塩化物水溶液系の放射線分解生成物の物質収支の評価

Estimation of Material Balance of Radiolysis Products in Aqueous Chloride Solution Systems

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

海水等の塩化物イオンが溶存する水溶液系では塩化物濃度が高くなると，塩化物の放射線分解（直接作用）だけでなく，水の分解生成物のプライマリ収量の変動（間接作用）が起きる。このため，水と塩化物由来の生成物の収量は塩化物濃度に依存して変わるが，それらの物質収支は依存せずに保たれている。ただし，二次反応等で生成物の複雑さが増すため，時間経過等に伴い物質収支の評価は困難になる。そこで本研究では，低 LET 放射線を用いた実験の結果をもとに水溶液系の分解生成物の物質収支を評価するとともに，関連する文献値等の検証を試みた。

キーワード：塩化物イオン，放射線分解（直接作用），放射線分解生成物，プライマリ収量，物質収支

1. 緒言

水の放射線分解挙動を調べるための均一反応計算（解析）では，その入力データとして，スパー反応直後（純水では 100 ns 以内）の分解生成物量であるプライマリ収量が必要不可欠である．前回[1]，海水系での水の分解収量が純水と異なることを実験的に評価して，上記計算の水酸化ラジカル（•OH）の収量には，•OH から生成（転換）したハロゲン化物の二量体ラジカル（Cl_2^-, Br_2^-）を考慮して入力する必要があることを指摘した．ここで，溶質由来の生成物に変わっても水の分解生成物の物質収支[2]は変わらない。ただし，高溶質濃度や時間経過に伴って，二次反応等で生成物の複雑さが増して，さらに溶質自体の放射線分解も加わることで，物質収支の評価は困難になる。このため，物質収支を満足しない条件で収量を入力して反応計算してしまうと，誤った結果を導くことになる。

そこで本研究では，ガンマ線や電子線パルスを用いた実験の結果をもとに，塩化物水溶液系の生成物の物質収支の評価を行うとともに，この水溶液系の分解挙動に関連する文献値[3]等の検証を試みた。

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[1]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

溶質がハロゲン化物イオン（X^-）の場合，主に水の分解で生成した酸化性ラジカル•OH がそのイオン由来の生成物に変わる[1]。ここで，溶質濃度が変わると，•OH やそのイオン由来の生成物の組成比とともに，それら生成物全体の収量の総和が変わる（図 1）。図 1 では海水塩分由来の生成物は二量体ラジカル（X_2^-: Cl_2^-, Br_2^-）のみであるが，二量体の前駆体（•$ClOH^-$），並びに二量体同士の後続反応で生成する次亜塩素酸（HClO）も考慮して生成物全体の収量の総和を求めると，溶質が塩化物イオン（Cl^-）の場合，$G(OX) = G(\bullet OH) + G(\bullet ClOH^-) + G(Cl_2^-) + \frac{1}{2}G(HClO)$となる[3]。

また，溶質が高濃度になると，水だけでなく溶質の放射線分解も起こり，それぞれの生成物間で物質収支が成り立つ。溶質がX^-の直接分解過程はイオン化（$X^- \rightarrow \bullet X + e_{aq}^-$）のみで，その物質収支は $G_S(-X^-) = G_S(\bullet X) = G_S(e_{aq}^-)$と表すことができる。ここで，5.0 mol/L NaCl 水溶液に対する生成物収量の文献値[3]について物質収支を検証すると，この水溶液中の Cl^-の直接分解の収量として $G_S(-Cl^-) = 3.45$ を導出することができる。

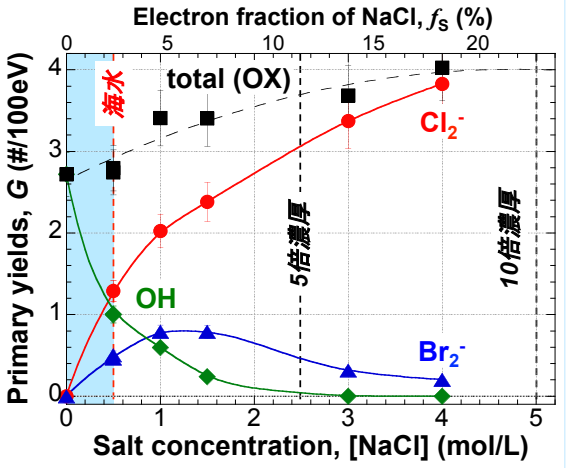

図 1 海水系の酸化性ラジカル収量の塩化物濃度依存性（放射線分解後 100 ns 時点の評価値[1]）

参考文献

[1] 永石ら，「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」，原子力学会 2016 年秋の大会 3C04 (2016).
[2] 永石，「4-2 e_{aq}^-,·OH, H の収量の各種依存性」，放射線化学のすすめ，日本放射線化学会編，学会出版センター，59-60 (2006) 他.
[3] J. Pucheault *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **83** **(3)**, 330 (1979); M. Kelm and E. Bohnert, FZKA 6977, Forschungszentrum Karlsruhe (2004) 他.

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