単純な水溶液による海水の放射線分解の再現性及び模擬性に関する研究

Studies on Reproducibility and Simulation of Radiolysis of Seawater with Simple Aqueous Solutions

*永石 隆二[1,2]，伊藤 辰也[1]，桑野 涼[1]，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

1F 事故で緊急の冷却水として海水を使ったことで、純水の場合とは異なる水素発生や腐食性物質の生成が起こるため，事故後，海水の放射線分解に関する知見が重要となった。これまでの実験的な研究では，海水の代わりに模擬海水やハロゲン化物を含む水溶液が用いられてきたが，海水の放射線分解が全体的に再現されているかどうかは定量的に明らかにされてこなかった。そこで，本研究では，パルスラジオリシスを用いてラジカル生成物の過渡吸収を観測し，最終生成物分析によって分子生成物の水素及び過酸化水素を測定した。ここで，これらの放射線分解の実験結果をもとに，模擬海水またはハロゲン化物を含んだ水溶液を（天然）海水と比較した。

キーワード：海水，放射線分解，再現性，過渡吸収測定，最終生成物分析

1. 緒言

1F 事故後の海水[1]の放射線化学に関する実験的研究では，定常照射後に（最終）生成物分析を行い水素（H_2）発生や過酸化水素（H_2O_2）生成の収量（G 値）を評価する研究[2]と，パルス照射後に水の分解ラジカルの過渡分光測定（パルスラジオリシス法）を行いハロゲン化物イオン（X^-: Cl^-, Br^-）等の反応を明らかにする研究[3]がおもに行われてきた。ここで，純水とは異なる H_2 発生や H_2O_2 生成，海水中の X^-による水酸化ラジカル（•OH）の段階的捕捉等が明らかとなったが，実験では（天然）海水の代わりに模擬海水や X^-のみを含む単純な水溶液が用いられてきたため，海水の放射線分解の一連の過程が定量的かつ科学的に再現されていたかどうかは不明確である。

そこで本研究では，定常照射及びパルス照射による放射線分解の実験結果をもとに，模擬海水または X^-のみを含んだ水溶液を（天然）海水と比較して，海水の放射線分解の再現性及び模擬性について議論した。

2. 実験

試料として，純水，天然及び模擬（マリンアート）の海水，海水中と同濃度の塩化物（0.5 mol/L）と臭化物（1.0 mmol/L）を純水に添加した水溶液を用いた。天然海水は茨城県（ひたちなか市）で採取したものを用いた[2]。

ガンマ線照射実験[2]では，試料をガラスバイアル（高さ< 25 cm）に封入し，ガンマ線照射装置（QST 高崎他）のガンマ線（Co-60 線源，平均 1.25 MeV，線量率 ＜10 kGy/h）を照射して，照射後に密封バイアル中の気相部から H_2 等を，試料から H_2O_2 等を生成物分析した。線量測定はフィルム・溶液線量計を用いて照射毎に行った。

パルス照射実験[3]では，試料を石英セル（光路長 1−10 mm）に封入してアルゴン（Ar）等で雰囲気調整後，線形加速器（LINAC，阪大 ISIR）からの電子線パルス（28 MeV，パルス幅 8 ns，線量 ＜100 Gy/pulse）で照射し，それと同期した参照光を電子線と同軸に入射して，試料中に生成した分解ラジカルや溶存種の過渡吸収を測定した。

3. 結果・考察

パルス照射の実験結果として，海水中の•OH 捕捉によるハロゲン化物二量体ラジカルイオン（$•X_2^-$）生成の過渡吸収（340 nm）を図 1 に示す。定常照射での H_2 発生等では海水を用いてきたが，パルス照射の実験では初である。天然海水は固形分等を除去するため，ペーパー（5C）・メンブレン（<0.2 μm）フィルターでろ過したものを用いた。

図から，酸性度（pH）で 6−8.5，イオン強度で 0.5−0.7 mol/L の範囲にある 3 種類の水溶液の結果は吸光度，時間変化の両面で良く一致していることが分かる。これらの過渡吸収は①高濃度の Cl^-による•OH 捕捉が不均一領域（<100 ns）で起き（64 %），引き続き②Br^-による•OH 捕捉が不均一〜均一領域で起きる（36%）ことで，2 段階の•OH 捕捉が起きていることを示している[3]。ここで，①の Cl^-による捕捉はアルカリ（NaOH）添加に依存しないことから，中和反応よりも早い熱外（epithermal）反応で起きていると示唆される。

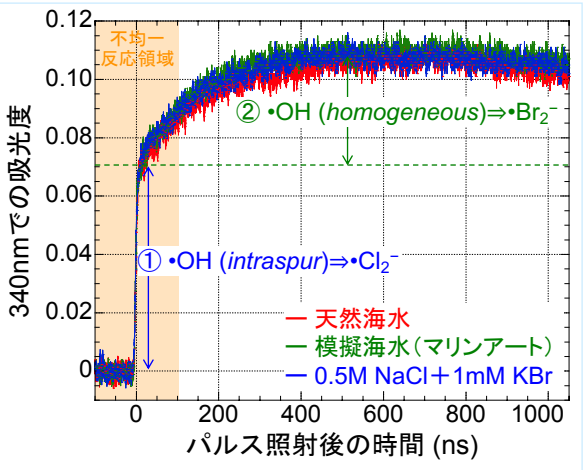

図 1 海水中のハロゲン化物の二量体ラジカルイオン生成
（光路長 10 mm, pH＝6−8.5，空気溶存，室温）

参考文献

[1] K. W. Bruland, M. C. Lohan. “6.02 - Control of trace metals in seawater” In Elderfield, H., The Oceans and Marine Geochemistry, Treatise on Geochemistry. Elsevier, 6: pp.23-47 (2003) 他.

[2] 永石隆二ら，「水の分解による水素発生の液深効果に対する塩濃度・温度依存性」，原子力学会 2014 年春の年会, G18 (2014) 他.

[3] 永石隆二，神戸正雄ら，「海水及びその濃厚系での水の放射線分解の初期収量の実験的評価」, 2016 年秋の大会, 3C04 (2016) 他.

*Ryuji Nagaishi[1,2], Tatsuya Ito[1], Ryo Kuwano[1], Masao Gohdo[2], Yoichi Yoshida[2]. [1]Japan Atomic Energy Agency, [2]Osaka University