

PNC TJ1602 95-003

地下水化学に対する放射線影響に関する研究

(動力炉・核燃料開発事業団 研究委託内容報告書)

1995年2月

東京大学工学部システム量子工学科

この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、特に限られた関係者だけに開示するものです。については、複製、転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示又は内容漏洩がないよう管理してください。また今回の開示目的以外のことには使用しないように特に注意してください。

本資料についての問い合わせについては下記に願います。

〒107 東京都港区赤坂1-9-13
動力炉・核燃料開発事業団
技術協力部 技術管理室

地下水化学に対する放射線影響に関する研究

(動力炉・核燃料開発事業団 研究委託内容報告書)

1995年2月

東京大学工学部システム量子工学科

地下水化学に対する放射線影響に関する研究

勝村庸介*、石榑顯吉*

要旨

高レベル廃棄物の地層処分における健全性の確保のためには地下水の化学環境の把握が重要で、化学環境に及ぼす重要な因子として地下水の放射線誘起反応の検討が必要となる。本研究は地下水の化学環境への放射線影響の研究の第一歩として、水および、地下水に含まれる主要成分の放射線効果を、これまでの放射線化学分野で蓄積された知識を整理し、生ずる化学反応と、それらの反応速度定数などのデータベースを整備することを目的としている。さらに、これに基づき典型的な条件下でシミュレーションを行うとともに、今後、研究すべき反応や実験について検討した。特に、実験データの蓄積とシミュレーションとの比較が必要と結論された。

本研究は東京大学工学部が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

*: 東京大学工学部システム量子工学科

Study on Radiation Induced Reactions in Groundwater*

Yosuke Katsumura** and Kenkichi Ishigure**

Abstract

In order to keep the integrity of the repository of the radioactive high level waste, it is inevitably important to grasp and clarify the chemical conditions of the groundwater and it is highly required to evaluate the radiation induced chemical effect in groundwater. In the present report, a database has been constructed from the literatures in the field of radiation chemistry published up to now, as a first step of the evaluation of the radiation induced chemical reactions and their rate constants in aqueous solutions containing chemical species, which are normally present in groundwater. On the basis of the database, simulations for several typical aqueous solutions have been carried out, and both further reactions to be investigated and additional experiments to be done in future have been pointed out. It is concluded that experimental data is highly expected to be accumulated and compared with simulation.

*: Work performed by the Faculty of Engineering, the University of Tokyo under the contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

**: Department of Quantum Engineering and Systems Science, Faculty of Engineering, The University of Tokyo

地下水化学に対する放射線影響に関する研究

目次

第1章 高レベル放射性廃棄物の地層処分条件下における放射線効果	… 1
第2章 水の放射線分解生成物とその反応	… 2
2.1 水溶液の放射線化学の歴史とその描像	… 2
2.2 e^-_{aq} (水和電子)、水素原子、OH ラジカルの反応性	… 5
2.2.1 e^-_{aq} (水和電子)、水素原子、OH ラジカルの吸収スペクトル	… 5
2.2.2 e^-_{aq} (水和電子) の性質と反応性	… 7
2.2.3 水素原子の性質と反応性	… 8
2.2.4 OH ラジカルの性質と反応性	… 9
2.3 放射線反応のシミュレーションのためのデータ	… 11
2.3.1 水分解 G 値の線質効果	… 11
2.3.2 放射線反応における反応速度データ	… 18
第3章 放射線反応の計算機シミュレーション	… 20
3.1 シミュレーションの原理	… 20
3.2 FACSIMILE コード	… 21
3.3 シミュレーション時の留意点	… 24
第4章 純水系の放射線反応のシミュレーション	… 26
4.1 純水系の放射線反応リスト	… 26
4.2 純水系の放射線挙動のシミュレーション	… 38
第5章 炭酸系の放射線反応のシミュレーション	… 53
5.1 炭酸系の放射線反応リスト	… 53
5.2 炭酸系の放射線挙動のシミュレーション	… 61
第6章 塩素イオン系の放射線反応のシミュレーション	… 75
6.1 塩素イオン系の放射線反応リスト	… 75
6.2 塩素イオン系の放射線挙動のシミュレーション	… 86

第7章 臭素イオン系の放射線反応のシミュレーション	… 93
7.1 臭素イオン系の放射線反応リスト	… 93
7.2 臭素イオン系の放射線挙動のシミュレーション	… 103
第8章 窒素酸化物系の放射線反応のシミュレーション	… 107
8.1 窒素酸化物系の放射線反応リスト	… 107
8.2 窒素酸化物の放射線挙動のシミュレーション	… 114
第9章 地下水成分の放射線照射における相互作用	… 130
9.1 地下水成分の放射線反応リスト	… 130
9.2 地下水の放射線挙動のシミュレーション	… 134
第10章 まとめと今後の課題	… 152
10.1 放射線影響シミュレーションの限界	… 152
10.2 放射線照射実験の必要性	… 152
10.3 各系の放射線影響評価の問題点	… 153
10.4 今後の課題の提案	… 154
参考文献	… 156

第1章 高レベル放射性廃棄物の地層処分条件下における 放射線効果

高レベル廃棄物の地層処分においては、廃棄物が多量の放射性物質を含むことから、必然的に放射線効果が現われ、安全性確保にはこの放射線効果の評価が必要となる[1]。検討課題を分類して考えると、

- ① ガラス固化体、人工バリア構成要素、構造材の損傷
 - ガラス固化体の溶解速度への影響、
 - 緩衝材の止水、吸着特性への影響
- ② 地下水の化学環境の変化
 - 核種の溶解度、オーバーパックの腐食速度等への影響

がある。

①について見ると、放射線のガラス固化体、緩衝材へは有意な影響を与えないとの報告がされている[2-4]。一方、②についても、実験や検討がなされており[5-10]、場合によっては、地下水に溶存している窒素や二酸化炭素がpH変化を引き起こしているとの報告もある。このことから、放射線分解が誘起する地下水の化学環境変化が酸化還元反応に敏感な核種の溶解度を増加させることも想像される[7, 10]。

本研究では、地下水の化学環境の把握が重要であることから、その化学環境への放射線効果を検討することを目的とする。今まで、放射線化学分野を中心に蓄積してきた知識をまとめ、シミュレーションにより地下水が含む分子やイオンがどのような化学変化が、どの程度引き起こされるかを推定するために必要な放射線化学パラメーターのデータベースを整え、我々の理解の程度を評価するとともに、これらを用いて典型的な条件下で、実際の計算評価を行っている。これらをもとに、現状の問題点と今後の検討課題を指摘する。

第2章 水の放射線分解生成物とその反応

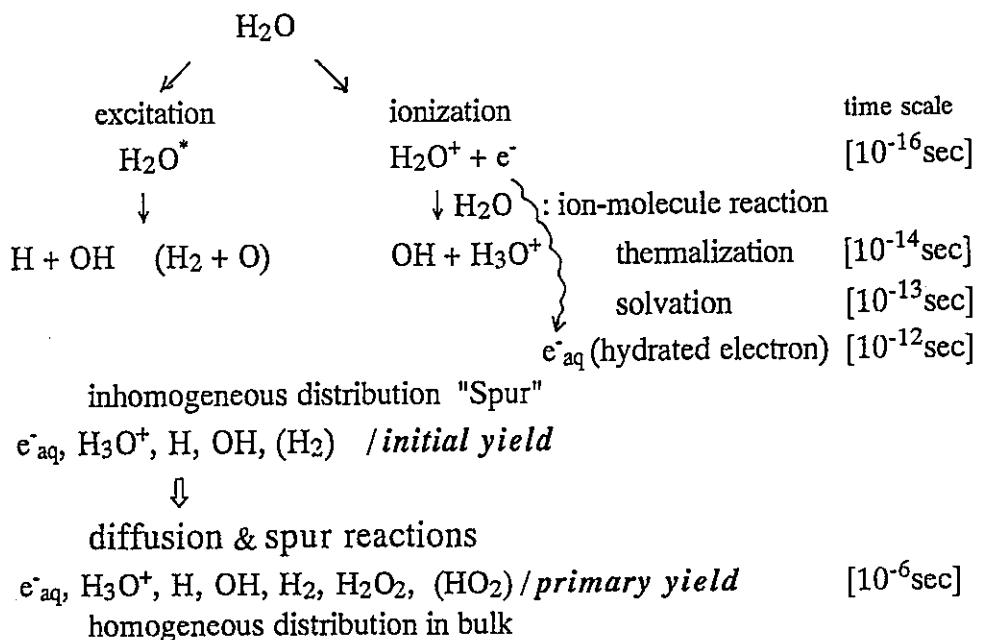
2.1 水溶液の放射線化学の歴史とその描像 [1]

地下水環境の放射線化学効果を論ずる上で、水溶液の放射線化学を理解することが重要である。水溶液の放射線化学は古く、放射線が発見されると同時に生まれたと言って過言ではない。R I を含む水溶液からガスが発生するという観測は放射線の発見とほぼ時を同じくしているからである。しかし、本格的な研究と進展はマンハッタンプロジェクトにおける研究であった。そこでは現在我々が信じているような考え方の基礎が生まれた。即ち、ラジカル理論であり、水分子のイオン化、励起により、H 原子、OH ラジカルが生成するという考え方である。1950 年代に入り、実験により水の分解から生成する還元種には二種類あるらしいことが確かになってきた。一方で、1953 年に Platzman は水分子のイオン化によって生成した電子は熱化後、水和してしばらくの間存在するであろうと予言した [2]。これらの実験と予言により、実験で直接観測することが期待されていたが、1960 年代に入り Keene と Hart and Boag はそれぞれパルスラジオリシス法により可視領域に強い吸収を観測し、これが水和電子であることを確認した [3, 4]。パルスラジオリシス法は放射線のパルス（通常は電子線パルス）を瞬間に照射し、試料中に生成した生成物を時間分解能を持つ吸収測定により、生成物の挙動をダイナミックに追跡できるもので、もともと Norrish and Porter によるフラッシュフォトリシス（1950 年に成功、その成果により 1967 年ノーベル化学賞）と同じ原理に基づく。水和電子の観測によりパルスラジオリシス法の有効性が確認され、多くの装置が作製され、基礎過程の研究には欠かせない道具となった。それ以来多くの実験データが蓄積され、生成反応中間体の直接観察も出来るようになり、これらの成果を踏まえ、放射線分解のモデル化が試みられ、1962 年に Kupperman により拡散モデル（Diffusion Kinetic Model）が提案され [5-7]、多くの実験結果を半定量的に説明した。この考えは、1969 年に Schwarz によりさらに発展され [8]、現在、水溶液の放射線分解の標準的な描像となっている。以下、標準的な反応の描像について、Buxton の総説に基づき簡単に紹介する [9]。この総説においては、G 値は 100eV エネルギー吸収当りの収量を示す。

水分子は放射線のエネルギーを吸収することにより、イオン化や励起が引き

起こされる。図 2-1 に示すように、イオン化により H_2O^+ と e^- が生成する。このイオン化は 10^{-16}s という短い時間に起こり、このうち H_2O^+ は周りの水分子と反応して H_3O^+ と OH を生む。 $\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}$ の反応はイオン分子反応としてよく知られ、この反応の時間スケールは気相中の速度定数を用いて推定すると、 10^{-14}s である。一方、イオン化で生じた電子の余剰エネルギーは水分子をイオン化したり、励起したりしてエネルギーを失い、系と同じ熱エネルギーになる（熱化）とともに、周りの水分子が配向したポテンシャル井戸を見つけ入り込み、電子自身の作る強い電場でさらに強い配向構造を形成し安定化する。この状態を水和電子と呼び、 e_{aq} (Hydrated Electron) と記す。最近、フェムト秒のレーザーフラッシュフォトリシスの研究から、水和電子の形成の時間スケールは数百フェムト秒と実験的に決定された [10,11]。一方、励起状態は分解して OH , H (H_2 , O) をもたらす。従って、放射線のエネルギーを吸収して 1 ピコ秒後では、 e_{aq} , H_3O^+ , H , OH , (H_2) が生成し、このときの収量をイニシャル収量 (Initial Yield) と呼ぶ習わしになっている。これらの水分解生成物は空間的には数十 Å の局所領域に一対以上が分布していると考えられている。この局所領域をスパー (Spur) と呼んでいる。これらスパーは、電子線、 γ 線等の低 LET 放射線では、お互いに数千 Å 程度離れていると考えられている。局所的に高い濃度で分布した水分解生成物は拡散により広がって系内に均一に分布し

図 2-1 SCHEME FOR THE RADIOLYSIS OF WATER



ようとするし、同時にこれら生成物は反応性に富むため相互に反応も行ない（スパー（内）反応 Spur reaction と呼ぶ：表 2-1）、拡散と反応が同時に進行してマイクロ秒を経ると系内で均一の分布になる。この時点での水の分解生成物収量をプライマリー収量 (Primary Yield) と呼ぶ。このスパー反応と拡散の過程で、表 1 に示すスパー反応を経て分子状の生成物 H_2O_2 や H_2 が生まれると考えられている。スパー内反応には水の再生反応も含まれるので水の分解総量はピコ秒よりマイクロ秒の方が小さくなる。以上の描像はこれまでの実験結果から引き出されたものであり、概ねこの描像は妥当と考えられている。先に述べた拡散モデルは上に述べたような描像をシミュレーションするもので、ピコ秒での水分解生成物の初期分布を仮定し、スパー反応と拡散が進行して行く様子を再現するものである。

表 2-1 水中のスパー反応

Reactions	Rate k / $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$e^-_{\text{aq}} + e^-_{\text{aq}} + 2H_2O \rightarrow H_2 + 2OH^-$	0.54
$e^-_{\text{aq}} + OH^- \rightarrow OH^-$	3.0
$e^-_{\text{aq}} + H_3O^+ \rightarrow H + H_2O$	2.3
$e^-_{\text{aq}} + H + H_2O \rightarrow H_2 + OH^-$	2.5
$H + H \rightarrow H_2$	1.3
$OH + OH \rightarrow H_2O_2$	0.53
$OH + H \rightarrow H_2O$	3.2
$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$	14.3

純水中での反応は上に述べたように進むと考えられるが、一般に水溶液には溶質が存在する。溶質濃度が低い場合、スパー内に存在する溶質の割合は低く、この溶質が水和電子や水素原子、OH ラジカルいずれかと反応性が高い場合でも、スパー内反応は溶質に影響されず進行し、スパー反応が終わって水の分解生成物が系に均一に分布した段階で大部分の反応が起こる。この条件を満足する場合には溶質濃度を変化しても、分子状生成物の収量は純水の場合とほぼ等しい。溶質はラジカル生成物と反応して、ラジカル生成物と等量の反応生成物をもたらすであろう。しかし、溶質濃度を増加させると、スパー反応に影響

し、例えば OH ラジカルと反応性の高い溶質（この場合は OH と選択的に反応するということで、OH 捕捉剤と表現する）はスパー反応と競合して OH ラジカルと反応し、反応生成物の収量はプライマリーの OH 収量よりも増加し、スパー反応の OH を幾分取り除くことから H₂O₂ の収量は減少することになる。むしろ、歴史的なこういった観測結果に裏付けられて、スパーと言った描像が確立されたと言うべきである。このようにスパー反応への影響が小さい条件では、「希薄水溶液の放射線化学」として十分に確立しているといえよう。

2. 2 e⁻_{aq} (水和電子) 、水素原子、OH ラジカルの反応性

これまで述べてきたように、短い時間スケールで局所的に生ずるスパー反応を経て、水の分解生成物が系内に均一に分布する。水の分解で、e⁻_{aq}, H, OH, H₂, H₂O₂ が主たる生成物として生まれることになる。これらの生成物のうち、H₂, H₂O₂ は安定な化合物でその化学的性質はよく知られている。e⁻_{aq}, H, OH は水の放射線分解で生ずる特有の反応中間体であり、これらの化学種と溶液中に存在する溶質との反応が放射線効果として現われる。そこで以下にこれら反応中間体の特徴をまとめておく。

2. 2. 1 e⁻_{aq} (水和電子) 、水素原子、OH ラジカルの吸収スペクトル

これら反応中間体はパルス放射線で瞬間に高密度に生成され、多くの場合、時間分解能を持つ吸収測定によって観測されるが、これらの化学種の吸収スペクトルを図 2-2 に示す。吸収係数の比較から、水和電子が非常に強い吸収を示すことが分かる。それ以外の化学種は吸収が比較的小さく、しかも短波長側に位置しているため、水和電子の観測ほど容易ではない。

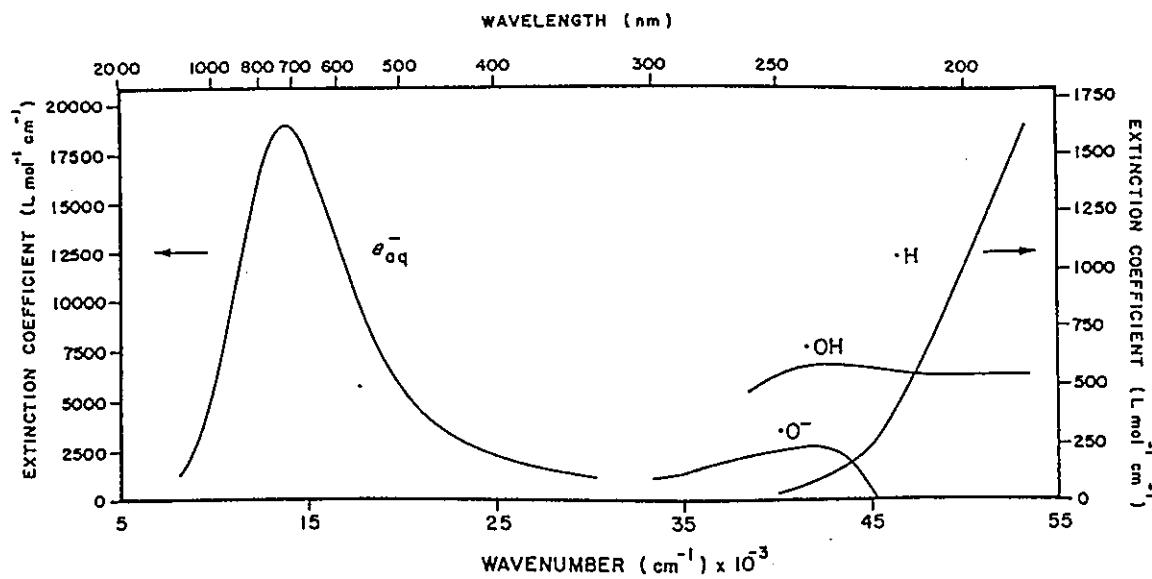


Fig. 1. Optical absorption spectra for e_{aq}^- , $H\cdot$, $\cdot OH$ and $\cdot O^-$. Figure prepared by G. L. Hug from spectra in NSRDS-NBS 69¹⁰.

図 2-2 e_{aq}^- , $H\cdot$, $\cdot OH$ と $\cdot O^-$ の吸収スペクトル

2. 2. 2 e^-_{aq} (水和電子) の性質と反応性

Hydrated Electron; e^-_{aq}

redox potential; -2.9 V
 diffusion const.; $4.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$
 absorption coefficient; $\varepsilon = 18,500 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ at 725 nm

図 2-3 水和電子の水中での水和構造

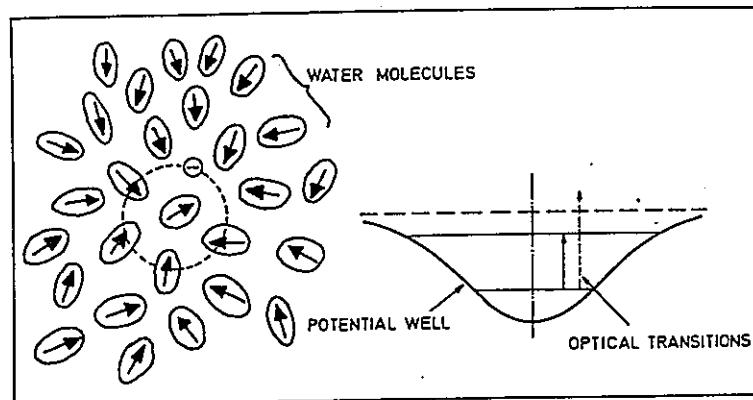
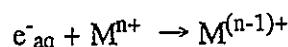


Fig. 3.2. The hydrated electron: a schematic picture of polarization (left) and energy levels (right). (From Boag [22]. Reproduced by permission of North-Holland Publishing Company.)

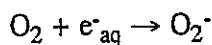
水和電子の物理化学的特性と水和の構造を示しておく。

水和電子は非常に強い還元剤であり酸化還元電位は -2.9 V で、多くの金属イオンと速やかに反応し、下に示す様な反応で還元する。

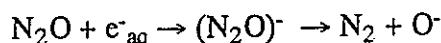


多くの反応速度定数は $\approx 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$ の拡散律速反応であることが多い。

また、電子親和力の大きな化合物と反応し、アニオンを生成する。酸素、 N_2O はその代表で、



なる捕捉反応で記述できる。後者の反応は



で、生成したアニオンが非常に短時間で解離するため、解離的電子捕捉と呼ばれている。解離的電子捕捉はハロゲン化合物では頻繁に起こる。この N_2O との反応は水和電子を変換して酸化性の強い O_2^- , OH^- に変えることから、この反応は放射線化学で広く用いられている。

以下に、水和電子の反応例を表にして紹介する。

表 2-2 Some rate constants for the reaction of the hydrated electron

inorganic	$10^{-10} k / M^{-1}s^{-1}$	organic	$10^{-10} k / M^{-1}s^{-1}$
O_2 ($O_2^- \leftrightarrow HO_2$)	1.9	C_6H_6 ($C_6H_7 + OH^-$)	1.2×10^{-3}
H_3O^+ ($H + H_2O$)	2.3	C_6H_5Cl ($C_6H_5 + Cl^-$)	1×10^{-2}
NH_4^+ ($H + NH_3$)	$<2 \times 10^{-4}$	C_6H_5I ($C_6H_5 + Cl^-$)	1.2
Ag^+ (Ag)	3.6	$CH_2=CH_2$	$<2.5 \times 10^{-4}$
Cd^{2+} (Cd^+)	5.0	$CH_2=CCl_2$	2.3
In^{3+} (In^{2+})	5.6	CH_4	$<10^{-3}$
$Fe(CN)_6^{3-}$ ($Fe(CN)_6^{4-}$)	0.3	CH_3I ($CH_3 + I^-$)	1.7
NO_3^- ($NO_3^{2-} \rightarrow NO_2 + 2OH$)	0.87	CH_3OH	$<10^{-6}$
UO_2^{2+} (UO_2^+)	1.7		

2. 2. 3 水素原子の性質と反応性

Hydrogen Atom; H

redox potential; -2.3 V
 diffusion const.; $7 - 8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$
 absorption coefficient; $\epsilon = 1,620 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ at 188 nm

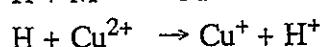
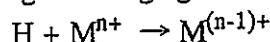
水素原子の物理化学特性はまとめてある。

水素原子は水和電子同様、強い還元剤で、その酸化還元電位は -2.3 V で、水和電子よりやや弱い。金属イオンの還元を行うことが多い。水和電子は酸中でプロ

トンと反応し、水素原子になる。また、水素原子は最も単純なラジカルの一つで、ラジカルとの反応、二重結合への付加反応をする。有機物からは水素原子を引き抜き、有機物のラジカルと水素分子を生成する。

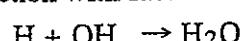
下に、これらの例を示す。

* strong reducing agent

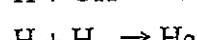


$$k = 9.1 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

* reaction with radicals



$$k = 3.2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

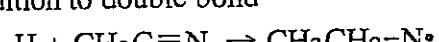


$$k = 1.3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

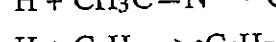


$$k = 2.1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

* addition to double bond

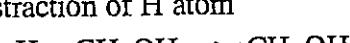


$$k = 2.0 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

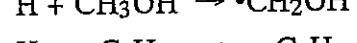


$$k = 9.1 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

* abstraction of H atom



$$k = 2.6 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$



$$k = 7.8 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

2. 2. 4 OH ラジカルの性質と反応性

Hydroxyl Radical; OH

redox potential; 2.72 V

diffusion const.; $2.0 - 2.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$

absorption coefficient; $\epsilon = 400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ at 260 nm

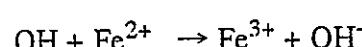
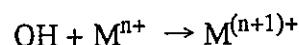
pKa = 11.9 $OH \leftrightarrow H^+ + O^-$

OH ラジカルの物理化学特性を上にまとめる。

OH ラジカルは強い酸化剤で、その酸化還元電位は 2.72 V と多くのイオンを酸化する。強いアルカリ溶液中では解離して O^- として振る舞う。OH もラジカルであるから、ラジカルとの反応、二重結合への付加、有機物からの水素原子の引き抜き反応等する。

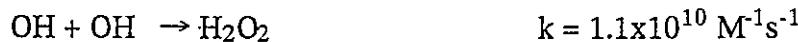
下に、これらの例を示す。

* strong oxidizing agent, oxidant



$$k = 4.3 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

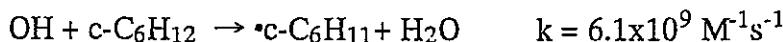
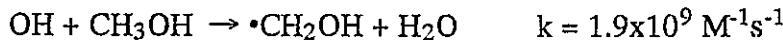
* reaction with radicals



* addition to double bond



* abstraction of H atom



以上簡単に述べたように、水の分解で生成する e^-_{aq} (水和電子) 、水素原子、
OH ラジカル等が活性であるために、水溶液中に存在する溶質と反応し、溶液の
酸化還元状態の変化や分解、分子量の増減等様々な効果が引き起こされるわけ
ある。本報告書では地下水に含まれる物質の化学変化が対象になっている。

水の分解生成物のうち、 H_2 や H_2O_2 以外の e^-_{aq} 、 H 、 OH については先に述べ
たパルスラジオリシス等の方法により多くの実験が行われ、それぞれの反応中間
体と種々の溶質との反応性が評価されてきており、最近では多くのものはデータ
集としてファイルされており、金属イオン、無機及び有機物、生体関連物質など
との反応性は良く分かっている。以上述べたように、水溶液の放射線化学反応は
長い歴史があり、その成果も教科書や総説としてまとめてあるのでこれを参考に
してもらいたい [12-21]。

2.3 放射線反応のシミュレーションのためのデータ

水溶液の放射線反応をシミュレーションするためには放射線から水溶液がどれだけのエネルギーを吸収するかを表示する吸収線量、これにより水中に生成する e^-_{aq} 、H、OH、 H^+ 、 OH^- 、 H_2 、 H_2O_2 、 HO_2 などの収量としてのプライマリー収量 ($G_{e^-_{aq}}$ 、 G_H などと表示する)、それらと系内に存在する溶質との反応、水分解生成物間の反応、これらの反応で生じた二次生成物の反応が知られておれば、計算によりその反応を模擬することが可能である。このうち吸収線量は系を設定することにより適切な値を採用すればよい。水の分解生成物の（プライマリー）収量は、 γ 線、電子線などの低 LET 放射線照射の場合と α 線や中性子等の高 LET 放射線では異なることが知られており、対象とする放射線の種類により適切な G 値のセットを採用する必要がある。さらに、生ずる反応の起こりやすさ、速さの表現としての反応速度定数も必要である。多くの場合、我々が観測するのは、最終生成物の同定や収量評価であり、最終生成物に到達する間に関与する反応を十分把握することなくして反応と模擬することは困難である。以下、水分解 G 値の線質効果、反応速度データについてまとめておく。

2.3.1 水分解 G 値の線質効果

水の分解 G 値についてはこれまで多くの研究がなされてきている。低 LET の放射線（通常の MeV 前後のエネルギーを持つ γ 線や電子線）では、以下の表 2-3 に示すように報告者により幾分値は異なるものの値の一致はよい。表に中性領域の水溶液の分解によるラジカルと分子生成物を示す。これらの収量の水の pH 依存性についても評価されており強い酸、あるいは強いアルカリの水溶液でない限りほぼ一定の値と値を与えることも知られており図 2-4 に初期 G 値の pH 依存性を示す [14]。図からも判るように強酸性では水の分解収量 (G_{H_2O}) が増加し、それに伴ってラジカル収量も増加することが知られている。酸では 0.4 M 硫酸水溶液はフリッケ、セリウム線量計として用いられる溶液で、この系での値は $G_{H^+} = 3.7$, $G_{OH} = 2.9$, $G_{H_2} = 0.4$, $G_{H_2O_2} = 0.8$, $G_{HO_2} = 4.5$ と評価されている。酸性水溶液で留意すべきことは、水和電子は速やかにプロトンと反応して水素原子に変換されるため、強酸中は水和電子は観測できず水素原子として扱わざるを得ないことである。

以上は低 LET 放射線照射であったが、放射線の種類を変えると水分解のパターンが変化することが知られており、プロトンやヘリウムイオンのビームを用いて 0.4M 硫酸酸性水溶液での評価がなされた。一般に用いる放射線の LET が増加するとラジカル収量が減少し、逆に分子収量が増加する。これは、LET の増大に伴いスパー間の間隔が減少し、スパーの重複が起きるため、スパー内反応が低 LET 放射線照射時と比較し、より起こりやすくなるため定性的に説明されている。図 2-5 に 0.4 M 硫酸水溶液中での水の分解 G 値の LET 依存性を示す [12]。これからわかるように、ビームの LET はビームエネルギーにより大きく変化することから荷電ビームでの照射の場合はそのエネルギーに留意せねばならない。この点は、電子線、 γ 線照射と大きく異なる。これらの評価を表に示す。既に述べたように酸性系では水和電子は水素原子として扱われるため、その収量の LET 依存性は明確ではないが、この表から次のことがわかる。水和電子の収量は LET の増加により急激に減少してしまうことがある。アクチノイドからの α 線を線源にするような照射の場合にはこれらの特徴に留意すべきであろう。

中性領域の水の放射線分解生成物収量の LET 依存性は必ずしも 0.4 M 硫酸酸性系ほど多くの蓄積はないが、高速中性子、いくつかのイオン照射の結果を表 2-4 に [23]、LET 依存性を図 2-6 [24] にまとめる。

放射線影響を検討すべき対象である地下水はアルカリ領域であることが多いが、上に述べたように、原理的には中性の水溶液と同じように扱ってよい。しかし、ベントナイトなどの緩衝材などが入ってくる場合には、その緩衝作用などを考慮した検討が必要である。この点は、今後の検討課題の一つであろう。

表 2-3 希薄水溶液の γ 線分解による生成物 G 値

	Bjergbakke*	Draganic#	Elliott\$	Burns%
G_{e-aq}	2.7	2.63	2.64	2.70
G_H	0.51	0.55	0.57	0.61
G_{H_2}	0.45	0.45	0.45	0.43
G_{OH}	2.67	2.72	2.82	2.86
$G_{H_2O_2}$	0.72	0.68	0.645	0.655
G_{-H_2O}	4.11	4.08	4.11	4.17

$G_{H_2O_2}$ is neglected. The values are corrected by a material balance relation.

* E. Bjergbakke et al.; Risø-M-2430 (1984)

I. G. Draganic et al.; J. Phys. Chem., 73, 2564 (1969)

\$ A. J. Elliot et al.; J. Chem. Soc., Faraday Trans., 89, 1193 (1993)

% W. G. Burns and P. Moore; Radiat. Effects 30, 233-242 (1976)

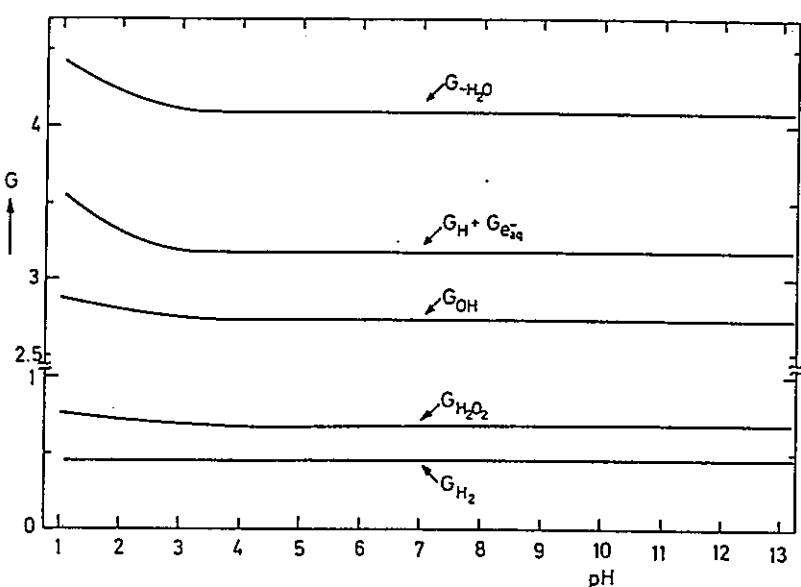


Fig. 5.3. Dependence of primary radical and molecular yields of water γ -radiolysis on pH, derived from measurements on formic acid-oxygen solutions. (After Draganic et al. [74].)

図 2-4 水の分解生成物の pH 依存性

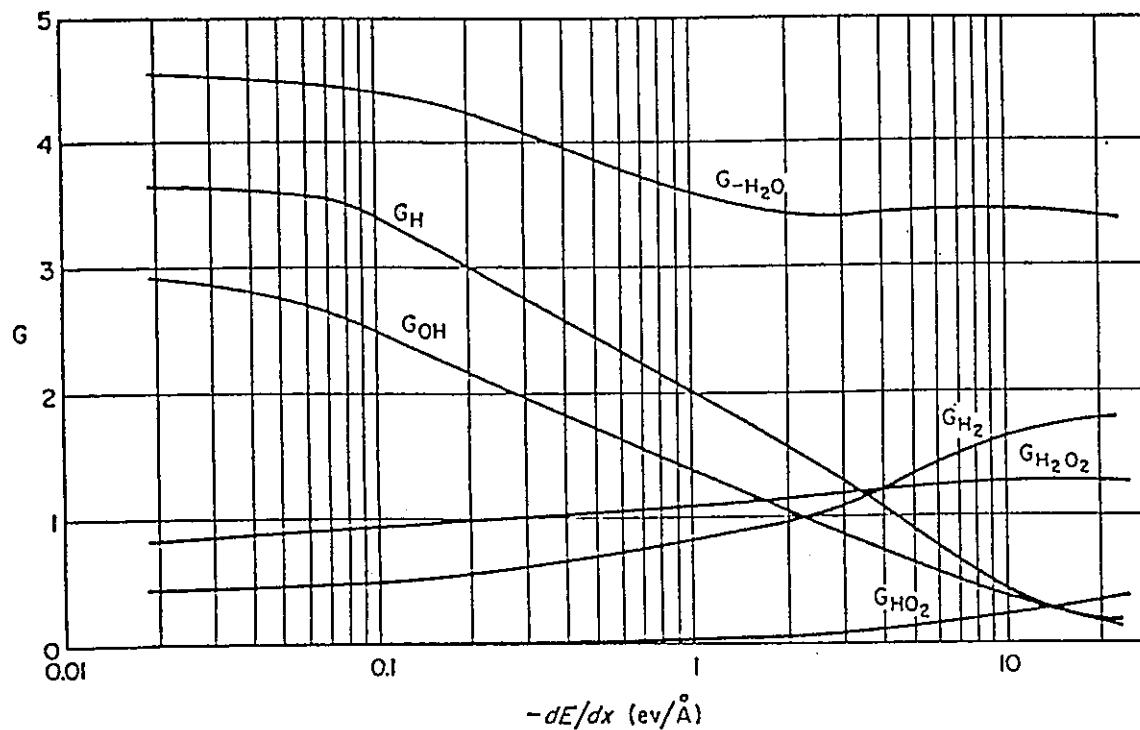


Fig. 5.2 The water decomposition yields in 0.8N H_2SO_4 solutions as a function of initial $-dE/dx$. G_{no_2} is estimated. Curves are calculated from the data of Fig. 5.1 on $G(\text{H}_2)$, $G(\text{Fe}^{+++})_{air}$, and $G(\text{Ce}^{+++})$ by the formulas:

$$4G_H = G(\text{Fe}^{+++})_{air} - 2G_{H_2}$$

$$G_{H_2O} = 2G_{H_2} + G_H - G_{no_2}$$

$$4G_{H_2O_2} = G(\text{Ce}^{+++}) + 2G_{H_2} - 4G_{no_2}$$

$$G_{OH} = G_{H_2O} - 2G_{H_2O_2} - 2G_{no_2}$$

図 2-5 0.4M H_2SO_4 水溶液の分解 G 値の依存性

表 2-4 中性系希薄水溶液の γ 線、高速中性子、イオン照射時の放射線分解 G 値

taken from Geni R. Sunaryo *et al.*, *Radiat. Phys. Chem.*, 44, 273-280 (1994)

Sources		G_{H_2}	G_H	$G_{e\text{-aq}}$	G_{OH}	$G_{H_2O_2}$	G_{-H_2O}
γ rays $0.023\text{eV}/\text{\AA}$	Geni <i>et al.</i> (1995)	0.45	0.63	2.75	(3.12)a, b	(0.58)a, b	4.28
	Elliot <i>et al.</i> (1990)	0.45	0.60	2.7	-	-	4.20
	Spinks & Woods (1976)	0.43	0.61	2.7	2.86	0.61	4.14
fast neutrons	Geni <i>et al.</i> (1995) $6\text{ eV}/\text{\AA}$ d	1.07	0.58	0.43	(0.86) (0.70)	(1.14) (1.22)	3.15
	Burns & Moore (1976) c	0.88	0.50	0.93	1.09	0.99	3.15
	Gordon <i>et al.</i> (1983) c	0.85	0.41	0.15	0.37	0.95	2.27
ion beams	Appleby & Schwarz (1969) $18\text{MeV D}^+ 0.50\text{ eV}/\text{\AA}$ e	0.68	0.64	1.48	1.66	0.91	3.48
	$32\text{MeV He}^{2+} 2.3\text{ eV}/\text{\AA}$ e	0.96	0.42	0.72	1.00	1.00	3.06
	$12\text{MeV He}^{2+} 4.8\text{ eV}/\text{\AA}$ e	1.11	0.27	0.42	0.75	1.08	2.91
	Elliot (1992) $23\text{MeV D}^+ 0.42\text{ eV}/\text{\AA}$	0.57	0.51	1.55	-	0.75	3.2

a: the values derived from NaNO_2 solutions

b: the values derived from $\text{HClO}_4 + \text{methanol}$ solutions

c: theoretical estimation

d: average LET

e: initial LET

図 2-6 (a) 水の分解により生成する還元種の LET 依存性

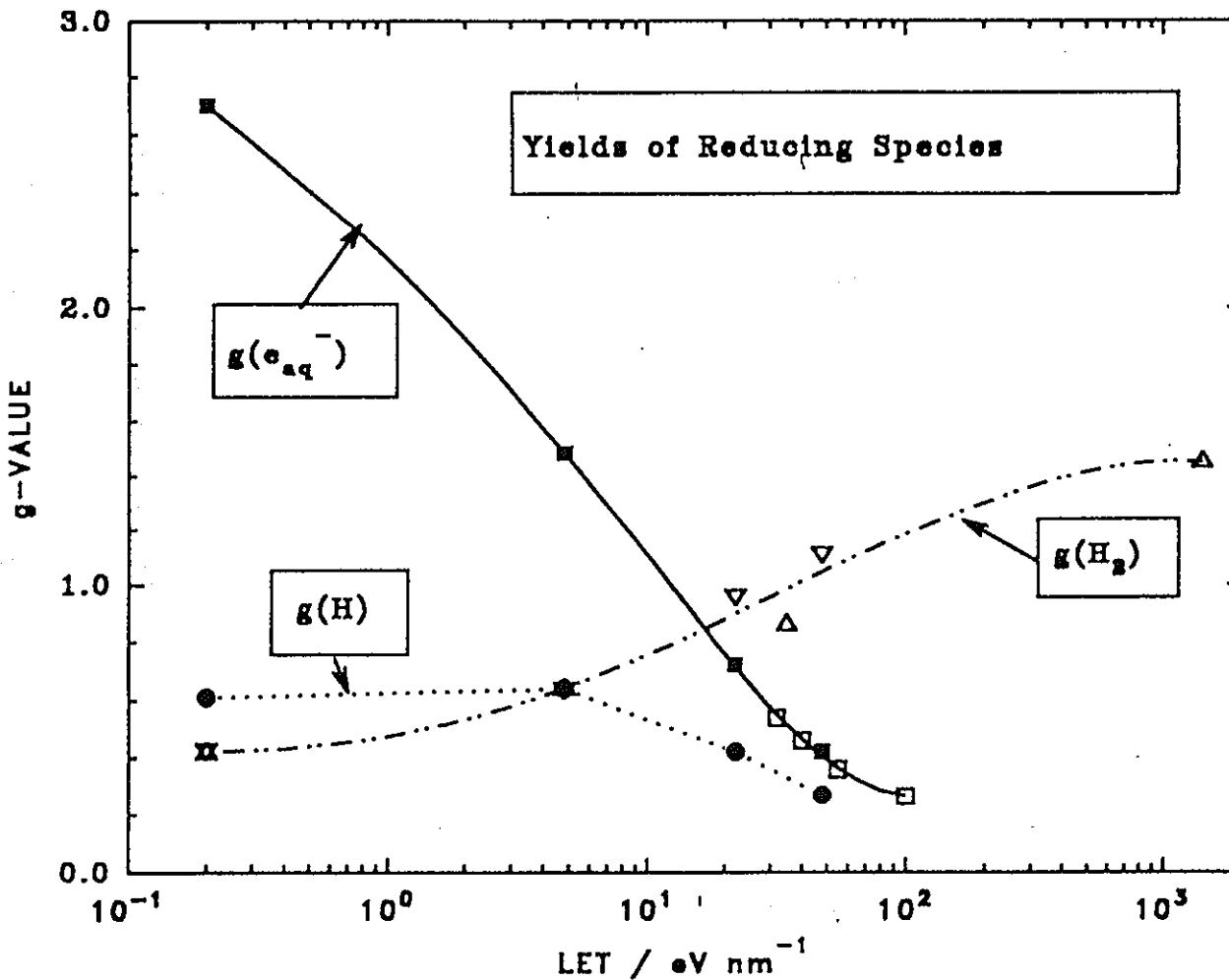


Figure 20: The g-values of the reducing species formed as a function of LET: e_{aq}^- (\blacksquare^{85} , \square^{82}), H (\bullet^{85}), H_2 (Δ^{76} , ∇^{85}).

図2-6(b) 水の分解により生成する酸化種のLET依存性

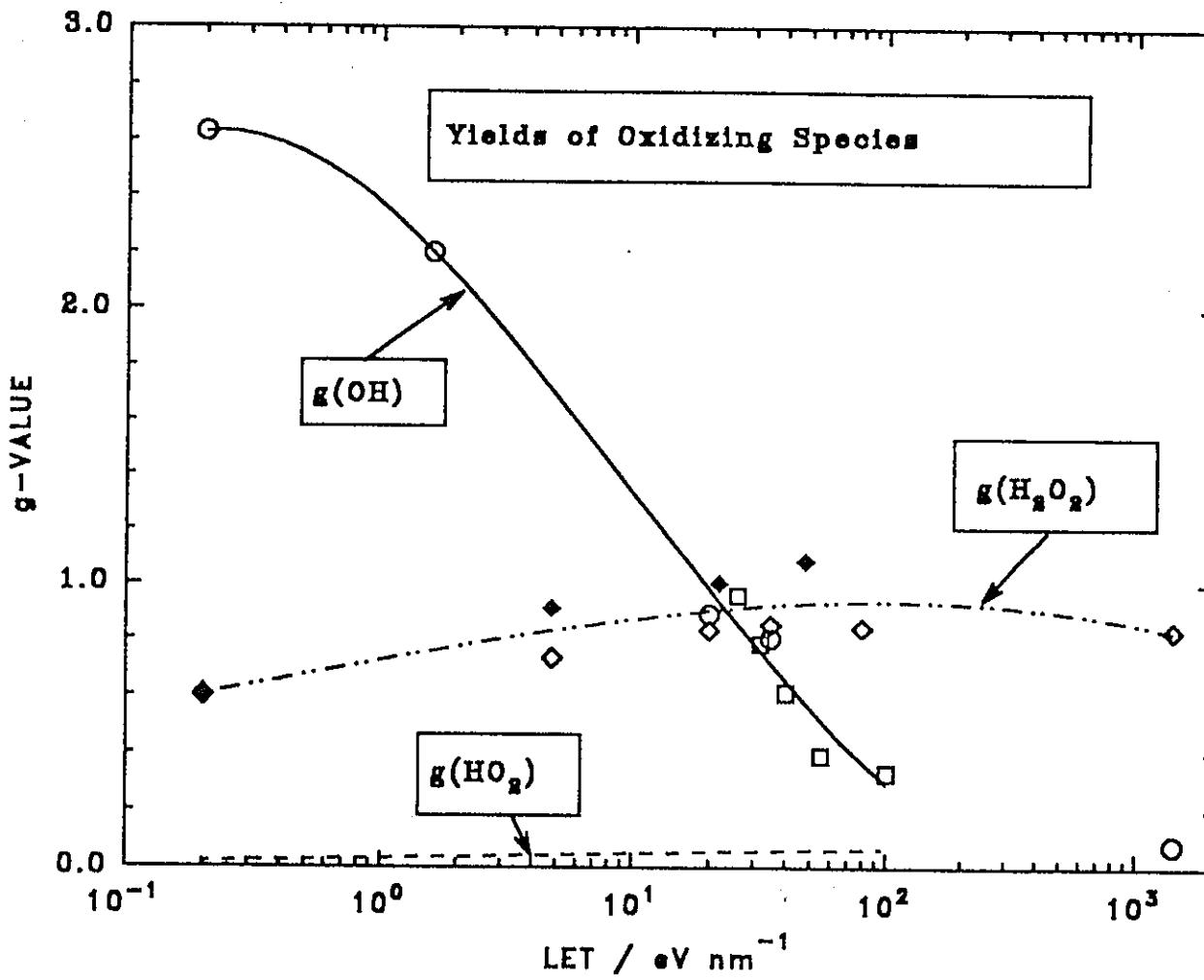


Figure 21: The g-values of the oxidizing species as a function of LET: OH (\bigcirc , ⁷⁶ \square , ⁸⁴), H_2O_2 (\Diamond , ⁷⁶ \blacklozenge , ⁸⁵), HO_2 (- - -).^{85, 86}

2.3.2 放射線反応における反応速度データ

希薄水溶液の放射線反応では、反応は水の分解で生じる活性種から開始する。もし水溶液が溶質を含まないような純水であれば、活性種相互で反応するとともに、そこで生じた反応生成物も反応に関与する。水中で生じる反応はこれまでの研究からほぼ整備されている。それらの反応一覧を後に表で示す。ここでは、水和電子、ラジカル以外の酸素や水素、場合によってはオゾンの関わる反応も考慮してある。さらに H_2O , OH , HO_2 , H_2O_2 などの酸塩基平衡も含まれている。シミュレーション計算をする上で、扱う反応が多くて詳しければよいというものではない。特に計算時間、計算機の容量といった制約もあり、必要十分の反応セットを採用するのが望ましい。後述するように、本研究で採用する反応セットはこの点を考慮した表を用いる。

さらに、水中に各種溶質が存在する場合は、水分解で生じたラジカル種が溶質と様々な反応を起こすとともにそれで生じた2次的なラジカル、生成物と反応を起こす。これらは各々の反応に関わる中間体の濃度と反応速度定数で決定されるため、反応評価には反応速度定数が不可欠となる。各種目的への利用のために、これまでの研究や報告を整理しデータベース化が進み以下のようなデータ集が刊行されている。

HO_2/O_2^- と種々の化合物との反応については、

B. H. Bielski, D. E. Cabello, R. L. Arudi and A. B. Ross
“Reactivity of HO_2/O_2^- Radicals in Aqueous Solution”
J. Phys. Chem. Ref. Data, 14, 1041-1100 (1985)

でまとめてある。

さらに、原子力工学分野で深く関わるアクチノイドイオンに着目したものとして、

S. Gordon, J. C. Sullivan and A. B. Ross
“Rate Constants for Reactions of Radiation-Produced Transients in Aqueous Solutions of Actinides”
J. Phys. Chem. Ref. Data, 15, 1357-1367 (1986)

が貴重である。

水の放射線分解で最も重要な、水和電子、水素原子、 OH ラジカルの反応性

は、

G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman and A.B. Ross
“Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$) in Aqueous solution”
J. Phys. Chem. Ref. Data, 17, 513-886 (1988)

でまとめである。

無機ラジカルの反応性は、

P. Neta, R. E. Huie and A. B. Ross
“Rate Constants for Reactions of Inorganic Radicals in Aqueous Solution”
J. Phys. Chem. Ref. Data, 17, 1027-1284 (1988)

でまとめあり、放射線科学、大気化学等広い分野で有効に利用されよう。

水溶液中の種々の還元電位はラジカルも含めて、

Peter Wardman
“Reduction Potentials of One-Electron Couples Involving Free Radicals in Aqueous Solution”
J. Phys. Chem. Ref. Data, 18, 1637-1755 (1989)

にリストの形で示され、本報でも活用した。

大気中のように酸素の存在する場合、酸化ラジカルが反応に大きな寄与を与えるが、これについての情報はまだ不十分であるが、現時点でのデータは

P. Neta and R. E. Huie
“Rate Constants for Reactions of Peroxyl Radicals in Fluid Solutions”
J. Phys. Chem. Ref. Data, 19, 413-513 (1990)

で示されている。

これらはデータブックとして汎用性が高いが、次々と報告されるデータを取り込んでバージョンアップが必要である。このような目的のために上のデータベースを取り込んだ形でコンピュータ直接検索できるようフロッピーに入れて販売されている。

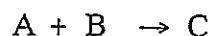
A. B. Ross, W. G. Mallard, W. P. Helman, G. V. Buxton, R. E. Huic and P. Neta
NIST Standard Reference Database 40 (June 1994)
“NDRL/NIST Solution Kinetic Database”

第3章 放射線反応の計算機シミュレーション

本章では放射線反応を計算機上で模擬するためのシミュレーションの原理、それを実験するための計算機コードの1つであるFACSIMILEコードの説明、さらにシミュレーションを実行するに当たって注意を払うべき点について述べる。

3.1 シミュレーションの原理

一般に化学反応は



のように表現できるであろう。ここでA, B及びCは水溶液中の反応に関わる反応中間体や溶質とする。均一に分布したA, Bの2次反応の場合には、もしA種に着目すると上の反応に基づく挙動は

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B]$$

で現わされ、この反応の速さを規定するパラメータとして反応速度定数kが導入される。水溶液中の反応であれば、反応には少なくとも反応に係る物質が拡散して衝突するまでの時間が必要である。衝突して直ちに反応する場合には反応時間は拡散のみで決定され、拡散律速反応と呼び、水溶液中の代表的な拡散定数 $10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ 、反応半径を数Åとすれば速度定数は約 $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ の値となる。しかし、一般には一回の衝突では反応しない場合も多く、その場合を反応律速反応と呼び $<10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ である。

さて、最初の微分方程式にもどれば、 $[A] \ll [B]$ の条件下では簡単に解けて $[A(t)] = [A(0)] e^{-k[s]t}$ と表現できるであろう。従ってkと初期条件が与えられればA種の挙動は微分方程式を解けばよいことになる。放射線の照射下のような場合では反応中間体が一定の割合で生まれるのでその項を加えて($P(t)$ とする)

$$\frac{d[A]}{dt} = P(t) - k[A][B]$$

となる。

以上が最も単純な系であるが、現実の放射線反応シミュレーションでは反応

に関わる反応種は前章で述べたように希薄水溶液中では均一に分布した OH, H, e^-_{aq} , H_2 , H_2O_2 , それ以外に水溶液中に溶け込んでいる溶質も関係する。従って各々の A_i 種に対し、

$$\frac{d[A_i]}{dt} = P_i(t) - \sum_j k_{ij}[A_i][A_j]$$

$i = 1 \dots j \dots n$ なる連立微分方程式群で表現されるはずであるこの $P_i(t)$ 項は放射線照射で生まれたり、他の反応で生ずる A_i 種の寄与を示す。第 2 項は A_i 種が他の A_j 種と反応速度定数 k_{ij} で反応してゆく寄与を現わす。 $i = 1, 2$ 程度であれば簡単な条件下では解析的に数式に表わすことも可能であるが、水溶液中の反応のように多種の反応種を相手にする場合は、手で解析したり、自分で連立微分方程式のプログラムを立てて計算するというのは時間を要し、現実的でなくなる。次章で示すように、純水中の反応を記述する場合でも反応は 40 以上扱う必要が出てくるので、こういった目的のための化学計算用汎用計算機コードが要求される。

ここで留意すべきは、通常の反応で、 $A + B \rightarrow C$ では A は一つ消滅するのに對し、同じ化学種同士の反応、 $A + A \rightarrow B$ では、一回の反応で二つの A 種が消滅する。慣例に従い、両反応を等価に扱うため、反応速度定数の表示において、同じ化学種間の反応の場合は、 $2k$ の k を表示することとする。

3.2 FACSIMILE コード [1]

上に述べたように少しでも複雑な化学系での反応を手軽に計算できるように化学計算専用のコードが製作販売されている。本研究で用いている FACSIMILE コードは英国 Harwell 研究所で当初、生体反応のための計算機コードを汎用に使えるよう改良を加えたもので、大型計算機のみならず最近はパソコン上で動くようなコードも販売されるようになっている。この計算コードは本研究のような放射線反応のみならず最近の大気化学分野などでの地球規模での大気反応のシミュレーションや予測にも広く使用されている。又、均一系の計算のみならず、拡散問題にも簡単に適用できる強力なコードである。現在（平成 7 年 2 月）、バージョン 3.0 であるが、グラフィックの機能などを強化した、より使いやすいバージョン 4.0 が準備中である。

この計算コードは与えられた化学反応式のセットを連立微分方程式に置換し、数値的に解いて各化学種の濃度の時間変化を与えるもので、実例として鉄線量計（フリッケ線量計）をシミュレーションする場合のデータの例を示す。

（ただし、実際のデータでは行番号は不要、またここでは省略した区切り記号などもある。）

010 VARIABLE

020 H+ OH- H₂O E- H OH HO₂
030 H₂O₂ HO₂- H₂ O₂ O₂- FE₂+ FE₃+ FEH₂+

040 PARAMETER

050 GH+3.00 GE- 3.00 GH₂ 0.40 GH 0.70

060 GOH2.94 GH₂O₂ 0.78 GH₂O 0.081

070 RADIATION 3.54E-08

080 COMPILE INITIAL ;

090 H+ = 0.411 ;

100 OH- = 2.43E-14 ;

110 OH- = 1E-3 ;

120 O₂ = 2.4E-4 ;

130 H₂O = 55.5 ;

140 COMPILE EQUATIONS ;

150 % RADIATION*GE- : = E- ;

160 % RADIATION*GH : = H ;

170 % RADIATION*GOH : = OH ;

180 % RADIATION*GH₂O₂ : = H₂O₂ ;

190 % RADIATION*GH₂ : = H₂ ;

200 % RADIATION*GH+ : = H+ ;

210 % RADIATION*GH₂O : H₂O = ;

220 %5.50E09 : OH + OH = H₂O₂ ;

230 %3.00310 : OH + E- = OH- ;

240 %7.00E09 : OH + H = H₂O ;

250 %2.70E07 : OH + H₂O₂ = HO₂ + H₂O ;

260 %4.20E07 : OH + H₂ = HO₂ + H ;

270 %1.82E06 : E- + E- + H₂O + H₂O = H₂ + OH + OH- ;

280 %4.55E08 : E- + H + H₂O = OH- + H₂ ;

```

290 %1.90E10      : E- + O2      = O2-      ;
300 %2.30310      : E- + H+      = H        ;
310 %19           : E- + H2O     = H        + OH-    ;
320 %7.70E09       : H + H       = H2       ;
330 %1.00E10       : H + HO2     = H2O2    ;
340 %9.00E07       : H + H2O2    = H2O + OH  ;
350 %2,10E10       : H + O2      = HO2      ;
360 %10            : H + H2O     = H2O + OH  ;
370 %7.60E05       : HO2 + HO2    = H2O2 + O2  ;
380 %8.00E05       : HO2         = H + O2-    ;
390 %5.00E10       : H+ + O2-    = HO2      ;
400 %0.036          : H2O2        = H+ + HO2-  ;
410 %2.00E10       : H+ + HO2-    = H2O2    ;
420 %2.60E-5        : H2O         = H+ + OH-  ;
430 %1.40E11       : H+ + OH-    = H2O      ;
440 %4.60E08        : FE2+ + OH    = FE3 + OH-  ;
450 %1.20E06        : FE2+ + HO2    = FE3 + HO2-  ;
460 %52             : FE2+ + HO2    = FE3 + OH + OH-  ;
470 %2.00E07        : FE2+ + H      = FEH2+   ;
480 %2.00E07        : FE2+ + H+     = FE3+ + H2  ;
490 %1.00E08        : FE3+ + H      = FE2+ + H+  ;

500 CONPILE PRINT;
510 WRITE 1 = 6, TIME, FE2+, FE3+, H2, H2OH % ;
520 WRITE 1 = 6, TIME, OH, H, E-, H+, 02% ;
530 WHENEVER TIME = 300 600 900 1200 1500 1800 2100 2400% CALL PRINT
540 BEGIN;
550 STOP;

```

10行 - 30行では使用する変数名（化学種）を宣言している。

40行 - 70行でパラメータ設定を行っている。ここでパラメータはG値と放射線の線量率である。ここで30行のRADIATIONが線量率を表わすが、ここで単位はG値が1の場合、照射により毎分1kGyの線量率がここでは 1.77×10^{-6} となる。

80 行 - 130 行が初期条件で、化学種濃度を mol/kg で入力する。

140 行 - 490 行が系内で起こる化学反応とその速度定数のリストである。

このうち

150 行 - 210 行は水の放射線分解を表わしている。

220 行 - 430 行は水の放射線分解生成物同士の反応、

440 行 - 490 行が鉄イオンの酸化、還元反応である。

500 行 - 530 行で、出力する変数名と出力の時間を指示している。

以上のリストからわかるように FACSIMILE コードを使って放射線反応を計算する場合、反応の引き金になる放射線による活性種の発生は G 値で与えられることになる。さらに、どのような反応でどのような反応速度定数のもとで計算させるかを与える必要がある。従って、G 値と反応速度定数が揃っていればコードで計算できることになる。

3.3 シミュレーション時の留意点

シミュレーションは現実をモデル化して計算するもので、あくまでも道具であり、正しく用いなければ出てくる結果は意味のないものになる。従って、設定条件下での計算であるから、現実の条件をうまくモデル化しなければ現実と異なった結果になるのは当然であり、シミュレーションはモデルであることを胆に命じておく必要がある。

(1) すでに述べたように現実の系は同時に多数の反応が進行し、それぞれに速度定数を与えているが、その計算に用いる反応速度定数は実験によって評価され、当然実験誤差を含む。しかし、対象系の挙動を決定づける、あるいは特徴づける反応速度定数は全てではなく、このうち特定のものであることが多い。どの反応速度定数が支配的であるかを検討するのが、感度解析 (sensitivity test) で、多数の速度定数のうち、1つ1つを大きく変化させると結果に大きく効果を与えるものが見い出される。この反応が対象とする系のキーとなる反応となり、感度解析によりキー反応を見つけ出すことが出来る。同時に、この反応の速度定数は精度よく決定する必要がある。

(2) 計算に当たっては物質収支の観点からも十分な配慮を払う必要がある。これまでの経験では、配慮が足りないために、長時間のシミュレーション時に、水

が無くなったりしたことがある。

(3) 反応系は閉じた系であることも必要である。ある反応で生成物が生じてもその生成物が消費される経路を含んでいないと、この生成物が徐々にではあるが流れ込みにより蓄積され、長時間の経過後、この生成物のみになってしまうこともあるからである。

(4) 計算結果は計算機から自動的に出てくるので、結果が物理的に化学的に矛盾を含むものでないことを常にチェックすることを行わなければ思わぬ落とし穴におちいることもあるので注意すべきであろう。

(5) 以後行う計算は単相系を中心に行うことになるが、現実の系では、酸素や水素が生成するとヘンリー則に従い気相に逃れてしまい濃度が変化してしまう場合もあるが、このような系を扱うためには単相では困難であり、そのための方策を行う必要があり、例えば2相での扱いを検討すべきであろう。

(6) 同じような問題として、本研究の対象とする地下水の交換や流れがあるような場合や物質移動がある場合にはそれに対応したモデル化が必要となるのは言うまでもなかろう。

(7) 水溶液中では、化学種の酸・塩基平衡の配慮も重要となってくる。特に緩衝作用や酸やアルカリへの移行はこれらを考慮せずに不可能である。

(8) 本実験のような希薄水溶液系では問題になることはないと思われるが、溶質濃度が高い場合には、水分解のG値の補正や場合によっては、放射線の溶質への直接作用が問題となるので、この点も留意が必要である。

第4章 純水系の放射線反応のシミュレーション

4.1 純水系の放射線分解反応リスト

ここ30年間にパルスラジオリシス法を中心とした水溶液放射線化学の研究により数多くの知識が蓄積され、水溶液中の放射線反応を模擬できるまでになっている。純水中での反応を記述するであろう反応のセットの報告は必ずしも多くない。場合によって、純水中の反応は溶質がある場合に比べ複雑になる場合もある。なぜならば、溶液系の場合には水分解で生ずる活性種は溶質と選択的に反応するので反応の進行方向は明確であるのに対し、純水中ではラジカル間の反応が主になるからである。

これまでの報告を参考に、水中の反応を記述する反応セットとして幾つか選定した。

1. Bjergbakke (1989) らのセット：これはデンマークの ris ϕ 研究所でシミュレーション計算に用いられたもので、比較的詳細に条件が記述されており、これを基準とした [1-3]。

2. Jiang のセット(1992)：東大でシミュレーション計算用に準備した反応セットで、 O_3 等を含むような特殊な系にも適用できるよう、報告されている反応をなるべく取り込むようにし、このセットは窒素参加物の反応挙動を予測、再現するのに用いられた [4]。

3. Geni のセット (1994)：これも東大でシミュレーション計算、特に原子炉冷却水の放射線反応を計算すべく準備したもので、1の Bjergbakke を基本とし、より精度の高いと思われる速度定数が採用されている。このリストは室温のみならず、原子炉冷却水を想定した、高温においても 250°C の速度定数を用いて計算に利用された [5-8]。

4. Elliot (1994) のセット：カナダ AECL の Elliot の原子炉冷却水中の計算のための反応と速度定数の最新のまとめから採用したもので、原子炉冷却水の放射線反応の計算に、現在、最も新しいデータを紹介している [9]。

5. Katsumura (1995) のセット：これまでのセットを相互比較し、本報告の計算に用いるための反応セットを提案した。

水中での反応は e-aq, H, OH の反応が重要であるが、その他、水溶液中特有の酸塩基平衡も考慮すべきである。次に示す平衡が各リストには含まれている。

$$[\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ イオン積} \quad (40), (41) \text{ 式}$$

$$\text{pK}_a(\text{OH}) = 11.9 \quad (42), (43) \text{ 式}$$

$$\text{pK}_a(\text{H}_2\text{O}_2) = 11.6 \quad (38), (39) \text{ 式、} ((52), (53) \text{ 式})$$

$$\text{pK}_a(\text{HO}_2) = 4.8 \quad (44), (45) \text{ 式、} ((56), (57) \text{ 式})$$

これら 5 つの反応セットと速度定数は表 4.1-5 にまとめておく。これらを用いた相互比較の結果については次に詳細に述べる。

表 4-1 Bjergbakke らの用いた水の分解反応セット
 E. Bjergbakke et al.: *Radiochimica Acta*, **48**, 65 (1989)

	Reactions	Reaction Constants / M ⁻¹ s ⁻¹
(1)	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	6.0×10^9
(2)	$\text{OH} + \text{e}^-_{\text{aq}} \rightarrow \text{OH}^-$	2.5×10^{10}
(3)	$\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2.5×10^{10}
(4)	$\text{OH} + \text{O}^- \rightarrow \text{HO}_2^-$	1.8×10^{10}
(5)	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_3$	7.9×10^9
(6)	$\text{OH} + \text{O}_2^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{O}_2$	1.0×10^9
(7)	$\text{OH} + \text{O}_3^- \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2^-$	8.5×10^9
(8)	$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2^- + \text{H}^+$	2.7×10^7
(9)	$\text{OH} + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2^-$	7.5×10^9
(10)	$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	4.0×10^7
(11)	$\text{e}^-_{\text{aq}} + \text{e}^-_{\text{aq}} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	6.0×10^9
(12)	$\text{e}^-_{\text{aq}} + \text{H} \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}_2$	2.0×10^{10}
(13)	$\text{e}^-_{\text{aq}} + \text{O}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$	1.5×10^{10}
(14)	$\text{e}^-_{\text{aq}} + \text{O}_2^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	1.2×10^{10}
(15)	$\text{e}^-_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}^-$	1.6×10^{10}
(16)	$\text{e}^-_{\text{aq}} + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{O}^- + \text{OH}^-$	3.5×10^9
(17)	$\text{e}^-_{\text{aq}} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}$	2.2×10^{10}
(18)	$\text{e}^-_{\text{aq}} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^-$	2.0×10^{10}
(19)	$\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$	5.0×10^9
(20)	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	2.0×10^{10}
(21)	$\text{H} + \text{O}_2^- \rightarrow \text{HO}_2^-$	2.0×10^{10}
(22)	$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	6.0×10^7
(23)	$\text{H} + \text{OH}^- \rightarrow \text{e}^-_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O}$	1.5×10^7
(24)	$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^- + \text{H}^+$	2.0×10^{10}
(25)	$\text{H} + \text{O}^- \rightarrow \text{OH}^-$	2.0×10^{10}
(26)	$\text{O}^- + \text{O}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	9.0×10^8
(27)	$\text{O}^- + \text{O}_2^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	6.0×10^8
(28)	$\text{O}^- + \text{O}_3^- \rightarrow 2\text{O}_2^-$	7.0×10^8
(29)	$\text{O}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	5.0×10^8
(30)	$\text{O}^- + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{O}_2^-$	3.5×10^8

(31)	$O^- + O_2 \rightarrow O_3^-$	3.0×10^9
(32)	$O^- + H_2 \rightarrow H + OH^-$	2.0×10^8
(33)	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	7.5×10^5
(34)	$HO_2 + O_2^- \rightarrow O_2 + HO_2^-$	1.0×10^8
(35)	$H_2O_3 \rightarrow O_2 + H_2O$	2.1
(36)	$O_3^- \rightarrow O^- + O_2$	3.3×10^3
(37)	$O_3^- + H^+ \rightarrow OH^- + O_2$	9.0×10^{10}
(38)	$H_2O_2 \rightarrow H^+ + HO_2^-$	0.036
(39)	$H^+ + HO_2^- \rightarrow H_2O_2$	2.0×10^{10}
(40)	$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$	2.0×10^{-5}
(41)	$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$	1.1×10^{11}
(42)	$OH + OH^- \rightarrow O^- + H_2O$	1.4×10^{10}
(43)	$O^- + H_2O \rightarrow OH^- + OH$	2.0×10^6
(44)	$HO_2 \rightarrow H^+ + O_2^-$	7.4×10^5
(45)	$H^+ + O_2^- \rightarrow HO_2$	5×10^{10}

表 4-2 Jiang らの用いた水の分解反応セット
P-Y. Jiang ; PhD Thesis (1992)

Reactions	Reaction Constants / M ⁻¹ s ⁻¹
(1) OH + OH → H ₂ O ₂	5.5x10 ⁹
(2) OH + e ⁻ _{aq} → OH ⁻	3.0x10 ¹⁰
(3) OH + H → H ₂ O	2.5x10 ¹⁰
(4) OH + O ⁻ → HO ₂ ⁻	1.8x10 ¹⁰
(5) OH + HO ₂ → H ₂ O ₃	6.0x10 ⁹
(6) OH + O ₂ ⁻ → OH ⁻ + O ₂	8.0x10 ⁹
(7) OH + O ₃ ⁻ → HO ₂ + O ₂ ⁻	8.5x10 ⁹
(8) OH + H ₂ O ₂ → H ₂ O + O ₂ ⁻ + H ⁺	2.7x10 ⁷
(9) OH + HO ₂ ⁻ → H ₂ O + O ₂ ⁻	7.5x10 ⁹
(10) OH + H ₂ → H ₂ O + H	4.2x10 ⁷
(11) e ⁻ _{aq} + e ⁻ _{aq} → H ₂ + 2OH ⁻	5.2x10 ⁹
(12) e ⁻ _{aq} + H → OH ⁻ + H ₂	2.5x10 ¹⁰
(13) e ⁻ _{aq} + O ⁻ → 2OH ⁻	2.2x10 ¹⁰
(14) e ⁻ _{aq} + O ₂ ⁻ → HO ₂ ⁻ + OH ⁻	1.3x10 ¹⁰
(15) e ⁻ _{aq} + H ₂ O ₂ → OH + OH ⁻	1.1x10 ¹⁰
(16) e ⁻ _{aq} + HO ₂ ⁻ → O ⁻ + OH ⁻	3.5x10 ⁹
(17) e ⁻ _{aq} + H ⁺ → H	2.3x10 ¹⁰
(18) e ⁻ _{aq} + O ₂ → O ₂ ⁻	1.9x10 ¹⁰
(19) H + H → H ₂	5.5x10 ⁹
(20) H + HO ₂ → H ₂ O ₂	1.0x10 ¹⁰
(21) H + O ₂ ⁻ → HO ₂ ⁻	2.0x10 ¹⁰
(22) H + H ₂ O ₂ → H ₂ O + OH	9.0x10 ⁷
(23) H + OH ⁻ → e ⁻ _{aq} + H ₂ O	1.5x10 ⁷
(24) H + O ₂ → O ₂ ⁻ + H ⁺	2.0x10 ¹⁰
(25) H + O ⁻ → OH ⁻	2.0x10 ¹⁰
(26) O ⁻ + O ⁻ → H ₂ O ₂	1.3x10 ⁸
(27) O ⁻ + O ₂ ⁻ → O ₂ + 2OH ⁻	6.0x10 ⁸
(28) O ⁻ + O ₃ ⁻ → 2O ₂ ⁻	7.0x10 ⁸
(29) O ⁻ + H ₂ O ₂ → O ₂ ⁻ + H ₂ O	5.0x10 ⁸
(30) O ⁻ + HO ₂ ⁻ → OH ⁻ + O ₂ ⁻	4.0x10 ⁸
(31) O ⁻ + O ₂ → O ₃ ⁻	3.6x10 ⁹

(32)	$O^- + H_2 \rightarrow H + OH^-$	8.0×10^7
(33)	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	7.6×10^5
(34)	$HO_2 + O_2^- \rightarrow O_2 + HO_2^-$	8.5×10^7
(35)	$H_2O_3 \rightarrow O_2 + H_2O$	2.1
(36)	$O_3^- \rightarrow O^- + O_2$	2.7×10^3
(37)	$O_3^- + H^+ \rightarrow OH + O_2$	5.2×10^{10}
(38)	$H_2O_2 \rightarrow H^+ + HO_2^-$	0.036
(39)	$H^+ + HO_2^- \rightarrow H_2O_2$	2.0×10^{10}
(40)	$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$	2.0×10^{-5}
(41)	$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$	1.1×10^{11}
(42)	$OH + OH^- \rightarrow O^- + H_2O$	1.3×10^{10}
(43)	$O^- + H_2O \rightarrow OH^- + OH$	2.0×10^6
(44)	$HO_2 \rightarrow H^+ + O_2^-$	7.4×10^5
(45)	$H^+ + O_2^- \rightarrow HO_2$	5×10^{10}
	$OH + O_3^- \rightarrow O_3 + OH^-$	2.5×10^9
	$OH + H_2O_2^+ \rightarrow O_2 + H^+ + H_2O$	1.2×10^{10}
	$e^-_{aq} + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + OH^-$	3.6×10^8
	$e^-_{aq} + H_2O \rightarrow H + OH^-$	1.9×10^1
	$H + H_2O \rightarrow H_2 + OH$	1.0×10^1
	$H^+ + HO_2 \rightarrow H_2O_2^+$	5×10^{10}
	$H_2O_2^+ \rightarrow H + HO_2$	3.2×10^9
	$O_3 + O_2^- \rightarrow O_3^- + O_2$	1.5×10^9
	$O_3 + e^-_{aq} \rightarrow O_3^-$	3.6×10^{10}
	$O_3 + H \rightarrow OH + O_2$	3.7×10^{10}
	$O_3 + OH \rightarrow HO_2 + O_2$	2.0×10^8
	$O_3 + HO_2^- \rightarrow O_3^- + HO_2$	2.8×10^6
	$O_3 + OH^- \rightarrow HO_2 + O_2^-$	48
	$HO_3 \rightarrow H^+ + O_3^-$	3.3×10^2
	$HO_3 \rightarrow OH + O_2$	1.1×10^5
	$O_3^- + H_2 \rightarrow O_2 + H + OH^-$	2.5×10^5
	$O_3^- + H_2O_2 \rightarrow O_2^- + O_2 + H_2O$	1.6×10^6
	$O_3^- + HO_2^- \rightarrow O_2^- + O_2 + OH^-$	8.9×10^5
	$O_2^- + H_2O_2 \rightarrow OH + OH^- + O_2$	3.29
	$HO_2 + H_2 \rightarrow H + H_2O_2$	1

表 4-3 Geni らの用いた水の分解反応セット
Geni Rina Snaryo ; PhD Thesis (1994)

	Reactions	Reaction Constants / M ⁻¹ s ⁻¹
(1)	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	5.5×10^9
(2)	$\text{OH} + \text{e}^-_{\text{aq}} \rightarrow \text{OH}^-$	3.0×10^{10}
(3)	$\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2.5×10^{10}
(4)	$\text{OH} + \text{O}^\cdot \rightarrow \text{HO}_2^\cdot$	1.8×10^{10}
(5)	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_3$	6.0×10^9
(6)	$\text{OH} + \text{O}_2^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{O}_2$	8.0×10^9
(7)	$\text{OH} + \text{O}_3^- \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2^-$	8.5×10^9
(8)	$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2^- + \text{H}^+$	2.7×10^7
(9)	$\text{OH} + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2^-$	7.5×10^9
(10)	$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	4.2×10^7
(11)	$\text{e}^-_{\text{aq}} + \text{e}^-_{\text{aq}} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	5.2×10^9
(12)	$\text{e}^-_{\text{aq}} + \text{H} \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}_2$	2.5×10^{10}
(13)	$\text{e}^-_{\text{aq}} + \text{O}^\cdot \rightarrow 2\text{OH}^-$	2.2×10^{10}
(14)	$\text{e}^-_{\text{aq}} + \text{O}_2^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	1.3×10^{10}
(15)	$\text{e}^-_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}^-$	1.1×10^{10}
(16)	$\text{e}^-_{\text{aq}} + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{O}^\cdot + \text{OH}^-$	3.5×10^9
(17)	$\text{e}^-_{\text{aq}} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}$	2.3×10^{10}
(18)	$\text{e}^-_{\text{aq}} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^-$	1.9×10^{10}
(19)	$\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$	5.5×10^9
(20)	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	1.0×10^{10}
(21)	$\text{H} + \text{O}_2^- \rightarrow \text{HO}_2^-$	2.0×10^{10}
(22)	$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	9.0×10^7
(23)	$\text{H} + \text{OH}^- \rightarrow \text{e}^-_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O}$	2.2×10^7
(24)	$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^- + \text{H}^+$	2.0×10^{10}
(25)	$\text{H} + \text{O}^\cdot \rightarrow \text{OH}^-$	2.0×10^{10}
(26)	$\text{O}^\cdot + \text{O}^\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	1.3×10^8
(27)	$\text{O}^\cdot + \text{O}_2^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	6.0×10^8
(28)	$\text{O}^\cdot + \text{O}_3^- \rightarrow 2\text{O}_2^-$	7.0×10^8
(29)	$\text{O}^\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	5.0×10^8

(30)	$O^- + HO_2^- \rightarrow OH^- + O_2^-$	4.0×10^8
(31)	$O^- + O_2 \rightarrow O_3^-$	3.6×10^9
(32)	$O^- + H_2 \rightarrow H + OH^-$	8.0×10^7
(33)	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	7.6×10^5
(34)	$HO_2 + O_2^- \rightarrow O_2 + HO_2^-$	8.5×10^7
(35)	$H_2O_3 \rightarrow O_2 + H_2O$	2.0
(36)	$O_3^- \rightarrow O^- + O_2$	2.7×10^3
(37)	$O_3^- + H^+ \rightarrow OH + O_2$	5.2×10^{10}
(38)	$H_2O_2 \rightarrow H^+ + HO_2^-$	0.036
(39)	$H^+ + HO_2^- \rightarrow H_2O_2$	2.0×10^{10}
(40)	$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$	2.0×10^{-5}
(41)	$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$	1.1×10^{11}
(42)	$OH + OH^- \rightarrow O^- + H_2O$	1.3×10^{10}
(43)	$O^- + H_2O \rightarrow OH^- + OH$	2.0×10^6
(44)	$HO_2 \rightarrow H^+ + O_2^-$	7.4×10^5
(45)	$H^+ + O_2^- \rightarrow HO_2$	5×10^{10}

Most reactions are referred to E. Bjergbakke *et al*; *Radiochimica Acta*, **48**, 65 (1989)

Most Rate constants are referred to G. V. Buxton and A. J. Elliot (1991) p.283 in
Proc. JAIF International Conference on Water Chemistry in Nuclear Power Plants

表 4-4 Elliot らの用いた水の分解反応セット
Elliot AECL-11073 (1994)

Reactions	Reaction Constants / M ⁻¹ s ⁻¹
(1) OH + OH → H ₂ O ₂	4.74x10 ⁹
(2) OH + e ⁻ _{aq} → OH ⁻	3.02x10 ¹⁰
(3) OH + H → H ₂ O	1.53x10 ¹⁰
(4) OH + O ⁻ → HO ₂ ⁻	7.60x10 ¹⁰
(5) OH + HO ₂ → H ₂ O ₃	1.08x10 ¹⁰
(6) OH + O ₂ ⁻ → OH ⁻ + O ₂	1.1x10 ¹⁰
(7)	
(8)	
(9) OH + HO ₂ ⁻ → H ₂ O + O ₂ ⁻	8.29x10 ⁹
(10) OH + H ₂ → H ₂ O + H	4.15x10 ⁷
(11) e ⁻ _{aq} + e ⁻ _{aq} → H ₂ + 2OH ⁻	6.44x10 ⁹
(12) e ⁻ _{aq} + H → OH ⁻ + H ₂	2.64x10 ¹⁰
(13) e ⁻ _{aq} + O ⁻ → 2OH ⁻	2.31x10 ¹⁰
(14) e ⁻ _{aq} + O ₂ ⁻ → HO ₂ ⁻ + OH ⁻	1.28x10 ¹⁰
(15) e ⁻ _{aq} + H ₂ O ₂ → OH + OH ⁻	1.4x10 ¹⁰
(16) e ⁻ _{aq} + HO ₂ ⁻ → O ⁻ + OH ⁻	3.50x10 ⁹
(17) e ⁻ _{aq} + H ⁺ → H	2.25x10 ¹⁰
(18) e ⁻ _{aq} + O ₂ → O ₂ ⁻	1.79x10 ¹⁰
(19) H + H → H ₂	5.43x10 ⁹
(20) H + HO ₂ → H ₂ O ₂	9.98x10 ¹⁰
(21) H + O ₂ ⁻ → HO ₂ ⁻	9.98x10 ¹⁰
(22) H + H ₂ O ₂ → H ₂ O + OH	5.16x10 ⁷
(23) H + OH ⁻ → e ⁻ _{aq} + H ₂ O	2.5x10 ⁷
(24) H + O ₂ → O ₂ ⁻ + H ⁺	1.32x10 ¹⁰
(25)	
(26)	
(27)	
(28)	
(29) O ⁻ + H ₂ O ₂ → O ₂ ⁻ + H ₂ O	5.53x10 ⁸
(30)	
(31) O ⁻ + O ₂ → O ₃ ⁻	3.72x10 ⁹
(32) O ⁻ + H ₂ → H + OH ⁻	1.21x10 ⁸

(33)	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	6.64×10^5
(34)	$\text{HO}_2 + \text{O}_2^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{HO}_2^-$	7.58×10^7
(35)		
(36)	$\text{O}_3^- \rightarrow \text{O}^- + \text{O}_2$	2.68×10^3
(37)		
(38)	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HO}_2^-$	0.0786
(39)	$\text{H}^+ + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	4.78×10^{10}
(40)	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$	1.95×10^{-5}
(41)	$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	1.10×10^{11}
(42)	$\text{OH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{O}^- + \text{H}_2\text{O}$	1.2×10^{10}
(43)	$\text{O}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{OH}$	1.36×10^6
(44)	$\text{HO}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{O}_2^-$	7.14×10^5
(45)	$\text{H}^+ + \text{O}_2^- \rightarrow \text{HO}_2$	4.78×10^{10}
(51)	$e^-_{\text{aq}} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HO}_2^-$	1.28×10^{10}
(52)	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	1.27×10^{10}
(53)	$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^-$	1.36×10^6
(54)	$\text{H} \rightarrow \text{H}^+ + e^-_{\text{aq}}$	6.32
(55)	$e^-_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{OH}^-$	15.7
(56)	$\text{HO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	$1.27 \times 10^{10} *$
(57)	$\text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{OH}^-$	$1.36 \times 10^6 **$

* , ** : these two values have been mis-calculated in the report..

One of the possible values are * 1×10^{10} and ** 0.111.

表 4-5 本報告で用いる水の分解反応セット
Katsumura *et al.* (1995)

	Reactions	Reaction Constants / M ⁻¹ s ⁻¹
(1)	OH + OH → H ₂ O ₂	5.5x10 ⁹
(2)	OH + e ⁻ _{aq} → OH ⁻	3.0x10 ¹⁰
(3)	OH + H → H ₂ O	2.5x10 ¹⁰
(4)	OH + O ⁻ → HO ₂ ⁻	1.8x10 ¹⁰
(5)	OH + HO ₂ → H ₂ O ₃	6.0x10 ⁹
(6)	OH + O ₂ ⁻ → OH ⁻ + O ₂	8.0x10 ⁹
(7)	OH + O ₃ ⁻ → HO ₂ + O ₂ ⁻	8.5x10 ⁹
(8)	OH + H ₂ O ₂ → H ₂ O + O ₂ ⁻ + H ⁺	2.7x10 ⁷
(9)	OH + HO ₂ ⁻ → H ₂ O + O ₂ ⁻	7.5x10 ⁹
(10)	OH + H ₂ → H ₂ O + H	4.2x10 ⁷
(11)	e ⁻ _{aq} + e ⁻ _{aq} → H ₂ + 2OH ⁻	5.2x10 ⁹
(12)	e ⁻ _{aq} + H → OH ⁻ + H ₂	2.5x10 ¹⁰
(13)	e ⁻ _{aq} + O ⁻ → 2OH ⁻	2.2x10 ¹⁰
(14)	e ⁻ _{aq} + O ₂ ⁻ → HO ₂ ⁻ + OH ⁻	1.3x10 ¹⁰
(15)	e ⁻ _{aq} + H ₂ O ₂ → OH + OH ⁻	1.1x10 ¹⁰
(16)	e ⁻ _{aq} + HO ₂ ⁻ → O ⁻ + OH ⁻	3.5x10 ⁹
(17)	e ⁻ _{aq} + H ⁺ → H	2.3x10 ¹⁰
(18)	e ⁻ _{aq} + O ₂ → O ₂ ⁻	1.9x10 ¹⁰
(19)	H + H → H ₂	5.5x10 ⁹
(20)	H + HO ₂ → H ₂ O ₂	1.0x10 ¹⁰
(21)	H + O ₂ ⁻ → HO ₂ ⁻	2.0x10 ¹⁰
(22)	H + H ₂ O ₂ → H ₂ O + OH	9.0x10 ⁷
(23)	H + OH ⁻ → e ⁻ _{aq} + H ₂ O	2.2x10 ⁷
(24)	H + O ₂ → O ₂ ⁻ + H ⁺	2.0x10 ¹⁰
(25)	H + O ⁻ → OH ⁻	2.0x10 ¹⁰
(26)	O ⁻ + O ⁻ → H ₂ O ₂	1.3x10 ⁸
(27)	O ⁻ + O ₂ ⁻ → O ₂ + 2OH ⁻	6.0x10 ⁸
(28)	O ⁻ + O ₃ ⁻ → 2O ₂ ⁻	7.0x10 ⁸

(29)	$O^- + H_2O_2 \rightarrow O_2^- + H_2O$	5.0×10^8
(30)	$O^- + HO_2^- \rightarrow OH^- + O_2^-$	4.0×10^8
(31)	$O^- + O_2 \rightarrow O_3^-$	3.6×10^9
(32)	$O^- + H_2 \rightarrow H + OH^-$	8.0×10^7
(33)	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	7.6×10^5
(34)	$HO_2 + O_2^- \rightarrow O_2 + HO_2^-$	8.5×10^7
(35)	$H_2O_3 \rightarrow O_2 + H_2O$	2.0
(36)	$O_3^- \rightarrow O^- + O_2$	2.7×10^3
(37)	$O_3^- + H^+ \rightarrow OH^- + O_2$	5.2×10^{10}
(38)	$H_2O_2 \rightarrow H^+ + HO_2^-$	0.050
(39)	$H^+ + HO_2^- \rightarrow H_2O_2$	2.0×10^{10}
(40)	$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$	2.0×10^{-5}
(41)	$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$	1.1×10^{11}
(42)	$OH^- + OH^- \rightarrow O^- + H_2O$	1.3×10^{10}
(43)	$O^- + H_2O \rightarrow OH^- + OH$	2.0×10^6
(44)	$HO_2 \rightarrow H^+ + O_2^-$	7.4×10^5
(45)	$H^+ + O_2^- \rightarrow HO_2$	5×10^{10}
(47)	$H^- \rightarrow H^+ + e^-_{aq}$	6
(48)	$e^-_{aq} + H_2O \rightarrow H + OH^-$	19

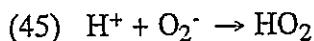
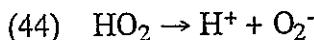
4.2 純水系の放射線挙動のシミュレーション

これまでの報告等から4つの反応セットを選択し、 γ 線照射を想定した相互比較を行い、本研究での推奨セットを提案する。以下のG値は第2章でまとめた、表2-3の値を用いている。

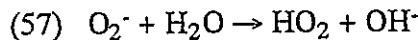
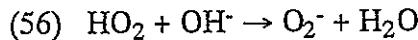
1. 幾つかのG値や反応セットが報告されているが、反応定数について言えば、各々の反応速度定数はパルスラジオリシス等の実験により評価され、その値は通常研究者によって異なるのが普通である。これを考慮し、最初に、用いる速度定数により計算結果にどのような差異が生ずるか検討した。共通にBurnsのG値を用い、Bjergbakke-Burns（図4-1）とGeni-Burns（図4-2）とを比較した。ここでBjergbakke-BurnsとはBjergbakkeの反応セットとBurnsの報告G値を使用したことを見出し、Geni-Burnsも同様に、Geniの反応セットをBurnsのG値で計算することを見出す。以下この呼び方を使用する。計算は真空系で線量率として、 10^{-4} , 1, 10^4 Gy/sの三条件で計算した。 10^{-4} Gy/sは地層処分で対象とする代表的な線量率であり[10]、1 Gy/sは、通常のコバルト60線源を用いた照射装置の強度レベルで、 10^4 Gy/sは運転中の軽水炉の炉心の線量率と考えてよい。さて、Bjergbakke-BurnsとGeni-Burnsとを比較して、O₂の定常濃度以外はほとんど同じ挙動である。Bjergbakke-Burnsの定常O₂濃度はGeni-Burnsのそれよりほぼ一桁高い。Bjergbakke-Burnsの(6)式の速度定数 1×10^9 M⁻¹s⁻¹をGeni-Burnsの 8×10^9 M⁻¹s⁻¹に置き換えて計算すると、O₂の挙動はGeni-Burnsに一致する。これより、(6)式の速度定数の違いに因るものであることが明らかとなり、これまでの実験報告値を比べ、より確からしい 8×10^9 M⁻¹s⁻¹を採用することにした。さらに、実験による速度定数の違いはそれほど大きく結果に反映しないことが分かった。
2. 次に、Bjergbakkeを反応セットとして選択し、用いるG値を変えて効果を見た。表にまとめたG値のうち、Burns, Bjergbakke, Elliot, Spinksを相互に比べても大した違いはなく、容易に予想されるように計算結果にもほとんど差が出てこないので、これらのG値のどれを用いようと結果には大きな効果がないと結論できる。
3. 反応セットの4つが同じG値のセットを用いて計算し、同じ挙動が算出できるか興味がある。Elliotの計算においては、 10^{-4} Gy/sでは 10^5 sec以降、1, 10^4 Gy/sで各々 10^3 , 10^0 sec以降はH₂が増加し、H₂O₂が減少する、物質収支を満足

しない特異の挙動を示した（図 4-3）。これは、Elliot の反応セットでは (5) $\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_3$ の H_2O_3 は生成するだけで、消費される (35) 式が無視されていることが、この特異挙動を引き起こしていると考えられる。事実 (5) 式を省略すればこの挙動は消え、Bjergbakke, Geni の計算結果に良く似たものとなる。

4. さらに、この $\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_3$ の (5) 式を除いて、Elliot の式で計算した結果を詳細に検討して見ると、 O_2^- HO_2 の定常状態濃度は $[\text{O}_2^-] \ll [\text{HO}_2]$ で pH が中性領域であるにもかかわらず、主成分は O_2^- とならない。 $\text{HO}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{O}_2^-$ の pK_a は 4.8 であるから、 $[\text{O}_2^-] \gg [\text{HO}_2]$ でなければならない。検討の結果、



と



で二重に考慮され、どちらかの一組で十分であることが分かった。同じことが H_2O_2 についても言え、酸-塩基平衡の考慮は必要以上に入れると間違った結果を引き出すことになり、注意すべきであることが分かる。平衡を考慮する場合、平衡値と平衡値への到達速度も重要である。前者は速度定数の比で決まるが、後者は速度定数の絶対値が関わる。平衡値という点からはどちらの組も等価に扱えるが、平衡値への到達速度と言う点からは (44), (45) 式の組み合わせのほうが実体に即しており、時間挙動を反映しやすいと判断した。

5. Jiang の反応セットを用いた場合には、これまでの計算結果と大幅に違っている（図 4-4）。Jiang のセットでは多くの新しい反応式が取り込まれているが、反応 $\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}$ が要因と考えられる（以前の Geni の計算で分かっている）。この反応の寄与は低線量率で大きく、ラジカル反応が相対的に優位になる高線量率の照射では小さく、事実、この反応を除くと、この特異性は解消することから確認できる。この反応は 1982 年 Hartig と Getoff が真空紫外光による水の分解の生成物分析を説明するために導入されたものである [11]。熱力学的な考察より、室温では報告より数桁も小さい値のはずで [8]、以後はこの反応は無視することとする。一般に、線量率が上がると H^+ 濃度は上昇し、pH はやや小さくなることも確認できるであろう。

6. 以上のような相互比較から、Geni のリストを基礎として本実験で採用する

Katsumura のセットを提案したい。このセットでは、反応 $H + H_2O \rightarrow H_2 + OH$ は含まれておらず、これを入った計算では Jiang の結果を再現することからも先の推察が妥当であることが再確認できる。このセットでは、水素原子の酸塩基平衡、水和電子の水分子の還元反応も取り入れてあり [12, 13]、これは低線量率の反応を対象にした場合重要と判断したからである。

図 4-5 から 4-7 に真空中照射で線量率の変化に対応するもの、図 4-8 から 4-12 は飽和の水素ガス存在下、空気を想定して酸素での計算を示す。プロットのみでなく通常のリニアープロットでも表示しておく。

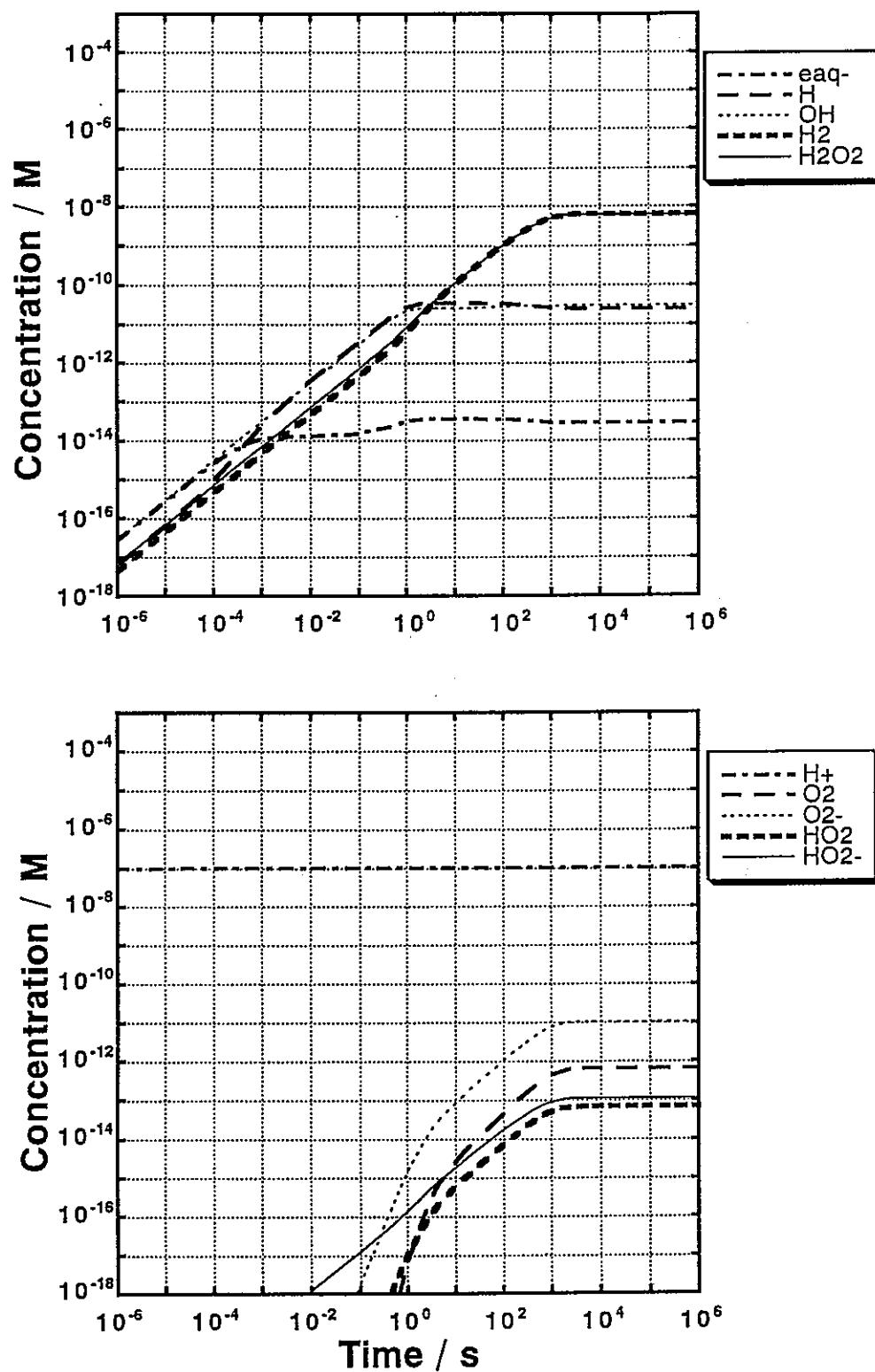


図 4-1 Bjergbakke の反応セットと Burns の G 値を用いた計算
(線量率 10^{-4} Gy/s)

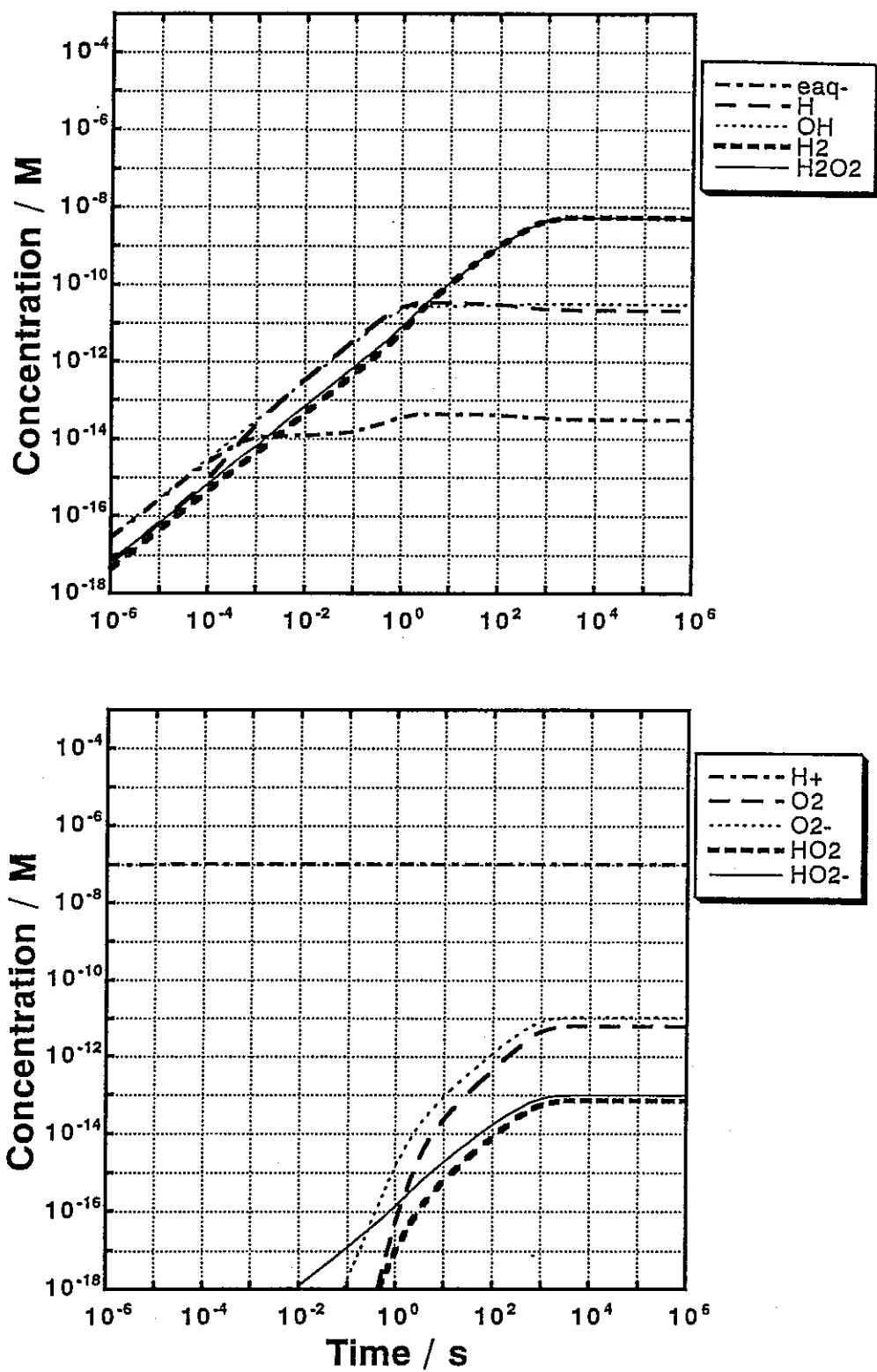


図 4-2 Geni の反応セットと Burns の G 値を用いた計算
(線量率 10^{-4} Gy/s)

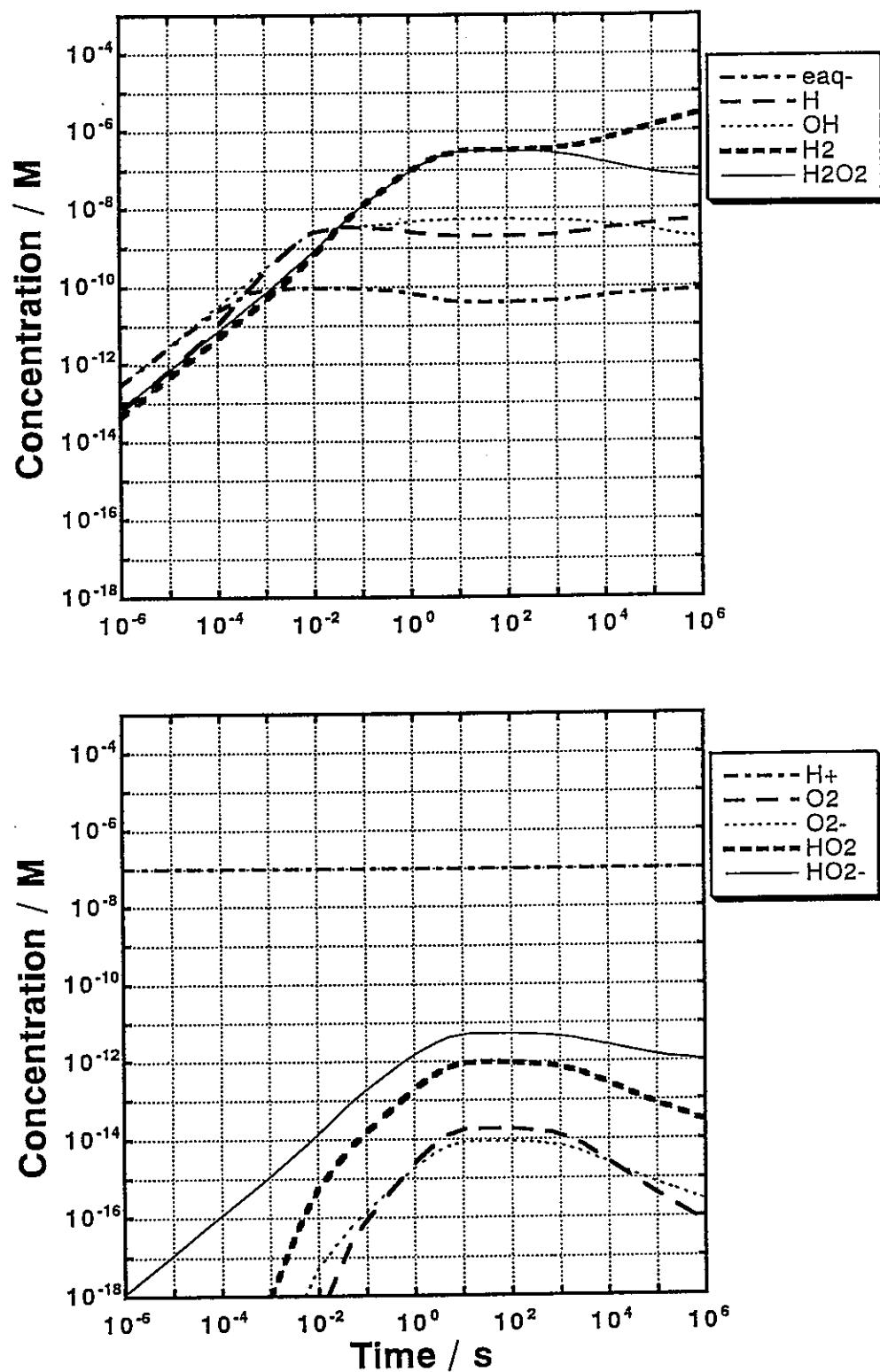


図 4-3 Elliot の反応セットと Burns の G 値を用いた計算
(線量率 1 Gy/s)

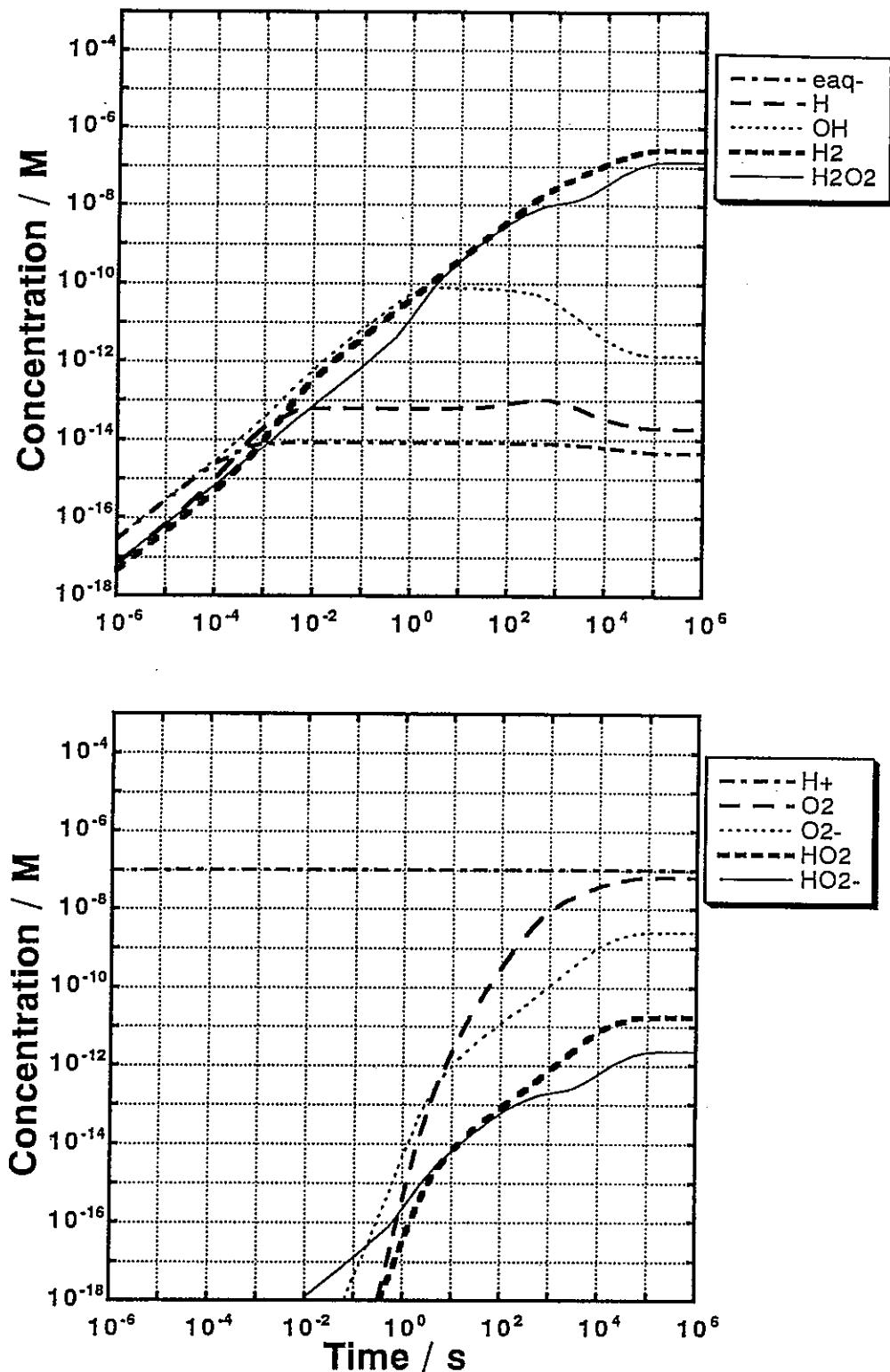


図 4-4 Jiang の反応セットと Burns の G 値を用いた計算
(線量率 10^4 Gy/s)

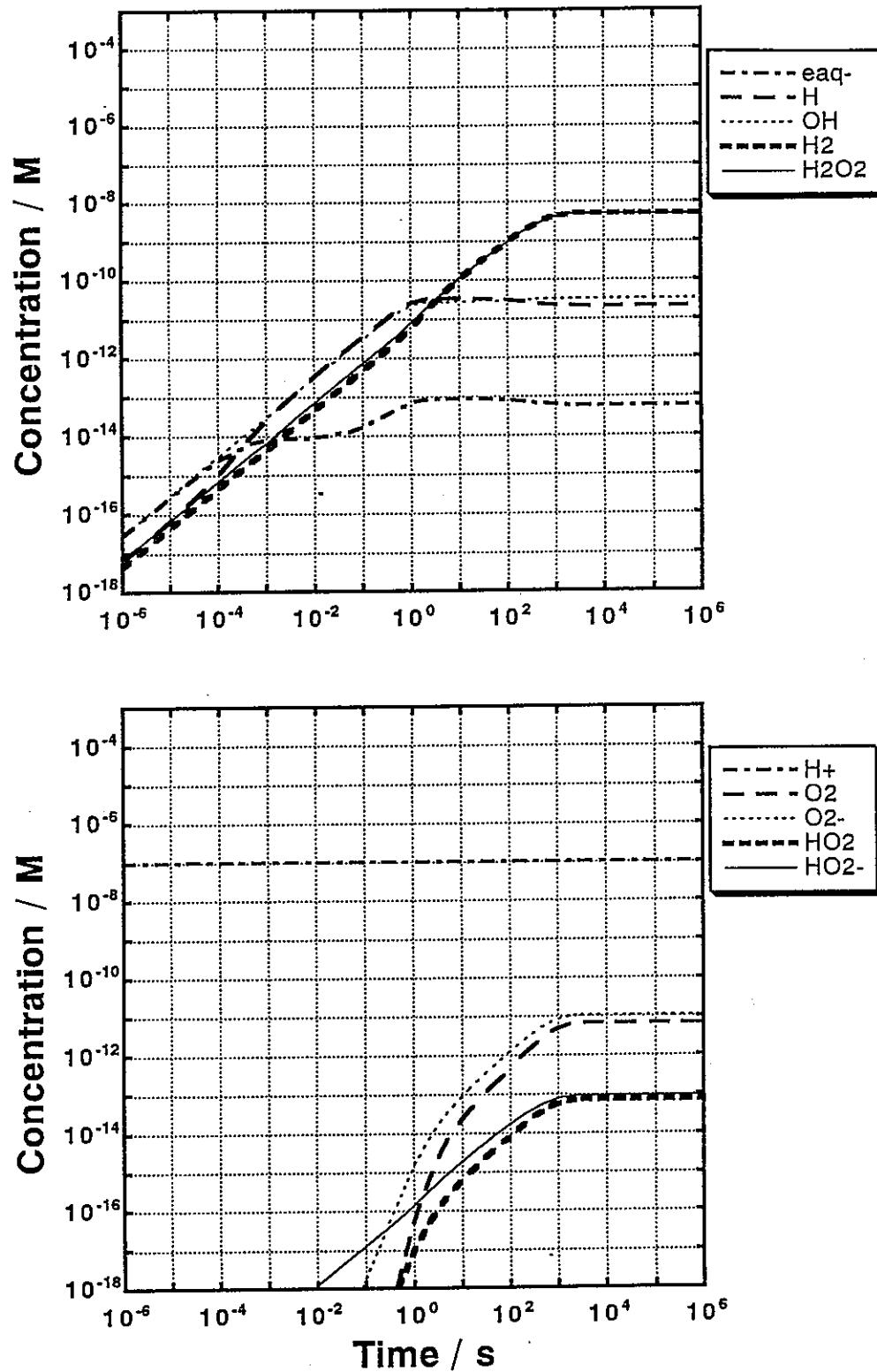


図 4-5 本報告の反応セットと Burns の G 値を用いた計算
(線量率 10^{-4} Gy/s)

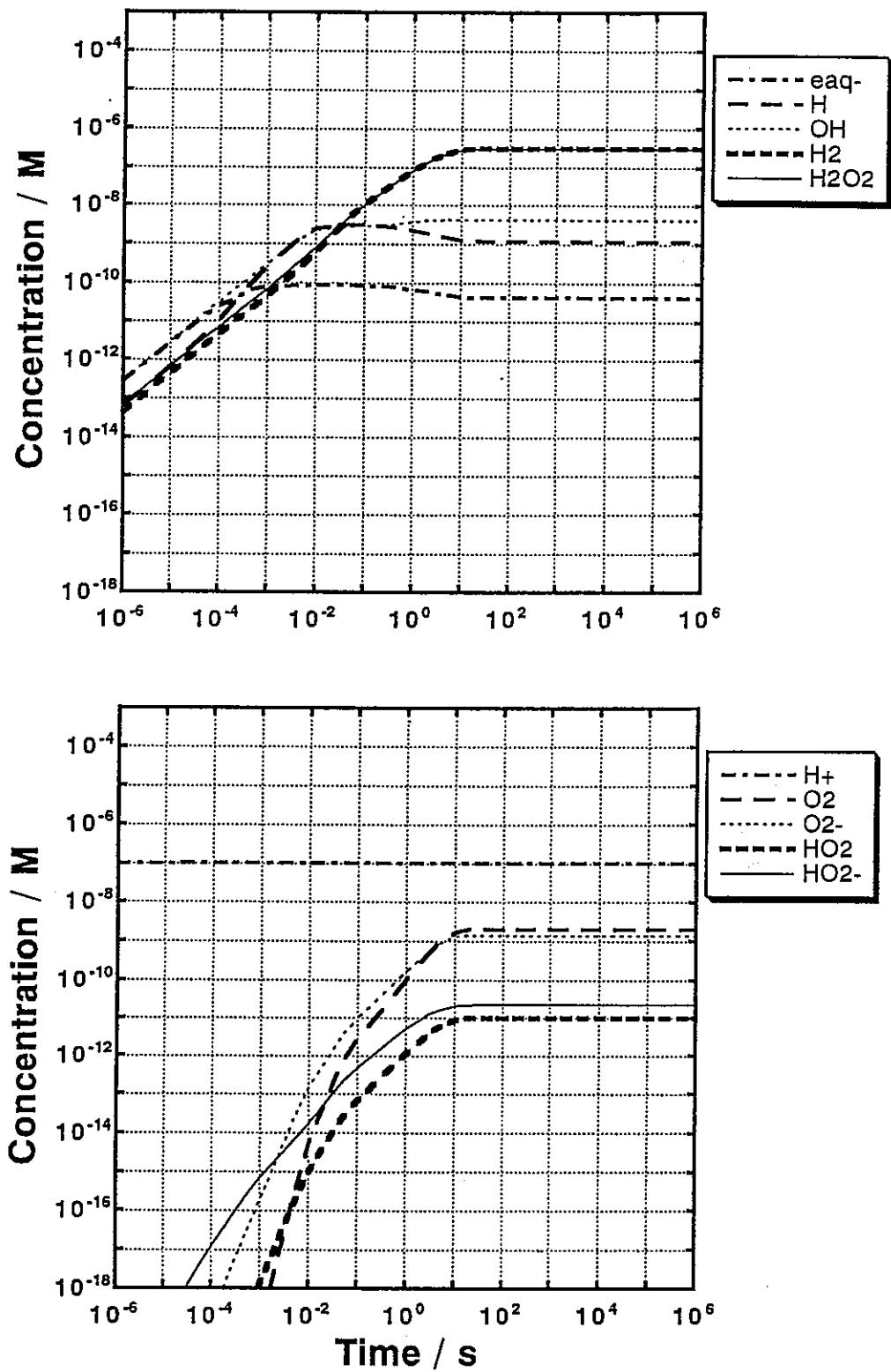


図 4-6 本報告の反応セットと Burns の G 値を用いた計算
(線量率 1 Gy/s)

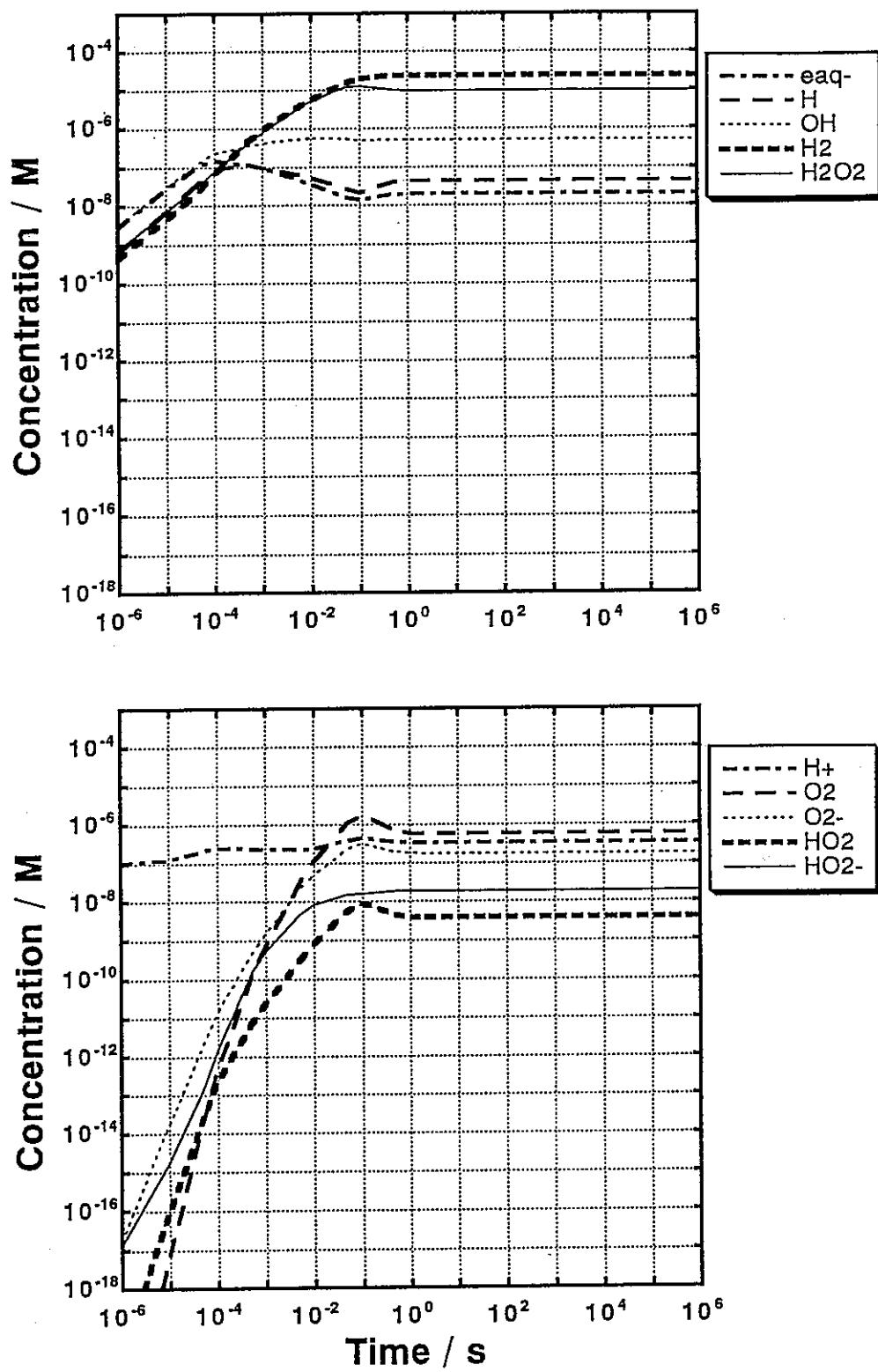


図 4-7 本報告の反応セットと Burns の G 値を用いた計算
(線量率 10^4 Gy/s)

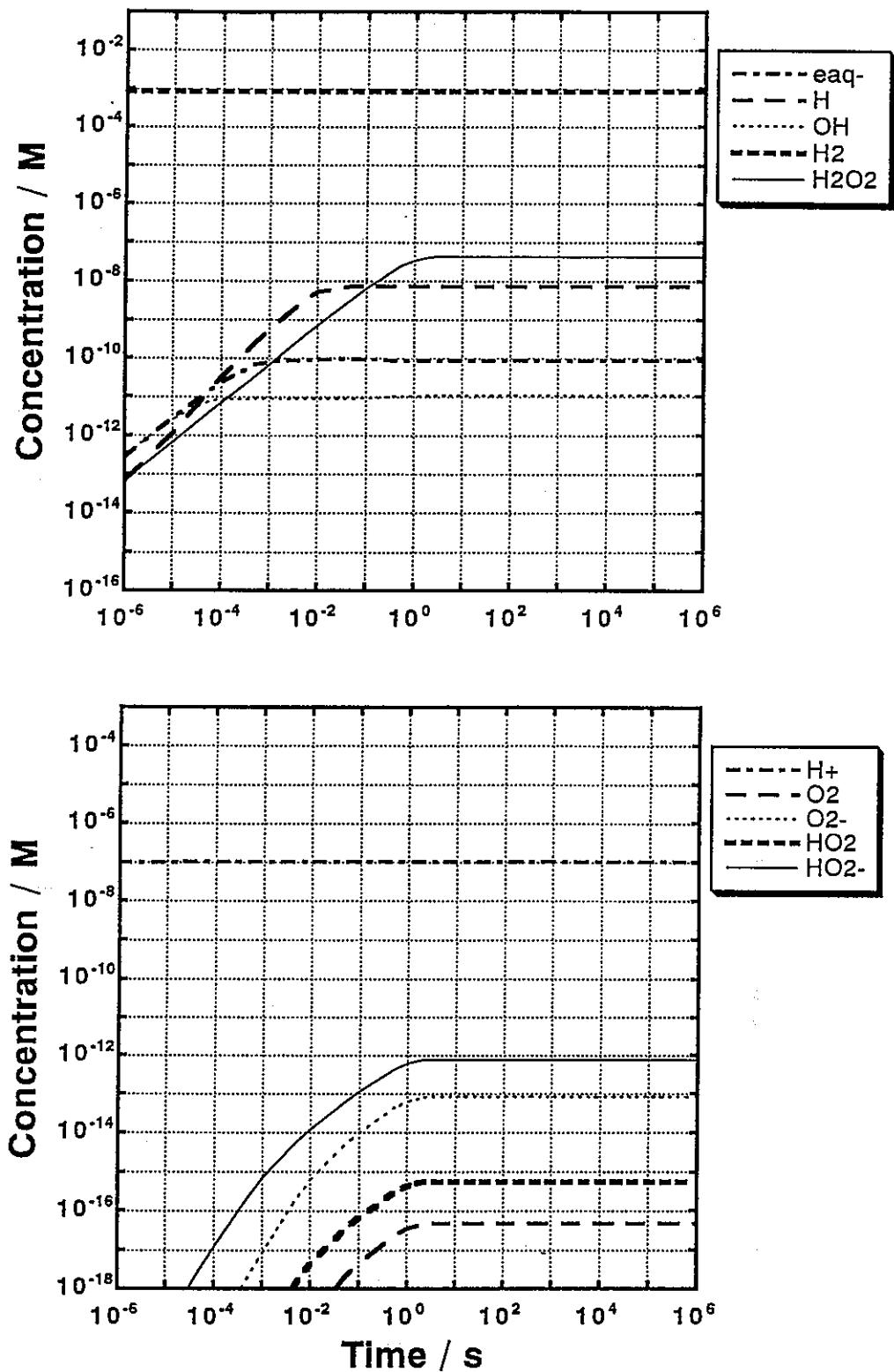


図 4-8 本報告の反応セットと Burns の G 値を用いた計算
(線量率 1 Gy/s, $[\text{H}_2] = 0.8 \text{ mM}$)

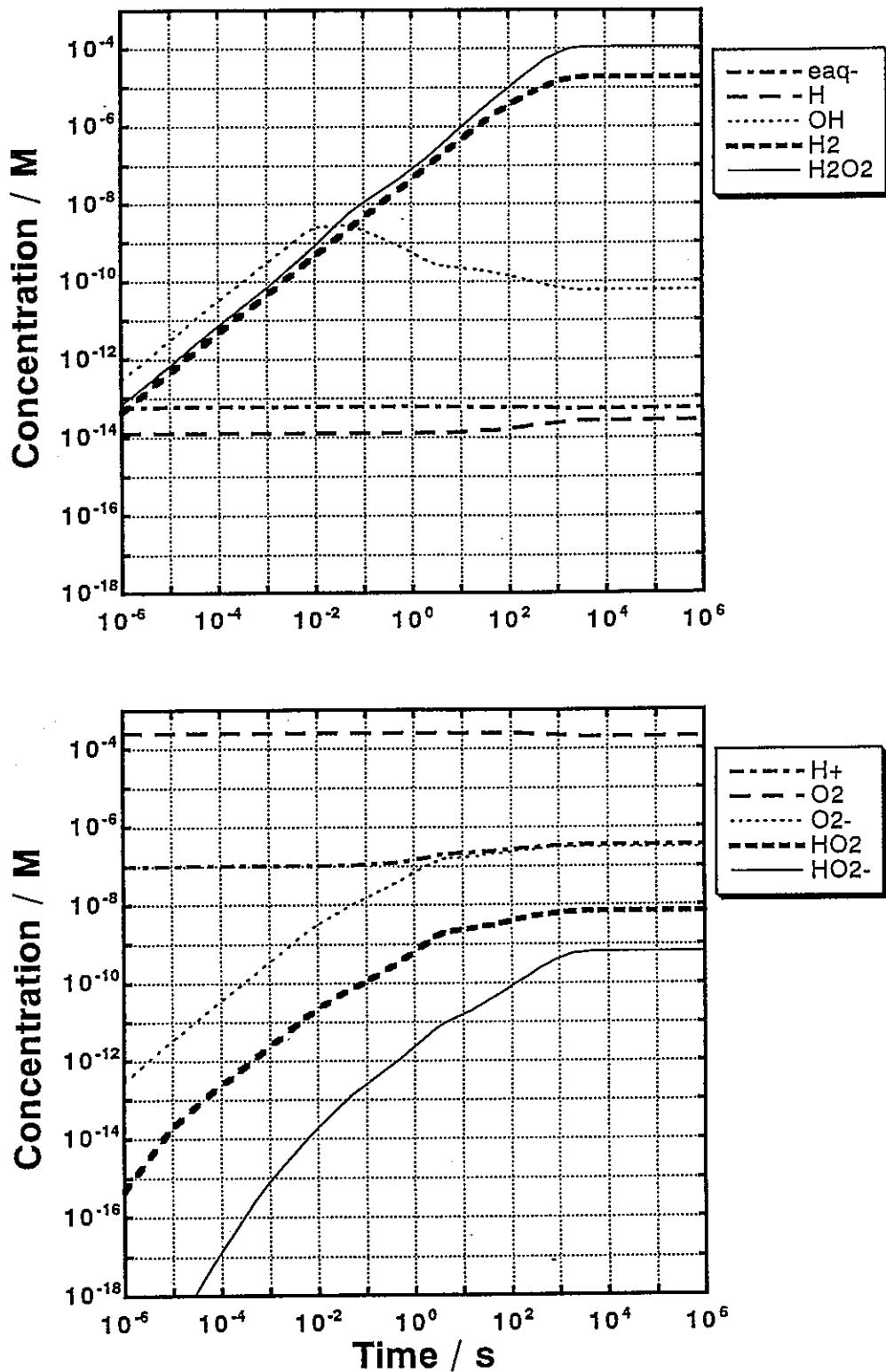


図 4-9 本報告の反応セットと Burns の G 値を用いた計算
(線量率 1 Gy/s, [O₂] = 0.25 mM)

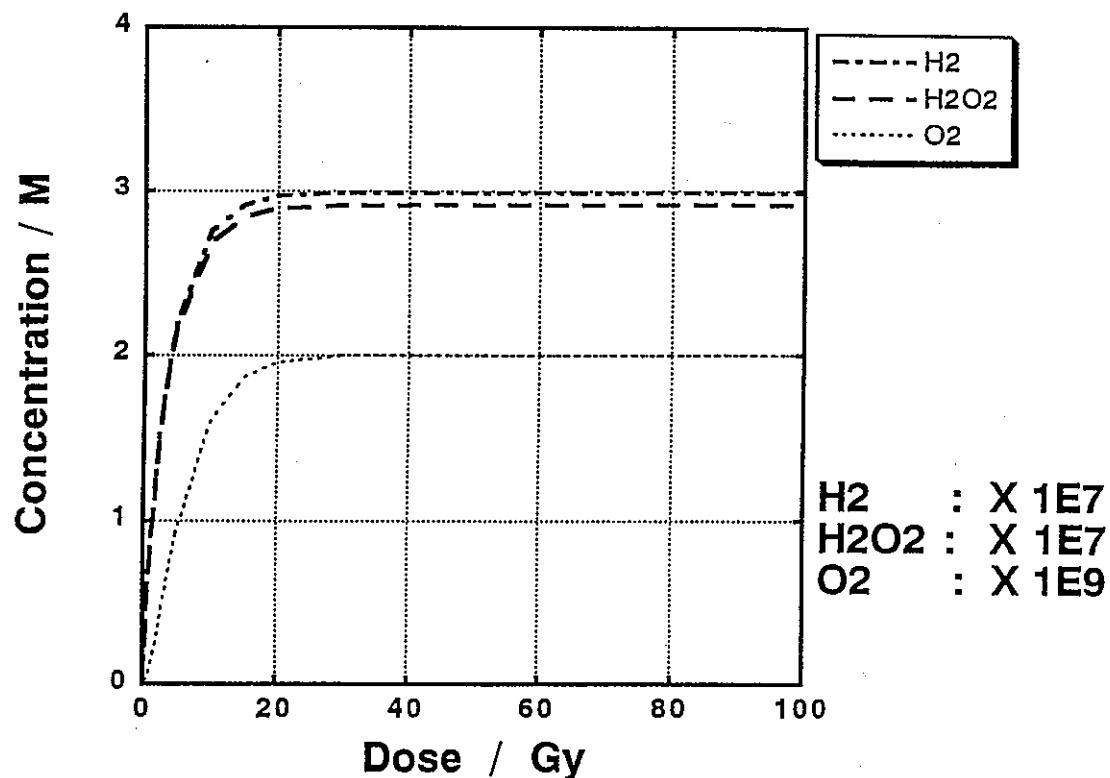


図 4-10 本報告の反応セットと Burns の G 値を用いた計算
ノリニアープロット (線量率 1 Gy/s, 真空中)

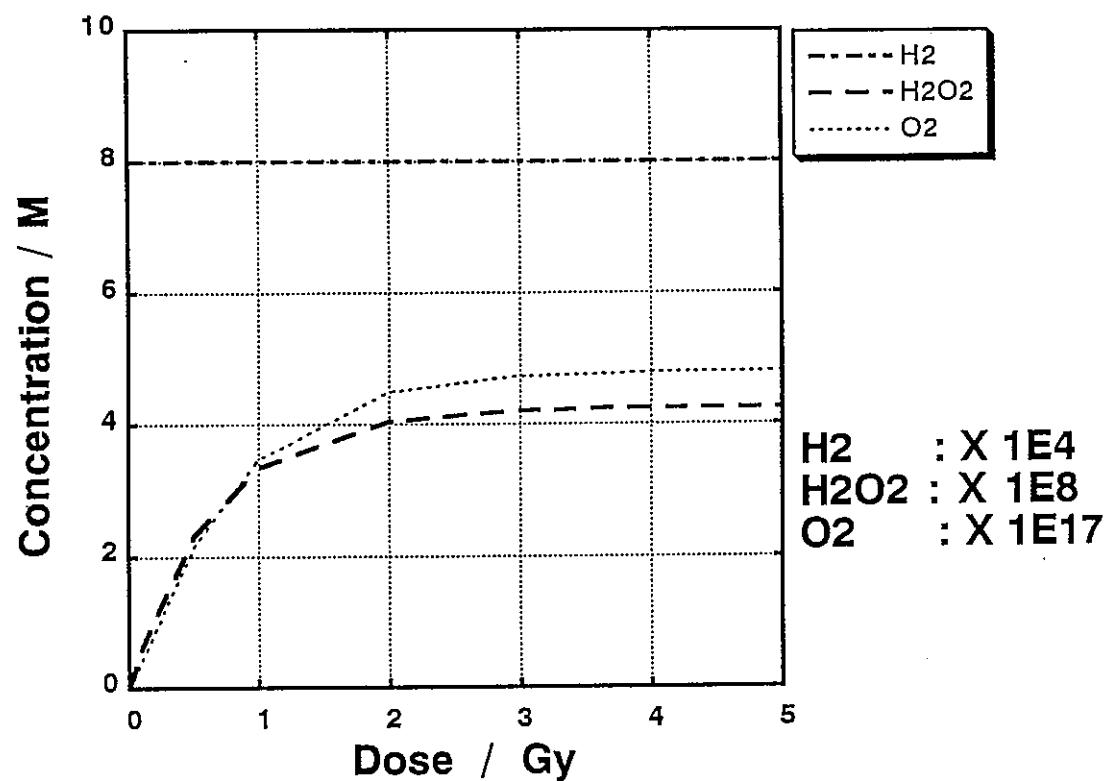


図 4-11 本報告の反応セットと Burns の G 値を用いた計算
／リニアープロット (線量率 1 Gy/s, $[\text{H}_2] = 0.8 \text{ mM}$)

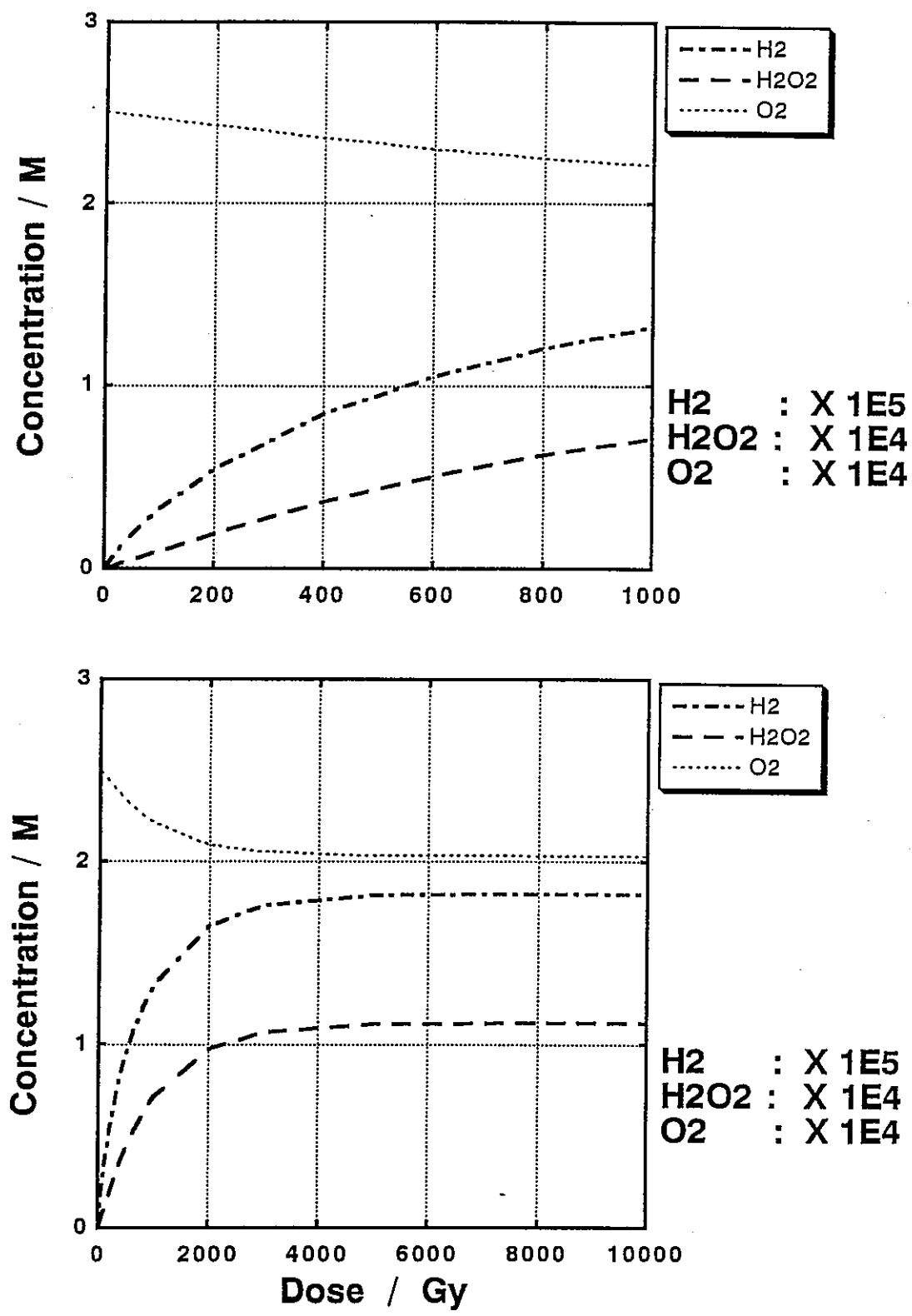


図 4-12 本報告の反応セットと Burns の G 値を用いた計算
／リニアープロット (線量率 1 Gy/s, [O₂] = 0.25 mM)

第5章 炭酸系の放射線反応のシミュレーション

5.1 炭酸系の放射線反応リスト

炭酸の酸化数は4で、還元により、COあるいはギ酸を生じ、酸化されるとシュウ酸を生成する。これまでに、CO [1-7]、ギ酸 [8-16]、炭酸 [17-26]、シュウ酸 [27-32]の放射線化学は炭素固定、線量計への適用の可能性、勿論、放射性廃棄物の放射線による地下水への効果という観点からも検討が進められている。酸化数と化学形態の関係を CO_2 を中心とした図5-1と、COを中心とした図5-2にまとめた。これら図からわかるように酸化あるいは還元が進行するとアルコールや高分子量の有機酸が生ずることも考えられ、特殊な場合では高分子が生成することも報告されている。これを延長すれば天然に存在するフルボ酸、フミン酸など天然で生ずる有機酸の放射線反応とも関連するであろう。これら化学種と水の分解生成物との反応速度定数は表にまとめた。

炭酸系 (HCO_3^- , CO_3^{2-}) の放射線反応についてはよく整備され、酸化により CO_3^- 、還元により CO_2^- が生成する。これらが反応の引き金となり、ギ酸、シュウ酸の生成と結び付く。

ギ酸の放射線反応については Hart [8-15] により集中的に調べられ、大方の反応の道筋は明らかになっている。しかし、個々の反応定数を使い実験結果を再現できるかについては調べられておらず、これを行って初めて反応セットの妥当性が検証されよう。

シュウ酸も線量計として使用することを念頭に実験が行われ、Draganicの総説としてまとめられている [28] が、その後のデータの追加は多くない。ただし、Draganicはデンマーク Ris ϕ のグループとの共同実験で、放射性廃棄物の放射線効果に関する研究を行っていたことを指摘しておかねばならない [22, 23, 33]。さらに、もう一点は、シュウ酸の還元、あるいは酸化で何が最終生成物として得られるかは必ずしも明確ではなく、有機酸の放射線効果を考える上で足掛りが絶えることになる。

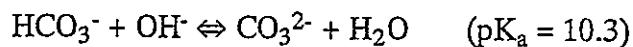
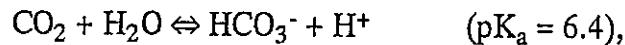
COは大きな寄与は示さないものと思われるが、その放射線効果はやや定性的なものに終わっており、もっと詳しい検討を要する。

その他、アルデヒド類も生成物として観測されており、これらの放射線反応に

ついても今後整理を続ける必要があろう。

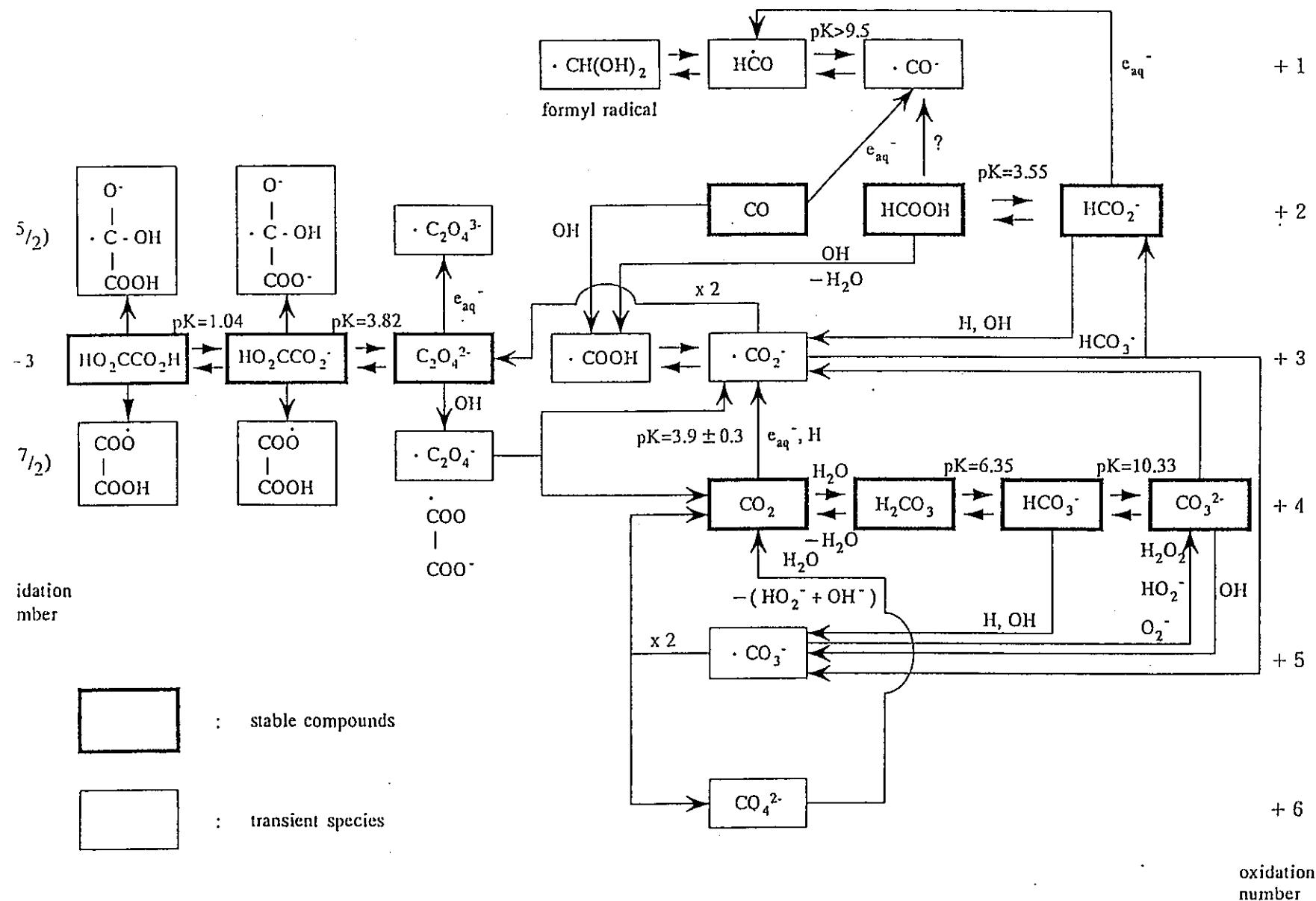
炭酸関連の化学種と水の分解生成物との反応速度を表 5-1 にまとめ、炭酸の関わる反応速度定数の報告を Buxton, Draganic から取り出し表 5-2 に示し、これらを参考に炭酸系の放射線反応リストを表 5-3 にまとめた。

ギ酸、シュウ酸の pK_a 値は小さく、中性系からアルカリ性領域を想定した本実験においては、これらの塩基系の形態のみ (HCO_3^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) を対象とする。一方、炭酸反応系においては



の酸塩基平衡を考慮する。

$\text{C}_2\text{O}_4^{3-}$ あるいは C_2O_4^- (シュウ酸の一電子酸化あるいは還元体) の挙動については報告がなく、現在の反応セットにおいては酸化体あるいは還元体形成後の反応を含まず、その点からは開放系になっている。従って、シュウ酸の放射線分解実験が必要となろう。

図 5-1 CO_2 を中心とした炭酸系の化学種と酸化数

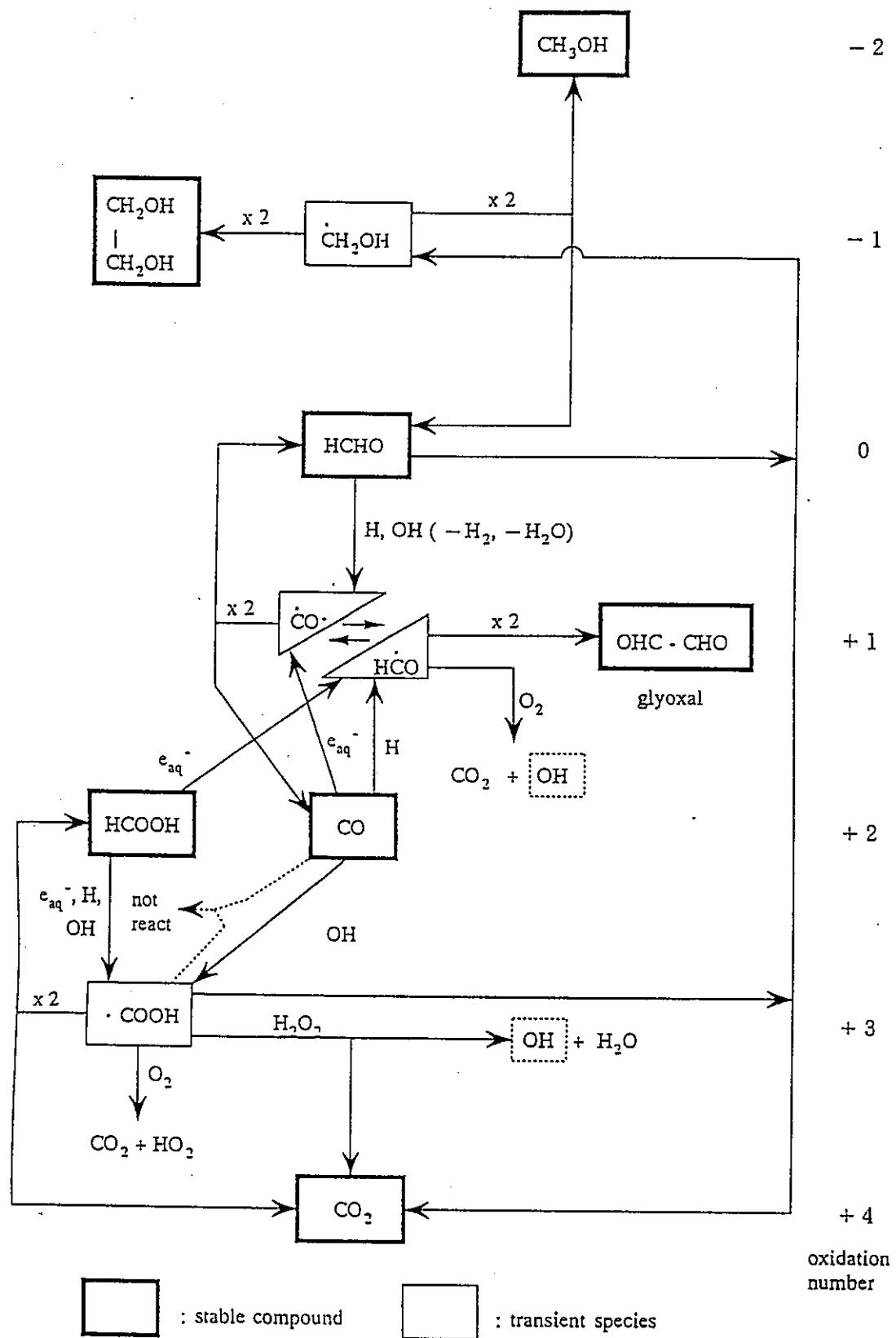


図 5-2 CO を中心とした炭酸系の化学種と酸化数

表 5-1 水の放射線分解生成物と炭酸系化合物の反応性

	e^-_{aq}	H	OH	O^-	pKa
CO	1.9×10^9	1.7×10^7	2.0×10^9	-	
		4.9×10^7	1.2×10^9		
		$\cdot\text{CHO}$	1.3×10^9		
			7.9×10^8		
			$\cdot\text{CO}_2\text{H}$		
CO_2	7.7×10^9	$<1 \times 10^6$	$<1 \times 10^6$	-	
		$\cdot\text{CO}_2\text{H}$	$\cdot\text{CO}_2^-$		
CO_3^{2-}	3.9×10^5	-	3.9×10^8	-	
			$\cdot\text{CO}_3^-$		
HCO_3^-	$<1 \times 10^6$	4.4×10^4	8.5×10^6 $\text{H}_2\text{O} + \cdot\text{CO}_2^-$	-	
HCOO^-	$<1 \times 10^6$	2.1×10^8 $\text{H}_2 + \cdot\text{CO}_2^-$	3.2×10^9 $\text{H}_2\text{O} + \cdot\text{CO}_2^-$	1.4×10^9 $\text{OH}^- + \cdot\text{CO}_2^-$	
HCOOH	1.4×10^8	4.4×10^5 $\text{H}_2 + \cdot\text{CO}_2\text{H}$	1.3×10^8 $\text{H}_2\text{O} + \cdot\text{CO}_2\text{H}$	-	$\text{pK}_a = 3.55$
$\cdot\text{O}_2\text{CCO}_2^-$ oxalate ion	3.1×10^7 $\text{C}_2\text{O}_4^{3-}$	$<4 \times 10^4$	7.7×10^6	2.6×10^9 $\cdot\text{O}_2\text{CCOO}^- +$ 2OH^-	-
$\text{HO}_2\text{CCO}_2^-$	3.2×10^9	-	4.7×10^7	-	$\text{pK}_a = 3.82$
$\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$ oxalic acid	2.5×10^{10}	3.3×10^5 HO_2^- $\text{CC}\cdot(\text{OH})_2?$	1.4×10^6	-	$\text{pK}_a = 1.04$

表 5-2 炭酸関連の放射線反応報告リスト

Reaction	Rate Constants / M ⁻¹ s ⁻¹
Buxton (1986)	
$\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	pK = 6.34
$\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	pK = 10.37
$\text{HCO}_3^- + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	8.5×10^6
$\text{CO}_3^{2-} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_3^- + \text{OH}^-$	4.2×10^8
$\text{CO}_3^- + \text{O}_2^- \rightarrow \text{products}$	4×10^8
Draganic (1986)	
$\text{CO}_2 + \text{e}^-_{\text{aq}} \rightarrow \text{CO}_2^-$	8×10^9
$\text{HCO}_3^- + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1.5×10^7
$\text{CO}_3^{2-} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_3^- + \text{OH}^-$	3×10^8
$\text{CO}_2^- + \text{CO}_2^- \rightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	4×10^8
$\text{CO}_2^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}^- + \text{OH}$	7×10^5
$\text{CO}_2^- + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{HCOO}^- + \text{CO}_3^-$	2×10^3
$\text{CO}_2^- + \text{CO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CO}_3^{2-}$	5×10^7
$\text{CO}_3^- + \text{CO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CO}_3^{2-}$	$1 \times 10^7, 7 \times 10^6$ (1991)
$\text{CO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	10, 0.2 (1991)
$\text{CO}_3^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{HO}_2$	4.3×10^5
$\text{CO}_3^- + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{O}_2^-$	3.0×10^7
$\text{CO}_3^- + \text{HCOO}^- \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{CO}_2^-$	1.5×10^5

表 5-3 炭酸系水溶液放射線反応リスト

Reaction	Rate Constants / M ⁻¹ s ⁻¹
HCO ₃ ⁻ + OH → CO ₃ ⁻ + H ₂ O	8.5x10 ⁶
HCO ₃ ⁻ + H → H ₂ + CO ₃ ⁻	4.4x10 ⁴
CO ₃ ²⁻ + OH → CO ₃ ⁻ + OH ⁻	3.9x10 ⁸
CO ₃ ²⁻ + e ⁻ _{aq} + H ₂ O → CO ₂ ⁻ + 2OH ⁻	3.9x10 ⁵
CO ₂ ⁻ + e ⁻ _{aq} → CO ₂ ⁻	7.7x10 ⁹
CO ₂ ⁻ + H → CO ₂ ⁻ + H ⁺	<1x10 ⁶
CO ₂ ⁻ + OH →	<1x10 ⁶
HCO ₂ ⁻ + OH → H ₂ O + CO ₂ ⁻	3.2x10 ⁹
HCO ₂ ⁻ + O ⁻ → OH ⁻ + CO ₂ ⁻	1.4x10 ⁹
HCO ₂ ⁻ + H → H ₂ + CO ₂ ⁻	2.1x10 ⁸
C ₂ O ₄ ²⁻ + e ⁻ _{aq} → C ₂ O ₄ ³⁻	3.1x10 ⁷ *
C ₂ O ₄ ²⁻ + OH → C ₂ O ₄ ⁻ + OH ⁻	7.7x10 ⁶
C ₂ O ₄ ²⁻ + O ⁻ → C ₂ O ₄ ⁻ + 2OH ⁻	2.6x10 ⁹
C ₂ O ₄ ⁻ → CO ₂ ⁻ + CO ₂	2x10 ⁶ s ⁻¹
C ₂ O ₄ ⁻ + O ₂ → O ₂ ⁻ + 2CO ₂	5x10 ⁸ (assumed)
CO ₂ ⁻ + e ⁻ _{aq} + H ₂ O → HCO ₂ ⁻ + OH ⁻	9x10 ⁹
CO ₂ ⁻ + CO ₂ ⁻ → C ₂ O ₄ ²⁻	4x10 ⁸
CO ₂ ⁻ + O ₂ → CO ₂ + O ₂ ⁻	2x10 ⁹
CO ₂ ⁻ + HCO ₃ ⁻ → HCO ₂ ⁻ + CO ₃ ⁻	2x10 ³
CO ₃ ⁻ + CO ₃ ⁻ → CO ₄ ²⁻ + CO ₂	7.0x10 ⁶
H ₂ O + CO ₄ ²⁻ → HO ₂ ⁻ + OH ⁻ + CO ₂	0.2
CO ₃ ⁻ + H ₂ O ₂ → CO ₃ ²⁻ + O ₂ ⁻ + 2H ⁺	4.3x10 ⁵
CO ₃ ⁻ + HO ₂ ⁻ → CO ₃ ²⁻ + O ₂ ⁻ + H ⁺	3.0x10 ⁷
CO ₃ ⁻ + O ₂ ⁻ → CO ₃ ²⁻ + O ₂	4x10 ⁸
CO ₃ ⁻ + HCO ₂ ⁻ → HCO ₃ ⁻ + CO ₂ ⁻	1x10 ⁵
CO ₃ ⁻ + CO ₂ ⁻ → CO ₃ ²⁻ + CO ₂	5x10 ⁷
CO ₂ ⁻ + H ₂ O ₂ → CO ₂ + OH ⁻ + OH	7x10 ⁵
H ⁺ + HCO ₃ ⁻ → CO ₂ + H ₂ O	10 ¹⁰
H ₂ O + CO ₂ → HCO ₃ ⁻ + H ⁺	70 pK _a = 6.4



5.2 炭酸系の放射線挙動のシミュレーション

炭酸系の計算の一つの系は、モデル照射実験として、炭酸水素イオン濃度 (HCO_3^-)、1000ppm、即ち 12mM 濃度で行った。線量率は想定される条件の 10^{-4}Gy/s の低線量率である。条件は溶質のみの真空系（図 5-3）、空気と同様に酸素を 0.25mM 含む系（図 5-4）、一気圧の水素の溶解度に対応する 0.8mM 存在下（図 5-5）の計算を示す。この結果で共通なのは、照射開始後 1 秒までの挙動で、三条件で全く同じである。これは初期条件として NaHCO_3 を溶解した所から計算を開始させているので、 $\text{CO}_2 \leftrightarrow \text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-}$ の平衡状態への到達の様子を反映している。事実、放射線照射なしで平衡到達の様子を計算させて確認できる（図 5-6）。当初、中性の水を想定したので、溶解後の pH は 8 をやや上回り、弱アルカリを示している。同様の計算例として、 CO_2 ガスを中性の水に溶かした場合は pH は減少し酸性を示すこと（図 5-7）、pH = 7 に固定しない時（図 5-8）とする時（図 5-9）の計算も示す。ここで、 Na^+ イオンは酸化されず、還元されにくく、水の分解生成物との反応は起こらず、無視して考えてよい。これは、 K^+ , Ca^{2+} などのアルカリ金属、アルカリ土類金属イオンに共通することである。

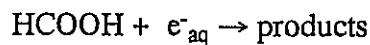
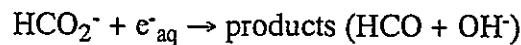
pH = 7 で照射を開始した場合を図 5-10 に示す。真空系での照射で先に示した条件での挙動を図 5-11（線量率 10^{-4} Gy/s ）、図 5-12（pH = 7 固定で線量率 10^{-4} Gy/s ）、図 5-13（pH = 7 固定で線量率 1 Gy/s ）にリニアーリプロットで描く。

放射線照射による反応により、 H_2 , O_2 , H_2O_2 , HCO_2^- （ギ酸） $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ （シュウ酸）が生成していく。ギ酸とシュウ酸の生成プロセスを前章でまとめた化学種、反応リストをもとに分かり易い図 5-14 として示す。水の分解生成物のうち e^-_{aq} , H , OH が溶質と反応するが、低 LET 放射線照射の場合、 e^-_{aq} , OH の収量はほぼ同量で G 値で 2.7 に対し、 H は 0.6 程度で e^-_{aq} , OH の収量の和の 10% 程度を占めるに過ぎない。水和電子 (e^-_{aq}) は炭酸イオンのうち CO_2^- とのみ反応性が高く、その速度定数も $10^9\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ と大きく、大部分は CO_2^- と反応し、 CO_2^- が生成される。 CO_2^- は再結合して $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ （シュウ酸）生成か、 HCO_3^- との反応で HCO_2^- （ギ酸）生成に進む。しかし、 HCO_3^- と CO_2^- の定常濃度では前者のほうが圧倒

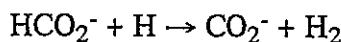
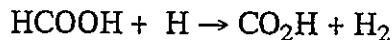
的に高く、ギ酸生成が優先的に起こる。一方、OH ラジカルは HCO_3^- , CO_3^{2-} と反応し CO_3^- がもたらされるが、 CO_2 が最も酸化数の高い安定な状態であることから、酸化された CO_3^- は再結合で $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ を経由して、オーバーオールの反応として $2\text{CO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$ で元に戻る。この様な反応が照射開始後 10^6 秒まで続くが、それ以上の時間では生成が飽和する。G 値が 1 で生成する化学種は生成して蓄積すれば 10 Gy 照射後では 10^{-6} M 濃度となる。照射開始後 10^6 秒では H_2O_2 が 10^{-6} - 10^{-5} M 生成蓄積する。 H_2O_2 に対し、 OH , e^-_{aq} いずれも 10^7 , 10^9 といった速度定数で反応し、 HCO_2^- も OH との反応性が高く、蓄積したものを分解する効果も始まり、ギ酸、シュウ酸の生成がピークを迎えることになる。この様子は計算結果に明確に反映されている。

我々の反応リストには HCO_2^- (ギ酸) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (シュウ酸) と水の分解生成物との反応までが考慮されている。これに後続する反応は明確でないため配慮していない。

シュウ酸の放射線分解での e^-_{aq} との反応、



H との反応は



で逆戻りする。もし、 e^-_{aq} との反応が $\text{CH}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{HCO} \leftrightarrow \text{CO}^-$ を生成するならば、これを介して CO の放射線分解と結び付くことになり、高線量照射の挙動はさらに複雑になるが、この部分は現在不明であり、今後の検討課題であろう。

O_2 が存在すると、 CO_2^- が生成しても CO_2 に変換され、還元が阻害される。一方、 H_2 が存在すれば OH の捕捉剤として働き、還元反応を促進する。

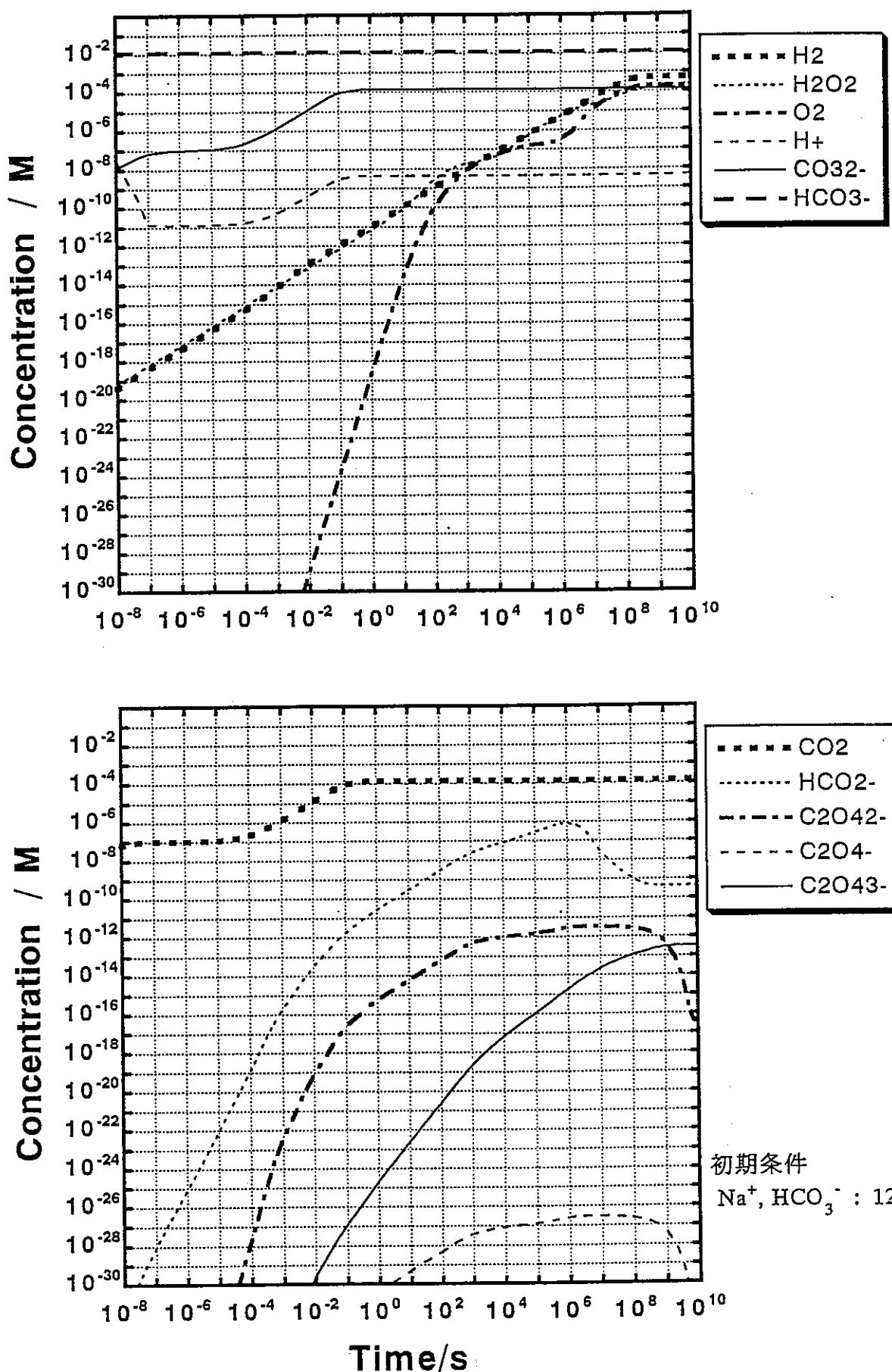


図 5-3 $NaHCO_3$ を 1000 ppm 溶解した真空中の水溶液放射線反応
(線量率 10^{-4}Gy/s)

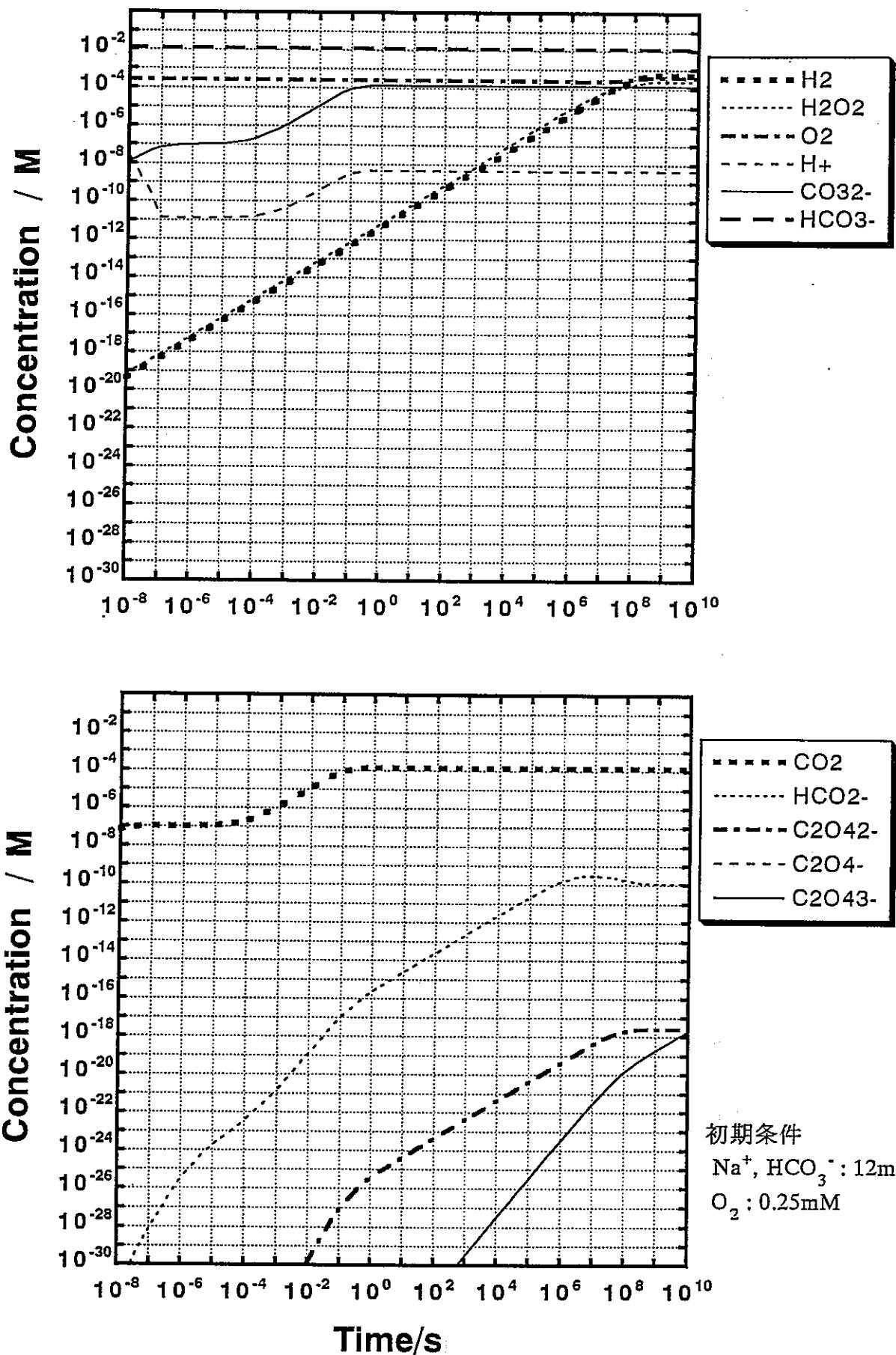


図 5-4 NaHCO_3 を 1000 ppm 溶解した空気中の水溶液放射線反応
(線量率 10^{-4} Gy/s, $[\text{O}_2] = 0.25$ mM)

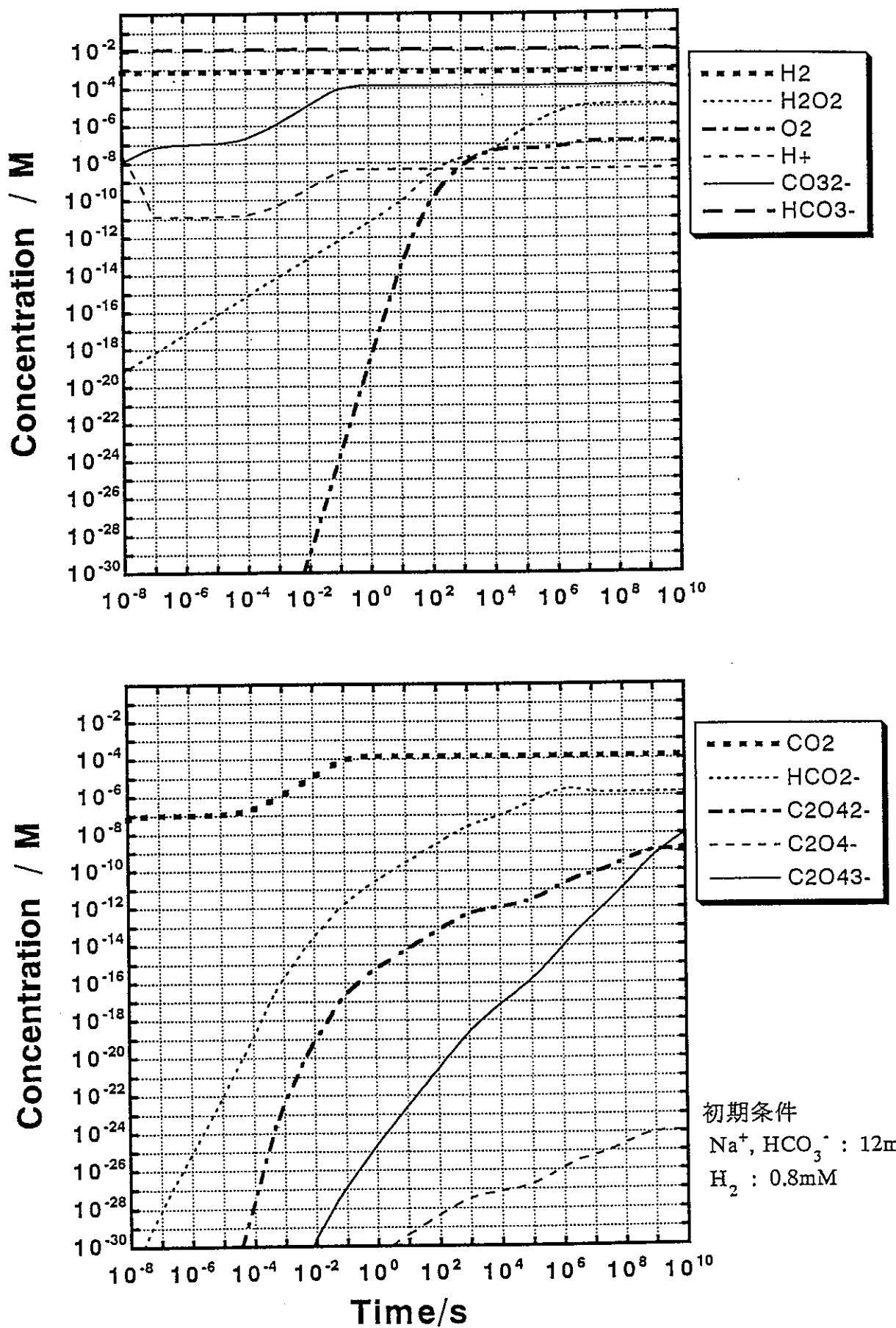


図 5-5 $NaHCO_3$ を 1000 ppm 溶解した水素飽和中の水溶液放射線反応
(線量率 10^{-4} Gy/s , $[H_2] = 0.8 \text{ mM}$)

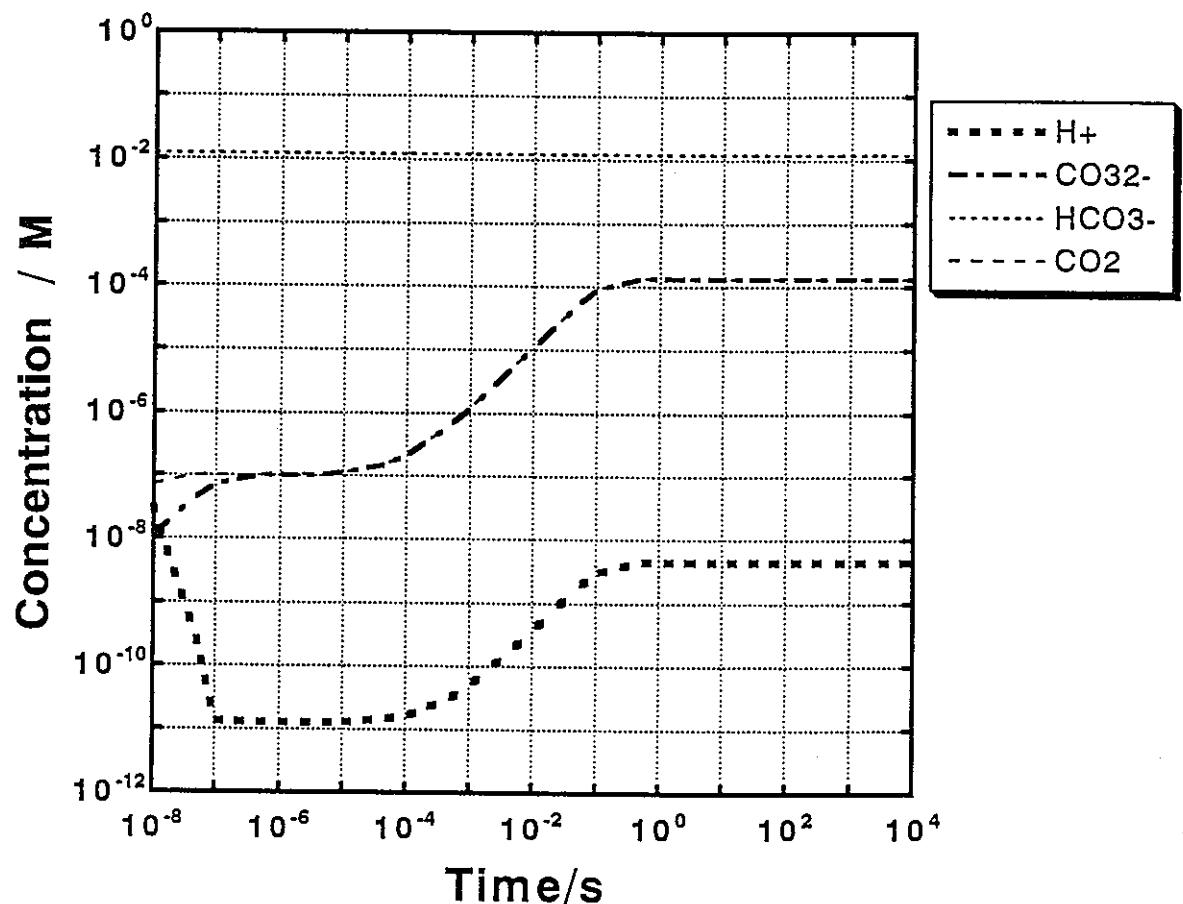


図 5-6 $\text{NaHCO}_3, 12 \text{ mM}$ 溶解時の平衡到達反応

(初期条件 : Na^+ , HCO_3^- : 12mM)

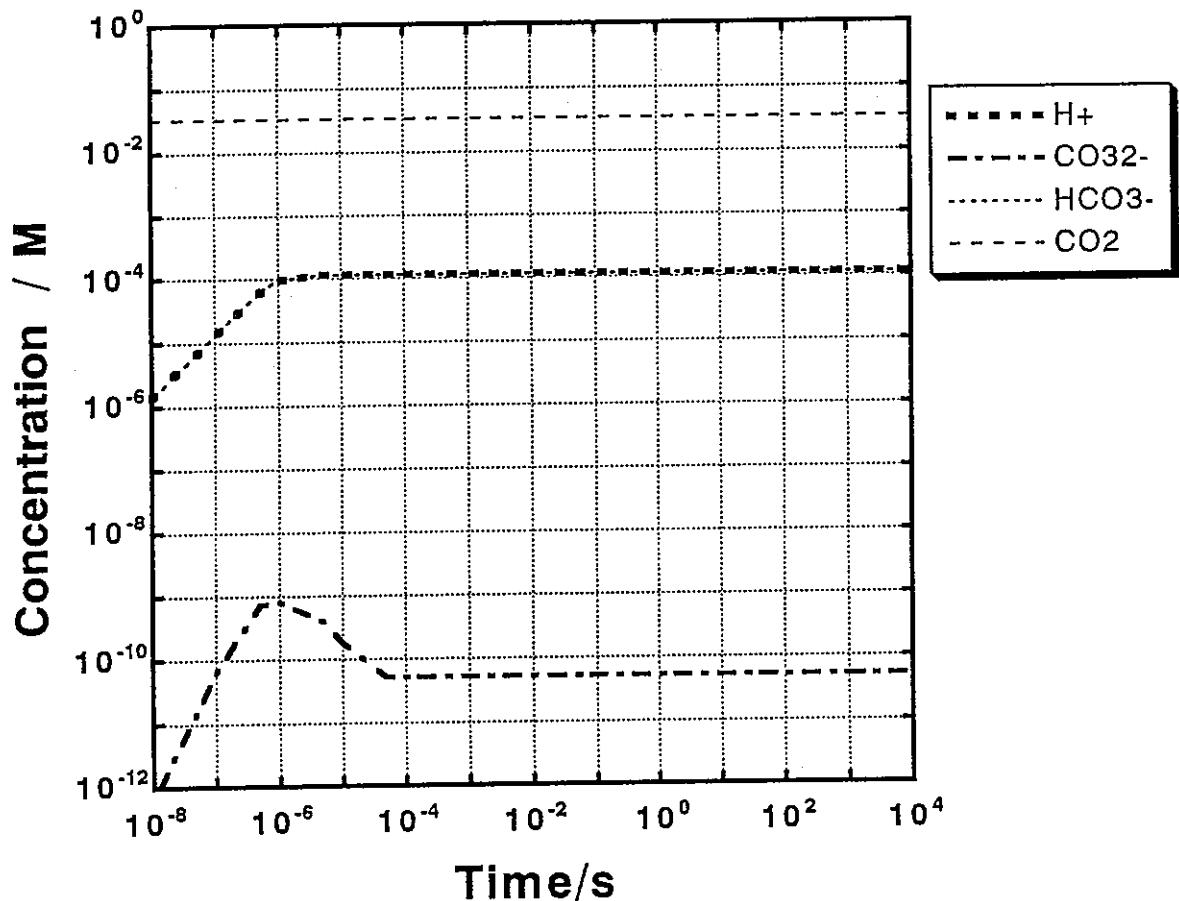


図 5-7 気圧二酸化炭素飽和時 (33.5mM) の平衡到達反応
(初期条件 : CO_2 : 33.5mM)

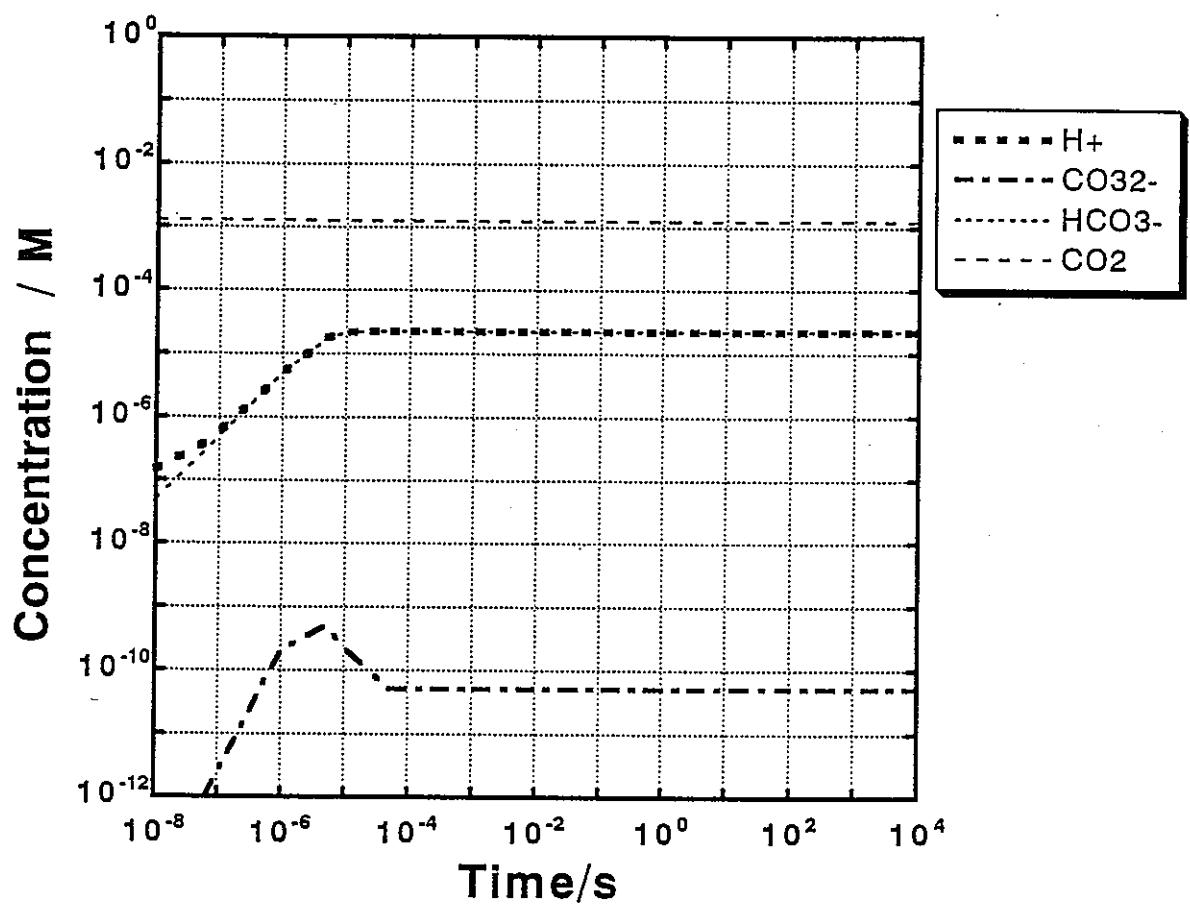


図 5-8 二酸化炭素 1.26mM の平衡到達反応

(初期条件 : CO_2 : 1.26mM)

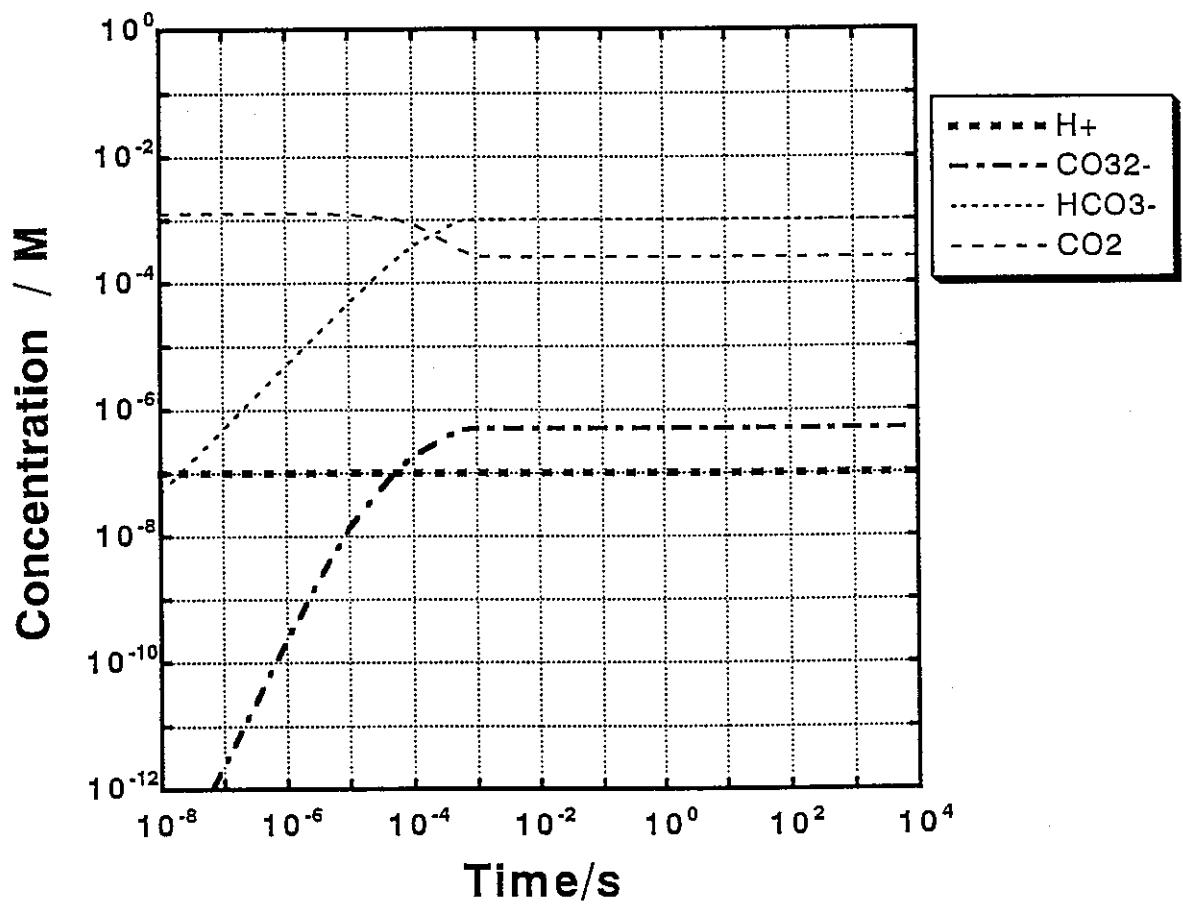


図 5-9 二酸化炭素 1.26mM を $\text{pH} = 7$ に固定した水中での平衡到達反応
 (初期条件 : CO_2 : 1.26mM)

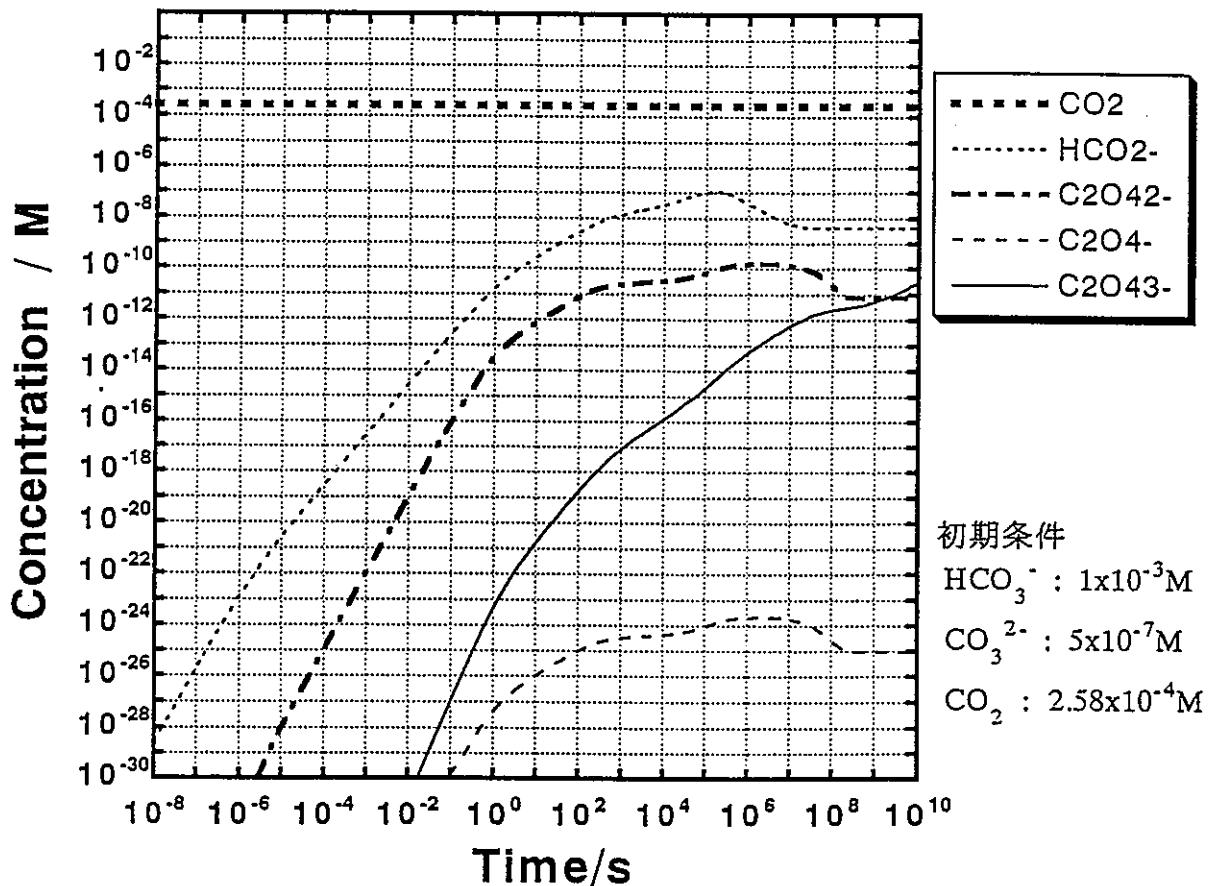
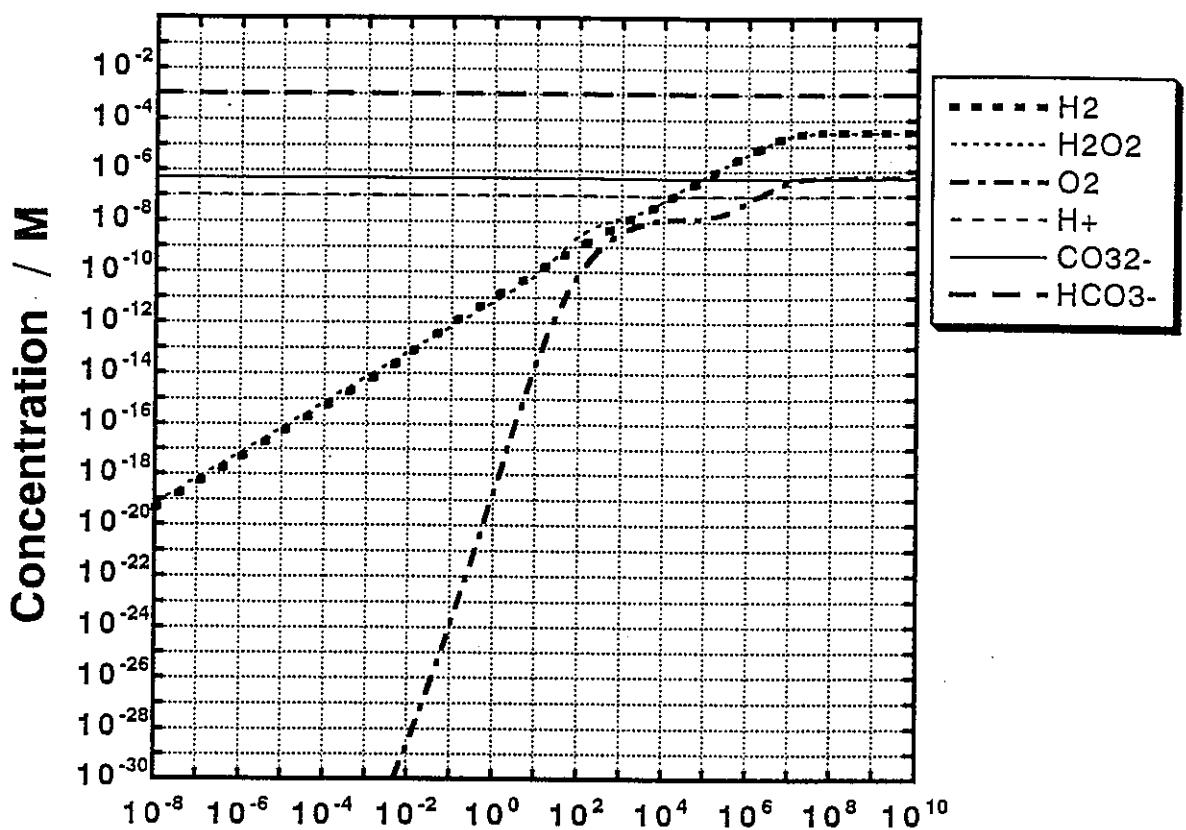


図 5-10 二酸化炭素 1.26mM を $\text{pH} = 7$ に固定した水中の放射線反応
(線量率 10^{-4} Gy/s)

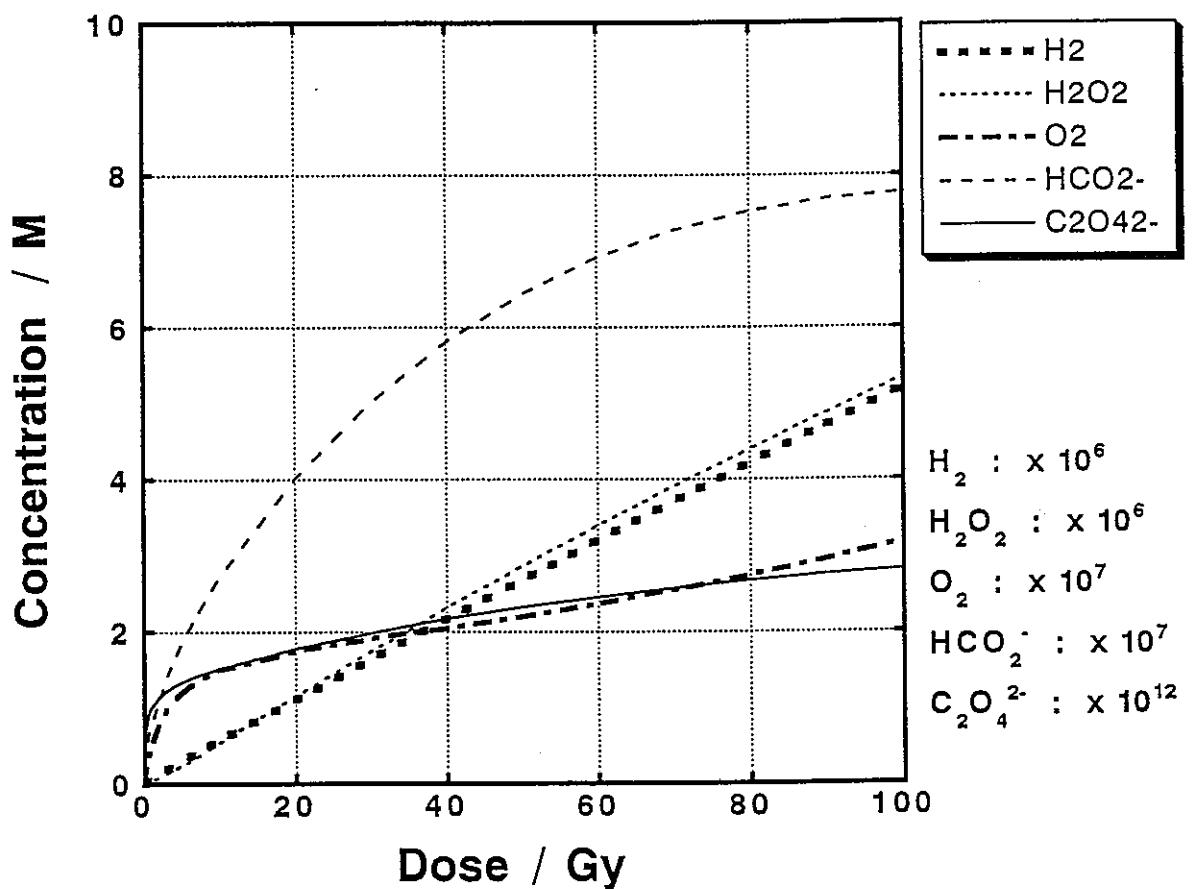


図 5-11 NaHCO₃, 12 mM 水溶液の放射線反応／リニアープロット
 (線量率 10⁻⁴ Gy/s)
 (初期条件 : Na⁺, HCO₃⁻: 12mM)

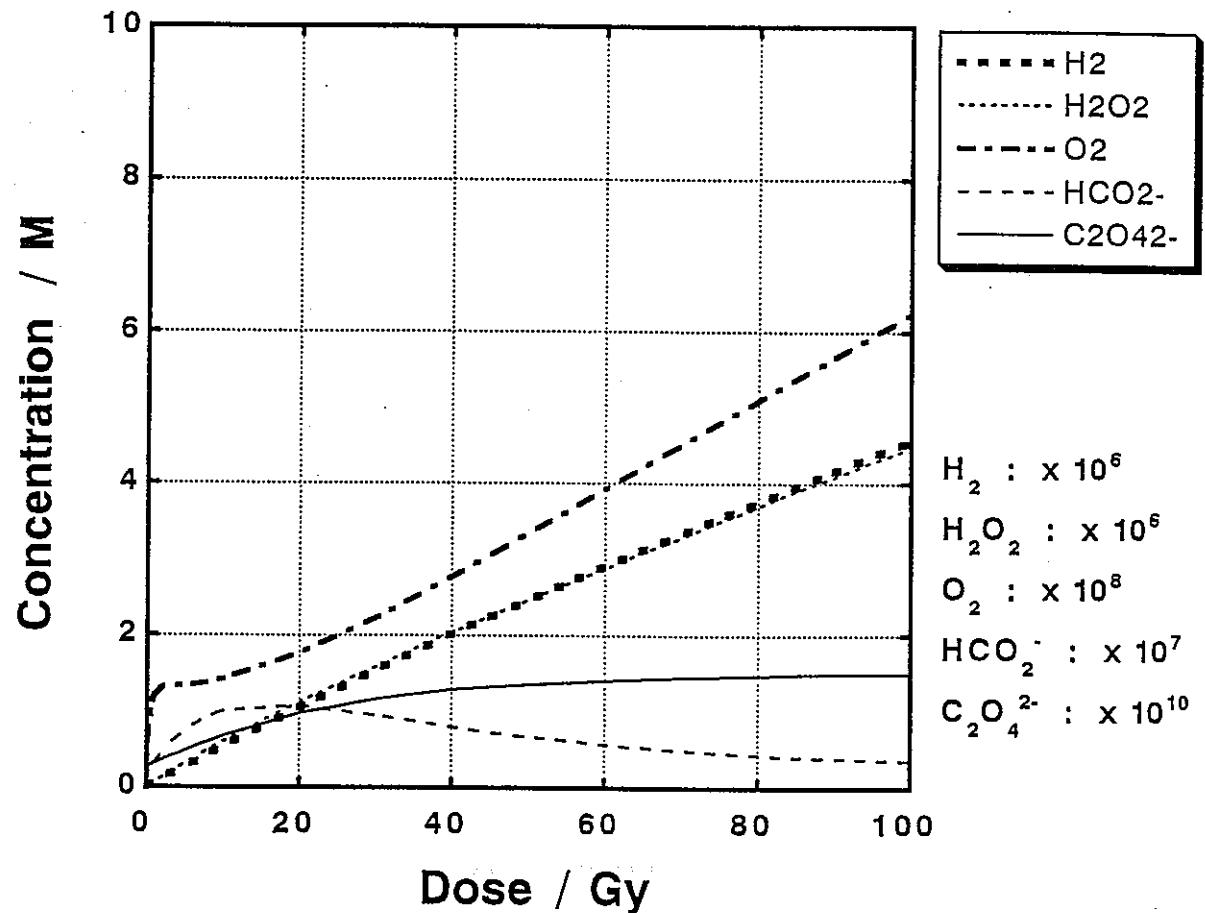


図 5-12 CO_2 1.26mM 溶解水溶液の放射線反応／リニアープロット
(線量率 10^{-4} Gy/s)

(初期条件 : HCO_3^- : 1×10^{-3} M, CO_3^{2-} : 5×10^{-7} M, CO_2 : 2.58×10^{-4} M)

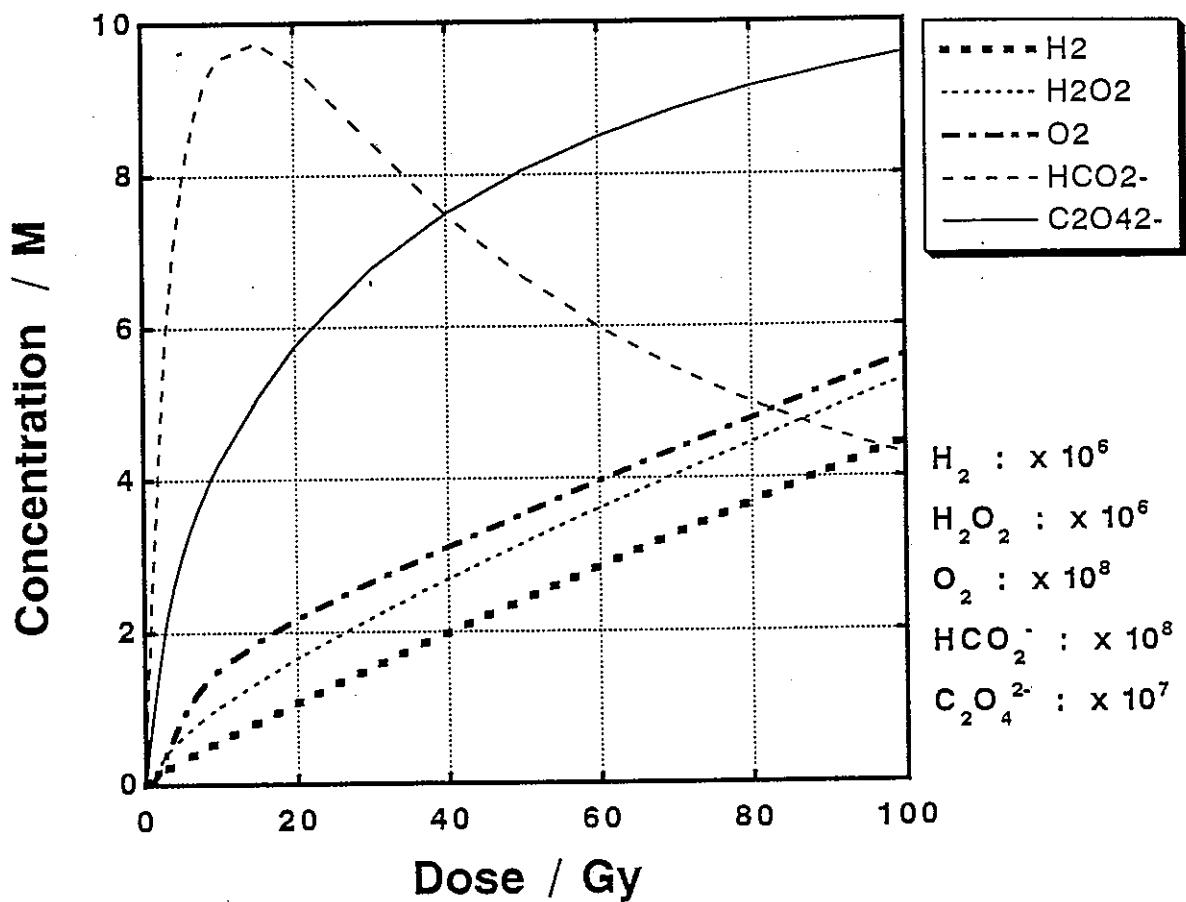


図 5-13 CO_2 1.26mM 溶解水溶液の放射線反応／リニアープロット
(線量率 1 Gy/s)

(初期条件 : $HCO_3^- : 1 \times 10^{-3} M$, $CO_3^{2-} : 5 \times 10^{-7} M$, $CO_2 : 2.58 \times 10^{-4} M$)

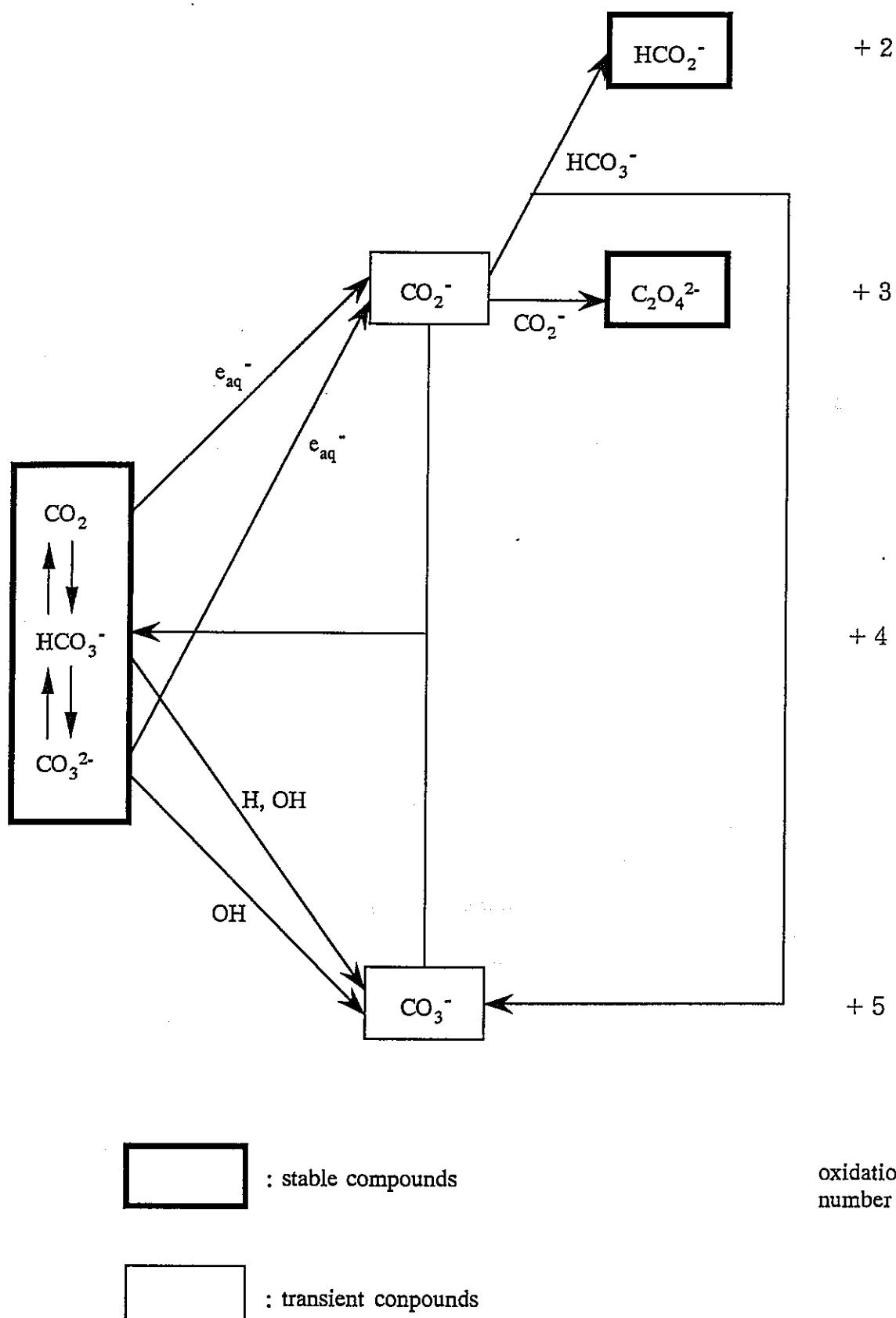


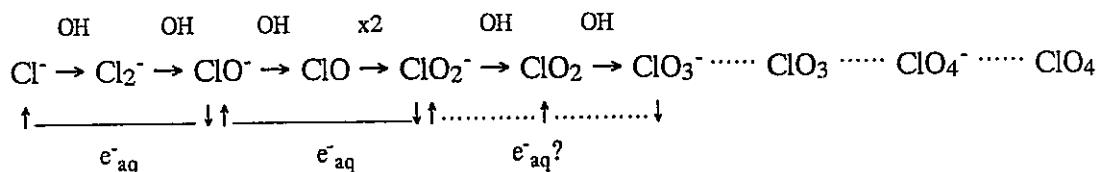
図 5-14 炭酸水溶液系の放射線反応の初期プロセスの図示

第6章 塩素イオン系の放射線反応のシミュレーション

6.1 塩素イオンの放射線反応リスト

水溶液中の塩素イオンの放射線化学反応は比較的よくわかっている [1-40]。これは塩素イオンがハロゲンイオンとして最もポピュラーであることによると思われる。高レベル廃棄物の地層処分の分野においてもドイツでは岩塩層への地下水の流入時の放射線効果という観点から、アクチノイドイオンの酸化還元の研究が報告されていることはよく知られている [41-45]。

さて、水溶液中の塩素化合物としては Cl^- 、 Cl_2 （塩素ガス）、 ClO^- （次亜塩素酸イオン）、 ClO_2^- （亜塩素酸イオン）、 ClO_3^- （塩素酸イオン）、 ClO_4^- （過塩素酸イオン）といったオキシクロリンイオン (Oxychlorine ion) があり、各々、酸化数は -1, 0, +1, +3, +5, +7 である。酸化数が偶数の化合物には 0: Cl_2 , •Cl、2: •ClO、4: •ClO₂、6: •ClO₃ があり、 Cl_2 以外はすべてラジカルで、短寿命活性種である。ただし、•ClO₂ は比較的安定で単離できる。最近、東大グループにより •ClO₃ の同定が行われ [46]、酸化数 8 の •ClO₄ も特殊条件下で観測されている [47]。これらの化合物を酸化数に従って図 6-1 に示した。さらに、これら各々の吸収バンド、モル吸光係数、酸化還元電位については表 6-1 にしてまとめておく。これらの化合物と水の分解生成物との反応性も表 6-2 にまとめてある。これから分かるように、 e_{aq}^- や水素原子により、還元され、逆に、OH により酸化されることにより、酸化数の増減が生ずることが理解できよう。



しかし、この酸化のプロセスも塩素酸まで進むと、これ以上は OH ラジカルの反応では進まない。塩素酸イオンは e_{aq}^- , H とも反応しないことから、最安定物とみなせよう。

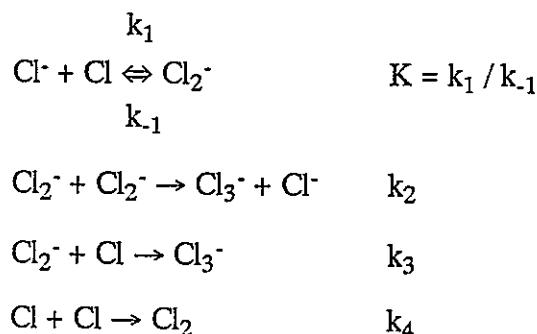
一方、水和電子は Cl^- , Cl_2 と、水素原子は Cl^- と反応しないことに留意すべきである。

また、ハロゲンイオンと水とは各種の平衡を形成することがよく知られている。しかし、よく検討すればこれらは複雑さを示すように見えても大きな寄与を与えない場合が多い。現在の知識では、 ClO_3^- は水の分解生成物との反応性は低く、これより高い酸化状態の ClO_3^- 、 ClO_4^- は通常の条件では生成しないものと考えられる。

これまでに報告されている反応表 6-3 と 6-4 と、それをもとに塩素イオンを含む系の放射線反応を整理した反応リストを表 6-5 にまとめておく。

ここで、 $pK_a(\text{HClO}_3) \approx -3$, $pK_a(\text{HClO}_2) = 1.94$ 、で強酸であるので、化学形態としては ClO_3^- , ClO_2^- のみを扱っている。 $pK_a(\text{HClO}) = 7.52$ であるので、中性水溶液では酸および塩基形、両方とも重要になるため、この平衡は考慮している。

X^- の光分解で生成した X_2^- の挙動の報告では、



て、解析し、 $\text{Cl}_2^- + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_3^-$ を報告しているが、NIST の database では掲載されていないが、[24] に従い、考慮することとする。

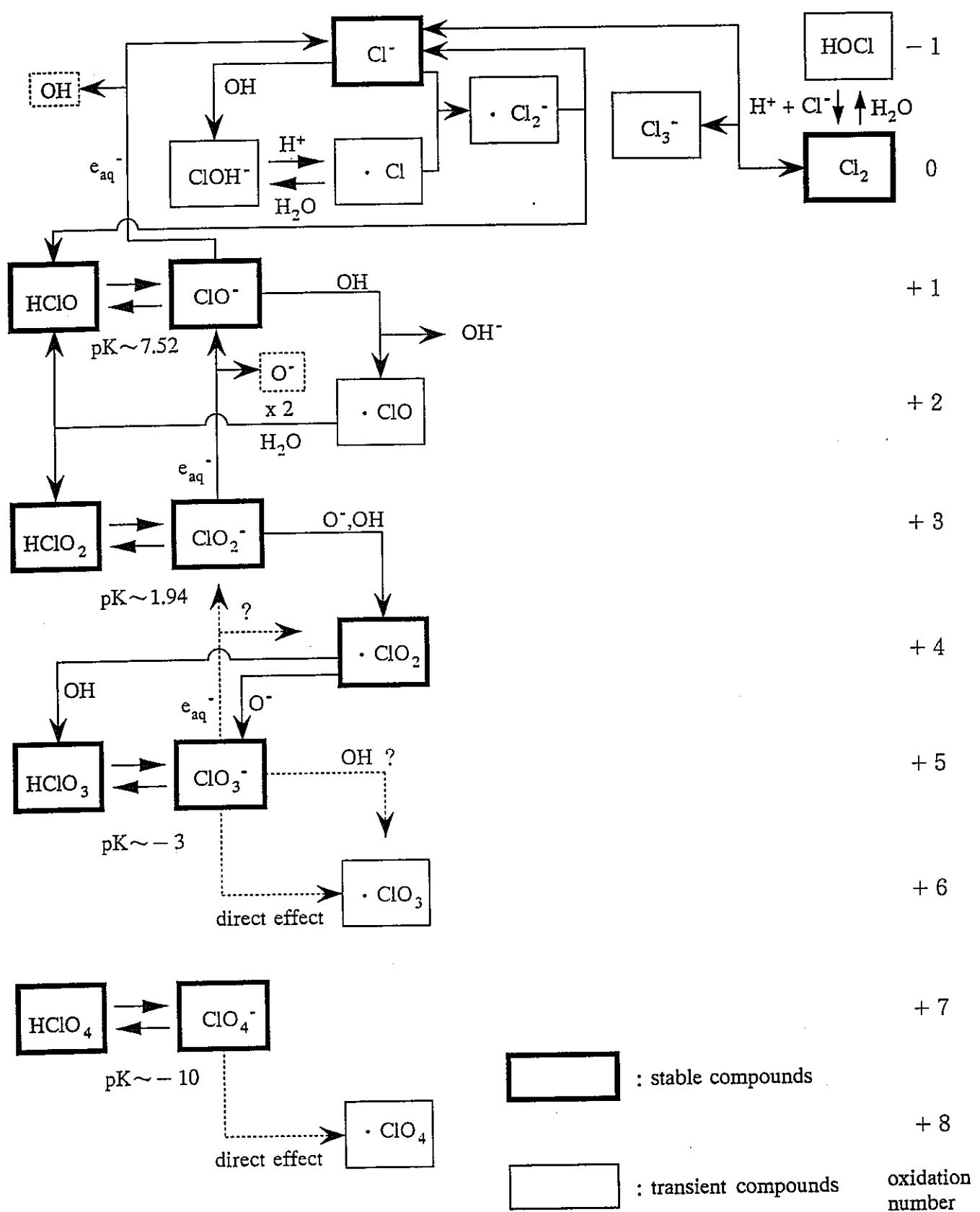


図 6-1 塩素イオン及び塩素酸化物の酸化数による分類

表 6-1 塩素イオン及び塩素酸化物の吸収スペクトルと熱力学データ

	λ_{max} (nm)	ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$)	Redox Potential *
Cl	-	-	$E^{\circ}(Cl/Cl^-)=2.55$
Cl ₂ ⁻	340	8800	$E^{\circ}(Cl_2^-/2Cl^-)=2.55$
ClO ⁻	292	350	$E^{\circ}(HClO/Cl^-, OH)=-0.4$
ClO	280	890	-
ClO ₂ ⁻	260	160	$E^{\circ}(ClO_2^-/ClO_2)=0.934$
ClO ₂	360	1000	$E^{\circ}(ClO_2, H^+/HClO_2)=1.277$
ClO ₃ ⁻	>215	-	$E^{\circ}(ClO_3^-, 2H^+/ClO_2, H_2O)=1.15$
ClO ₃	330	4700	$E^{\circ}(ClO_3/ClO_3^-)=1.66-2.41, 2.1$
ClO ₄ ⁻	<185	-	-
ClO ₄	-	-	-
Cl ₂	333	65	$E^{\circ}(Cl_2/Cl_2^-)=0.600$

* P. Wardman; *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **18**, 1637-1755 (1989)

表 6-2 塩素イオン及び塩素酸化物と水の分解生成物との反応速度定数

	e^-_{aq}	H	OH	O^-	HO_2	O_2^-
Cl^-	$<1 \times 10^6$	$<1 \times 10^5$	4.3×10^9	-	-	<140
Cl_2	-	-	-	-	1×10^9 $H^+ + Cl_2^- + O_2$	-
HOCl	-	-	-	-	-	7.5×10^6 $O_2 + OH + Cl^-$ pH 8.5-12.3
ClO^-	7.2×10^9	-	8.8×10^9 $OH + ClO$	2.3×10^8 $OH^- + ClO$	-	-
ClO_2	-	-	4.0×10^7	2.7×10^9	$<1 \times 10^6$	3.3×10^9
ClO_2^-	2.5×10^9 $O^- + ClO^-$	-	6.6×10^9	1.9×10^8 $ClO_2^- + OH^-$	-	<0.4
ClO_3^-	$<1 \times 10^6$	-	$<1 \times 10^6$	-	-	<0.003
ClO_4^-	$<1 \times 10^6$	-	-	-	-	-
Cl_2^-	-	7×10^9	1×10^9	-	1×10^9 $H^+ + 2Cl^- + O_2$	-
Cl_3^-	-	3×10^{10} $H^+ + Cl_2^- + Cl^-$	-	-	-	-

表 6-3 塩素イオン及び塩素酸化物の反応速度報告値

Reaction	Rate Constants / M ⁻¹ s ⁻¹
Bjergbakke (1981)	
$\text{Cl} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2^-$	2.1×10^{10}
$\text{Cl}_2^- \rightarrow \text{Cl} + \text{Cl}^-$	1.1×10^5
$\text{Cl}_2^- + \text{Cl}_2^- \rightarrow \text{Cl}_3^- + \text{Cl}^-$	4.0×10^9
$\text{Cl}_2^- + \text{HO}_2 \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{H}^+ + \text{O}_2$	1.0×10^9
$\text{Cl}_2^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + 2\text{Cl}^- + \text{H}^+$	1.4×10^5
$\text{Cl}_2 + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_3^-$	1.8×10^5
$\text{Cl}_3^- \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{Cl}^-$	1.6×10^6
$\text{Cl}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{Cl}_3^- + \text{H}^+ + \text{O}_2$	1.0×10^9
$\text{Cl}_3^- + \text{HO}_2 \rightarrow \text{Cl}_2^- + \text{Cl}^- + \text{H}^+ + \text{O}_2$	1.0×10^9
Wagner	
$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCl} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	11 s^{-1}
$\text{HOCl} + \text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.8 \times 10^4 \text{ M}^2\text{s}^{-1}$
$\text{Cl}_2^- + \text{H} \rightarrow \text{H}^+ + 2\text{Cl}^-$	1.0×10^9
$\text{Cl}_2^- + \text{Cl}_2^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{Cl}^-$	7×10^7
$\text{Cl}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}^+ + 2\text{Cl}^-$	$7.2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{OH} + \text{H}^+ + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	$2.11 \times 10^{11} \text{ M}^{-3}\text{s}^{-1}$
$\text{Cl}_2^- + \text{OH} \rightarrow \text{HClO} + \text{Cl}^-$	1×10^9
Kläning (1985)	
$\text{Cl} + \text{ClO}^- \rightarrow \text{ClO} + \text{Cl}^-$	8.2×10^9
$\text{Cl} + \text{HClO} \rightarrow \text{ClO} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	3×10^9
$\text{ClO} + \text{ClO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HClO} + \text{HClO}_2$	2.5×10^9
Buxton (1972)	
$\text{Cl}_2^- + \text{H} \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{H}^+$	7.9×10^9
$e_{\text{aq}}^- + \text{ClO}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{O}^-$	5.3×10^{10}
$e_{\text{aq}}^- + \text{ClO}_2^- \rightarrow \text{ClO}^- + \text{O}^-$	4.5×10^{10}
	2.5×10^9
$\text{OH} + \text{ClO}^- \rightarrow \text{ClO} + \text{OH}^-$	9.0×10^9
$\text{OH} + \text{ClO}_2^- \rightarrow \text{ClO}_2 + \text{OH}^-$	6.3×10^9
	7×10^9

$O^- + ClO^- \rightarrow ClO + O_2^-$	2.4×10^8
$O^- + ClO_2^- + H_2O \rightarrow ClO_2 + 2OH^-$	7.6×10^8
$ClO + ClO \rightarrow Cl_2O_2$	$1.9 \times 10^8, 2.0 \times 10^8$
$e^-_{aq} + ClO_3^- \rightarrow$	1.5×10^{10} (2k)
$OH + ClO_3^- \rightarrow$	$<10^6$
$e^-_{aq} + ClO_4^- \rightarrow$	$<10^6$
$OH + ClO_4^- \rightarrow$	$<10^6$
$ClO_2 + HO_2^- \rightarrow$	8×10^4
$ClO_2 + H_2O_2 \rightarrow$	<4
$ClO_2 + O_2^- \rightarrow$	3.3×10^9
$OH + Cl^- \rightarrow ClOH^-$	4.3×10^9
$ClOH^- \rightarrow OH + Cl^-$	$6 \times 10^9 s^{-1}$
$ClOH^- + H^+ \rightarrow Cl + H_2O$	2.1×10^{10}
$Cl + H_2O \rightarrow ClOH^- + H^+$	1.3×10^3
$Cl + Cl^- \rightarrow Cl_2^-$	2.1×10^{10}
$Cl_2^- \rightarrow Cl + Cl^-$	$1.1 \times 10^5 s^{-1}$

Navaratnam (1980)

$Cl_2^- + HO_2 \rightarrow 2Cl^- + H + O_2$	1.0×10^9
$Cl_2^- + Cl_2^- \rightarrow 2Cl^- + Cl_2$	4×10^9 (2k)
$Cl_2^- + H \rightarrow 2Cl^- + H^+$	7×10^9

Hasegawa and Neta (1978)

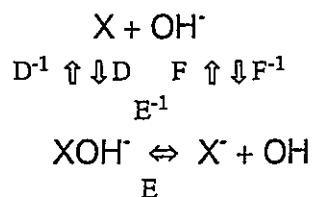
$Cl_2^- + H_2O_2 \rightarrow 2Cl^- + O_2^- + 2H^+$	1.4×10^5
$Cl_2^- + OH^- \rightarrow ClOH^- + Cl^-$	7.3×10^6

Gilbert (1977)

$Cl_2^- + HO_2 \rightarrow 2Cl^- + H^+ + O_2$	4.5×10^9
-----------------------------------------------	-------------------

表 6-4 塩素イオン及び塩素ガスの水溶液中での平衡

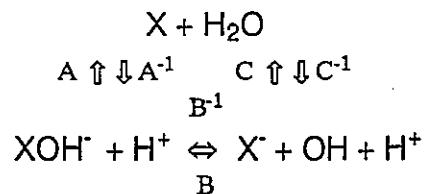
Reaction of Cl and Br with Hydroxyl Ions



X	$k_D / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$k_{D^{-1}} / \text{s}^{-1}$	$k_E / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$K_{E^{-1}} / \text{s}$	$k_{F^{-1}}/k_F$
Cl	1.8×10^{10}	23	4.3×10^{-9}	6.1×10^9	1.1×10^9
Br	1.3×10^{10}	4.2×10^6	1.06×10^{10}	3.3×10^7	9.6

Kläning (1985)

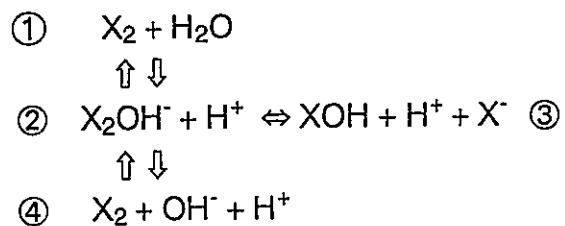
Reaction of Cl and Br in Water



X	k_A / s^{-1}	$k_{A^{-1}} / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	k_B / s^{-1}	$K_{B^{-1}} / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$k_{C^{-1}}/k_C / \text{M}^2$
Cl	1.6×10^5	2.1×10^{10}	6.1×10^9	4.3×10^9	1.1×10^{-5}
Br	1.36	4.4×10^{10}	3.3×10^7	1.06×10^{10}	9.6×10^{-14}

Kläning (1985)

Reaction of Cl₂ and Br₂ in Water



	Cl ₂	Br ₂
k_{12}/s^{-1}	11.0	110
$k_{21}/M^{-1}s^{-1}$	2×10^{10}	2×10^{10}
$k_{42}/M^{-1}s^{-1}$	10^{10}	10^{10}
k_{24}/s^{-1}	2×10^5	10^4
k_{23}/s^{-1}	-	5×10^9
$k_{32}/M^{-1}s^{-1}$	$\ll 10^9$	5×10^9

Eigen and Kustin (1962)

表 6-5 水溶液中塩素イオン及び塩素化合物の放射線反応リスト

Katsumura et al. (1995)

Reaction	Rate Constants / M ⁻¹ s ⁻¹
$\text{Cl}^- + \text{OH} \rightarrow \text{ClOH}^-$	4.3×10^9
$\text{ClOH}^- \rightarrow \text{OH} + \text{Cl}^-$	$6.0 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$
$\text{ClOH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$	2.1×10^{10}
$\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ClOH}^- + \text{H}^+$	$1.6 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$
$\text{Cl} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2^-$	2.1×10^{10}
$\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{ClOH}^-$	1.8×10^{10}
$\text{Cl} + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2$	1×10^8
$\text{ClOH}^- \rightarrow \text{Cl} + \text{OH}^-$	23 s^{-1}
$\text{ClOH}^- + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2^- + \text{OH}^-$	1×10^4
$\text{Cl}_2^- \rightarrow \text{Cl} + \text{Cl}^-$	$1.1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$
$\text{Cl}_2^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{ClOH}^- + \text{Cl}^-$	4.5×10^7
$\text{Cl}_2^- + \text{H} \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{H}^+$	8×10^9
$\text{Cl}_2^- + \text{OH} \rightarrow \text{HClO} + \text{Cl}^-$	1×10^9
$\text{Cl}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}^+ + 2\text{Cl}^-$	$1.3 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{OH} + \text{H}^+ + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	$2.11 \times 10^{11} \text{ M}^{-3}\text{s}^{-1}$
$\text{Cl}_2^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + 2\text{Cl}^- + \text{H}^+$	1.4×10^5
$\text{Cl}_2^- + \text{HO}_2 \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{H} + \text{O}_2$	1.0×10^9
$\text{Cl}_2^- + \text{Cl}_2^- \rightarrow \text{Cl}_3^- + \text{Cl}^-$	4.0×10^9
$\text{Cl}_2^- + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_3^-$	6×10^8
$\text{Cl}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{Cl}_2^- + \text{H}^+ + \text{O}_2$	1.0×10^9
$\text{Cl}_2 + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_3^-$	1.8×10^5
$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HClO} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	11 s^{-1}
$\text{HClO} + \text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.8 \times 10^4 \text{ M}^2\text{s}^{-1}$
$\text{HClO} + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{ClO} + \text{H}^+$	3×10^9
$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}_2\text{OH}^- + \text{H}^+$	$6.12 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$
$\text{Cl}_2\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2×10^{10}
$\text{Cl}_2\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{OH}^- + \text{H}^+$	2×10^5
$\text{Cl}_2 + \text{OH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}_2\text{OH}^- + \text{H}^+$	10^{10}
$\text{Cl}_3^- \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{Cl}^-$	1.6×10^6
$\text{Cl}_3^- + \text{H} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{Cl}_2^- + \text{H}^+$	3×10^{10}

$\text{Cl}_3^- + \text{HO}_2 \rightarrow \text{Cl}_2^- + \text{Cl}^- + \text{H}^+ + \text{O}_2$	1.0×10^9
$\text{ClO}^- + e^-_{\text{aq}} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{O}^-$	7.3×10^9
$\text{ClO}^- + \text{OH} \rightarrow \text{ClO} + \text{OH}^-$	9.0×10^9
$\text{ClO}^- + \text{O}^- (+ \text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{ClO} + 2\text{OH}^-$	2.4×10^8
$\text{ClO}^- + \text{Cl} \rightarrow \text{ClO} + \text{Cl}^-$	8.2×10^9
$\text{HClO} \rightarrow \text{ClO}^- + \text{H}^+$	3.0×10^2
$\text{ClO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HClO}$	10^{10} $pK_a = 7.53$
$\text{ClO} + \text{ClO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ClO}^- + \text{ClO}_2^- + 2\text{H}^+$	2.5×10^9
$\text{ClO} + \text{ClO}_2^- \rightarrow \text{ClO}^- + \text{ClO}_2$	9.4×10^8
$\text{ClO}_2^- + e^-_{\text{aq}} \rightarrow \text{ClO}^- + \text{O}^-$	2.5×10^9
$\text{ClO}_2^- + \text{OH} \rightarrow \text{ClO}_2 + \text{OH}^-$	7×10^9
$\text{ClO}_2^- + \text{O}^- (+ \text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{ClO}_2 + 2\text{OH}^-$	2.0×10^8
$\text{ClO}_2 + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{ClO}_2^- + \text{HO}_2$	8×10^4
$\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{ClO}_2^- + \text{HO}_2 + \text{H}^+$	<4
$\text{ClO}_2 + \text{O}_2^- \rightarrow \text{ClO}_2^- + \text{O}_2$	3.3×10^9
$\text{ClO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{H}^+$	4×10^9
$\text{ClO}_2 + \text{O}^- \rightarrow \text{ClO}_3^-$	2.7×10^9
$\text{ClO}_3^- + e^-_{\text{aq}} \rightarrow$	< 10^6
$\text{ClO}_3^- + \text{OH} \rightarrow$	< 10^6
$\text{ClO}_4^- + e^-_{\text{aq}} \rightarrow$	< 10^6
$\text{ClO}_4^- + \text{OH} \rightarrow$	< 10^6

6.2 塩素イオン系の放射線挙動のシミュレーション

図 6-1 に示したように、塩素酸化物のうちで塩素イオンは酸化状態の最も低い安定な化学種とみなすことが出来る。従って、塩素イオン水溶液の放射線照射では酸化反応が誘起されることが期待される。図 6-2 に 1000 ppm NaCl 溶解水溶液の真空下での放射線反応を示す。図 6-3、6-4 は各々、飽和水素ガス ($H_2 = 0$. 8 mM)、空気中酸素 ($O_2 = 0.25$ mM) 存在下の計算結果を示す。これらの結果を以下に定性的に説明したいと思う。 Na^+ イオンは水の分解生成物とは反応せず、反応には寄与しない。

Cl^- は OH^- と反応し、 $ClOH^-$, Cl_2^- , Cl_3^- を生成するが、これらと Cl^- は水和電子と反応しないため、 Cl^- は優先的に酸化反応を受け、水和電子の還元反応は効果的に作用しない。照射の進行に従い、 $Cl_2^- + OH^- \rightarrow HClO + Cl^-$ さらに、 $ClO^- + OH^- \rightarrow ClO$, $2ClO + H_2O \rightarrow HClO + HClO_2$ と酸化が進む。この間、水和電子は、 $e^-_{aq} + e^-_{aq}$, $e^-_{aq} + OH^-$, 生成してくる過酸化水素との反応、 $e^-_{aq} + H_2O_2$, 生成した ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- と反応して消滅する。しかし、 ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- の生成濃度は低く、後者の反応割合は小さい。さて、 ClO_3^- 収量は酸化の度合を示していると考えられるが、酸素系や水素系は真空系に比べ収量は著しく小さい。

水素系では $H_2 + OH^- \rightarrow H_2O + H$ の反応も生じ、 OH^- をつぶす効果があり、酸化の進行は抑制される。

一方、酸素系では $e^-_{aq} + O_2 \rightarrow O_2^- \leftrightarrow HO_2$ で、この HO_2 は Cl_2^- , Cl_2 , Cl_3^- を還元するため、これも酸化の進行を抑制する。従って、水素添加系は真空系より酸化が抑えられ ClO_3^- の収量は大きく減少する。すでに紹介したように、岩塩中への処分も国によってはシナリオとして検討されている。そこで、岩塩層に地下水が流入した場合を想定し、食塩飽和水溶液での計算も行った。ここでは、5M という高 Cl^- 濃度を採用している。真空（図 6-5）、水素添加（図 6-6）、酸素添加系（図 6-7）を計算しているが、先の計算の結果同様、真空中での酸化が最も著しい。酸素系では、十分長い照射では平衡状態に達することが特徴であろう。

いずれの計算においても、水素イオン濃度は大きく変化せず当初の pH 7 を維持している。

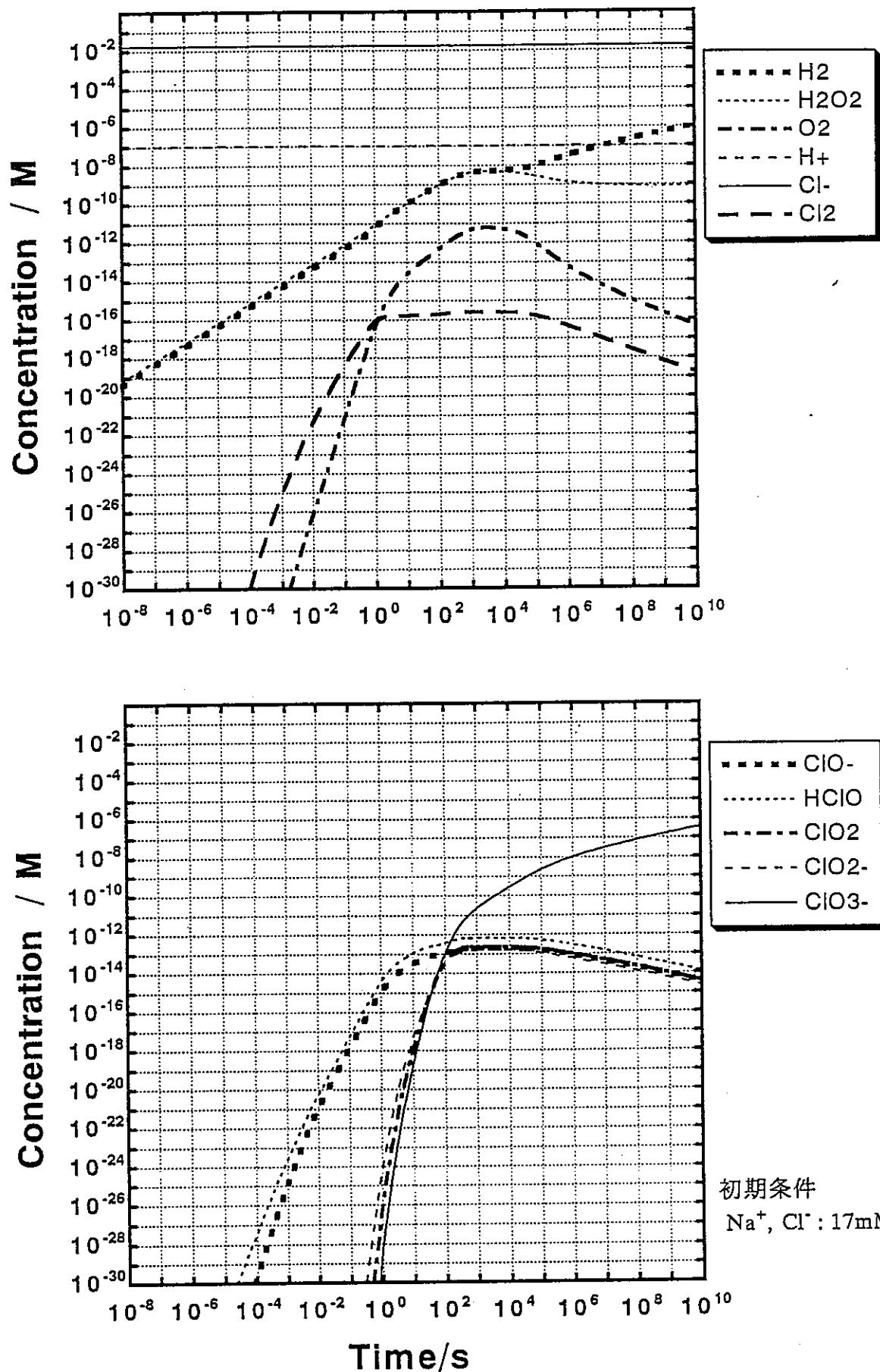


図 6-2 塩素イオンを 17 mM 含む水溶液の真空下の放射線反応
(線量率 10^{-4} Gy/s)

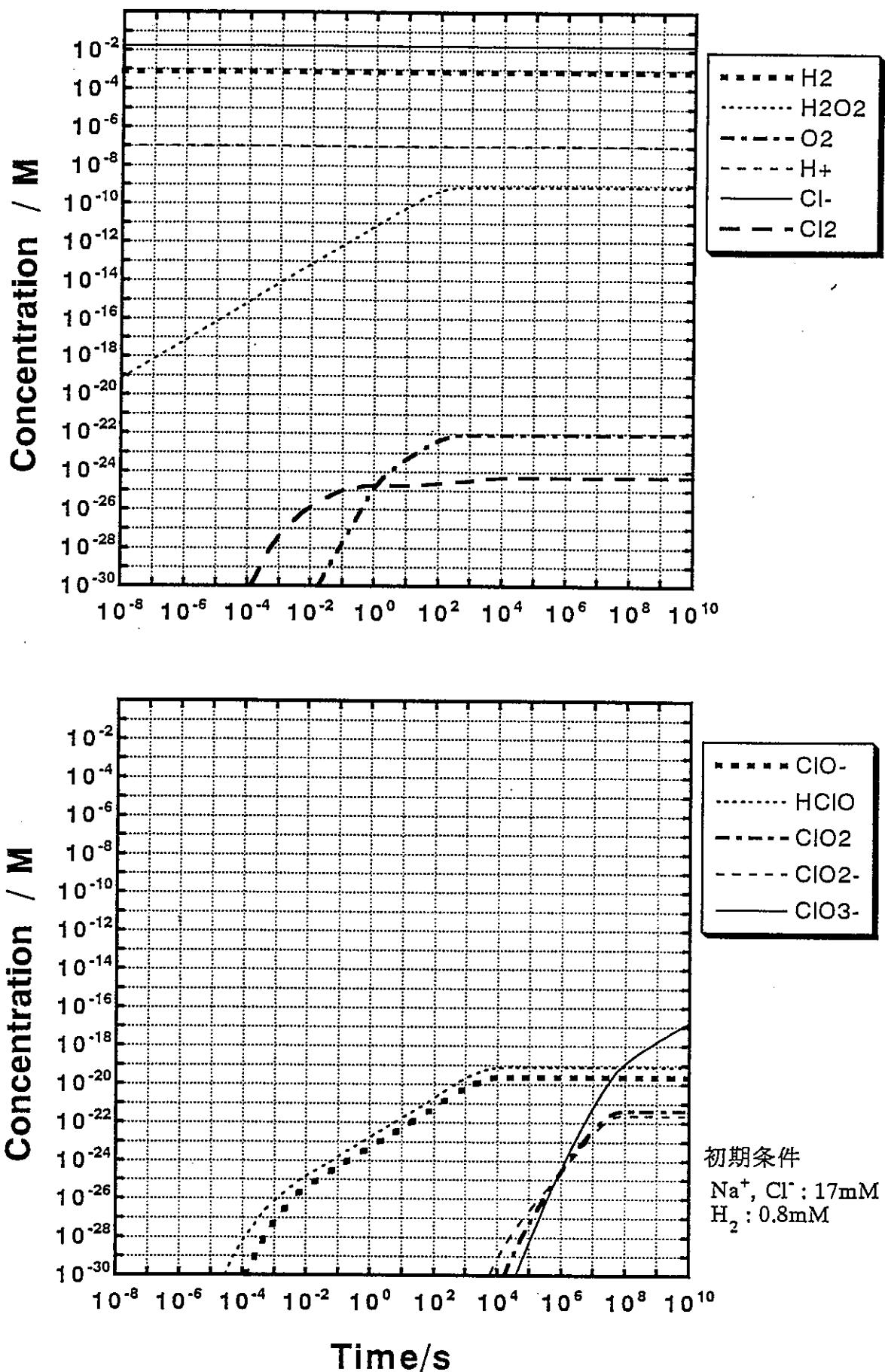


図 6-3 塩素イオンを 17 mM 含む水溶液の水素ガス飽和下の放射線反応
(線量率 10^{-4} Gy/s)

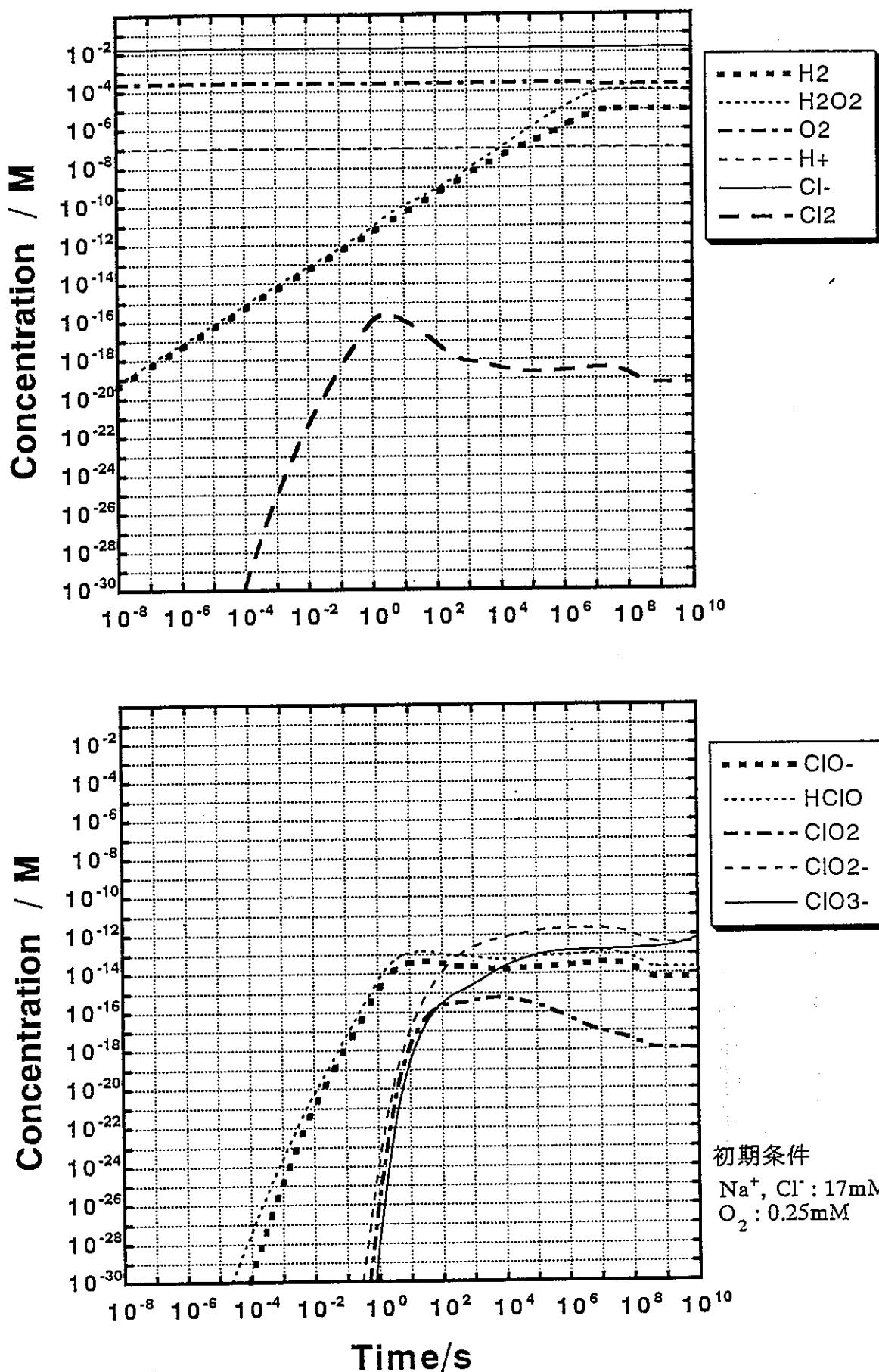


図 6-4 塩素イオンを 17mM 含む水溶液の空気飽和下の放射線反応
(線量率 10^{-4}Gy/s)

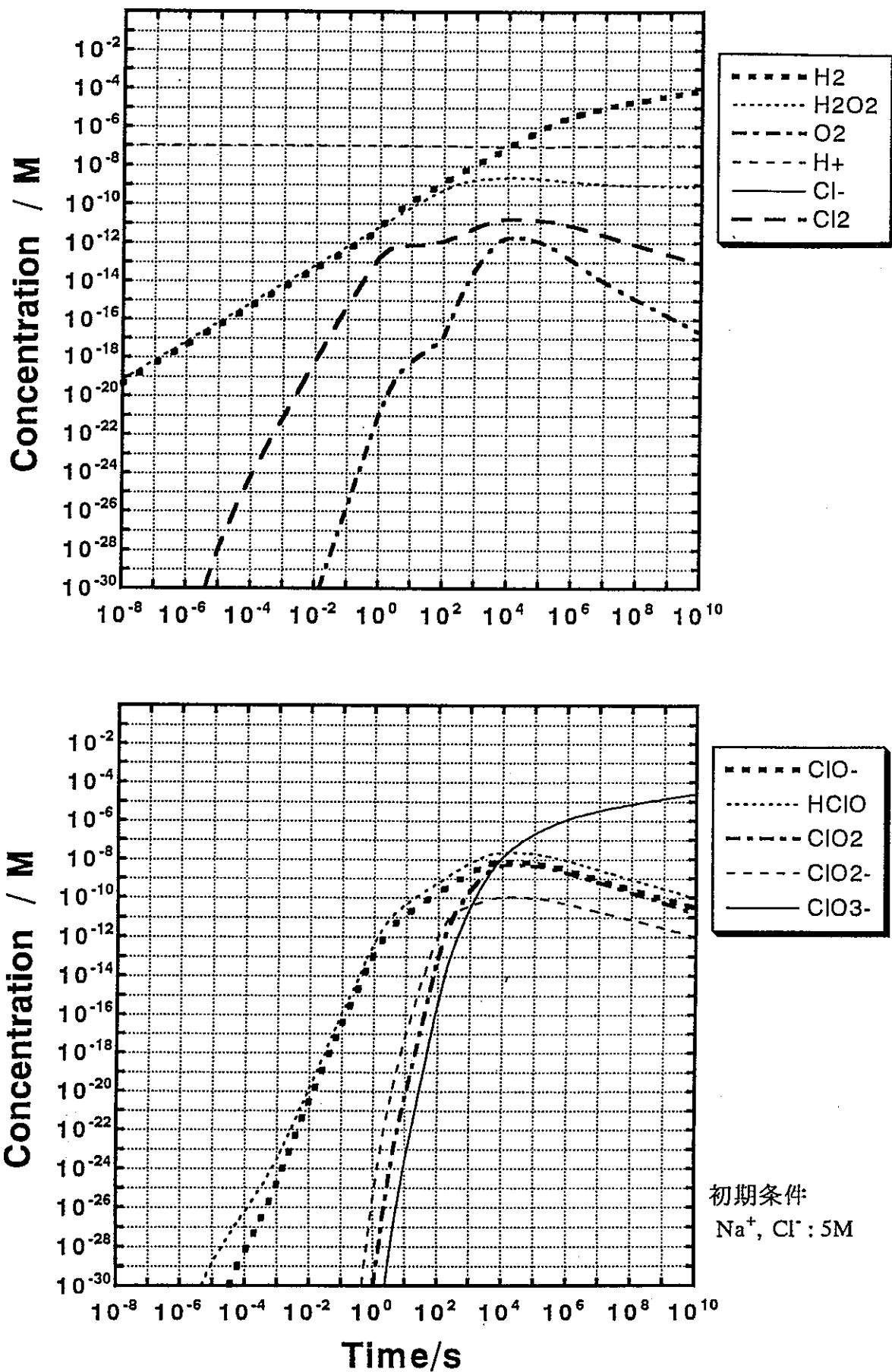


図 6-5 塩素イオンを 5 M 含む水溶液の真空下の放射線反応
(線量率 10^{-4} Gy/s)

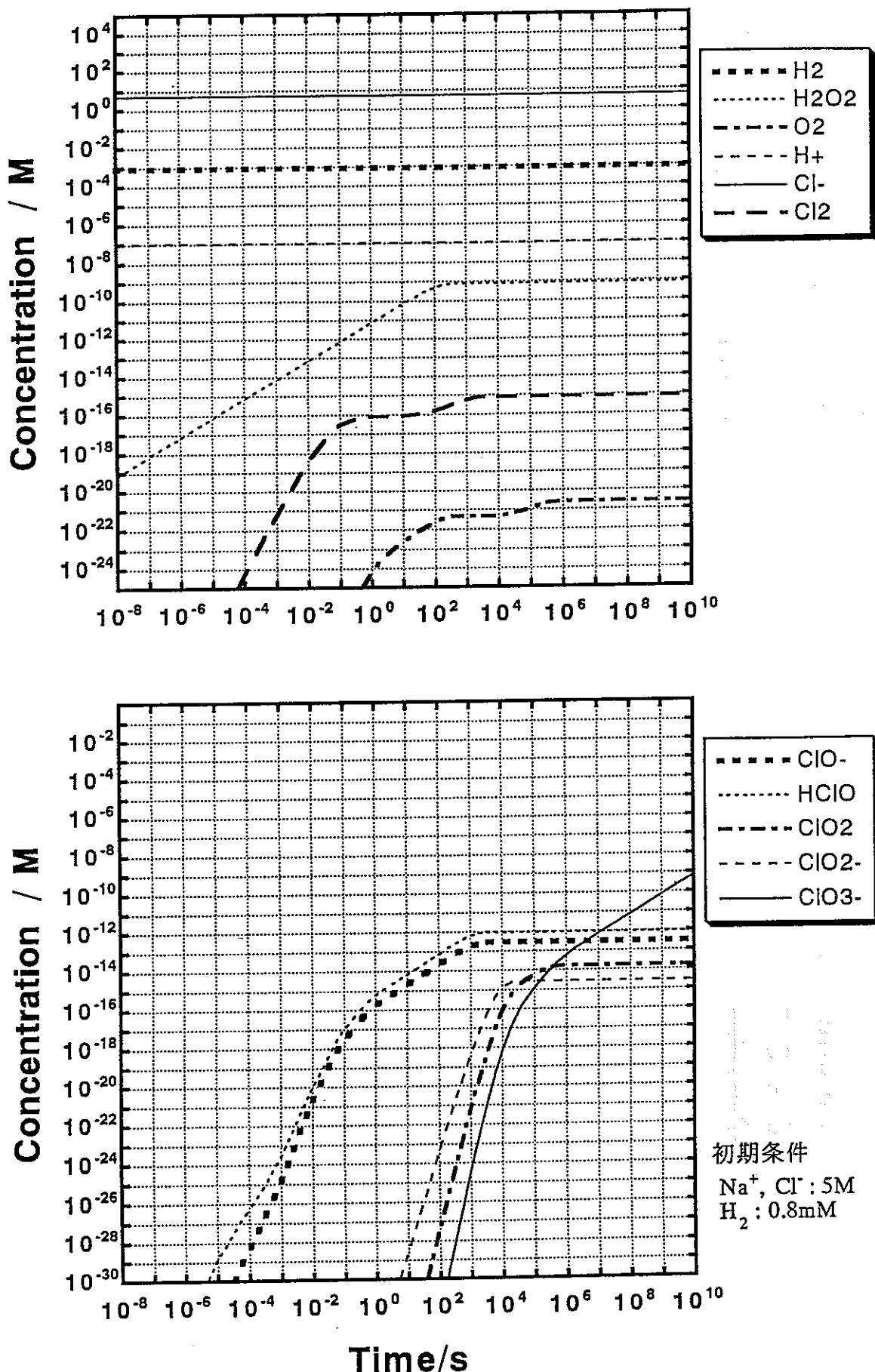


図 6-6 塩素イオンを 5 M 含む水溶液の水素ガス飽和下の放射線反応
(線量率 10^{-4} Gy/s)

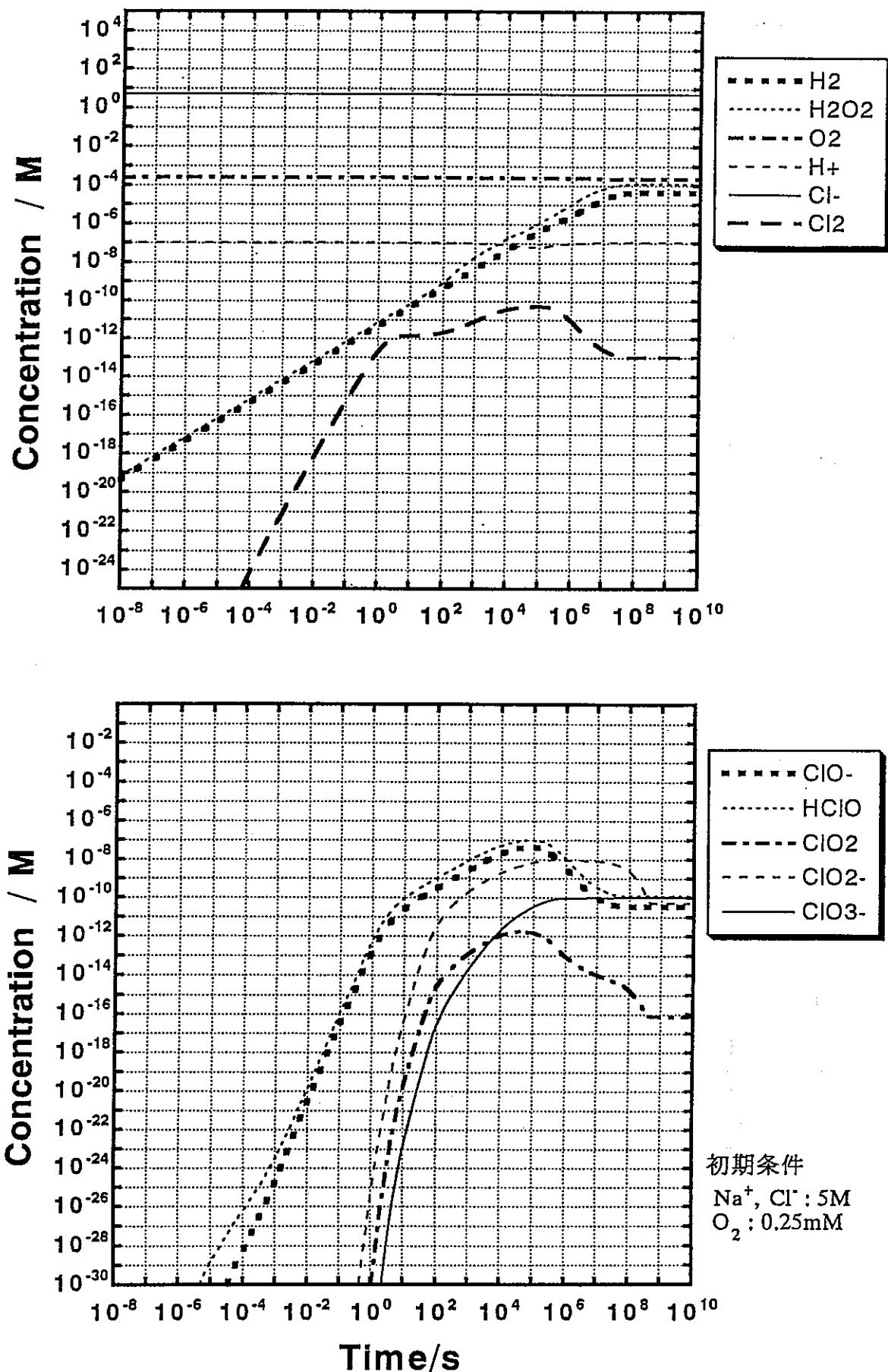


図 6-7 塩素イオンを 5 M 含む水溶液の空気飽和下の放射線反応
(線量率 10^{-4} Gy/s)

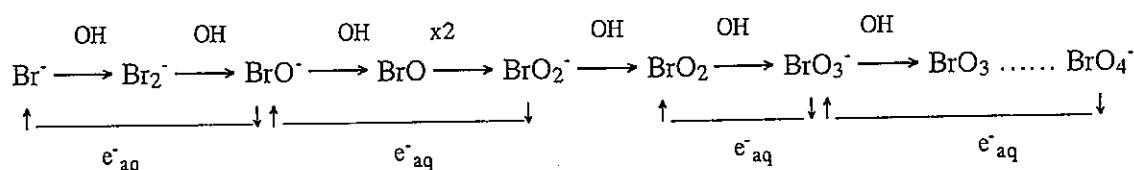
第7章 臭素イオン系の放射線反応のシミュレーション

7.1 臭素イオン系の放射線反応リスト

水溶液中の臭素イオンの放射線反応も比較的よく検討されてきた。これは最もよく調べられている塩素イオンの類似化学種であるため、比較対象に採り上げられてきたためである。

さて、塩素イオン同様に水溶液中では、図7-1に示すよう、 Br^- 、 Br_2 （臭素ガス）、 BrO^- （次亜臭素酸イオン）、 BrO_2^- （亜臭素酸イオン）、 BrO_3^- （臭素酸イオン）、 BrO_4^- （過臭素酸イオン）といったオキシブロミンイオン（Oxybromine ion）があり、各々、酸化数は-1, 0, +1, +3, +5, +7で、これは同属の塩素系と全く同じである。これら安定な化学種の間に酸化数が偶数の0: Br_2 , $\cdot\text{Br}$ 、2: $\cdot\text{BrO}$ 、4: $\cdot\text{BrO}_2$ 、6: $\cdot\text{BrO}_3$ があり、8: $\cdot\text{BrO}_4$ はまだ観測例は報告されていない。 Br_2 以外はすべてラジカルで、短寿命活性種である。

これらの化学種は分光学的にも吸収スペクトル、モル吸光係数などは多くの場合知られており、酸化還元電位とともに表7-1にまとめる。表7-2にはこれらの化学種と水の分解生成物の反応性をまとめておく。これらの化学種の酸化還元挙動を下の図に示す。



これを塩素系の図(6.1の項)と比較すると、非常に似ていることがわかる。しかし、現時点で BrO_3^- の酸化、 BrO_4^- の還元により、 BrO_3 が生成することがわかっているが、このラジカルの反応経路は明らかにされていない。従って、現時点での反応は閉じていないことになり、この点の実験的な解明が今後の課題であろう。

そのほか、水中での各種の平衡も知られており、これまでに報告されている反応を表7-3と7-4に、それらをもとにした臭素イオンを含む水溶液系の放射線反応のリストを表7-5にまとめておく。

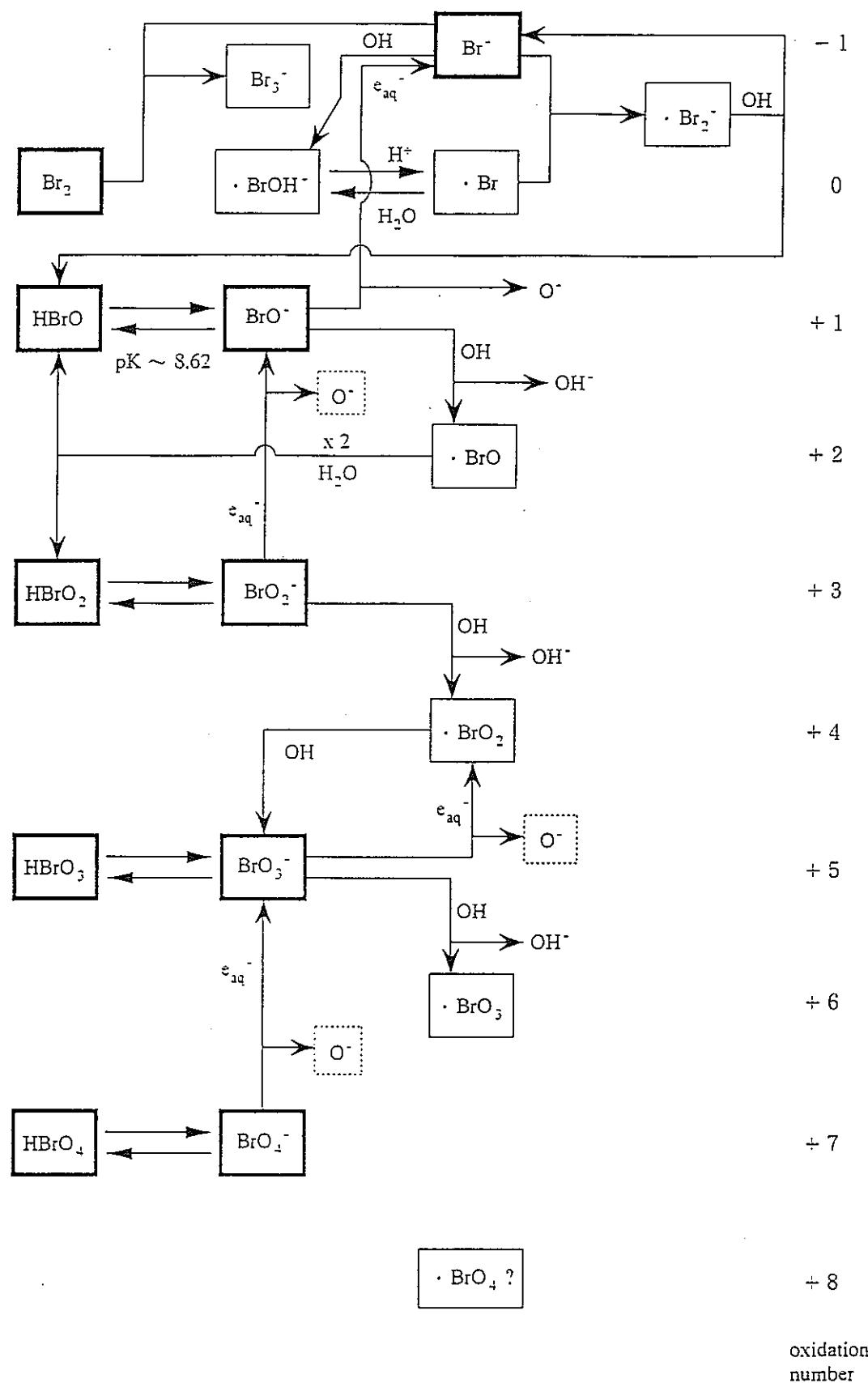


図 7-1 臭素イオン及び臭素酸化物の酸化数による分類

表 7-1 臭素イオン及び臭素酸化物の吸収スペクトルと熱力学データ

	λ_{\max} (nm)	ϵ ($M^{-1} cm^{-1}$)	Redox Potential (V) *
Br	-	-	$E^0(Br/Br^-)=2.00$
Br ₂ ⁻	360, 365	9500	$E^0(Br_2^-/2Br^-)=1.66$
BrO ⁻	331	326	$E^0(HBrO/Br^-, OH)=-0.36$
BrO	350	800	-
BrO ₂ ⁻	290	-	$E^0(BrO_2^-/BrO_2)=1.33$
BrO ₂	475, 480	1000	$E^0(BrO_2, H^+/HBrO_2)=1.330$
BrO ₃ ⁻	225	-	$E^0(BrO_3^-, 2H^+/BrO_2, H_2O)=1.15$
BrO ₃	315	1000	$E^0(BrO_3/BrO_3^-)=?$
BrO ₄ ⁻	187	-	-
BrO ₄	-	-	-
Br ₂	-	-	$E^0(Br_2/Br_2^-)=0.33$

* P. Wardman; *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **18**, 1637-1755 (1989)

表 7-2 臭素イオン及び臭素酸化物と水の分解生成物との反応速度定数

	e^-_{aq}	H	OH	O^-	HO_2	O_2^-
Br^-	-	2.8×10^7	1.1×10^{10} $BrOH^-$	2.2×10^8	-	-
Br_2	5.3×10^{10}	1×10^{10}	-	-	1.1×10^8 1.5×10^8	5.6×10^9
$HOBr$	-	-	2.0×10^9	-	-	9.5×10^8 $Br + OH^- + O_2$
BrO^-	1.5×10^{10}	-	4.2×10^9	3.5×10^9	-	-
BrO_2	-	-	2×10^9	-	-	-
BrO_2^-	1.1×10^{10}	-	2×10^9	1.7×10^9	-	-
BrO_3^-	2×10^9	2.1×10^7	5×10^6	1.7×10^6	-	-
BrO_4^-	7.0×10^9	-	$< 1 \times 10^7$	-	-	-
Br_2^-	1.3×10^{10}	7×10^9	-	-	6.5×10^9 4.6×10^9 1.6×10^9	-
Br_3^-	2.7×10^{10}	-	-	-	$< 10^7$ 1×10^8 $H^+ + Br_2^- + Br^- + O_2$	3.8×10^9 $Br_2^- + Br^-$

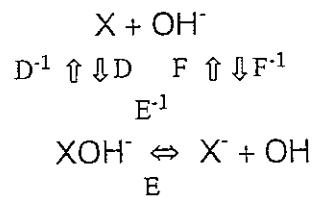
表 7-3 臭素イオン及び臭素酸化物の反応速度報告値

Reaction	Rate Constants / M ⁻¹ s ⁻¹
Wagner (1987)	
Br + Br ⁻ → Br ₂ ⁻	9×10 ⁹
Br ₂ + Br ⁻ ⇌ Br ₃ ⁻	17 M ⁻¹
Br ₂ + H ₂ O ₂ → 2H ⁺ + 2Br ⁻ + O ₂	1.3×10 ³
Br ₂ + H ₂ O → H ⁺ + Br ⁻ + HOBr	110 s ⁻¹
Br ₂ ⁻ → Br + Br ⁻	K=4.46×10 ⁻⁹ M ² 2.9×10 ⁶ s ⁻¹
OH + Br ⁻ → Br + OH ⁻	>3×10 ⁹
HO ₂ + Br ₂ ⁻ → HO ₂ ⁻ + Br ₂	9.1×10 ⁷
Br ₂ ⁻ + Br ₂ ⁻ → Br ₂ + 2Br ⁻	2.5×10 ⁸
Br + Br ₂ ⁻ → Br ₂ + Br ⁻	1×10 ⁸
HO ₂ + Br ₂ ⁻ → H ⁺ + 2Br ⁻ + O ₂	1.0×10 ⁸
O ₂ ⁻ + Br ₂ ⁻ → 2Br ⁻ + O ₂	1.7×10 ⁸
OH + Br ₂ ⁻ → HOBr + Br ⁻	>1×10 ⁹
Br + HO ₂ → H ⁺ + Br ⁻ + O ₂	1.6×10 ⁸
Field (1982)	
OH + BrO ₂ → BrO ₃ ⁻ + H ⁺	2.0×10 ⁹
OH + BrO ₃ ⁻ → OH ⁻ + BrO ₃	4×10 ⁶
Br ₂ O ₄ → BrO ₂ + BrO ₂	3.1×10 ⁵ s ⁻¹
BrO ₂ + BrO ₂ → Br ₂ O ₄	6.0×10 ⁹
Buxton (1968)	
e ⁻ _{aq} + BrO ⁻ → Br ⁻ + O ⁻	2.3×10 ¹⁰
e ⁻ _{aq} + BrO ₂ ⁻ (+ H ₂ O) → BrO + 2OH ⁻	1.8×10 ¹⁰
e ⁻ _{aq} + BrO ₃ ⁻ (+ H ₂ O) → BrO ₂ + 2OH ⁻	4.1×10 ⁹
OH + BrO ⁻ → OH ⁻ + BrO	4.5×10 ⁹
O ⁻ + BrO ⁻ (+ H ₂ O) → BrO + 2OH ⁻	4.6×10 ⁹
OH + BrO ₂ ⁻ → OH ⁻ + BrO ₂	1.9×10 ⁹
Br ₂ ⁻ + BrO ⁻ → BrO + 2Br ⁻	8×10 ⁷
Br ₂ ⁻ + BrO ₂ ⁻ → BrO + Br ⁻ + BrO ⁻	8×10 ⁷
BrO + BrO ₂ ⁻ → BrO ⁻ + BrO ₂	3.4×10 ⁸

$\text{BrO}_2 + \text{BrO}_2 \rightleftharpoons \text{Br}_2\text{O}_4$	1.4×10^9
	$K = 19 \text{ M}^{-1}$
$\text{Br}_2\text{O}_4 + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{BrO}_2^- + \text{BrO}_3^-$	7×10^8
$2\text{BrO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BrO}^- + \text{BrO}_2^- + 2\text{H}^+$	4.9×10^9
$\text{CO}_3^- + \text{BrO}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{BrO}$	4.3×10^7
$\text{CO}_3^- + \text{BrO}_2^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{BrO}_2$	1.1×10^8
Matheson (1966)	
$\text{OH} + \text{Br}^- \rightarrow$	1.2×10^9
$\text{Br}_2^- + \text{Br}_2^- \rightarrow$	3.3×10^{10}
$e^-_{\text{aq}} + \text{Br}_2^- \rightarrow 2\text{Br}$	1.3×10^{10}
Rabani	
$\text{OH} + \text{Br}^- \rightarrow \text{BrOH}^-$	1.1×10^{10}
$\text{BrOH}^- \rightarrow \text{Br}^- + \text{OH}^-$	3.3×10^7
$\text{BrOH}^- \rightarrow \text{Br} + \text{OH}^-$	4.2×10^6
$\text{BrOH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Br} + \text{H}_2\text{O}$	4.4×10^{10}
$\text{BrOH}^- + \text{Br}^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{Br}_2^-$	1.9×10^8
$\text{Br} + \text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2^-$	$\sim 10^{10}$
Kläning (1985)	
$\text{Br} + \text{BrO}^- \rightarrow \text{Br}^- + \text{BrO}$	4.1×10^9
$\text{OH} + \text{HBrO} \rightarrow \text{BrO} + \text{H}_2\text{O}$	2.0×10^9
$2\text{BrO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HBrO} + \text{HBrO}_2$	2.8×10^9
$2\text{BrO} + \text{OH}^- \rightarrow \text{HBrO} + \text{BrO}_2^-$	2.8×10^9
Olsen (1973)	
$\text{BrO}_4^- + e^-_{\text{aq}} \rightarrow \text{BrO}_3^- + \text{O}^-$	9.0×10^9
$\text{BrO}_4^- + \text{H} \rightarrow$	$< 10^7$
$\text{BrO}_4^- + \text{OH} \rightarrow$	$< 10^7$
$\text{BrO}_4^- + \text{O}^- \rightarrow$	$< 10^7$
Mamou et al (1977)	
$\text{BrOH}^- + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2^- + \text{OH}^-$	$K = 70 \pm 30$
$\text{Br} + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2^-$	$K = 1.1 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$

表 7-4 臭素イオン及び臭素分子の水溶液中での平衡

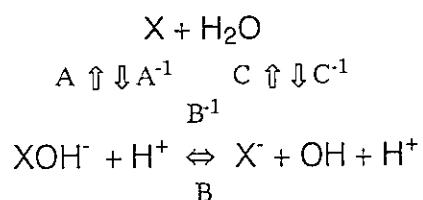
Reaction of Cl and Br with Hydroxyl Ions



X	$k_D / M^{-1}s^{-1}$	$k_{D^{-1}} / s^{-1}$	$k_E / M^{-1}s^{-1}$	$K_{E^{-1}} / s$	$k_{F^{-1}}/k_F$
Cl	1.8×10^{10}	23	4.3×10^{-9}	6.1×10^9	1.1×10^9
Br	1.3×10^{10}	4.2×10^6	1.06×10^{10}	3.3×10^7	9.6

Kläning (1985)

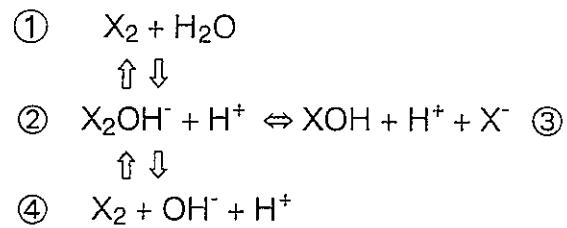
Reaction of Cl and Br in Water



X	k_A / s^{-1}	$k_{A^{-1}} / M^{-1}s^{-1}$	k_B / s^{-1}	$K_{B^{-1}} / M^{-1}s^{-1}$	$k_{C^{-1}}/k_C / M^2$
Cl	1.6×10^5	2.1×10^{10}	6.1×10^9	4.3×10^9	1.1×10^{-5}
Br	1.36	4.4×10^{10}	3.3×10^7	1.06×10^{10}	9.6×10^{-14}

Kläning (1985)

Reaction of Cl₂ and Br₂ in Water



	Cl ₂	Br ₂
k ₁₂ / s ⁻¹	11.0	110
k ₂₁ / M ⁻¹ s ⁻¹	2x10 ¹⁰	2x10 ¹⁰
k ₄₂ / M ⁻¹ s ⁻¹	10 ¹⁰	10 ¹⁰
k ₂₄ / s ⁻¹	2x10 ⁵	10 ⁴
k ₂₃ / s ⁻¹	-	5x10 ⁹
k ₃₂ / M ⁻¹ s ⁻¹	« 10 ⁹	5x10 ⁹

Eigen and Kustin (1962)

表 7-5 水溶液中臭素イオン及び臭素化合物の放射線反応リスト

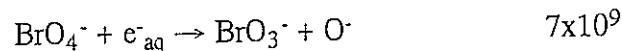
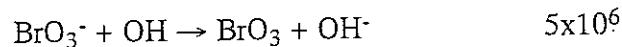
Katsumura *et al.* (1995)

Reaction	Rate Constants / M ⁻¹ s ⁻¹
$\text{Br}^- + \text{OH} \rightarrow \text{BrOH}^-$	1.1×10^{10}
$\text{BrOH}^- \rightarrow \text{OH} + \text{Br}^-$	$3.3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$
$\text{BrOH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Br} + \text{H}_2\text{O}$	4.4×10^{10}
$\text{Br} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BrOH}^- + \text{H}^+$	1.36 s^{-1}
$\text{Br} + \text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2^-$	9×10^9
$\text{Br} + \text{OH}^- \rightarrow \text{BrOH}^-$	1.3×10^{10}
$\text{Br} + \text{Br} \rightarrow \text{Br}_2$	1×10^8 (assumed)
$\text{Br} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{Br}^- + \text{H}^+ + \text{O}_2$	1.6×10^8
$\text{BrOH}^- \rightarrow \text{Br} + \text{OH}^-$	$4.2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$
$\text{BrOH}^- + \text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2^- + \text{OH}^-$	1.9×10^8
$\text{Br}_2^- \rightarrow \text{Br} + \text{Br}^-$	$2.9 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$
$\text{Br}_2^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{BrOH}^- + \text{Br}^-$	-
$\text{Br}_2^- + \text{H} \rightarrow 2\text{Br}^- + \text{H}^+$	1.4×10^{10}
$\text{Br}_2^- + \text{OH} \rightarrow \text{HBrO} + \text{Br}^-$	1×10^9 (assumed)
$\text{Br}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}^+ + 2\text{Br}^-$	$1 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ (assumed)
$\text{OH} + \text{H}^+ + 2\text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	-
$\text{Br}_2^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + 2\text{Br}^- + \text{H}^+$	$< 1 \times 10^3$
$\text{Br}_2^- + \text{HO}_2 \rightarrow 2\text{Br}^- + \text{H}^+ + \text{O}_2$	1.0×10^8
$\text{Br}_2^- + \text{O}_2^- \rightarrow 2\text{Br}^- + \text{O}_2$	1.7×10^8
$\text{Br}_2^- + \text{Br}_2^- \rightarrow \text{Br}_3^- + \text{Br}^-$	1.9×10^9
$\text{Br}_2^- + \text{Br} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{Br}^-$	1×10^8
$\text{Br}_2 + \text{e}^-_{\text{aq}} \rightarrow \text{Br}_2^-$	5.3×10^{10}
$\text{Br}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{Br}_2^- + \text{H}^+ + \text{O}_2$	1.3×10^8
$\text{Br}_2 + \text{O}_2^- \rightarrow \text{Br}_2^- + \text{O}_2$	5.0×10^9
$\text{Br}_2 + \text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_3^-$	$1.6 \times 10^6 \quad K = 17 \text{ M}^{-1}$
$\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HBrO} + \text{H}^+ + \text{Br}^-$	$110 \text{ s}^{-1}, \quad K = 4.46 \times 10^{-9} \text{ M}^2$
$\text{HBrO} + \text{H}^+ + \text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$5 \times 10^8 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$
$\text{HBrO} + \text{Br} \rightarrow \text{Br}^- + \text{BrO} + \text{H}^+$	-
$\text{HBrO} + \text{O}_2^- \rightarrow \text{Br} + \text{O}_2 + \text{OH}^-$	3.5×10^9
$\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Br}_2\text{OH}^- + \text{H}^+$	110 s^{-1}

$\text{Br}_2\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2×10^{10}
$\text{Br}_2\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Br}_2 + \text{OH}^- + \text{H}^+$	10^4
$\text{Br}_2\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HBrO} + \text{H}^+ + \text{Br}^-$	5×10^9
$\text{Br}_2 + \text{OH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Br}_2\text{OH}^- + \text{H}^+$	10^{10}
$\text{Br}_3^- \rightarrow \text{Br}_2 + \text{Br}^-$	$9.4 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$
$\text{Br}_3^- + \text{H} \rightarrow \text{Br}^- + \text{Br}_2^- + \text{H}^+$	1.2×10^{10}
$\text{Br}_3^- + \text{HO}_2 \rightarrow \text{Br}_2^- + \text{Br}^- + \text{H}^+ + \text{O}_2$	$< 1 \times 10^7$
$\text{Br}_3^- + \text{O}_2^- \rightarrow \text{Br}_2^- + \text{Br}^- + \text{O}_2$	1.5×10^9
$\text{BrO}^- + e^-_{\text{aq}} \rightarrow \text{Br}^- + \text{O}^-$	1.5×10^{10}
$\text{BrO}^- + \text{OH} \rightarrow \text{BrO} + \text{OH}^-$	4.2×10^9
$\text{BrO}^- + \text{O}^- (+ \text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{BrO} + 2\text{OH}^-$	2.9×10^9
$\text{BrO}^- + \text{Br} \rightarrow \text{BrO} + \text{Br}^-$	4.1×10^9
$\text{BrO}^- + \text{Br}_2^- \rightarrow \text{BrO} + 2\text{Br}^-$	8×10^7
$\text{BrO}^- + \text{O}_2^- \rightarrow \text{Br} + \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	$< 2 \times 10^8$
$\text{HBrO} \rightarrow \text{BrO}^- + \text{H}^+$	19.1 s^{-1}
$\text{BrO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HBrO}$	10^{10}
$\text{BrO} + \text{BrO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BrO}^- + \text{BrO}_2^- + 2\text{H}^+$	2.8×10^9
$\text{BrO} + \text{BrO}_2^- \rightarrow \text{BrO}^- + \text{BrO}_2$	3.4×10^8
$\text{BrO}_2^- + e^-_{\text{aq}} \rightarrow \text{BrO}^- + \text{O}^-$	1.1×10^{10}
$\text{BrO}_2^- + \text{OH} \rightarrow \text{BrO}_2 + \text{OH}^-$	1.9×10^9
$\text{BrO}_2^- + \text{O}^- (+ \text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{BrO}_2 + 2\text{OH}^-$	1.8×10^9
$\text{BrO}_2 + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{BrO}_2^- + \text{HO}_2$	-
$\text{BrO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{BrO}_2^- + \text{HO}_2 + \text{H}^+$	-
$\text{BrO}_2 + \text{O}_2^- \rightarrow \text{BrO}_2^- + \text{O}_2$	-
$\text{BrO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{BrO}_3^- + \text{H}^+$	2×10^9
$\text{BrO}_2 + \text{O}^- \rightarrow \text{BrO}_3^-$	-
$\text{BrO}_3^- + e^-_{\text{aq}} \rightarrow \text{BrO}_2 + 2\text{OH}^-$	3.4×10^9
$\text{BrO}_3^- + \text{OH} \rightarrow \text{BrO}_3 + \text{OH}^-$	5×10^6
$\text{BrO}_3^- + \text{O}^- \rightarrow \text{BrO}_3 + 2\text{OH}^-$	1.7×10^6
$\text{BrO}_3^- + e^-_{\text{aq}} \rightarrow \text{BrO}_3^- + \text{O}^-$	7.0×10^9
$\text{BrO}_4^- + \text{OH} \rightarrow$	$< 10^7$

7.2 臭素イオン系の放射線挙動のシミュレーション

臭素イオンはハロゲンイオンの一つで塩素イオンの反応性と類似しているので、その放射線挙動も塩素イオン系に準じたものとなる。以下は、1000 ppm の NaBr (Na^+ , Br^- は 9.7 mM) を溶解した水溶液の放射線反応の計算結果である。言うまでもないが、 Na^+ は水の分解生成物との反応性は低く、無視できる。図 7-1, 7-2, 7-3 に各々、真空、水素ガス飽和、空気飽和下の計算結果を示す。塩素系とは細かい点で差が見られるが、酸化が進行することは共通である。しかし、塩素系、臭素系の高酸化物種の挙動は明確になっていないこと、これらが若干両者で異なることで高線量照射後の挙動が異なると考えられる。着目すべき点は、臭素系では多くの場合、線量が増加すると pH はアルカリ側にシフトすることで、この現象は塩素イオン系では見られない。そこで、塩素イオン系と異なる反応を取り出すと、以下のようになる。



これらは、塩素イオン系でも想定されているが、数値は 10^5 以下であるため、ゼロと考え計算していない。上の三番目の反応は、現状の反応リストでは生成してこないので実質的には影響を与えない。そこで、上式の二つを削除して計算すると大きな pH 変化は観測できず、この二式が pH アルカリシフトに寄与していることがわかった。確かに、この反応で OH^- が生成していることからも、この推定を支持している。

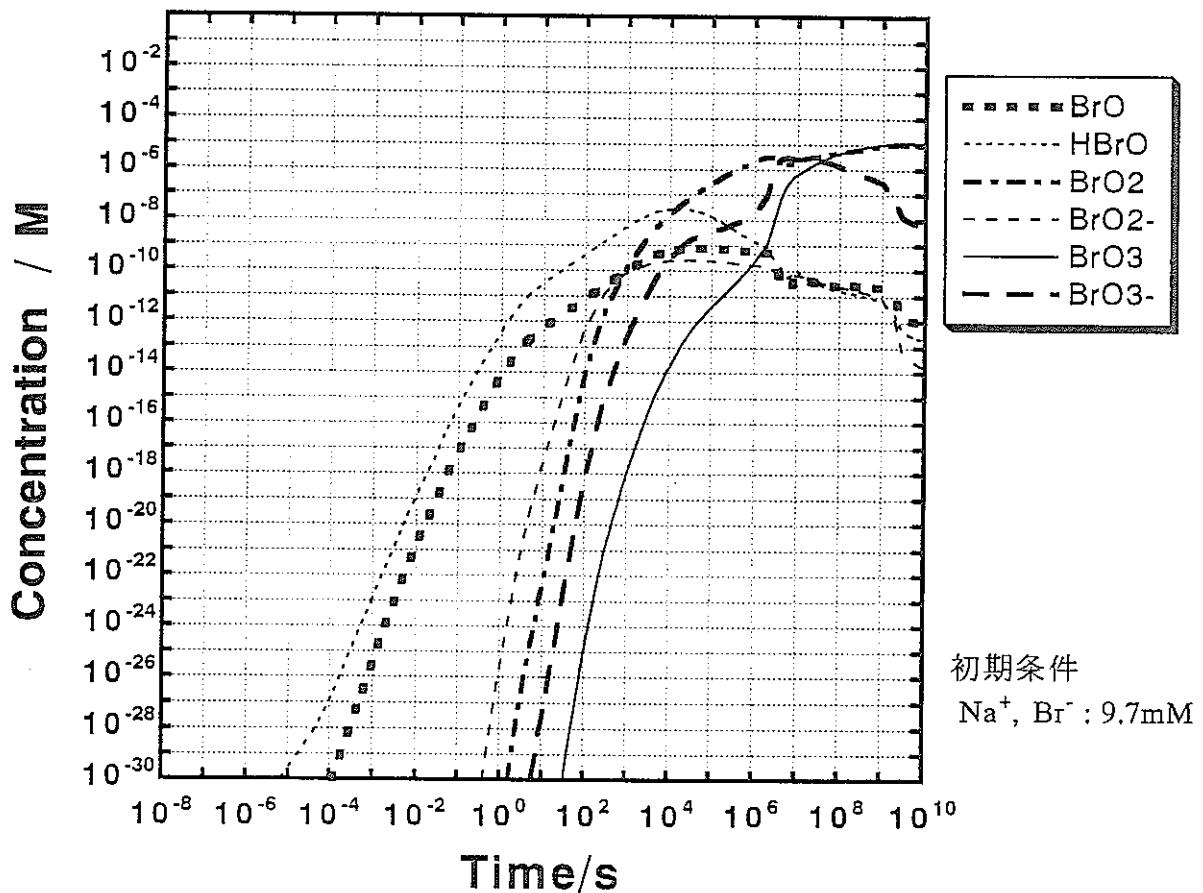
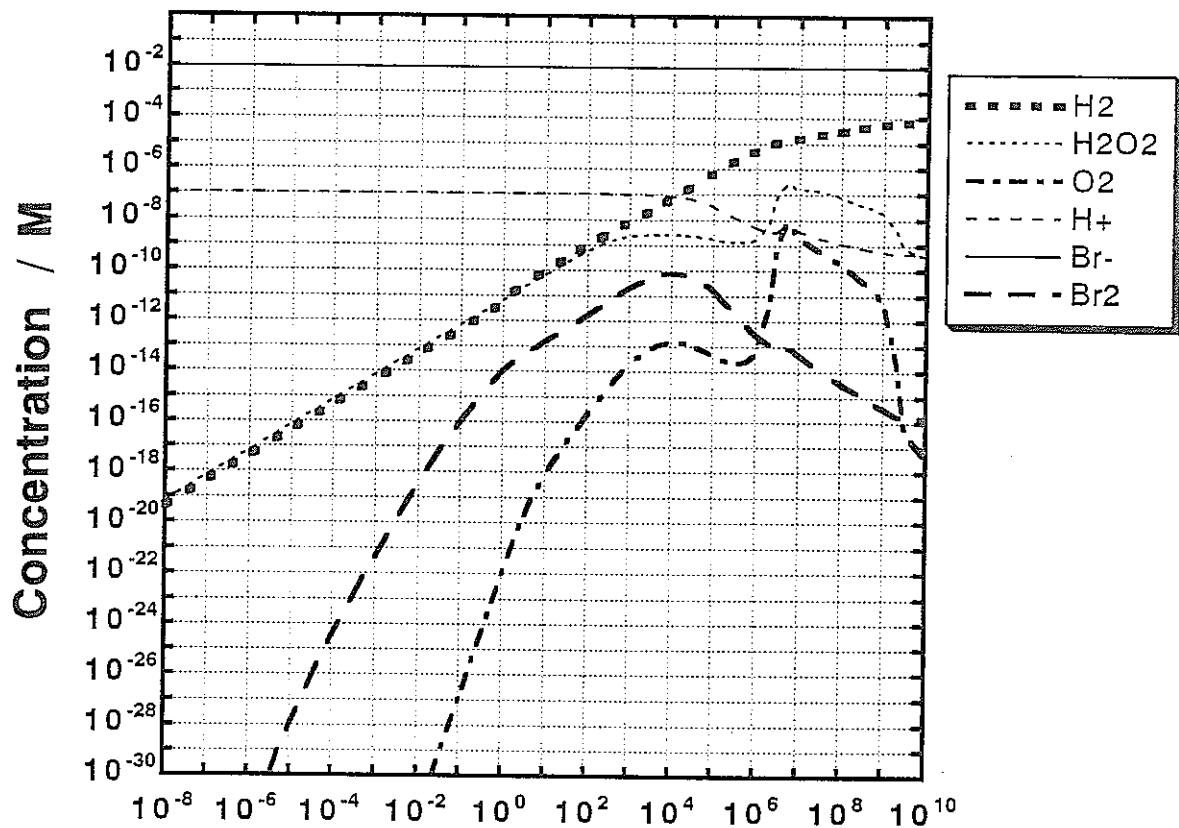


図 7-2 臭素イオンを 9.7 mM 含む水溶液の真空下の放射線反応
(線量率 10^{-4} Gy/s)

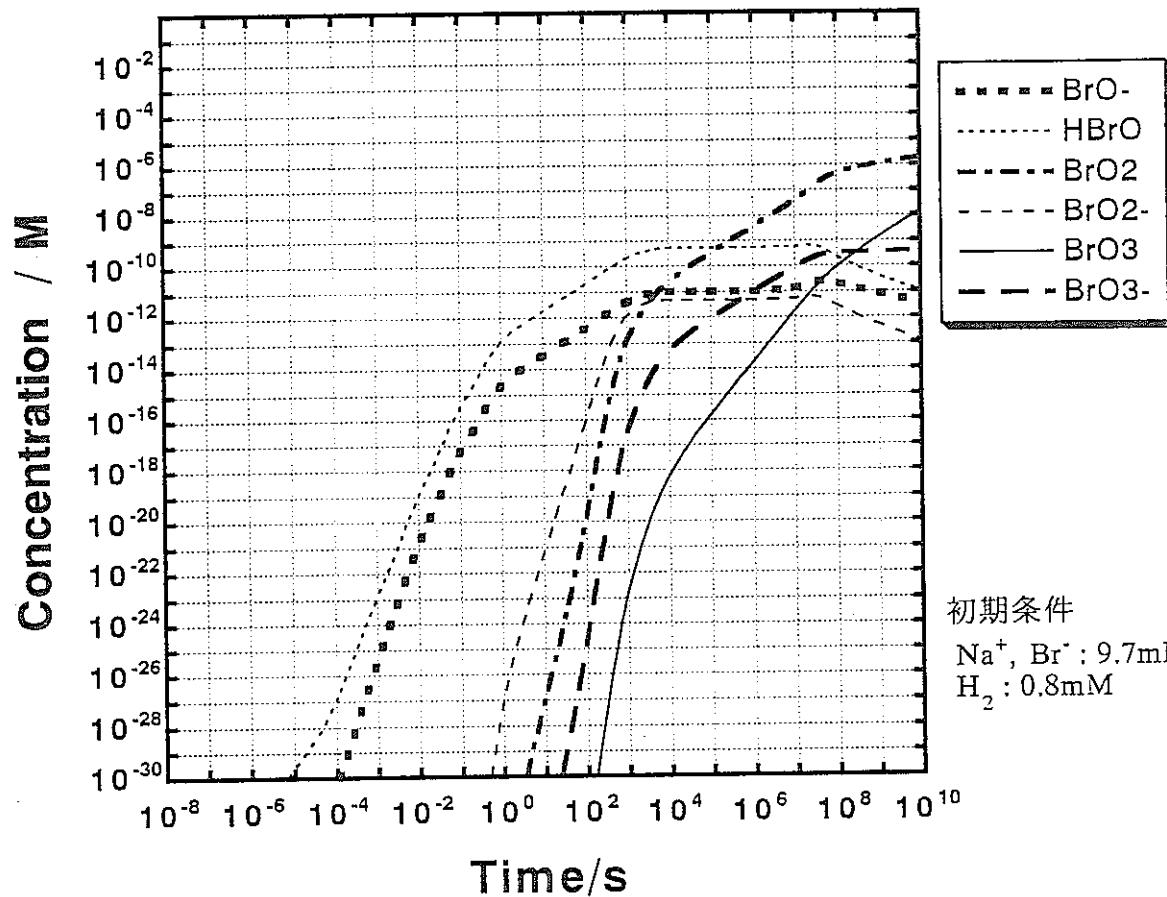
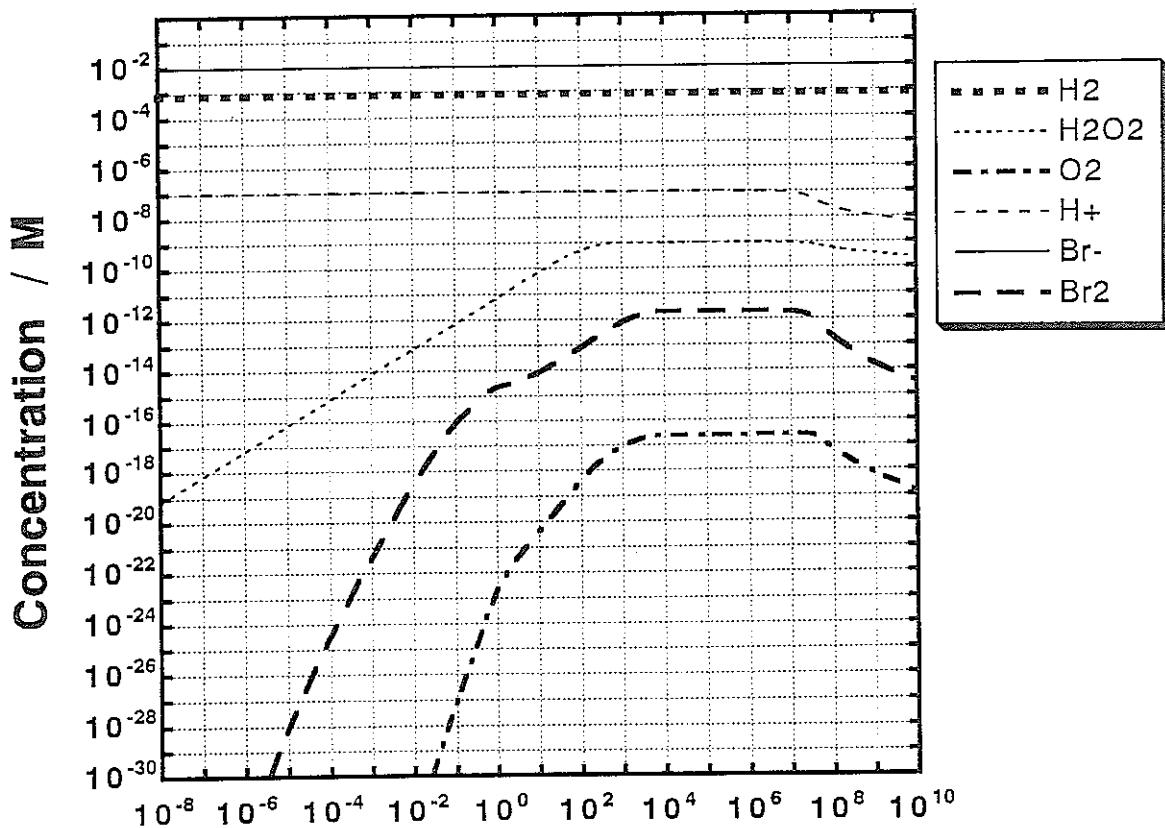


図 7-3 臭素イオンを 9.7 mM 含む水溶液の水素ガス飽和下の放射線反応
(線量率 10^{-4} Gy/s)

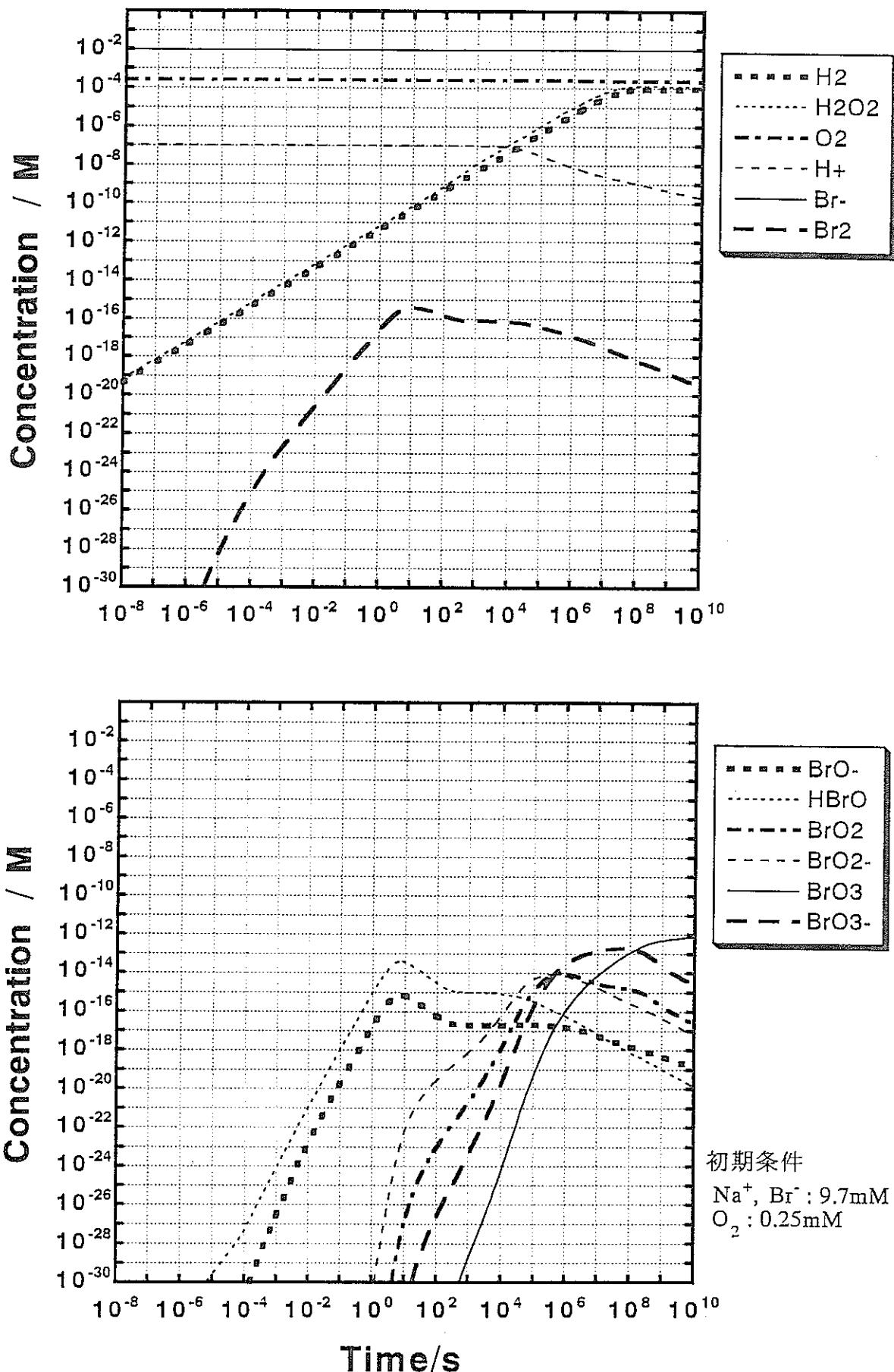


図 7-4 臭素イオンを 9.7mM 含む水溶液の空気飽和下の放射線反応
(線量率 10^{-4}Gy/s)

第8章 窒素酸化物の放射線反応のシミュレーション

8.1 窒素酸化物系の放射線反応リスト

水溶液系と気相窒素ガスの共存により、硝酸が生成されることは、原子力開発が始まった当初から問題となっていた。原子炉冷却水に窒素ガスが接している場合に、放射線照射により、硝酸が発生し、pHの低下、腐食環境の悪化が問題となった。その後、放射性廃棄物の処理、処分の分解においてもpHの低下が金属材料の溶解、又ガラス固体体の一部については硝酸生成が溶解を促進させているため重要視されている[1]。さらに近年では、原子炉冷却水の水質管理の分野で再び着目されてきている。即ち、原子炉心中で、 $^{16}\text{O}(\text{n},\text{p})^{16}\text{N}$, $^{16}\text{O}(\text{p}, \alpha)^{15}\text{N}$ で生成する放射性窒素が ^{15}N と ^{16}N が冷却水の化学環境を改善するために水素注入を行うと揮発性のアンモニアになってBWRにおいてはタービン建屋の線量率が増大するという問題を引き起こすことから、窒素化合物の放射線環境下での挙動が問題になっている[2]。原子炉中での挙動は高温という特殊環境であるが、これらの問題は窒素化合物が放射線の使用により還元雰囲気ではアンモニアに還元され、逆に酸化性雰囲気では亜硝酸、硝酸にまで酸化されるわけで、問題は放射線作用下の水溶液中の窒素化合物の挙動の理解を要するという点では地下水の放射線環境を考えると全く同じ問題とみなすことができよう。

すでに述べたように、 $\text{N}_2 - \text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 系の放射線照射で硝酸が生成することは古くから知られ[3]、放射線効果の解明を目指し、多くの研究がなされた[4-6]。これらによると、空気中あるいは水溶液中の窒素分子の放射線の直接効果により、N原子が生成し、これらは反応性に富むため、水分子との反応で窒素酸化物、水素化窒素化合物となり、これらが水中に取り込まれ、還元雰囲気ではアンモニアに、酸化雰囲気では硝酸イオンに化学形態を変えることが知られている。水溶液中の窒素化合物を参加数に従ってまとめたものが図8-1である。この図から、特徴として、窒素は-3(NH_3)から+6(NO_3 ラジカル)までの酸化状態をとり、この間に多くの状態があること、それらの多くは水中で酸-塩基平衡、二量体化などの平衡を形成することから、複雑であることが挙げられる。

さて、この窒素化合物の放射線効果を検討する場合、二つの観点がある。一つは、空気中あるいは水中に存在している窒素分子が放射線分解を受け、窒素酸化物あるいは水素化窒素化合物を形成するプロセスの理解と、二つめは、水溶液中の図8-1に描いたような窒素化合物の相互間での放射線誘起酸化還元反応であ

る。これらの化合物の吸収スペクトル、熱力学特性を表 8-1 にまとめた。第一の点は十分な解明もされていないこともあり、本報告では触れないこととする。触れないことは重要でないということではなく、現時点での検討するには時期尚早と判断するからである。ここでは第二の所定の窒素化合物が水中に溶解しているとき、水の放射線分解と反応してどのような酸化還元反応を起こすかを議論したい。

水溶液中の窒素化合物の酸化還元挙動について全てが判っている訳ではなく、窒素酸化物（酸化数が正）から水素化窒素化合物（酸化数が負）へ移行する反応経路については明確に把握されていない。現実験では硝酸イオンを含む水溶液を水素ガスが存在するような還元雰囲気中で照射すればアンモニアができ、酸化雰囲気では逆のプロセスが起こることが確認できるが [7]、シミュレーションは困難である。本報告では酸化数が正の窒素酸化物の反応を探り上げる。多くの報告に基づいて、反応セットを表 8-2 にまとめている。

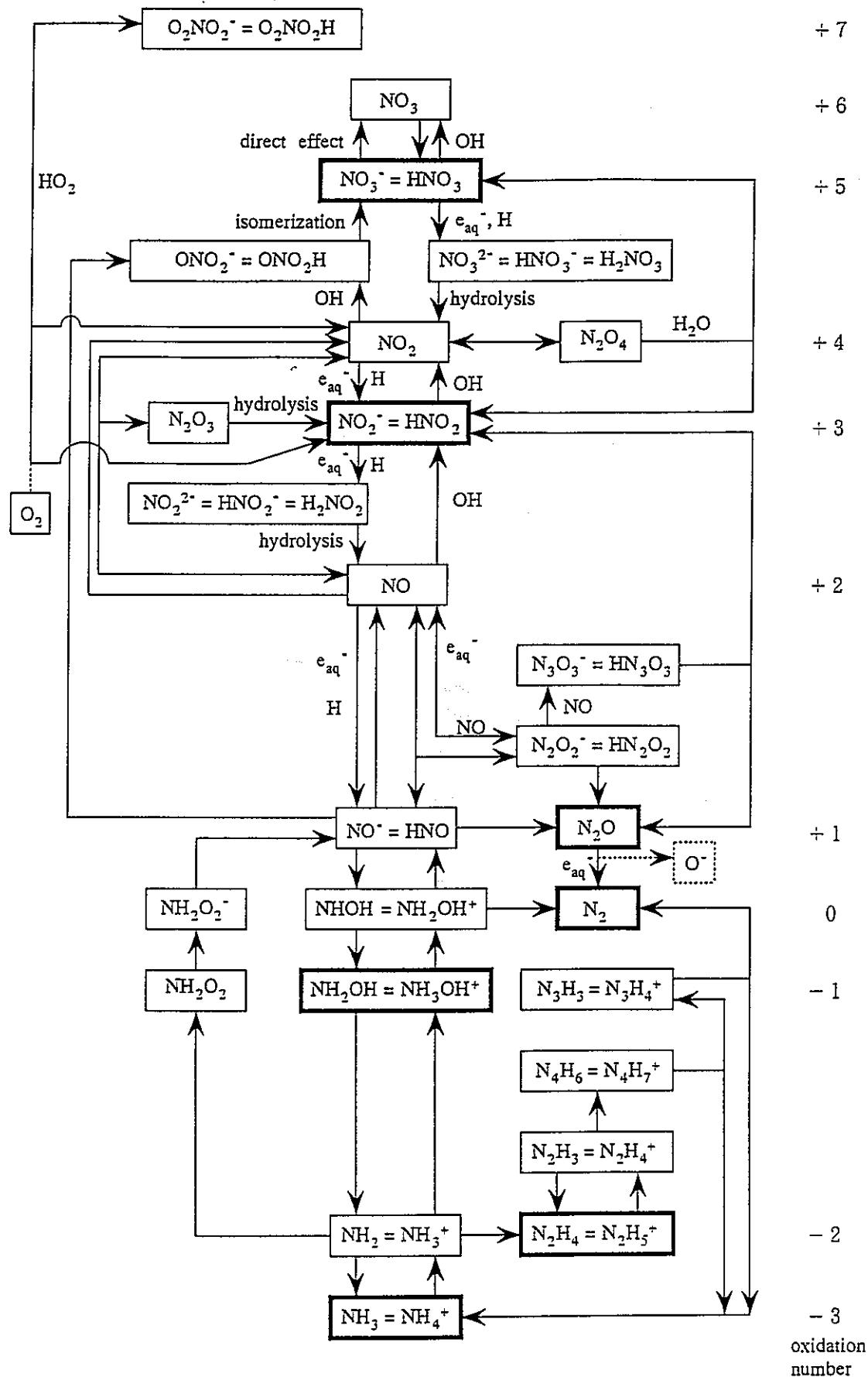


図 8-1 窒素化合物の化学種と酸化数

表 8-1 窒素化合物の吸収スペクトルと熱力学データ

	$\lambda_{\text{max}} (\text{nm})$	$\varepsilon (\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$	pK _a	Redox Potential (V) *
$\text{NH}_3 \leftrightarrow \text{NH}_4^+$	193 NH ₃ gas	5620	9.24	-
$\text{NH}_2 \leftrightarrow \text{NH}_3^+$	530	81	6.7	-
$\text{NH}_2\text{OH} \leftrightarrow \text{NH}_3\text{OH}$	200 / 210	180 / 50	6.08	-
$\text{NHOH} \leftrightarrow \text{NH}_2\text{OH}^+$	217 / >220	2500 / 600	4.2	-
$\text{NO}^- \leftrightarrow \text{HNO}$	-	-	4.5	-
NO	-	-	-	$E^0(\text{NO}^+/\text{NO}) = 0.5$
$\text{NO}_2^- \leftrightarrow \text{HNO}_2$	355 / 287 / 210	22.4 / 9.3 / 5370	3.15	-
$\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$	400 / 215 NO ₂ gas 340 / 260 _{sh}	174 / 123 N ₂ O ₄ gas 182 / 209	-	$E^0(\text{NO}_2/\text{NO}_2^-) = 1.03$
$\text{NO}_3^- \leftrightarrow \text{HNO}_3$	200 / 300	9900 / 7.4	3.2	
NO ₃	640	1300	-	$E^0(\text{NO}_3/\text{NO}_3^-) = 2.3$

* P. Wardman; *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **18**, 1637-1755 (1989)

表 8-2 水溶液中の窒素酸化物の放射線反応リスト

	reactions	rate constant	reference
(1)	$\text{NO}_3^- + \text{e}^-_{\text{aq}} \rightarrow \text{NO}_3^{2-}$	9.7×10^9	b
(2)	$\text{NO}_2 + \text{e}^-_{\text{aq}} \rightarrow \text{NO}_2^-$	1×10^{10}	assumed
(3)	$\text{NO}_2^- + \text{e}^-_{\text{aq}} \rightarrow \text{NO}_2^{2-}$	4.1×10^9	b
(4)	$\text{HNO}_2 + \text{e}^-_{\text{aq}} \rightarrow \text{HNO}_2^-$	4×10^9	assumed
(5)	$\text{NO} + \text{e}^-_{\text{aq}} \rightarrow \text{NO}^-$	2.3×10^{10}	c
(6)	$\text{N}_2\text{O} + \text{e}^-_{\text{aq}} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}^-$	9.1×10^9	b
(7)	$\text{NO}_3^- + \text{H} \rightarrow \text{HNO}_3^-$	2×10^7	assumed
(8)	$\text{NO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{HNO}_2$	5×10^9	assumed
(9)	$\text{NO}_2^- + \text{H} \rightarrow \text{HNO}_2^-$	1.8×10^8	assumed
(10)	$\text{HNO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{NO}_2$	1.8×10^8	assumed
(11)	$\text{NO} + \text{H} \rightarrow \text{HNO}$	5×10^9	d
(12)	$\text{N}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{N}_2 + \text{OH}$	2.1×10^6	b
(13)	$\text{NO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{ONO}_2$	1.3×10^9	e
(14)	$\text{NO}_2^- + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}^-$	1.0×10^9	b
(15)	$\text{NO}_2^- + \text{O}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2 + 2\text{OH}^-$	3.1×10^8	b
(16)	$\text{HNO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2×10^9	f
(17)	$\text{NO} + \text{OH} \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	1.2×10^{10}	g
(18)	$\text{H}^+ + \text{NO}_3^{2-} \rightarrow \text{HNO}_3^-$	5×10^{10}	h
(19)	$\text{HNO}_3^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^{2-}$	1.6×10^3	e
(20)	$\text{H}^+ + \text{HNO}_3^- \rightarrow \text{H}_2\text{NO}_3$	5×10^{10}	h
(21)	$\text{H}_2\text{NO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HNO}_3^-$	7.9×10^5	e
(22)	$\text{NO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	1.0×10^3	e
(23)	$\text{HNO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}^-$	2.3×10^5	e
(24)	$\text{H}_2\text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.3×10^5	assumed
(25)	$\text{H}^+ + \text{NO}_2^{2-} \rightarrow \text{HNO}_2^-$	5×10^{10}	h
(26)	$\text{HNO}_2^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_2^{2-}$	1.0×10^5	i
(27)	$\text{H}^+ + \text{HNO}_2^- \rightarrow \text{H}_2\text{NO}_2$	5×10^{10}	h
(28)	$\text{H}_2\text{NO}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HNO}_2^-$	1.0×10^3	i
(29)	$\text{NO}_2^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO} + 2\text{OH}^-$	1.1×10^3	i

(30)	$\text{HNO}_2^- \rightarrow \text{NO} + \text{OH}^-$	5.8×10^4	i
(31)	$\text{H}_2\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	5.8×10^4	assumed
(32)	$\text{H}^+ + \text{ONOO}^- \rightarrow \text{ONO}_2$	5×10^{10}	h
(33)	$\text{ONO}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{ONOO}^-$	5.0×10^4	j
(34)	$\text{ONO}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$	1.2	j
(35)	$\text{ONOO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$	17	j
(36)	$\text{NO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$	4.5×10^8	i
(37)	$\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$	6.8×10^8	i
(38)	$\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$	18	i
(39)	$\text{NO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_3$	1.1×10^9	k
(40)	$\text{N}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2$	2.2×10^4	l
(41)	$\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{NO}_2^-$	36	l
(42)	$\text{N}_2\text{O}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}^+ + 2\text{NO}_2^-$	1×10^8	l
(43)	$\text{NO} + \text{NO}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O}_2^-$	1.7×10^9	m
(44)	$\text{N}_2\text{O}_2^- \rightarrow \text{NO} + \text{NO}^-$	6.6×10^4	m
(45)	$\text{N}_2\text{O}_2^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}^-$	3.5×10^2	m
(46)	$\text{NO} + \text{HNO} \rightarrow \text{HN}_2\text{O}_2$	1.7×10^9	m
(47)	$\text{HN}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{HNO}$	8.0×10^6	m
(48)	$\text{NO} + \text{N}_2\text{O}_2^- \rightarrow \text{N}_3\text{O}_3^-$	3.0×10^6	m
(49)	$\text{N}_3\text{O}_3^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{NO}_2^-$	2.4×10^2	m
(50)	$\text{NO} + \text{HN}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HN}_3\text{O}_3$	8.0×10^6	m
(51)	$\text{HN}_3\text{O}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{HNO}_2$	1.6×10^4	m
(52)	$\text{H}^+ + \text{NO}^- \rightarrow \text{HNO}$	5×10^{10}	h
(53)	$\text{HNO} \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}^-$	1.0×10^6	m
(54)	$\text{H}^+ + \text{N}_2\text{O}_2^- \rightarrow \text{HN}_2\text{O}_2$	5×10^{10}	h
(55)	$\text{HN}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{N}_2\text{O}_2^-$	2.8×10^7	m
(56)	$\text{H}^+ + \text{N}_3\text{O}_3^- \rightarrow \text{HN}_3\text{O}_3$	5×10^{10}	h
(57)	$\text{HN}_3\text{O}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{N}_3\text{O}_3^-$	2.3×10^8	m
(58)	$\text{NO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2\text{NOOH}$	1×10^7	n
(59)	$\text{O}_2\text{NOOH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	8.6×10^{-3}	n
(60)	$\text{O}_2\text{NOO}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}_2^-$	0.08	n
(61)	$\text{H}^+ + \text{O}_2\text{NOO}^- \rightarrow \text{O}_2\text{NOOH}$	5×10^{10}	h
(62)	$\text{O}_2\text{NOOH} \rightarrow \text{H}^+ + \text{O}_2\text{NOO}^-$	5×10^5	n
(63)	$\text{H}^+ + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{HNO}_2$	5×10^{10}	h
(64)	$\text{HNO}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	3×10^7	n

(65)	$H^+ + HNO_2 \rightarrow H_2NO_2^+$	5×10^{10}	h
(66)	$H_2NO_2^+ \rightarrow H^+ + HNO_2$	4.3×10^8	o
(67)	$H_2NO_2^+ + H_2O_2 \rightarrow ONOOH$ + $H^+ + H_2O$	39.7	o
(68)	$HNO_2 + HNO_2 \rightarrow NO + NO_2 + H_2O$	13.4	p
(69)	$NO_2 + O_2^- \rightarrow NO_2^- + O_2$	2×10^8	n
(70)	$NO_3^{2-} + O_2 \rightarrow NO_3^- + O_2^-$	5.0×10^6	assumed
(71)	$NO + H_2O_2 \rightarrow NO_2 + H_2O$	0.1	assumed
(72)	$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$	omitted	q

(a) The units of the rate constants are s^{-1} for unimolecular reactions and $M^{-1}s^{-1}$ for bimolecular reactions. $[H_2O] = 55.5$ M. In some reactions, H_2O , H^+ , and OH^- are omitted.

(b) Buxton *et al.*, 1988, [9].

(c) Seddon and Young, 1970, [10].

(d) Knight and Sutton, 1966, [11].

(h) Assumed for all protonation reactions when unknown. The rate constants of the corresponding dissociation reactions are then calculated from the pKa values.

(i) Grätzel *et al.*, 1969, [12].

(j) Wagner *et al.*, 1980, [13].

(k) Grätzel *et al.*, 1970, [14-16].

(l) Trenin *et al.*, 1970, [17].

(m) Seddon *et al.*, 1973, [18].

(n) Lammel *et al.*, 1990, [19].

(o) Bhattacharyya and Veeraraghavan, 1977, [20].

(p) Park and Lee, 1988, [21].

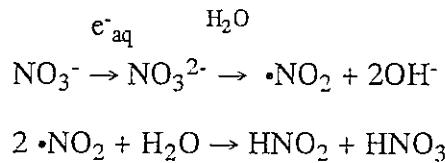
(q) only gas phase data available.

8.2 窒素酸化物の放射線挙動のシミュレーション

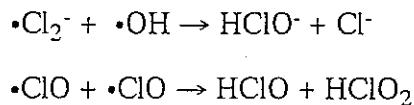
放射線化学の分野では硝酸、亜硝酸、 NO_2 等を含む水溶液の放射線反応は実験がされ、生成収量の G 値や吸収線量に対するイオンの収量の変化が測定報告されている。上にまとめた反応セットを用いて、これらの実験結果を再現できれば反応セットが妥当であることが判断できる。こういった観点で実験結果とシミュレーション結果の比較が行われ、図 8-2, 8-3 (NaNO_3 水溶液), 8-4 (NO 水溶液), 8-5 (NO_2^- 水溶液) にまとめる [8]。これらの結果をみると、計算結果が実験結果の特徴や収量を概ね再現出来ていることがわかる。従ってここで用いた反応セットは妥当であると判断してよかろう。

放射線効果の計算に先立ち、未照射で計算した（図 8-6, 8-7）。その結果、硝酸イオンは安定であるが、亜硝酸イオンは反応が進行することがわかる。図からもわかるように微量ではあるが、 HNO_2 が存在し、表 8-2 の式 (68) で NO , NO_2 が生成し、式 (36), (37), (38), (39), (40) により、生成物の種類が増大することがわかる。しかし、その濃度は非常に低く、事実上無視できる。さて、図 8-8, 8-9, 8-10 と図 8-11, 8-12, 8-13 に硝酸イオン、亜硝酸イオンが 1mM 存在しているときの線量に対する窒素化合物収量の変化の計算結果を示す。窒素酸化物を対象とした計算の場合は、反応が多くの平行を含み、複雑なためか、線量率 10^{-4} Gy/s では 10^{10} 秒までの計算では計算時間が数時間もかかり、扱いの関係上、一部は 10^8 秒までの計算で打ち切った。この計算所要時間の増大の問題は線量率を上げることにより、（例えば、1 Gy/s で）回避できることが見い出された。

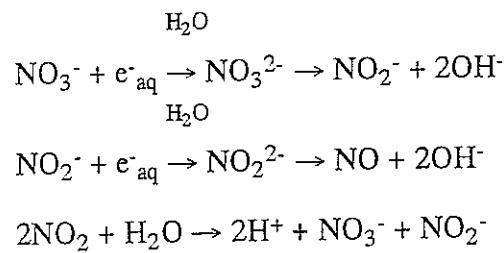
もう一つ、窒素酸化物系では水和電子の反応は、一回で、



と、 $\text{NO}_3^- \rightarrow (\text{NO}_2^-)/2$ に確実に変化する。塩素イオンや臭素イオンでは、最初の酸化は、

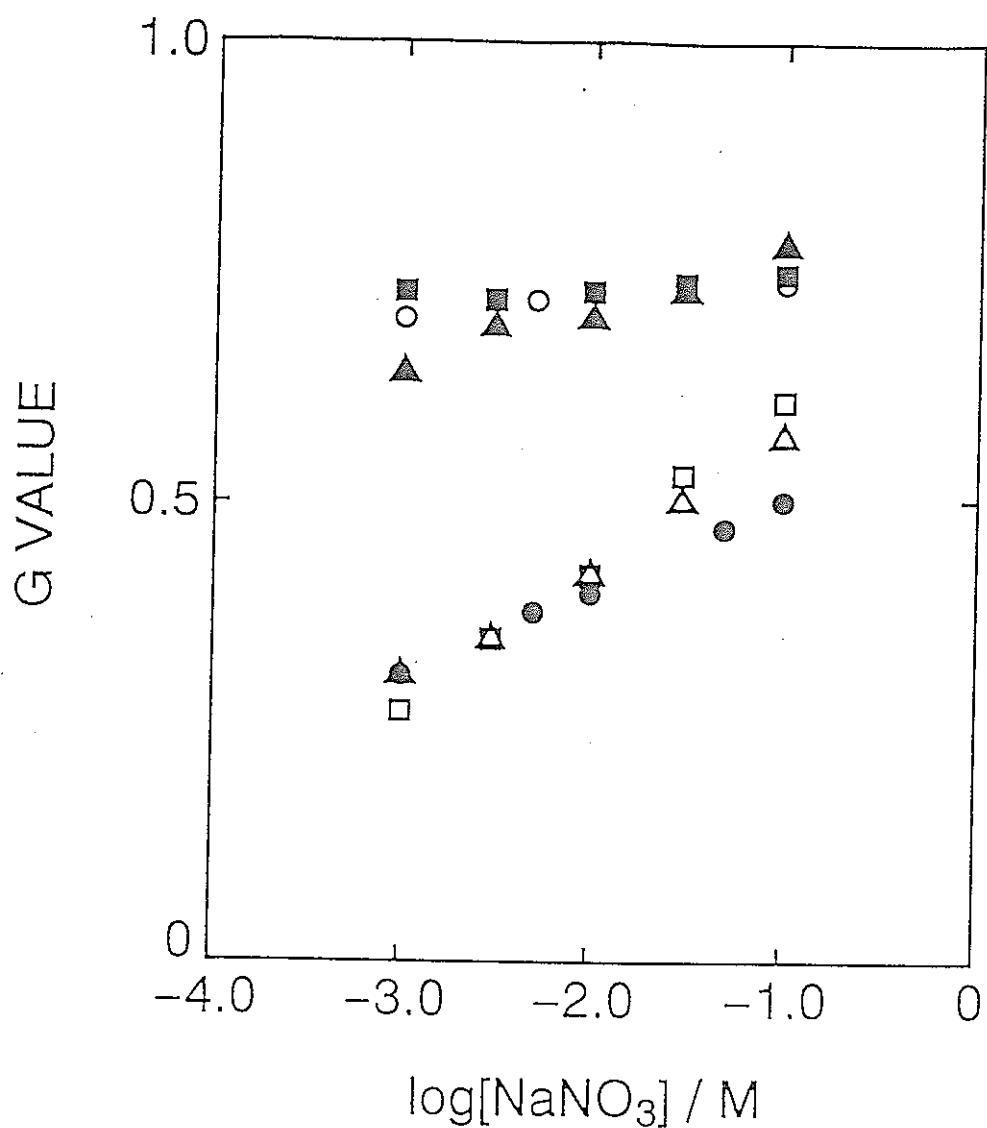


等と、ラジカル間の反応であるため、相対的には窒素酸化物の反応よりゆっくりしている。



さらに、上に示すような一連の加水分解反応の寄与で OH^- が増加するためか、pH の増加が多くの条件下で観測されることにも留意すべきであろう。

図 8-14, 8-15 に 1mM 硝酸イオン、亜硝酸イオン真空下、線量率 1 Gy/s での結果も示す。今の反応リストでは、 N_2 になってしまふところで反応は途切れることがわかる。この点で窒素酸化物の反応は十分に把握できていないと結論できる。

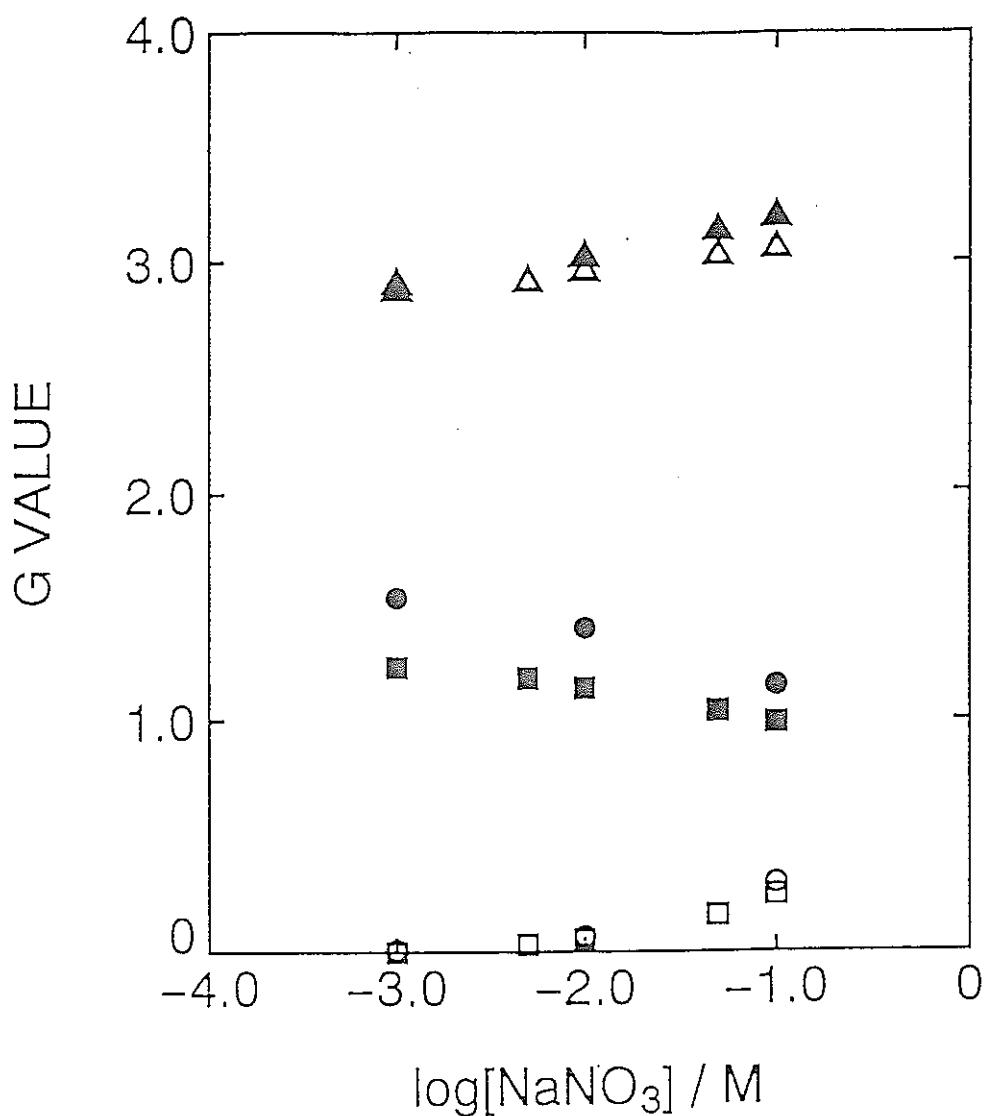


Radiolysis of NO₃⁻ in O₂-free solutions.

G(NO₃⁻): △ (exptl, Daniels and Wigg, 1967);
 □ (exptl, Faraggi et al., 1971);
 ● (simulation).

G(H₂O₂): ▲ (exptl, Daniels and Wigg, 1967);
 ■ (exptl, Faraggi et al., 1971);
 ○ (simulation).

図 8-2 亜硝酸イオンと過酸化水素生成G値の硝酸ナトリウム濃度依存性
 (真空中)



Radiolysis of NO_3^- in solutions in the presence of H_2 or O_2 .

$G(\text{NO}_2^-)$ in hydrogenated solutions:

▲ (exptl, Faraggi et al., 1971); △ (simulation).

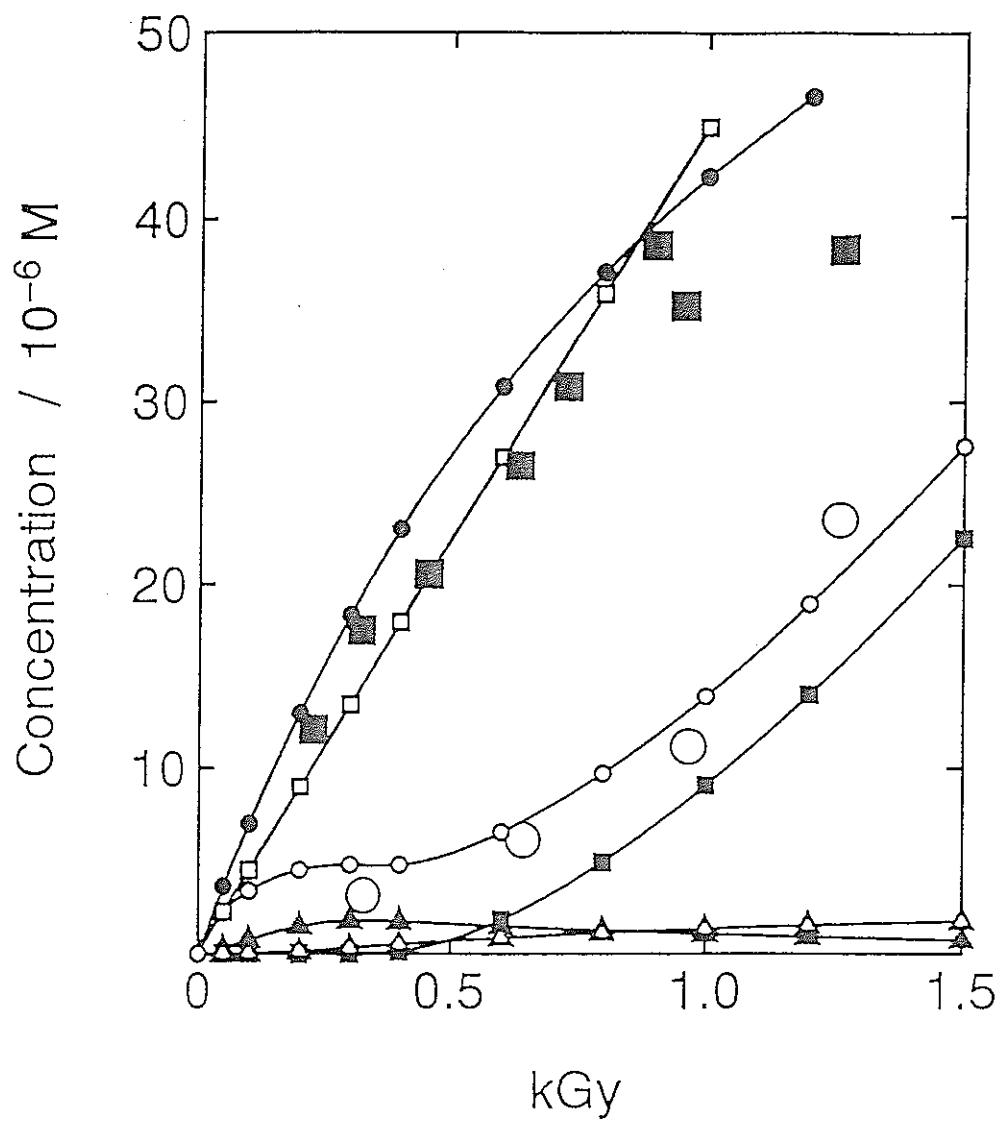
$G(\text{NO}_2^-)$ in oxygenated solutions:

○ (exptl, Faraggi et al., 1971); □ (simulation).

$G(\text{H}_2\text{O}_2)$ in oxygenated solutions:

● (exptl, Faraggi et al., 1971); ■ (simulation).

図 8-3 亜硝酸イオンと過酸化水素生成G値の硝酸ナトリウム濃度依存性
(酸素飽和下と水素濃度 [29 mM] 34 気圧下)



Radiolysis of 0.5 mM NO_2^- in O_2 -free solutions.

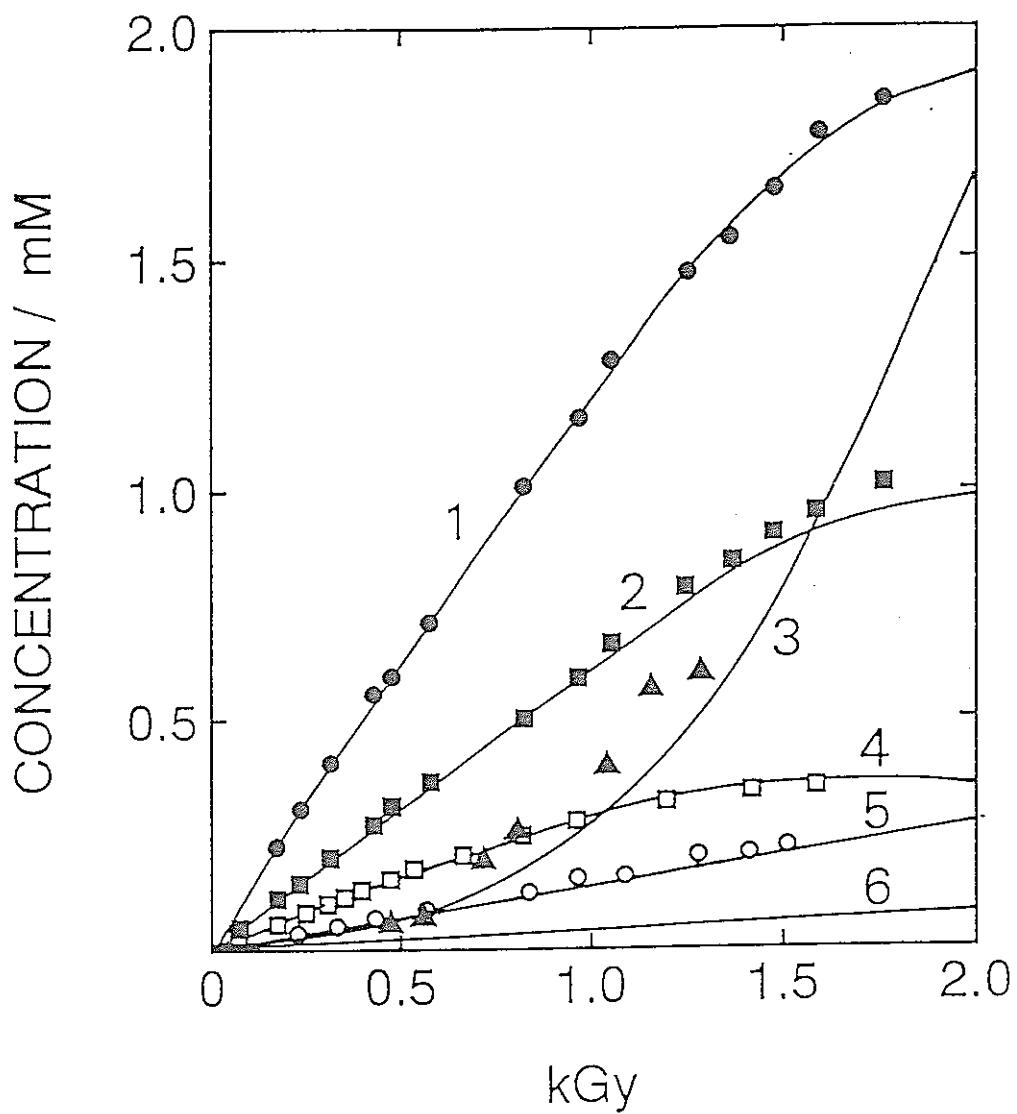
Experimental results (Schwarz and Allen, 1955) :

(bigger ○) NO_2^- consumed ; (bigger ■) H_2O_2 produced .

Simulation (lines) : ● H_2O_2 ; □ H_2 ;

○ - NO_2^- ; ■ NO_3^- ; ▲ N_2O ; △ N_2 .

図 8-4 0.5 mM 亜硝酸イオンを含む水溶液の真空下照射時の各種生成物の線量依存性の報告値と計算値



Radiolysis of 1.9 mM NO solutions buffered at pH 7 .

Experimental results (Knight and Sutton, 1967) :

(●) NO consumed ; (■) NO_2^- produced ;

(□) N_2O produced ; (○) $3\text{H}_2\text{O}_2$ produced ;

(▲) 2N_2 produced .

Simulation (lines) : 1, - NO ; 2, NO_2^- ;

3, 2N_2 ; 4, N_2O ; 5, $3\text{H}_2\text{O}_2$; 6, H_2 .

図 8-5 1.9 mM NO を含む水溶液中の吸収線量と各種生成物収量の報告値と計算値

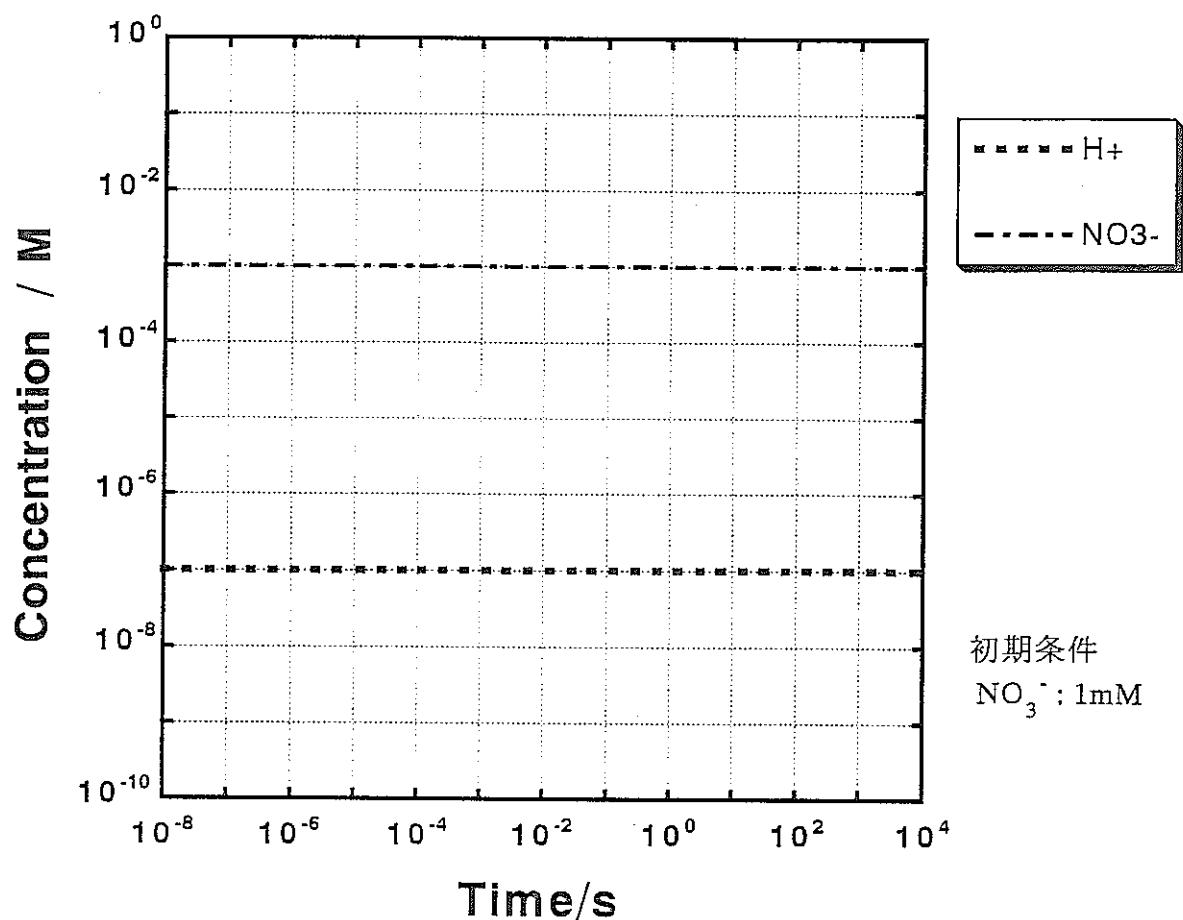


図 8-6 NO₃⁻ イオンを 1 mM 含む水溶液の真空下未照射時の反応

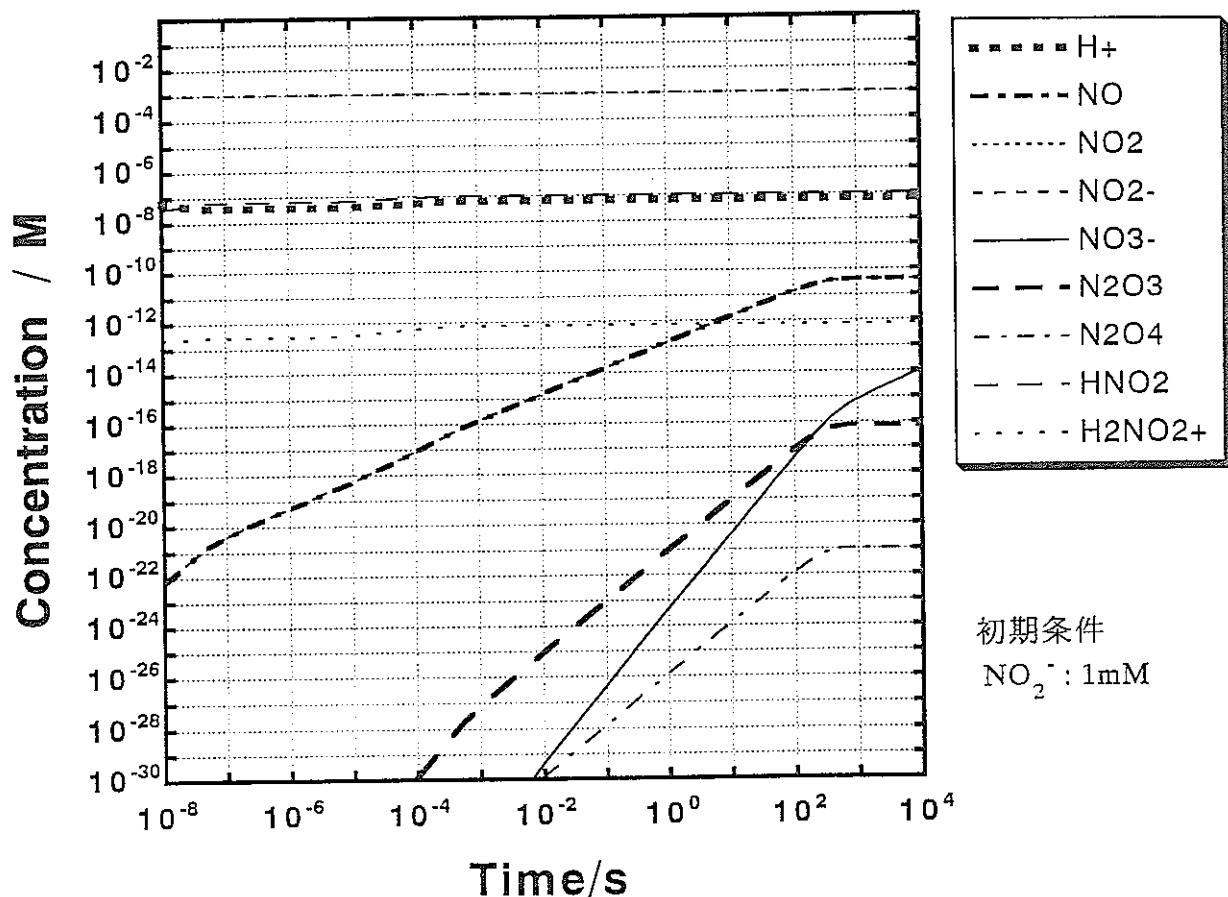


図 8-7 NO_2^- イオンを 1 mM 含む水溶液の真空下未照射時の反応

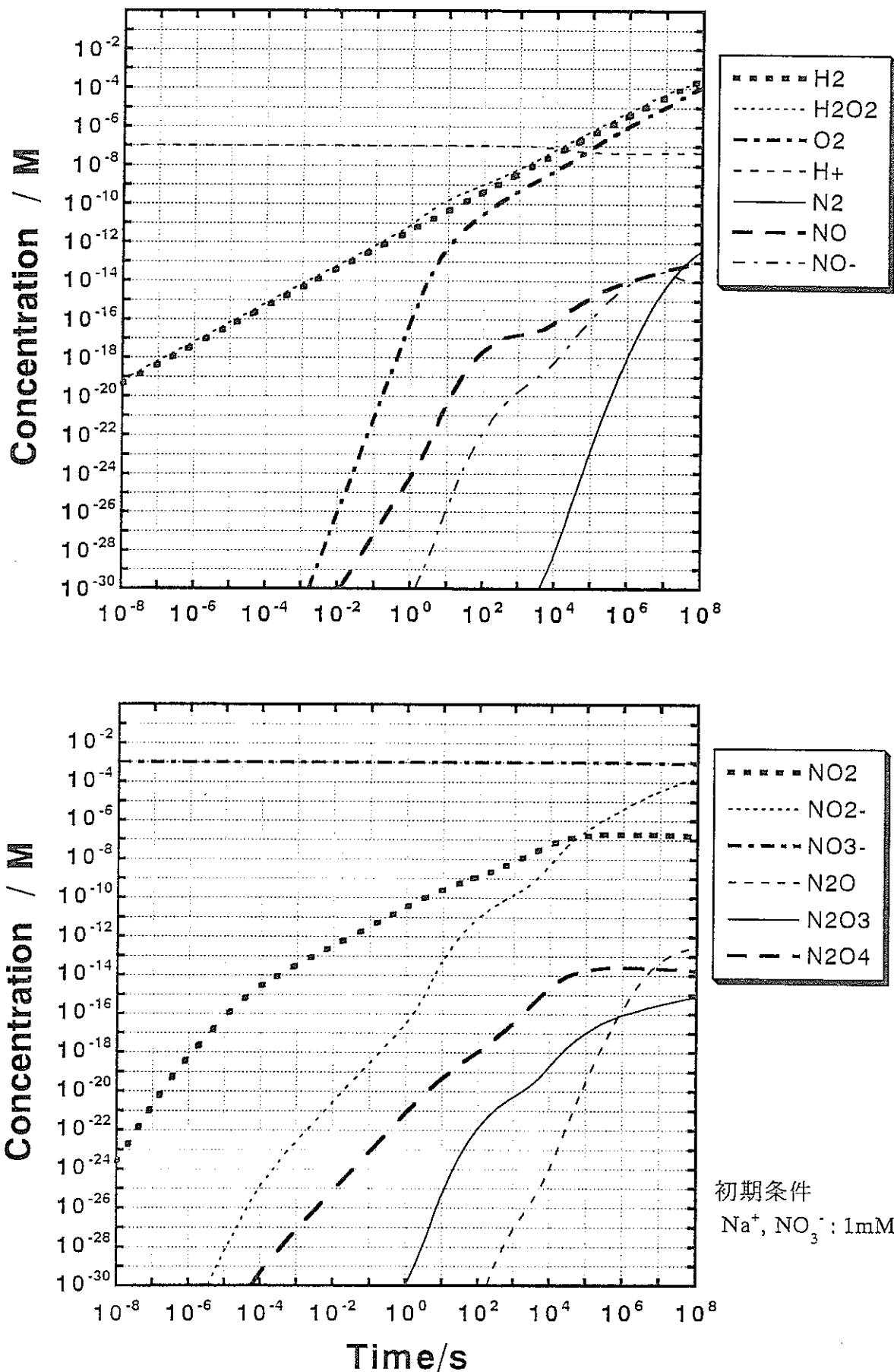


図 8-8 NO_3^- イオンを 1mM 含む水溶液の真空下の放射線反応
(線量率 10^{-4} Gy/s)

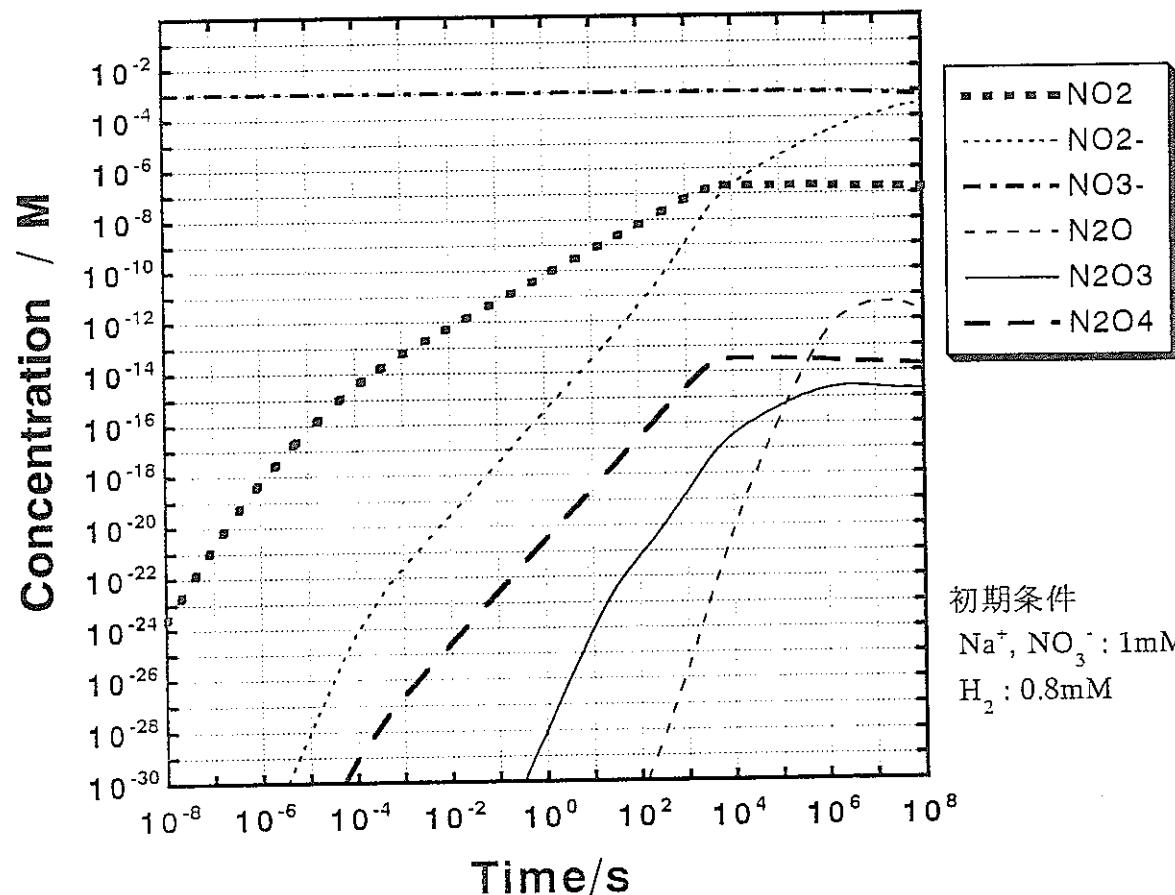
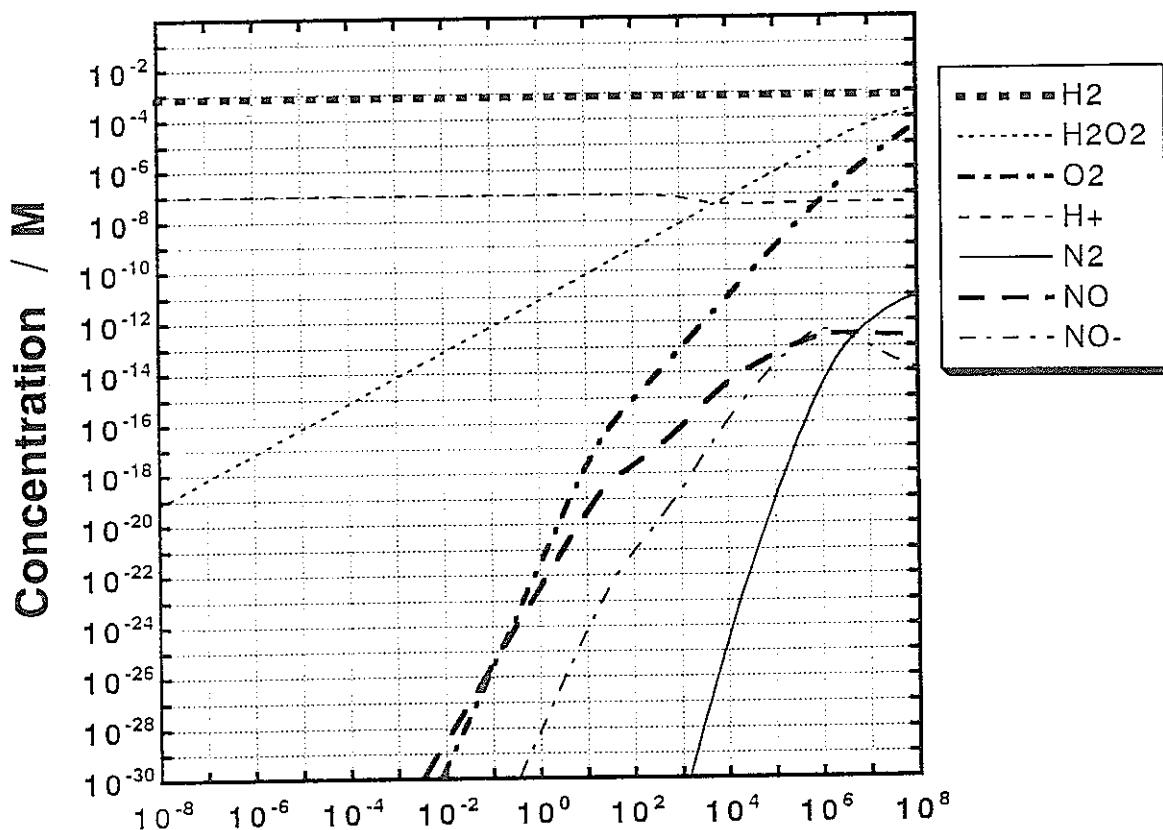


図 8-9 NO_3^- イオンを 1mM 含む水溶液の水素ガス飽和下の放射線反応
(線量率 10^{-4} Gy/s)

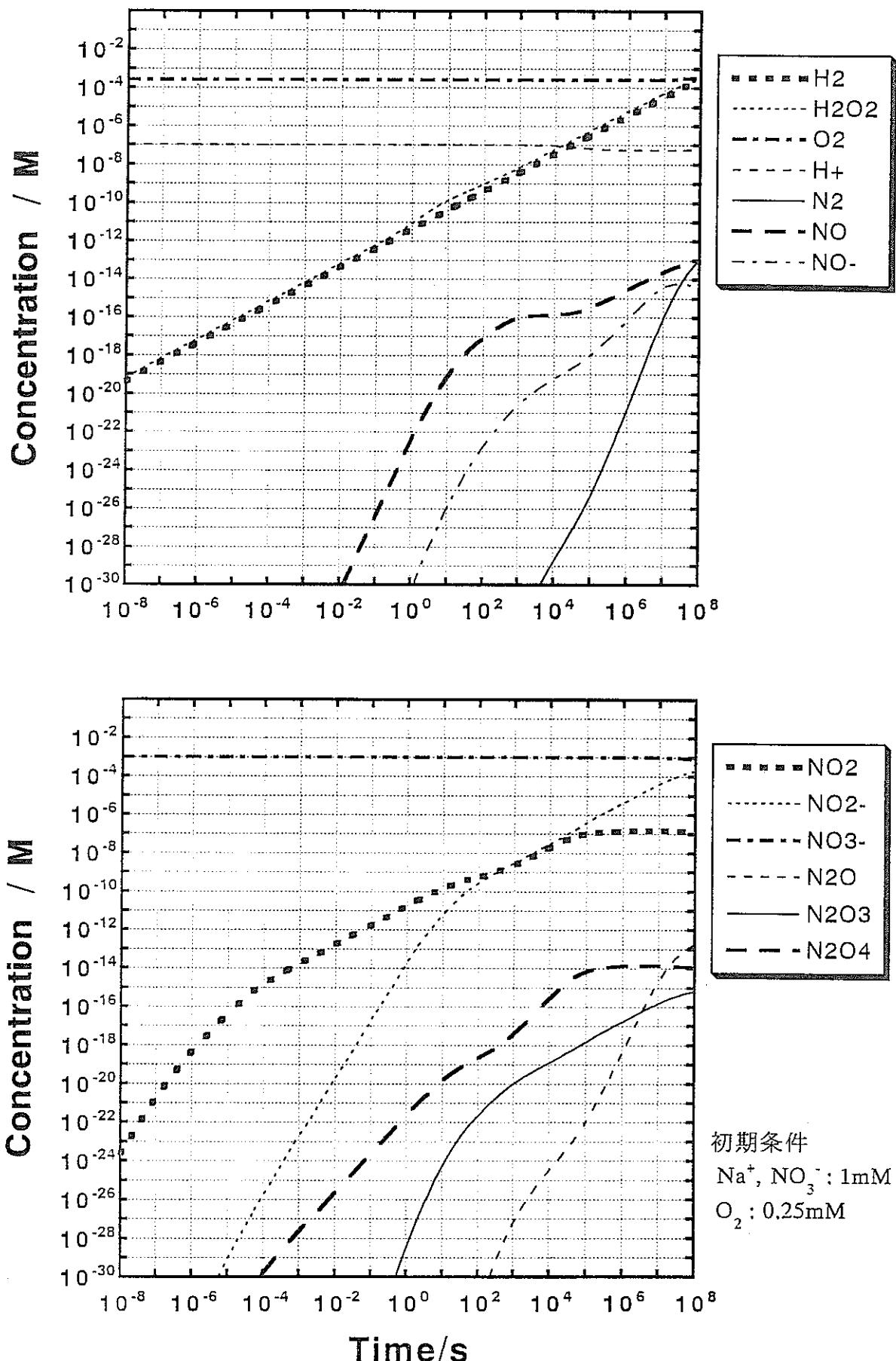


図 8-10 NO_3^- イオンを 1mM 含む水溶液の空気飽和下の放射線反応
(線量率 10^{-4}Gy/s)

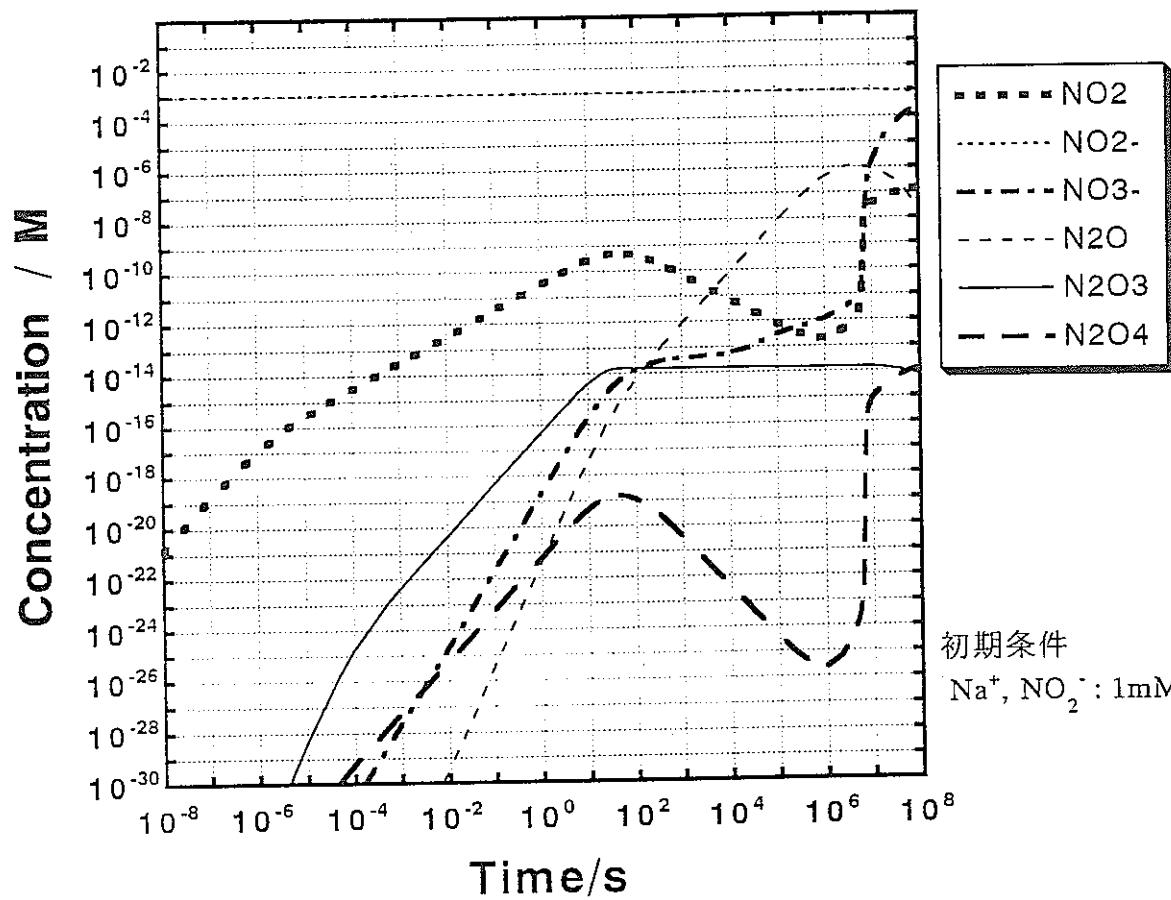
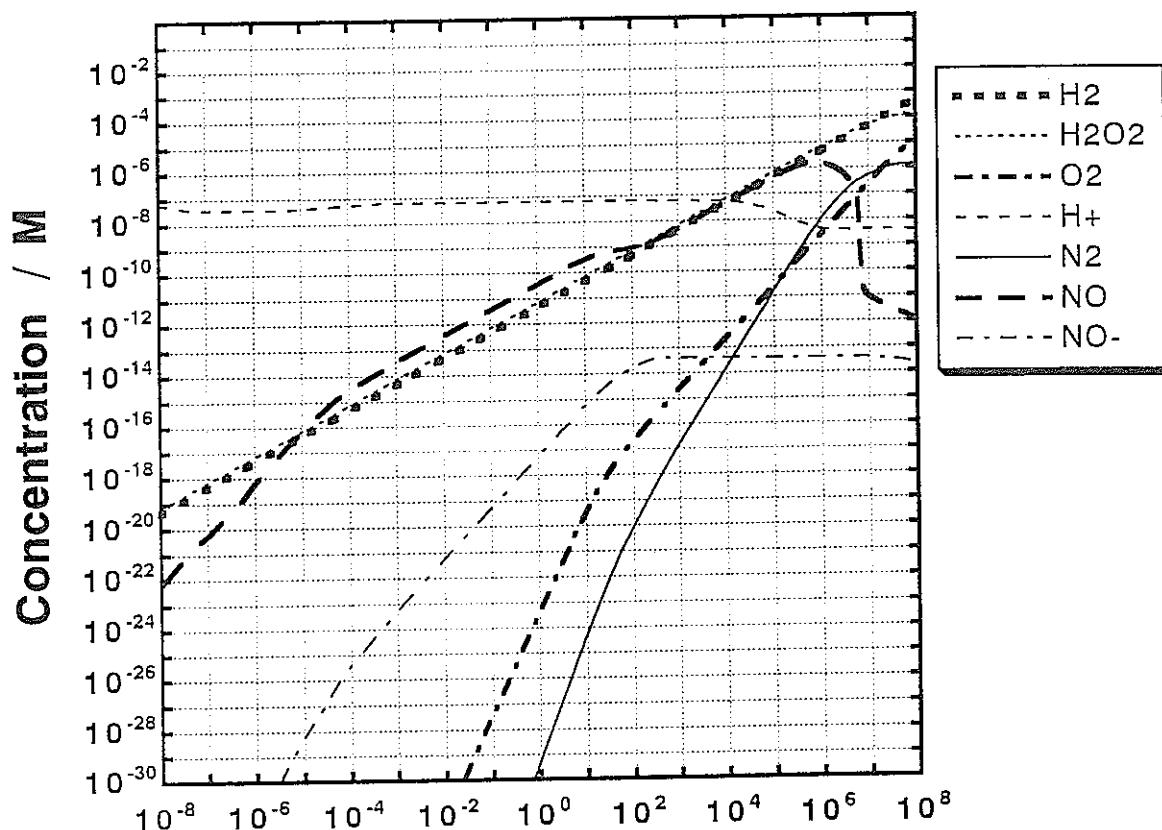


図 8-11 NO₂⁻ イオンを 1 mM 含む水溶液の真空下の放射線反応
(線量率 10⁻⁴ Gy/s)

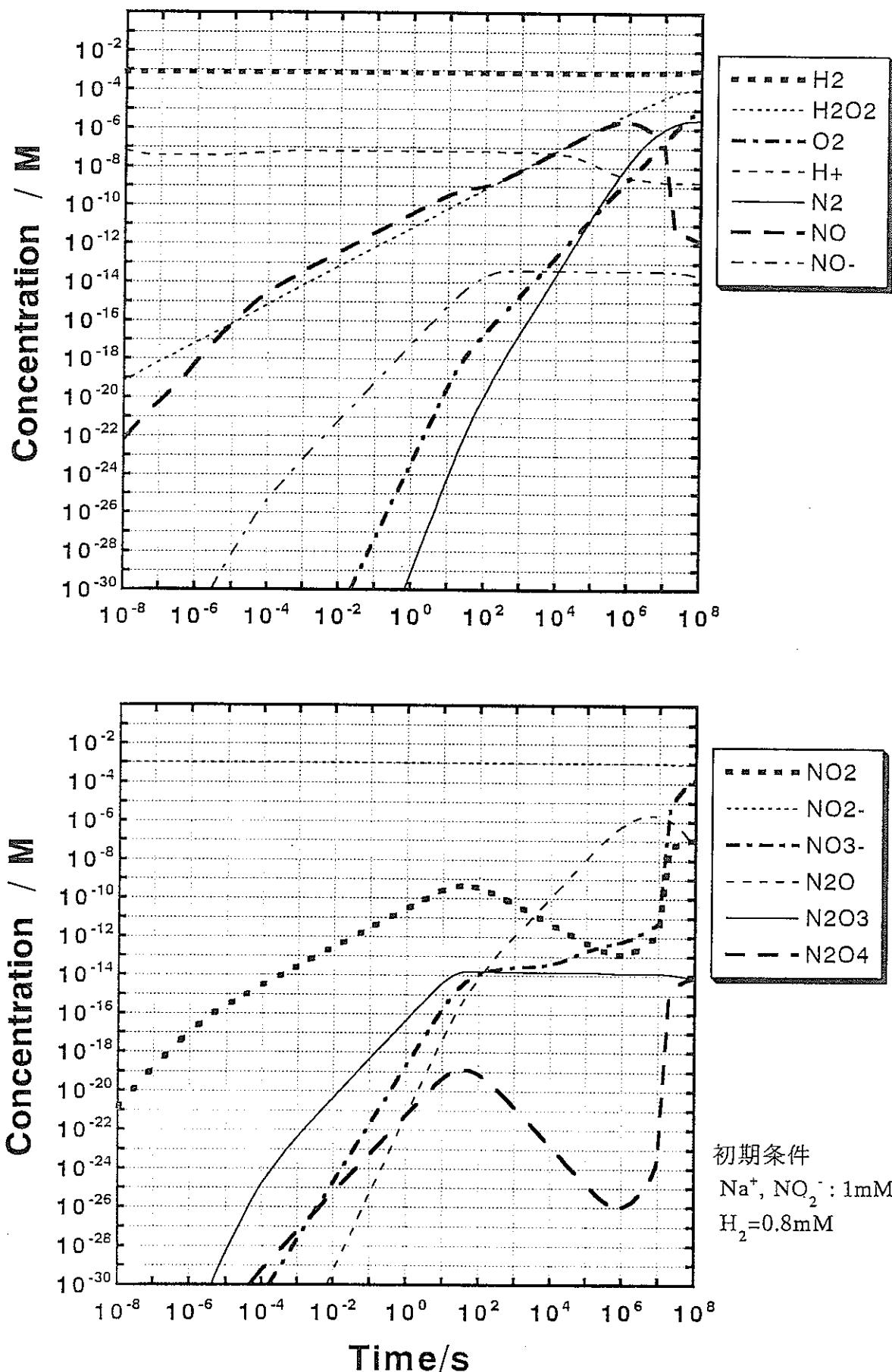


図 8-12 NO_2^- イオンを 1 mM 含む水溶液の水素ガス飽和下の放射線反応
(線量率 10^{-4} Gy/s)

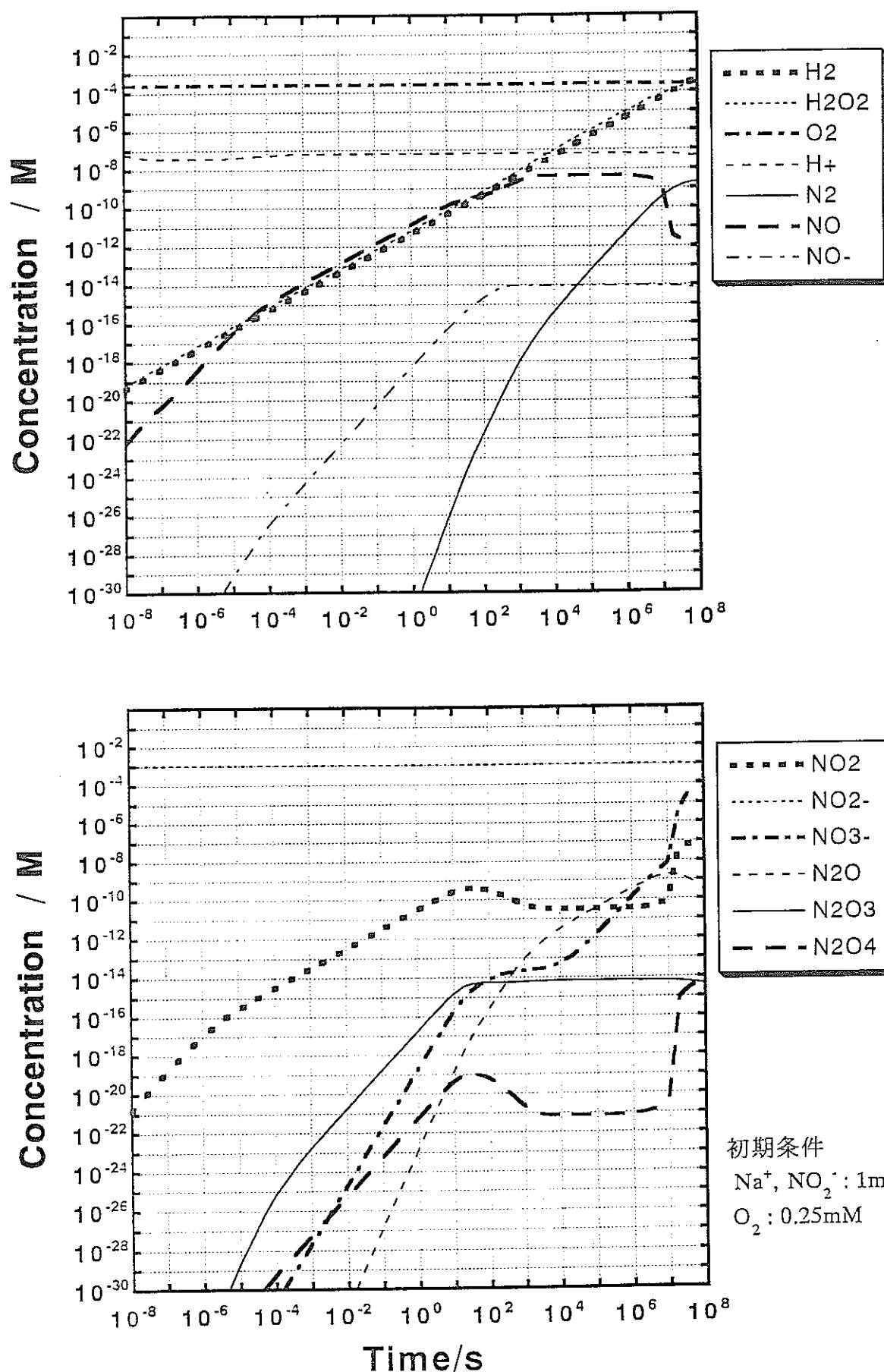


図 8-13 NO_2^- イオンを 1mM 含む水溶液の空気飽和下の放射線反応
(線量率 10^{-4}Gy/s)

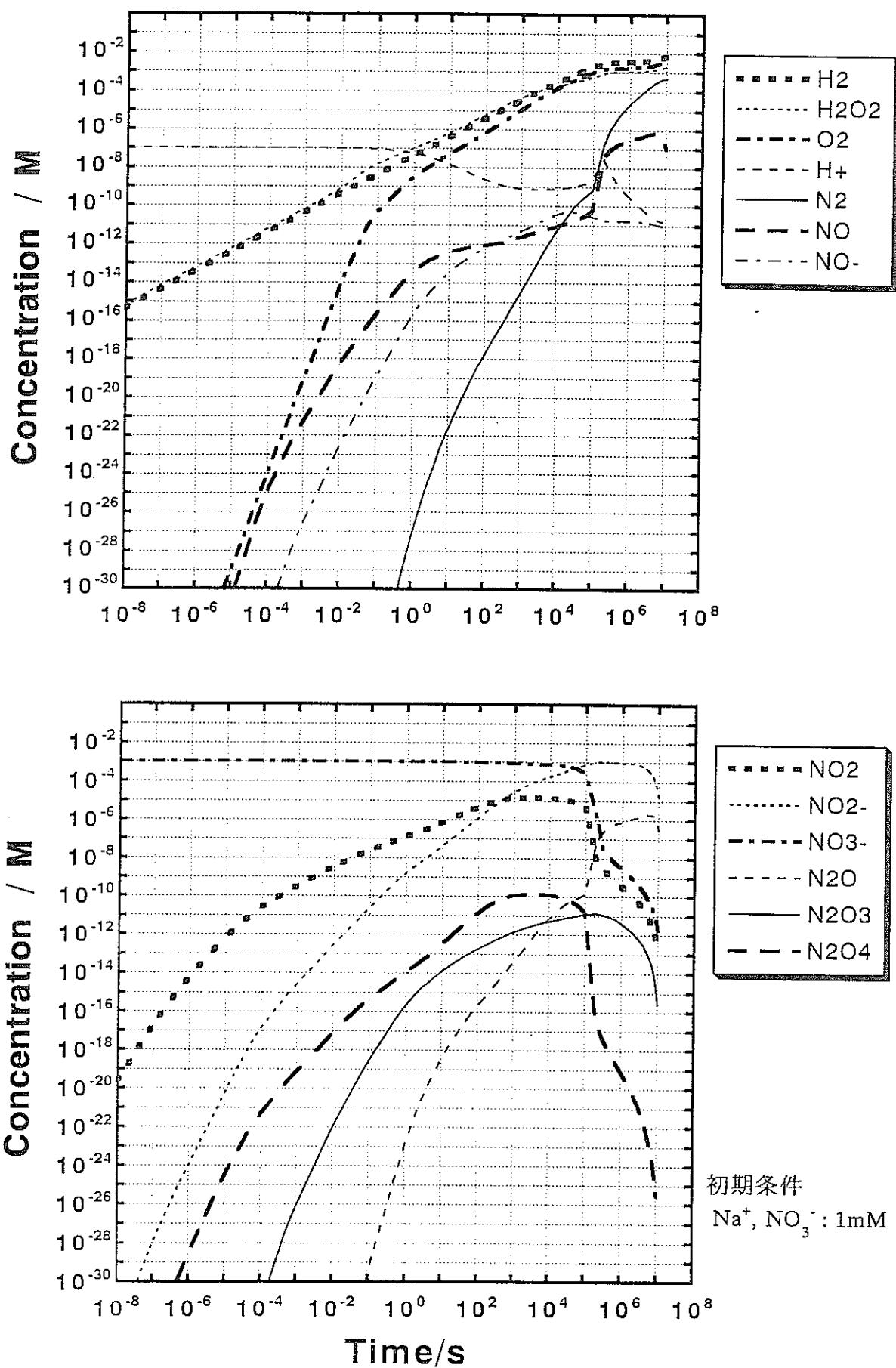


図 8-14 NO_3^- イオンを 1 mM 含む水溶液の真空下の放射線反応
(線量率 1 Gy/s)

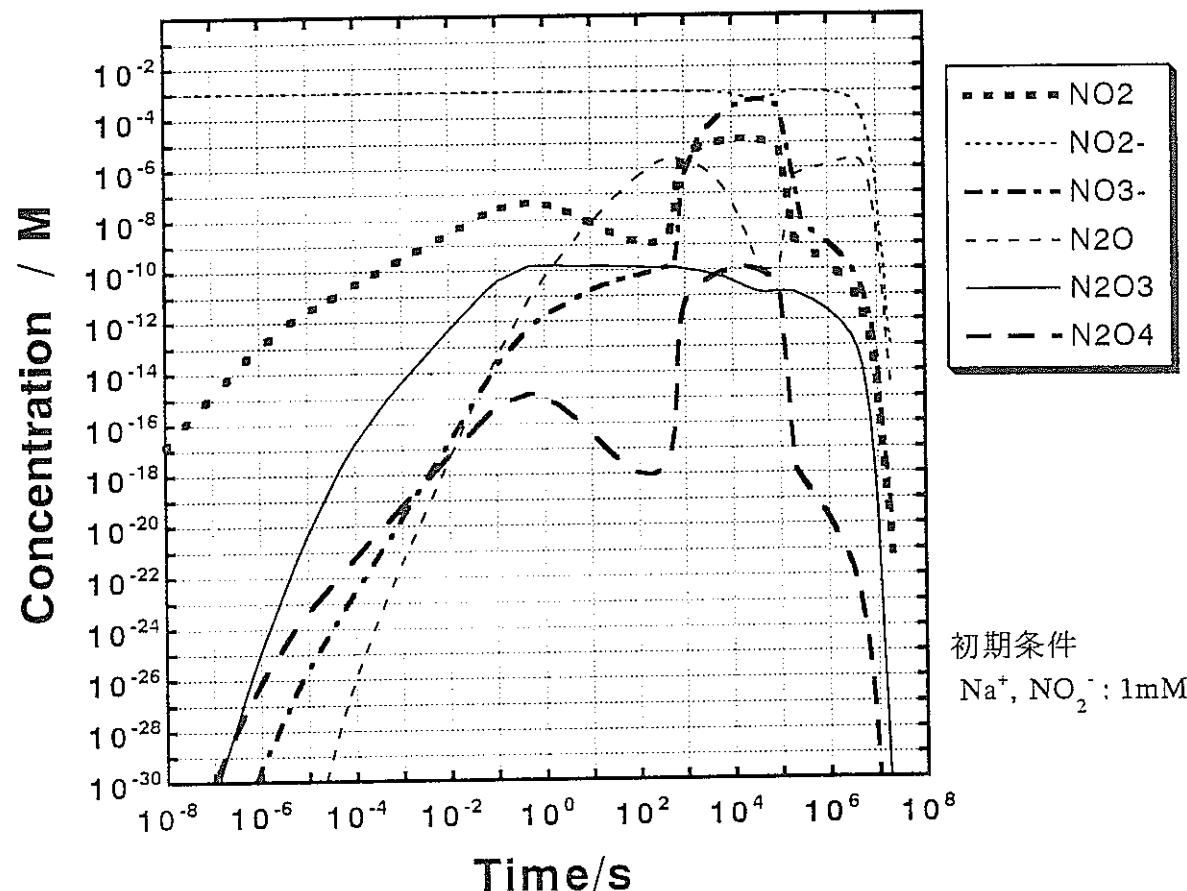
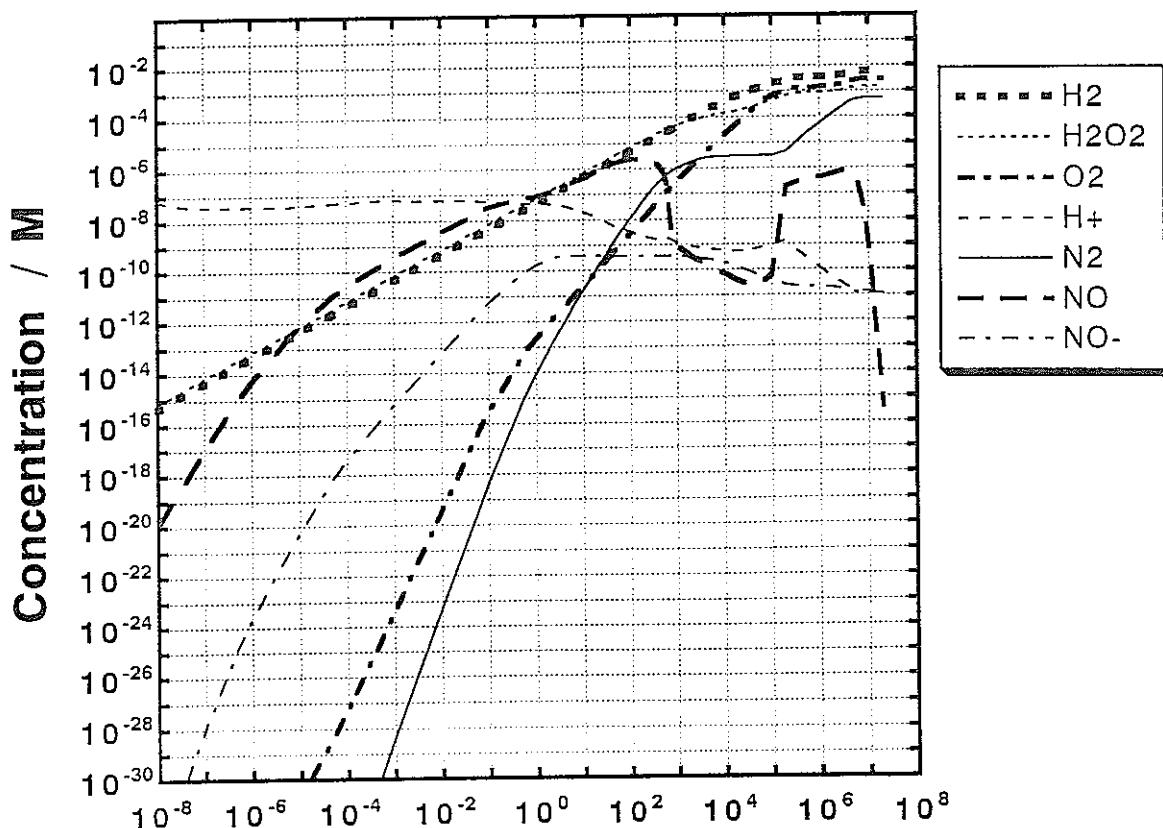


図 8-15 NO₂⁻ イオンを 1 mM 含む水溶液の真空下の放射線反応
(線量率 1 Gy/s)

第9章 地下水の放射線反応のシミュレーション

9.1 地下水系の放射線影響の考え方

放射線影響を検討すべき地下水は多種のイオンの混在する系であり、これまでの系と異なって対象とするイオンが多種にわたること、それらのイオンで生ずる反応中間体相互の交差反応 (cross reaction) が重要になってくる。即ち、ある成分の反応中間体から他成分へ反応中間体の変換が起こることを想定する必要がある。これらの起こりうる交差反応を最新のデータをもとにリストアップしたものが表 9-1 である。この表からわかるように、例えば $\cdot\text{Cl}_2^-$ が NO_2^- と反応して $\cdot\text{NO}_2$ が生成し、塩素イオンにかかわる反応中間体から窒素酸化物の反応中間体に変換することが起こりうるわけである。従って、計算では、水の関わる反応（表 4-5）、炭酸系の反応（表 5-3）、塩素イオン系の反応（表 6-5）、臭素イオン系の反応（表 7-5）、窒素酸化物系の反応とここで取り上げた表 9-1 を同時に用いて行うことになる。当然、地下水には非常に低濃度の成分もあり、全てを考えることは不可能であり、現実的でない。従って、対象としている地下水の成分のうちから、何を選択して、代表とするかにより、反応セットの数も変化することになる。しかし、全体としての反応性は（濃度） \times （速度定数）で決まるので、対象とする化学種の濃度が高くなれば反応は効率よく進まないのは他の系と同様である。

さて、この様な成分間での交差反応を考える上で、熱力学データ、特に、反応中間体の酸化還元反応の値が重要である。そのうち、重要と考えられる中間体の酸化還元電位を表 9-2 に示す。さらに、表 9-3 は幾つかの反応中間体と臭素イオン、亜硝酸イオン、過酸化水素との反応をまとめておいた。

表 9-1 炭酸系、塩素イオン系、臭素イオン系、窒素酸化物間の交差反応

reaction	M ⁻¹ s ⁻¹	ref.
$\cdot\text{CO}_2^- + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ $\rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2 + \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$	1.6×10^3	[8]
$\cdot\text{CO}_2^- + \cdot\text{NO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NO}_2^-$	$>5.0 \times 10^9$	[9]
	$>6.0 \times 10^9$	[10]
$\cdot\text{CO}_3^- + \text{Br}^- \rightarrow \cdot\text{Br} + \text{CO}_3^{2-}$	$<5 \times 10^5$	[5]
$\cdot\text{CO}_3^- + 2\text{Br}^- \rightarrow \cdot\text{Br}_2^- + \text{CO}_3^{2-}$	$3.4 \times 10^4 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$	[4] *
$\cdot\text{CO}_3^- + \text{BrO}_2^- \rightarrow \cdot\text{BrO}_2 + \text{CO}_3^{2-}$	5.0×10^7	[6]
	1.1×10^8	[7]
$\cdot\text{CO}_3^- + \text{BrO}^- \rightarrow \cdot\text{BrO} + \text{CO}_3^{2-}$	4.3×10^7	[7]
$\cdot\text{CO}_3^- + \cdot\text{NO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NO}_3^-$	1.0×10^9	[11]
$\cdot\text{CO}_3^- + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \cdot\text{NO}_2$	6.6×10^5	[14]
	4.0×10^5	[11]
$\cdot\text{CO}_3^- + \text{ClO}^- \rightarrow \cdot\text{ClO} + \text{CO}_3^{2-}$	5.7×10^5	[4] **
	5.1×10^5	[13] **
$\cdot\text{CO}_3^- + \text{ClO}_2^- \rightarrow \cdot\text{ClO}_2 + \text{CO}_3^{2-}$	3.4×10^7	[14]
	3.1×10^7	[2]
$\cdot\text{Cl}_2^- + \text{HCO}_2^- \rightarrow 2\text{Cl}^- + \cdot\text{CO}_2^- + \text{H}^+$	1.9×10^6	[12]
$\cdot\text{Cl}_2^- + \text{NO}_2^- \rightarrow 2\text{Cl}^- + \cdot\text{NO}_2$	2.5×10^8	[12]
$\cdot\text{ClO} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{ClO}^- + \cdot\text{CO}_3^-$	6.0×10^2	[4] **
$\cdot\text{Br}_2^- + \text{NO}_2^- \rightarrow 2\text{Br}^- + \cdot\text{NO}_2$	1.7×10^7	[1]
	2.0×10^7	[2]
$\cdot\text{Br}_2^- + \text{ClO}_2^- \rightarrow 2\text{Br}^- + \cdot\text{ClO}_2$	1.9×10^7	[1]
	5.2×10^5	[3]
	2.0×10^7	[2]
$\cdot\text{Br}_2^- + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{Br}^- + \cdot\text{CO}_3^-$	1.1×10^5	[4] *
$\cdot\text{BrO}_2 + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{BrO}_2^- + \cdot\text{NO}_2$	2.0×10^6	[2]
$\cdot\text{BrO}_2 + \text{ClO}_2^- \rightarrow \text{BrO}_2^- + \cdot\text{ClO}_2$	3.6×10^7	[2]

$\cdot\text{NO}_2 + \cdot\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \cdot\text{NO}_2^- + \text{HCHO} + \text{H}^+$	1.0×10^9	[9]
$\cdot\text{NO}_3 + \text{Br}^- \rightarrow \cdot\text{Br} + \text{NO}_3^-$	4.0×10^9	[15]
$\cdot\text{NO}_3 + \text{Cl}^- \rightarrow \cdot\text{Cl} + \text{NO}_3^-$	9.3×10^6	[18]
	4.2×10^7	[18]
	7.1×10^7	[15]
	1.0×10^8	[19]
$\cdot\text{NO}_3 + \text{HCO}_2\text{H} \rightarrow \text{HNO}_3 + \cdot\text{CO}_2\text{H}$	$< 1.0 \times 10^5$	[15]
	2.1×10^5	[16]
$\cdot\text{NO}_3 + \text{HCHO} \rightarrow \text{HNO}_3 + \cdot\text{CHO}$	4.0×10^5	[17]
	1.1×10^6	[17]
$\cdot\text{NO}_3 + \cdot\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{HCHO} + \text{H}^+$	1.0×10^9	[9]

Equilibria between reactions of * and between reactions of **

表 9-2 地下水の放射線影響に係わる重要なラジカルの酸化還元電位

$$E(\cdot\text{CO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 1.59 \text{ V}$$

$$E(\text{CO}_2/\cdot\text{CO}_2^-) = -2.0 \text{ V}$$

$$E(\cdot\text{Cl}/\text{Cl}^-) = 2.41 \text{ V}$$

$$E(\cdot\text{Cl}_2^-/2\text{Cl}^-) = 2.09 \text{ V}$$

$$E(\cdot\text{ClO}/\text{ClO}^-) = 1.41 \text{ V}$$

$$E(\cdot\text{ClO}_2/\text{ClO}_2^-) = 0.93 \text{ V}$$

$$E(\cdot\text{Br}/\text{Br}^-) = 1.93 \text{ V}$$

$$E(\cdot\text{Br}_2^-/2\text{Br}^-) = 1.63 \text{ V}$$

$$E(\cdot\text{BrO}_2/\text{BrO}_2^-) = 1.33 \text{ V}$$

$$E(\cdot\text{NO}_2/\text{NO}_2^-) = 1.03 \text{ V}$$

表 9-3 地下水の放射線影響に關係の深いラジカルのイオンや過酸化水素との反応速度 ($/ \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)

	$\cdot\text{CO}_3^-$	$\cdot\text{Cl}_2^-$	$\cdot\text{Br}_2^-$	$\cdot\text{ClO}_2$	$\cdot\text{BrO}_2$
Br^-	$<5\times10^5$	-	-	$<10^{-2}$	-
NO_2^-	4×10^5	2.5×10^8	2×10^7	1.1×10^2	2×10^6
H_2O_2	8×10^5	1.4×10^5	$<10^3$	-	-

9.2 地下水系の放射線挙動のシミュレーション

前節で述べた反応系を、以下の表 9-4 に示す 4 つのタイプの地下水に適用することとした。ここで、降水型地下水には Cl^- , Br^- は無視することができる。一方、海水型地下水では塩素イオン、臭素イオンを取り入れている。いずれの系も窒素酸化物は無視されている。従って、降水型は炭酸系の応用問題、海水地下水は炭酸系に、塩素イオンと臭素イオンの反応を複合した系といえる。計算は真空中と、空気中の酸素が存在する場合の二つの計算を行った。計算において、我々の準備したコードでは、炭酸成分のうち、 H_2CO_3 は想定しておらず、計算コードでは CO_2 濃度と H_2CO_3 濃度の和を CO_2 濃度とみなして計算を実行した。

表 9-4 計算で想定した四つのタイプの地下水の pH と主要溶解物

種類・特性	降水型低 pH	降水型高 pH	海水型低 pH	海水型高 pH
pH	5.74	8.74	6.30	7.98
$\text{CO}_2 / \text{M}^{-1}$	3.27×10^{-2}	2.47×10^{-5}	1.16×10^{-2}	2.81×10^{-4}
$\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{M}^{-1}$	3.26×10^{-2}	2.47×10^{-5}	1.14×10^{-2}	2.74×10^{-4}
$\text{HCO}_3^- / \text{M}^{-1}$	8.86×10^{-3}	6.61×10^{-3}	1.50×10^{-2}	1.73×10^{-2}
$\text{CO}_3^{2-} / \text{M}^{-1}$	3.12×10^{-7}	2.23×10^{-4}	3.75×10^{-6}	2.07×10^{-4}
$\text{Cl}^- / \text{M}^{-1}$	-	-	5.75×10^{-1}	5.76×10^{-1}
$\text{Br}^- / \text{M}^{-1}$	-	-	8.75×10^{-4}	8.77×10^{-4}

放射線照射効果の計算に先立って、表 9-4 に示す地下水条件が本実験コードと整合性がとれていることの確認のため 4 種の地下水の条件を入れ、計算させた。図 9-1, 9-2, 9-3, 9-4 に示すように、ほんの少し CO_3^{2-} 濃度のシフトが見られもの、地下水条件と本コードはよい対応を示すことがわかる。

すでに指摘したように、降水型地下水は炭酸イオン系の応用問題である。図 9-5 は降水型地下水低 pH 型を真空中で線量率 1 Gy/s で計算したもので、線量率は異なるものの、図 5-10 の計算結果によい対応を示す。空気中の酸素が溶解している場合（図 9-6）には、ギ酸、シュウ酸の生成は真空系よりも遅れる。

一方、高 pH 型地下水の真空中（図 9-7）、空気中（図 9-8）の結果は、

各々、図 5-3、図 5-4 の結果とよい対応を示す。pH は CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} の濃度比を決め、この比が類似するものでは放射線効果も似ることを示す。

海水型地下水系の計算（図 9-9 から図 9-12）は、混在系の計算と言う点で興味深い。

この系での濃度の関係は

$$[\text{Cl}] \approx [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3] \gg [\text{Br}^-]$$

である。炭酸系生成物が主要生成物で、塩素、臭素イオン由来の生成物は相対的に収量が低いが、ほぼ同程度である。従って、反応による変換のしやすさは炭酸系が大きく、塩素イオン系の反応は臭素イオン系に比較して低いということができる。

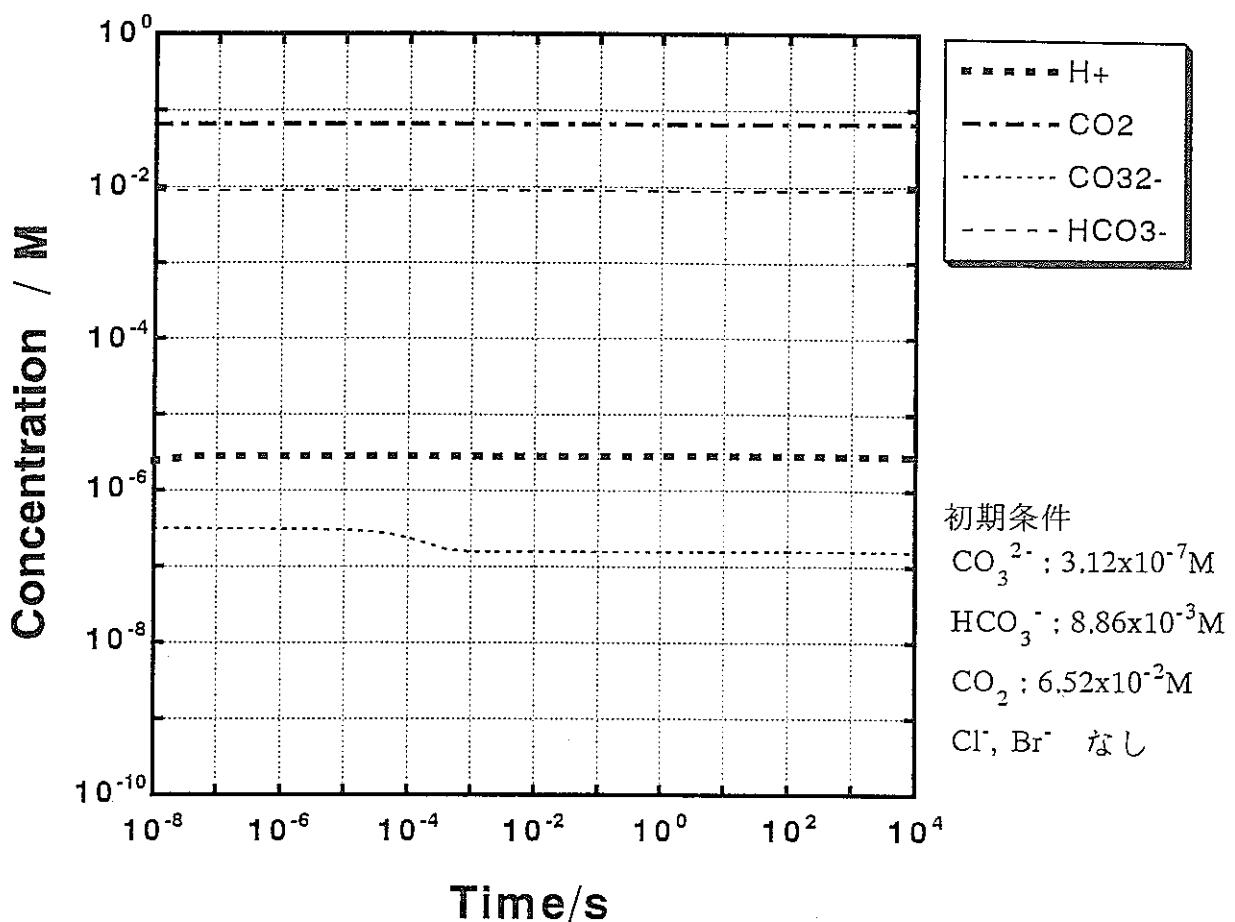


図 9-1 降水型低 pH 地下水の未照射時の反応挙動

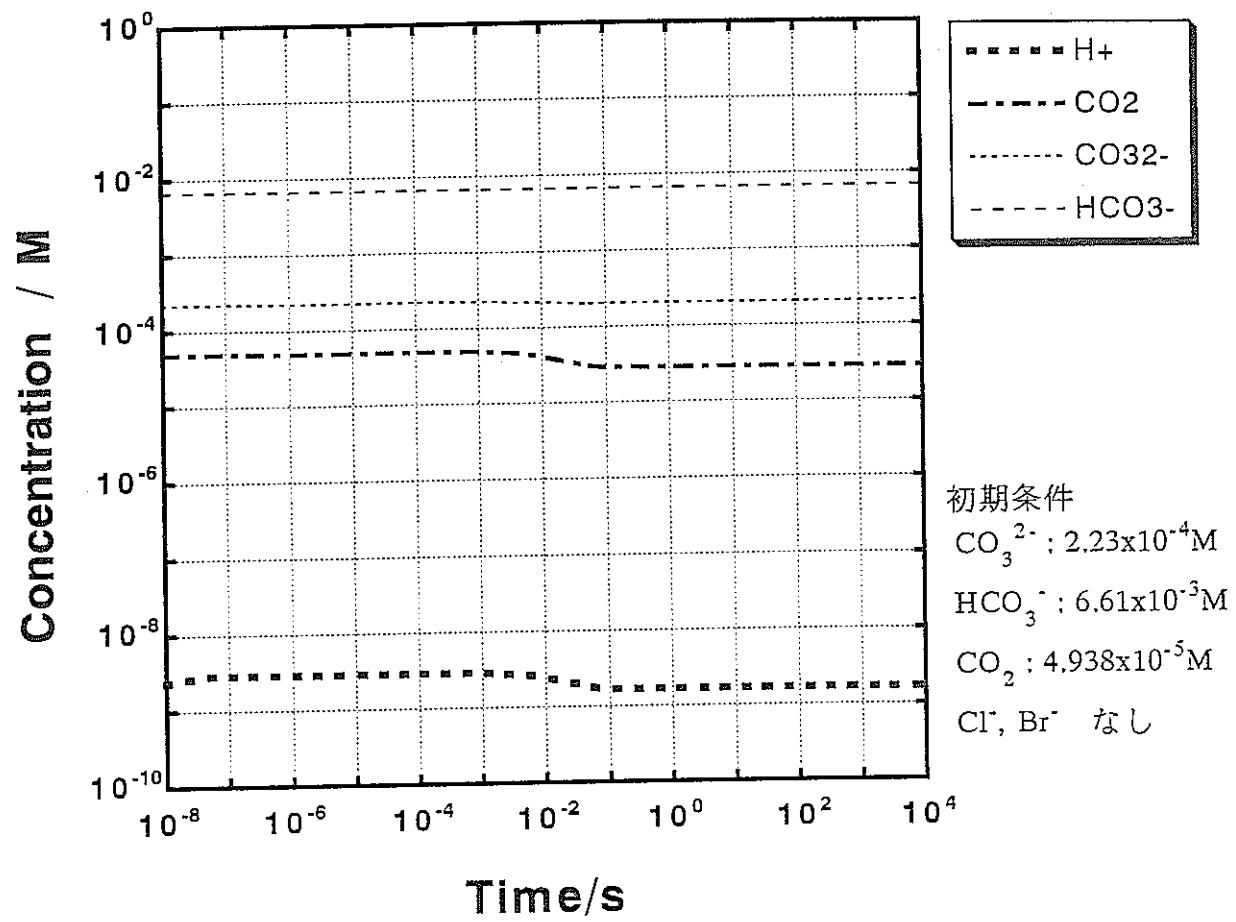


図 9-2 降水型高 pH 地下水の未照射時の反応挙動

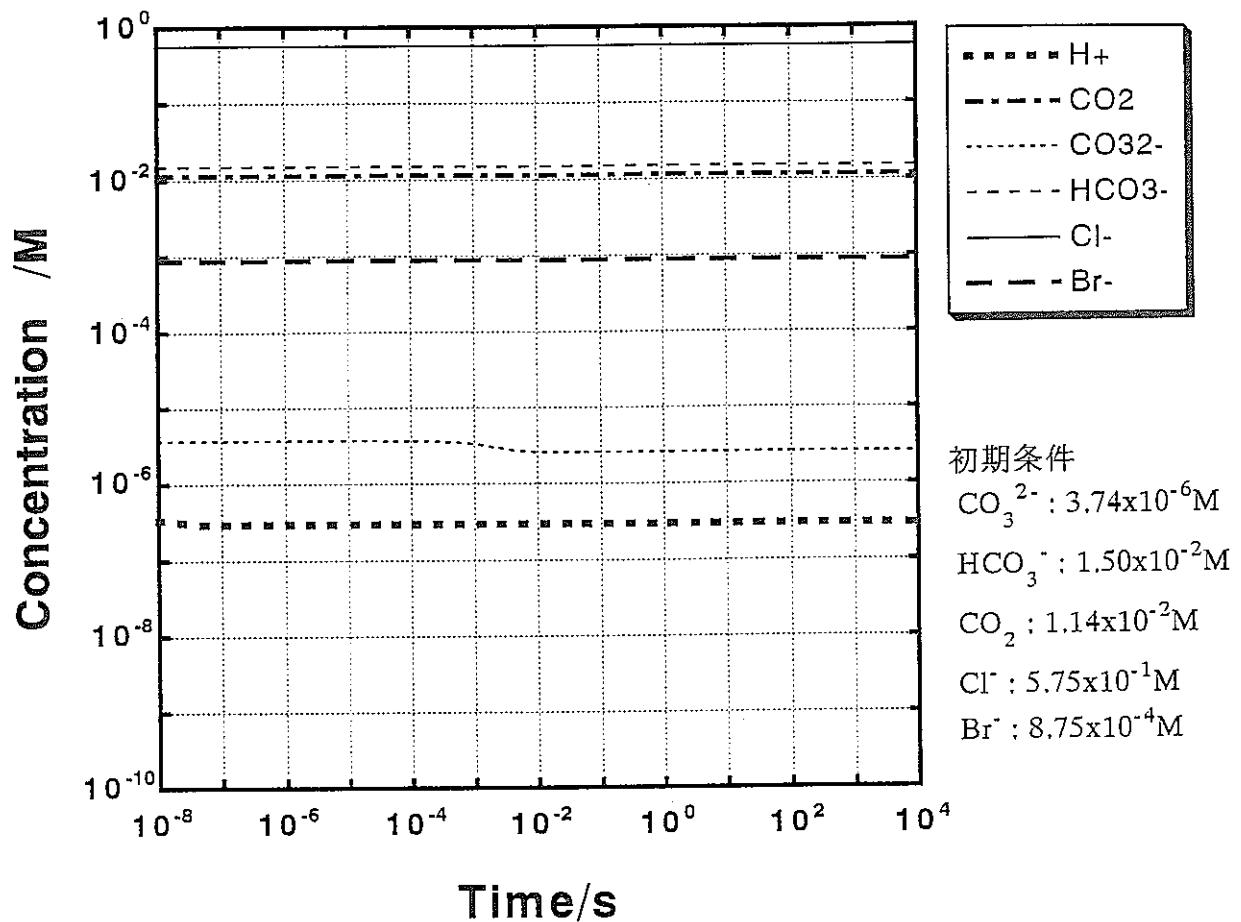


図 9-3 海水型低 pH 地下水の未照射時の反応挙動

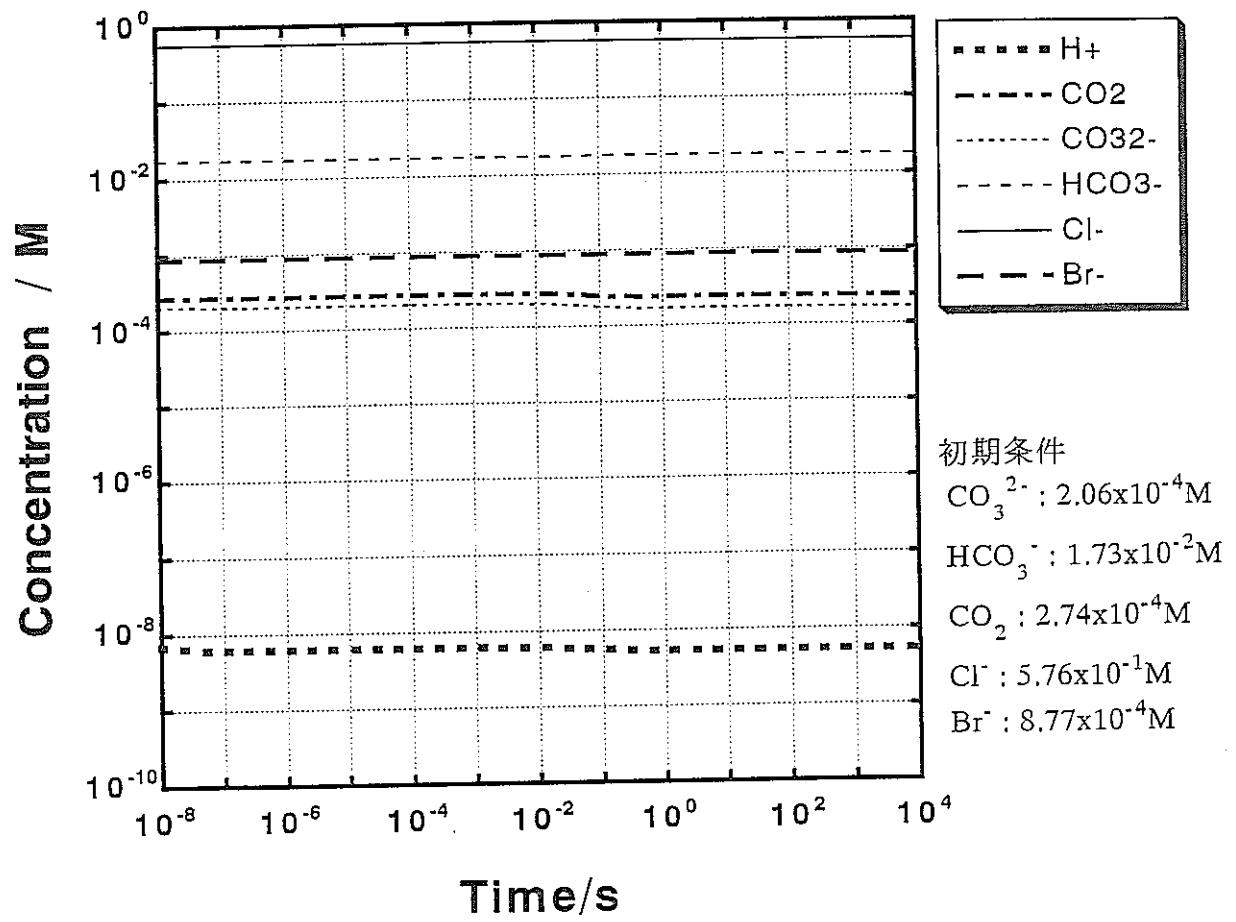


図 9-4 海水型高 pH 地下水の未照射時の反応挙動

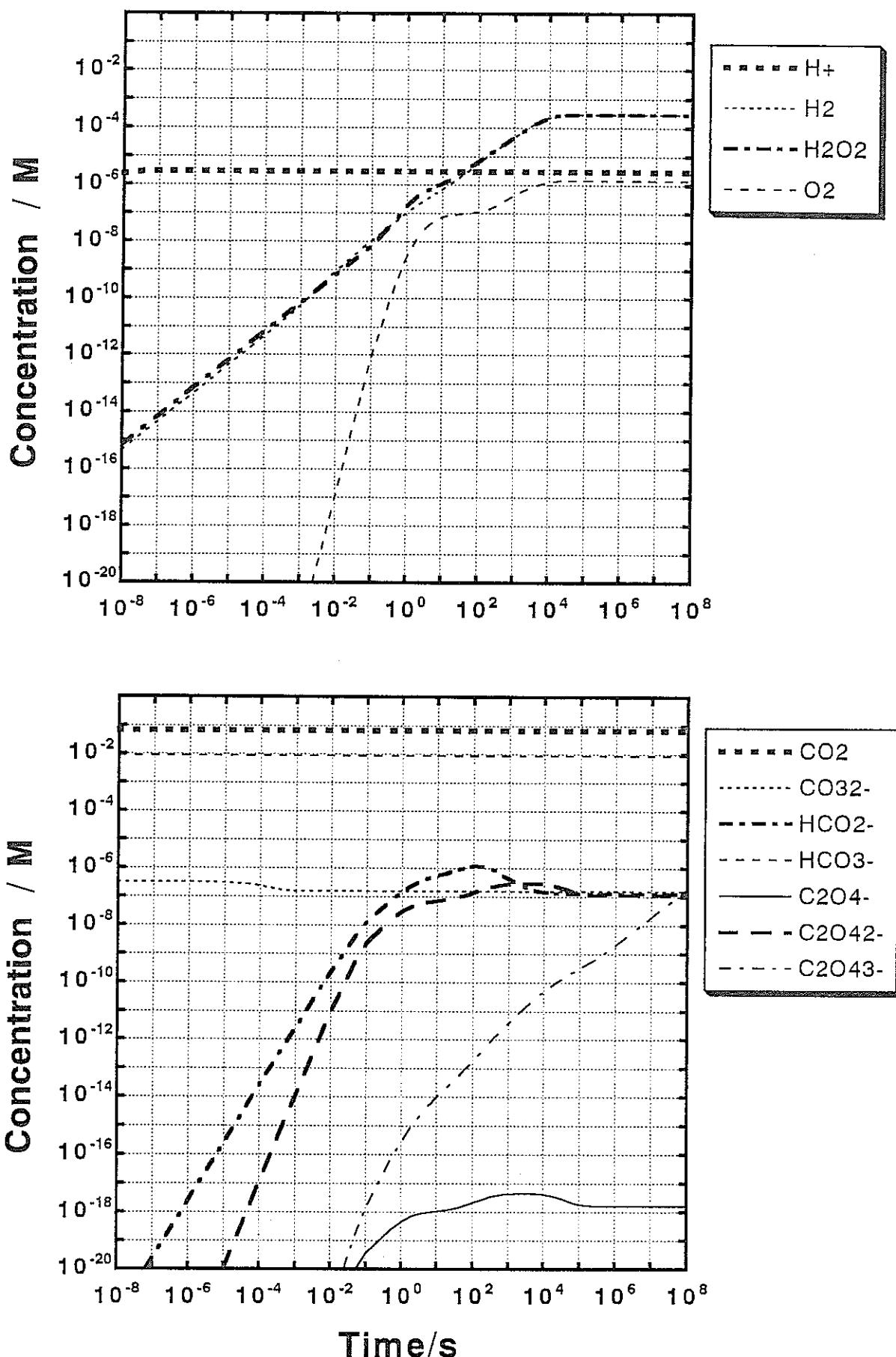


図 9-5 降水型低 pH 地下水の真空中放射線照射時の反応挙動
(線量率 1 Gy/s)

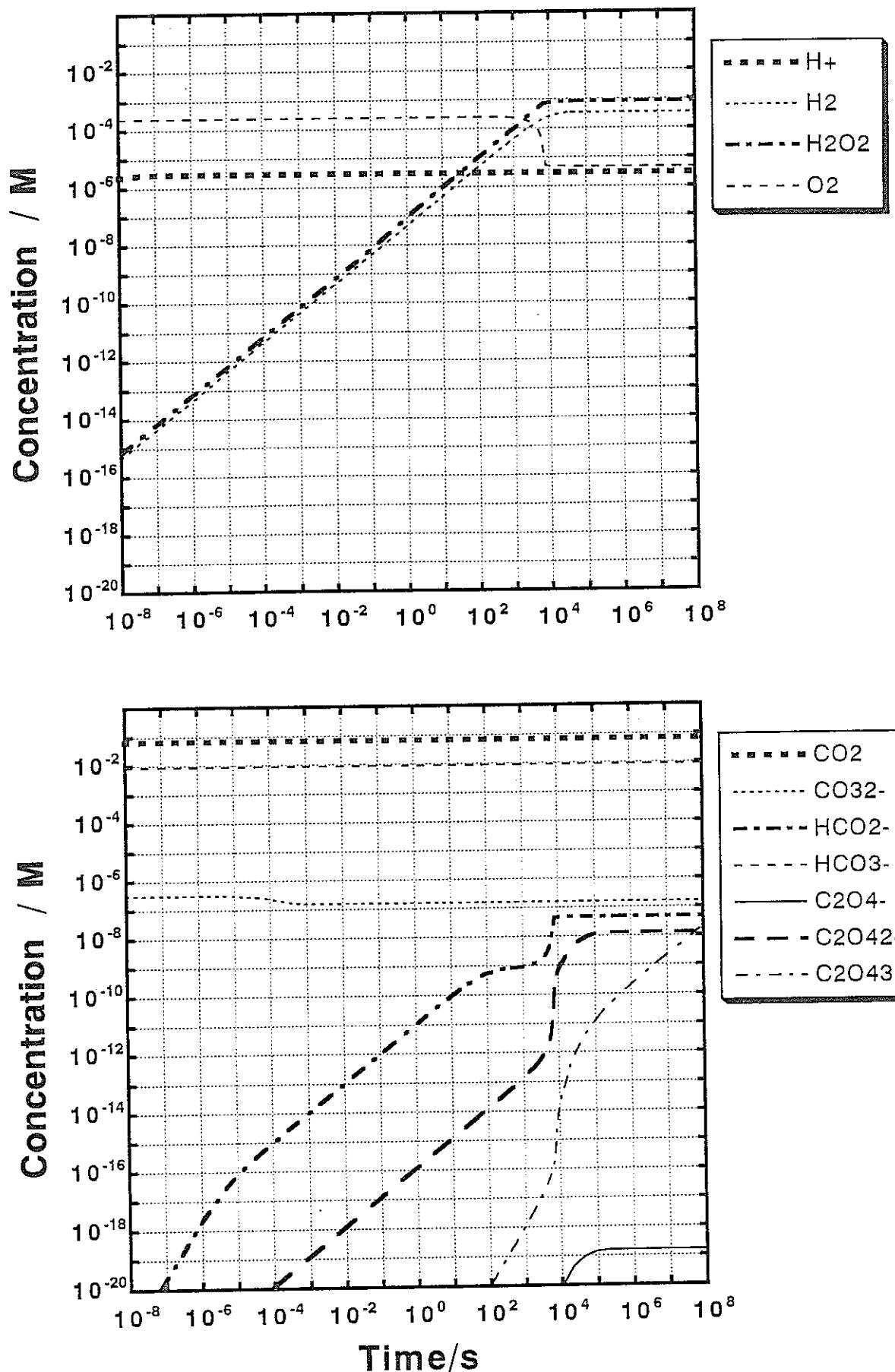


図 9-6 降水型低 pH 地下水の空気飽和下放射線照射時の反応挙動
(線量率 1 Gy/s, $[O_2] = 0.25$ mM)

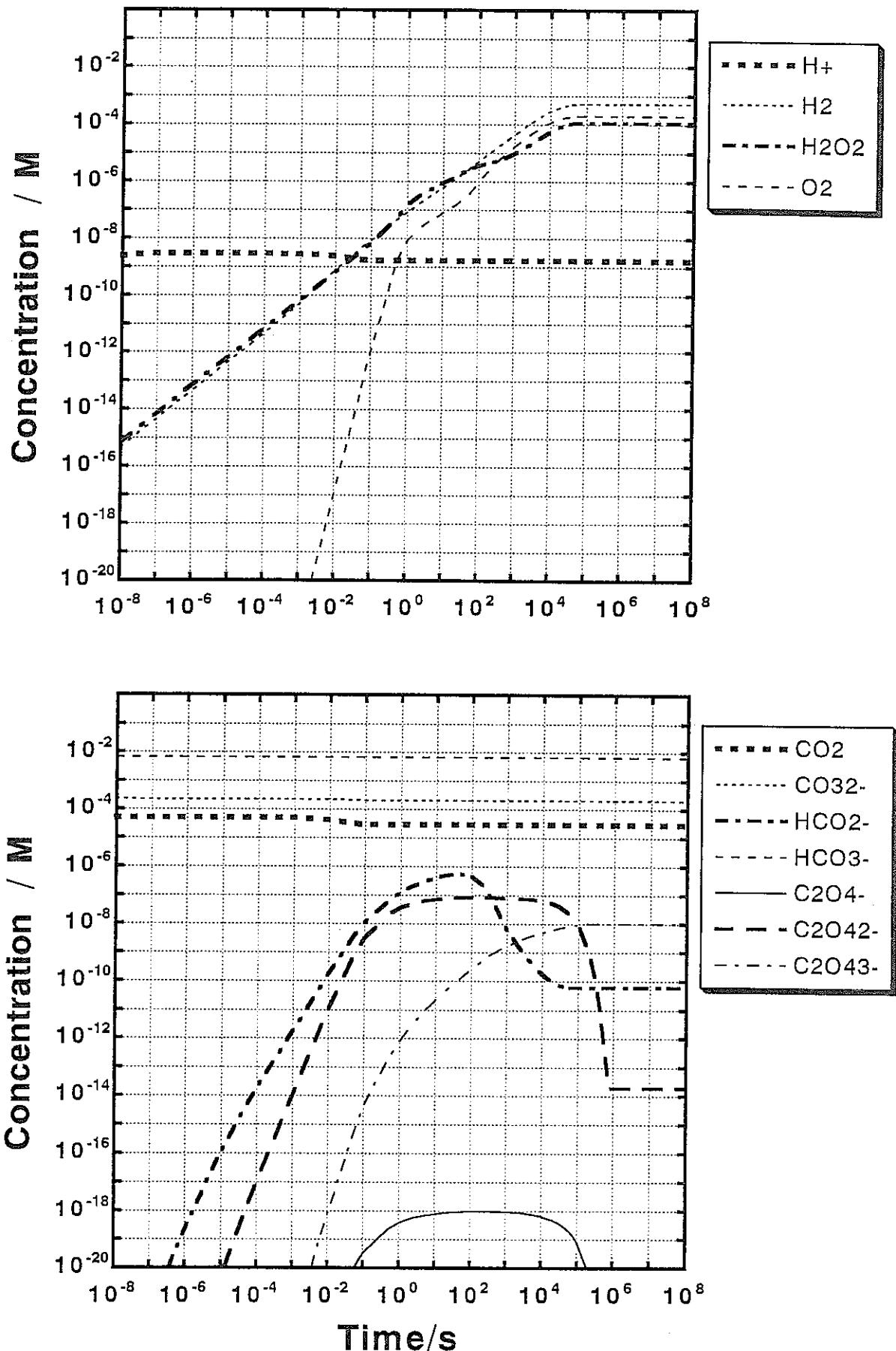


図 9-7 降水型高 pH 地下水の真空下放射線照射時の反応挙動
(線量率 1 Gy/s)

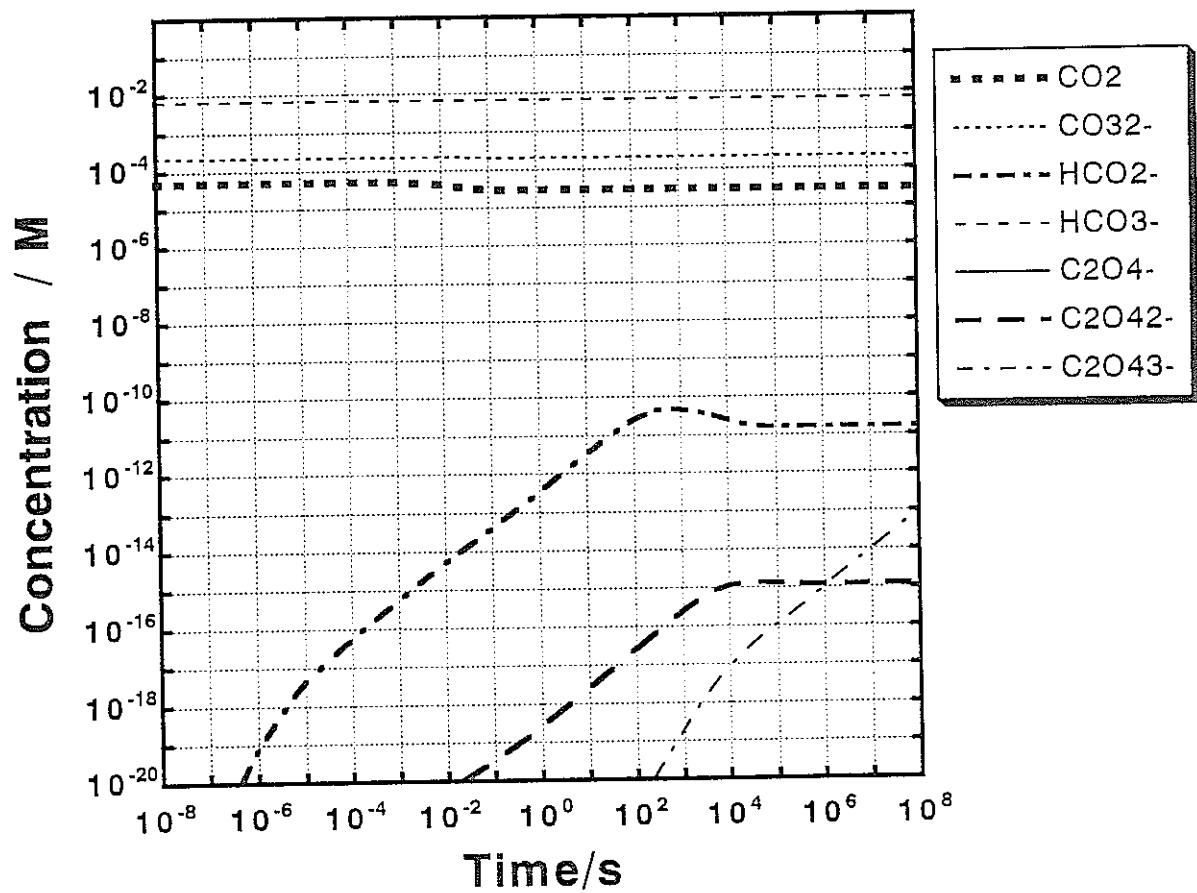
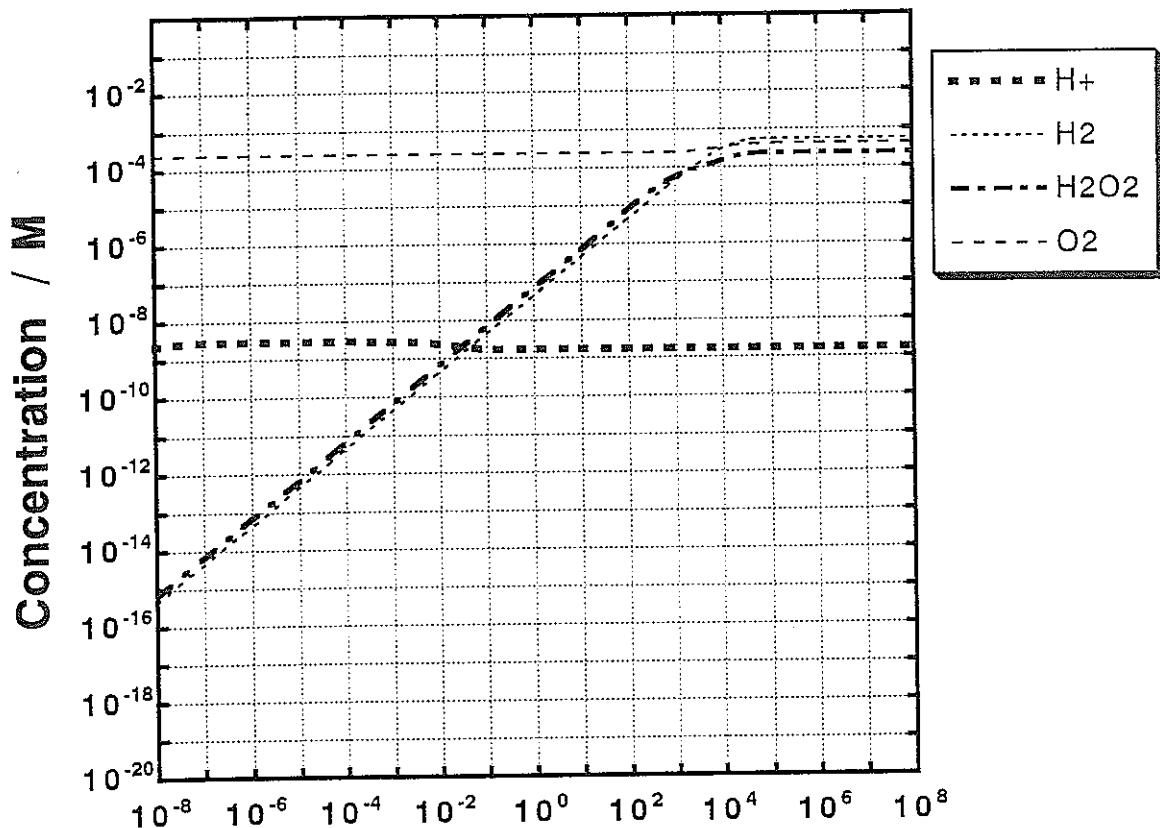


図 9-8 降水型高 pH 地下水の空気飽和下放射線照射時の反応挙動
(線量率 1 Gy/s, $[O_2] = 0.25$ mM)

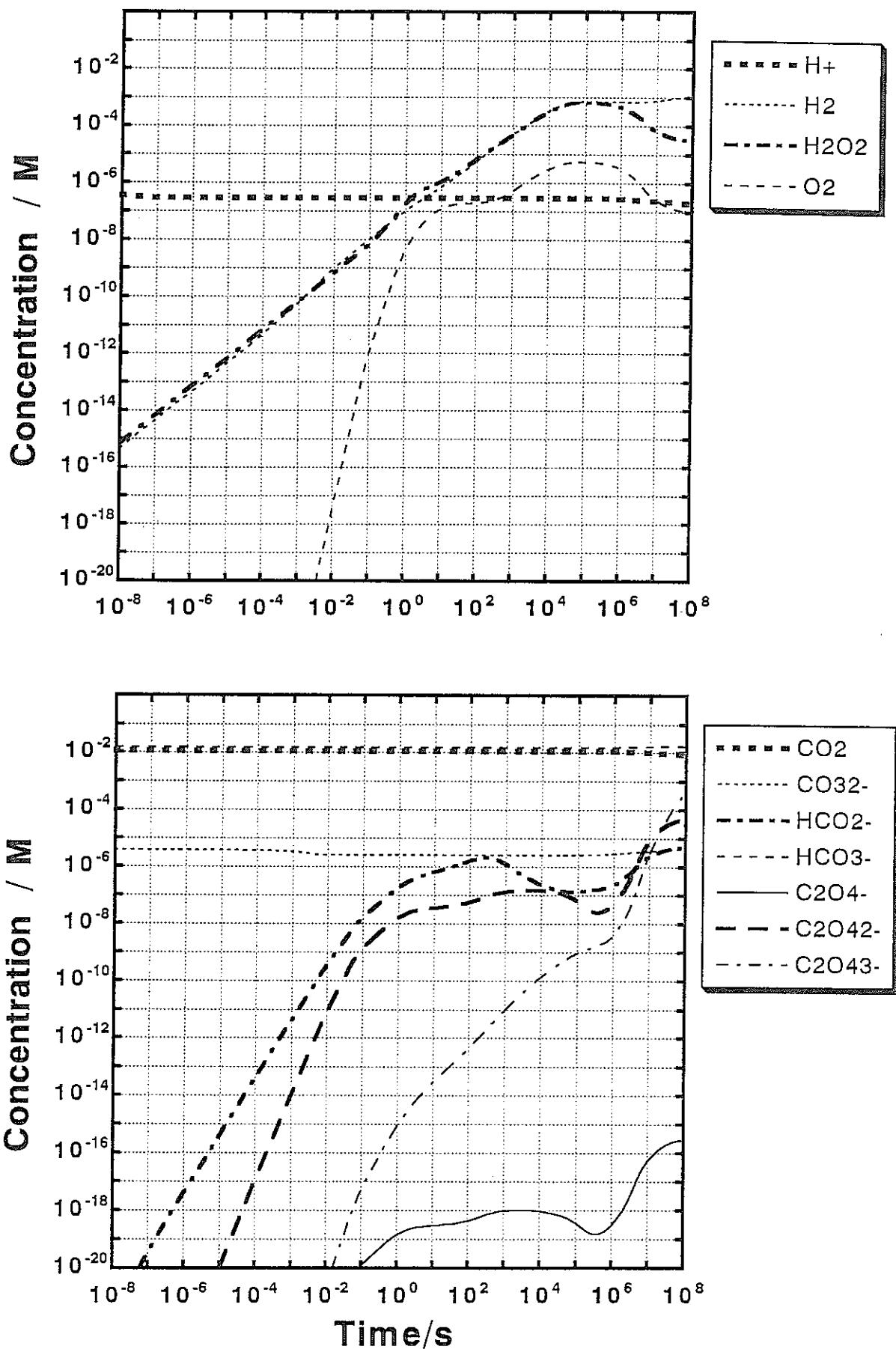


図 9-9 (a) 海水型低 pH 地下水の真空中放射線照射時の反応挙動
(線量率 1 Gy/s)

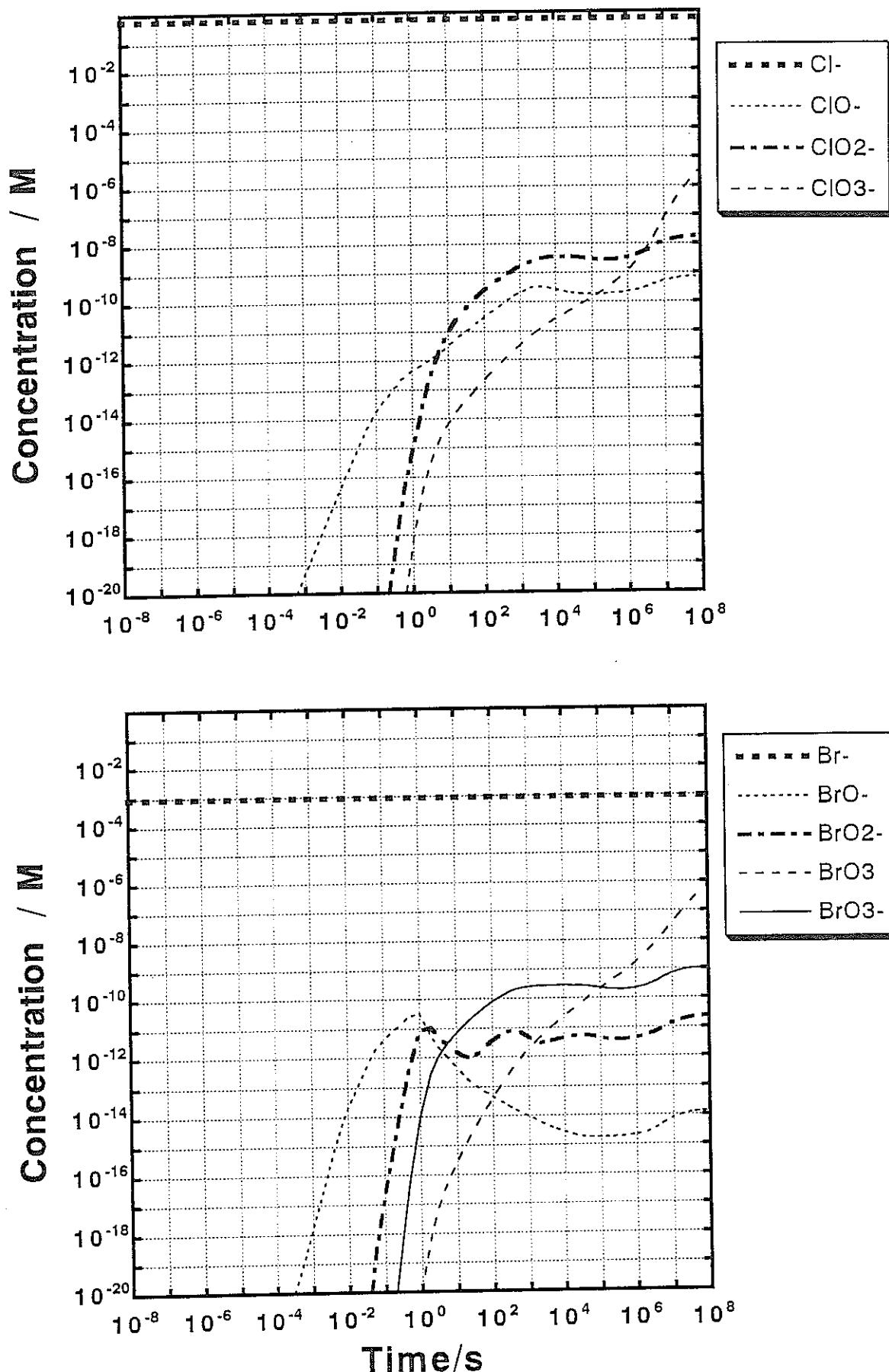


図 9-9 (b) 海水型低 pH 地下水の真空中放射線照射時の反応挙動
(線量率 1 Gy/s)

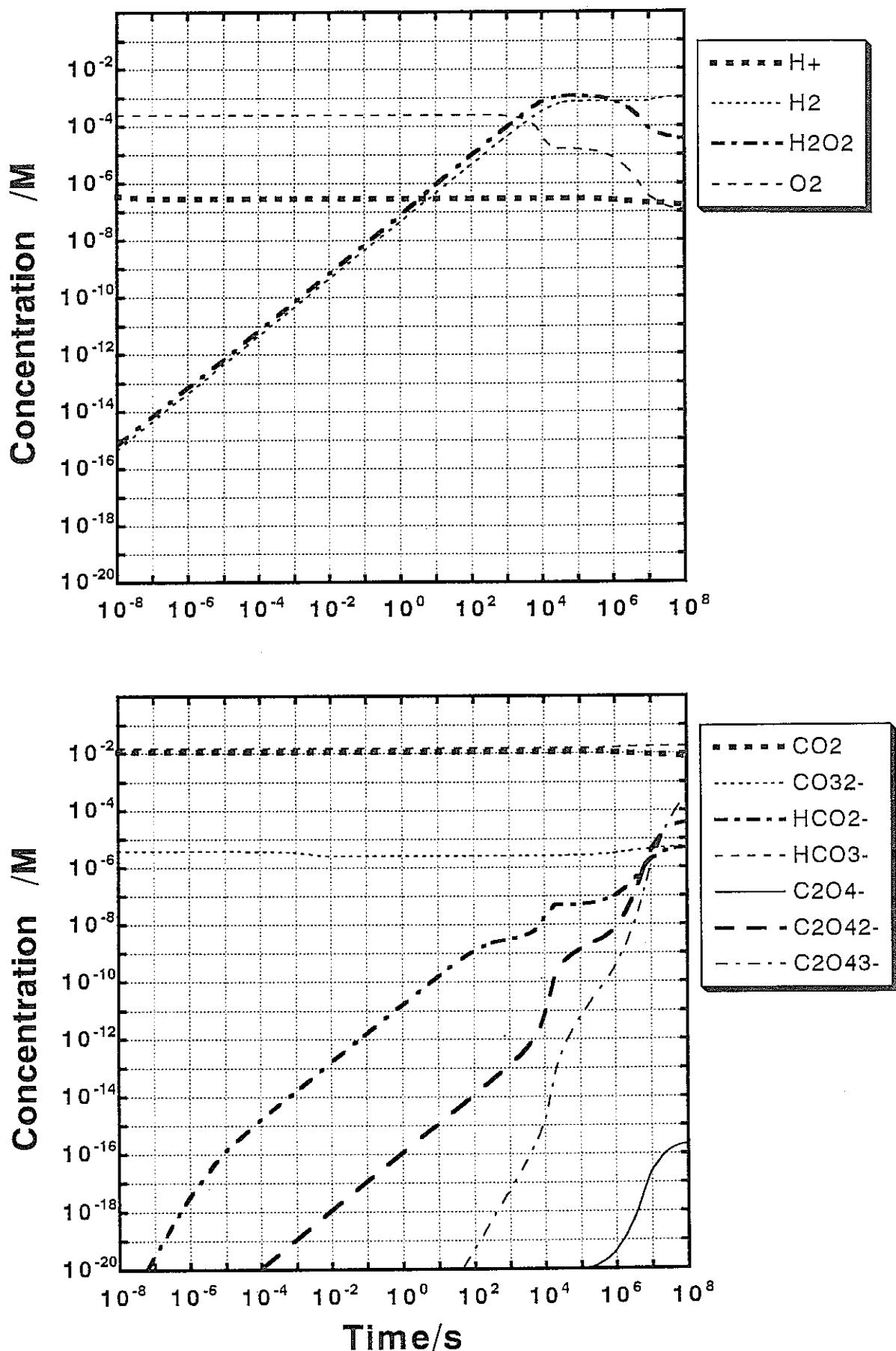


図 9-10 (a) 海水型低 pH 地下水の空気飽和下放射線照射時の反応挙動
(線量率 1 Gy/s, $[O_2] = 0.25$ mM)

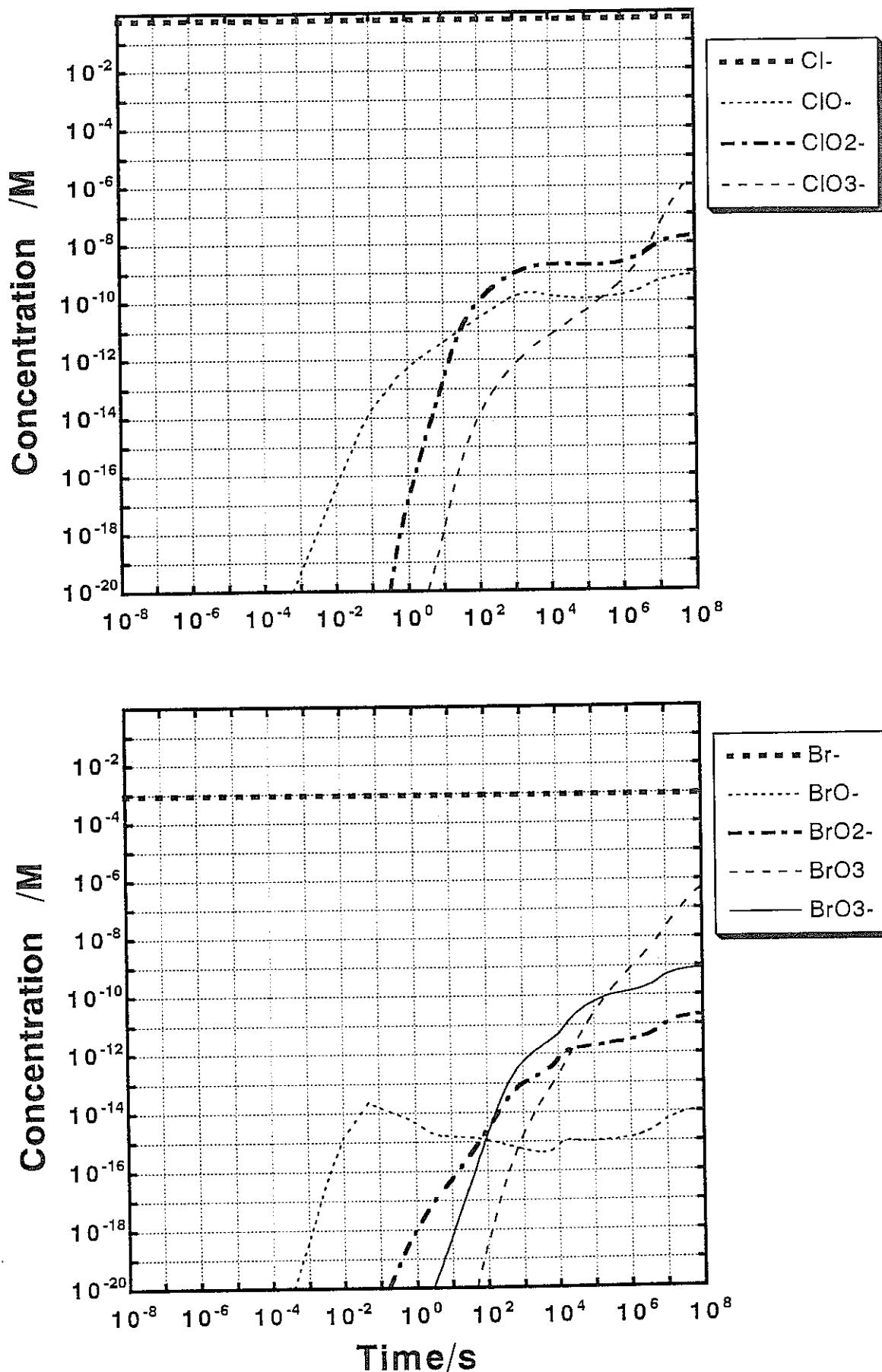


図 9-10 (b) 海水型低 pH 地下水の空気飽和下放射線照射時の反応挙動
(線量率 1 Gy/s, $[\text{O}_2] = 0.25 \text{ mM}$)

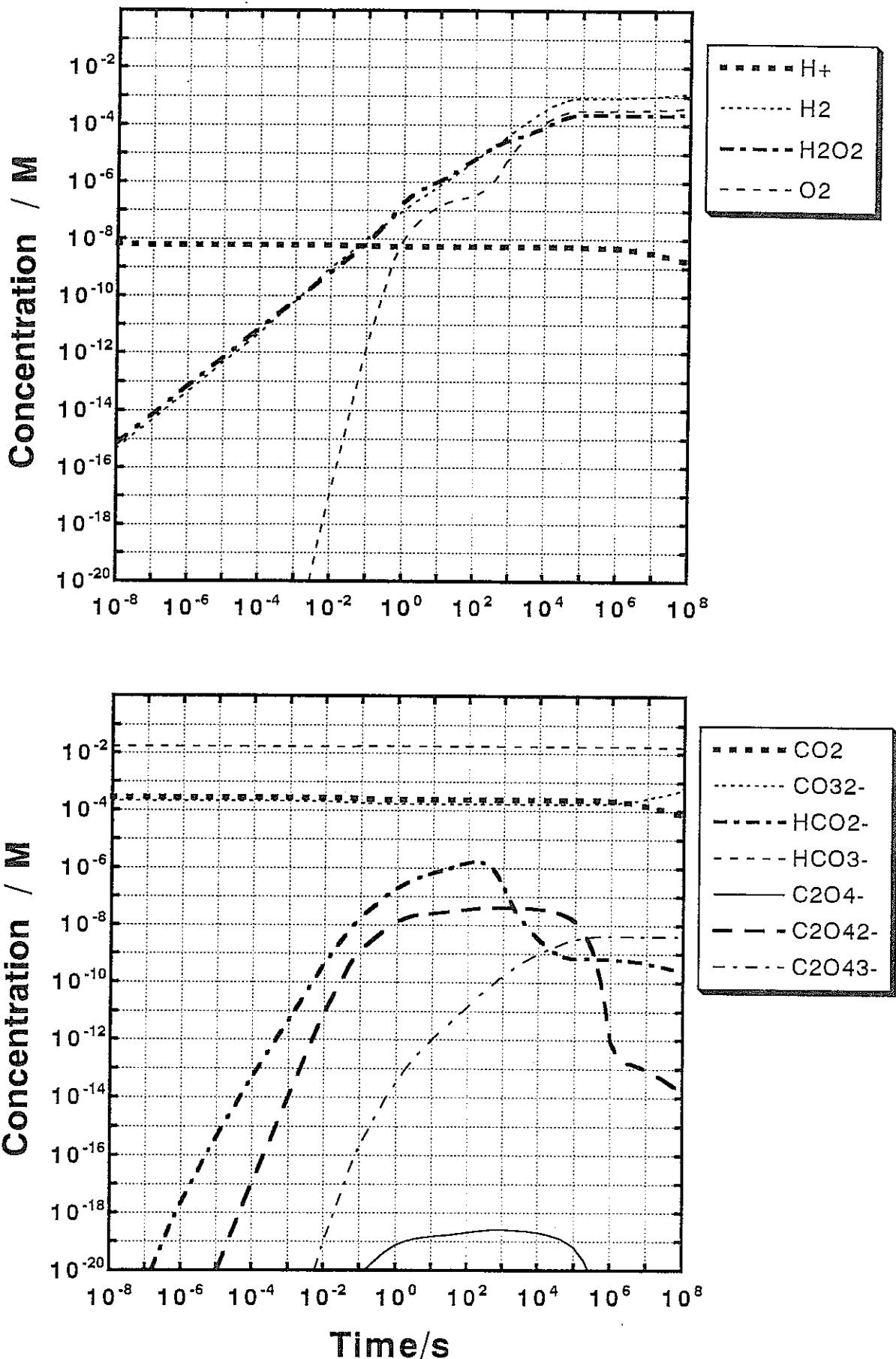


図 9-11 (a) 海水型高 pH 地下水の真空下放射線照射時の反応挙動
(線量率 1 Gy/s)

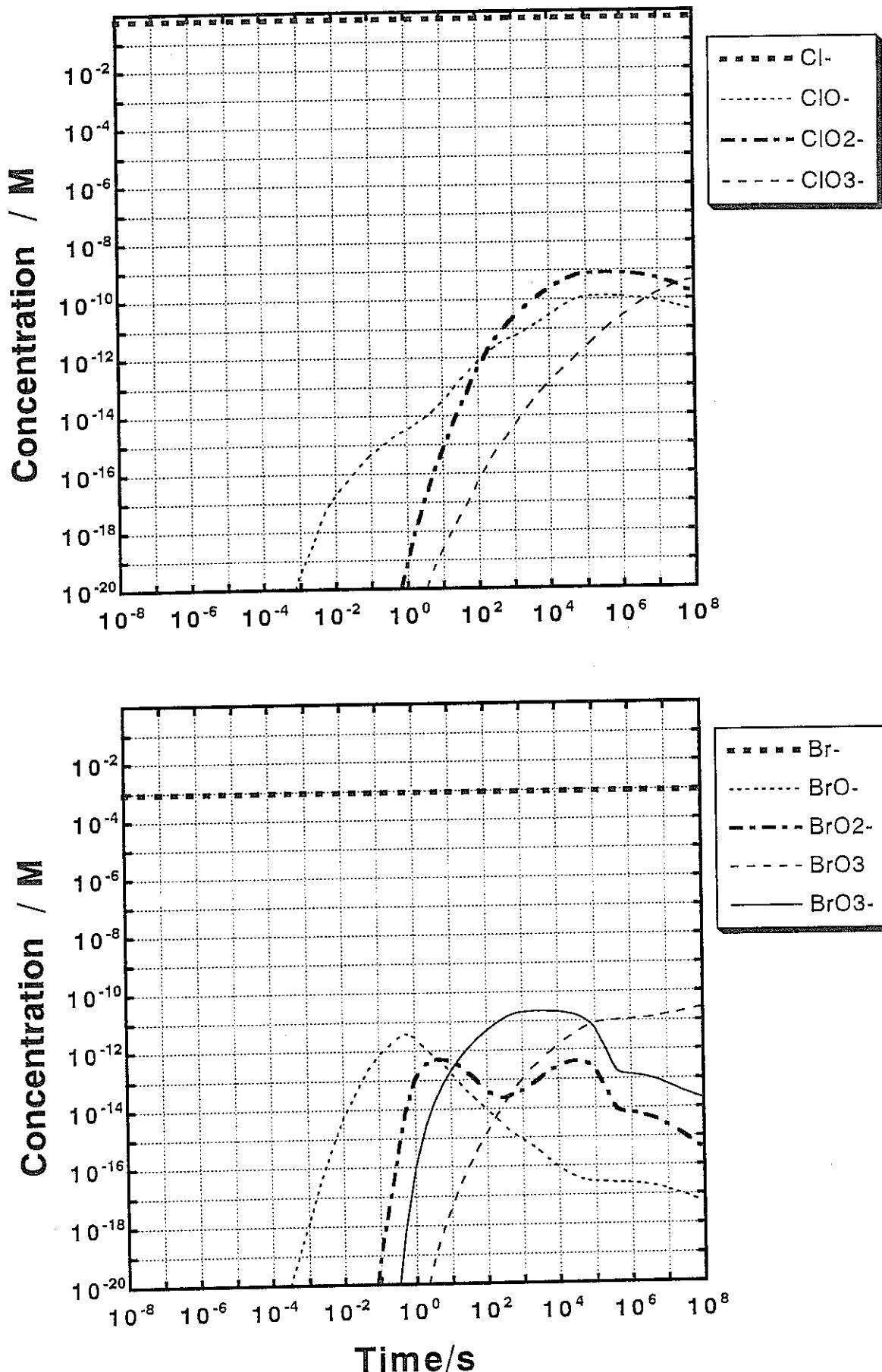


図 9-11 (b) 海水型高 pH 地下水の真空下放射線照射時の反応挙動
(線量率 1 Gy/s)

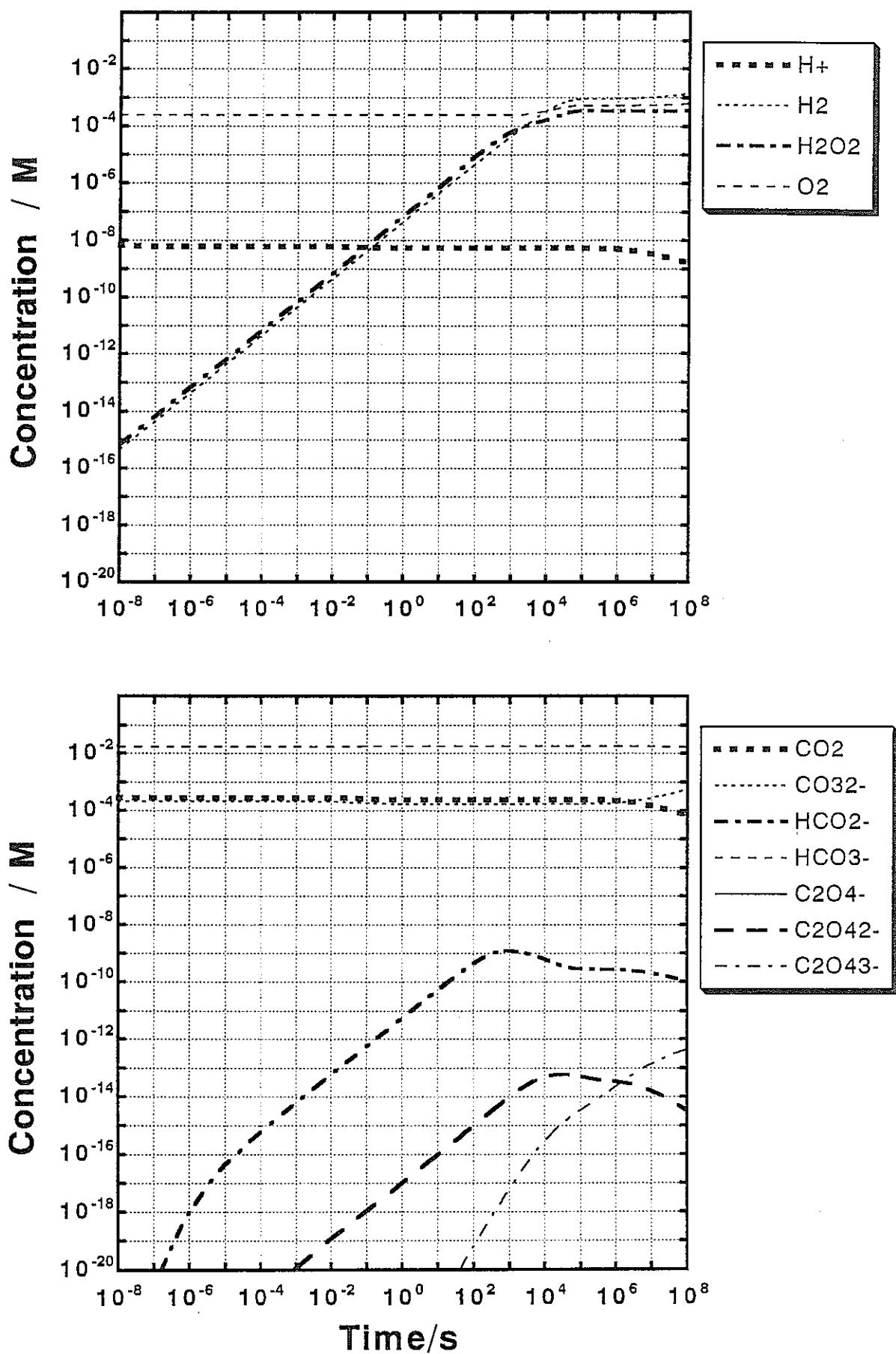


図 9-12 (a) 海水型高 pH 地下水の空気飽和下放射線照射時の反応挙動
(線量率 1 Gy/s, $[\text{O}_2] = 0.25 \text{ mM}$)

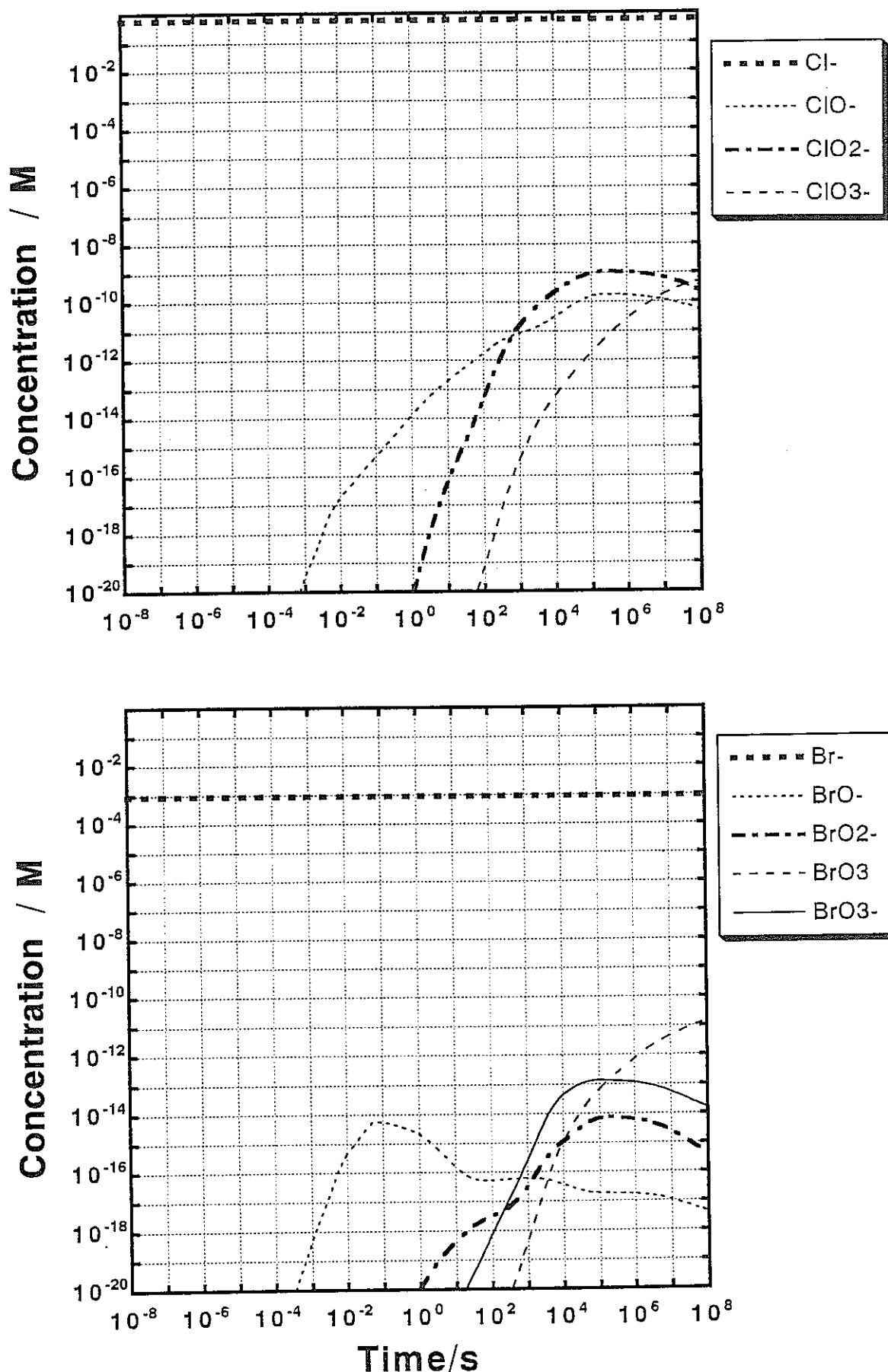


図 9-12 (b) 海水型高 pH 地下水の空気飽和下放射線照射時の反応挙動
(線量率 1 Gy/s, $[\text{O}_2] = 0.25 \text{ mM}$)

第10章 まとめと今後の課題

10.1 放射線影響シミュレーションの限界

これまでの章において、地下水の含まれる代表的な化学種の放射線照射時の誘起反応について、これまでの研究論文を調査し、起こると想定される反応とその反応速度定数を整理し、反応リストのデータベースを構築した。さらに、これを用いて典型的な場合のシミュレーション計算を行った。この作業の過程で以下の点が明らかになった。

論文で報告されている反応は、多くの場合、基本的な素過程を明らかにすることを目的として行われてきた。手法としては、時間分解能を持つパルスラジオリシスの手法が主なものであった。第一に、反応を調べる際に研究者により用いる溶質は選択されるため、採用されなかった溶質の反応性については情報がないのが普通であり、又、実験をしたとしても反応しない場合にはその旨を明示しない場合もありうる。従って、報告はあらゆる場合を検討しているとは到底言い難いことを十分考慮すべきである。第二に、パルスラジオリシスの手法は反応速度定数として $10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 以上の比較的高速の反応には有効であるが、それ以下の低い反応性の場合には評価が困難である場合が多く、この手法で反応性が認められない場合でも、もっと長い時間スケールで反応が進行して行く場合もありうる。この点からも、報告されていない反応を完全に無視することは危険である。

さらに、熱力学的に反応が起こることが期待されても、日、月、年といった時間スケールで進む反応については、通常の実験では追跡が困難な反応もあるはずで、このこのような反応を取り出していく可能性についても十分考慮しておく必要があろう。

以上、要すれば、これまでの報告が対象としている系の反応を必ずしも網羅しておらず、現在の知識は完全ではないこと、不完全であるとの認識を忘れないことが重要である。

10.2 放射線照射実験の必要性

上に述べた問題について、より真実に近い反応を把握するためにはやはり実験

的に確認する作業が必要である。比較的長い時間スケールでの反応生成物の収量評価を実験的に取得し、この結果を現在我々の持っている知識で再現できるかどうかをチェックすることである。もし、シミュレーションで実験結果を定性的にしかも定量的にある程度再現できれば、この反応セットは大筋で信頼できることを意味している。もし、再現が困難であれば、我々の知らない反応プロセスが存在していることを意味するわけで、妥当性評価のためには実験結果とシミュレーションの比較は不可欠となる。そのためには、十分考慮された実験が必要と考えられる。この作業の一つの例は、既に第8章で示されている。硝酸イオン、亜硝酸イオン、あるいはNO溶存水溶液の放射線反応について、古いものでは1950年代の報告があるが、この実験結果を我々の準備した反応セットで定性的にも、場合によっては定量的に非常によく再現できる（図8-3, 8-4, 8-5, 8-6）。従って、対象としている系を表現するための反応セットの信頼性は高いものと判断できる。これと同様の妥当性評価の作業が他の系についても必要である。特に、後で述べるように、炭酸系、塩素イオン系、臭素イオン系、については実験データ自身の報告が乏しく、今後、早急に実験を行う必要があると考える。

10.3 各系の放射線影響評価の問題点

これまでの各章で、我々の知識の不完全性について指摘してきた。ここではこれらを列挙したい。

炭酸系

- ・ シュウ酸の放射線分解で生ずる中間体の情報は断片的であり、それらの反応による生成物評価が不十分。
- ・ CO, ギ酸の反応についての整理が不十分。
- ・ アルデヒド、アルコール（メタノール、エチレングリコール）、アセトンの放射線分解の文献調査と整理。

塩素イオン系

- ・ 素過程のデータ相当量蓄積にもかかわらず、放射線照射時の生成物の収量変化の実験データが皆無で、実験が必要。
- ・ 酸化数の高い、オキシクロリン類の反応把握が不十分。特に照射により酸化が進行し最終生成物については不明確な点が多い。

臭素イオン系

- ・塩素イオン系とまったく同じことが指摘できる。
- ・素過程のデータ相当量蓄積にもかかわらず、放射線照射時の生成物の収量変化の実験データが皆無で、実験が必要。

窒素化合物系

- ・現在の整理は窒素酸化物に限定されている。酸化数が負の化合物をも含んだ、反応プロセス全体の理解。
- ・特に、アンモニア、ヒドロキシアミン、ヒドラジン等の文献調査と整理。
- ・窒素化合物で、酸化数が負から正の化合物への変換過程が把握できていない。

地下水系

- ・硅酸イオン (SiO_3^{2-}) の反応性の実験的評価。放射線反応に関わる、関わらないといった、異なる報告あり。
- ・今回の調査対象から漏れている、金属イオンの反応性の文献調査。
- ・有機物イオンと金属イオンの反応の文献調査。
- ・地下水を想定した、炭酸イオン、塩素イオン、臭素イオン、窒素酸化物混在系のモデル実験。
- ・ベントナイトー水系の放射線効果評価法の確立を目的とした基礎実験の考案。

10.4 今後の課題の提案

- ① 問題点で指摘した対象を中心としてさらなる文献調査。
 - ・炭酸系や窒素化合物の反応性の調査。
 - ・金属イオンの放射線誘起酸化還元。
 - ・有機ラジカルと金属イオンの反応調査。
- ② 炭酸、塩素イオン、臭素イオン、窒素系などの単独系の種々条件下での実験データ取得とシミュレーション実験。
- ③ 模擬地下水の照射実験とシミュレーション比較。
- ④ ベントナイトー水系照射影響評価法の確立のための予備実験。
- ⑤ 硅酸イオン (SiO_3^{2-}) の反応性の実験的評価。

②、③、④の課題実施にはガス発生分析、過酸化水素定量、pH測定、イオンクロマトグラフィーによるイオンの同定と定量を中心とした実験を行い、必要に応じて、パルスラジオリシスによる素過程の解明も考慮すべきである。

参考文献

第 1 章

- [1] 「高レベル放射性廃棄物 地層処分研究開発の技術報告書 - 平成 3 年度 -」
4-84 - 4-91
PNC TN 1410 92-081 動力炉・核燃料開発事業団 (1992)
- [2] G. L. McVay and L. R. Pederson
“Effect of Gamma Radiation on Glass Leaching”
J. Am. Ceramic Soc., 64, 154-158 (1981)
- [3] Takeshi Maekawa, Toshio Yokokawa, Sadashi Sawamura, Masatoshi Kitaichi and Meiseki Katayama
“Pulse Radiolysis Studies on the Oxide Glasses”
J. Non-Crystl. Solids, 95 & 96, 693-700 (1987)
- [4] Ned E. Bibler and David G. Howitt
“Radiation Effects in Silicate Glasses - A Review”
Mat. Res. Soc., Symp. Proc., 125, 263-284 (1988)
- [5] Hilbert Christensen and Erling Bjergbakke
“Radiolysis of Groundwater from HLW Stored in Copper Canisters”
STUDSVIK/NW-82-273, Studsvik Energiteknik AB, (1982)
- [6] Hilbert Christensen and Erling Bjergbakke
“Radiolysis of Groundwater from Spent Fuel”
STUDSVIK/NW-82-364, Studsvik Energiteknik AB, (1982)
- [7] Aaron Barkatt, Alisa Barkatt and William Sousanpour
“Gamma Radiolysis of Aqueous Media and Its Effects on the Leaching Processes of Nuclear Waste Disposal Materials”
Nucl. Technol., 60, 218-227 (1983)
- [8] I. Grenthe, I. Puigdomènech and J. Bruno
“The Possible Effects of Alpha and Beta Radiolysis on the Matrix Dissolution of Spent Nuclear Fuel”
TR 83-02, Royal Institute of Technology (1983)
- [9] T. Eriksen and A. Jacobsson
“Radiation Effects on the Chemical Environment in a Radioactive Waste Repository”
TR 83-27, Royal Institute of Technology & University of Luleå (1983)
- [10] K. L. Nash, S. Fried, A. M. Friedman, N. Susak, P. Rickert and J. C. Sullivan
“Radiation Effects in Solution and on the Solid/Liquid Interface”
Nucl. Technol., 60, 257-266 (1983)

第 2 章

- [1] I. G. Draganic and Z. D. Draganic
“The Radiation Chemistry of Water”
Academic Press, New York (1971).

- [2] R. L. Platzman
 "Energy Transfer from Secondary Electrons to Matter"
 Basic Mechanism in Radiobiology. II. Physical and Chemical Aspects, ed. J.
 L. Magee, M. D. Kamen and R. L. Platzman, p22. National Research Council,
 Publ. No. 305, Washington, 1953.
- [3] E. J. Hart and J. W. Boag
 "Absorption Spectrum of the Hydrated Electron in Water and in Aqueous Solutions"
J. Amer. Chem. Soc., 84, 4090-4095 (1962)
- [4] J. P. Keene
 "Absorption Spectra in Irradiated Water and Some Solutions - Absorption Spectra of Hydrated Electron'"
Nature, 197, 45-48 (1963)
- [5] Aron Kuppermann and Geneva Belford
 "Diffusion Kinetics in Radiation Chemistry. I Generalized Simulation and Criticism of Diffusion Model"
J. Chem. Phys., 36, 1412-1426 (1962)
- [6] Aron Kuppermann and Geneva Belford
 "Diffusion Kinetics in Radiation Chemistry. II One -Radical-One-Solute Model; Calculations"
J. Chem. Phys., 36, 1427-1441 (1962)
- [7] Aron Kuppermann
 "Diffusion Model of the Radiation Chemistry of Aqueous Solutions"
Radiation Research 1966, 212-234 (1967)
 North-Holland Publishing Company, Amsterdam.
- [8] Harold A. Schwarz
 "Applications of Spur Diffusion Model to the Radiation Chemistry of Aqueous Solutions"
J. Phys. Chem., 73, 1928-1937 (1969)
- [9] C. V. Buxton
 "Radiation Chemistry of the Liquid State:(1) Water and Homogeneous Aqueous Solutions"
Radiation Chemistry. Principle and Practice, edited by Farhataziz and M. A. J. Rodgers,
 pp.321-349 (1987) CVH Publishers, New York.
- [10] A. Migus, Y. Gauduel, J. L. Martin and A. Antonetti
 "Excess Electron in Liquid Water: First Evidence of a Prehydrated State with Femtosecond Lifetime"
Phys. Rev. Lett., 58, 1559-1562 (1987)
- [11] Frederick H. Long, Hong Lu and Kenneth B. Eisenthal
 "Femtosecond Studies of the Presolvated Electron: An Excited State of the Solvated Electron?"
Phys. Rev. Lett., 64, 1469-1472 (1990)
- [12] Augustine O. Allen
 "The Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solutions"
 D. Van Nostrand, New York, 1961
- [13] J. K. Thomas
 "Elementary Processes and Reactions in the Radilysis of Water"
 Advances in Radiation Chemistry, Vol. 1, p.103-198 (1969)
- [14] Ivan G. Draganic and Zonica D. Draganic
 "The Radiation Chemistry of Water"
 Academic Press, New York, 1971

- [15] A. Henglein ら著、相馬順吉他訳
「基礎放射線化学 - 演習と実験」
化学同人, 1972
- [16] A. J. Swallow
“Radiation Chemistry - an introduction”
A Halsted Press Book, John Wiley & Sons, New York, 1973
- [17] 近藤正春、篠崎善治
「放射線化学」
原子力講座 7, コロナ社 (1980)
- [18] Eds. Farhatiaziz and M. A. K. Rodgers
“Radiation Chemistry - Principles and Applications”
VCH Publishers, Inc., New York, 1987
- [19] J. W. Spinks and R. J. Woods
“An Introduction to Radiation Chemistry”, Third edition.
John-Wiley & Sons, Inc. 1990
- [20] 勝村庸介
「水および水溶液」第四版実験化学講座 11.
反応と速度, 4. 放射線化学 4.4 反応機構の解析 pp. 345-350 (丸善) (1993)
- [21] R. J. Woods and K. K. Pikaev
“Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing”
John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994
- [22] J. W. Boag
“The Events Following Primary Activations”
in *Radiation Research 1966*, (G. Silini ed.) p43
Northholland pub., Amsterdam, 1967
- [23] A. Appleby and H. A. Schwarz
“Radical and Molecular Yields in Water Irradiated by γ Rays and Heavy Ions”
J. Phys. Chem., 73, 1937-1942 (1969)
- [24] A. J. Elliot
“Rate Constants and G-values for the Simulation of the Radiolysis of Light Water over the Temperature Range 0-300°C”
AECL-11073, COG-94-167 (1994)

第 3 章

- [1] E. M. Chance, A. R. Curtis, I. P. Jones and C. R. Kirby
“FACSIMILE: a computer program for flow and chemistry simulation, and general initial value problems”
AERE-R 8775 (1977)

第 4 章

- [1] E. Bjergbakke, Z. D. Draganic, K. Sehested and I. G. Draganic
“Radiolysis Products in Water, Part I: Computer Simulation of Some Radiolytic Processes in the Laboratory”

Radiochimica Acta, 48, 65-71 (1989)

- [2] E. Bjergbakke, Z. D. Draganic, K. Sehested and I. G. Draganic
“Radiolysis Products in Water, Part II: Computer Simulation of Some Radiolytic Processes in the Nature”
Radiochimica Acta, 48, 73-77 (1989)
- [3] E. Bjergbakke, K. Sehested, O. L. Rasmussen and H. Cristensen
“Input Files for Computer Simulation of Water Radiolysis”
Risø-M-2430, 1984
- [4] Pei-Yun Jiang
“The Radiation Chemistry of Inorganic Acids and Nitrogen Compounds in Aqueous Solution”
博士論文（東京大学）、1992
- [5] ゲニ・リナ・スナリオ
「高温水の放射線分解生成物の収量評価と挙動に関する研究」
博士論文（東京大学）、1994
- [6] Geni R. Sunaryo, Yosuke Katsumura, Izuru Shirai, Daisuke Hiroishi and Kenkichi Ishigure
“Radiolysis of Water at Elevated Temperatures - I. Irradiation with Gamma-Rays and Fast Neutrons at Room Temperatures”
Radiat. Phys. Chem., 44, 273-280, (1994)
- [7] Geni R. Sunaryo, Yosuke Katsumura, Daisuke Hiroishi and Kenkichi Ishigure
“Radiolysis of Water at Elevated Temperatures - II. Irradiation with γ -Rays and Fast Neutrons up to 250°C”
Radiat. Phys. Chem., 45, 131-139, (1995)
- [8] Geni R. Sunaryo, Yosuke Katsumura, Daisuke Hiroishi and Kenkichi Ishigure
“Radiolysis of Water at Elevated Temperatures - III. Simulation of Radiolytic Products at 25 and 250°C under the Irradiation with γ -Rays and Fast Neutrons”
Radiat. Phys. Chem., (1995) in press
- [9] A. J. Elliot
“Rate Constants and G-values for the Simulation of the Radiolysis of Light Water over the Temperature Range 0-300°C”
AECL-11073, COG-94-167 (1994)
- [10] 「高レベル放射性廃棄物 地層処分研究開発の技術報告書 - 平成3年度 -」
4-84 - 4-91
PNC TN 1410 92-081 動力炉・核燃料開発事業団 (1992)
- [11] K. J. Hartig and N. Getoff
“Reactivity of Hydrogen Atoms with Liquid Water”
J. Photochem., 18, 29-38 (1982)
- [12] E. J. Hart, Sheffield Gordon and E. M. Fielder
“Reaction of the Hydrated Electron with Water”
J. Phys. Chem., 70, 150-156 (1966)
- [13] H. Shiraishi, Geni R. Sunaryo and Kenkichi Ishigure
“Temperature Dependence of Equilibrium and Rate Constants of Reactions Inducing Conversion between Hydrated Electron and Atomic Hydrogen”
J. Phys. Chem., 98, 5164- 5173 (1994)

第 5 章

CO

- [1] Y. Reaf and A. J. Swallow
“Action of γ -Rays on Aqueous Solutions of Carbon Monoxide”
Trans. Faraday Soc., 59, 1631-1640 (1963)
- [2] G. V. Buxton and W. K. Wilmarth
“Aqueous Chemistry of Inorganic Free Radicals. V. The Use of carbon Monoxide as a Scavenger for Hydroxyl Radicals Generated by the Photolysis of Hydrogen Peroxide”
J. Am. Chem. Soc., 67, 2835-2841 (1963)
- [3] T. Balkas, F. S. Dainton, J. K. Dishman and D. Smithies
“Radiation Chemistry of Aqueous Solutions Containing Carbon Monoxide and Oxygen between pH 0.4 and 12”
Trans. Faraday Soc., 62, 81-87 (1966)
- [4] Y. Reaf and A. J. Swallow
“Reaction of the Hydrated Electron with Carbon Monoxide as Studied by Pulse Radiolysis”
J. Phys. Chem., 70, 4072-4073 (1966)
- [5] F. P. Laming, G. Buxton and W. K. Wilmarth
“Aqueous Chemistry of Inorganic Free Radicals”
J. Phys. Chem., 73, 867-873 (1969)
- [6] A. Fojtik, G. Czapski and A. Henglein
“Pulse Radiolytic Investigation of the Carboxyl Radical in Aqueous Solution”
J. Phys. Chem., 74, 3204-3208 (1970)
- [7] Renée Derai, Hynd Remita and Marie-Odile Delcourt
“Pulse Radiolysis of $(\text{Rh}^{\text{I}}(\text{CO})_2\text{Cl})_2$ and $(\text{Rh}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{COO})_2)_2$ Solutions under CO or N₂ Atmosphere”
Radiat. Phys. Chem., 38, 483-486 (1991)

Formic Acid (HCOOH, HCOO-)

- [8] E. J. Hart
“Mechanism of the γ -Ray Induced Oxidation of Formic Acid in Aqueous Solution”
J. Am. Chem. Soc., 73, 68-73 (1951)
- [9] E. J. Hart
“The Radical Pair Yield of Ionization in Aqueous Solutions of Formic Acid”
J. Phys. Chem., 56, 594-599 (1952)
- [10] E. J. Hart
“Molecular Product and Free Radical Yields of Ionizing Radiations in Aqueous Solutions”
Radiat. Res., 1, 53-61 (1954)
- [11] E. J. Hart
“Gamma-Ray Induced Oxidation of Aqueous Formic Acid-Oxygen Solutions. Effect of Oxygen and Formic Acid Concentrations”
J. Am. Chem. Soc., 76, 4312-4315 (1954)
- [12] E. J. Hart
“ γ -Ray Induced Oxidation of Formic Acid-Oxygen Solutions. Effect of pH”
J. Am. Chem. Soc., 76, 4198-4201 (1954)
- [13] W. M. Garrison, W. Bennett and S. Cole

"Synthesis of Products of Higher Molecular Weight in the Radiolysis of Aqueous Solutions of Formic Acid"
Radiat. Res., 9, 647-659 (1958)

- [14] D. Smithies and E. J. Hart
"Radiation Chemistry of Aqueous Formic Acid Solutions. Effect of Concentration"
J. Am. Chem. Soc., 82, 4775-4779 (1960)
- [15] G. E. Adams and E. J. Hart
"Radiolysis and Photolysis of Aqueous Formic Acid. Carbon Monoxide Formation"
J. Am. Chem. Soc., 84, 3994-3999 (1962)

- [16] Harold A. Schwarz
"Reaction of the Hydrated Electron with Water"
J. Phys. Chem., 96, 8937-8941 (1992)

CO_2 , Carbonates (HCO_3^- , CO_3^{2-})

- [17] N. Getoff
"Synthesis organischer Stoffe aus Kohlensäure in wässriger Lösung unter Einwirkung von Co^{60} γ -Strahlung"
Int. J. Appl. Radiat. Isotopes, 13, 205-213 (1962)
- [18] J. L. Weeks and J. Rabani
"The Pulse Radiolysis of Degerated Aqueous Carbonate Solutions. I Transient Optical Spectrum and Mechanism. II pK for OH Radicals"
J. Phys. Chem., 70, 2100-2106 (1966)
- [19] T. E. Eriksen and J. Lind and G. Merényi
"On the Acid-Base Equilibrium of the Carbonate Radical"
Radiat. Phys. Chem., 26, 197-199 (1985)
- [20] G. V. Buxton and A. J. Elliot
"Rate Constant for Reaction of Hydroxyl Radicals with Bicarbonate Ions"
Radiat. Phys. Chem., 27, 241-243 (1986)
- [21] J. Holcman, E. Bjergbakke and K. Sehested
"The Importance of Radical-Radical Reactions in Pulse Radiolysis of Aqueous Carbonate/Bicarbonate"
Proceedings of Tihany Symposium on Radiation Chemistry, 149-153 (1986)
- [22] Z. D. Draganic, M. G. Albaran-Sanchez, A. Negron-Mendoza, K. Sehested, R. Navarro-Gonzalez and M. G. Albaran-Sanchez
"Radiolysis of Aqueous Solutions of Ammonium Bicarbonate over a Large Dose Range"
Rosø-M-2621 (1986)
- [23] Z. D. Draganic, A. Negron-Mendoza, R. Navarro-Gonzalez and S. I. Vujosevic
"The Presence of Polymeric Material in Radiolysed Aqueous Solutions of Ammonium Bicarbonate"
Radiat. Phys. Chem., 30, 229-231 (1987)
- [24] P. S. Surdhar, S. P. Mezyk and D. A. Armstrong
"Reduction Potential of the CO_2^- Radical Anion in Aqueous Solutions"
J. Phys. Chem., 93, 3360-3363 (1989)
- [25] Robert E. Huie and Carol L. Clifton
"Temperature Dependence of the Rate Constants for Reactions of the Sulfate Radical, SO_4^\cdot , with Anions"

J. Phys. Chem., 94, 8561-8567 (1990)

- [26] Z. D. Draganic, A. Negron-Mendoza, K. Sehested, S. I. Vujosevic, M. G. Albaran-Sanchez and M. G. Albaran-Sanchez
“Radiolysis of Aqueous Solutions of Ammonium Bicarbonate over a Large Range”
Radiat. Phys. Chem., 38, 317-321 (1991)

Oxalate ($\text{HO}_2\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$, $\text{CO}_2^--\text{CO}_2\text{H}$, $\text{CO}_2^--\text{CO}_2^-$)

- [27] N. Getoff, F. Schworer, V. M. Markovic, K. Sehested and S. O. Nielsen
“Pulse Radiolysis of Oxalic Acid and Oxalates”
J. Phys. Chem., 75, 749-755 (1971)
- [28] I. G. Draganic and O. Gal
“Radiation Chemistry of Oxalic Acid and Oxalates”
Radiat. Res. Rev., 3, 167-207 (1971)
- [29] V. Markovic, K. sehested and E. Bjergbakke
“Radiolysis of O_2 -Free Aqueous Oxalic Acid Solution at pH 1 to 3”
Int. J. Radiat. Phys. Chem., 5, 15-22 (1973)
- [30] Lj. Jisimovic and I. Draganic
“The Radiolysis of Acetic Acid in Aqueous Solution and Acetic Acid-Water Mixture”
Int. J. Radiat. Phys. Chem., 5, 505-512 (1973)
- [31] Q. G. Mulazzani, M. D'Angelantonio, M. Venturi, M. Z. Hoffman and M. A. J. Rodgers
“Interaction of Formate and Oxalate Ions with Radiation-Generated Radicals in Aqueous solution. Methyviologen as a Mechanistic probe”
J. Phys. Chem., 90, 5347-5352 (1986)
- [32] D. R. Prasad, M. Z. Hoffman, Q. G. Mulazzani and M. A. J. Rodgers
“Pulse-Laser Flash and Continuos Photolysis of Aqueous Solutions of Methyl Viologen, Oxalate and Their Ion-Pair Complex”
J. Am. Chem. Soc., 108, 5135-5142 (1986)
- [33] E. Bjergbakke, K. Sehested, O Lang Rasmussen and H. Cristensen
“Input Files for Computer Simulation of Water Radiolysis”
Risø-M-2430, 1984

第 6 章

Chlorine and Oxychlorine Compounds

- [1] B. Milling, G. Stein and J. Weiss
“Action of X-Rays on Aqueous Solutions of Perchloric Acids”
Nature, 170, 710 (1952)
- [2] C. V. Goodeve and F. D. Richardson
“The Absorption Spectrum of Chlorine Trioxide and Chlorine Hexoxide”
Trans. Faraday Soc., 33, 453-457 (1957)
- [3] L. J. Csanyi and M. Szabo
“On the Induced Reduction of Chlorate Ions”
Talanta, 1, 259-366 (1958)

- [4] M. Anbar, D. Meyerstein and P. Neta
 "On the Radiolysis of Alkali Halides in Aqueous Solutions Saturated with Nitrous Oxide"
J. Phys. Chem., 68, 2967-2970 (1964)
- [5] M. Anbar and J. K. Thomas
 "Pulse Radiolysis Studies of Aqueous Sodium Chloride Solutions"
J. Phys. Chem., 68, 3829-3835 (1964)
- [6] L. A. Prince and E. R. Johnson
 "The Radiation-Induced Decomposition of the Alkali and Alkaline Earth Perchlorates. I Product Yields and Stoichiometry"
J. Phys. Chem., 69, 359-384 (1965)
- [7] M. Anbar and E. J. Hart
 "The Reactivity of Metal Ions and Some Oxy Anions toward Hydrated Electrons"
J. Phys. Chem., 69, 973-977 (1965)
- [8] J. C. Morris
 "The Acid Ionizing Constant of HOCl from 5 to 35°C"
J. Phys. Chem., 70, 3798-3805 (1966)
- [9] R. G. Kieffer and G. Gordon
 "Disproportionation of Chloric Acids. I Stoichiometry"
Inorg. Chem., 7, 235-239 (1968)
- [10] R. G. Kieffer and G. Gordon
 "Disproportionation of Chloric Acids. II Kinetics"
Inorg. Chem., 7, 239-244 (1968)
- [11] G. Hughes and H. A. Makada
 "On the Oxidation Radical in the Radiolysis of Aqueous Hydrochloric Acids"
Int. J. Radiat. Phys. Chem., 1, 325-334 (1969)
- [12] F. Barat, L. Gilles and B. Lesigne
 "Flash Photolysis of Chlorinate Ions in Aqueous Solution"
J. Phys. Chem., 75, 2177-2181 (1971)
- [13] G. V. Buxton and M. S. Subhani
 "Radiation Chemistry and Photochemistry of Oxychlorine Ions. Part 1.- Radiolysis of Aqueous Solutions of Hypochlorite and Chlorite Ions"
J. Chem. Soc., Faraday Trans.1, 68, 947-957 (1972)
- [13] G. V. Buxton and M. S. Subhani
 "Radiation Chemistry and Photochemistry of Oxychlorine Ions. Part 2.- Photodecomposition of Aqueous Solutions of Hypochlorite Ions"
J. Chem. Soc., Faraday Trans.1, 68, 958-969 (1972)
- [14] G. V. Buxton and M. S. Subhani
 "Radiation Chemistry and Photochemistry of Oxychlorine Ions. Part 3.- Photodecomposition of Aqueous Solutions of Chlorite Ions"
J. Chem. Soc., Faraday Trans.1, 68, 970-977 (1972)
- [15] G. G. Jayson, B. J. Parsons and A. J. Swallow
 "Some Simple, Highly Reactive, Inorganic Chlorine Derivatives in Aqueous Solutions"
J. Chem. Soc., Faraday Trans.1, 69, 1597-1607 (1973)
- [16] J. W. Hunt
 "Fast Oxidative Reactions Following Irradiation in Aqueous Solution of Cl⁻, Br⁻, SCN⁻"

- pp. 109-122 in *Fast Processes in Radiation Chemistry and Biology*, ed. G. E. Adams, E. M. Fielden and B. D. Michael, John-Wiley & Sons (1975)
- [17] T. P. Zhestkova and A. K. Pikaev
“Pulse Radiolysis of Concentrated Aqueous Solution of Lithium Chloride”
High Energy Chem., 9, 138-142 (1975)
 - [18] R. J. Woods, B. Lesigne, L. Gilles, C. Ferradini and J. Pucheault
“Pulse Radiolysis of Aqueous Lithium Chloride Solutions”
J. Phys. Chem., 79, 138-142 (1975)
 - [19] A. A. Zansokhova, S. A. Kabakchi and A. K. Pikaev
“Mechanism of Cl_2^- Formation in the Pulse Radiolysis of Neutral Aqueous Solution of Alkali Metal Chloride”
High Energy Chem., 11, 50-54 (1977)
 - [20] E. N. Borisova, L. T. Bugaenko and V. M. Byakov
“Characteristics of Molecular Hydrogen Formation in the Radiolysis of Concentrated Aqueous Solutions of Chloride Ions”
High Energy Chem., 16, 185-189 (1978)
 - [21] K. Hasegawa and P. Neta
“Rate Constants and Mechanism of Cl_2^- Radicals”
J. Phys. Chem., 82, 854-857 (1978)
 - [22] J. Pucheault, C. Ferradini, R. Julien, A. Dysine, L. Gilles and M. Moreau
“Radiolysis of Concentrated Solutions. 1. Pulse Radiolysis and γ -Radiolysis Studies of Direct and Indirect Effects in LiCl Solutions”
J. Phys. Chem., 83, 330-336 (1979)
 - [22] S. Navaratnam, B. J. Parsons and A. J. Swallow
“Some Reactions of the Dichloride Anion Radicals”
Radiat. Phys. Chem., 15, 159-161 (1980)
 - [23] D. Wu, D. Wong and B. Di Bartolo
“Evolution of Cl_2^- in Aqueous Solutions”
J. Photochem., 14, 303-310 (1980)
 - [24] E. Bjergbakke, S. Navaratnam, B. J. Parsons and A. J. Swallow
“Reaction between HO_2^\bullet and Chloride in Aqueous Solution”
J. Am. Chem. Soc., 103, 5926-5928 (1981)
 - [25] T. E. Eriksen, J. Lind and G. Merenyi
“Generation of Chlorine Oxide from ClO_2^- by Pulse Radiolysis”
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 77, 2115-2123 (1981)
 - [26] T. E. Eriksen, J. Lind and G. Merenyi
“Oxidation of Luminol by Chlorine Dioxide. Formation of 5-Aminophthalazine-1, 4-dione”
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 77, 2125-2135 (1981)
 - [27] E. N. Borisova, L. T. Bugaenko and T. F. Troshchilova
“Effect of the Cation on the Yield of Molecular Hydrogen in the Radiolysis of Concentrated Chloride Solutions”
High Energy Chem., 16, 90-93 (1982)
 - [28] A. Y. Gogolev, I. E. Makarov and A. K. Pikaev

"Pulse Radiolysis of Concentrated Hydrochloric Acid"
High Energy Chem., 18, 390-395 (1984)

- [29] T. E. Eriksen, J. Lind and G. Merenyi
"On the Acid-Base Equilibrium of the Carbonate Radical"
Radiat. Phys. Chem., 26, 197-199 (1985)
- [30] U. K. Kläning, K. Sehested and J. Holcman
"Standard Gibbs Energy of Formation of the Hydroxyl Radical in Aqueous Solution. Rate Constants for the Reaction $\text{ClO}_2^- + \text{O}_3 \leftrightarrow \text{O}_3^- + \text{ClO}_2$ "
J. Phys. Chem., 89, 760-763 (1985)
- [31] Z. Alfassi, R. E. Huie and P. Neta
"Substitut Effects on Rates of One-Electron Oxidation of Phenols by the Radicals ClO_2 , NO_2 and SO_3^- "
J. Phys. Chem., 90, 4156-4158 (1986)
- [32] R. E. Huie and P. Neta
"Kinetics of One-Electron Transfer Reactions Involving ClO_2 and NO_2^- "
J. Phys. Chem., 90, 1193-1198 (1986)
- [33] I. Wagner, J. Karthauser and H. Strehlow
"On the Decay of the Dichloride Anion Cl_2^- in Aqueous Solution"
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 90, 861-867 (1986)
- [34] Christoph Lierse, James C. Sullivan and Klaus Schmidt
"Rates of Oxidation of Selected Actinides by Cl_2^- "
Inorg. Chem., 26, 1408-1410 (1987)
- [35] Z. B. Alfassi
"Selective Oxidation of Tyrosine-Oxidation by NO_2 and ClO_2 at Basic pH"
Radiat. Phys. Chem., 29, 405-406 (1987)
- [36] X. Shen, J. Lind and G. Merenyi
"One-Electron Oxidation of Indoles and Acid-Base Properties of the Indolyl Radicals"
J. Phys. Chem., 91, 4403-4406 (1987)
- [37] A. G. Grigor'ev, I. E. Makarov and A. K. Pikaev
"Formation of Cl_2^- in the Bulk Solution during the Radiolysis of Concentrated Aqueous Solutions of Chloride"
High Energy Chem., 21, 999-1002 (1987)
- [38] Z. B. Alfassi, R. E. Huie, S. Mossery and P. Neta
"Kinetics of One-Electron Oxidation by the ClO Radical"
Radiat. Phys. Chem., 32, 85-88 (1988)
- [39] A. G. Grigor'ev, I. E. Makarov and A. K. Pikaev
"Yield of the Direct Effect of Ionization Radiation on Cl^- Ions in Aqueous Solution of Chloride"
High Energy Chem., 25, 172-176 (1991)
- [40] Robert C. Dunn and John D. Simon
"Excited-State Photoreactions of Chlorine Dioxide in Water"
J. Am. Chem. Soc., 114, 4856-4860 (1992)

Radiation Induced Redox Reaction of Actinide Ions in Saline Solution

- [41] S. Magirius, W. T. Carnall and K. I. Kim
 "Radiolytic Oxidation of Am(III) to Am(V) in NaCl Solution"
Radiochimica Acta, 38, 29-32 (1985)
- [42] J. I. Kim, Dh. Kierse, K. Buppelmann and S. Magirius
 "Radiolytically Induced Oxidation Reactions of Actinide Ion in Concentrated Salt Solutions"
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 86, 603-612 (1986)
- [43] K. Buppelmann, S. Magirius, Dh. Lierse and J. I. Kim
 "Radiolytic Oxidation of Americium (III) to Americium (V) and Plutonium (IV) to Plutonium (VI) in Saline Solution"
J. Less-Common Metals, 122, 329-336 (1986)
- [44] Christoph Lierse, James C. Sullivan and Klaus Schmidt
 "Rates of Oxidation of Selected Actinides by Cl₂⁻"
Inorg. Chem., 26, 1408-1410 (1987)
- [45] K. Buppelmann, J. I. Kim and Dh. Lierse
 "The Redox-Behavior of Plutonium in Saline Solution under Radiolysis Effects"
Radiochimica Acta, 44/45, 65-70 (1988)
- ClO₃
- [46] Masafumi Domae, Yosuke Katsumura, Pei-Yun Jiang, Ryuji Nagaishi, Chisato Hasegawa, Kenkichi Ishigure and Yoichi Yoshida
 "Observation of ClO₃ Radical in Aqueous Chlorate Solution by Pulse Radiolysis"
J. Phys. Chem., 98, 190-192 (1994)
- ClO₄
- [47] 堂前雅史、勝村庸介、千歳範壽、太田隆、広石大介、永石隆二、石榑顯吉、古澤孝弘、吉田陽一
 「濃厚過塩素酸水溶液の放射線分解」
 3003 第37 放射線化学討論会予稿集、札幌、1994

第7章

Bromine and Oxybromine Compounds

- [1] N. K. Bridge and M. S. Matheson
 "The Flash Photolysis of Hakate and Other Ions in Solution"
J. Phys. Chem., 64, 1280-1285 (1960)
- [2] A. Treinin and Yaacobi
 "The Electron Spectra of the Halate in Solution"
J. Phys. Chem., 68, 2487-2492 (1964)
- [3] A. Rafi and H. C. Sutton
 "Radiolysis of Aerated Solution of Potassium Bromide"
Trans. Faraday Soc., 61, 877-890 (1965)
- [4] M. S. Matheson, W. A. Mulac, J. L. Weeks and J. Rabani
 "The Pulse Radiolysis of Degaerated Aqueous Bromine Solutions"
J. Phys. Chem., 70, 2092-2099 (1966)
- [5] G. V. Buxton and F. S. Dainton
 "Radical and Molecular Yields in the γ -Radiolysis of Water V. The Sodium Hypobromite System"
Proc. Roy. Soc. A, 298, 441-447 (1968)

- [6] B. V. Buxton and F. S. Dainton
 "The Radiolysis of Aqueous Solution of Oxybromine Compounds; the Spectra and Reaction of BrO and BrO₂"
Proc. Roy. Soc. A, 304, 427-439 (1968)
- [7] R. Devonshire and J. J. Weiss
 "Nature of the Transient Species in the Photochemistry of Negative Ions in Aqueous Solution"
J. Phys. Chem., 72, 3815-3820 (1968)
- [8] O. Amichai and A. Treinin
 "Chemical Reactivity of the O(³P) Atoms in Aqueous Solution"
Chem. Phys. Lett., 3, 611-613 (1969)
- [9] O. Amichai and A. Treinin
 "On the Oxybromine Radicals"
J. Phys. Chem., 74, 3670-3674 (1970)
- [10] Dov Zsahavi and Joseph Rabani
 "Pulse Radiolytic Investigation of O_{aq}⁻ Radical Ion"
J. Phys. Chem., 75, 1738-1744 (1971)
- [11] D. Zehavi and J. Rabani
 "The Oxidation of Aqueous Bromine Ions by Hydroxyl Radicals. A Pulse Radiolytic Investigation"
J. Phys. Chem., 76, 312-319 (1972)
- [12] D. Behar
 "Pulse Radiolysis Studies on Br⁻ in Aqueous Solution: the Mechanism of Br₂⁻ Formation"
J. Phys. Chem., 76, 1815-1818 (1972)
- [13] H. C. Sutton and M. T. Downes
 "Reactions of the HO₂ Radical in Aqueous Solution with Bromine and Related Compounds"
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 68, 1498-1507 (1972)
- [14] K. J. Olsen, K. Sehested and E. A. Appleman
 "Pulse Radiolysis of Aqueous KBrO₄ Solution"
Chem. Phys. Lett., 19, 213-214 (1973)
- [15] U. K. Kläning, K. J. Olsen and E. H. Appleman
 "Photolysis of Perbromate in Aqueous Solution"
J. Chem. Soc., Faraday Trans 1, 70, 473- 484 (1974)
- [16] R. J. Field, N. V. Raghava and J. G. Brummer
 "A Pulse Radiolysis Investigation of the Reactions of BrO₂[•] with Fe(CN)₆⁴⁻, Mn (II), Phenoxide Ions and Phenol"
J. Phys. Chem., 86, 2443-2449 (1982)
- [17] U. K. Kläning, K. Sehested and T. Wolff
 "Ozone Formation in Laser Flash Photolysis of Oxoacids and Oxoanions of Chlorine and Bromine"
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 80, 2969-2979 (1984)
- [18] U. K. Kläning and T. Wolff
 "Laser Flash Photolysis of HClO, ClO⁻, HBrO, and BrO⁻ in Aqueous Solution. Reaction of Cl⁻ and Br⁻ Atoms"
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 89, 243-245 (1985)
- [19] Harold A. Scharz and Benon H. J. Bielski

- "Reactions of HO₂ and O₂⁻ with Iodine and Bromine and the I₂⁻ and I Atom Reduction Potentials"
J. Phys. Chem., 90, 1445-1448 (1986)
- [20] I. Wagner and H. Strehlow
 "On the Flash Photolysis of Bromide Ions in Aqueous Solutions"
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 91, 1317-1321 (1987)
- [21] Mila D'Angelantonio, Margherita Venturi and Quito G. Mullazzani
 "A Re-Examination of the Decay Kinetics of Pulse Radiolytically Generated Br₂⁻ Radicals in Aqueous Solution"
Radiat. Phys. Chem., 32, 318-324 (1988)
- [22] Johan Lind, Xinhua Shen, Trygve E. Eriksen, Gábor Merényi and Lennart Eberson
 "One-Electron Reduction of N-Bromosuccinimide. Rapid Expulsion of a Bromine Atom"
J. Am. Chem. Soc., 113, 4629-4633 (1991)
- [23] J. C. Sciano, Mónica Barra, G. Calabrese and R. Sinta
 "Photochemistry of 1,2-Dichromoethane in Solution. A Model for the Generation of Hydrogen Bromide"
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1418-1419 (1992)
- [24] Gábor Merényi and Johan Lind
 "Reaction Mechanism of Hydrogen Abstraction by the Bromine Atom in Water"
J. Am. Chem. Soc., 116, 7872-7876 (1994)

第 8 章

- [1] Aaron Barkatt, Alisa Barkatt and William Sousanpour
 "Gamma Radiolysis of Aqueous Media and Its Effects on the Leaching Processes of Nuclear Waste Disposal Materials"
Nucl. Technol., 60, 218-227 (1983)
- [2] Chien C. Lin
 "Chemical Behavior and Steam Transport of Nitrogen-13 in BWR Primary System"
J. Radioanal. Nucl. Chem., 130, 129-139 (1989)
- [3] A. R. Jones
 "Radiation-Induced Reactions in the N₂-O₂-H₂O System"
Rad. Res., 10, 655-663 (1959)
- [4] J. K. Linacre and W. R. Marsh
 "The Radiation Chemistry of Heterogeneous and Homogeneous Nitrogen and Water System"
AERE-R 10027 (1981)
- [5] G. R. Dey, K. Kishore, V. Ramshesh, S. B. Srivastava and P. N. Moothy
 "Radiolysis of N₂-Water System; Relevance to Pressurized Water Reactors"
 Proceedings of 1991 JAIF International Conference on Water Chemistry in Nuclear Plant Fukui, Japan, 690-694 (1991)
- [6] H. Karasawa, E. Ibe, S. Uchida, Y. Etoh and T. Yasuda
 "Radiation Induced Decomposition of Nitrogen"
Radiat. Phys. Chem., 37, 193-197 (1991)
- [7] N. Ichikawa, J. Takagi and T. Yotsuyanagi
 "Nitrogen Compounds Behavior under Irradiation Environment"
 Proceedings of 1991 JAIF International Conference on Water Chemistry in Nuclear Plant

Fukui, Japan, 263-268 (1991)

- [8] Pei-Yun Jiang, PhD Thesis,
"The Radiation Chemistry of Inorganic Acids and Nitrogen Compounds in Aqueous Solutions"
The University of Tokyo (1992)
- [9] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman and A.B. Ross
"Critical Review of Rate Constants for reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and
Hydroxyl Radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$) in Aqueous solution"
J. Phys. Chem. Ref. Data, 17, 513-886 (1988)
- [10] W. A. Seddon and M. J. Young
"Pulse Radiolysis of Nitric Oxide in Aqueous Solution"
Can. J. Chem., 48, 393-394 (1969)
- [11] R. J. Knight and H. C. Sutton
"Radiolysis of Aqueous Solution of Nitric Oxide"
Trans. Faraday Soc., 63, 2628-2639 (1967)
- [12] Von M. Grätzel, A. Henglein, J. Lilie und G. Beck
"Pulsradiolytische Untersuchung einiger Elementarprozesse der Oxydation und Reduktion des
Nitritions"
Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 73, 646-653 (1969)
- [13] I. Wagner, H. Strehlow and G. Busse
"Flash Photolysis of Nitrate Ions in Aqueous Solution"
Z. Phys. Chem., 123, 1-33 (1980)
- [14] Von M. Grätzel, A. Henglein und S. Taniguchi
"Pulsradiolytische Beobachtungen über die Reduktion des NO_3^- - Ion und über
Bildung und Zerfall der persalpetrigen Säure in wäßriger Lösung"
Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 74, 292-298 (1970)
- [15] Von M. Grätzel, S. Taniguchi und A. Henglein
"Pulsradiolytische Untersuchung der NO-Oxydation und des Gleichgewichts $\text{N}_2\text{O}_3 \rightarrow$
 $\text{NO} + \text{NO}_2$ in wäßriger Lösung"
Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 74, 488-492 (1970)
- [16] Von M. Grätzel, S. Taniguchi und A. Henglein
"Pulsradiolytische Untersuchung kurzebiger Zwischenprodukte der NO-Reduktion in wäßriger
Lösung"
Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 74, 1003-1010 (1970)
- [17] T. Trenin and A. Hayon
"Absorption Spectra and Reaction Kinetics of NO_2 , N_2O_3 , and N_2O_4 in Aqueous Solution"
J. Am. Chem. Soc., 92, 5821-5828 (1970)
- [18] W. A. Seddon, J. W. Fletcher and F. C. Sopchyn
"Pulse Radiolysis of Nitric Oxide in Aqueous Solution"
Can. J. Chem., 51, 1123-1130 (1973)
- [19] G. Lammel, D. Perner and P. Warneck
"Decomposition of Pernitric Acid in Aqueous Solution"
J. Phys. Chem., 94, 6141-6144 (1990)
- [20] P. K. Bhattacharyya and R. Veeraraghavan
"Reaction between Nitrous Acid and Hydrogen Peroxides in Perchloric Acid Medium"

Int. J. Chem. Kinet., 9, 629-640 (1977)

- [21] J. -Y. Park and Y. -N. Lee
"Solubility and Decomposition Kinetics of Nitrous Acids in Aqueous Solution"
J. Phys. Chem., 92, 6294-6302 (1988)
- [22] S. N. Mendiara, E. Ghibaudo, L. J. Perissinotti and A. J. Colussi
"Free Radicals and Diradicals in the Reaction between Notrous Acid and Bisulfite in Acid Aqueous Media"
J. Phys. Chem., 96, 8089-8091 (1992)
- [23] T. Løgager and K. Sehested
"Formation and Decay of Peroxynitrous Acid: A Pulse Radiolysis Study"
J. Phys. Chem., 97, 6664-6669 (1993)
- [24] D. Meisel, H. Diamond, E. P. Horwitz, C. D. Jonah, M. S. Matheson, M. C. Sauer, Jr, and J. C. Sullivan
"Radiation Chemistry of Synthetic Waste"
ANL-91/40 (1991)
- [25] M. L. Hyder;
"Radiolysis of Aqueous Nitrate Solutions"
J. Phys. Chem., 69, 1858-1865 (1965)
- [26] M. Daniels and E.E. Wigg
"Radiation Chemistry of the Aqueous Nitrate System I γ -Radiolysis of Diluted Solutions"
J. Phys. Chem., 71, 1024-1033 (1967)
- [27] M. Faraggi, D. Zehavi and M. Anbar
"Radiolysis of Aqueous Nitrate Solutions"
Trans. Faraday Soc., 67, 701-710 (1971)
- [28] I. A. Kulikov and M. V. Vladimirova
"Gamma-Radiolysis of itrate Solutions 1. Neutral NaNO₃ Solutions"
High Energy Chemistry, 9, 199-202 (1975)
- [29] Harold A. Shwarz and Augustine O. Allen
"The Radiation Chemistry of Nitrite Ion in Aqueous Solution"
J. Am. Chem. Soc., 77, 1324-1330 (1955)
- [30] W. A. Seddon and H. C. Sutton
"Radiation Chemistry of Nitric Oxide Solution"
Trans. Faraday Soc., 59, 2329-2333 (1963)
- [31] T. W. Woodward and H. C. Sutton
"Radiolysis of Aqueous Solutions Containing Nitric Oxide and Aliphatic Alcohols"
Trans. Faraday Soc., 62, 70-80 (1966)
- [32] T. J. Sworski
"Direct Action of Cobalt Gamma Radiation on the Nitrate Ion in Aqueous Solution"
J. Am. Chem. Soc., 77, 4689-4690 (1955)
- [33] A. K. Pikaev, P. Ya. Glazunov and A. A. Yakubovich
"Radiolysis of Neutral Aqueous Nitrate Solutions at High Dose Rate"
Kinet. Catal., 4, 735-742 (1963)
- [34] L. T. Bugaenko and B. M. Roshchektaev
"Radiolytic Conversions of Nitrate Ion in Nitric Acid Solutions"

High Energy Chemistry, 5, 424-425 (1971)

- [35] Martha B. Shinn
"Colorimetric Method for Determination of Nitrite"
Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13, 34-35 (1941)
- [36] G. Czapski, J. Holcman and B. H. J. Bielski
"Reactivity of Nitric Oxide with Simple Short-Lived Radicals in Aqueous Solutions"
J. Am. Chem. Soc., 116, 11465-11469 (1994)

第 9 章

- [1] L. C. T. Shouote, Z. B. Alfassi, P. Neta and R. E. Huie
"Temperature Dependence of the Rate Constant for Reaction of Dihalide and Azide Radicals with Inorganic Reductants"
J. Phys. Chem., 95, 3238-3242 (1991)
- [2] Robert E. Huie and P. Neta
"Kinetics of One-Electron Transfer Reactions Involving ClO₂ and NO₂"
J. Phys. Chem., 90, 1193-1198 (1986)
- [3] M. R. DeFelippis, C. P. Murthy, M. Farraggi, M. H. Klapper
"Pulse Radiolytic Measurement of Redox Potentials, The Tyrosine and Tryptophan Radicals"
Biochem., 28, 4847-4853 (1989)
- [4] Robert E. Huie, Carol. L. Clifton and Pedatsur Neta
"Electron Transfer Reaction Rates and Equilibria of the carbonate and Sulfate Radical Anions"
Radiat. Phys. Chem., 38, 477-481 (1991)
- [5] J. Lillie, A. Henglein and R. J. Hanrahan
"Reactions of the Carbonate Radical Anion with Organic and Inorganic Solute in Aqueous Solution"
Unpublished paper deposited in the RCDC 1978, 40p.
- [6] Ulrik K. Kläning, Kleld J. Olsen and Evans H. Appleman
"Photolysis of Perbromate in Aqueous Solution"
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 71, 473-484 (1975)
- [7] G. V. Buxton and F. S. Dainton
"The Radiolysis of aqueous Solutions of Oxybromine Compounds; The Spectra and Reactions of BrO and Br₂O"
Proc. Roy. Soc. A, 304, 427-439 (1968)
- [8] M. I. Al-Sheikhly, H. -P. Schuchman and C. von Sonntag
"γ-Radiolysis of N₂O-Saturated Formate Solution, A Chain Mechanism"
Int. J. Radiat. Biol. Relat. Stud. Phys. Chem. Med., 47, 457-462 (1985)
- [9] Allen John Elliot and Anita Sandra Simsons
"Reaction of NO₂ and Nitrite Ion with Organic Radicals"
Can. J. Chem., 62, 1831-1834 (1984)
- [10] Allen John Elliot and Frederick Charles Sopchyshyn
"The Radiolysis at Room Temperature and 118°C of Aqueous Solution Containing Sodium Nitrate and either Sodium Formate or 2-Propanol"
Can. J. Chem., 61, 1578-1582 (1983)
- [11] J. Lillie, R. Hanrahan and A. Henglein

- "O⁻ Transfer Reaction of the Carbonate Radical Anion"
Radiat. Phys. Chem., 11, 225-227 (1978)
- [12] K. Hasegawa and P. Neta
 "Rate Constants and Mechanism of Cl₂[·] Radicals"
J. Phys. Chem., 82, 854-857 (1978)
- [13] Zeev B. Alfassi, Robert E. Huie, S. Mosseri and P. Neta
 "Kinetics of One-Electron Oxidation by the ClO Radical"
Radiat. Phys. Chem., 32, 85-88 (1988)
- [14] R. E. Huie, L. C. T. Shoultz and P. Neta
 "Temperature Dependence of the Rate Constants for Reactions of the Carbonate Radical with Organic and Inorganic Reductants"
Int. J. Chem. Kinet., 23, 541-552 (1991)
- [15] P. Neta and Robert E. Huie
 "Rate Constants for Reactions of NO₃[·] Radicals in Aqueous Solutions"
J. Phys. Chem., 90, 4644-4648 (1991)
- [16] L. Dogliotti and E. Hayon
 "Transient Species Produced in the Photochemical Decomposition of Ceric Salts in Aqueous Solution. Reactivity of NO₃[·] and HSO₄²⁻ Free Radicals"
J. Phys. Chem., 71, 3802-3808 (1967)
- [17] Osamu Ito, Seiji Akiho and Masashi Iino
 "Kinetics for Reactions of the Nitrate Radical (NO₃[·]) with Aldehydes in Acetonitrile"
J. Phys. Chem., 93, 4079-4083 (1989)
- [18] M. Exner, H. Herrmann and Z. Zellner
 "Laser-Based Studies of Reactions of the Nitrate Radical in Aqueous Solution"
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 96, 470-477 (1992)
- [19] Kang-Jin Kim and Williams H. Hamill
 "Direct and Indirect Effects in Pulse Irradiated Concentrated Aqueous Solutions of Chloride and Sulfate Ions"
J. Phys. Chem., 80, 2320-2325 (1976)
- [20] H. A. Schwarz and R. W. Dodson
 "Equilibrium between Hydroxyl Radicals and Thallium (II) and the Oxidation Potential of OH(aq)"
J. Phys. Chem., 88, 3643-3647 (1984)