HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	γ線照射による硫酸第一鉄など固体無機物質の酸化還元
Author(s)	諸住, 高; 大橋, 弘士; 中沢, 清明 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 84, 91-99
Issue Date	1977-07-11
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41417
Type	departmental bulletin paper
File Information	84_91-100.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第84号（昭和52年）

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University, No. 84 (1977)

γ 線照射による硫酸第一鉄など固体無機物質の酸化還元

諸住　高　　大橋弘士　　中沢清明　　船越孝久

（昭和51年12月27日受理）

Oxidation or Reduction of Ferrous Sulfate and Other Solid Inorganic Substances Induced by γ-Irradiation

Takashi MOROZUMI, Hiroshi OHASHI, Kiyoaki NAKAZAWA
and Takahisa FUNAKOSHI

(Received December 27, 1976)

Abstract

Pulverized solid specimens of ferrous sulfate and another twenty kinds of inorganic substances were irradiated with cobalt-60 γ-ray, and the variations in amounts of oxidative or reductive reactions to the potentiostatically controlled iodide-triiodide redox system were measured. Although most of these substances were more or less oxidized or reduced following irradiation, the irradiation effect was most remarkable on ferrous sulfate. Ferrous sulfate was oxidized by the irradiation and it was shown that the amount of oxidation was almost linearly proportional to the exposure within some limitation. The irradiation effect was quite stable when accompanied by practically no fading for a long cooling period. In this sense, ferrous sulfate seems to be the most feasible material for the solid chemical dosimetry. Since the amount of oxidation of the irradiated ferrous sulfate was strongly dependent upon the amount of hydration, the first step of this reaction may be the decomposition of the water of crystallization. The maximum value of $G(Fe^{3+})$ was about 6 and it was much smaller than that in the aqueous solution containing this salt.

1. 緒　　言

放射線による照射線量の測定方法のひとつに，照射によってひき起こされる化学反応量をはかる方法がある。この種の線量測定は一般に化学線量測定と呼ばれているが，そのうち，第一鉄塩水溶液の酸化反応を利用した Fricke 化学線量計がもっともよく知られてており，照射線量の標準的な測定方法として使われている。水溶液のみならず，固体物質においても照射効果があり，カラーセンターをはじめ各種の格子欠陥の生成，これによる各種物性の変化が認められる。古くから，触媒作用など化学反応性との関連性について関心が持たれていた。また，照射によって固体物質自体が酸化あるいは還元する場合も知られている[1]。

最近，固体の照射効果を使って，放射線量の測定を行う試みがなされるようになってきている。広い幅のある線量測定が可能であることと，少量の測定試料を使ってあまり場所をとらずに，バッヂの形や，あるいは他の照射物質の間の適当位置に挿入しておき主測定を妨害せず線量分布を決定するなど，液体線量計などにみられない利点がある。今日もっとも注目されている固体線量計は TSEE（熱誘起エキソエレクトロン放射）を使ったものである[2)-5)]。しかし，まだ再

現性がよく，照射効果のフエデイング（退行現象）のない信頼性の高いものを開発するにいたっていない。著者らはさきに酸化ニッケルを Co-60 γ 線によって照射し，その過剰酸素量の変化を定電位ヨードメトリ法によって決定できることを明らかにした[1]。このような電気化学分析の応用も一つの可能な方向である。

そこで，この研究においては，各種の固体物質にたいし Co-60 γ 線照射を行い，定電位ヨードメトリ法により酸化または還元性の変化をしらべ，固体線量計として利用可能な物質を探した。予備的な検討の結果，対象とした諸物質のうち，硫酸第一鉄水和塩がもっとも適当な性質があることがわかったので，以下主にこの物質についての実験結果を報告する。

2. 実 験 方 法

2.1 試料調製と照射

照射用の試料として，硫酸第一鉄をはじめとする金属酸化物，塩化物，硫酸塩，硝酸塩，シュウ酸塩など，21 種類の固体の無機物質を使用した。これらは，いずれも市販の特級または一級の試薬であった。

硫酸第一鉄塩の場合は，そのままかあるいは必要に応じて適宜脱水処理してから，磁製乳鉢で粉砕し，5 g 程度をガラス試験管中に封入して，Co-60 γ 線源によって所定の照射を行った。脱水処理はよく乾燥したシリカゲルを乾燥剤とするデシケータ中に常温において放置する方法によった。デシケータ中での放置は最高で 60 日間に及んだが，この放置日数を種々変えることによって，結晶水が約 1 分子から 7 分子にいたる各種のものをつくった。これらの試料中の水分量は，300°C において 4hr 加熱した際の重量損失を測って決定した。硫酸第一鉄以外の各物質は脱水処理を行わずそのまま粉砕して使用したが，γ 線照射は上と同様である。

γ 線照射は北海道大学理工系放射性同位元素総合研究室の Co-60 γ 線源を使い，2.18×10^4 ないし 18.6×10^4 r/hr の線量率で，2×10^7 ないし 12×10^7 r の線量まで行った。

2.2 定電位ヨードメトリによる酸化還元測定

照射ずみあるいは未照射の各固体試料の酸化能または還元能の測定は，定電位制御した I^-/I_3^- レドックス系を使って行った。この方法の原理などの詳しいことは既報に述べてあるので[1),6)]，ここでは概略のみにとどめることにするが，おおよそ次のようである。ヨード塩水溶液中に有効面積の大きな白金網電極を浸漬して，その電極電位が一定になるように制御すると，溶液中の I^- イオンと I_3^- イオンの濃度比（正確には活量比）が，その電位に応じた一定の値に保たれる。この状態のところに試料を投入すると，I^- イオンまたは I_3^- イオンとの間に酸化還元反応が起り，I^-/I_3^- 比が平衡値からずれてくる。このとき，定電位制御している電源であるポテンシオスタットから白金電極に電解電流が流れて，I^-/I_3^- 比をもとの平衡値に復帰させる作用が起る。この時の電解電流を時間について積分して電気量を求めれば，最初に試料と I^-/I_3^- レドックス系との間に起った酸化還元の総量が求められる。

本研究においては，電解液として 0.1 mol/l の NaI と支持電解質，KCl (0.2 mol/l) の混合溶液を使用した。適当量の稀塩酸を加えて pH が 2 となるよう pH 調整をした。この溶液は市販特級の試薬と 2 回蒸溜水を使って調製した。ガラス隔膜によって主電極室と補助電極室を隔離したガラス製電解セルを使用したが，その主電極室には 100 ml の上記電解液を入れ，その中に有効電極表面積 100 cm^2 の白金網電極を浸し，制御電位の安定性に特別の配慮をしたポテンシオスタットによってその白金網電極の電位を 0.220 V. vs. S. C. E. に一定となる制御した。主電極室にはつねに窒素ガスを吹込んでおき，溶存酸素を排除して，I^- イオンの酸素による酸化を防止し

た。あらかじめ，このような状態で適宜必要時間制御しておき，測定系が平衡になって電解電流が零になっていることを確めてから，やく 100 mg の精秤した前記の固体物質試料を手早く主電極室中に投入し，溶液内での酸化還元反応にともなう電解電流を追跡記録した。

3. 実験結果と考察

3.1 硫酸第一鉄の照射酸化にたいする照射線量の影響

照射した硫酸第一鉄試料を電解セル中に投入した場合，白金網電極上で流れる電流はカソード電流である。このことは電解液内でヨードイオンを酸化する反応が起ったことを示している。照射前の試料にくらべると，このカソード電流は照射によって著しく増加するので，照射された硫酸第一鉄の試料のなかで第一鉄が第二鉄に酸化されていることがわかる。これらの反応を反応式で表わすと次のようになる。

固体の照射反応：　Fe^{2+}（結晶中）$\longrightarrow$ Fe^{3+}（結晶中）　(a)

溶液内酸化還元反応：$2Fe^{3+}+3I^- \longrightarrow 2Fe^{2+}+I_3^-$　(b)

電極反応：　$I_3^-+2e^- \longrightarrow 3I^-$　(c)

(c) の電極反応による補償作用に相当する電解電流は，およそ 10 min 程度の間にほとんど大部分が流れており，このことから溶液内反応 (b) と電極反応による補償作用 (c) がともに短い時間で事実上完了することがわかった。このときの電解電流の時間的変化は，Fig. 1 に例示するように，初期のごく一部を除き，半対数グラフ上に直線関係で表わされるので，電流時間積分値は，$Q=i_0/\beta$ によって求めることができる。ただし，$\beta=-d\log(i/i_0)/dt$ であって直線の傾斜であり，i_0 はこの直線を時間 $t=0$ に外挿してえられる初期電流値である。

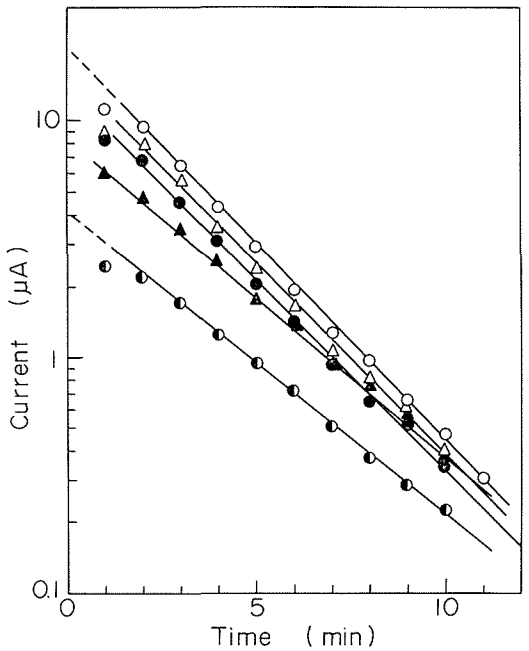

Fig. 1 Potentiostatic responses of iodide-triiodide redox electrode to insertion of γ-irradiated ferrous sulfate into etectrolytic cell (exposure level; open circle 10^8r, open triangle 8×10^7r, closed circle 6×10^7r, closed triangle 4×10^7r, half-closed circle 2×10^7r)

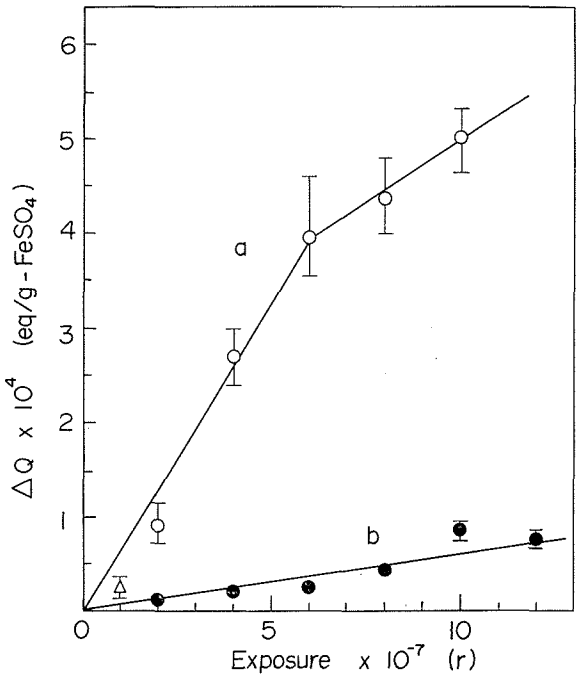

Fig. 2 Oxidation of γ-irradiated ferrous sulfate as a function of exposure (exposure rate 5.15×10^5r/hr, curve a $FeSO_4\cdot6.58H_2O$, curve b $FeSO_4\cdot0.97H_2O$)

照射前の硫酸第一鉄試料中にも，0.44×10^{-4}[eq./g-$FeSO_4$] 程度の第二鉄が不純物として含まれているので，この分を差し引いてえた $\Delta Q(=Q-Q_0)$ をもって，照射によって生成した第二鉄とした。

実測例として，まず，照射線量率を 5.15×10^5r/hr と一定にして照射時間を種々変えることによって，照射線量を $2\sim12\times10^7$r に変化させ，ΔQ と照射線量の関係をしらべた結果を Fig. 2 に示す。図中の曲線 a は $FeSO_4$ 1 分子あたり 6.58 分子の結晶水を含む試料，曲線 b は約 2 ヶ月間デシケータ乾燥して結晶水を 0.97 分子にまで脱水乾燥した試料についての測定結果をそれぞれ示している。曲線 a の場合には，ΔQ の値は 6×10^7r 以下の照射では照射線量に比例して 6.4×10^{-12}[eq/r・g-$FeSO_4$] の増加率で増加する。6×10^7r をこえる照射ではその増加率は 2.5×10^{-12}[eq/r・g-$FeSO_4$] まで減少し，このため，曲線は二つの直線部分に分れた。屈曲点にあたる酸化度は試料の $FeSO_4$ 中のやく 5%程度が第二鉄塩に転換したものに相当した。一方，0.97 水塩の曲線 b の場合は，測定した範囲，12×10^7r まで，ほぼ一つの直線関係で示されるが，増加率は 6×10^{-13}[eq./r・$FeSO_4$] となり，上の場合にくらべて著しく小さくなった。

3.2 結晶水の影響

Fig. 2 においても照射酸化にたいする結晶水の影響をみることができるが，これをさらに詳しく示したのが Fig. 3 である。シリカゲルを入れたデシケータ中に放置する日数を変えて，結晶水の数を変えた試料をつくり，線量率 4.9×10^5r/hr，照射線量 4×10^7r と照射条件を一定にして照射を行った。図には，水和塩 1 g あたりについての測定値（中黒丸印）と，$FeSO_4$ 1 g あたりに換算した値（中白丸印）の両者が示されている。後者についてみると結晶水が 4 分子以上では，$FeSO_4$ 1 g あたりの酸化能はほとんど一定であるが，結晶水がこれよりも減少すると酸化能は減少の傾向にあることがわかる。

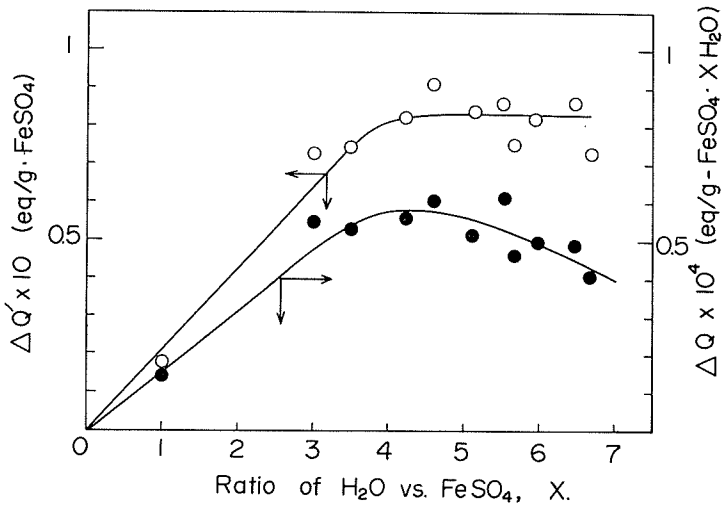

Fig. 3 Effect of number of hydration of γ-irradiated ferrous sulfate

3.3 線量率の影響

γ 線源と照射試料の距離を調節して，照射線量率が 2.18×10^4 から 1.89×10^5r/hr の間の5段階に変え，それに応じてそれぞれ照射時間を変え全照射線量が 10^7r に一定になるという照射条件で照射を行い，Fig. 4 のような結果をえた。これらの測定値の平均にたいし，±30%程度の変動がみられるが，全般的には線量率が高くなるにつれ，照射酸化量が減少する傾向がみられた。

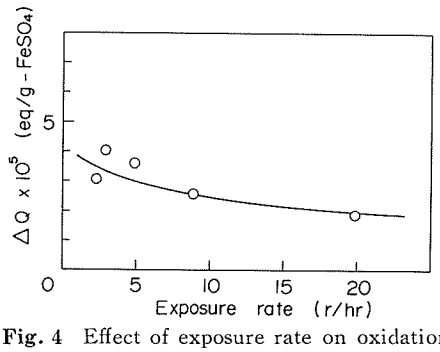

Fig. 4 Effect of exposure rate on oxidation of γ-irradiated ferrous sulfate exposed up to 10^7r

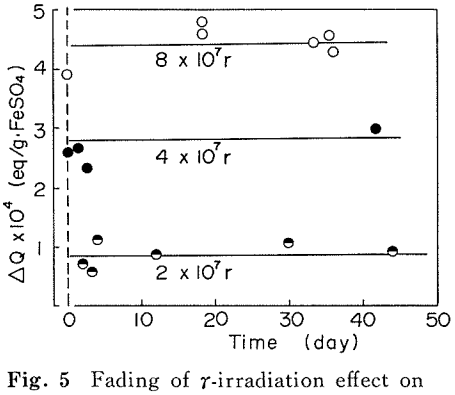

Fig. 5 Fading of γ-irradiation effect on ferrous sulfate

3.4 硫酸第一鉄における照射効果の退行について

Fig. 5 は 6.58 水塩について，照射線量率を 5.15×10^5r/hr に一定とし，照射線量が 2×10^7，4×10^7 および 8×10^7r になるまで照射したのち，約1ヶ月半にいたる各時間放置した硫酸第一鉄試料について，I^- イオンにたいする酸化量を測定した結果を示したものである。いずれの照射量についても，測定値のバラツキは若干認められるが，照射後の放置時間による照射効果の変化はなく，いわゆる照射効果の退行現象も，また後酸化の傾向もないことが明らかとなった。

3.5 硫酸第一鉄の照射酸化の G 値

Fricke の化学線量計に使用されている硫酸第一鉄水溶液の場合には，G 値が明らかになっており，また，その内容についても論議がつくされている。酸素が十分に共存する条件のもとでは $G(Fe^{3+})=15.5$ であり，酸素が不在であると 8.2 まで減少する。固体の硫酸第一鉄塩の場合，こ

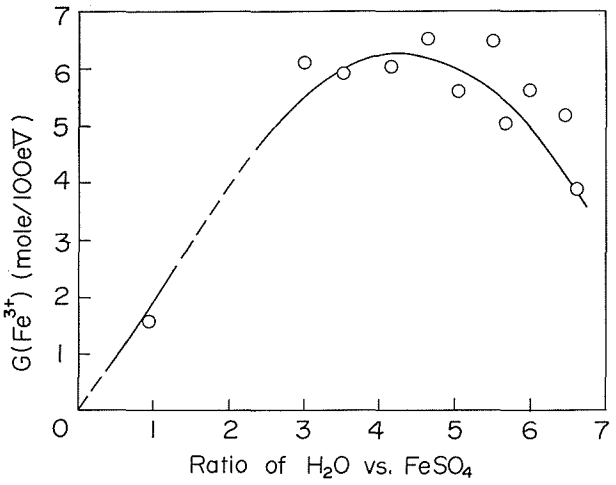

Fig. 6 G values for oxidation of γ-irradiated ferrous sulfate as a function of number of hydration

の値がどのようなものとなるか興味があり，前出の実験結果を使ってこの値を求めてみた。

G 値は定義によって，物質に吸収した放射線のエネルギー 100 eV あたりの化学変化した分子数である。たとえば，$G(Fe^{3+})$ は 100 eV の吸収エネルギーあたり生成した第二鉄イオン数となる。前出の各測定結果はいずれも，レントゲン (r) 単位で表わされる照射線量について求められているので，これからラド (Rad) 単位で表わされる吸収線量に換算しなおすことがまず必要である。一般に，Co-60 γ 線のように，Compton 吸収が支配的となるエネルギー領域の γ 線照射の場合，この換算係数を f とすると，

$$D_M = fR_A = 0.877\{(\overline{Z/A})_M/(\overline{Z/A})_{Air}\}R_A$$

という関係式が成立するとされている[7]。ここで，D_M は吸収線量 (Rad)，R_A は照射線量 (r)，$(\overline{Z/A})_M$ と $(\overline{Z/A})_{Air}$ はそれぞれ試料と空気についての (原子番号/質量数) 比の平均値である。空気の場合 $(\overline{Z/A})_{Air}$ の値は 0.499 であるが，硫酸第一鉄塩の $(\overline{Z/A})_M$ は結晶水の数が減少するとともに僅かに減少する傾向がある。たとえば，6.58 水塩の場合には 0.517 となるが，0.91 水塩では 0.499 となり，これにともなって f の値は 0.907 から 0.877 まで僅かに減少する。たとえば，Fig. 2 曲線 a の結果によれば，6.58 水塩の比較的低い照射線量では，6.4×10^{-12}[eq/r·g-$FeSO_4$]，いいかえれば，3.6×10^{-12}[eq/r·g 試料] の Fe^{3+} 収率であるから，上の f 値を入れれば，

$$G(Fe^{3+}) = (3.6\times10^{-12})(1.62\times10^{-12})(6.023\times10^{23})/0.907 = 3.85\ [\text{分子}/100\ \text{eV}]$$

という値がえられる。さらに，Fig. 3 の結果から，結晶水の数と $G(Fe^{3+})$ 値の関係を求めてみると，Fig. 6 のようになった。

それによると，最大 6.5 程度の値となり，Fricke 線量計の場合にくらべると，酸素不在の場合にやや近いが，全般的にかなり低い値となった。結晶水の少ないところで $G(Fe^{3+})$ 値は著しく小さくなることから，結晶水の放射線分解が初期の反応過程になると考えてよさそうであるが，結晶水は自由水と異なり，ある一定の配列位置に拘束されているため，一次生成化学種の拡散など速度論的条件は当然水溶液と固体塩の場合では違ってくる。また，水の構成比もこの両者の場合著しく異なり，Compton 散乱に主にあずかる電子の帰属，すなわち水分子か鉄塩か，の割合も違う。G 値が異なりうる原因があることは予想できるが，その具体的な解釈をうるためにはなお多

くの検討が必要である。

3.6 他の固体物質の照射実験結果との比較

放射線損傷に関する諸研究，あるいは放射線照射による固体物質の触媒能の変化に関する諸研究などにみられるように，多くの無機質固体において放射線照射による格子欠陥生成があり，物性あるいは化学反応性に影響することが知られている。当然，多くの物質について照射によって酸化性あるいは還元性の変化が起りうることが予想できる。このなかに固体化学線量計として使えるものがあるかも知れないし，またもしあるとして，上に述べて来た硫酸第一鉄にくらべて有利かどうかが問題になる。そこで，比較的身近な入手しやすい約 20 種類の固体試薬について，Co-60 γ 線照射を行い，酸化性あるいは還元性の変化を比較してみた。

しかし，その検討の結果を総合すると，酸化または還元性の変化の大きさ，その測定に要する時間，照射効果の退行現象などの諸点で，硫酸第一鉄塩よりすぐれた材料は検討の範囲内では見当らなかった。

まず，退行現象について酸化亜鉛，無水ケイ酸，四三酸化鉄につき照射後の時間経過による酸化還元性の変化をしらべた一例が Fig. 7 に示してある。これらの物質は量の大小はあるが，いずれも I^- イオンにたいし酸化性であった。γ 線照射の結果，酸化亜鉛は酸化性を減じ，無水ケイ酸と四三酸化鉄は酸化性を増大した。しかし，照射後の時間経過とともに，この変化は次第に消失し，I^- イオンにたいする酸化量は照射以前の値に復帰する傾向を示した。この復帰の速度は図に示すように僅か一週間程度の放置時間でもかなり顕著な変化がみられるほどのものであった。

以上の事実をふまえて，これ以外の物質について，10^8r (線量率やく 5.2×10^5r/hr) まで照射してから 20～40 日程度放置し，I^-/I_3^- レドックス系にたいする酸化または還元量を，未照射試料と比較測定し，Table 1 の結果をえた。物質によって，照射前，酸化還元性がほとんどないも

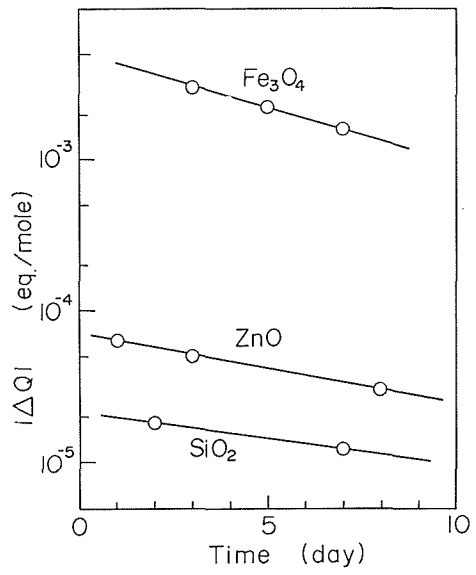

Fig. 7 Fading of γ-irradiation effect on Fe_3O_4, ZnO and SiO_2 (exposure 10^8r)

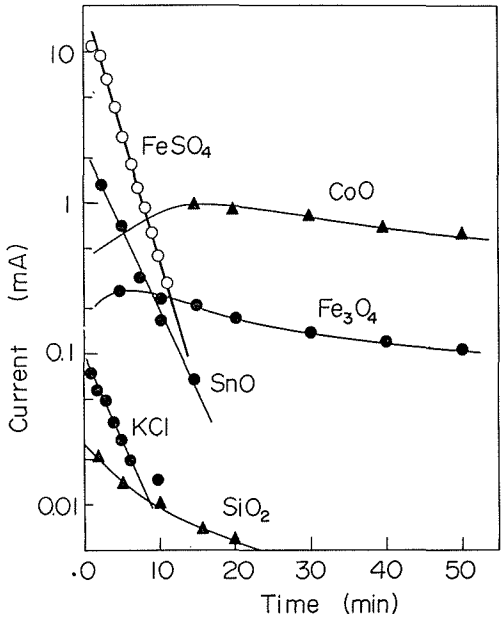

Fig. 8 Potentiostatic response of iodide-triiodide redox electrode to insertion of γ-irradiated inorganic substances into electrolytic cell

Table 1. Variation in amount of oxidative or reductive reaction of inorganic substances with iodide-triiodide redox system by γ-irradiation (exposure 10^8r)

Substance	Direction of reaction	Amount of reaction (Coulomb/g)		Time of cooling after irradiation (day)
		Before irradiation, Q_0	Increase by irradiation, ΔQ	
Ag_2O	Red	1.0	-0.25	10
Al_2O_3	Ox	0	1.8×10^{-3}	—
Cu_2O	Ox	7.8×10^{-3}	7.0×10^{-3}	43
CaO	Ox	160	-150	46
CoO	Ox	2.5	6.0	23
Cr_2O_3	Ox	0.25	0.12	19
Fe_2O_3	Ox	0.83	-0.08	17
Fe_3O_4	Ox	1.52	0.63	7
MgO	Ox	0.18	0.14	—
SnO	Red	0.047	0.83	45
SiO_2	Ox	3×10^{-3}	0.018	7
ZnO	Ox	0.084	-0.034	8
KCl	Ox	0	5.4×10^{-2}	30
NaCl	Ox	0	2.9×10^{-2}	32
$BaSO_4$	Ox	0	0	—
$CaSO_4\cdot2H_2O$	Ox	0	0.073	45
$FeSO_4\cdot7H_2O$	Ox	0.19	87	31
$Fe_2(SO_4)_3\cdot nH_2O$	Ox	468	1580	34
$SrSO_4$	Ox	0	0.19	—
$Co(NO_3)_2\cdot6H_2O$	Ox	0	1.07	34
$NiC_2O_4\cdot2H_2O$	Red	0.16	0.18	—

Red or Ox means that each substance is reductive or oxidative to the iodide-triiodide redox system.

の，酸化性であるもの，あるいは還元性であるものなどまちまちであるが，$BaSO_4$ を除き，照射により何がしかの酸化または還元性の変化を生じた。しかし，照射前にくらべて，はっきりと照射効果があらわれ，しかも，その変化量が大きい（低線量の測定範囲にかかわる）のは硫酸第一鉄塩であることが改めて確認された。

硫酸第一鉄の特徴として I^- イオンとの反応が早く，酸化量測定が短時間に完了できることを上げたが，同様の試料投入時のポテンシオスタットの応答特性を比較した結果を Fig. 8 に示した。これらのうち，KCl などのように $FeSO_4$ と同様，応答の早い例もあるが，これとは対照的に溶液との反応が遅く，酸化還元量の測定が短時間に終らないという場合もある。この図では，典型的な例を選んで示したものであるが，後者の挙動を示す場合がかなり多い。このような場合は，固体物質内の拡散過程が溶液内の I^- または I_3^- イオンとの反応速度に重要な役割をするものと解釈できるが，反応速度が速いほど短時間に大きな電解電流を測ることになり，それだけ S/N 比の高い測定が可能であることになり有利である。

4. 結　　言

以上，硫酸第一鉄を含めて，やく 20 種類の無機質固体試料を Co-60 γ 線によって照射し，そ

の酸化還元性の変化を定電位ヨードメトリ法を応用してしらべた。それらの諸物質のうち，硫酸第一鉄がもっとも照射効果が顕著であり，照射線量依存性もはっきりしており，一種の固体化学線量計として応用できる期待がもたれる。硫酸第一鉄の場合は，照射によって酸化されるが，この反応にたいし結晶水があずかる。したがって，この照射酸化は水溶液の場合と同様に，水の放射線分解生成物と第一鉄イオンの反応によると考えられる。照射効果は第一鉄イオンから第二鉄イオンへの変化という形で保存されるために，反応量が大きいばかりでなく退行現象もなく安定である。I^-/I_3^- レドックスとの反応による酸化量の決定にあたっても，試料自体が電解液に可溶性であるために，液相均一反応の形で進行するため，測定時間が比較的短くてすむ利点がある。今のところ，若干再現性がよくないというのが問題点である。照射試料の粒度，製造メーカあるいはロットによる相違，不純物の影響，放射線の種類ほか照射条件，他の第一鉄化合物の可能性などについて，さらに検討を進める必要があると考えている。

文　　献

1) 大橋弘士，広原邦彦，諸住　高：工業化学雑誌，**72** (昭44), p. 607.
2) 大橋弘士，応用物理，**40** (昭46), p. 1353.
3) Becker, K., Cheka, J. S. and Gammage, R. B.: PTB-Mitteilungen, **80** (1970), p. 334.
4) Becker, K.: Atomic Energy Review, **8** (1970), p. 173.
5) Proc. 4th. Intern. Symp. Exoelectron Emission and Dosimetry, Liblice, 1973.
6) 大橋弘士，広原邦彦，諸住　高：電気化学，**38** (昭45), p. 208.
7) Spinks, J. W. T. and Wood, R. J.: An Introduction to Radiation Chemistry, (1964), John Wiley & Sons, Inc.