った。

た。アクリル板を用いたのは、CTA フィルムと大略等しい原子番号をもっていることと線量較正を行う場合の後方散乱等の条件を一定に保つためである。

紫外領域のスペクトルの測定は島津 UV-210 A 型自記分光光度計を用いた。

## 2.2 実験結果と考察

Fig. 3 に TPP を 1%~20% 混入した 72 μm 厚さの CTA フィルムの紫外スペクトルを示す。260 nm 附近の吸収帯は TPP のベンゼンリングの π 電子遷移 (B 吸収帯) によるものである。破線および鎖線で示したのは溶剤に用いた CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> と CH<sub>3</sub>OH のスペクトルである。これらの溶剤は光路長 1 cm の石英セルに入れて測定したものである。スペクトルの比較から製膜後のフィルム中には溶剤は殆んど残っていないと考えて差支えない。

TPP を含む CTA フィルムのスペクトルから分るように線量測定に用いられる従来の測定波長 280 nm は π 電子遷移による吸収帯のすそに位置している。π 電子遷移による吸収帯の振動構造の極大波長である 255 nm, 261 nm, 267 nm は、TPP の含有量が少いフィルムにおいても未照射光学密度としては大きすぎ、照射後の光学密度変化量を測定精度の高い 1 前後にとるためにには不適当である。一方、スペクトルの谷に対応する波長は 240~250 nm, 257 nm, 265 nm であり、このうち 240~250 nm の谷における光学密度は未照射の値としては適当である。この谷の波長は Fig. 3 から分るように TPP の濃度によってかなりのシフトがみられる。

Fig. 4 は TPP を 5% 含む CTA フィルムに電子線を 1.6 Mrad 照射したときの 243 nm における光学密度変化量 ( $\Delta OD (243)$ ) を照射後 3 min の値に対する相対値として照射後の経過時間に対して示したものである。 $\Delta OD (243)$  の後効果特性は 3 種の厚さ 4.8 μm, 9.8 μm, 12.1 μm のフィルムについて同じであり、照射後約 20 分までは急激に減少し、その後漸次増加を続け、24 時間後においては増加速度は小さくなる。他の波長についても類似の後効果特性が観測される。以後の測定では  $\Delta OD$  の値として照射後 24 時間後の値を採用することとした。

まず TPP を 5% 含む CTA フィルムについて波長 243 nm の谷が照射線量によってシフトするかどうかを調べるために、未照射、1.0 Mrad 照射、2.0 Mrad 照射のスペクトルを測定した。フィルムは 9.8 μm の厚さを用いた。結果を Fig. 5 に示す。2.0 Mrad 以下の線量範囲に関しては 243 nm の谷は安定であり、殆んどシフトしないことがわかった。

Fig. 6 は TPP の含有量を変えた場合の CTA フィルムの  $\Delta OD$  を波長の関数として示したものである。電子線照射は 1.6 Mrad 一定とし、また  $\Delta OD$  の実測値は Numelc 社の CTA フィルムの厚さ 12.5 μm に相当する値に換算した。図中○印はピークおよび谷の波長における値である。 $\Delta OD$  は短波長側程大きく、また TPP の含有量の多い程大であることがわかる。

Fig. 7 は Fig. 6 のデータを用いてスペクトルの 3 つの谷に対応する波長と従来の測定波長である 280 nm における  $\Delta OD$  を TPP 濃度の関数として示したものである。

TPP 濃度 5% の  $\Delta OD$  の 243 nm における値は 280 nm の値の 3.1 倍を示し、感度の点ですぐれていることがわかる。また Fig. 7 には比較のため Numelc 社の TPP を 1.5% 含んだフィルムの 280 nm における測定値を示したが、その値よりも約 1.3 倍感度が高いことがわかる。

TPP の濃度を更に増した場合、感度の向上は期待できるが未照射の光学密度も高くなるので

(Fig. 3 参照) 測定精度が悪くなる。光学密度は出来るだけ 1 前後あるいはそれ以下に保つべきことを考えると測定波長として 243 nm を採用する場合には TPP 濃度は 5 % が適当と考えられる。

Fig. 8 は、 TPP を 5 % 含んだ CTA フィルムの吸収線量と  $\Delta OD$  との関係を示したものである。谷の波長 243 nm, 257 nm, 265 nm に対して示されているがいずれも測定波長は安定しており、とくに 243 nm の曲線は Numelec 社の較正曲線よりも感度が高く直線性も劣っていない。257 nm および 265 nm の曲線はやゝ感度が悪く、未照射光学密度も高いので実用には適さないと思われる。

以上の CTA フィルム線量計の測定波長に関する検討結果から、吸収スペクトルの短波長側の谷に対応する 243 nm (TPP 5 % をふくむ CTA フィルムについて) を測定波長に選ぶことにより、高感度で線量測定を行うことが可能であることが示された。同時に、この波長においては未照射フィルムの光学密度が高いために、高線量領域の線量測定には適さないことも示された。また、短波長における光学密度の測定はフィルムの汚れの影響を受け易いという難点もある。

結論として、243 nm を測定波長に選べば、低線量領域でより高感度の線量測定が可能であるが、測定可能な線量の範囲に関しては 280 nm における測定が有利である。線量範囲が広いことは線量測定における最も重要な性質の一つであり、測定波長を 280 nm とすることにはすでに述べたようにいくつかの難点もあるが、他の波長と比較して 280 nm が最も適切であると結論される。

#### 参考文献

- 1) J. Laizier et al., private communication.

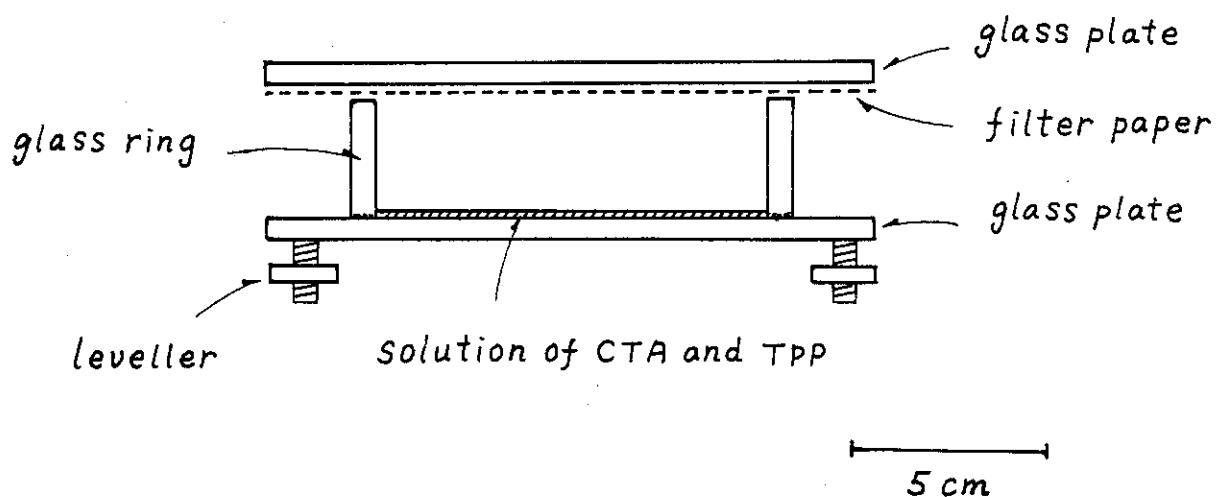


Fig. 1 Apparatus for preparation of CTA films.

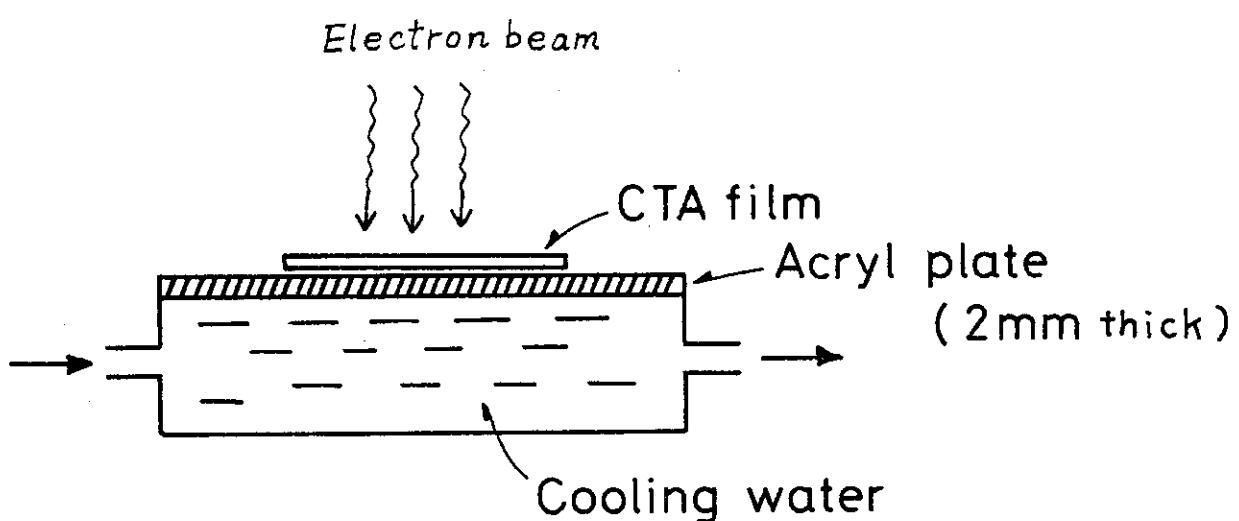


Fig. 2 Apparatus for irradiation of CTA films.

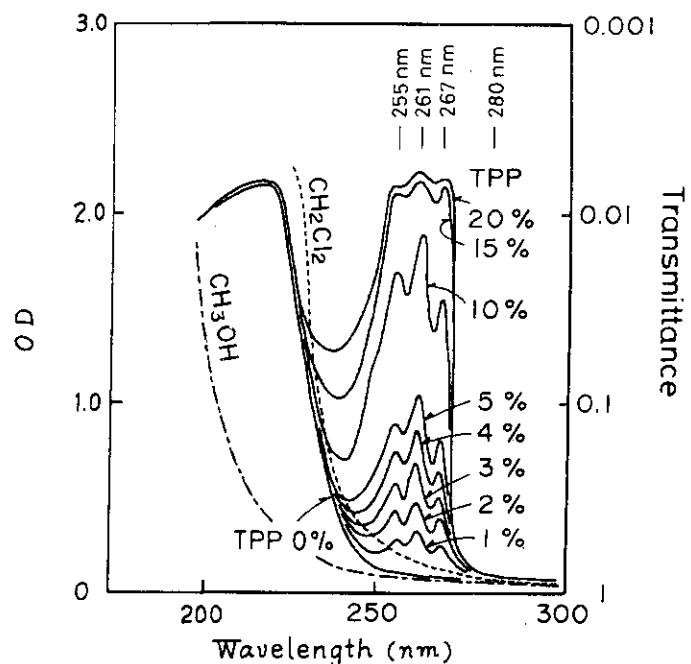


Fig. 3 Ultraviolet spectra of CTA films containing different amounts of TPP.

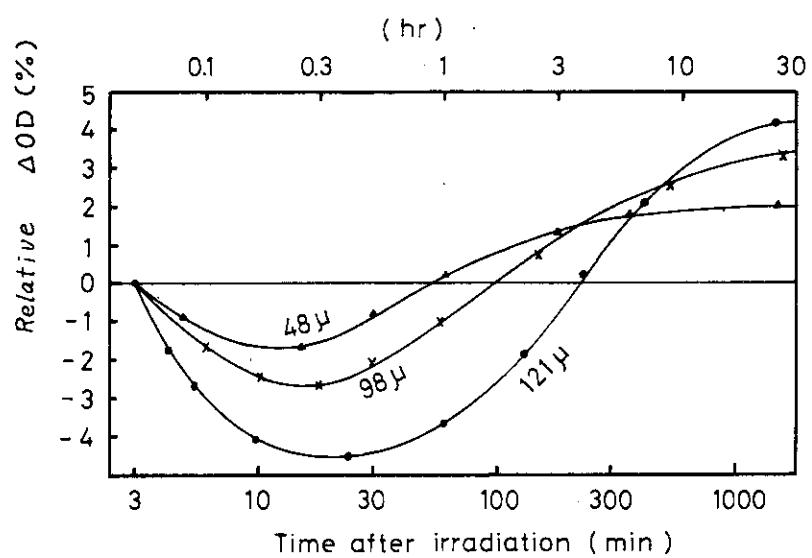


Fig. 4 Optical density change at 243 nm before and after irradiation of the CTA film containing 5 % TPP, relative to the value 3 min after irradiation, as a function of storage time.

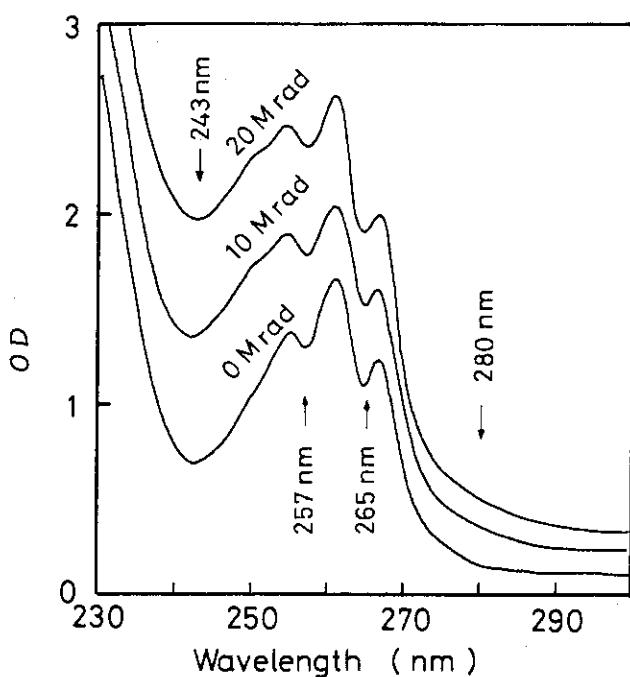


Fig. 5 Ultraviolet spectra of the irradiated CTA film containing 5 % TPP.

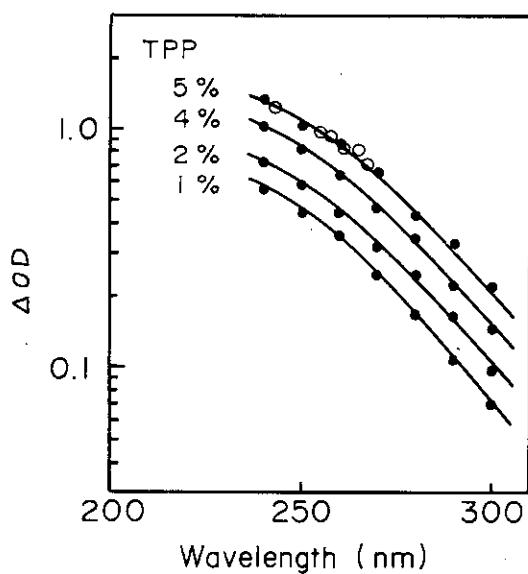


Fig. 6 Optical density change ( $\Delta OD$ ) before and after irradiation of CTA films containing different amounts of TPP to a dose of 16 Mrad. The  $\Delta OD$  is normalized to that of 125  $\mu\text{m}$  thickness.

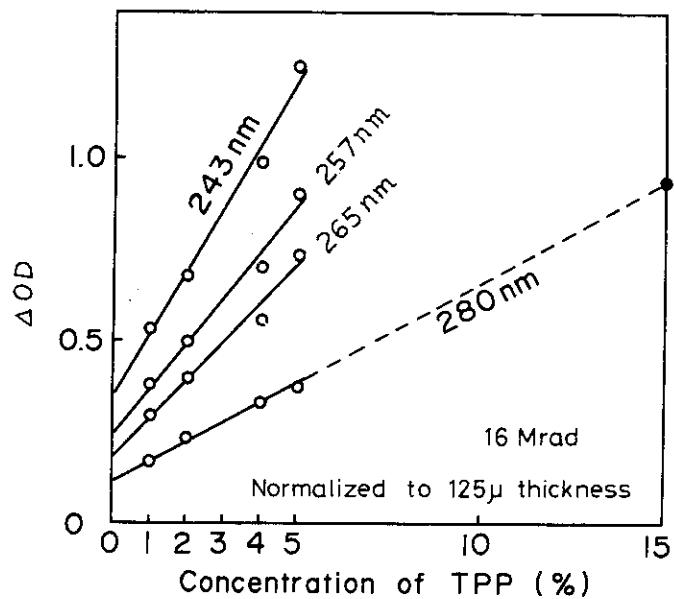


Fig. 7 Optical density change ( $\Delta OD$ ) at different wavelengths before and after irradiation of CTA films to 16 Mrad as a function of TPP content in the films. The  $\Delta OD$  is normalized to that of  $125 \mu$  thickness. The closed circle shows the value obtained from the CTA film dosimeter of Numelco Co.

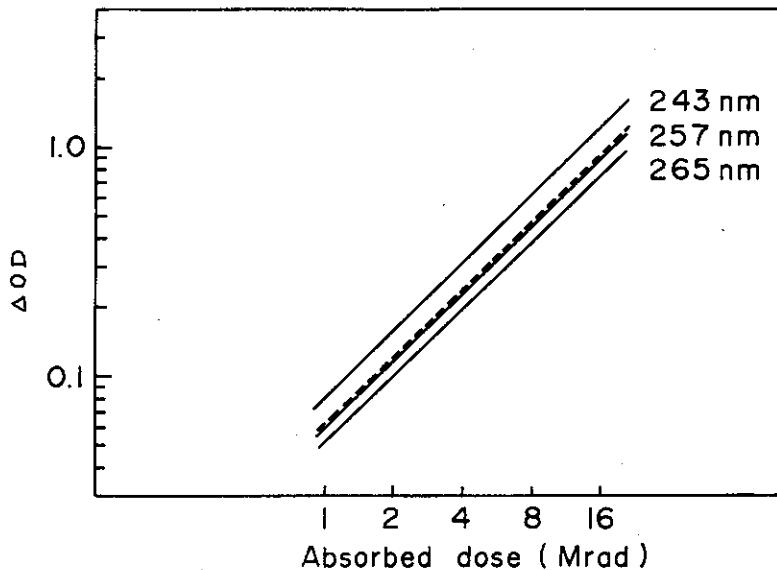


Fig. 8 Optical density change ( $\Delta OD$ ) before and after irradiation of the CTA film containing 5 % TPP as a function of absorbed dose. The  $\Delta OD$  is normalized to that of  $125 \mu$  thickness. The broken line shows the  $\Delta OD$  at 280 nm for the CTA film dosimeter of Numelco Co.

### 3. CTA フィルム線量計の光学密度変化

CTA フィルムを用いる線量測定は、照射前後の一定の測定波長における光学密度変化量 ( $\Delta OD$ ) の測定によって行われる。測定波長についてはすでに 2 章で述べたように、我々の検討結果からも、従来の 280 nm が最も適切であるという結論が得られた。また添加物については、Laizier らにより詳しい検討が行われ<sup>1)</sup> Numelc 社の CTA フィルム線量計の主要添加物であるトリフェニルホスフェート (TPP) が最適であるとされている。現在国産化が進められている CTA フィルム線量計は TPP を 16 % 含むものとなる予定である。

TPP を含む CTA フィルム線量計は、すでにいくつかの研究所で実際の線量測定に用いられているが、照射による光学密度変化がどのような物理的および化学的变化に基づくものであるかは殆ど知られていないのが現状である。この照射による着色の原因を知ることは、実際に線量測定を行う際にも、また、今後新しい線量計を開発する目的に対しても非常に重要であると考えられる。我々はこの着色現象を理解するために、まず CTA フィルム線量計の照射後における後効果特性に対する照射および測定のふん囲気の効果を検討した。この他、後効果特性に影響を与えると考えられる吸収線量、照射温度など種々の効果についても若干の検討を加えた。これらの効果については高崎研究所において詳しい研究が進められている。次に、着色に対する CTA フィルム線量計を構成する CTA および TPP の寄与を明らかにするために、TPP を含まない CTA フィルム、さらにセルロースフィルムについても後効果特性を測定し、結果を比較した。本章ではこれらの検討結果を述べ、着色に関する species についての議論は 4 章で行う。以下に述べる光学密度変化量は特記せぬ限り、測定波長 280 nm およびフィルム厚さ 125  $\mu m$  についてのものであり  $\Delta OD$  (280) と略記する。

#### 3.1 CTA フィルム線量計の後効果特性

##### 3.1.1 照射および測定のふん囲気の影響

測定に用いた CTA フィルム線量計（以後 CTA (TPP) と略）は、主として富士写真フィルム（株）から提供された厚さ 100  $\mu m$ 、巾 8 mm のフィルムで、TPP を 16 wt % 含んでいる。この他に、Numelc 社製の CTA (TPP) および 2.1 で述べた方法により作製したフィルムも用いた。TPP の含有量はいずれも 16 % である。

$\Delta OD$  (280) に対する照射および測定中のふん囲気の影響を調べるために次の 4 種類の試料を準備した。

(A) 空気中の試料：基準となる線量を照射するために CTA (TPP) とほど組織等価である木材板上に試料をはりつけて照射した。これは後方散乱、冷却等の条件を一定にするためである。

(B) 真空中の試料：光路長 1 mm の石英セルに硬質ガラス管を接続して試料管とした。この中に試料を入れ、真空ラインにより一昼夜脱気を行った後  $10^{-4}$  Torr で封じた。照射は硬質ガラス管で行い、その際石英セルは真鍮板で覆って電子線照射されないようにした。光学密度測定の際

は試料を石英セル中に戻し、位置を固定して照射中のふん囲気と同じ状態で経時変化を測定した。

(C)  $N_2$  中の試料：(B)と同じ試料管に試料を入れ、真空ラインに連結して窒素置換を行った。窒素封入圧力は 760 Torr とした。照射および光学密度の測定は(B)の場合と同じ方法で行った。

(D)  $O_2$  中の試料：(B)と同じ試料管に試料を入れ、真空ラインにより  $10^{-4}$  Torr で十分脱気を行った後、水銀マノメータを用いて酸素 150 Torr を封入した。この圧力は空気中の酸素濃度相当量である。照射および光学密度の測定は(B)の方法と同じである。

放射線照射はバンデグラフ加速器を用いて加速エネルギー 1.5 MeV、電子電流  $50 \mu A$ 、線量率  $7.5 \times 10^4 \text{ rad/sec}$  で行った。光学密度は島津 UV - 210A 型自記分光光度計を用いて測定した。

Fig. 1 は、空気中、室温で電子線を 10 Mrad 照射した CTA (TPP) について  $\Delta OD(280)$  の照射後における経時変化を示したものである。 $\Delta OD(280)$  は照射後 20 min までは急激に数% 減少するが、その後は逆に経過時間と共に徐々に増加する。照射後 100 min 付近で初期値に戻り、以後さらに徐々に増加を続ける。吸収線量が異なる場合には、 $\Delta OD(280)$  が最低値に達する時間および  $\Delta OD(280)$  の変動巾は吸収線量に依存して若干変化するが、照射時間が長く ( $> 20 \text{ min}$ ) ない限り、空気中で照射した CTA (TPP) の  $\Delta OD(280)$  は Fig. 1 と類似の後効果特性を示す。この後効果特性に対する照射時間の効果については 3.1.2 で述べる。

さて、Fig. 1 から、CTA (TPP) の  $\Delta OD(280)$  の増加、すなわち着色は照射中にも照射後にも起ることが明かであり、さらに、照射中に起る着色は安定成分と不安定成分から成ることが分る。 $\Delta OD(280)$  の変化がこれら 3 種の成分から成ることは、CTA (TPP) を照射後  $OD(280)$  の連続測定を行うことより明白になる。Fig. 2 は、この連続測定の結果を示したものであり、 $OD(280)$  が最低値を示す時点で照射中に起る着色の不安定成分が全く消失していることが分る。以後、照射中に起る着色を *in situ coloration*、照射後に生ずる着色を *post coloration* と名づけて議論を進める。

Fig. 3 は、電子線を 10 Mrad 照射した場合の種々のふん囲気中における  $\Delta OD(280)$  の後効果特性を示したものである。空気中の結果は Fig. 1 に示したものと同じである。真空中では、他のふん囲気中に比べて  $\Delta OD(280)$  が約 40 % 高い値を示している。この Fig. 3 に示した  $\Delta OD(280)$  の測定値を照射後 3 min の値に対する相対的な変動の割合 (%) で示すと Fig. 4 が得られる。この図から分るように、真空中では  $\Delta OD(280)$  の変化は空気中の場合に比べて非常にゆるやかに減少するのみであり、増加現象は全くみられない。 $O_2$  中の  $\Delta OD$  の初期にみられる減少は、空気中の場合よりもかなり大きく、最低値は照射後 3 min の値に比べて 13 % 小さい。最低値に達した後の増加はわずかである。 $N_2$  中における  $\Delta OD(280)$  は、照射後初期の減少およびその後の増加の両者を示すが、その変化量は空気中に比べて小さい。これらの事実から、*in situ coloration* はいずれのふん囲気中の照射によっても起るが、その退色は主として、着色中心と  $O_2$  との反応により進行することが示唆される。一方、空気中で起る *post coloration* は真空中では全く観測されず、 $O_2$  中および  $N_2$  中では殆ど起らないことから、空気の照射によって生ずるオゾン以外の生成物、おそらくは  $NO_x$  が関与しているのではないかと考えられる。また、3.2 で述べるように、TPP を含まない CTA フィルムにおいてもこの *post coloration* による  $\Delta OD(280)$  の増加がみられるが、CTA フィルム線量計に比べると少ない。

のことから、post coloration は主として、NO<sub>x</sub> と CTA および TPP との反応によるものであろうと推測される。

### 3.1.2 吸収線量の影響

空気中で照射した CTA フィルム線量計から観測される△OD(280) の後効果特性には、時間に依存して変化する in situ coloration の不安定成分と post coloration が寄与している。したがって照射時間が異なれば照射後に観測される後効果特性にも違いが生ずることが予想される。こゝでは線量率を一定にし、吸収線量すなわち照射時間を変えた場合の後効果特性を調べた。

3.1.1 で述べた試料を用い、空気中、室温で電子線照射を行った。線量率は  $7.5 \times 10^4$  rad/sec とし、吸収線量 4, 8, 16, および 32 Mrad, 照射時間にしてそれぞれ、53, 106, 212, および 424 sec について△OD(280) の後効果特性を調べた。

Fig. 5 に測定結果を示す。△OD(280) の初期値および最低値の吸収線量依存性については 3.4 で論ずる。Fig. 6 は、Fig. 5 の△OD(280) の測定値を照射後 3 min の値に対する相対的な変動の割合(%) でプロットしなおしたものである。この Fig. 6 から明かなように、吸収線量が低いほど△OD(280) の初期における相対的な減少量が大きい。一方、△OD(280) が最低値に達する時間は、吸収線量が高くなると短くなる。また、最低値に達した後に起る増加は吸収線量が低いほど顕著である。これら△OD(280) の後効果特性に対する吸収線量の効果は、in situ coloration の不安定成分の減衰が照射中にも進行しており、線量が高い場合には照射時間が長いため、その減衰が照射中に大部分終了し、照射直後すでに post coloration がかなり進んだ状態にあるとして解釈できる。

### 3.1.3 線量率の効果

線量率は CTA フィルム線量計の△OD(280) に影響を与えることが知られている<sup>2)</sup>。ここでは、観測される△OD(280) の照射直後以降の後効果特性に対する線量率効果を知ることを目的として、 $\gamma$ 線あるいは電子線照射した CTA フィルム線量計の△OD(280) の測定を行い結果を比較した。

実験に用いた $\gamma$ 線の線量率は  $4.1 \times 10^2$  rad/sec, 電子線の線量率は  $3.0 \times 10^3$  rad/sec あるいは  $7.5 \times 10^4$  rad/sec とした。Fig. 7 は、 $\gamma$ 線、電子線とともに 4 Mrad の吸収線量を与えた場合の△OD(280) の後効果特性を示したものである。また、Fig. 8 に 16 Mrad 照射の結果を示す。

Fig. 7 における 2 つの異なる線量率による電子線照射の後効果特性を比較すると、線量率が低い場合には、△OD(280) の初期の減衰が全くみられず、△OD(280) の値は時間の経過と共に徐々に増加することが分る。この結果は $\gamma$ 線照射による挙動と同じであり、この後効果特性に対する線量率の効果は、3.1.2 で述べた照射時間の効果に帰すことができる。16 Mrad 照射した場合 (Fig. 8) も同じである。

$\gamma$ 線および電子線を照射した場合の△OD(280) の値を比較すると、 $\gamma$ 線照射による値は 4 Mrad, 16 Mrad いずれの照射によっても電子線照射による結果に比べ約 25 ~ 30%高い値を示している。この相異を照射時間の差と後効果特性から説明するのは困難である。

### 3.1.4 照射温度の影響

CTA フィルム線量計の照射温度および照射後の保存温度が、観測される $\Delta OD(280)$ に影響を与えることは容易に予想される。照射温度に関しては、電子線照射の場合には通常の線量率であれば、照射時間が短いために温度上昇はわずかであり $\Delta OD(280)$ の測定精度には影響しないとされている。<sup>2)</sup> この結果は、照射後 1 hr における測定によるものであり、照射直後から長時間にわたる後効果特性についてのデータは得られていない。

電子線照射は、CTA フィルム線量計を平らな木材片上にはりつけ全く冷却を行わない場合、2.1 で述べた冷却板上にはりつけ水冷を行った場合、および水冷とともに扇風機により換気を行った場合の三条件で行った。線量率は  $7.5 \times 10^4 \text{ rad/sec}$ 、吸収線量は 1.6 Mrad とした。サーモラベルを用いた温度測定の結果によると、水冷を行わない場合の試料の最高温度は 60 °C、一方水冷を行った場合の最高温度は 37 °C であった。照射後の保存温度および OD 測定中の温度は室温とした。

$\Delta OD(280)$  の照射後 3 min の値に対する相対的な変動の割合 (%) を時間の関数として Fig. 9 に示す。この図から照射温度が低いほど $\Delta OD(280)$  の初期の減衰が明確に現われること、また、照射温度が高いほど $\Delta OD(280)$  が最低値に到達する時間が短くなることが分る。これらの挙動は、 $\Delta OD(280)$  の後効果特性に対する照射線量の効果（3.1.2）と類似しており、照射温度が高い場合には post coloration が照射直後においてもかなり進んだ状態にあるとして説明できる。

### 3.1.5 濡度の影響

CTA フィルム線量計を湿度 95 % の恒温容器中に一昼夜保存したもの、湿度 50 % の実験室内に放置したもの、および水に浸漬したものを準備した。電子線照射は、いずれの試料もポリエチレンの袋に封入して行い、照射後の光学密度測定時以外はそれぞれの状態に保存した。電子線照射は線量率  $7.5 \times 10^4 \text{ rad/sec}$  でコンベア照射を行い、吸収線量 1.6 Mrad とした。コンベア照射を行ったのは、吸収線量を正確に同時に与えるためである。

Fig. 10 に、湿度 95 % および 50 %、および水中に保存した CTA フィルム線量計から測定した $\Delta OD(280)$  の後効果特性を示す。再現性を調べるために 2 枚ずつ照射を行ったが、湿度 95 % に保存したフィルムが他の試料に比べて約 5 % 高い $\Delta OD(280)$  を示した。Fig. 11 は、縦軸を照射後 3 min における $\Delta OD(280)$  に対する相対的な変動率 (%) で示したものである。後効果特性に対する湿度の効果は認められない。また、水中に浸漬して保存した試料についても、湿度 50 % の室内保存の試料と比べて有意差は認められない。

## 3.2 pure CTA フィルムの後効果特性

すでに述べたように CTA フィルム線量計には TPP が 1.6 % 含まれており、着色に対して CTA および TPP がどの程度の寄与をもつかを明らかにする必要がある。この目的で、TPP を含まない CTA フィルム（以後 pure CTA と略称する）について $\Delta OD(280)$  の特性を調べ CTA フィルム線量計の結果と比較検討を行った。

### 3.2.1 試料および実験法

測定に用いたCTAフィルムは2.1に述べた方法により作製した。フィルムの厚さは60～100 μmであった。フィルムの乾燥が不十分であると、観測される△OD(280)がやや低くなる傾向がみられたので、3日間デシケータ中にて十分な乾燥を行った。真空中における照射および測定の方法は3.1.1に述べた方法と同じである。

### 3.2.2 実験結果と考察

Fig.12に、種々の吸収線量におけるpure CTAの後効果特性を示す。△OD(280)の値は、実測値を16%のTPPを含む125 μm厚さのCTAフィルム線量計に含まれるCTAの厚さd<sub>CTA</sub>(103 μm)相当値に換算したものである。ここでd<sub>CTA</sub>は次式により求めた。

$$d_{CTA} = 125 \times \frac{\frac{0.84}{\rho_{CTA}}}{\frac{0.16}{\rho_{TPP}} + \frac{0.84}{\rho_{CTA}}} = 103 \text{ } \mu\text{m}$$

ただし、 $\rho_{TPP}$ (TPPの密度)=1.209 g/cm<sup>3</sup>

$\rho_{CTA}$ (CTAの密度)=1.329 g/cm<sup>3</sup>

Fig.12の結果は明らかに、照射により△OD(280)の値が増加すること、換言すれば、CTAがCTAフィルム線量計の着色に寄与をもつことを示している。このCTAの寄与については3.4で論ずるが、CTAフィルム線量計の着色に対するCTAの寄与はとくに照射直後において大きく、約50%である。

Fig.12の△OD(280)の値を照射後3minの値に対する変動の割合で示すとFig.13のようになる。図中の破線は、比較のために前に述べた10Mrad照射したフィルム線量計の特性を示したものである。Fig.13から、線量の低いほど初期の減少量は大きく、また最低値に達する迄の時間が短いことが分る。

Fig.13の後効果特性をCTAフィルム線量計の結果(Fig.6)と比較すると、pure CTAでは初期における△OD(280)の減少量がCTAフィルム線量計に比べて著しく大きい。たとえば16Mrad照射では、pure CTAにおける減少量は43%であるのに対しCTAフィルム線量計においてはわずかに4%程度にすぎない。このことは、CTAフィルム線量計の着色成分であるin situ colorationの不安定成分、安定成分およびpost colorationの3成分のうち、不安定成分の寄与がpure CTAではとくに大きいことを意味している。また、照射後の△OD(280)の増加、すなわちpost colorationはpure CTAでも起るが、この寄与はCTAフィルム線量計の場合に比べて小さいことが分る。

Fig.14は、△OD(280)の後効果特性に対する照射および測定のふん囲気の効果を、空气中と真空中について比較したものである。真空中における△OD(280)の初期値は空气中における値に比べて約2倍である。このことは、pure CTAのin situ colorationが真空中では殆ど退色せず、空气中では照射直後から照射後3minまでの退色が著しいことを示すものと考えられる。真空中で殆ど退色がみられないことはFig.14からも明かであるが、前と同様に△OD

(280) の相対値をプロットしたFig. 15 からより明らかである。真空中では△OD (280) は徐々に減少するのみであり post coloration は全くみられない。この挙動は、真空中における CTA フィルム線量計の後効果特性 (3.1.1) とよく一致している。

以上述べた pure CTA の結果をまとめると、CTA フィルムの照射により明かに△OD (280) が増加すること、in situ coloration のみでなく post coloration も進行すること、in situ coloration の不安定成分の寄与がとくに大きいこと、一方 post coloration の寄与は CTA フィルム線量計に比べて小さいこと、である。

### 3.3 Cellulose フィルムの後効果特性

pure CTA フィルムの照射により OD (280) が増加することはすでに 3.2 で述べたが、その着色現象を理解する上で cellulose フィルムについての△OD (280) に関する知見を得ることは重要である。

#### 3.3.1 試料および実験法

用いた試料は、東京セロファン製の厚さ 3.6 ~ 3.8 μm のフィルムである。照射による 280 nm における光学密度変化△OD (280) を空気中室温において測定した。

#### 3.3.2 実験結果と考察

Fig. 16 に、空気中室温で照射したフィルムの△OD (280) の後効果特性を示す。△OD (280) の値は、pure CTA フィルムあるいは CTA フィルム線量計との感度比較を行うため、実測値をフィルム線量計の厚さ 12.5 μm に換算した。この図から、cellulose フィルムは照射により OD (280) が増加すること、また△OD (280) の値は吸収線量と共に増加することが明らかである。△OD (280) の初期値と対応する pure CTA フィルムの値との比較は 4.1.2 で述べるが、吸収線量 2.0 Mrad 以下で両者はよく一致している。

Fig. 17 は、△OD (280) を照射後 3 min の値に対する変動の割合で示したもので、後効果特性が明らかである。この図から、cellulose フィルムの△OD (280) は、CTA フィルム線量計および pure CTA フィルムにみられた初期の急激な減衰を示さず、いずれの線量においても非常にゆるやかに減衰する。この減衰速度は低線量照射の場合ほど大きく、この傾向は pure CTA フィルムで見られた挙動 (Fig. 13) と一致している。また、照射後 24 hr においても減衰の傾向を示しており、この結果は真空中における pure CTA フィルムの後効果特性 (Fig. 14) と類似している。これらの事実と、先に述べた△OD (280) の初期値が cellulose と pure CTA で殆ど一致することは、cellulose の照射による 280 nm の OD、すなわち in situ coloration を与える species が CTA の場合と同じであることを示唆するものであり、その減衰挙動の相異は單に、フィルムへの酸素の透過性の差<sup>3)</sup>によるものと考えられる。

### 3.4 CTA フィルム線量計の光学密度変化に対する CTA および TPP の寄与について

すでに述べたように, pure CTA フィルムの照射により $\Delta OD(280)$ が増加することが見出され, したがって CTA の着色は CTA フィルム線量計の着色に寄与することが明かである。こゝではこの寄与の定量化を試みる。

Fig. 18 は, CTA フィルム線量計 (CTA (TPP)), および pure CTA フィルムについて, 280 nm における光学密度変化量 ( $\Delta OD(280)$ ) の照射後 3 min の値および実測された最低値を吸収線量に対して示したものである。pure CTA フィルムの $\Delta OD(280)$ の値は, CTA (TPP) の厚さ 125  $\mu m$  中に占める pure CTA の厚さ 103  $\mu m$  相当値に換算してある。

Fig. 18 から明かなように,  $\Delta OD(280)$  の値は CTA (TPP), pure CTA いずれにおいても線量と共に直線的に増加している。また, CTA (TPP) の着色に対して CTA がかなりの寄与をもつことが明らかである。さらに,  $\Delta OD(280)$  の初期値の最低値との差を CTA (TPP) および pure CTA で比較すると, 後者の値は前者に比べ数倍大きい。このことは, CTA (TPP) の着色に寄与する *in situ coloration* の不安定成分が CTA から生成する着色中心によることを示すものである。

pure CTA の寄与を定量的に示すために, CTA (TPP) の $\Delta OD(280)$  の初期値に対して Fig. 18 のデータおよび $\Delta OD(280)$  の照射後 24 hr の値を示すと Fig. 19 が得られる。この図から分るように, CTA フィルム線量計の着色に対する CTA の寄与は, 大線量になる程大きくなる傾向にあり, また照射直後には 50 % 程度, 照射後約 20 min 以降では 30 ~ 40 % 程度であると結論できる。

#### 参考文献

- 1) J. Laizier et al., private communication.
- 2) R. Tanaka et al., private communication.
- 3) Polymer Handbook, ed. by J. Brandrup and E. H. Immergut, Interscience, New York (1966).

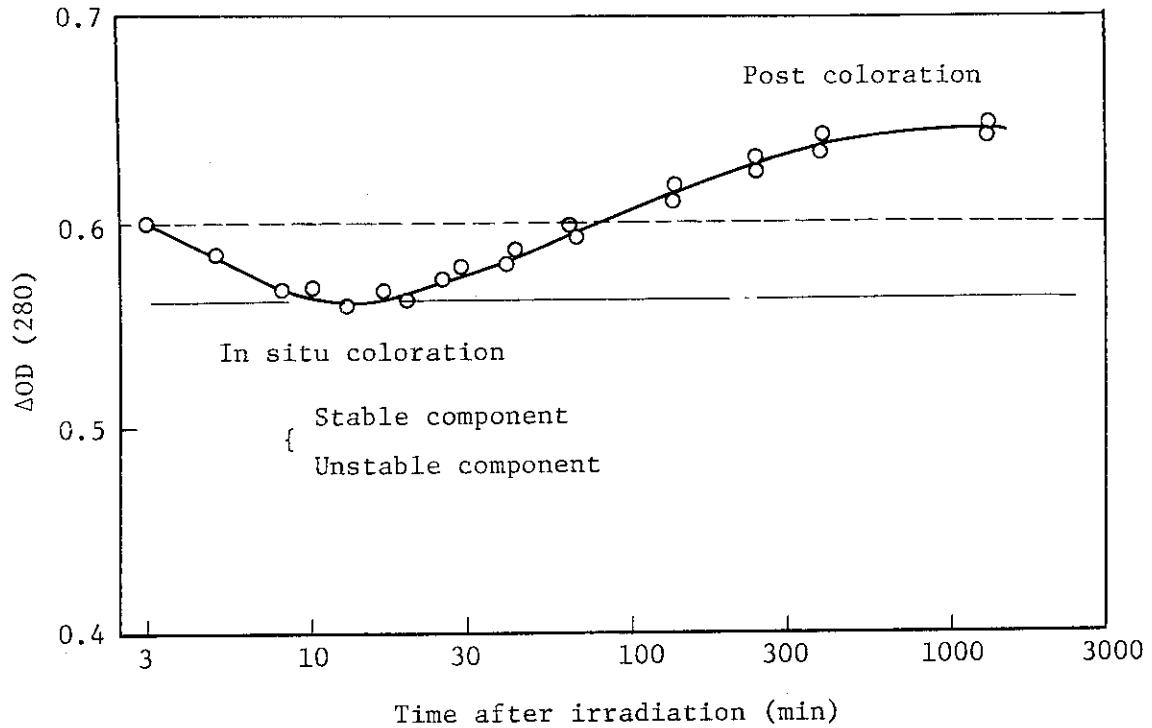


Fig. 1 Optical density change at 280 nm before and after irradiation of the CTA film dosimeter in air at room temperature to 10 Mrad, as a function of storage time.

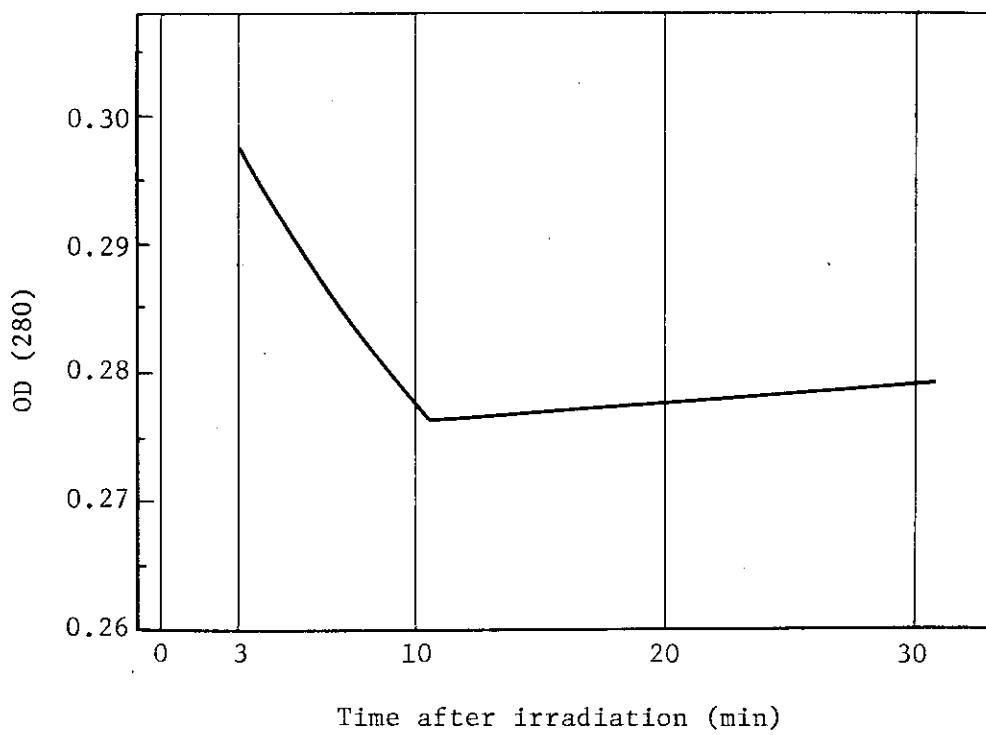


Fig. 2 A trace of continuous recording of the optical density at 280 nm after irradiation of the CTA film dosimeter in air at room temperature to 4 Mrad.

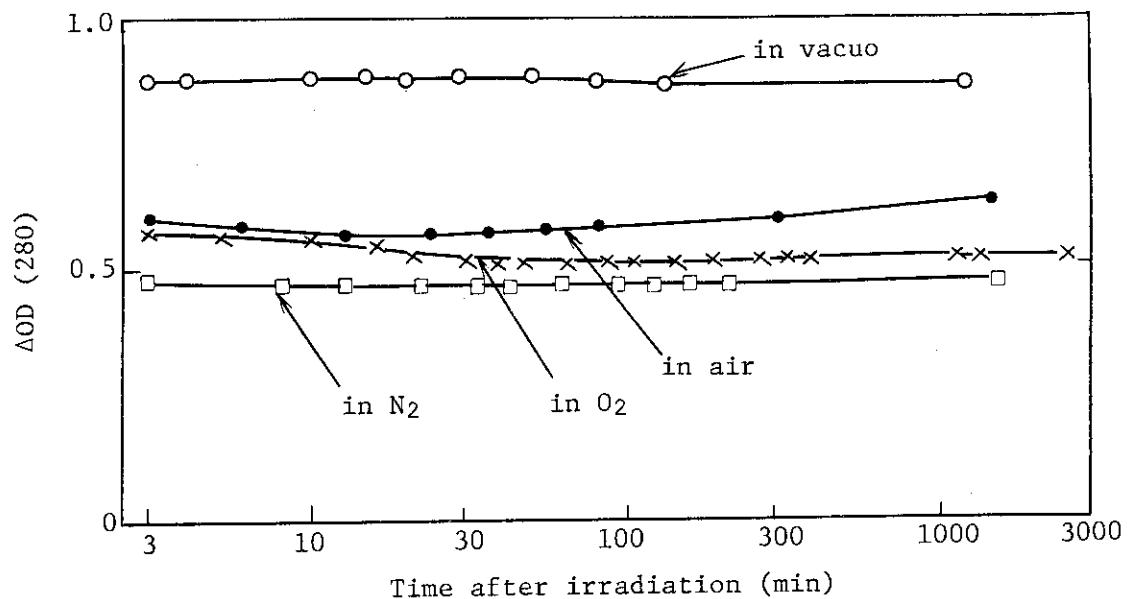


Fig. 3 Effect of atmospheres during and after irradiation of the CTA film dosimeter on the optical density change at 280 nm.

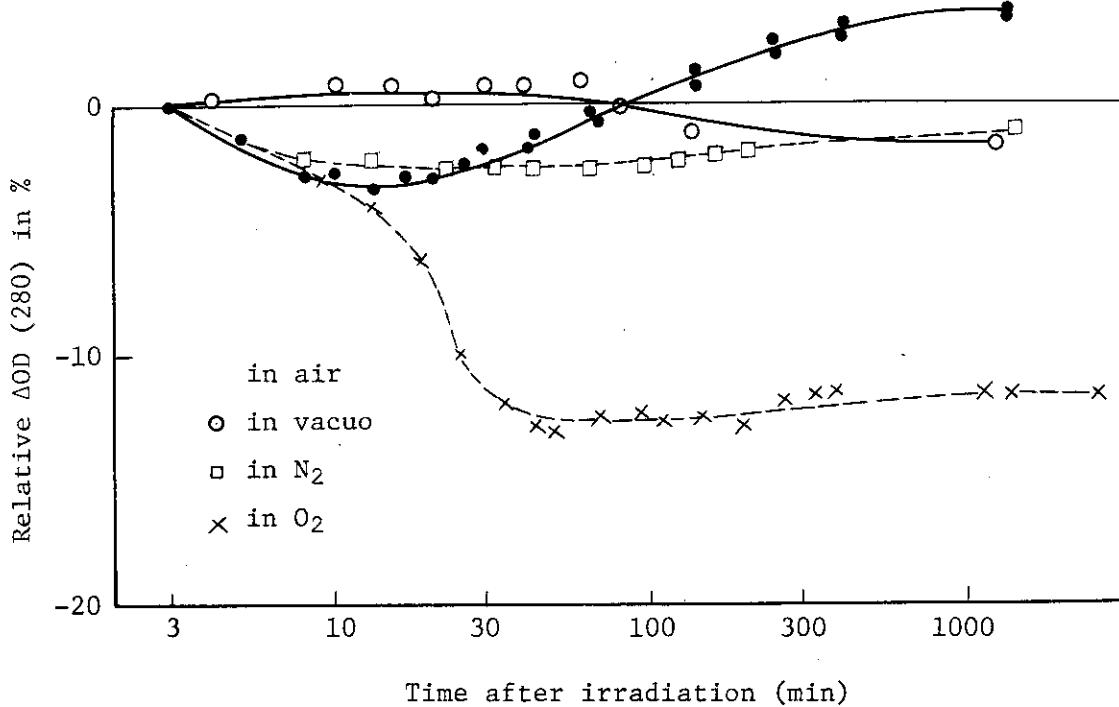


Fig. 4 Optical density change at 280 nm, relative to the value 3 min after irradiation, at different atmospheres. The data are obtained from those in Fig. 3.

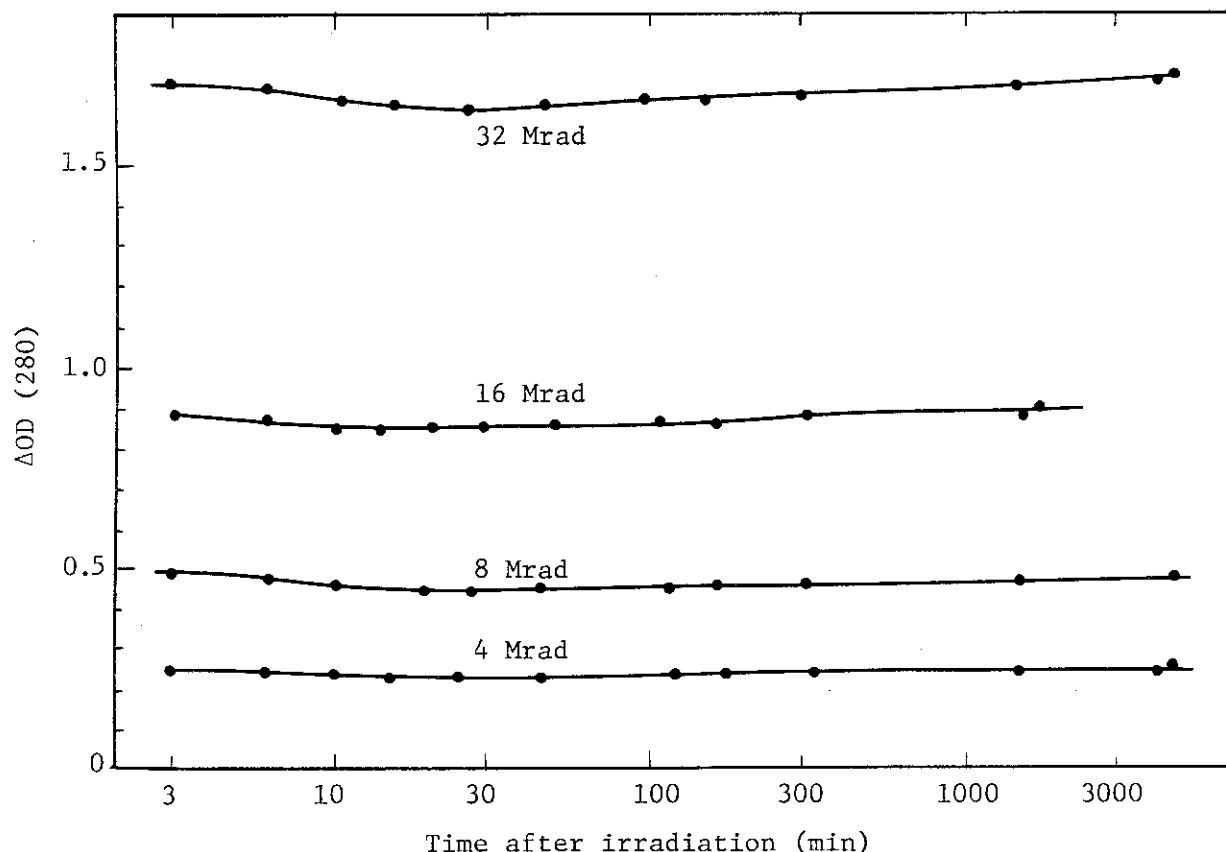


Fig. 5 Effect of absorbed dose on the optical density change at 280 nm for the CTA film dosimeter.

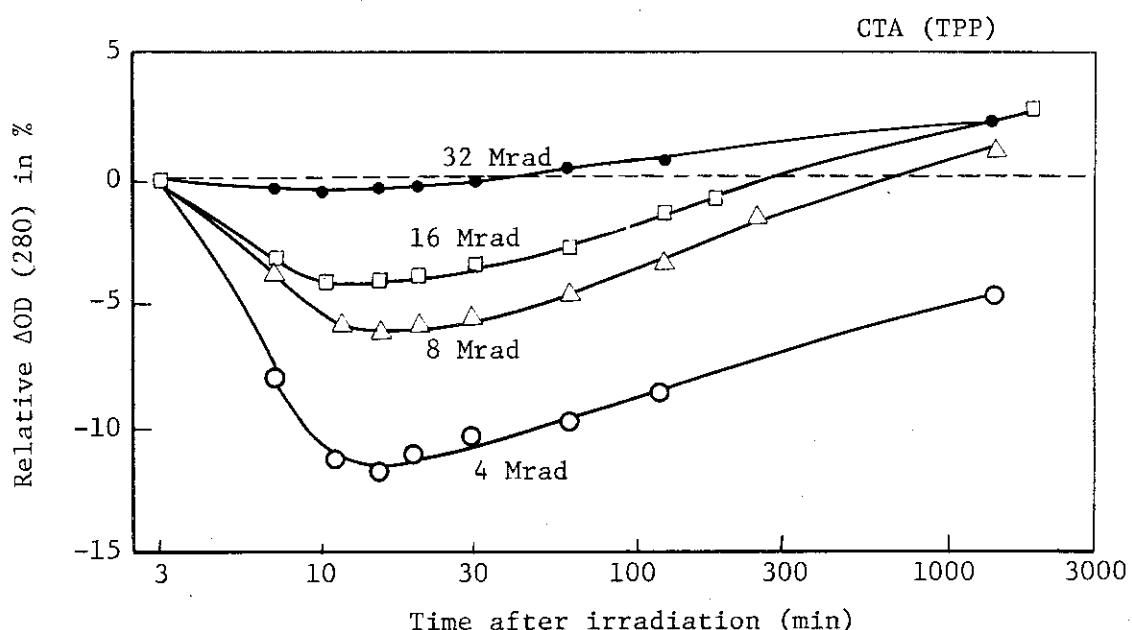


Fig. 6 Optical density change at 280 nm for the CTA film dosimeter, relative to the value 3 min after irradiation, at different absorption doses.

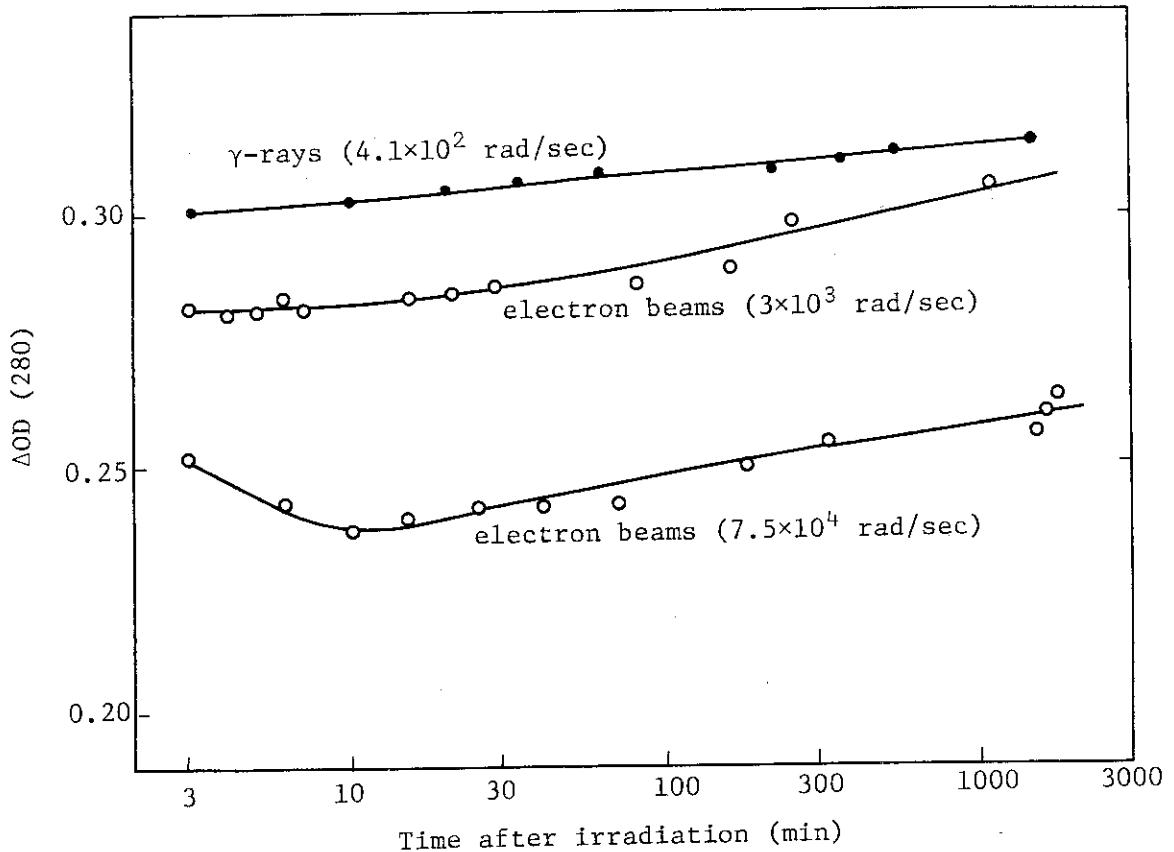


Fig. 7 Effect of dose rate on the optical density change at 280 nm for the CTA film dosimeter irradiated to 4 Mrad.

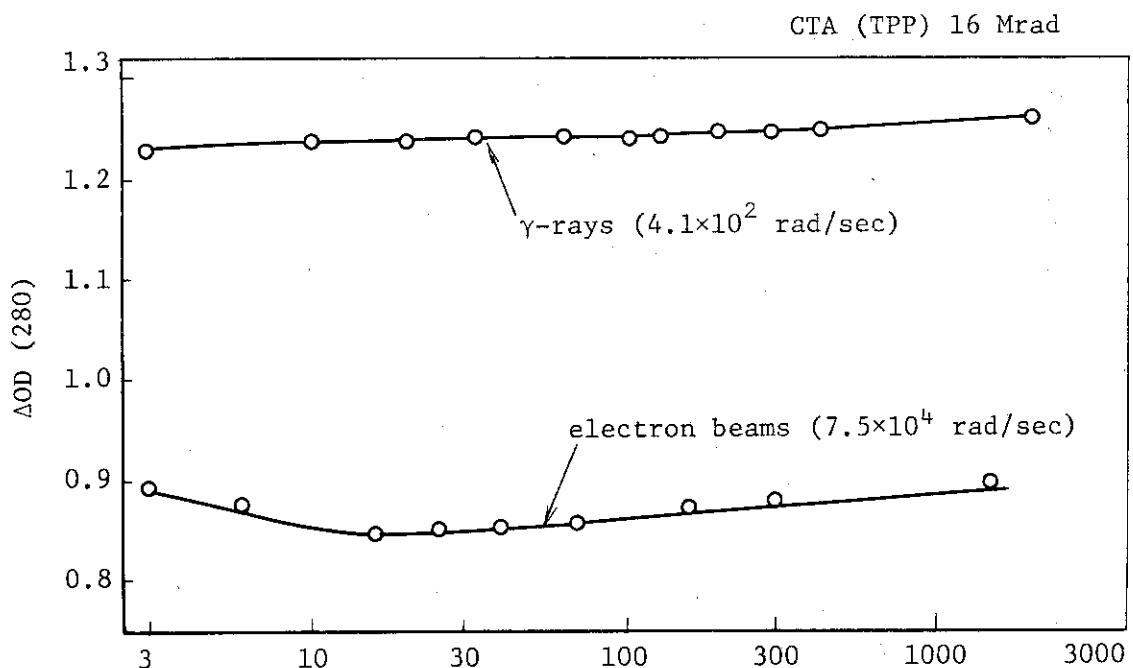


Fig. 8 Effect of dose rate on the optical density change at 280 nm for the CTA film dosimeter irradiated to 16 Mrad.

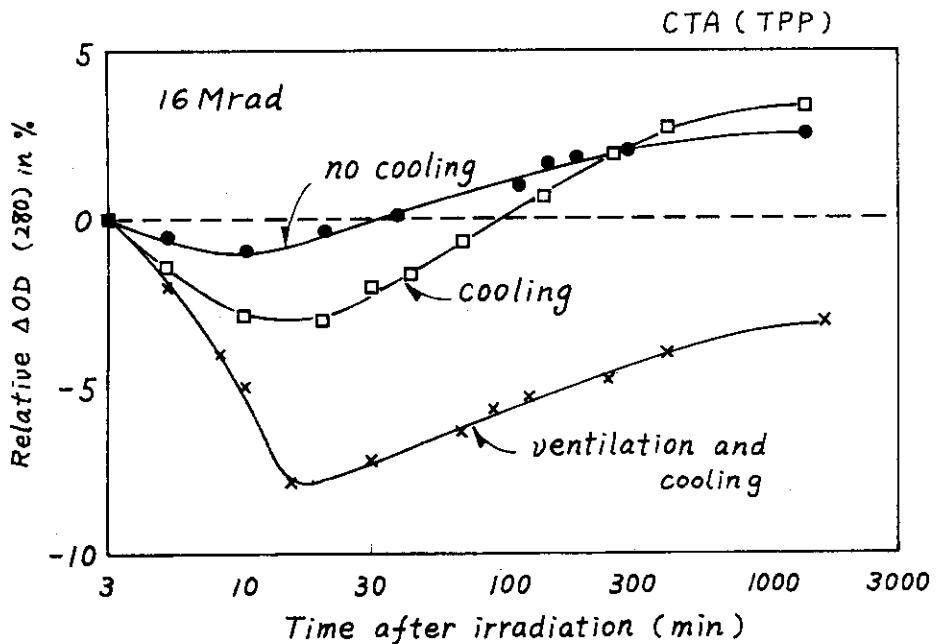


Fig. 9 Effect of irradiation temperature on the relative optical density change at 280 nm for the CTA film dosimeter irradiated to 16 Mrad.

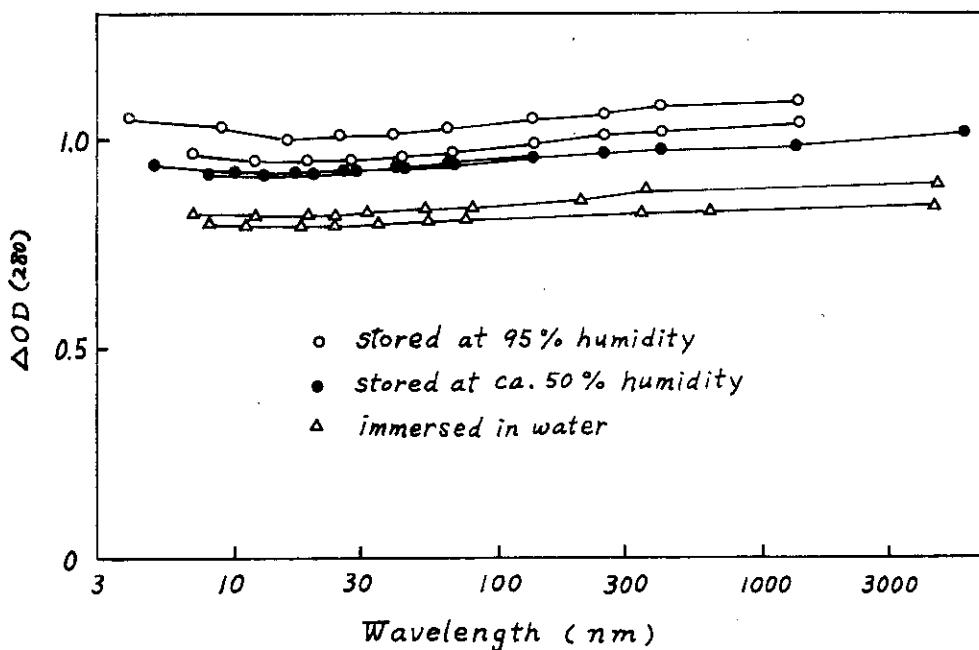


Fig. 10 Effect of moisture on the optical density change at 280 nm for the CTA film dosimeter irradiated to 16 Mrad.

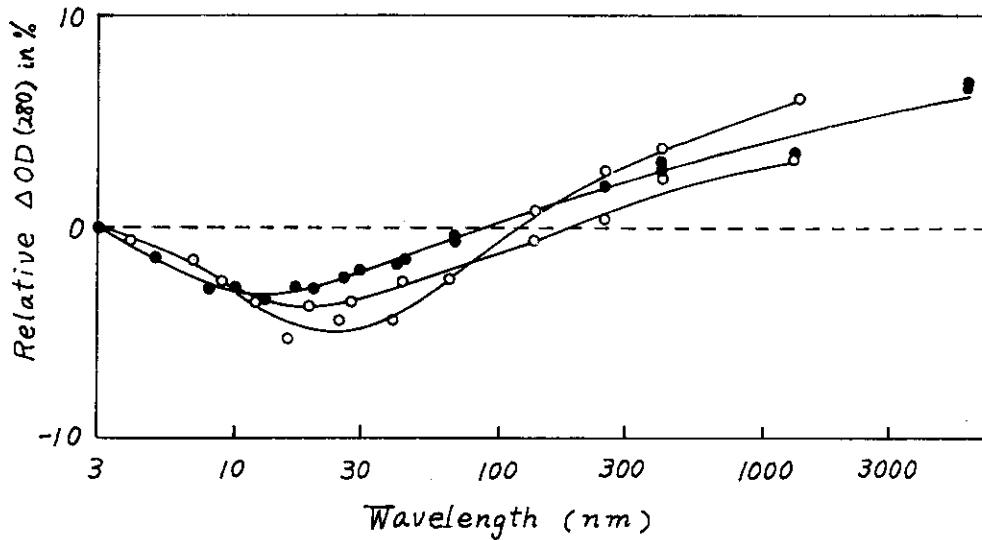


Fig. 11 Effect of moisture on the relative optical density change at 280 nm for the CTA film dosimeter irradiated to 16 Mrad. The data were obtained from those in Fig. 10.

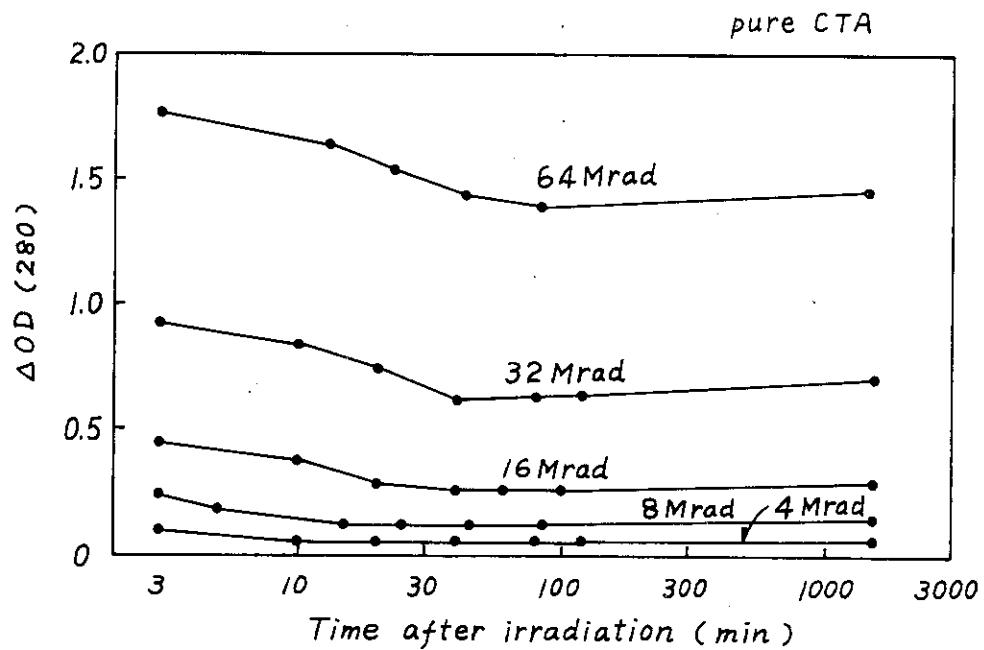


Fig. 12 Optical density change at 280 for additive-free CTA films irradiated in air to different doses as a function of time after irradiation.

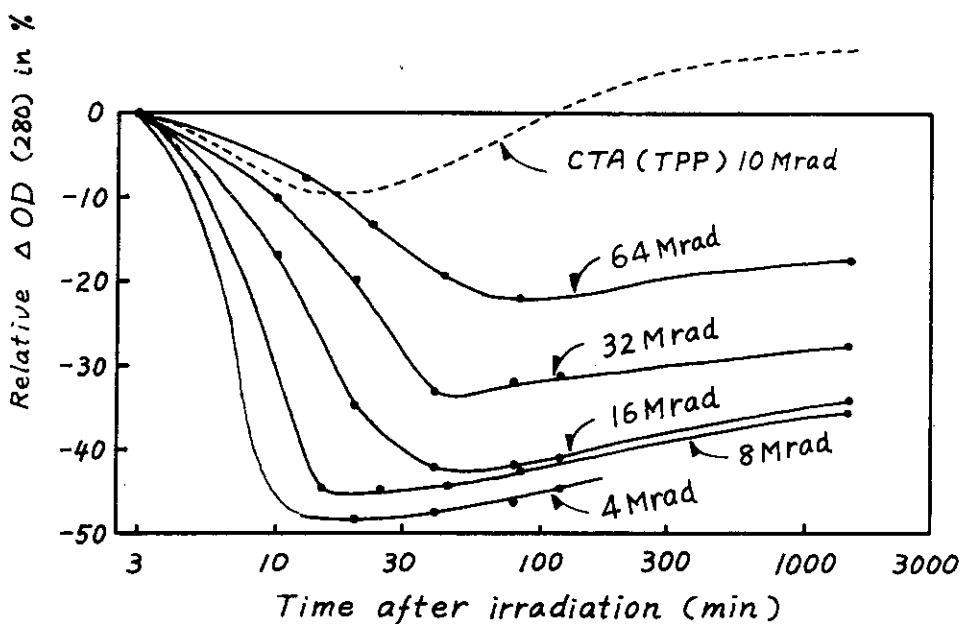


Fig. 13 Relative optical density change at 280 nm for additive-free CTA films. The data were obtained from those in Fig. 12. The broken line shows the result for the CTA film dosimeter irradiated in air to 10 Mrad.

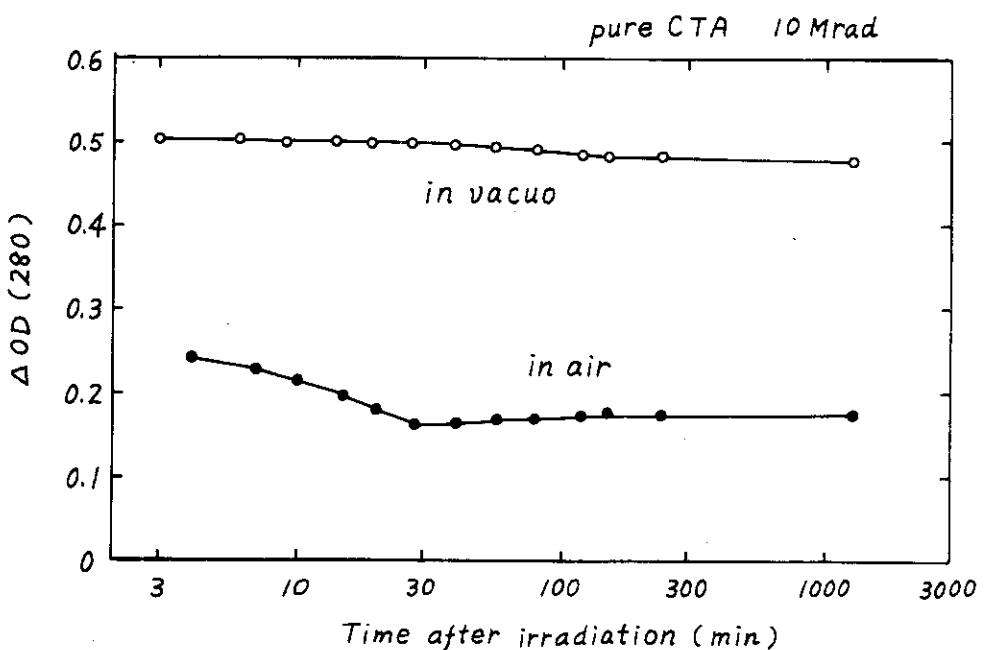


Fig. 14 Optical density change at 280 nm for additive-free CTA films irradiated in air and in vacuo.

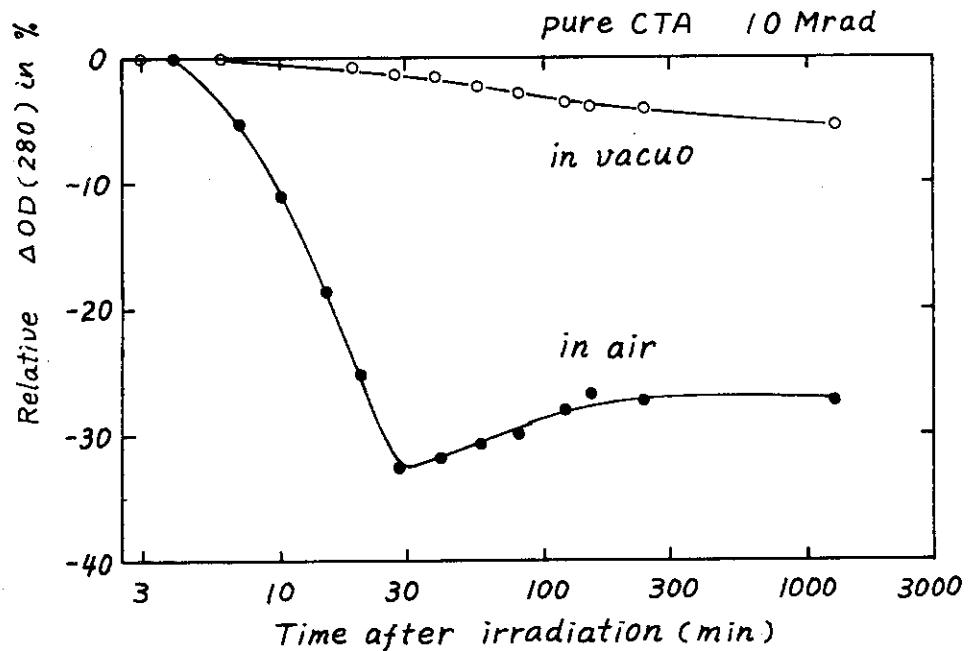


Fig. 15 Relative optical density change at 280 nm for additive-free CTA films irradiated in air and in vacuo. The data were obtained from those in Fig. 14.

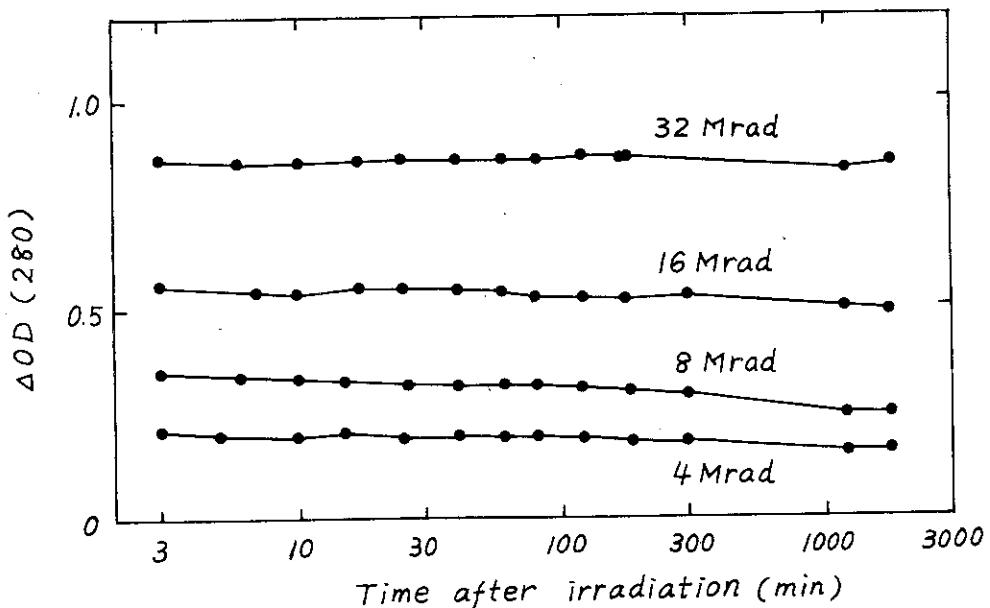


Fig. 16 Optical density change at 280 nm for cellulose films irradiated in air to different doses.

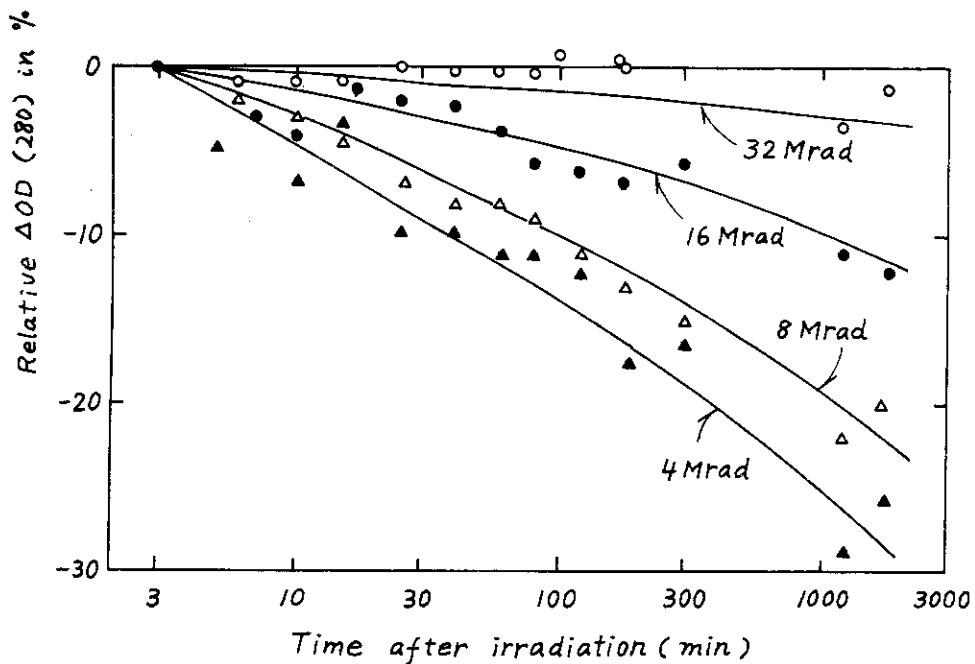


Fig. 17 Relative optical density change at 280 nm for cellulose films. The data were obtained from those in Fig. 16.

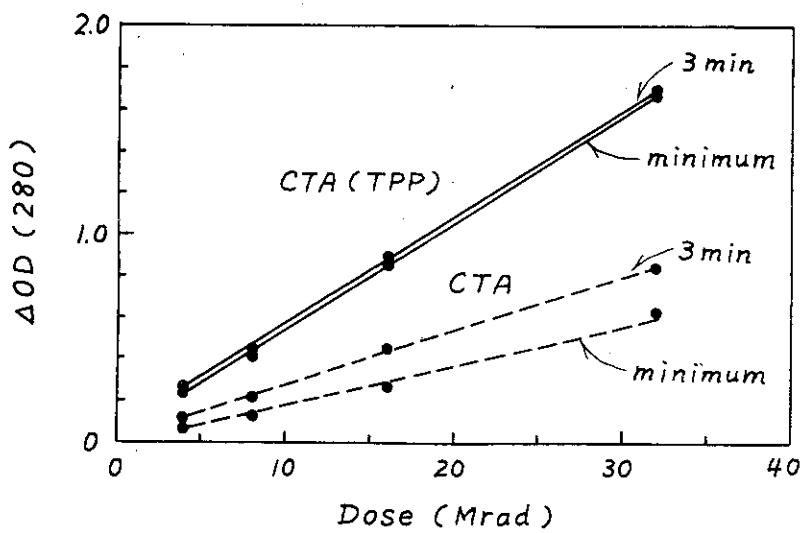


Fig. 18 Optical density change ( $\Delta OD$ ) at 280 nm for the CTA film dosimeter and additive-free CTA films irradiated in air as a function of absorbed dose. The values of the  $\Delta OD$  shown are those observed 3 min after irradiation and the minimum values. The data for additive-free CTA films are corrected to those of 103  $\mu m$  thickness which corresponds to the thickness of CTA contained in the 125  $\mu m$  thick CTA film dosimeter.

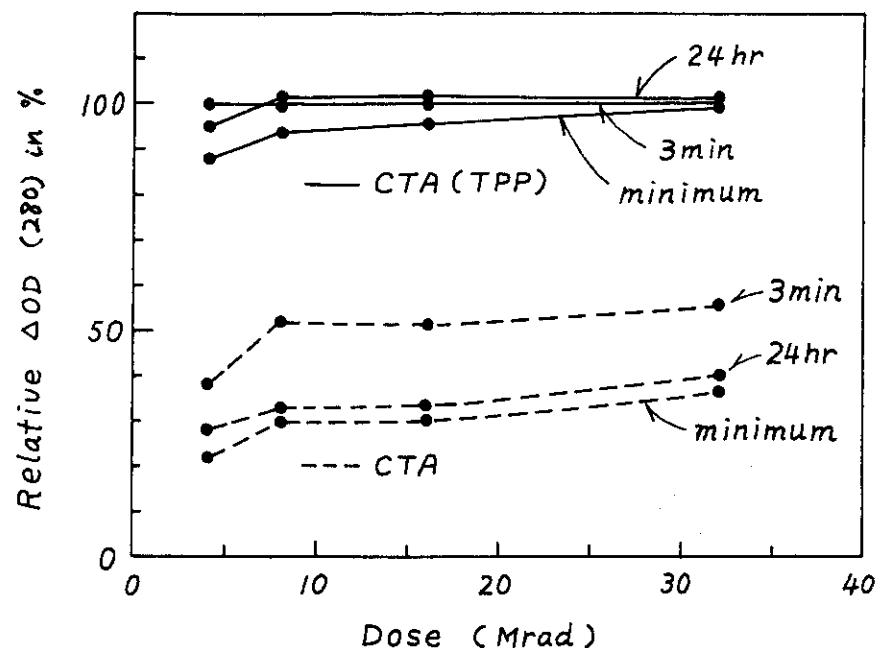


Fig. 19 Optical density change at 280 nm for the CTA film dosimeter and additive-free CTA films, relative to the value 3 min after irradiation of the CTA film dosimeter.

## 4. CTA フィルム線量計の着色を与える Species

すでに 3.1 で述べたように、照射した CTA フィルム線量計の OD 測定から 280 nm における着色は照射中のみならず照射後にも進行することが明かであり、これらをそれぞれ *in situ coloration*, *post coloration* と定義した。このうち *in situ coloration* は、照射後徐々に退色する不安定成分と、経時変化を示さない安定成分から成ることが見出された。本章ではこれら着色に関与する species を ESR, ガスクロマトグラフおよび UV 吸収スペクトルを用いて検討した結果を述べる。

### 4.1 *in situ coloration* を与える species

#### 4.1.1 不安定成分について — CTA フィルム線量計から生成するラジカル

Fig. 1 は真空中室温で 1.0 Mrad 照射した CTA (TPP) および pure CTA フィルムの室温における ESR スペクトルを比較したものである。図から明らかなように両者のスペクトルは殆ど同じである。したがって、これら ESR スペクトルを与えるラジカルは CTA 分子から生成するものと結論できる。TPP から生成するラジカルの寄与が小さいことは、TPP の分子構造から予想されることである。TPP から生成するラジカルの構造を知る目的で、TPP 粉末を照射して ESR スペクトルを測定した。測定されたスペクトルは 2 種のラジカルの存在を示しており、優勢な成分は Fig. 2 に示すように分離定数  $a_1 = 1.2 \text{ G}$ ,  $a_2 = 6 \text{ G}$  をもつ 2 重の 3 重線として解釈できる。これら分離定数は、液相中におけるフェノキシラジカルのデータ ( $a_1 = 10.4 \text{ G}$ ,  $a_2 = 6.6 \text{ G}$ )<sup>1)</sup> とよく一致しており、TPP の照射からは主に P-O 結合の切断によるフェノキシラジカル (I) が生成するものと結論できる。このフェノキシラジカルによるスペクトルと共に



に広がりの大きい強度の弱いスペクトルも観測され、このスペクトルはベンゼンリングに H 原子が付加して生成したシクロヘキサジエニル型のラジカルに同定される。これら TPP から生成するラジカルは、空気中、室温においても比較的安定であり、照射後 1000 min におけるラジカル濃度は初期値の約 70 % であった。したがって、これらラジカルが仮に 280 nm の OD に寄与するとしても、少くとも *in situ coloration* の不安定成分には無関係であるといえる。

一方、空気中、室温で CTA (TPP) および pure CTA フィルムを照射した場合には、観測されるスペクトルはそれぞれ真空中、室温で得たものと同じであるが、スペクトル強度は時間とともに急激に減少する。Fig. 3 は CTA (TPP) および pure CTA フィルムについてシグナル強度の真空中および空気中における経時変化を示したものである。CTA (TPP) 中に生成したラジカル（以後 CTA ラジカルと呼ぶ）は、pure CTA 中に比べて真空中、空気中いずれにおいてもやや不安定である。この図から CTA (TPP) 中に生成した CTA ラジカルの空気中、室温における半減期として約 1.2 分が得られ、この値は先に述べた OD 測定による *in situ coloration* の不安定成分の半減期とは一致している。以上の事実から、*in situ coloration* の不安定成分は、CTA ラジカルによると結論できる。

CTA ラジカルは、上に述べたように真空中、室温では安定であるが、空気中では速やかに減衰する。これは生成した CTA ラジカルが空気中の O<sub>2</sub> と反応して消失するためと想像されるが、このことを確かめるため、空気中、室温で照射した線量計を照射直後 -196 °C に急冷して -196 °C から昇温しながら ESR を測定すると -30 °C 付近で上に述べた CTA ラジカルによるスペクトルと共にその低磁場側に弱い巾広いシグナルが出現した (Fig. 4 b)。試料を -30 °C に保ち、スペクトルの経時変化を追跡すると、約 90 min 後には CTA ラジカルによるシグナルが消失して Fig. 4 c に示すようなパーオキシラジカル特有の非対称スペクトルが観測された。このパーオキシラジカルは室温では不安定で速かに消失する。

CTA ラジカルの構造を unambiguous に同定するのは困難であるが、次に述べる照射したセルロースフィルムの ESR の結果から C<sub>1</sub> から H 原子の脱離によるラジカル (II) が最も確かに思われる。

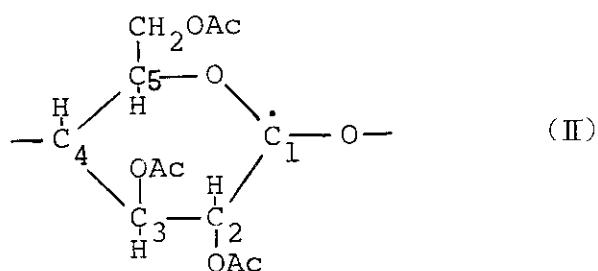


Fig. 5 は、照射した CTA フィルムとセルロースフィルムの ESR スペクトルを比較したものである。a は真空中、室温で照射した CTA フィルムの、また、b, c, はそれぞれ真空中、空気中室温で照射したセルロースフィルムの室温における ESR スペクトルである。スペクトル b および c は Baugh ら<sup>2)</sup> によりすでに報告されているものと殆ど同じである。b のスペクトルを示すフィルムを水蒸気に接触させると c のスペクトルに変化する。さて、これら b, c のスペクトルを与えるセルロースフィルムについてフィルム面と磁場とのなす角度を変化させて ESR スペクトルを測定すると、b のスペクトルは等方性であるが、c のスペクトルは異方性をもつことが見出された。b のスペクトルには c のスペクトルの寄与が認められるが、優勢な成分は図中に示したように 16 G 分離した 2 本線であり、異方性を示さないことから、この 2 本線スペクトルを与えるラジカルは  $\alpha$  プロトンを持たず  $\beta$  プロトン 1 ケのみをもつものと考えられる。セルロース分子の C<sub>1</sub> から H 原子の脱離によるラジカルのみがこの構造をもち得る。

このような H 原子脱離によるラジカル (II) の UV スペクトルは未だ知られていないが、脂肪族アルコールから H 原子の脱離によって生成する ~CHOH 型のラジカルは 220 ~ 330 nm の UV 吸収スペクトルを示すこと<sup>3)</sup> が知られている。

#### 4.1.2 安定成分について

*in situ coloration* の安定成分については、OD 測定の結果から、CTA, TPP の両者が関与することが示された。まず CTA からの放射線分解による生成物を考える。CTA から CH<sub>3</sub>COOH が生成しても 280 nm の OD には寄与しないから (Fig. 7 参照)、280 nm の OD

を与えるプロダクトに関しては CTA と cellulose は同じであろうと予想される。Fig. 6 は、室温、空気中における照射による pure CTA フィルムと cellulose フィルムの△OD (280) と吸収線量の関係を示したものである。ここで△OD (280) の値は照射後 3 min の実測値を線量計に含まれる CTA の厚さ  $103 \mu\text{m}$  相当値に換算した。高線量になると CTA の方がより強く着色することを示しているが、20 Mrad 付近までの△OD (280) は殆ど同じであり上の予想と矛盾しない。Phillips ら<sup>4)</sup> は、グルコース、マンノース等の炭水化物水溶液を照射すると 270 nm 付近に吸収極大をもつ UV スペクトルが観測され、このスペクトルは reductone, enediol 等数種の生成物が関与することを示唆している。CTA および cellulose からの分解生成物と△OD (280) との関連については我々は何の実験も行っていないが、cellulose の照射からはカルボニル、酸が生成することが明らかにされており<sup>5)</sup>、これらのプロダクトが△OD (280) に関与することは十分予想される。

次に in situ coloration の安定成分に対する TPP からの分解生成物の寄与を考える。OD 測定の結果から、この寄与は約 50% であると見積られた。我々の知る限りでは TPP の radiolysis に関する報告はないようであるが、trialkyl phosphate の放射線分解に関する研究<sup>6)</sup>によれば、主要生成物は alkane と dialkyl phosphate であるとされている。この類推から TPP からは benzene と diphenyl phosphate が主に生成すると考えられる。まず、これら生成物による△OD (280) を知る目的で線量計に含まれる TPP がすべて benzene および diphenyl phosphate に分解したと仮定して次のような測定を行った。

巾 8 mm, 厚さ 0.125 mm, 長さ 100 mm の線量計フィルムの重量は、線量計フィルムの密度を  $1.30 [\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}]$  とすると  $0.130 [\text{g}]$  である。このうち TPP は  $16 [\text{wt \%}]$  を占めるので、TPP の重量は、

$$0.130 [\text{g}] \times 0.16 = 0.021 [\text{g}]$$

となる。この TPP がすべて benzene、および diphenyl phosphate に分解した場合の重量は Table 1 に示すようになる。この試料を  $10 \text{ ml}$  の 2 塩化メチレン溶媒に溶かし、光路 1 cm, 巾 1 cm の石英セルに入れて OD を測定すればほど線量計等価量の OD を与えることになる。結果を Fig. 7 および Fig. 8 に示す。

Table 1 Weights\* of benzene and diphenyl phosphate to be produced from 0.021 g TPP in 0.13 g CTA film dosimeter

		Molecular weight	Weight in g
TPP	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$	326.28	-
Benzene	$\text{C}_6\text{H}_6$	78.11	0.005
Diphenyl phosphate	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{PO}_2\text{H}$	250.19	0.016

\* estimated by assuming 100% conversion.

これらの吸収スペクトルから明らかなように線量計中の TPP がすべて benzene および

diphenyl phosphate に分解しても△OD (280) の増加には殆んど寄与しないことがわかる。

一方、4.1.1で述べたように TPP を照射するとフェノキシラジカルが生成することが ESR スペクトルにより見出された。このことから分解生成物として phenol が考えられるので、その生成を調べるためにガスクロマトグラフによる分析を行った。装置は島津GC-7Aを、ガスクロマトグラフのカラムには phenol 分析に有利な Tenax GC を用いた。TPP の粉末を 100 Mrad 照射した後メタノールに溶解してガスクロマトグラフの試料とした。分析の結果を Table 2 に示す。phenol と biphenyl が検出され、1 g の TPP を 100 Mrad 照射した場合の生成量はそれぞれ  $11.2 \times 10^{-4}$  [g],  $7.3 \times 10^{-4}$  [g] であった。これらの生成G値を計算するとそれぞれ 0.12, 0.046 となる。phenol と biphenyl は 280 nm 付近に UV 吸収をもつことが知られているので、これら生成量をもとにして  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液の OD 測定を行った。結果を Table 3 に示す。100 Mrad 照射した CTA フィルム線量計 0.13 g (巾 8 mm, 厚さ 0.125 mm, 長さ 100 mm,  $\rho = 1.30$  [g · cm<sup>-3</sup>]) を 10 mL の  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液に溶解し、光路長 1 cm の石英セルで測定した場合の△OD (280) は 2.79 であった。次に 100 Mrad 照射した pure CTA フィルム 0.109 g (線量計中に含まれる pure CTA の重量は線量計の 8.4 重量%である) の  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  10 mL 溶液の△OD (280) は 1.45 であった。結局 1.34 (2.79 - 1.45) が線量計中の TPP にもとづくと考えられる△OD (280) である。

次に CTA フィルム線量計 0.130 g 中の TPP の重量 0.0208 g ( $0.130$  [g] × 0.16 [wt %]) からは 100 Mrad 照射により phenol 2.3 μg と biphenyl 1.5 μg が生成する。この両者を 10 mL の  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液とし△OD (280) を測定したところ 0.17 であった。これらの結果は、TPP の分解による phenol と biphenyl が CTA 線量計の in situ coloration における安定成分に寄与することを示している。

#### 4.2 Post coloration を与える species

3.1 で述べたように、CTA フィルム線量計を空气中で照射した場合にみられる照射後の着色 (post coloration) は、線量計を真空中で照射後同じふん囲気で測定した場合には全く観測されない。また、この照射および測定のふん囲気が  $\text{N}_2$  中あるいは  $\text{O}_2$  中の場合には、post coloration は殆んど進行しない。一方、pure CTA フィルムについては (3.2)，空气中照射の場合は進行するが、その程度は CTA フィルム線量計の場合に比較して少ない。真空中照射した pure CTA フィルムからは post coloration は全く観測されない。これらの事実から、post coloration には主に、空気の照射によって生ずる species と CTA あるいは TPP との反応が関与していると考えるのが妥当である。

空気の照射により、オゾン ( $\text{O}_3$ ) および窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) が生成することは古くから知られている。このうち  $\text{O}_3$  は上に述べた事実から post coloration には関与しないことが明らかである。一方、空気から生成する  $\text{NO}_x$  には  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$  および  $\text{N}_2\text{O}$  が含まれており、このうち  $\text{NO}_2$  の生成量が最も多い<sup>7)</sup> とされている。 $\text{NO}_2$  は  $\text{NO}_x$  のうちで最も反応性が高い気体であり、post coloration との関連を調べることを目的として、CTA フィルム線量計および pure CTA フィルムを一定圧の  $\text{NO}_2$  と接触させ、UV 吸収スペクトルの測定を行った。

Fig. 9に、 $\text{NO}_2$ との接触直後に測定したCTAフィルム線量計のUV吸収スペクトルを示す。このスペクトルには、CTAフィルム線量計のスペクトル以外に、350 nm付近に吸収極大をもつ5本の微細構造からなる吸収帯および400 nm以降の長波長領域における多くの微細構造からなる吸収帯が寄与している。後者の吸収帯は、ブランク実験として測定した気相 $\text{NO}_2$ のスペクトル(Fig. 10)とよく一致した。

$\text{NO}_2$ との接触時間が長くなると、気相の $\text{NO}_2$ のスペクトル強度が次第に減少して、逆に350 nm付近の吸収強度が増加し、同時に280 nmにおける光学密度(OD)も増加することが見出された。類似の挙動は、pure CTAフィルムについても観測された。これら $\text{NO}_2$ と接触させたCTAフィルム線量計およびpure CTAフィルムから観測した280 nmおよび354 nmにおける光学密度変化、 $\Delta\text{OD}(280)$ および $\Delta\text{OD}(354)$ を接触時間の関数としてFig. 11に示した。ここでpure CTAフィルムの $\Delta\text{OD}$ の値は、CTAフィルム線量計に含まれるCTAの厚さ(103 nm)相当値に換算したものである。

Fig. 11から分るように、CTAフィルム線量計、pure CTAフィルムいずれにおいても $\text{OD}(280)$ と $\text{OD}(350)$ の増加はよく対応しており、これらの変化は接触時間約500 minまでは両者のフィルムで殆んど一致している。350 nmの吸収帯を与えるspeciesについては現時点では明らかでないが、TPPを含まないpure CTAでも観測されることから、CTAに吸着した $\text{NO}_2$ 、あるいはCTAと $\text{NO}_2$ との反応生成物であろうと考えられる。

さてこの $\text{NO}_2$ を用いる実験から得られた重要な知見は、 $\text{NO}_2$ との接触による $\text{OD}(280)$ の増加が徐々に進行することであり、CTAフィルム線量計の照射後に起るpost colorationの特徴と一致している。ここで観測された $\text{OD}(280)$ の増加は、上述したようにpure CTAフィルムについても類似の結果が得られることから、 $\text{NO}_2$ のCTAへの吸着あるいはこれら両者の反応によるものと考えられる。この結果は空気中で照射したpure CTAフィルムからもpost colorationが観測される事実と矛盾しない。本実験からは、CTAフィルム線量計に含まれるTPPと、 $\text{NO}_2$ との反応についての直接的な証拠は得られないが、 $\text{NO}_2$ は芳香族化合物と反応してニトロ化合物を生成することが知られている。<sup>8)</sup> TPPのニトロ化合物のUVスペクトルは報告されていないようであるが、構造の類似したm-nitrophenyl phosphateおよびp-nitrophenyl phosphateのUVスペクトルは、その吸収極大がそれぞれ275 nm, 310 nmにあることが分っている。<sup>9)</sup> したがって、もし $\text{NO}_2$ との反応によりニトロ化TPPが生成すれば $\text{OD}(280)$ の増加が起ることは十分に期待できる。

$\text{NO}_x$ のうちNOも反応性の高い気体であり、post colorationとの関連を調べるために上の $\text{NO}_2$ の実験と同様な測定を行った。得られた結果は、 $\text{NO}_2$ によるものと異なり、NOによる $\text{OD}(280)$ の増加は全く認められなかった。

結論として、CTAフィルム線量計のpost colorationは、空気の照射によって生成する $\text{NO}_2$ の線量計への吸着、あるいは $\text{NO}_2$ とCTAおよびTPPとの化学反応による生成物が主に関与するものであると考えられる。

参考文献

- 1) F. J. Stone and W. A. Waters , Proc. Chem. Soc., 253 ( 1962 ).
- 2) P. J. Baugh , O. Hinojosa and J. C. Arthur, Jr., J. Appl. Polym. Sci., 11, 1139 (1967).
- 3) M. Simic , P. Neta and E. Hayon, J. Phys. Chem., 73, 3794 (1969) and references cited therein.
- 4) G. O. Phillips and W. J. Criddle, J. Chem. Soc., 3404 (1960).
- 5) F. A. Blouin and J. C. Arthur , J. Textile Res. J., 28, 198 (1958).
- 6) R. W. Wilkinson and T. F. Williams , J. Chem. Soc., 4098 (1961).
- 7) S. Ya. Pshezhetskii and M. T. Dmitriev , Intern. J. Radiat. Isotopes , 5, 67 (1957).
- 8) 共立化学ライブラリー 15, NO<sub>x</sub> の化学, 共立出版 (1978) .
- 9) R. L. Letsinger , O. B. Ramsay and J. H. McCain , J. Amer. Chem. Soc., 87, 2945 (1965).

Table 2 Product Yields for Irradiated Triphenyl Phosphate<sup>1)</sup>

	$10^{-4}$ g/g-TPP	G value
phenol	11. <sup>2</sup>	0.12
biphenyl	7.3	0.04 <sup>6</sup>

- 1) The analysis was carried out for irradiated triphenyl phosphate (100 Mrad) by a gaschromatograph (Shimadzu GC 7A) equipped with Tenax GC columns.

Table 3 Optical Density in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  $\Delta \text{OD} (280)$ 

Irradiated CTA film dosimeter <sup>1)</sup>	2.79
Irradiated pure CTA film <sup>1)</sup>	1.45
phenol 23 $\mu\text{g}$ + biphenyl 15 $\mu\text{g}$ <sup>2)</sup>	0.17

- 1) Irradiation was carried out in air at room temperature to a dose of 100 Mrad. Irradiated samples (0.13 g) were dissolved into 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .
- 2) Corresponds to the yields from TPP contained in 0.13 g of CTA film dosimeter, determined by GC analysis. The mixture was dissolved into 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

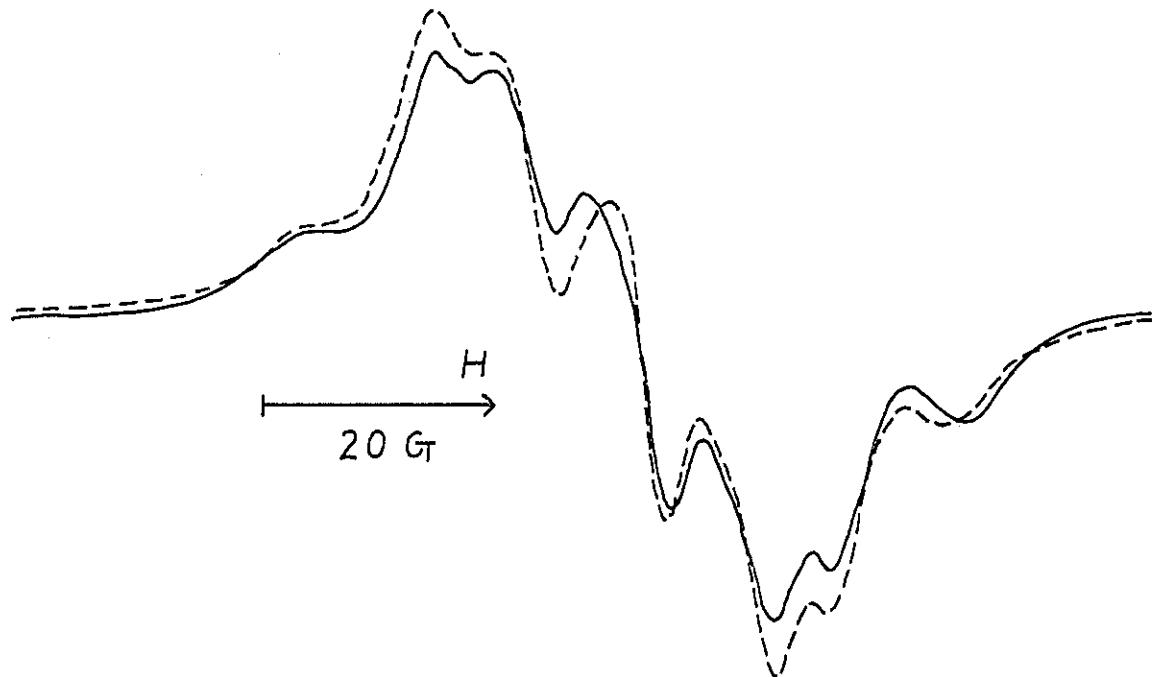


Fig. 1 ESR spectra of the CTA film dosimeter, broken line, and additive-free CTA films, full line, after irradiation in vacuo at room temperature to 10 Mrad.

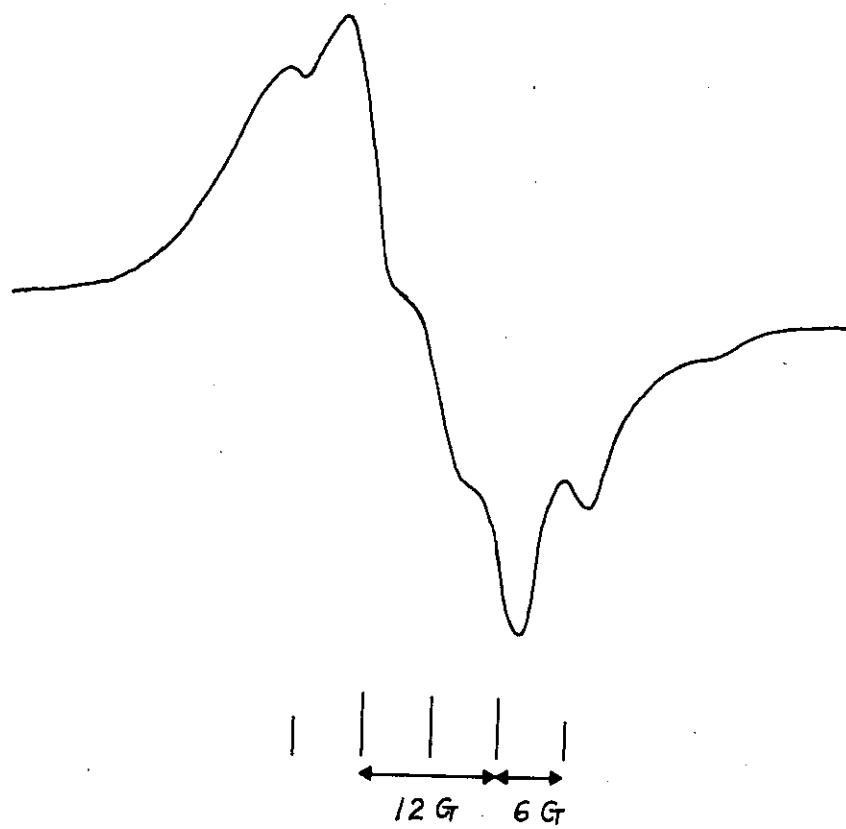


Fig. 2 The ESR spectrum of phenoxy radicals produced in irradiated triphenyl phosphate.

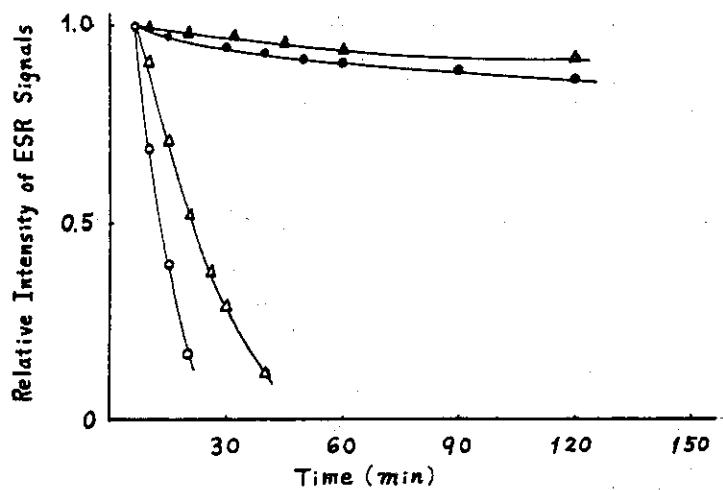


Fig. 3 Decay curves of radicals produced in the CTA film dosimeter, circles, and additive-free CTA films, triangles, after irradiation in vacuo, closed symbols, and in air, open symbols, at room temperature to 20 Mrad.

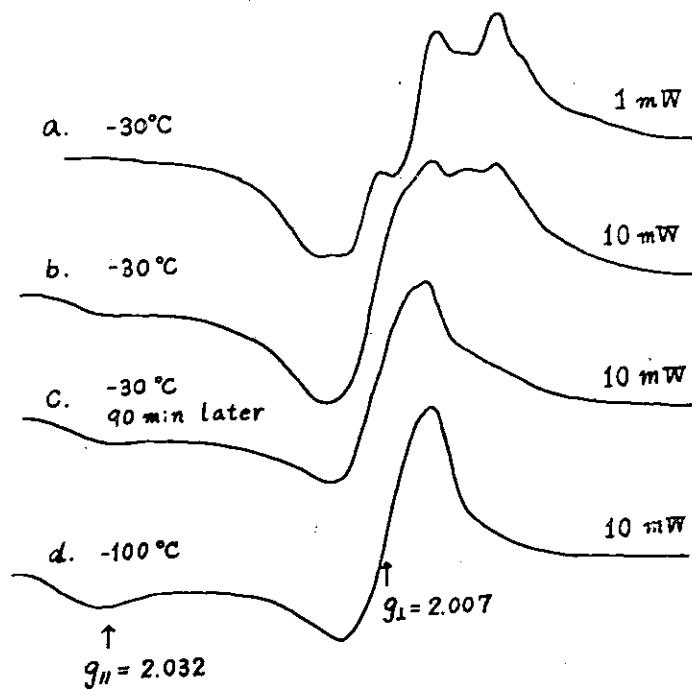


Fig. 4 ESR spectra at low temperatures of the CTA film dosimeter irradiated in air at room temperature. The value shown on the right hand side of each spectrum indicates the microwave power employed in recording the spectrum.

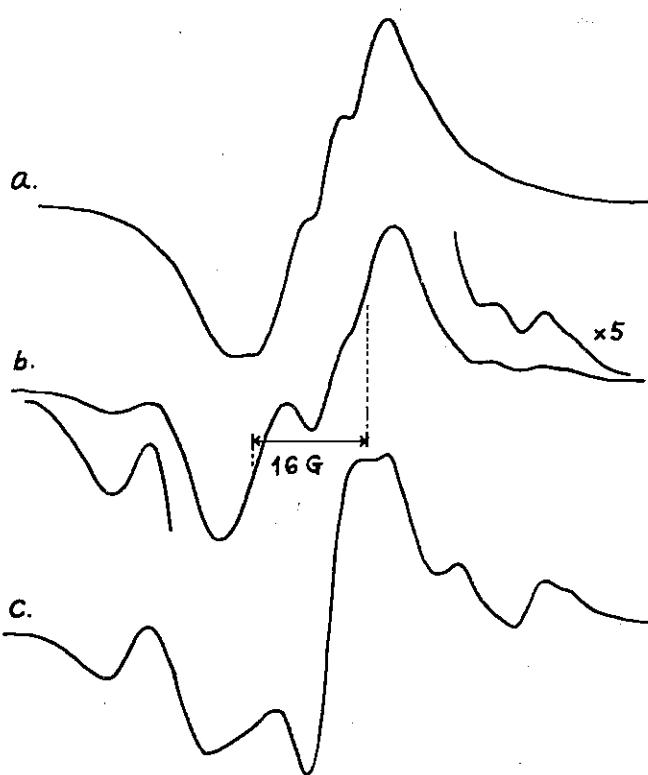


Fig. 5 ESR spectra of additive-free CTA films irradiated in vacuo (a), and cellulose films irradiated in vacuo (b), and in air (c).

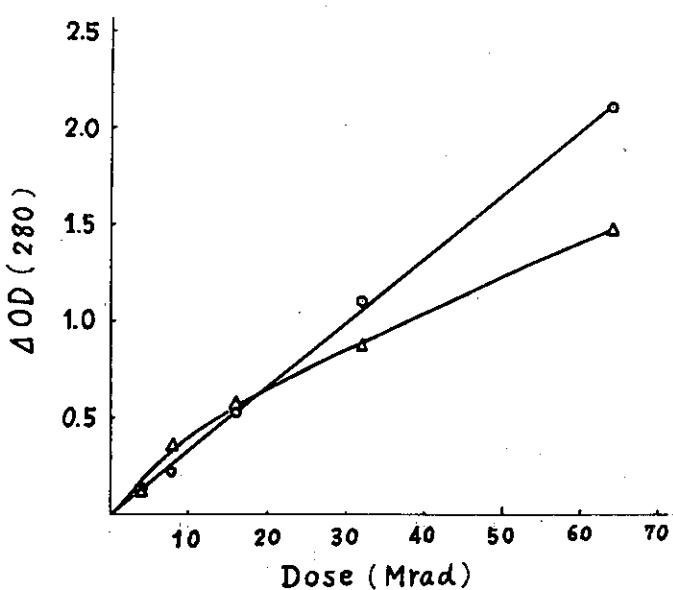
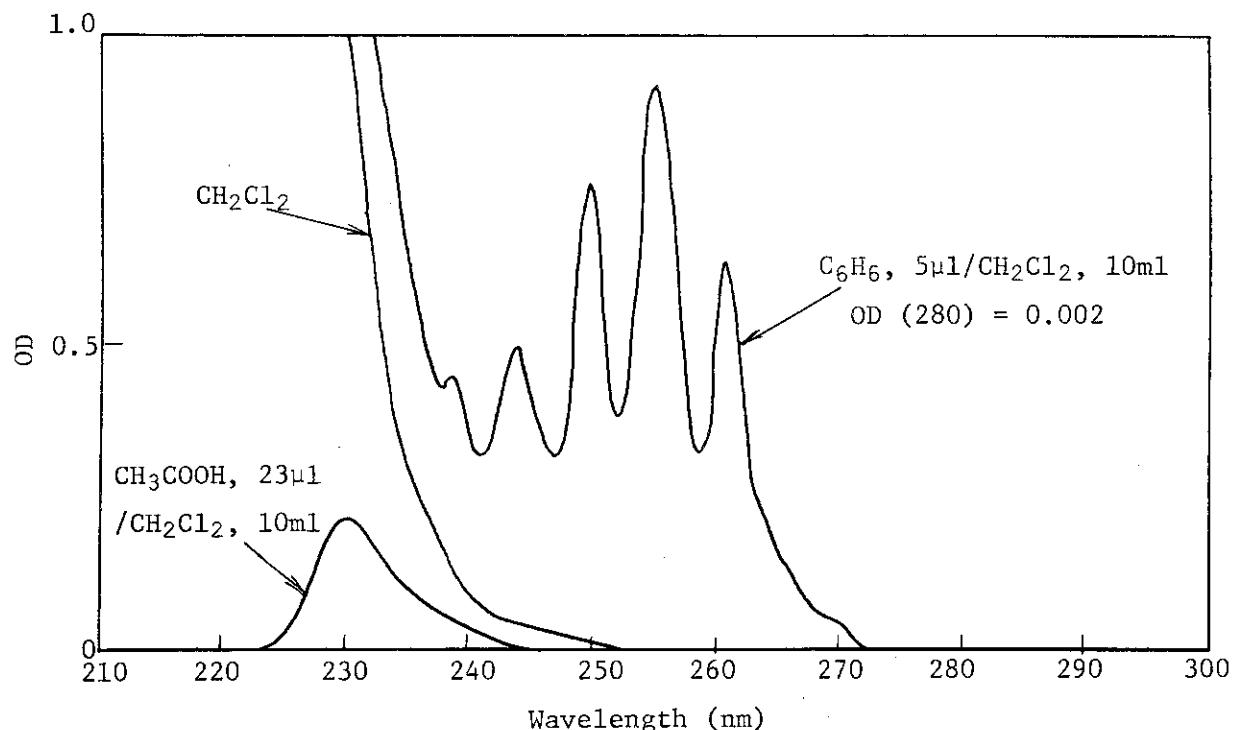
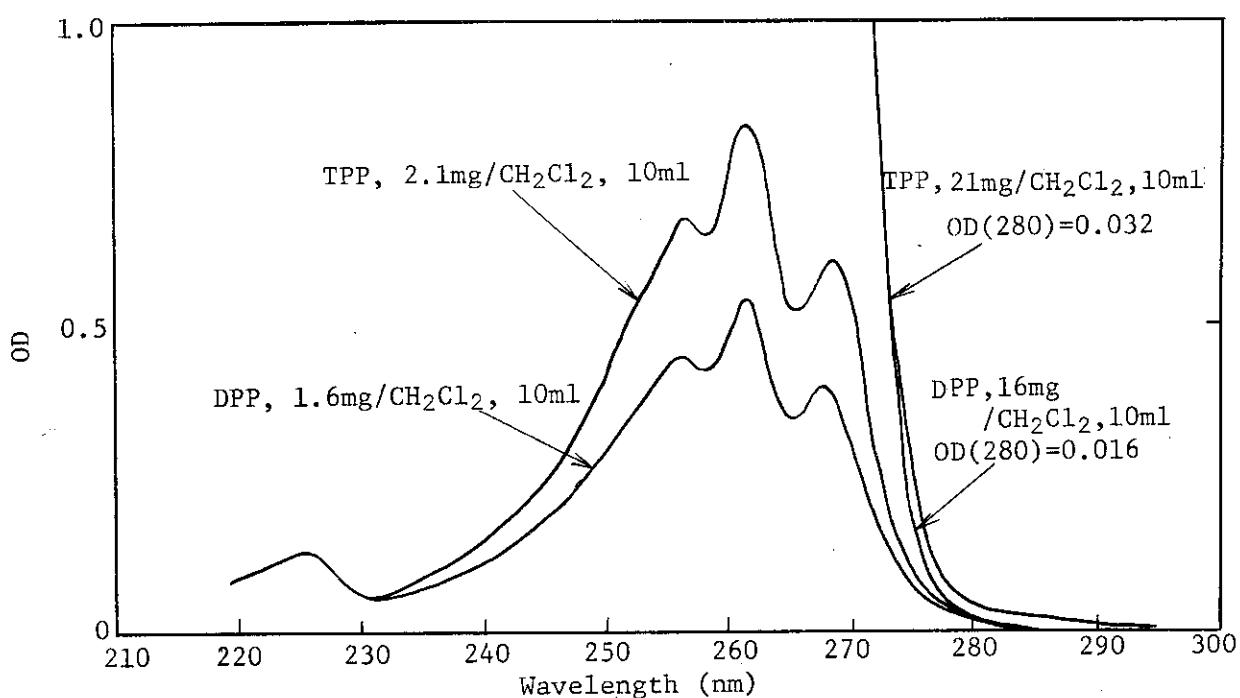


Fig. 6 Optical density change at 280 nm for additive-free CTA films ( $\circ$ ) and cellulose films ( $\Delta$ ) irradiated in air as a function of absorbed dose.

Fig. 7 Ultraviolet spectrum of benzene in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .Fig. 8 Ultraviolet spectrum of diphenyl phosphate in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

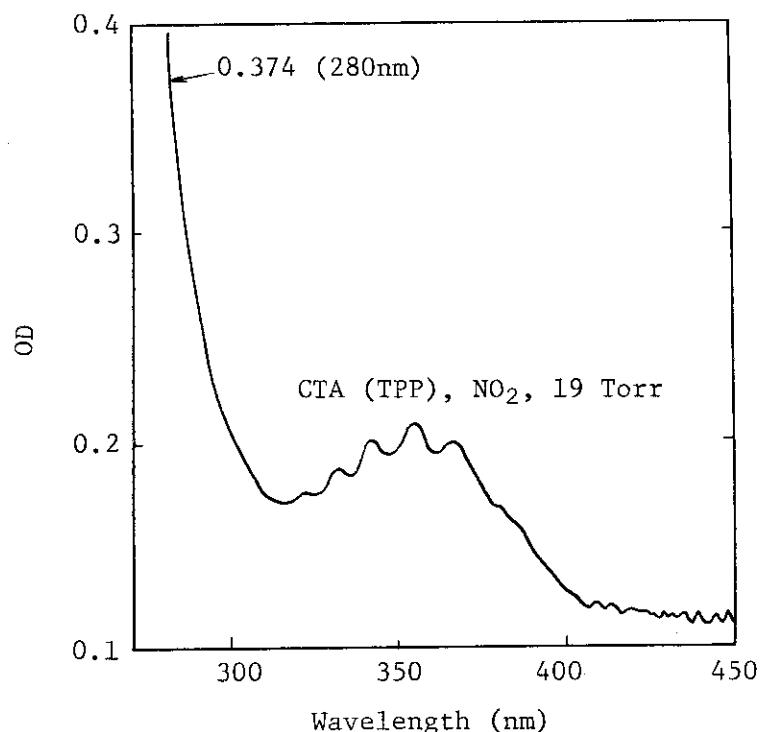


Fig. 9 Ultraviolet spectrum of the CTA film dosimeter immediately after contact with 19 Torr NO<sub>2</sub>.

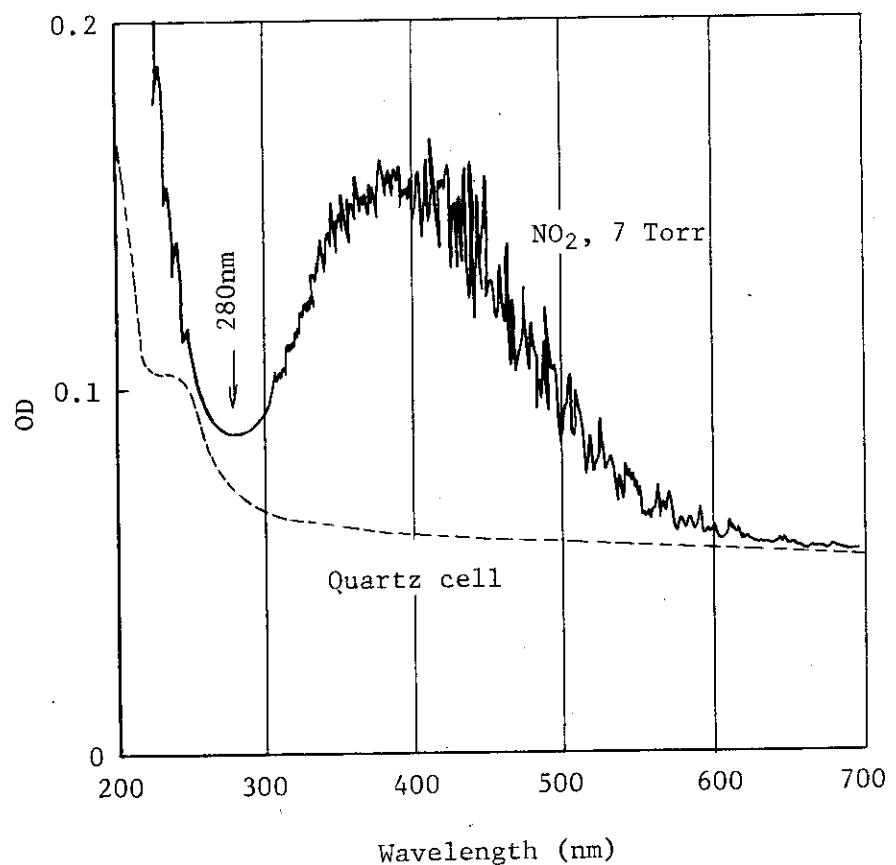


Fig. 10 Ultraviolet spectrum of NO<sub>2</sub> in gas phase.

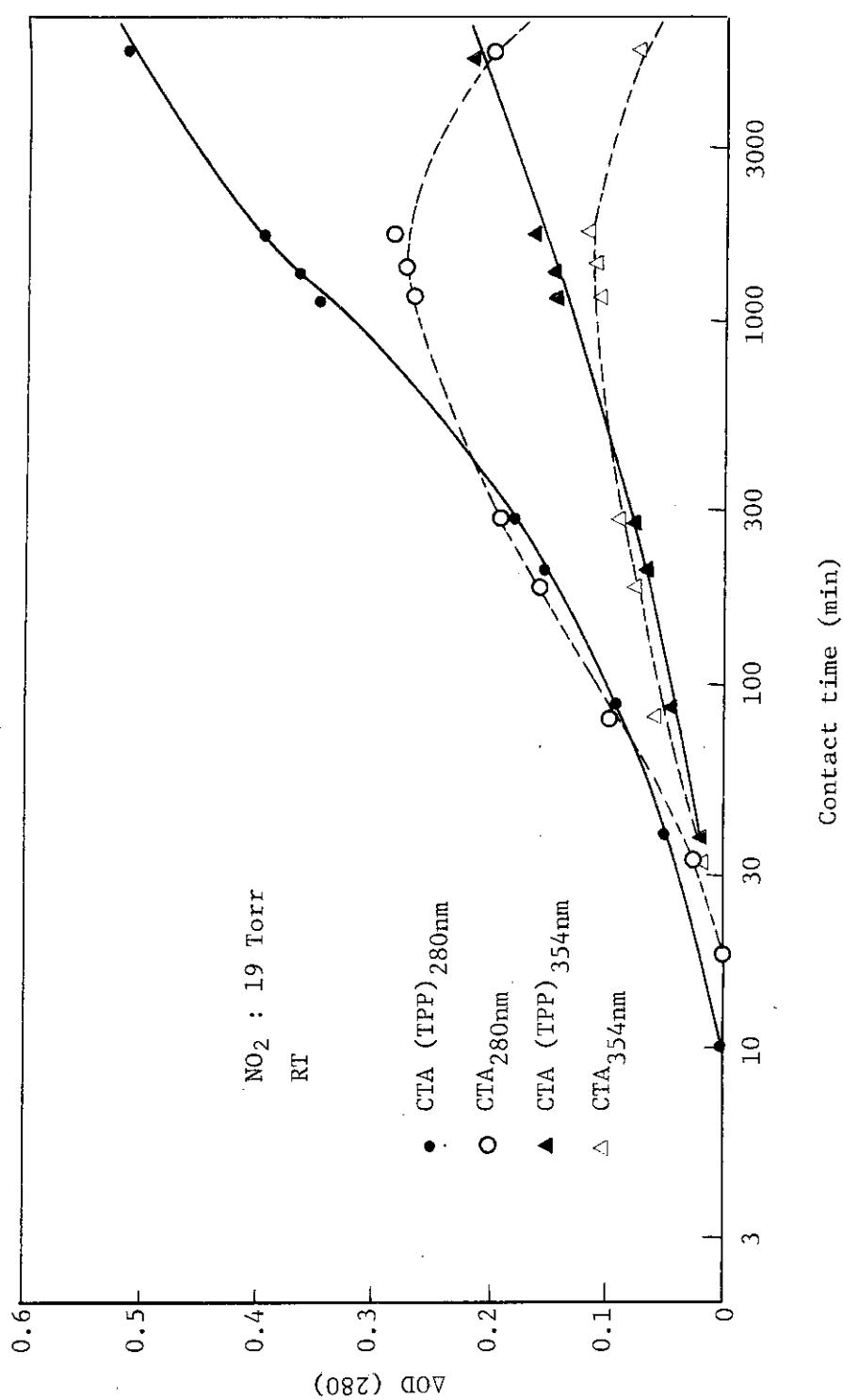


Fig. 11 Optical density change at 280 nm and 354 nm for the CTA film dosimeter and additive-free CTA films as a function of time of contact with 19 Torr  $NO_2$ .

## 5. C T A フィルム線量計の着色機構に関する まとめと問題点

CTA フィルム線量計の着色現象が複雑であることは、今までに高崎研究所で行われてきた研究結果からも予想された。我々はまず、通常の線量測定における照射条件である空気中・室温で電子線照射した CTA フィルム線量計から観測される  $\Delta OD(280)$  の後効果特性に注目し、CTA フィルム線量計の着色が照射中に起る着色 (in situ coloration) の不安定成分および安定成分、および照射後の着色 (post coloration) の 3 成分からなる事実を着色現象の解析の出発点とした。

CTA フィルム線量計における  $\Delta OD(280)$  の後効果特性に対する放射線照射および OD 測定のふん囲気の効果を検討した。この結果から、in situ coloration は真空中では安定であるが、 $O_2$  中では空气中よりもさらに不安定であること、一方 post coloration は真空中では全く進行せず、また  $O_2$  中あるいは  $N_2$  中においては殆んど起らないことが明らかになった。

CTA フィルム線量計の着色に対する CTA および添加物である TPP の寄与を明らかにするために、TPP を含まない CTA フィルム (pure CTA) の照射による OD (280) の変化を検討した。pure CTA も、明らかに照射により着色することが見出され、この pure CTA の着色においてはとくに、in situ coloration の不安定成分の寄与が大きいことが分った。また、pure CTA を空气中で照射した場合にはやはり post coloration が起ることが見出されたが、その程度は CTA フィルム線量計に比較して小さいという結果が得られた。この pure CTA から観測された  $\Delta OD(280)$  の値を CTA フィルム線量計の結果と比較することにより、CTA フィルム線量計の着色に対する CTA の寄与は、とくに照射直後に大きく 50% 以上に達すること、また、吸収線量が高くなるほど大きくなることが明らかになった。

pure CTA でみられた着色の原因を考察するために Cellulose フィルムについて照射による OD (280) の変化を測定し、pure CTA の結果と比較した。この結果から、OD (280) を与える species は CTA, cellulose 両者で同じであろうと考えられた。

以上の CTA フィルム線量計、pure CTA フィルムおよび cellulose フィルムについての  $\Delta OD(280)$  の検討結果から、CTA フィルム線量計の着色を与える species をある程度予想することが可能になった。In situ coloration の不安定成分に関与する species は主として CTA から生成するものであり、その不安定性は主に空气中の  $O_2$  に起因するはずである。In situ coloration の安定成分は CTA, TPP 両者の放射線分解による安定生成物であろう。また、post coloration は主として空気の照射によって生成する species と CTA および TPP との反応による生成物によるものであろうと推測された。

In situ coloration の不安定成分を与える species は、CTA から生成するラジカルによることが ESR 測定により明らかにすることができた。ラジカルの同定については、高分子固体の ESR スペクトルを基にしたものであり、若干の問題も残されているが、CTA 分子の  $C_1$  から H 原子の脱離によって生成するラジカルが最も確かであると考えられる。

In situ coloration の安定成分は CTA および TPP の放射線分解生成物によるものである。

このうち CTA からの生成物については、酸およびカルボニル化合物の可能性を指摘するにとどめた。TPP からの分解生成物については、ガスクロマトグラフによる分析を行い、フェノールおよびビフェニルが生成することを見出した。これらの化合物が OD (280) に寄与することは、簡単なモデル実験から確認することができた。

Post coloration を与える species については、主として  $\text{NO}_2$  の関与する反応生成物であろうことが  $\Delta \text{OD} (280)$  の後効果特性から推測され、CTA フィルム線量計を  $\text{NO}_2$  と接触させることにより明らかに  $\text{OD} (280)$  が増加することが認められた。空気の照射によって生成した  $\text{NO}_2$  が CTA フィルム線量計に吸着し、 $\text{NO}_2$  と CTA および TPP との反応が徐々に進むことが post coloration の原因であろうと考えられる。

以上のべたように、CTA フィルム線量計の着色現象は非常に複雑であり、我々の研究によつてもその全容を明らかにすることは不可能であった。とくに、in situ coloration の安定成分に寄与する CTA の放射線分解生成物および post coloration を与える species については実験的にも不十分であり、あいまいさが残された。これらの同定についてはさらに詳しい研究が必要であり、その成果によりはじめて、本研究で明らかにできなかった  $\Delta \text{OD} (280)$  に対する照射線量率および照射温度の効果の説明がなし得るであろうと考えられる。

最後に、本研究は日仏研究協力における共同研究テーマ「実用化のための CTA フィルム線量計の開発」のもとに実施されたものであることを付記する。

#### 謝 辞

本研究に対して桜田一郎客員研究員、重松友道高崎研究所長、大島裕之助大阪研究所長、畠田元義主任研究員から有益な助言を頂いた。高崎研究所照射施設課の田村直幸課長、田中隆一氏には実験結果についての議論に加って頂いた。呉羽化学（株）の森本佐一氏には CTA フィルム線量計の着色に  $\text{NO}_2$  が関与する可能性を示唆して頂いた。これら諸氏に謝意を表する。また、本研究に用いた CTA を提供して頂いた富士写真フィルム（株）に感謝する。

このうち CTA からの生成物については、酸およびカルボニル化合物の可能性を指摘するにとどめた。TPP からの分解生成物については、ガスクロマトグラフによる分析を行い、フェノールおよびビフェニルが生成することを見出した。これらの化合物が OD (280) に寄与することは、簡単なモデル実験から確認することができた。

Post coloration を与える species については、主として  $\text{NO}_2$  の関与する反応生成物であろうことが  $\Delta \text{OD} (280)$  の後効果特性から推測され、CTA フィルム線量計を  $\text{NO}_2$  と接触させることにより明らかに  $\text{OD} (280)$  が増加することが認められた。空気の照射によって生成した  $\text{NO}_2$  が CTA フィルム線量計に吸着し、 $\text{NO}_2$  と CTA および TPP との反応が徐々に進むことが post coloration の原因であろうと考えられる。

以上のべたように、CTA フィルム線量計の着色現象は非常に複雑であり、我々の研究によつてもその全容を明らかにすることは不可能であった。とくに、in situ coloration の安定成分に寄与する CTA の放射線分解生成物および post coloration を与える species については実験的にも不十分であり、あいまいさが残された。これらの同定についてはさらに詳しい研究が必要であり、その成果によりはじめて、本研究で明らかにできなかった  $\Delta \text{OD} (280)$  に対する照射線量率および照射温度の効果の説明がなし得るであろうと考えられる。

最後に、本研究は日仏研究協力における共同研究テーマ「実用化のための CTA フィルム線量計の開発」のもとに実施されたものであることを付記する。

#### 謝 辞

本研究に対して桜田一郎客員研究員、重松友道高崎研究所長、大島裕之助大阪研究所長、畠田元義主任研究員から有益な助言を頂いた。高崎研究所照射施設課の田村直幸課長、田中隆一氏には実験結果についての議論に加って頂いた。呉羽化学（株）の森本佐一氏には CTA フィルム線量計の着色に  $\text{NO}_2$  が関与する可能性を示唆して頂いた。これら諸氏に謝意を表する。また、本研究に用いた CTA を提供して頂いた富士写真フィルム（株）に感謝する。