海水及びその濃厚系での水の放射線分解のプライマリ収量の実験的評価

Experimental Evaluation of Primary Yields of Water Radiolysis in Seawater and its Concentrated Systems

*永石 隆二[1,2]，近藤 孝文[2]，神戸 正雄[2]，吉田 陽一[2]，井上 将男[1]
[1] 日本原子力研究開発機構，[2] 大阪大学

福島第 1 原発事故では冷却水に海水が使われ，その塩分に含まれるハロゲン化物が水の放射線分解に重大な影響を及ぼすため，純水及び無限希釈水を対象とした従来の均一反応計算では，海水等の塩水溶液中の生成物や溶存種の挙動解析が極めて困難である。従って，分解生成物の収量や放射線誘起反応に対する塩濃度依存性（塩効果）の解明・評価が急務である。そこで本研究では，低 LET 放射線を用いた定常・パルス照射実験をもとに，上記計算の入力データとして不可欠な水の分解のプライマリ収量の評価を，海水及びその濃厚系に対して試みた。

キーワード：海水，水の放射線分解，塩効果，プライマリ（1 次）収量，ガンマ線分解（ガンマラジオリシス），パルスラジオリシス

1. 緒言

水の分解生成物のプライマリ（1 次）収量は，分解直後に生成物が存在する不均一な領域（スパー）で，生成物同士の反応（スパー反応）が終了した際（純水の場合 100 ns 程度）に，その反応から逃れて後続の均一反応に関与する生成物の量と定義される。溶質濃度の低い水溶液では溶質がスパー反応に影響しないため，その水溶液でのプライマリ収量は純水と同等に扱うことができるが，海水では溶存するハロゲン化物イオン（X^-: Cl^-, Br^-）が OH ラジカルと高い反応性を有し，しかも塩化物イオン（Cl^-）が高濃度（0.5 mol/L 程度）であるため，Cl^-がスパー反応に影響を与えた結果，海水でのプライマリ収量は生成物の種類とともに純水とは異なることが推測される [1-2]。

そこで本研究では，分解生成物の水素分子が水中の反応でほとんど減少しないと考えられる，海水とその濃厚系[1]に注目して，定常照射及びパルス照射（パルスラジオリシス）の実験をもとに，プライマリ収量の評価を試みた。

2. 実験

試料には，純水，海水，塩化物や臭化物を溶解した水等の水溶液を用いた。定常照射実験[1]では，試料をガラスバイアル（高さ 5-25 cm）に封入して，照射施設（現 QST 高崎研）の Co-60 ガンマ線（平均エネルギー 1.25 MeV，線量 ＜20 kGy）で照射した。照射後に最終生成物として，バイアルのヘッドスペース中の水素分子（H_2），水溶液中の過酸化水素（H_2O_2），酸素分子（O_2）等を分析した。パルス照射実験[3]では，試料を石英セル（光路長 1 cm）に封入してバブリングによる雰囲気調整後，線形加速器（LINAC，阪大 ISIR）からの電子線パルス（エネルギー 28 MeV，パルス幅 8 ns，線量 ＜100 Gy/pulse）で照射しながら，それと同期した参照光（Xe フラッシュランプ）を電子線と同軸に入射して，水溶液中に生成した水和電子（e_{aq}^-）等の分解活性種や溶存種の過渡吸収を測定した。

3. 結果・考察

X^-による•OH 捕捉（$X^- + \bullet OH \rightarrow \bullet X + OH^-$）に続いて，光吸収で観測可能な二量体ラジカルイオン（X_2^-）が生成する。図 1 に海水中と同濃度のハロゲン化物を溶解した中性付近の水溶液中の過渡吸収を示す。塩化物のみを溶解した水溶液①では，スパー内で約半分の•OH が捕捉（反応時間$\tau = 1/k[Cl^-] > 0.5$ ns）されて二量体 Cl_2^-を生成する一方で，均一領域では捕捉されなかったが，これに臭化物を追加した水溶液②では，均一領域で残りの•OH が捕捉（$1/k[Br^-] > 90$ ns）されて二量体 Br_2^-を生成した [1,3]。また，添加した電子捕捉剤を CH_3NO_2 から N_2O に変える③と，•OH とほぼ等量の e_{aq}^-の存在が確認された。さらに，海水中より高濃度のハロゲン化物を溶解すると，スパー内での Cl_2^-生成①の促進に伴う均一領域での Br_2^-生成②の抑制とともに，酸化性（•OH, X_2^-）及び還元性（e_{aq}^-）のラジカル量の増加が観測された [3]。

以上のパルス照射実験によるラジカル生成物の分光データと，定常照射実験による分子生成物の観測収量データから，分解の物質収支に基づいてプライマリ収量を評価した。

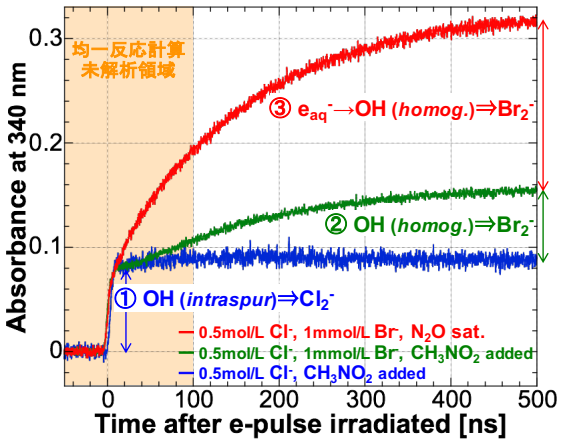

図 1 海水塩の水溶液中の二量体ラジカルの過渡吸収（光路長 1 cm，室温，中性，電子捕捉剤添加）

参考文献

[1] R. Nagaishi *et al.*, NPC 2014, #10242 (2014); 永石，先端放射線化学シンポジウム (SARAC 2015)，日本放射線化学会 (2015) 他.
[2] J. Pucheault *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **83 (3)**, 330 (1979); M. Kelm and E. Bohnert, FZKA 6977, Forschungszentrum Karlsruhe (2004).
[3] 永石，近藤ら，平成 27 年度物質・デバイス領域共同研究拠点 ボトムアップ型共同研究課題 成果報告書 (阪大), 451 (2016) 他.

* Ryuji Nagaishi[1,2], Takafumi Kondoh[2], Masao Gohdo[2], Yoichi Yoshida[2] and Masao Inoue [1]
[1] Japan Atomic Energy Agency (JAEA), [2] Osaka University