

海水由来のハロゲン化物イオンによる・OH ラジカル捕捉の塩濃度依存性の評価

Estimation of Dependence of OH Scavenging by Halide Ions in Seawater Systems on Salt Concentrations

*永石 隆二^{1,2}, 桑野 涼¹, 近藤 孝文², 神戸 正雄², 吉田 陽一²

¹日本原子力研究開発機構, ²大阪大学

海水由来の塩分が水の放射線分解に起因する水素発生及び腐食に重大な影響を及ぼすことは福島第1原発（1F）事故以降、実験化学的に明らかとなっているが、純水や希薄水溶液系でのデータを入力した反応計算で、これらの影響を矛盾なく予測するのは依然として困難である。これは、計算の入力値である分解生成物のプライマリ G 値と同様に、水溶液中で起きる全ての反応（速度）が水溶液の塩濃度に依存するためである。本研究では、海水中のキー反応であるハロゲン化物イオンによる水酸化（・OH）ラジカル捕捉を対象に、この塩濃度依存性を速度論的に評価して、ハロゲン化物の種類の影響や、イオン雰囲気での反応の律速（補正）因子等について議論した。

キーワード：水の放射線分解, 海水, ハロゲン化物イオン, 水酸化ラジカル（OH ラジカル）, 捕捉反応, 塩濃度

1. 緒言

水の放射線分解のための均一反応計算は、反応の開始剤・駆動力である分解生成物の収量データを入力値として、生成物同士、生成物と溶質等の反応速度式データベースから構成されている。海水でのプライマリ収量（G 値）は均一計算で扱われない、分解直後に生成物が存在する不均一領域（スパー）等でハロゲン化物イオン（X: Cl⁻, Br⁻）が水酸化（・OH）ラジカルと反応するために純水とは異なる値となり、一部はハロゲン化物由来の生成物になっていることを明らかにしてきた^[1-2]。一方、高い塩濃度（0.5 mol/L 程度）の海水に対して反応速度の補正が古典論では適用外なこともあって、上記データベースの補正が進んでおらず、海水やその濃厚系での計算は未だ困難である。

そこで本研究では、上記のように海水中のキー反応である X⁻イオンによる・OH ラジカル捕捉を対象に、この塩濃度依存性を速度論的に評価して、捕捉の反応メカニズム、塩濃度補正のプロセス^[3]等について検討した。

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。試料中の反応の塩濃度（イオン強度）依存性には、観測する反応に直接関与しない過塩素酸塩（NaClO₄, Ca(ClO₄)₂ 他）を用いた^[3]。また、Cl⁻イオンによる・OH ラジカル捕捉は水中の水素イオン（H⁺）の存在で進行するため、過塩素酸（HClO₄）を試料に添加した。

パルス照射実験^[1-3]では、試料を石英セル（光路長 1 cm）に封入してアルゴン（Ar）や一酸化二窒素（N₂O）のガスバブリングによって雰囲気調整した後、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⁻イオンの・OH ラジカル捕捉（X⁻+・OH→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（X₂⁻）が生成する。この生成は擬 1 次反応（X 過剰な条件）として測定できて^[1-2]、この速度を海水と同等な（過塩素酸）塩濃度の水溶液（希釈・濃厚系）中で調べたハロゲン化物濃度[X]依存性の結果を図 1 に示す。それぞれが明らかな直線関係となっていて、その傾きは 2 次反応の速度定数 k（M⁻¹s⁻¹）として表すことができる。どちらの X⁻イオンでも、その傾きはほぼイオン強度の増加に伴い小さくなっているが、Br⁻イオンでは大幅に変化する一方、Cl⁻イオンではほとんど変化していないことがわかる。この捕捉での反応物の一方が中性分子（・OH）であるにも関わらず塩濃度に依存するのは、主に塩濃度の変化に伴う粘性（図中の η（mPa·s））の変化が拡散律速の捕捉に影響していることを示している^[3]。塩濃度に対する傾きの変化の大きさが X⁻イオンの種類で異なるのは、捕捉が 3 段階の素過程の連続で起きていること（全体反応）に起因しているが、詳細については本報告で述べる。

参考文献

- [1] 永石隆二, 近藤孝文ら, 「海水及び濃厚系でのプライマリ収量の評価」, 2016 年秋の大会, 3C04 (2016); 2017 年春の年会, 2107 (2017).
- [2] R. Nagaishi, "Evolution of water radiolysis studies for measures against post-severe accidents", RADIOISOTOPES, **66**(11), 601-610 (2017).
- [3] R. Nagaishi *et al.*, "Consideration of radiolytic behavior in diluted and concentrated systems of seawater", NPC 2014, #10242 (2014) 他.

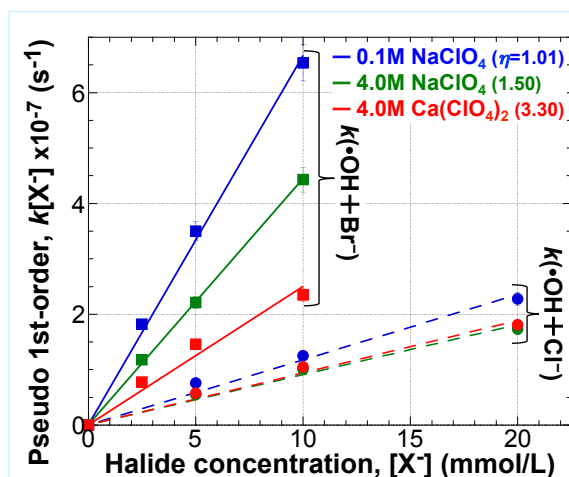


図 1 ハロゲン化物による・OH 捕捉の擬 1 次反応度速度（光路長 1 cm, 室温, 脱気, 0.1M HClO₄ 添加）

* Ryuji Nagaishi^{1,2}, Ryo Kuwano¹, Takafumi Kondoh², Masao Gohdo² and Yoichi Yoshida²

¹ Japan Atomic Energy Agency (JAEA), ² Osaka University