JAEA-Research
2015-013
DOI:10.11484/jaea-research-2015-013

JAEA-Research

高レベル放射性廃液から発生する水素の測定及びその定量的評価

Measurement of Hydrogen Generating from Radiolysis of Highly Active Liquid Waste and Its Quantitative Evaluation

山本 昌彦　駿河谷 直樹　森 英人　田口 茂郎
佐藤 宗一

Masahiko YAMAMOTO, Naoki SURUGAYA, Eito MORI, Shigeo TAGUCHI and Soichi SATO

バックエンド研究開発部門
核燃料サイクル工学研究所
再処理技術開発センター
施設管理部

Technical Services Department
Tokai Reprocessing Technology Development Center
Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories
Sector of Decommission and Radioactive Waste Management

October 2015

Japan Atomic Energy Agency　日本原子力研究開発機構

本レポートは国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。
本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ（http://www.jaea.go.jp）
より発信されています。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 研究連携成果展開部 研究成果管理課
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方 2 番地4
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency.
Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to
Institutional Repository Section,
Intellectual Resources Management and R&D Collaboration Department,
Japan Atomic Energy Agency.
2-4 Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

© Japan Atomic Energy Agency, 2015

JAEA-Research 2015-013

高レベル放射性廃液から発生する水素の測定及びその定量的評価

日本原子力研究開発機構
バックエンド研究開発部門　核燃料サイクル工学研究所
再処理技術開発センター　施設管理部

山本　昌彦，駿河谷　直樹，森　英人※，田口　茂郎，佐藤　宗一

(2015 年 8 月 20 日受理)

東海再処理施設から採取した高レベル放射性廃液および高レベル放射性廃液を希釈した試料から発生する水素の濃度を、換気および掃気を考慮しない密閉系において測定した。水素濃度は、試料中に含まれるPdイオンの水素の消費に係る反応により、試験開始から徐々に増加した後、一定値を示して平衡状態へ到達した。23～28 °C の温度条件で実施した試験において、平衡時の水素濃度は、最も高い場合でも約 1200 ppm(0.1 %)であり、水素の燃焼下限界である 4 %よりも一桁以上低い濃度であった。さらに、実験で得られた水素濃度を定量的に評価するため、放射線分解による水素の発生とPdイオンによる水素の消費に係る反応を仮定したモデルを構築して、水素濃度の計算値を求めた。水素濃度の計算値と実験値を比較した結果、両者は、概ね良い一致を示し、構築したモデルから密閉系において、高レベル放射性廃液から発生する水素を定量的に評価できることが分かった。

核燃料サイクル工学研究所：〒319-1194　茨城県那珂郡東海村村松 4-33
※技術開発協力員

JAEA-Research 2015-013

Measurement of Hydrogen Generating from Radiolysis of Highly Active Liquid Waste and Its Quantitative Evaluation

Masahiko YAMAMOTO, Naoki SURUGAYA, Eito MORI※, Shigeo TAGUCHI and Soichi SATO

Technical Services Department,
Tokai Reprocessing Technology Development Center,
Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories,
Sector of Decommission and Radioactive Waste Management,
Japan Atomic Energy Agency
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received August 20, 2015)

The concentrations of hydrogen generating from an actual Highly Active Liquid Waste (HALW) of Tokai Reprocessing Plant and its diluted solution have been measured in a closed experimental system. The results show that hydrogen concentration gradually increases at first. Then, it approaches a steady-state due to the hydrogen consumption reaction by Pd ions. The highest hydrogen concentration in the experimental temperature (23-28 °C) is about 1200 ppm (0.1 %). It is found that the concentration of hydrogen generating from HALW is equilibrated one order of magnitude lower than the hydrogen combustion lower limit. Moreover, a model based on the hydrogen generation from HALW by the radiolysis and the hydrogen consumption by Pd ions is proposed and applied to evaluate the calculated hydrogen concentration in the gas phase. The calculated hydrogen concentrations from the model agreed well with the experimental values. It is demonstrated that the behavior of the hydrogen generating from HALW can be evaluated quantitatively by applying the model in this study.

Keywords: Highly Active Liquid Waste, Hydrogen, Radiolysis, Reprocessing Plant

---

※Collaborating Engineer

目次

1. はじめに ……1

2. 実験 ……2

2.1 試料 ……2

2.2 装置 ……2

2.3 試験操作 ……3

2.4 分析 ……3

3. 試験装置の不具合事象と原因調査および試験データの補正 ……5

3.1 ガスクロマトグラフのセンサ電圧の変動 ……5

3.2 流量計の故障 ……5

3.3 試験装置内の配管の詰まり ……5

3.4 不具合事象の原因 ……6

3.5 試験データの補正 ……6

4. 結果および考察 ……7

4.1 水素濃度の測定結果 ……7

4.2 高レベル放射性廃液中の各成分分析結果 ……8

4.3 気相部の水素濃度のモデル化 ……9

4.4 水素濃度の計算値と実験値の比較 ……11

5. 結論 ……13

謝辞 ……13

参考文献 ……14

CONTENTS

1. INTRODUCTION……1

2. EXPERIMENTAL……2
2.1 Samples……2
2.2 Apparatus……2
2.3 Operating procedure……3
2.4 Analysis……3

3. EQUIPMENTS FAILURE, ITS CAUSE INVESTION, DATA CORRECTION……5
3.1 Fluctuation of gas chromatograph circuit voltage……5
3.2 Failure of flowmeter……5
3.3 Clogging of pipe……5
3.4 Cause investigation……6
3.5 Data correction……6

4. RESULTS AND DISCUSSION……7
4.1 Measurement results of hydrogen concentration……7
4.2 Analytical results of highly active liquid waste……8
4.3 Model of hydrogen concentration in the gas phase……9
4.4 Comparison of experimental and calculated hydrogen concentration……11

5. CONCLUSION……13

ACKNOWLEDGEMENTS……13

REFERENCES……14

CONTENTS of Figure

Fig. 1 The schematic diagram of closed experimental system 16
Fig. 2 The dimensional drawing of vessel used in the experiments 17
Fig. 3 The electric circuit diagram of semiconductor gas sensor 18
Fig. 4 Flow rate of gas in the experimental system during RUN1 experiment ... 19
Fig. 5 Pressure in the experimental system during each experiment 19
Fig. 6 The effect of circuit voltage on the output voltage 20
Fig. 7 The hydrogen gas concentration in the experimental system 20
Fig. 8 Gas chromatograms of hydrogen during RUN1 experiment 21
Fig. 9 Gas chromatograms of hydrogen during RUN2 experiment 22
Fig. 10 Gas chromatograms of hydrogen during RUN3 experiment 23
Fig. 11 Gas chromatograms of hydrogen during RUN4 experiment 24
Fig. 12 The schematic model of hydrogen in the experimental system 26

CONTENTS of Table

Table 1 The test condition for each experiment 18
Table 2 Analytical results of metal and nitrous ion concentrations 25
Table 3 Radioactivity concentrations of γ-ray nuclides in highly active liquid waste .. 25
Table 4 Analytical results of uranium, plutonium and acid concentrations 26
Table 5 Parameters used to calculate hydrogen concentration 27
Table 6 Comparison of measured and calculated hydrogen concentration 27

CONTENTS of Photo

Photo. 1 The picture of highly active liquid waste after filtration 15
Photo. 2 The picture of closed experimental system 15

This is a blank page.

1. はじめに

日本原子力研究開発機構の東海再処理施設で採用されている PUREX 法再処理では、分離工程等から高レベル放射性廃液(以下、HALW: Highly Active Liquid Waste)が発生する。HALW は、核分裂生成物(以下、FP: Fission Products)、超アクチノイド元素、配管からの腐食生成物等を含んだ硝酸水溶液である。HALW に含まれる水は、FP 等から発生する放射線により分解されると、火災や爆発の原因になる水素が発生する。このため、HALW の貯槽では、発生した水素が燃焼下限界である 4 %に到達するのを防止するため、貯槽空間を掃気する等の安全対策が採られている [1)]。

HALW 貯槽から発生する水素については、Becker らによる報告がある。彼らは、WAK 再処理プラント(カールスルーエ、ドイツ)における HALW 貯槽のオフガス系の水素濃度をガスクロマトグラフで測定し、HALW から水素がほとんど放出されていないことを指摘している [2)]。また、中吉らは、HALW を模擬した試料溶液のγ線照射試験結果から、HALW から発生する水素の量が、硝酸水溶液の放射線分解で発生する水素の量よりも 20 %程度低いことを予測している [3)]。これらの研究では、HALW から発生する水素の量は、放射線分解から予想される量よりも少ないことを指摘していたが、その原因は不明であった。

近年では、この原因について、HALW 中に含まれる Pd イオンに着目した研究が行われている。Kodama らは、HALW を模擬した数種類の試料と水素を密閉容器内で振とうすると、Pd イオンを含む試料では水素濃度が減少することを報告している [4)]。また、同じ試料へγ線を照射すると、放射線分解により発生する水素の濃度が時間の経過に伴い一定値を示し、平衡状態へと到達することが観測された [5)]。この現象について、彼らは、下記に示す水素の消費に係る反応に、Pd イオンが作用して水素の放出が抑制されることを報告している [6)]。

$$3H_2 + 2HNO_3 \rightarrow 4H_2O + 2NO$$
$$2H_2 + 2HNO_3 \rightarrow 3H_2O + NO + NO_2$$

そこで、本研究では模擬 HALW で観測された Pd イオンによる水素の消費に係る反応が実際の HALW で起こっていることを確認するため、東海再処理施設から採取した HALW および HALW を希釈した試料から発生する気相部の水素濃度を、密閉系において測定した。また、この現象をプラント設計やアクシデントマネジメント等へ反映するため、放射線分解による水素の発生と Pd イオンによる水素の消費に係る反応を仮定したモデルを構築して、HALW から発生する水素濃度の定量的評価を試みた。本報告書では、これらの結果について述べる。

2. 実験

2.1 試料

HALW は、平成 25 年 7 月に東海再処理施設の高放射性廃液貯槽(272V35)から 40 mL 採取した。試料採取から試験開始までの期間において、HALW は SUS304 製の保管容器内で保管した。なお、保管期間中に HALW の濃縮が生じたため、試験開始前に重量法により 2 M 酸を添加して補正した。その後、HALW は、ろ紙(アドバンテック製定量ろ紙 5C、保留粒子径 1 μm)およびメンブレンフィルター(メルクミリポア製オムニポア、孔径 0.2 μm)を用いて、スラッジ等をろ過したのち、試験に使用した。ろ過後の HALW を Photo. 1 に示す。また、HALW の希釈試料は、HALW を 2 M 酸で 10 倍に希釈して調整した。

2.2 装置

水素濃度の測定は、Fig. 1 および Photo. 2 に示す装置を組み立てて行った。本装置は、試料容器、デミスタ、ポンプ、ガスクロマトグラフ(GC)から構成した。試料容器およびデミスタは、SUS304 を用いて、Fig. 2 に示すように制作した。なお、水素発生による圧力の異常増加および爆発を防止するため、試料容器にはリリーフ圧が 10 kPa のリリーフ弁(山本産業製 R-10)を設置するとともに、気体の逆流防止のため、逆止弁(Swagelok 製 SS-2C-EP-1/3)を設置した。ポンプは、榎本ポンプ製 DM-360ST を使用し、容器下部から試料を流量約 270 mL/min でバブリングすることで、発生した水素が気相部に循環されるようにした。GC は、エフアイエス製 SGHA-P2 を使用し、水分除去用のフィルター(GL サイエンス製スーパークリーンガスフィルターM)、電動式バルブ(Valco 製 EH4C6WE)および 1 mL のサンプルループ(Valco 製 SL1KCW)を取り付けた。GC の分離カラムは活性炭、キャリアガスは空気を使用した。GC の制御用 PC は、Dell 製 Lattitude D630 を使用した。GC は、試験前後に水素標準ガス(GL サイエンス製、水素濃度:97.4 ppm、1010 ppm、3800 ppm、バランスガス:空気)を用いて校正した。また、CG の検量線は、水素ガス(GL サイエンス製、純度 99.99 %)をテドラーバッグ(GL サイエンス製 CEK-1)で 0～4000 ppm に希釈して作製した。試料容器、デミスタ、ポンプ、GC 間の接続は、SUS316 チューブおよびチューブコネクタ、三方バルブを使用した。試験装置内の温度、圧力、流量の測定は、温度計(TGK 製測温抵抗体 S1-Pt-1.6)、圧力計(Keyence 製 AP-C30)、流量計(Keyence 製 FD-A1)を使用した。各データは、計測ユニット(Keyence 製 NR-HA08、NR-TH08、NR-500、MS2-H100)および PC(Lenovo 製 T420i)を用いて取得した。試験温度の調整は、試料容器の下部に設置した冷却加熱兼用クールプレート(アズワン製 SCP-85)で行った。

試験装置は、東海再処理施設 分析所 小型試験設備のセル内に設置後、標準水素ガスを用いて、装置の体積と漏れ率を測定した。体積は、装置内へ水素ガス(99.99 %)を 3.8 mL 導入したのち、GC で測定した濃度と導入時の濃度の希釈率から求めた。その結果、体積は 145 mL であった。また、漏れ率は、水素ガス(99.99 %)を装置内へ導入して、濃度を定期的

に測定して求めた。その結果、測定開始から 150 時間経過後の水素濃度は、導入時の濃度から 13.5 %の減少を示したが、GC の測定精度と比較して有意量の漏れ率は確認されなかった。このため、以降の試験において測定した水素濃度について、漏れ率の補正はしなかった。

2.3 試験操作

試料容器は、試料を 30 mL 加えたのち、容器とフタの間に金パッキンを設置して密封した。気相部の水素濃度は、ポンプを起動させて装置内の気相を均一にしたのち、一定の時間間隔で GC の電動式バルブを切り替えて、サンプルループ内に充填した気相を検出部へ送気して測定した。なお、1 回の測定毎にサンプルループ内の気相が GC のキャリアガスである空気に置換されるため、装置内の気相は、1 mL ずつ希釈される。このため、測定した水素濃度は、この希釈分を補正した。試験は、Table 1 に示すように、HALW を用いて温度を 28 ℃に設定した RUN1、RUN2 および HALW を用いて試験温度を 23 ℃に設定した RUN3、HALW の希釈試料を用いて温度を 23 ℃に設定した RUN4 を実施した。

2.4 分析

HALW および HALW の希釈試料中の Pd イオン等の金属元素濃度、NO_2^-濃度、γ線核種の放射能濃度、U 濃度、Pu 濃度、酸濃度は、下記の手順で測定した。

(1) 金属元素イオン濃度の分析

HALW 中の Pd、La、Nd、Gd イオン濃度は、試料を 1 M 硝酸で 10000 倍に希釈して ICP-AES(SII 製 SPS-7700)で測定した。HALW を希釈した試料中の Pd、La、Nd、Gd イオン濃度は、試料を 1 M 硝酸で 1000 倍に希釈して測定した。

(2) NO_2^-濃度の分析

HALW および HALW を希釈した試料中の NO_2^-濃度は、JIS K0102 のナフチルエチレンジアミン吸光光度法 [7] を基にした標準添加法で求めた。測定溶液は、水素濃度の測定終了後、試験装置から試料を 0.1 mL 採取し、純水で 50 mL に定容して調整した。ブランク試料は、リン酸(4.38 M)を 0.5 mL、測定溶液を 0.5 mL 加えて、純水で 25 mL に定容して調整した。標準添加試料は、発色試薬※1 を 0.5 mL、測定溶液を 0.5 mL ずつ加えたのち、NO_2^-標準溶液(5 mg/L)をそれぞれ 0、0.5、1 mL 加えて純水で 25 mL に定容した。その後 20 分静置したのち、試料中の NO_2^-濃度は、吸光光度計(HACH 製 DR/890)で 520 nm の波長における吸光度を測定して求めた。

※1 発色試薬

発色試薬は、4-アミノベンゼンスルホンアミド 4 g をリン酸 10 mL と純水 50 mL との混合溶液に溶解後、N-1-ナフチルエチレンジアミン二塩酸塩 0.2 g を添加し、純水で 100 mL に定容して調整した。

(3) γ線核種の放射能濃度の分析

HALW 中のγ線核種の放射能濃度は、試料を 1 M 硝酸で 100000 倍に希釈したのち、測定セルに 1 mL 採取してγ線スペクトルアナライザーで 20000 秒間測定して求めた。γ線スペクトルアナライザーは、CAMBERRA 製 GC2020 ゲルマニウム検出器、DSA-1000 マルチチャンネルアナライザー及び 7500SL ゲルマニウム半導体検出器用冷却装置を使用した。データの解析は、PC に Hewlett Packard 製 COMPAQ PRO 6300F、解析プログラムに CANBERRA 製 Gamma Explorer を使用した。

(4) U 濃度の分析

U 濃度分析用試料は、HALW を 0.2 mL 採取後、アスコルビン酸水溶液(1 %)を 1 mL 加えて、硝酸アルミニウム(1 M)と硝酸溶液(51%)の混合溶液で 10 mL に定容して調整した。その後、この試料は、酢酸エチル 10 mL と接触させて、U を抽出した。U 濃度は、抽出液 1 mL を DBM 溶液※2 で 20 mL に定容して発色させたのち、吸光光度計(島津製作所製 UV-2450)で 410 nm における吸光度を測定して求めた。

※2 DBM 溶液

DBM 溶液は、ジベンゾイルメタン(DBM) 1 g をピリジン 500 mL に溶解したのち、硝酸マグネシウム六水和物水溶液(0.74 M)を 100 mL、エチレンジアミン四酢酸水溶液(0.43 M)を 100 mL 加えて、純水で 1000 mL に定容して調整した。

(5) Pu 濃度の分析

Pu 濃度分析用の試料は、HALW を 1 mL 採取して加熱乾固後、乾固試料を溶解するため、3 M 硝酸を 21 mL 添加して調整した。なお、フッ酸溶解を実施した試料は、試料の採取後に混酸(フッ酸を 0.025 M、硝酸を 8 M に調整した混合溶液)を添加して加熱乾固を行い、3 M 硝酸で溶解して調整した。Pu 濃度は、この試料に 3 M 硝酸で調整した 0.5 M 硝酸アンモニウムセリウム溶液を 3 mL 加えて、吸光光度計(日本分光製 V-550)で 838 nm の波長における吸光度を測定して求めた。

(6) 酸濃度の分析

酸濃度分析用の試料は、HALW を 0.2 mL 採取したのち、適量の水を加えて試料量を調整した。その後、試料中の酸濃度は、水酸化ナトリウム標準溶液(0.2 M)を用いた自動滴定装置(平沼産業製 TS-980)で滴定して求めた。

3. 試験装置の不具合事象と原因調査および試験データの補正

セル内に試験装置を設置して実施したRUN1からRUN4までの各試験中にGCセンサ電圧の変動、流量計の故障、配管の詰まり等の不具合が発生し、水素濃度が測定できなくなった。本項は、発生した不具合事象の概要、予想される原因および事象に伴い実施した試験データの補正について述べる。

3.1 ガスクロマトグラフのセンサ電圧の変動

本試験で使用した GC は、検出器に半導体式ガスセンサを用いている。半導体式ガスセンサの電子回路図を Fig. 3 に示す。センサ電圧 V_C には、2.2 V の電圧が常時印加されており、水素濃度は、気体がセンサ室を通過する際におけるセンサ抵抗値 R_S の変化を、直列に接続した負荷抵抗 R_L 間の出力電圧(信号強度)V_{out} から求める。本試験では、RUN1 の試験開始から 28 時間経過後に、センサ電圧が 2.08 V まで低下する事象が確認された。また、RUN2 の試験中には、センサ電圧は、1.5 V まで低下し、その後、RUN4 の試験終了まで 1.5～2.2 V の範囲で変動した。電圧変動時に水素標準ガス(1010 ppm)を用いて濃度を測定した結果、水素濃度は表示値よりも低い値であった。このため、測定した水素濃度は、3.5 節に示す補正を行った。なお、本試験で使用した検出器では、キャリアガスに空気を導入している場合、センサ電圧 V_C が 2.2 Vから大きく変化することはない。このため、センサ室にキャリアガス以外の不純物が混入し、電圧変動が生じた可能性がある。

3.2 流量計の故障

RUN1 の試験開始から 25 時間経過後に、流量計の値が約 270 mL/min から約 200 mL/min まで低下し、その後、流量の計測ができなくなった(Fig. 4)。本試験で使用した流量計は、気体通過時における検出器周辺の温度分布から流量を求める熱検知式流量計である。このタイプの流量計は、比較的広範囲の気体流量を 1 %程度の精度で求めることができるが、水分等が検出器に付着した場合には、測定ができなくなる欠点がある。このため、流量計の故障は、水分等が付着して発生したと考えられる。故障に伴い、流量の計測はできなくなったが、HALW を模擬した試料の試験結果から、流量は平衡時の水素濃度に影響を及ぼさないことが報告されている[4]。そこで、以降の試験は、流量計が故障したまま実施した。

3.3 試験装置内の配管の詰まり

RUN1～RUN4 の試験では、Fig. 5 に示すように、時間の経過とともに圧力の低下が観測された。特に、RUN4 の試験中に測定した圧力は、RUN1～RUN3 と比較しても低下の傾向が大きく、試験開始から 70 時間経過後に、−25 kPa 程度まで低下した。さらに、RUN4 の試験中に測定した水素濃度は、予想値よりも大幅に低い値であった。RUN4 の試験終了後に、水素標準ガスを用いて装置中の水素濃度を確認した結果、その値はゼロを示し、本装置が水

素濃度を測定できない状態にあることがわかった。このため、RUN4 で全ての試験を終了した。なお、シリンジを用いて装置の配管内に空気を通気して、配管内の様子を検査した結果、ポンプと流量計下部に取り付けた三方バルブの間の配管に詰まりが確認された。このため、測定した圧力の低下は、配管の詰まりにより発生したと考えられる。また、配管詰まりの影響により、水素濃度が測定できなくなったと考えられる。

3.4 不具合事象の原因

GC センサ電圧の低下、流量計の故障、および試験装置内の配管の詰まりは、全て異物が装置内へ侵入したため発生した可能性がある。異物としては、HALW のミストがある。本試験装置では、試料容器の気相部出口にジャバラ板を入れたデミスタを取り付けていた。試験装置は、セル内に設置する前に硝酸を用いて、バブリングにより発生するミストの装置内への飛散がないことを確認していたが、その確認時間は数時間程度であった。しかし、実際の試験は、Table 1 に示すように、最大で 259 時間の試験を行っている。この長時間にわたる試料のバブリングによって、HALW のミストが、デミスタを超えて装置内に飛散したと考えられる。これにより、GC の検出部では、HALW のミストがセンサ室へ混入してセンサ電圧の低下を起こし、試験装置内では、ミストが付着して流量計の故障を起こした。また、RUN1～RUN4 までの試験中の約1ヶ月の間、ほぼ連続してバブリングを行ったため、飛散したミストが配管内に溜まり、蒸発して詰まりが発生したと考えられる。

3.5 試験データの補正

半導体検出器のセンサ電圧変動時に、測定した水素の信号強度は、標準水素ガスを用いて補正を行った。Fig. 6 に、センサ電圧が 1.5～2.2 V に変動した際に、標準水素ガスを用いて測定した水素の信号強度を示す。信号強度は、センサ電圧が 1.5 V～2.2 V の電圧範囲において、電圧の増加に伴い大きくなり、その相関は、相関係数 0.99 以上の直線性を示した。このため、RUN1～RUN4 の試験でセンサ電圧が 2.2 V から変動したデータは、全て Fig. 6 に示す近似直線を用いて、検量線データを補正して水素濃度を求めた。また、RUN4 の試験では、配管が詰まることで水素が装置内で均一に撹拌されず、サンプルループまで到達しなかったため、水素濃度が測定できなかったと考えられる。このため、RUN4 の試験結果は、影響が予想されるデータを棄却して、解析を行った。

4. 結果および考察

4.1 水素濃度の測定結果

RUN1～RUN4 について測定した水素濃度の経時変化を Fig. 7 に示す。HALW から発生した水素は、試験開始から徐々に増加し、RUN1 および RUN2 では 20 時間を経過してからそれぞれ約 550 ppm、370 ppm で一定値を示し、RUN3 および RUN4 では 90 時間を経過してから約 1200 ppm で一定値を示した。23～28 ℃の温度範囲で測定した気相部の水素濃度は、最も高い場合でも 1200 ppm(0.1 %)であり、実際の HALW でも水素は燃焼下限界である 4 %よりも 1 桁程度低い濃度で平衡に到達していることが分かった。以下、各試験条件が水素濃度へ及ぼす影響について考察した。

(1) Pd イオンの影響

Pd イオンは、式(1)、(2)で示す反応に作用して放射線分解で発生した水素を消費し、HALW からの水素発生を抑制することが報告されている[5]。

$$3H_2 + 2HNO_3 \rightarrow 4H_2O + 2NO \quad (1)$$

$$2H_2 + 2HNO_3 \rightarrow 3H_2O + NO + NO_2 \quad (2)$$

HALW を模擬した試料を用いて密閉容器内で水素と振とうさせた試験では、Pd イオンを含む試料でのみ水素が消費されて平衡状態へ到達し、Pd イオンを含まない試料では水素の消費は観測されない[4]。このため、HALW 中に Pd イオンが存在しない場合、水素濃度は増加し続けることが予想されるが、本試験で使用した試料中には、有意量の Pd イオンを含んでおり、この影響により水素濃度が平衡に到達したと考えられる。

(2) 溶液温度の影響

HALW を 23 ℃に設定した RUN3、RUN4 における平衡時の水素濃度は、約 1200 ppm であり、温度を 28℃に設定した RUN1、RUN2 の水素濃度よりも高い値であった。水素濃度の温度依存性は、Kinuhata らによって報告されている[6]。彼らは、式(1)、(2)に示す Pd イオンによる水素の消費に係る反応速度定数 λ がアレニウス式で表され、温度の低下に伴い速度が低下して、平衡時の水素濃度が高くなることを報告している。このことから、本試験で測定した RUN3、RUN4 の水素濃度の増加は、温度の影響によるものと考えられる。

(3) HALW の希釈の影響

HALW を希釈した RUN4 の水素濃度は、RUN3 と同じ挙動を示し、約 1200 ppm まで増加して一定値となった。この結果より、希釈した試料から発生する水素は、平衡状態へ到達することが分かった。Table 2 に示すように、HALW を希釈した試料中の Pd イオンおよび NO_2^-

濃度は、HALWの場合よりも約10倍程度も低下しているにも関わらず、平衡時の水素濃度は、RUN3とほぼ同じであった。Kodamaらは、HALWを模擬した試料を用いた試験から、希釈により試料中のPdイオン濃度が減少した場合は、水素の消費に係る反応速度と水素発生に係る放射線量が同時に低下するため、平衡時の水素濃度は変らないと予想している[4]。このため、RUN4の平衡時の水素濃度は、RUN3と変らなかったと考えられる。

(4) 水素以外のガスの影響

RUN1とRUN2では、同じ条件で試験を実施したにも関わらず平衡時の水素濃度は、550 ppmおよび370 ppmと異なる。この原因として、HALWから発生する水素以外のガスの影響が考えられた。Fig. 8 ～ Fig. 11にRUN1～RUN4の試験で測定したクロマトグラムを示す。各クロマトグラムを比較すると、RUN1では保持時間が14秒の領域に水素のピークが観測され、保持時間が70秒の領域にもブロードなピークが観測された。保持時間が70秒の領域で観測されたピークは、試験開始直後からほぼ同じ強度を示していた。その後、このピークは、水素のピークと重なり、28時間経過後には水素のピークと区別できなくなった。このため、RUN1の平衡時の水素濃度は、このピークが加味されている可能性がある。一方、RUN2～RUN4では保持時間が70秒の領域において、ピークは観測されなかった。HALWから発生する気体は、水素以外にO_2、NOおよびNO_2等のNO_xガスがある。RUN1では試験開始前にHALW中に溶解していたO_2およびNO_xガスがバブリングにより放出されたと考えられ、観測された70秒付近のピークはこれらのガスである可能性がある。今後、標準ガス等を用いてO_2、NO_xガスのピーク位置を確認し、水素のピーク強度に与える影響について検討する必要がある。

4.2 高レベル放射性廃液中の各成分分析結果

Table 2にHALWおよびHALWを希釈した試料中のPd、La、Nd、GdイオンおよびNO_2^-濃度の測定結果を示す。試験開始前とRUN3の試験終了後の測定結果を比較すると、Pd、La、Nd、Gdイオン濃度およびNO_2^-濃度は増加しており、バブリングにより試料の濃縮が生じていることが分かった。RUN1とその他の各試験終了後のNO_2^-濃度の増加量を比較すると、試料の濃縮はRUN2で1.3倍、RUN3で1.7倍程度であった。また、HALWおよびHALWの希釈試料を用いた全ての試験でNO_2^-濃度とPdイオン濃度の比は約1:2であり、HALWを模擬した試料中で報告されている濃度比と良い一致を示した[6]。

HALW中のγ線核種の放射能濃度の分析結果をTable 3に示す。γ線核種のうち測定下限以上の濃度を示した核種の放射能濃度について、メンブレンフィルターによるろ過前後で比較すると、^{95}Zrのみろ過後に濃度の増加が確認された。また、それ以外の核種は、ろ過後に濃度の減少が確認された。特に、γ線分析により正確な測定が可能な^{134}Cs、^{137}Csの濃度は、ろ過前の約6割程度にまで減少していた。HALW中には、通常、多くのスラッジが含まれている。メンブレンフィルターにより、試料中のスラッジが取り除かれたため、スラッジとともに存在し

ていた一部の核種の濃度がろ過後に減少したと考えられる。一方、スラッジの主成分であるZrで確認された^{95}Zrの濃度の増加については、今後、詳細な検討が必要である。

U、Pu、酸濃度の分析結果をTable 4に示す。U、Puのろ過前後の濃度を比較すると、U濃度は増減が観測されなかったが、Pu 濃度はろ過後に半分程度に減少していた。フッ酸溶解を実施して測定した試料のろ過後のPu濃度は、フッ酸溶解を実施していない試料よりも大きな値を示した。この結果から、PuはHALW中でスラッジとともに存在しており、ろ過によりスラッジが取り除かれたためPu濃度の減少が確認されたと考えられる。本研究では、試験条件を簡略化するため、スラッジを除去して試験を実施したが、水の放射線分解で発生する水素の生成過程では、Puからのα線による影響を無視することができない。このため、U、Pu濃度の影響についても今後検討する必要がある。

4.3 気相部の水素濃度のモデル化

Kodamaらは、HALWにおいて放射線により発生した水素が、試料中のPdイオンによって式(1)、(2)に示すように消費されることを報告している[4]。そこで、本研究では、HALWから放出される気相部の水素濃度を定量的に評価するため、水素濃度のモデル化を行った。Fig. 12にモデルの概要図を示す。本モデルは、水の放射線分解による水素の発生とPdの作用による水素の消費に係る反応を仮定して構築した。水の放射線分解では、発生した水和電子、水素原子、ラジカル等が10^{-10}～10^{-8}秒のタイムスケールで様々に反応し、最終生成物として水素が発生する[8]。また、硝酸イオンの放射線分解による主生成物はNO_2^-とO_2であり、水素の生成に関与しないことが報告されている[3]。このため、HALWで水の放射線分解により水素が直接発生すると仮定すると、その生成速度は、水素発生G値および放射線の線量率から式(3)で求められる。

$$Q = \frac{G \cdot D \cdot \rho}{N_A} \qquad (3)$$

Q　水素の生成速度(mol L^{-1} s^{-1})

G　水素発生G値(molecules/J)

$G = G' \cdot A$

G'　G値(molecules/100 eV)*

*100 eVのエネルギーが吸収された際に生成された水素分子数

A　単位換算定数(1 eV/1.60×10^{-19} J)

D　線量率(Gy s^{-1} = J g^{-1} s^{-1})

ρ　溶液密度(g L^{-1})

N_A　アボガドロ数(6.022×10^{23} molecules/mol)

溶媒が HNO_3 である HALW の場合、式(1)、(2)において$[H_2] \ll [HNO_3]$となる。このため、Pd による水素の消費に係る反応速度定数をλとすると、経過時間 t における水素濃度は、擬一次反応速度式で表すことができる [4]。さらに、水相中の水素は液撹拌下においては速やかに気相へと移行することが報告されているため [9]、気相部の水素濃度は以下の式(4)で表される。

$$\frac{dC_G}{dt} = Q - \lambda C_L \qquad (4)$$

C_G　気相部の水素濃度(mol L^{-1})
C_L　水相部の水素濃度(mol L^{-1})
λ　水素の消費に係る反応における速度定数(s^{-1})
t　時間(s)

気相部と水相部の間には気液平衡が成立するため、$C_L = hC_G$ の関係式(h は無次元ヘンリー定数)[4] を式(4)へ代入し、初期条件($t = 0$、$C_G = 0$)から $t = 0 \sim t$、$C_G = 0 \sim C_G$の範囲で積分すると、下記に示すように式(5)が得られる。

$$\frac{dC_G}{Q - \lambda h C_G} = dt$$

$$\int_0^{C_G} \frac{dC_G}{Q - \lambda h C_G} = \int_0^t dt$$

$$C_G = \frac{Q}{\lambda h} \cdot \left(1 - e^{-\lambda h t}\right) \qquad (5)$$

ここで、十分に時間が経過した条件においては、式(5)中の$e^{-\lambda ht} \fallingdotseq 0$ となるため、平衡時の水素濃度を表す式として式(6)が得られる。

$$C_G = \frac{Q}{\lambda h} = \frac{G \cdot D \cdot \rho}{N_A \cdot \lambda \cdot h} \qquad (6)$$

水素の消費に係る反応速度定数λは、Pd イオン、NO_2^-、および試料溶液の温度 T に影響されることが報告されており、Pd イオンとNO_2^-の濃度が 22.5 mM の条件では、λは式(7)で表される [6]。

$$\lambda = 1.3\times10^{9}\cdot\exp\left(\frac{-7700}{T}\right) \qquad (7)$$

さらに、λは、Pd 濃度と正比例の関係を示す [4]。また、λは、NO_2^-濃度の増加に伴い増加し、NO_2^-濃度が Pd 濃度と等しい時に最大値をとり、その後は濃度の増加に伴い減少する[6]。このため、各試験条件におけるλは、式(7)より得られた温度 T における値を基に、Pd、NO_2^-濃度の影響を補正した。なお、モデルの略化のため、水相部および気相部の体積は同一と仮定した。

4.4 水素濃度の計算値と実験値の比較

前項で提示したモデルを用いて、試験装置内で発生した気相部の水素濃度の計算値を求めた。計算に用いた各パラメーターを Table 5 に示す。崩壊熱密度は、線量率 D と溶液密度 ρ の積で表される。ORIGEN 79 を用いて計算した HALW の崩壊熱密度は、γ線核種である ^{95}Zr、^{134}Cs、^{137}Cs、^{241}Am の放射能濃度分析結果、HALW 中のスラッジろ過後の核種の溶存率として ^{137}Cs のろ過前後の濃度比、バブリングによる試料の濃縮率を乗じて補正した。G 値および無次元ヘンリー定数 h は、Kodama らの報告より引用した [5]。また、Pd イオンによる水素の消費に係る反応速度定数λは、式(7)を基に求め、HALW および HALW を希釈した試料中の Pd イオン、NO_2^-濃度で補正した。Table 5 に示す各パラメーターを用いて、式(5)から求めた水素濃度の計算値を Fig. 7 中の曲線に示す。

RUN1～RUN4 の全ての試験において計算で求めた水素濃度は、実験で得られた水素濃度と類似の挙動を示し、その相関係数は 0.9 以上で一致した。Table 6 に示すように平衡時の水素濃度の計算値と実験値の差は、RUN1 と RUN2 では 22 %、36 %と大きかったが、RUN3 と RUN4 では 1.1 %、5.9 %と非常に小さく、計算値と実験値は良い一致を示した。4.1 項で述べたように、RUN1 では、バブリングにより、HALW から水素以外のガスが発生し、検出器へ混入していた可能性がある。このガスの影響により、RUN1 と RUN2 の水素濃度の計算値と実験値の差が大きくなったのではないかと考えられる。また、RUN3 では式(5)中のλが、アレニウス式に従うため、温度の影響により水素濃度が高くなっていることがわかった。HALW の希釈試料を用いた RUN4 については、RUN1～RUN3 と比較して、平衡に到達するまでの水素濃度の上昇過程が緩やかであるが、計算値と実験値は概ね良く一致し、HALW を希釈した試料から発生した水素濃度についても本モデルで評価することができた。式(3)および式(5)より、RUN4 では希釈の影響で水素の消費に係る反応の速度定数λが低下するものの、同時に水素の発生に係る放射線量 D も低下する。このため、平衡時の水素濃度は RUN3 と類似した挙動を示すと考えられる。これらの結果より、本研究で提案したモデルで、密閉系において HALW から発生する水素濃度を概ね定量的に評価できることがわかった。

本モデルは、簡略化のため、水相部および気相部の体積は同一とし、水相部で発生した全

ての水素は、直ちに気相部へ移行すると仮定した。しかし、より正確なモデルの構築には、水相部、気相部の体積に係る係数および発生した水素の気相部への移行係数等についても考慮する必要がある。また、水素濃度の計算では、G 値としてγ線照射試験の結果から得られた値を使用したが、水の放射線分解で発生する水素の生成過程では、α線についても影響を受けることが報告されている[10),11)]。このため、計算に使用する G 値は、α線の影響を考慮した値を用いる必要がある。さらに、Pd イオンによる水素の消費に係る反応の速度定数λ、発熱密度等のパラメーターについても、試料の濃縮・希釈による影響等を詳細に検討する必要がある。今後、モデル条件および計算に使用するパラメーターを見直した評価を実施することで、計算値の正確性の向上が望まれる。

5. 結論

再処理施設より採取したHALWおよびHALWの希釈試料から発生する水素濃度を、換気および掃気を考慮しない密閉系において測定した。水素濃度は、試験開始から徐々に増加するが、その後、Pd イオンの水素の消費に係る反応により、時間の経過に伴い一定値を示し、平衡状態へ到達することが分かった。23～28 ℃の温度で実施した試験において、水素濃度は、最も高い場合でも約 1200 ppm (0.1 %)であり、水素の燃焼下限界である 4 %よりも一桁以上低い濃度で平衡になっていることが明らかとなった。本試験の結果より、高レベル放射性廃液貯槽の掃気用空気の供給が停止した場合でも、水素濃度は平衡へ到達するため、貯槽内の水素濃度が 4 %を超えて増加し続けることはないと考えられる。また、本試験の結果から温度が上昇すると平衡時の水素濃度は、より低い値で推移することがわかった。このため、空気供給が停止した場合は、HALW の崩壊熱により温度が上昇するが、水素濃度の上昇は起こらず、実際の高レベル放射性廃液貯槽において、水素爆発が起こる可能性は極めて低いと考えられる。さらに、水素濃度を定量的に評価するため、試料中に含まれる水の放射線分解と Pd の作用による水素の消費に係る反応を考慮したモデルを構築し、水素濃度の計算値を求めた。その結果、水素濃度の計算値と実験値は、概ね良い一致を示し、本モデルを用いて密閉系内において HALW から発生する水素を定量的に評価できることが分かった。水素濃度の計算値は、モデルおよび計算に使用したパラメーター等を検討することで、今後、計算結果の正確性のさらなる向上が望まれる。

なお、本研究で実施した試験では、試験装置の不具合が確認された。不具合事象の原因としては、試験中に実施した HALW のバブリングにより発生したミストの影響が考えられる。このため、今後、類似の試験を行う場合には、ミストの飛散を防止するためのデミスタの改良、配管詰まりを防止するため配管径の変更等の処置について検討する必要がある。

謝辞

本研究の実施にあたっては、株式会社 E&E テクノサービスの小野瀬拓氏、薄井真人氏に多大な御協力を頂きましたことを深く感謝いたします。

参考文献

1) 大森栄一, 駿河谷直樹, 高谷暁和, 中村博文, 槇彰, 山内孝道: “東海再処理施設の安全性確認に係る基本データの確認-放射線分解により発生する水素の検討-”, JNC TN8410 2000-003 (1999), 93p.
2) R.Becker, H.-G.Burkhardt and K.H.Wurtz: “Radiolytically Generated Hydrogen from Purex Solutions”, IAEA-SM-245/13 (1979).
3) 中吉直隆, 宮田定次郎: “高レベル廃液からの放射線分解発生水素量の評価, (I) 各種濃度の硝酸水溶液のγ線分解”, 日本原子力学会誌, 36, 8, pp.744-751 (1994).
4) T.Kodama, M.Nakano, Y.Hayashi, S.Matsuoka, Y.Ito, C.Matsuura, H.Shiraishi and Y.Katsumura: “Study on the Behavior of Radiolytically Produced Hydrogen in a High-Level Liquid Waste Tank of a Reprocessing Plant: Hydrogen Consumption Reaction Catalyzed by Pd Ions in the Simulated Solution”, Nucl. Technol., 172, 1, pp.77-87 (2010).
5) T.Kodama, M.Nakano, K.Fujita, S.Matsuoka, Y.Ito, C.Matsuura, H.Shiraishi and Y.Katsumura: “The Behavior of Radiolytically Produced Hydrogen in a High-Level Liquid Waste Tank of a Reprocessing Plant: Hydrogen Concentration Under Gamma Irradiation of the Simulated Solution”, Nucl. Technol., 180, 1, pp.103-110 (2012).
6) H.Kinuhata, Y.Shirato, M.Tomiyama, T.Kodama, M.Nakano, T.Yasuda, K.Tsutagi, Y.Yoshino, Y.Nakamura, Y.Tamauchi and S.Matsuoka: “The Behavior of Radiolytically Produced Hydrogen in a High-Level Liquid Waste Tank of a Reprocessing Plant: The Hydrogen Concentration in the Ventilated Air of Tanks”, Nucl. Technol., 192, 2, pp.122-132 (2015).
7) JIS K0102:2008. 工場排水試験方法.
8) 大野新一: “水の放射線分解による水素の生成”, Radioisotopes, 29, 8, pp.401-408 (1980).
9) 中吉直隆, 宮田定次郎: “高レベル廃液からの放射線分解発生水素量の評価, (II) 静置状態の硝酸水溶液から放出される水素量の液深依存性”, 日本原子力学会誌, 37, 12, pp.1119-1127 (1995).
10) J. C. Sheppard: “Alpha Radiolysis of Plutonium (IV) – Nitric Acid Solution”, USAEC Report BNWL-751 (1968).
11) Y.Kuno, T.Hina, J.Masui: “Radiolyticaily Generated Hydrogen and Oxygen from Plutonium Nitrate Solutions”, J. Nucl. Sci. Technol., 30, 9, pp.919-925 (1993).

Photo. 1　The picture of highly active liquid waste after filtration

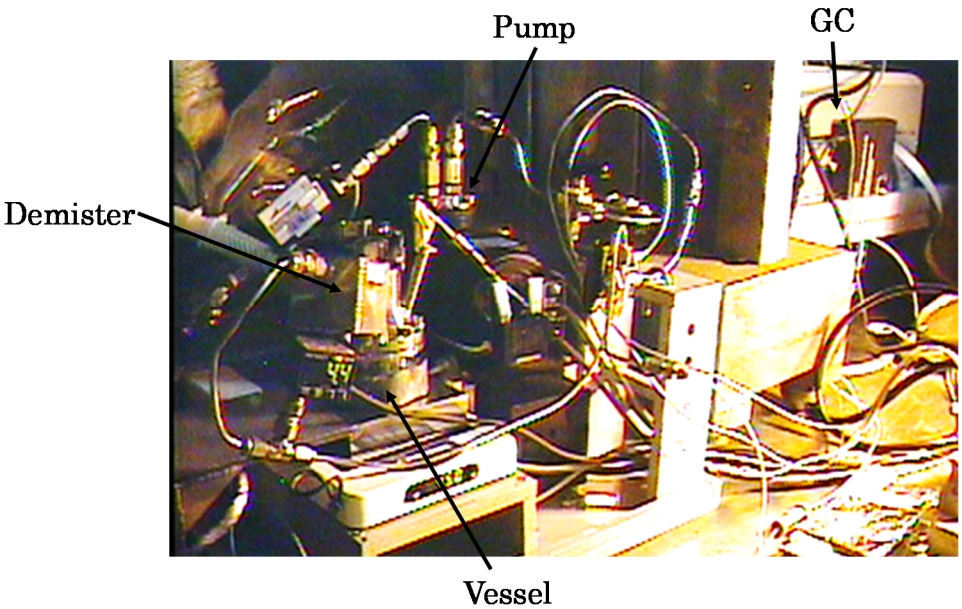

Photo. 2　The picture of closed experimental system
The system set in the cell is composed of vessel, demister, pump and GC.

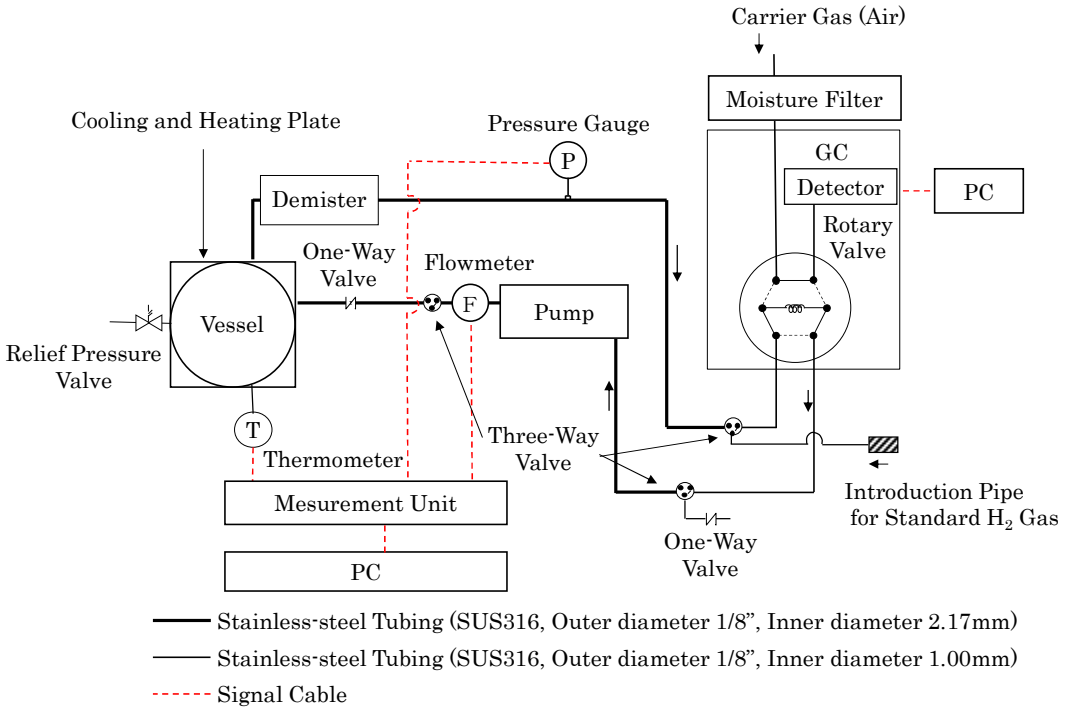

Fig. 1　The schematic diagram of closed experimental system

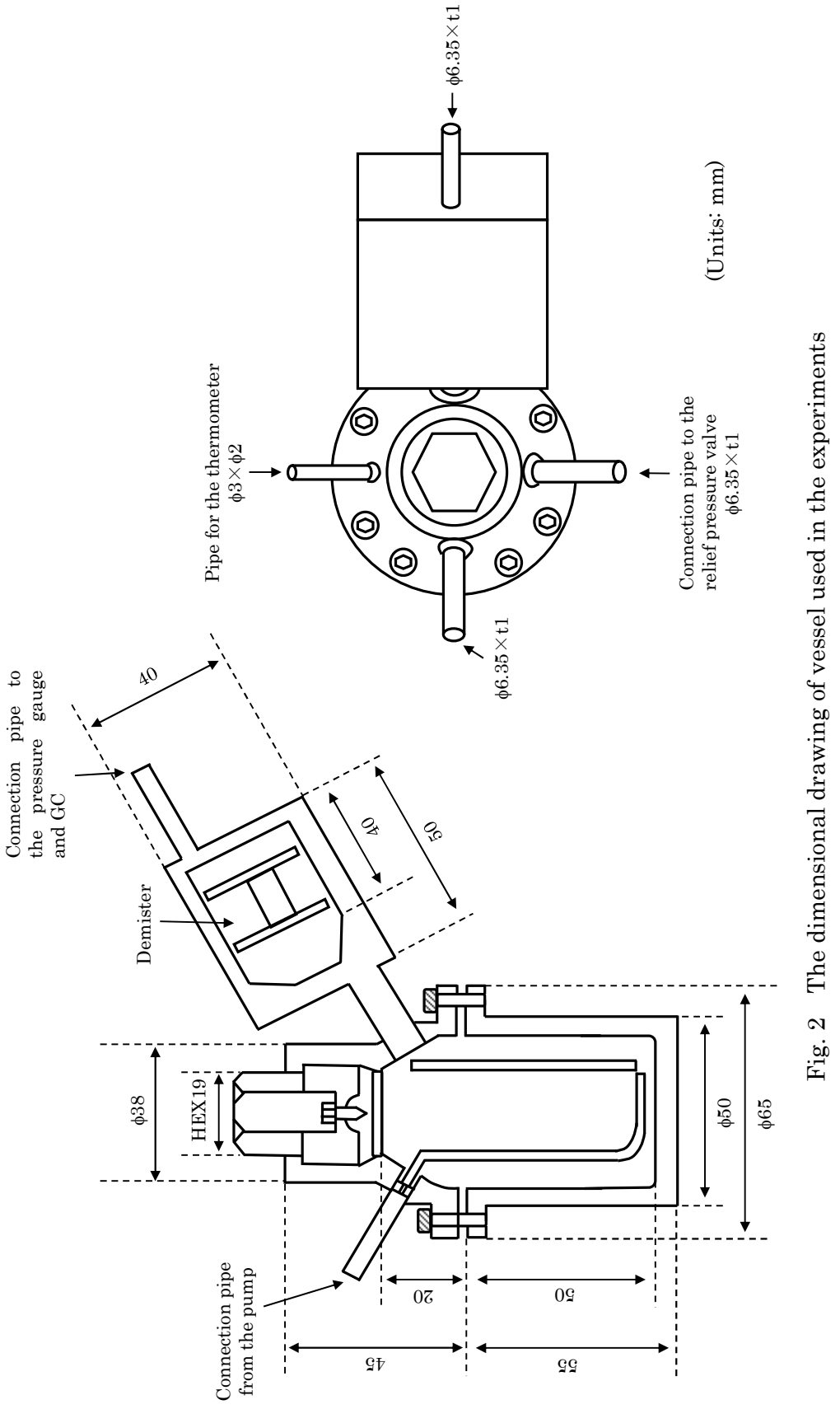

Fig. 2 The dimensional drawing of vessel used in the experiments

Table 1 The test condition for each experiment
HALW was used for RUN1~RUN3 and diluted HALW was used for RUN4. The temperature was set 28 °C for RUN1, RUN2 and 23 °C for RUN3, RUN4 by using the cooling and heating plate.

Experimental Number	Sample Solution	Solution Temperature	Experimental Time
RUN1	HALW	28 °C	48 hours
RUN2	HALW	28 °C	140 hours
RUN3	HALW	23 °C	259 hours
RUN4	Diluted HALW	23 °C	210 hours

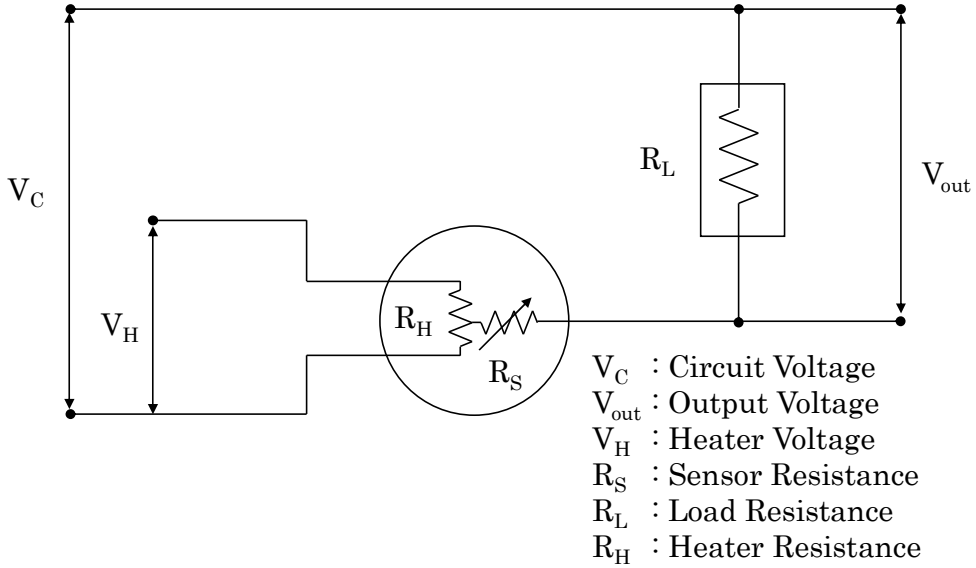

Fig. 3 The electric circuit diagram of semiconductor gas sensor
When the sensor detected H_2 gas, the change of R_S is obtained as the change of V_{out} across R_L.

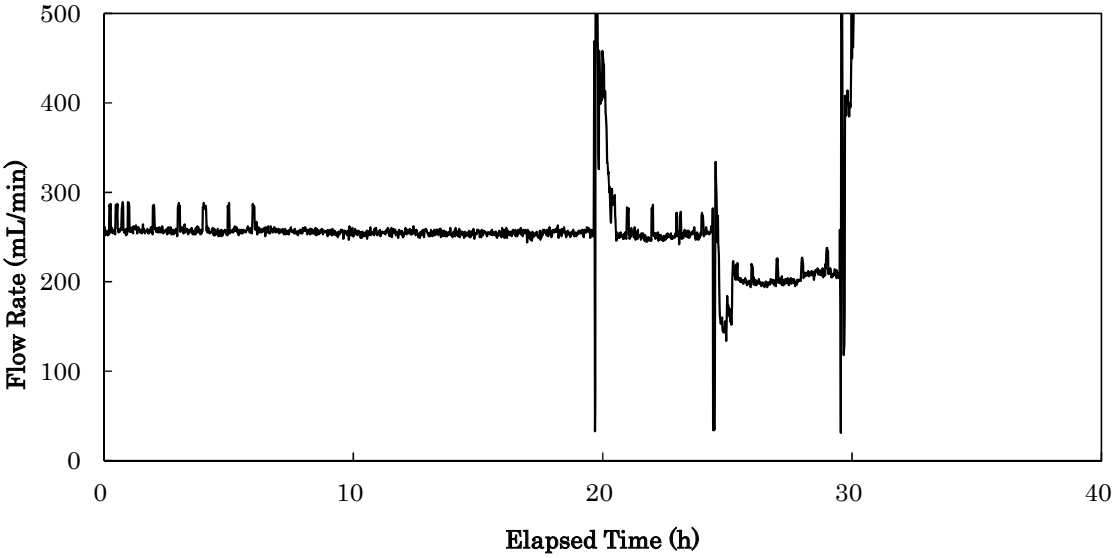

Fig. 4 Flow rate of gas in the experimental system during RUN1 experiment
Flow rate could not be measured in RUN2 ~ RUN4 due to a failure of the flowmeter.

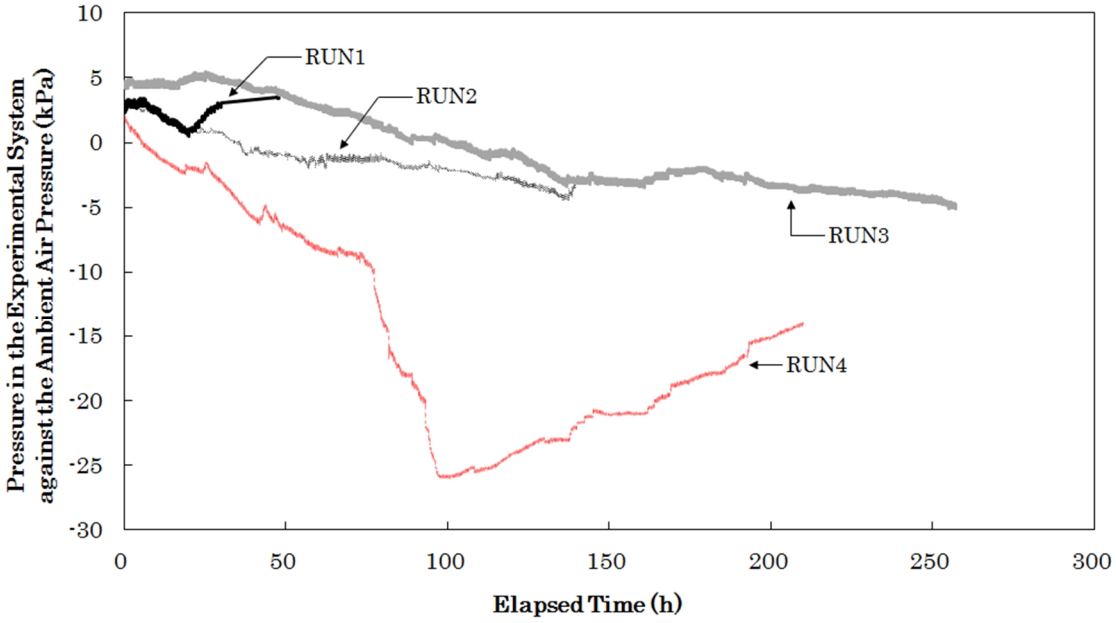

Fig. 5 Pressure in the experimental system during each experiment
The measured pressure is zero-referenced against the ambient air pressure.

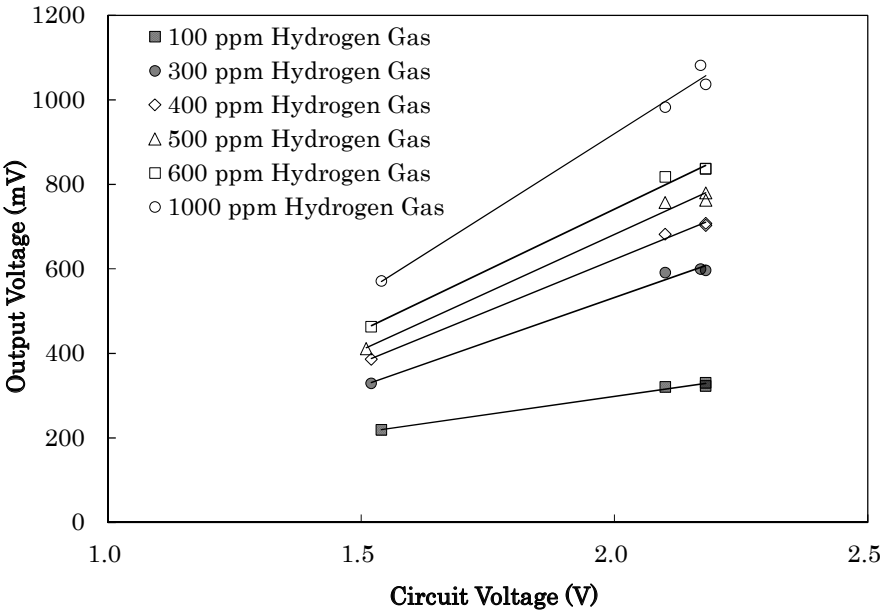

Fig. 6 The effect of circuit voltage on the output voltage
The output voltage is proportional to the circuit voltage and their relationship can be represented by a straight-line.

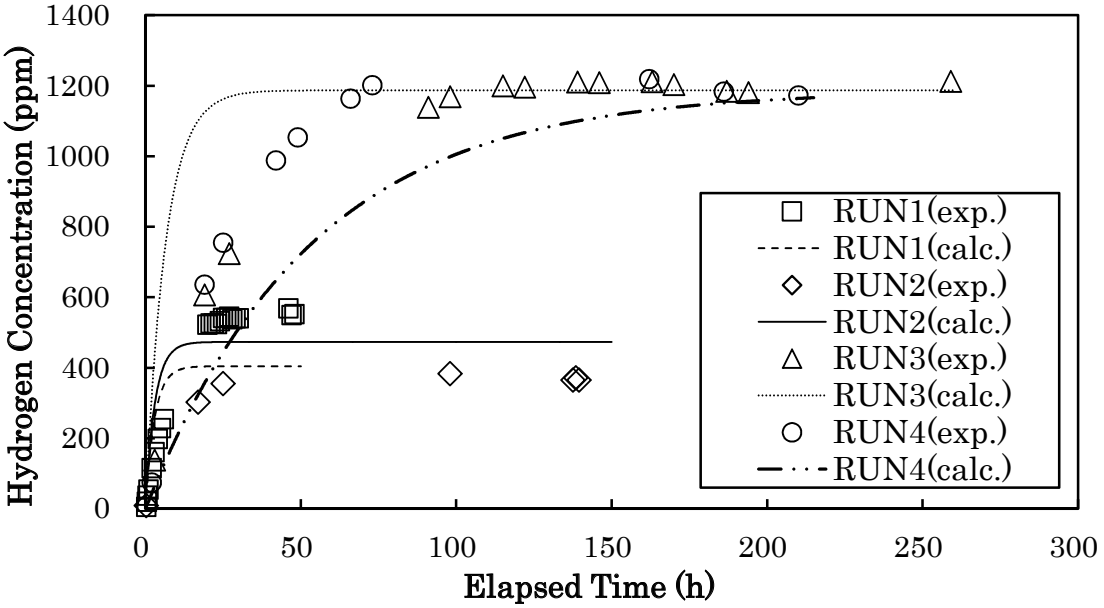

Fig. 7 The hydrogen gas concentration in the experimental system
Plots are the experimental data and lines are the calculated H_2 concentration. RUN1 and RUN2 were carried out at 28 °C. RUN3 and RUN4 were carried out at 23 °C.

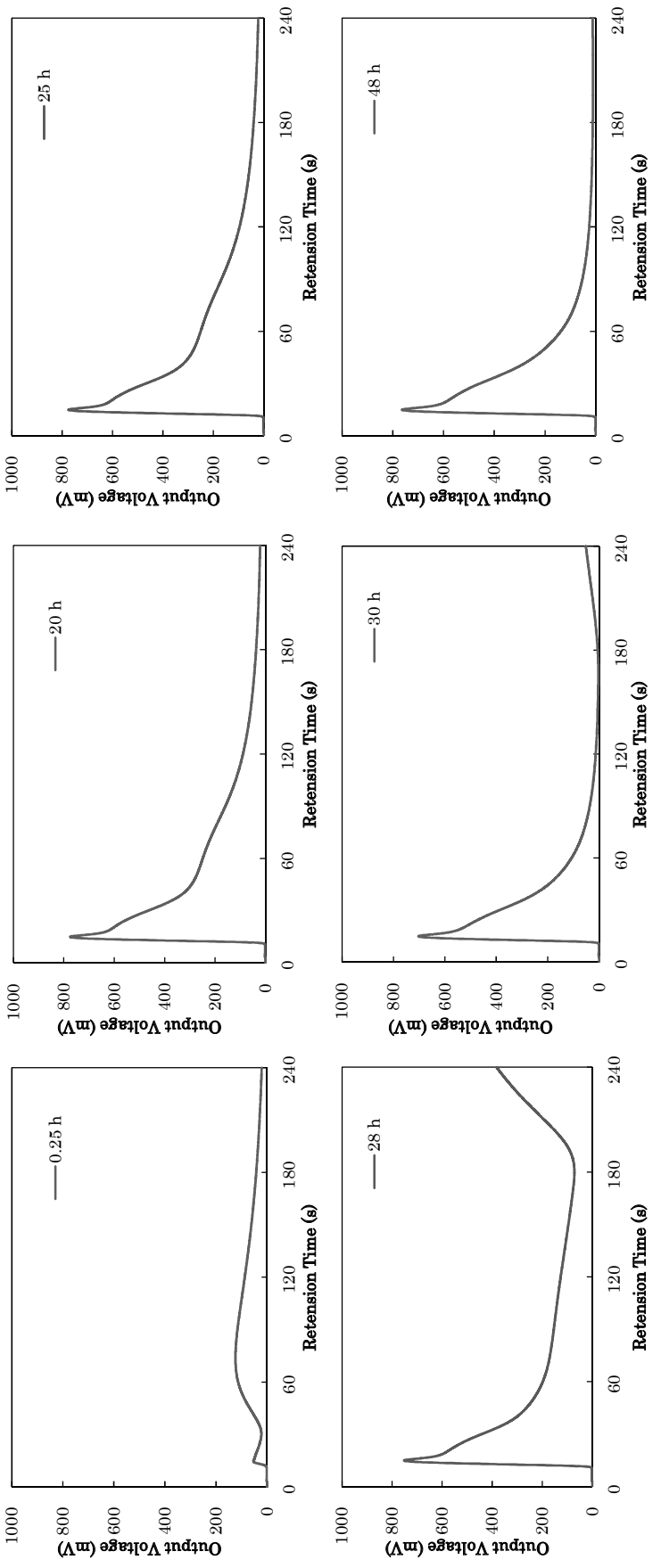

Fig. 8 Gas chromatograms of hydrogen during RUN1 experiment
The chromatograms were measured at 0.25, 20, 25, 28, 30 and 48 hours after the beginning of gas bubbling.

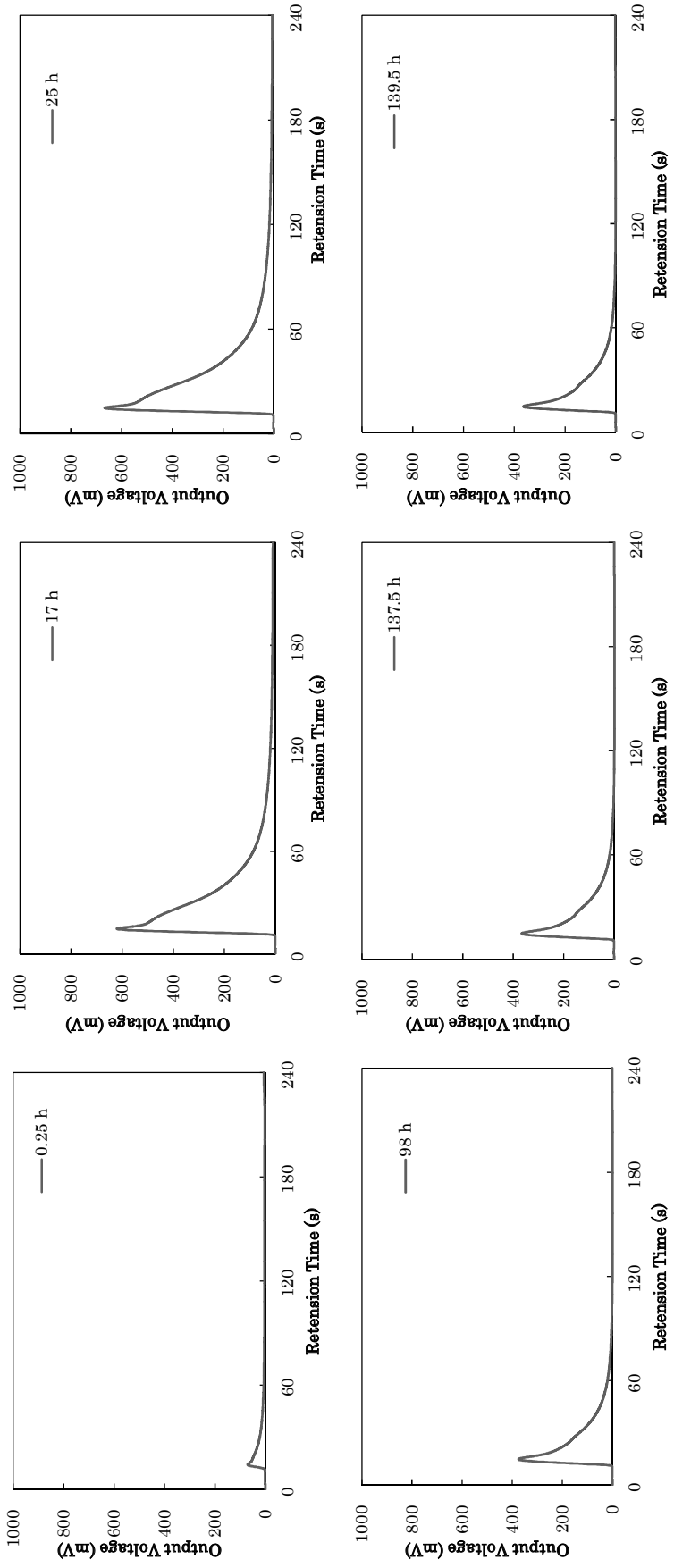

Fig. 9 Gas chromatograms of hydrogen during RUN2 experiment
The chromatograms were measured at 0.25, 17, 25, 98, 137.5 and 139.5 hours after the beginning of gas bubbling.

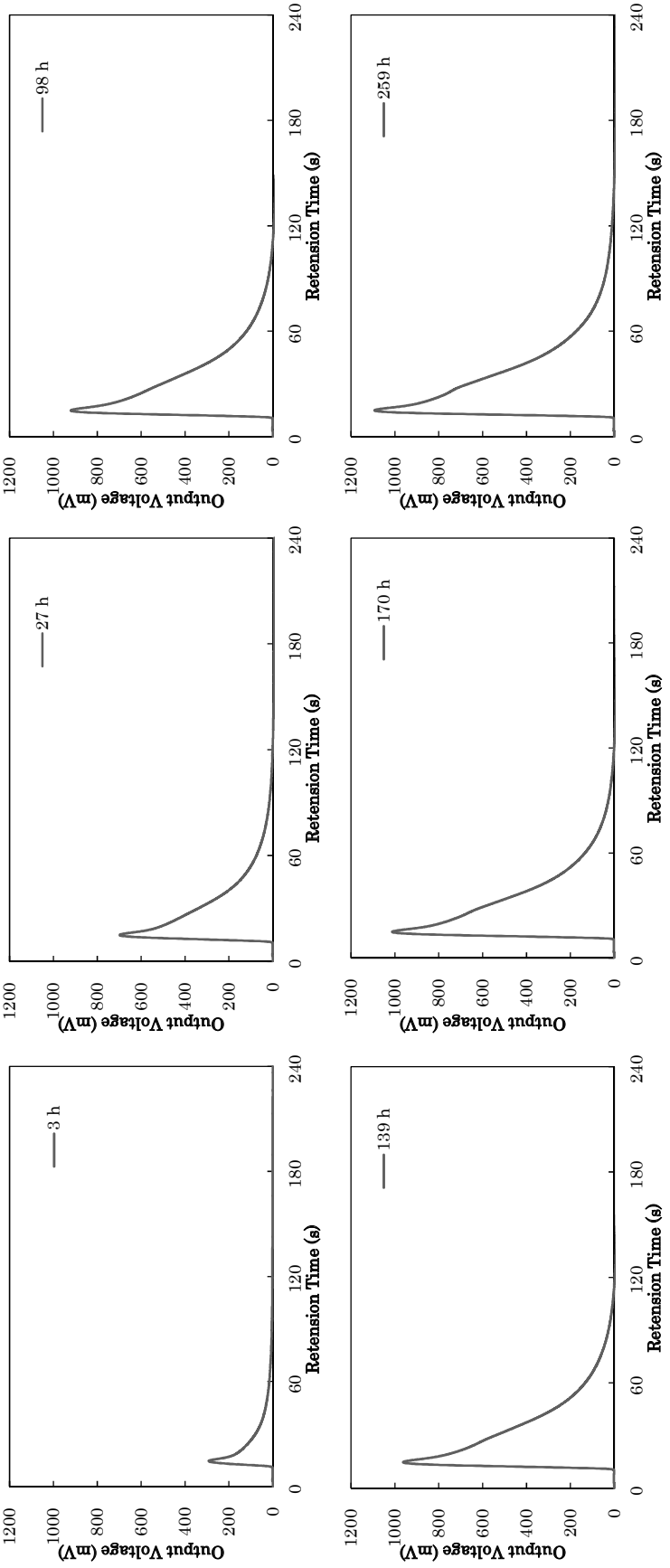

Fig. 10 Gas chromatograms of hydrogen during RUN3 experiment
The chromatograms were measured at 3, 27, 98, 139, 170 and 259 hours after the beginning of gas bubbling.

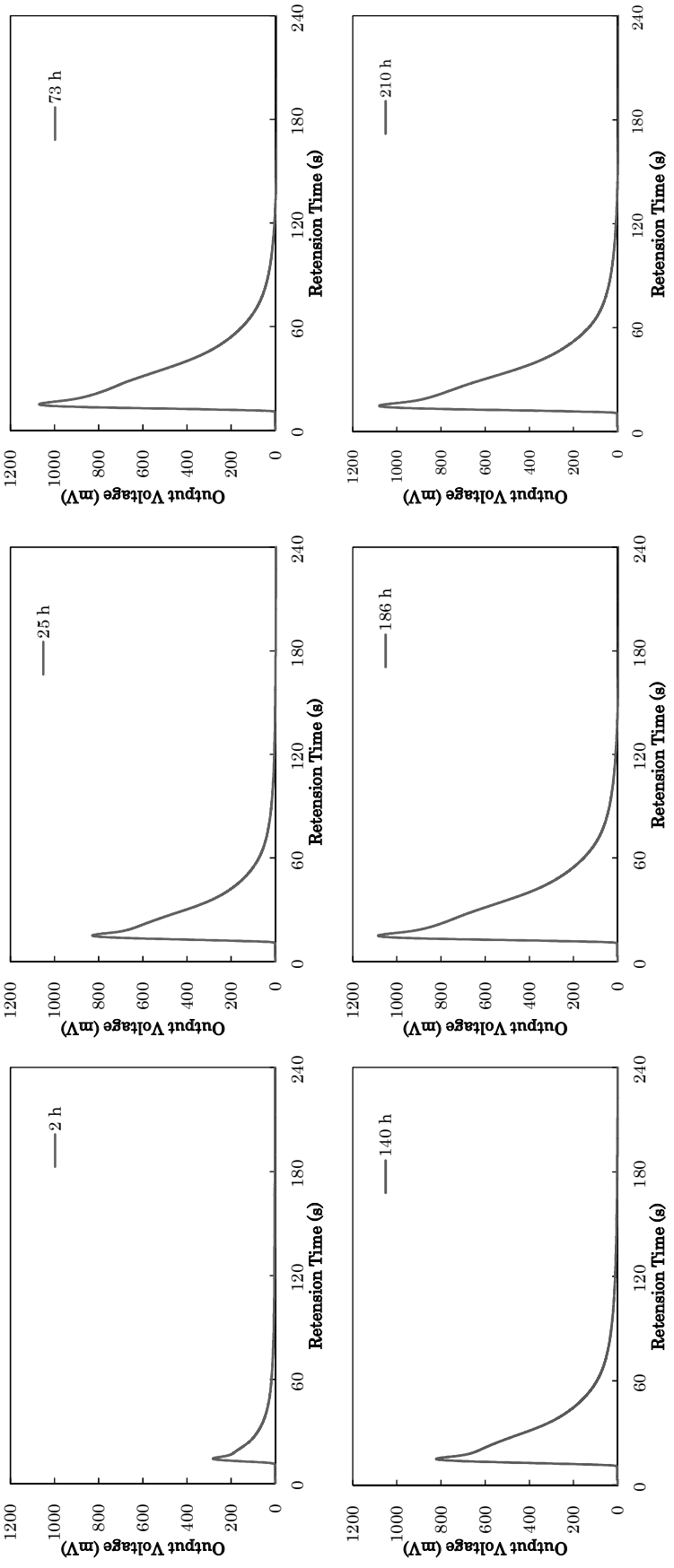

Fig. 11 Gas chromatograms of hydrogen during RUN4 experiment
The chromatograms were measured at 2, 25, 73, 140, 186 and 210 hours after the beginning of gas bubbling.

Table 2 Analytical results of metal and nitrous ion concentrations

The measurements were carried out using ICP-AES and spectrophotometry. The concentrations of Pd, La, Nd, Gd in HALW were measured before and after RUN1 ~ RUN3. The concentrations of Pd, La, Nd, Gd in diluted HALW were measured after RUN4. The concentrations after RUN1 and RUN2 were not measured due to the difficulty of sampling during each experiment. The "N.A." in the table means "Not Attempted". The NO_2^- concentration is measured at each experiment.

Measurement Timing	Pd Conc.	La Conc.	Nd Conc.	Gd Conc.	NO_2^- Conc.
Before experiments	1.5 g/L (14 mM)	2.3 g/L	7.0 g/L	4.1 g/L	1.1 g/L (24 mM)
After RUN1	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	0.98 g/L (21 mM)
After RUN2	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	1.3 g/L (28 mM)
After RUN3	2.0 g/L (19 mM)	2.7 g/L	8.8 g/L	4.9 g/L	1.6 g/L (36 mM)
After RUN4	0.25 g/L (2.3 mM)	0.33 g/L	1.1 g/L	0.61 g/L	0.20 g/L (4.0 mM)

Table 3 Radioactivity concentrations of γ-ray nuclides in highly active liquid waste

Nuclides	Radioactivity Concentration before filtration (Bq/mL)	Radioactivity concentration after filtration (Bq/mL)
^{60}Co	5.0×10^5	$<3.7\times10^{5}$ *1
^{95}Zr	$<3.7\times10^{5}$ *1	2.4×10^6
^{95}Nb	$<3.7\times10^{5}$ *1	$<3.7\times10^{5}$ *1
^{103}Ru	$<3.7\times10^{6}$ *1	$<3.7\times10^{6}$ *1
^{106}Ru	$<3.7\times10^{6}$ *1	$<3.7\times10^{6}$ *1
^{125}Sb	$<3.7\times10^{6}$ *1	$<3.7\times10^{6}$ *1
^{134}Cs	3.2×10^6	1.9×10^6
^{137}Cs	4.5×10^9	2.8×10^9
^{144}Ce	$<3.7\times10^{6}$ *1	$<3.7\times10^{6}$ *1
^{241}Am	8.4×10^7	7.4×10^7

*1 The radioactivity concentrations are below detection limit. The listed values are detection limit of γ-ray analysis.

Table 4　Analytical results of uranium, plutonium and acid concentrations

Analyte	Concentration before filtration		Concentration after filtration
U	9.0 g/L		9.6 g/L
Pu	0.31 g/L*1	0.25 g/L	0.12 g/L
H^+	-----		2.5 M

*1　Sludges in HALW were dissolved before measuring Pu concentration.

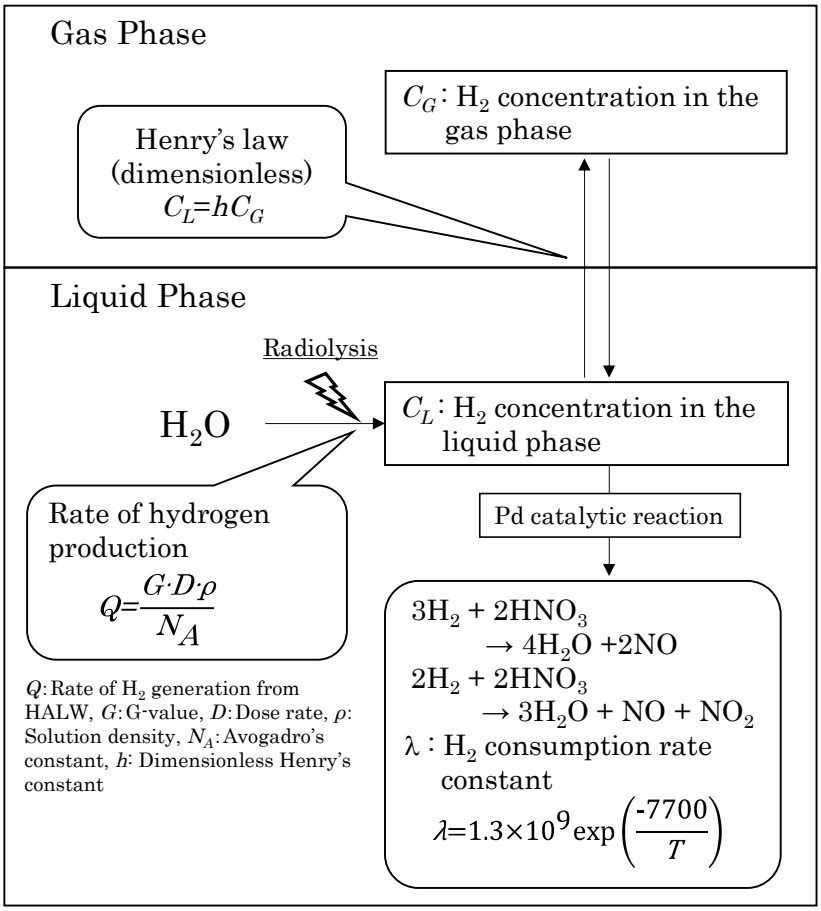

Fig. 12　The schematic model of hydrogen in the experimental system
The H_2 is generated by radiolysis from HALW. Then H_2 is consumed by Pd catalytic reaction in the liquid-phase. After that, remained H_2 in the liquid-phase is transferred to the gas-phase according to Henry's law and diffused into the experimental system.

Table 5 Parameters used to calculate hydrogen concentration
Decay heat is calculated from ORIGEN 79 with measured γ-radioactivity concentration. G-value and Henry's constant are used from ref. 5. H_2 consumption rate is calculated from ref. 6.

Experiment	RUN1	RUN2	RUN3	RUN4
Decay Heat $D\rho$ (W m^{-3})	700	770	910	110
G-value G (molecules/100eV)	0.021	0.021	0.021	0.021
Temperature T (℃)	28	28	23	23
Henry's constant h (dimensionless)	0.011	0.011	0.011	0.011
Hydrogen consumption rate λ (s^{-1})	8.5×10^{-3}	7.7×10^{-3}	3.9×10^{-3}	5.4×10^{-4}

Table 6 Comparison of measured and calculated hydrogen concentration

Experiment	RUN1	RUN2	RUN3	RUN4
Measured H_2 concentration at steady state (ppm)	550	370	1200	1200
Calculated H_2 concentration at steady state (ppm)	400	470	1200	1100
Difference (%)	36	22	1.1	5.9

This is a blank page.

国際単位系（SI）

表１．SI 基本単位

基本量	SI 基本単位	
	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd

表２．基本単位を用いて表されるSI組立単位の例

組立量	SI 組立単位	
	名称	記号
面積	平方メートル	m^2
体積	立方メートル	m^3
速さ，速度	メートル毎秒	m/s
加速度	メートル毎秒毎秒	m/s^2
波数	毎メートル	m^{-1}
密度，質量密度	キログラム毎立方メートル	kg/m^3
面積密度	キログラム毎平方メートル	kg/m^2
比体積	立方メートル毎キログラム	m^3/kg
電流密度	アンペア毎平方メートル	A/m^2
磁界の強さ	アンペア毎メートル	A/m
量濃度(a)，濃度	モル毎立方メートル	mol/m^3
質量濃度	キログラム毎立方メートル	kg/m^3
輝度	カンデラ毎平方メートル	cd/m^2
屈折率(b)	（数字の） 1	1
比透磁率(b)	（数字の） 1	1

(a) 量濃度（amount concentration）は臨床化学の分野では物質濃度（substance concentration）ともよばれる。
(b) これらは無次元量あるいは次元１をもつ量であるが、そのことを表す単位記号である数字の１は通常は表記しない。

表３．固有の名称と記号で表されるSI組立単位

組立量	SI 組立単位			
	名称	記号	他のSI単位による表し方	SI基本単位による表し方
平面角	ラジアン(b)	rad	1(b)	m/m
立体角	ステラジアン(b)	sr(c)	1(b)	m^2/m^2
周波数	ヘルツ(d)	Hz		s^{-1}
力	ニュートン	N		m kg s^{-2}
圧力，応力	パスカル	Pa	N/m^2	m^{-1} kg s^{-2}
エネルギー，仕事，熱量	ジュール	J	N m	m^2 kg s^{-2}
仕事率，工率，放射束	ワット	W	J/s	m^2 kg s^{-3}
電荷，電気量	クーロン	C		s A
電位差（電圧），起電力	ボルト	V	W/A	m^2 kg s^{-3} A^{-1}
静電容量	ファラド	F	C/V	m^{-2} kg^{-1} s^4 A^2
電気抵抗	オーム	Ω	V/A	m^2 kg s^{-3} A^{-2}
コンダクタンス	ジーメンス	S	A/V	m^{-2} kg^{-1} s^3 A^2
磁束	ウエーバ	Wb	Vs	m^2 kg s^{-2} A^{-1}
磁束密度	テスラ	T	Wb/m^2	kg s^{-2} A^{-1}
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A	m^2 kg s^{-2} A^{-2}
セルシウス温度	セルシウス度(e)	℃		K
光束	ルーメン	lm	cd sr(c)	cd
照度	ルクス	lx	lm/m^2	m^{-2} cd
放射性核種の放射能(f)	ベクレル(d)	Bq		s^{-1}
吸収線量，比エネルギー分与，カーマ	グレイ	Gy	J/kg	m^2 s^{-2}
線量当量，周辺線量当量，方向性線量当量，個人線量当量	シーベルト(g)	Sv	J/kg	m^2 s^{-2}
酸素活性	カタール	kat		s^{-1} mol

(a)SI接頭語は固有の名称と記号を持つ組立単位と組み合わせても使用できる。しかし接頭語を付した単位はもはやコヒーレントではない。
(b)ラジアンとステラジアンは数字の１に対する単位の特別な名称で、量についての情報をつたえるために使われる。実際には、使用する時には記号radおよびsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号である数字の１は明示されない。
(c)測光学ではステラジアンという名称と記号srを単位の表し方の中に、そのまま維持している。
(d)ヘルツは周期現象についてのみ、ベクレルは放射性核種の統計的過程についてのみ使用される。
(e)セルシウス度はケルビンの特別な名称で、セルシウス温度を表すために使用される。セルシウス度とケルビンの単位の大きさは同一である。したがって、温度差や温度間隔を表す数値はどちらの単位で表しても同じである。
(f)放射性核種の放射能（activity referred to a radionuclide）は、しばしば誤った用語で"radioactivity"と記される。
(g)単位シーベルト（PV,2002,70,205）についてはCIPM勧告2（CI-2002）を参照。

表４．単位の中に固有の名称と記号を含むSI組立単位の例

組立量	SI 組立単位		
	名称	記号	SI 基本単位による表し方
粘度	パスカル秒	Pa s	m^{-1} kg s^{-1}
力のモーメント	ニュートンメートル	N m	m^2 kg s^{-2}
表面張力	ニュートン毎メートル	N/m	kg s^{-2}
角速度	ラジアン毎秒	rad/s	m m^{-1} s^{-1}=s^{-1}
角加速度	ラジアン毎秒毎秒	rad/s^2	m m^{-1} s^{-2}=s^{-2}
熱流密度，放射照度	ワット毎平方メートル	W/m^2	kg s^{-3}
熱容量，エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K	m^2 kg s^{-2} K^{-1}
比熱容量，比エントロピー	ジュール毎キログラム毎ケルビン	J/(kg K)	m^2 s^{-2} K^{-1}
比エネルギー	ジュール毎キログラム	J/kg	m^2 s^{-2}
熱伝導率	ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m K)	m kg s^{-3} K^{-1}
体積エネルギー	ジュール毎立方メートル	J/m^3	m^{-1} kg s^{-2}
電界の強さ	ボルト毎メートル	V/m	m kg s^{-3} A^{-1}
電荷密度	クーロン毎立方メートル	C/m^3	m^{-3} s A
表面電荷	クーロン毎平方メートル	C/m^2	m^{-2} s A
電束密度，電気変位	クーロン毎平方メートル	C/m^2	m^{-2} s A
誘電率	ファラド毎メートル	F/m	m^{-3} kg^{-1} s^4 A^2
透磁率	ヘンリー毎メートル	H/m	m kg s^{-2} A^{-2}
モルエネルギー	ジュール毎モル	J/mol	m^2 kg s^{-2} mol^{-1}
モルエントロピー，モル熱容量	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol K)	m^2 kg s^{-2} K^{-1} mol^{-1}
照射線量（X線及びγ線）	クーロン毎キログラム	C/kg	kg^{-1} s A
吸収線量率	グレイ毎秒	Gy/s	m^2 s^{-3}
放射強度	ワット毎ステラジアン	W/sr	m^4 m^{-2} kg s^{-3}=m^2 kg s^{-3}
放射輝度	ワット毎平方メートル毎ステラジアン	$W/(m^2$ sr)	m^2 m^{-2} kg s^{-3}=kg s^{-3}
酵素活性濃度	カタール毎立方メートル	kat/m^3	m^{-3} s^{-1} mol

表５．SI 接頭語

乗数	名称	記号	乗数	名称	記号
10^{24}	ヨタ	Y	10^{-1}	デシ	d
10^{21}	ゼタ	Z	10^{-2}	センチ	c
10^{18}	エクサ	E	10^{-3}	ミリ	m
10^{15}	ペタ	P	10^{-6}	マイクロ	μ
10^{12}	テラ	T	10^{-9}	ナノ	n
10^9	ギガ	G	10^{-12}	ピコ	p
10^6	メガ	M	10^{-15}	フェムト	f
10^3	キロ	k	10^{-18}	アト	a
10^2	ヘクト	h	10^{-21}	ゼプト	z
10^1	デカ	da	10^{-24}	ヨクト	y

表６．SIに属さないが、SIと併用される単位

名称	記号	SI 単位による値
分	min	1 min=60 s
時	h	1 h =60 min=3600 s
日	d	1 d=24 h=86 400 s
度	°	1°=(π/180) rad
分	’	1’=(1/60)°=(π/10 800) rad
秒	”	1”=(1/60)’=(π/648 000) rad
ヘクタール	ha	1 ha=1 hm^2=10^4m^2
リットル	L, l	1 L=1 l=1 dm^3=10^3cm^3=$10^{-3}m^3$
トン	t	1 t=10^3 kg

表７．SIに属さないが、SIと併用される単位で、SI単位で表される数値が実験的に得られるもの

名称	記号	SI 単位で表される数値
電子ボルト	eV	1 eV=1.602 176 53(14)×10^{-19}J
ダルトン	Da	1 Da=1.660 538 86(28)×10^{-27}kg
統一原子質量単位	u	1 u=1 Da
天文単位	ua	1 ua=1.495 978 706 91(6)×10^{11}m

表８．SIに属さないが、SIと併用されるその他の単位

名称	記号	SI 単位で表される数値
バール	bar	1 bar=0.1MPa=100 kPa=10^5Pa
水銀柱ミリメートル	mmHg	1 mmHg≈133.322Pa
オングストローム	Å	1 Å=0.1nm=100pm=10^{-10}m
海里	M	1 M=1852m
バーン	b	1 b=100fm^2=(10^{-12}cm)^2=$10^{-28}m^2$
ノット	kn	1 kn=(1852/3600)m/s
ネーパ	Np	SI単位との数値的な関係は、対数量の定義に依存。
ベル	B	
デシベル	dB	

表９．固有の名称をもつCGS組立単位

名称	記号	SI 単位で表される数値
エルグ	erg	1 erg=10^{-7} J
ダイン	dyn	1 dyn=10^{-5}N
ポアズ	P	1 P=1 dyn s cm^{-2}=0.1Pa s
ストークス	St	1 St =1cm^2 s^{-1}=$10^{-4}m^2$ s^{-1}
スチルブ	sb	1 sb =1cd cm^{-2}=10^4cd m^{-2}
フォト	ph	1 ph=1cd sr cm^{-2} =10^4lx
ガル	Gal	1 Gal =1cm s^{-2}=$10^{-2}ms^{-2}$
マクスウエル	Mx	1 Mx = 1G cm^2=10^{-8}Wb
ガウス	G	1 G =1Mx cm^{-2} =10^{-4}T
エルステッド(a)	Oe	1 Oe ≙ (10^3/4π)A m^{-1}

(a) ３元系のCGS単位系とSIでは直接比較できないため、等号「 ≙ 」は対応関係を示すものである。

表10．SIに属さないその他の単位の例

名称	記号	SI 単位で表される数値
キュリー	Ci	1 Ci=3.7×10^{10}Bq
レントゲン	R	1 R = 2.58×10^{-4}C/kg
ラド	rad	1 rad=1cGy=10^{-2}Gy
レム	rem	1 rem=1 cSv=10^{-2}Sv
ガンマ	γ	1 γ=1 nT=10^{-9}T
フェルミ		1 フェルミ=1 fm=10^{-15}m
メートル系カラット		1 メートル系カラット= 0.2 g = 2×10^{-4}kg
トル	Torr	1 Torr = (101 325/760) Pa
標準大気圧	atm	1 atm = 101 325 Pa
カロリー	cal	1 cal=4.1858J（「15℃」カロリー），4.1868J（「IT」カロリー），4.184J（「熱化学」カロリー）
ミクロン	μ	1 μ =1μm=10^{-6}m

（第8版，2006年）